

ตัวเร่งปฏิกิริยาออกไซด์ของโลหะผสมคอปเปอร์สำหรับการผลิตแกมมา  
วาเลโรแลคโตนจากลิวูลิเนตเอสเทอร์โดยปฏิกิริยาไฮโดรจีเนชันแบบส่งผ่าน

Cu-based Oxide Catalysts for Production of Gamma-Valerolactone  
from Levulinate Esters by Catalytic Transfer Hydrogenation



วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต  
สาขาวิชานาโนวิทยาและนาโนเทคโนโลยี  
วิทยาลัยนาโนเทคโนโลยีพระจอมเกล้าลาดกระบัง  
สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

พ.ศ. 2560

KMITL-2017-NT-M-001-006

ตัวเร่งปฏิกิริยาออกไซด์ของโลหะผสมคอปเปอร์สำหรับการผลิตแกมมา  
วาเลโรแลคโตนจากลิวูลิเนตเอสเทอร์โดยปฏิกิริยาไฮโดรจีเนชันแบบส่งผ่าน

Cu-based Oxide Catalysts for Production of Gamma-Valerolactone  
from Levulinate Esters by Catalytic Transfer Hydrogenation



วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต  
สาขาวิชานาโนวิทยาและนาโนเทคโนโลยี  
วิทยาลัยนาโนเทคโนโลยีพระจอมเกล้าลาดกระบัง  
สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
พ.ศ. 2560  
KMITL-2017-NT-M-001-006  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหานี้และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

Cu-based Oxide Catalysts for Production of Gamma-Valerolactone  
from Levulinate Esters by Catalytic Transfer Hydrogenation

WORAPAK TANWONGWAN

A THESIS SUBMITTED IN PARTIAL FULFILLMENT OF THE REQUIREMENT FOR THE  
DEGREE OF MASTER OF SCIENCE  
IN NANOSCIENCE AND NANOTECHNOLOGY  
COLLEGE OF NANOTECHNOLOGY  
KING MONGKUT'S INSTITUTE OF TECHNOLOGY LADKRABANG

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาค้นคว้าเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
2017  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลง KMITL-2017-NT-M-001-006 เอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า

**COPYRIGHT 2017**

ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

**COLLEGE OF NANOTECHNOLOGY**

**KING MONGKUT'S INSTITUTE OF TECHNOLOGY LADKRABANG**

## หัวข้อวิทยานิพนธ์

ตัวเร่งปฏิกิริยาออกไซด์ของโลหะผสมคอปเปอร์สำหรับการผลิตแกมมาวาเลโรแลคโตนจากลิวูลิเนตเอสเทอร์โดยปฏิกิริยาไฮโดรจีเนชันแบบส่งผ่าน

นักศึกษา

นายวรภัค ตันวงศ์वाल

รหัสประจำตัว

58607003

ปริญญา

วิทยาศาสตร์มหาบัณฑิต

สาขาวิชา

นาโนวิทยาและนาโนเทคโนโลยี

พ.ศ.

2560

อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์

ผศ.ดร. อภิลักษณ์ เอียดเอื้อ

อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม

ดร.ชจรศักดิ์ เฟื่องนวกิจ

## บทคัดย่อ

แกมมาวาเลโรแลคโตนหรือจีวีแอล ( $\gamma$ -Valerolactone, GVL) เป็นสารอนุพันธ์จากชีวมวลชนิดหนึ่งซึ่งสามารถใช้ประโยชน์ได้ในอุตสาหกรรมด้านพลังงานเชื้อเพลิงและอุตสาหกรรมพอลิเมอร์ซึ่งมีความเป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อม GVL สามารถสังเคราะห์ได้จากลิวูลิเนตเอสเทอร์ (Levulinic esters) ด้วยกระบวนการไฮโดรจีเนชันแบบส่งผ่าน (Catalytic transfer hydrogenation) โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาออกไซด์ของโลหะผสมคอปเปอร์ได้แก่ คอปเปอร์นิกเกิลออกไซด์ คอปเปอร์โคบอลต์ออกไซด์ คอปเปอร์โครเมียมออกไซด์ และ คอปเปอร์ไอออนออกไซด์ จากผลการทดลองพบว่า คอปเปอร์นิกเกิลออกไซด์มีประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยามากที่สุดโดยวิเคราะห์ในเชิงของการเปลี่ยนแปลงของสารตั้งต้น และ การเกิดผลิตภัณฑ์จีวีแอล และในการศึกษาอิทธิพลของอุณหภูมิที่ใช้ในการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์นิกเกิลออกไซด์พบว่าอุณหภูมิ 700 องศาเซลเซียสเป็นอุณหภูมิที่ส่งผลให้ตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์นิกเกิลออกไซด์มีประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยามากที่สุดโดยตัวเร่งปฏิกิริยาต้องมีอัตราส่วนของนิกเกิลออกไซด์มากกว่าหรือเท่ากับคอปเปอร์ออกไซด์ นอกจากนี้ในการศึกษาอิทธิพลของการใช้วัสดุรองรับ (Supporting materials) ที่มีความเป็นกรด-เบสต่างกัน ได้แก่ อลูมิเนียมออกไซด์ ซิลิกอนไดออกไซด์ และแมกนีเซียมออกไซด์กับตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์นิกเกิลออกไซด์พบว่าอลูมิเนียมออกไซด์เป็นวัสดุรองรับที่ส่งผลให้ตัวเร่งปฏิกิริยามีประสิทธิภาพสูงที่สุดเนื่องจากช่วยให้สามารถลดปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์นิกเกิลออกไซด์ลง ในขณะที่ยังสามารถสังเคราะห์จีวีแอลได้ในปริมาณที่สูง

**คำสำคัญ :** ตัวเร่งปฏิกิริยาออกไซด์ของโลหะผสมคอปเปอร์, แกมมาวาเลโรแลคโตน, จีวีแอล, ลิวูลิเนตเอสเทอร์, กระบวนการไฮโดรจีเนชันแบบส่งผ่าน

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดลอกเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

Thesis Title	Cu- based Oxide Catalysts for Production of Gamma-Valerolactone from Levulinate Esters by Catalytic Transfer Hydrogenation
Student	Mr. Worapak Tanwongwan
Student ID	58607003
Degree	Master of Science
Program	Nanoscience and Nanotechnology
Year	2017
Thesis Advisor	Asst. Prof. Dr. Apiluck Eiad-ua
Thesis Co-Advisor	Dr.Kajornsak Faungnawakij

### ABSTRACT

$\gamma$ -Valerolactone or GVL is an organic compound which can be used in energy and eco-friendly polymer industry. This chemical is efficiently produced via catalytic transfer hydrogenation process from levulinate esters using Cu-bases oxide catalysts including CuNiO, CuCoO, CuCrO, and CuFeO. CuNiO shows the most effectively catalyst in terms of ML conversion and GVL yield among bimetal oxide catalysts. In this study, CuNiO catalyst which synthesized at 700°C have the highest catalytic performance while ratio of NiO have to more than or equal to CuO. Furthermore, CuNiO supported on Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> have the highest catalytic performance of GVL production.

**Keyword :** Cu-based oxide catalysts,  $\gamma$ -Valerolactone, GVL, Levulinate esters, Catalytic transfer hydrogenation

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## กิตติกรรมประกาศ

การศึกษาและเรียบเรียงวิทยานิพนธ์เรื่องตัวเร่งปฏิกิริยาออกไซด์ของโลหะผสมคอปเปอร์ สำหรับการผลิตแก๊มมาวาเลโรแลคโตนจากลิวูลิเนตเอสเทอร์โดยปฏิกิริยาไฮโดรจีเนชันแบบส่งผ่านนี้ สำเร็จลุล่วงได้ ผู้เขียนขอกราบขอบพระคุณ ผศ.ดร.อภิรักษ์ณ์ เอียดเอื้อ วิทยาลัยนาโนเทคโนโลยีพระจอมเกล้าลาดกระบัง สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง และ ดร.ขจรศักดิ์ เฟื่องนวกิจ ศูนย์นาโนเทคโนโลยีแห่งชาติ สำนักงานพัฒนาวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีแห่งชาติ ที่คอยดูแลให้คำปรึกษาตลอดการทำวิจัยวิทยานิพนธ์ และกราบขอบพระคุณ ดร.สฤษฎ์ คุบุรณ์ และ นายวสวัตต์ ไกรทอง ที่คอยดูแลและให้คำปรึกษาด้านการทดลองและการวิเคราะห์ด้วยเครื่องมือต่างๆตลอดการทำวิจัยวิทยานิพนธ์

ขอขอบคุณวิทยาลัยนาโนเทคโนโลยีพระจอมเกล้าลาดกระบัง สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง และศูนย์นาโนเทคโนโลยีแห่งชาติ สำนักงานพัฒนาวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีแห่งชาติ สำหรับการเอื้อเฟื้ออุปกรณ์ต่างๆและสถานที่ในการทำวิจัย สุดท้ายนี้ ขอขอบพระคุณความรัก ความเข้าใจ และกำลังใจอันอบอุ่นเสมอมาจากมารดา บิดาและครอบครัว ซึ่งเป็นหัวใจสำคัญในการผลักดันให้วิทยานิพนธ์นี้สำเร็จไปได้ด้วยดี และหวังเป็นอย่างยิ่งว่า เนื้อหาความรู้จากวิทยานิพนธ์ฉบับนี้จะเป็นประโยชน์แก่ท่านผู้อ่านไม่มากนักน้อย สำหรับคุณงามความดีที่เกิดขึ้นจากวิทยานิพนธ์เล่มนี้ ข้าพเจ้าขอใช้บูชาคุณแก่มารดา บิดา ครูบาอาจารย์และผู้มีพระคุณทุกท่าน

วรภัค ตันวงศ์वाल

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

# สารบัญ

หน้า

บทคัดย่อภาษาไทย.....	I
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ.....	II
กิตติกรรมประกาศ.....	III
สารบัญ.....	IV
สารบัญตาราง.....	VII
สารบัญรูป.....	VIII
บทที่ 1 บทนำ.....	1
1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของงานวิจัย.....	1
1.2 วัตถุประสงค์ของโครงการ.....	3
1.3 แผนการดำเนินงานวิจัย.....	4
1.4 สมมติฐานงานวิจัย.....	4
1.5 ขอบเขตการดำเนินการ.....	5
บทที่ 2 ทฤษฎีและหลักการ.....	6
2.1 แกมมาวาเลโรแลคโตนหรือจีวีแอล ( $\gamma$ -Valerolactone: GVL).....	6
2.2 ลิวูลิเนตเอสเทอร์ (Levulinate ester).....	7
2.3 ตัวเร่งปฏิกิริยา (Catalyst).....	8
2.3.1 ชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยา.....	9
2.3.2 สมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยา.....	9
2.4 เครื่องปฏิกรณ์ (Reactor).....	11
2.4.1 เครื่องปฏิกรณ์แบบกะ (Batch Reactor).....	11
2.4.2 เครื่องปฏิกรณ์แบบถังกวนต่อเนื่อง (Continuous Stirred Tank Reactor: CSTR).....	12
2.4.3 เครื่องปฏิกรณ์แบบท่อไหล (Plug Flow Reactor).....	12
2.4.4 เครื่องปฏิกรณ์แบบฟิซเบด (Fixed Bed Reactor).....	13
2.4.5 เครื่องปฏิกรณ์แบบฟลูอิดไดซ์เบด (Fluidized Bed Reactor).....	14
2.4.6 เครื่องปฏิกรณ์แบบมูฟวิ่งเบด (Moving Bed Reactor).....	14
2.5 กระบวนการไฮโดรจีเนชัน (Hydrogenation).....	15
2.5.1 ไฮโดรจีเนชันแบบทั่วไป (Conventional hydrogenation).....	15
2.5.2 ไฮโดรจีเนชันแบบส่งผ่าน (Catalytic transfer hydrogenation).....	15
2.6 แอลกอฮอล์.....	16
2.7 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	16

เอกสารนี้เป็นเอกสารสงวนลิขสิทธิ์ ห้ามทำซ้ำโดยไม่ขออนุญาต  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## สารบัญ (ต่อ)

หน้า

2.8 เครื่องมือตรวจวัดลักษณะจำเพาะ.....	32
2.8.1 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscope: SEM).....	32
2.8.2 เครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X-Ray Diffraction: XRD).....	33
2.8.3 เครื่องวิเคราะห์พื้นที่ผิวและรูพรุน (Surface area & Pore size analyzer).....	34
2.8.4 เครื่องวิเคราะห์สมบัติทางเคมีตามการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิ (TPR/TPD Chemisorption Analyzer).....	35
2.9 เครื่องมือวิเคราะห์ผลการเร่งปฏิกิริยา.....	37
2.9.1 เครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี – แมสสเปกโตรมิเตอร์ (Gas Chromatography – Mass Spectrometer: GC-MS).....	37
2.9.2 เครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี – เฟลมไอออไนเซชันดีเทคเตอร์ (Gas Chromatography – Flame Ionization Detector: GC-FID).....	38
บทที่ 3 วิธีดำเนินการวิจัย.....	39
3.1 การสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์.....	39
3.1.1 การสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์เพื่อศึกษา อิทธิพลของชนิดตัวเร่งปฏิกิริยา.....	40
3.1.2 การสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์เพื่อศึกษา อิทธิพลของอุณหภูมิที่ใช้ในการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา.....	40
3.1.3 การสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์เพื่อศึกษา อิทธิพลของอัตราส่วนสารตั้งต้นที่ใช้ในการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา.....	41
3.1.4 การสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์เพื่อศึกษา อิทธิพลของวัสดุรองรับ.....	41
3.2 การตรวจวัดและวิเคราะห์ลักษณะจำเพาะ.....	42
3.2.1 การตรวจวัดและวิเคราะห์ลักษณะสัณฐานวิทยาด้วยกล้องจุลทรรศน์ อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscope: SEM).....	42
3.2.2 การตรวจวัดและวิเคราะห์โครงสร้างผลึกและองค์ประกอบของสาร ด้วยเครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X-Ray Diffraction: XRD).....	43
3.2.3 การตรวจวัดและวิเคราะห์พื้นที่ผิวสัมผัสด้วยเครื่องวิเคราะห์ พื้นที่ผิวและรูพรุน (Surface area & Pore size analyzer).....	45
3.2.4 การตรวจวัดและวิเคราะห์สมบัติการรีดักชันตามอุณหภูมิที่โปรแกรม (H <sub>2</sub> -TPR) ด้วยเครื่องวิเคราะห์สมบัติทางเคมีตามการเปลี่ยนแปลง อุณหภูมิ (TPR/TPD Chemisorption Analyzer).....	46

## สารบัญ (ต่อ)

	หน้า
3.3 การทดสอบกระบวนการเร่งปฏิกิริยา.....	48
3.4 การวิเคราะห์ผลการเร่งปฏิกิริยา.....	50
3.4.1 การตรวจวัดและวิเคราะห์ผลการเร่งปฏิกิริยาในเชิงคุณภาพ ด้วยเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี – แมสสเปคโตรมิเตอร์ (Gas Chromatography – Mass Spectrometer: GC-MS).....	50
3.4.2 การตรวจวัดและวิเคราะห์ผลการเร่งปฏิกิริยาในเชิงปริมาณ ด้วยเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี – เฟลมไอออไนเซชันดีเทคเตอร์ (Gas Chromatography – Flame Ionization Detector: GC-FID).....	51
บทที่ 4 ผลการทดลองและอภิปรายผล.....	53
4.1 อิทธิพลของการสร้างพันธะของตัวเร่งปฏิกิริยา.....	53
4.2 การศึกษาลักษณะเฟสที่ว่องไวต่อการเกิดปฏิกิริยา.....	55
4.3 บทบาทของสารให้อะตอมไฮโดรเจนในกระบวนการเร่งปฏิกิริยา.....	60
4.4 การใช้สารตั้งต้นในกลุ่มลิพิดเนตเอสเทอร์.....	64
4.5 อิทธิพลของชนิดตัวเร่งปฏิกิริยา.....	65
4.6 อิทธิพลของอุณหภูมิที่ใช้ในการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา.....	75
4.7 อิทธิพลของอัตราส่วนสารตั้งต้นที่ใช้ในการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา.....	84
4.8 อิทธิพลของการใช้วัสดุรองรับในการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา.....	87
บทที่ 5 สรุปผลการวิจัยและแนวทางในการพัฒนา.....	96
5.1 สรุปผลการวิจัย.....	96
5.2 แนวทางในการพัฒนา.....	97
บทที่ 6 เอกสารอ้างอิง.....	98
ภาคผนวก.....	
ประวัติผู้เขียน.....	

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## สารบัญตาราง

ตารางที่	หน้า
2.1 สมบัติของแกมมาวาเลโรแลคโตน.....	7
2.2 ค่าการเกิดผลิตภัณฑ์จิวีแอลที่ได้จากการใช้สารตัวให้อะตอมไฮโดรเจนแต่ละชนิด ในงานวิจัยของ Z. Yang และคณะ.....	17
2.3 อุณหพลศาสตร์ของกระบวนการไฮโดรจีเนชันแบบทั่วไปเปรียบเทียบกับกระบวนการ ไฮโดรจีเนชันแบบส่งผ่านในงานวิจัยของ J. Geboers และคณะ.....	17
2.4 อิทธิพลของปริมาณคอปเปอร์ในกระบวนการไฮโดรจีเนชันของกรดลิวูลินิกไปเป็น จิวีแอลในงานวิจัยของ B. Putrakumar และคณะ.....	27
2.5 ค่าการเปลี่ยนแปลงสารตั้งต้นและค่าการเลือกเกิดผลิตภัณฑ์จิวีแอลจากตัวเร่งปฏิกิริยา แต่ละชนิดในงานวิจัยของ X. Long และคณะ.....	30
4.1 จุดเดือดและค่าความหนืดของแอลกอฮอล์ชนิดต่างๆ.....	62
4.2 พื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาออกไซด์ของโลหะผสมคอปเปอร์ชนิดต่างๆ.....	69
4.3 ค่าความเป็นผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์นิกเกิลออกไซด์ ที่ถูกสังเคราะห์ที่อุณหภูมิต่างๆ.....	80
4.4 ขนาดของผลึกในตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์นิกเกิลออกไซด์ที่สังเคราะห์ที่อุณหภูมิต่างๆ.....	80
4.5 พื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์นิกเกิลออกไซด์ที่สังเคราะห์ที่อุณหภูมิต่างๆ.....	89

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

# สารบัญรูป

รูปที่	หน้า
2.1 โครงสร้างของแกมมาวาเลโรแลคโตน.....	6
2.2 การสกัดลิพิดินเตเอสเทอร์จากซีมวล.....	8
2.3 กราฟเปรียบเทียบพลังงานก่อกัมมันต์ระหว่างปฏิกิริยาที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา และไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา.....	9
2.4 การทำงานของเครื่องปฏิกรณ์แบบกะ.....	11
2.5 การทำงานของเครื่องปฏิกรณ์แบบถังกวนต่อเนื่อง.....	12
2.6 การทำงานของเครื่องปฏิกรณ์แบบท่อไหล.....	13
2.7 การทำงานของเครื่องปฏิกรณ์แบบฟลักซ์เบด.....	13
2.8 การทำงานของเครื่องปฏิกรณ์แบบฟลูอิดไดซ์เบด.....	14
2.9 การทำงานของเครื่องปฏิกรณ์แบบมูฟวี่งเบด.....	15
2.10 โครงสร้างของแอลกอฮอล์ชนิดต่างๆ.....	16
2.11 ค่าการเลือกเกิดสารผลิตภัณฑ์จากสารตั้งต้นในกลุ่มแอลคิลลิพิดินเตชนิดต่างๆ ในงานวิจัยของ J. Geboers และคณะ.....	18
2.12 อิทธิพลของเวลาที่ใช้ในกระบวนการเร่งปฏิกิริยาจากการใช้สารตั้งต้นกลุ่ม แอลคิลลิพิดินเตสองชนิดในงานวิจัยของ J. Geboers และคณะ.....	19
2.13 ความสามารถในการแลกเปลี่ยนไอออนของเมทิลแกมมาไฮดรอกซีเพนทาโนเอต จากการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาสามชนิดในงานวิจัยของ J. Geboers และคณะ.....	20
2.14 ภาพจำลองการเกิดปฏิกิริยาแลกเปลี่ยนไอออนของแอลคิลแกมมาไฮดรอกซีเพนทาโนเอต บนตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลในงานวิจัยของ J. Geboers และคณะ.....	20
2.15 ภาพจำลองการเกิดอันตรกิริยาระหว่างแอลกอฮอล์ปฐมภูมิ และ แอลกอฮอล์ทุติยภูมิ กับพื้นผิวของนิกเกิลในงานวิจัยของ J. Geboers และคณะ.....	21
2.16 อิทธิพลของการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา $Al_7Zr_3$ ที่สังเคราะห์ที่อุณหภูมิต่างๆกันใน กระบวนการเร่งปฏิกิริยาในงานวิจัยของ J. He และคณะ.....	22
2.17 อิทธิพลของอุณหภูมิและเวลาที่ใช้ในกระบวนการเร่งปฏิกิริยาเพื่อผลิตจีวีแอลจาก เอทิลลิพิดินเตในงานวิจัยของ J. He และคณะ.....	23
2.18 อิทธิพลของชนิดแอลกอฮอล์ที่ใช้เป็นสารตัวให้อะตอมไฮโดรเจนในกระบวนการ เร่งปฏิกิริยาเพื่อผลิตจีวีแอลจากเอทิลลิพิดินเตในงานวิจัยของ J. He และคณะ.....	23
2.19 ประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาแต่ละชนิดที่สังเคราะห์ด้วยวิธีเปียกชุ่ม ในงานวิจัยของ I. Obregón และคณะ.....	25
2.20 ประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา $Ni-Cu/Al_2O_3$ ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีเปียกชุ่มและ วิธีโซล-เจลที่สังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 300 และ 450 องศาเซลเซียส ในงานวิจัยของ I. Obregón และคณะ.....	26
2.21 วิธีการเกิดปฏิกิริยาไฮโดรจีเนชันของกรดลิพิดินติกไปเป็นจีวีแอล ในงานวิจัยของ B. Putrakumar และคณะ.....	27

## สารบัญรูป (ต่อ)

รูปที่	หน้า
2.22 ผลการเร่งปฏิกิริยาด้วยกระบวนการไฮโดรจีเนชันของกรดลิวูลินิกโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Cu-Cr ที่มีอัตราส่วนของ $Cu^{2+}$ และ $Cr^{3+}$ แตกต่างกัน ในงานวิจัยของ K. Yan และ A. Chen.....	28
2.23 ผลการเร่งปฏิกิริยาด้วยกระบวนการไฮโดรจีเนชันของกรดลิวูลินิกโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Cu-Fe ที่มีอัตราส่วนของ $Cu^{2+}$ และ $Fe^{3+}$ แตกต่างกัน ในงานวิจัยของ K. Yan และ A. Chen.....	29
2.24 วิธีการเกิดปฏิกิริยาไฮโดรจีเนชันของกรดลิวูลินิกไปเป็นจีวีแอล ในงานวิจัยของ K. Yan และ A. Chen.....	29
2.25 หลักการทำงานของกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscope: SEM).....	32
2.26 หลักการทำงานของเครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X-Ray Diffraction: XRD).....	33
2.27 หลักการทำงานของเครื่องวิเคราะห์พื้นที่ผิวและรูพรุน (Surface area & Pore size analyzer).....	34
2.28 หลักการทำงานของเครื่องวิเคราะห์สมบัติทางเคมีตามการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิ (Chemisorption Analyzer) ในรูปแบบของการตรวจวิเคราะห์การคายซับ (Temperature Programmed Desorption: TPD).....	35
2.29 หลักการทำงานของเครื่องวิเคราะห์สมบัติทางเคมีตามการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิ (Chemisorption Analyzer) ในรูปแบบของการตรวจวิเคราะห์การรีดักชัน (Temperature Programmed Reduction: TPR).....	36
2.30 หลักการทำงานของเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี – แมสสเปกโตรมิเตอร์ (Gas Chromatography – Mass Spectrometer: GC-MS).....	37
2.31 หลักการทำงานของเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี – เฟลมไอออไนเซชันดีเทคเตอร์ (Gas Chromatography – Flame Ionization Detector: GC-FID).....	38
3.1 สารตั้งต้นสำหรับการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา.....	39
3.2 สารวัสดุรองรับสำหรับการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา.....	39
3.3 ถ้วยเซรามิก (Ceramic Crucible) สำหรับผสมสารตั้งต้นในการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา....	39
3.4 เตาเผาความร้อนสูง (Muffle Furnace) ยี่ห้อ Nabertherm สำหรับกระบวนการเผาตัวเร่งปฏิกิริยา.....	40
3.5 ตัวอย่างสารตัวเร่งปฏิกิริยาที่ทำการสังเคราะห์และบดเป็นผงเสร็จเรียบร้อยแล้ว.....	40
3.6 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscope: SEM) รุ่น Hitachi S3400N.....	42
3.7 แผ่นรองตัวอย่างสำหรับการตรวจวัดด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscope: SEM) รุ่น Hitachi S3400N ซึ่งทำการติดเทปกาวคาร์บอนและเตรียมตัวอย่างสารสำหรับตรวจวัดเรียบร้อยแล้ว.....	42

## สารบัญรูป (ต่อ)

รูปที่	หน้า
3.8 เครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X-Ray Diffraction: XRD) รุ่น BRUKER D8 ADVANCE.....	43
3.9 แผ่นรองตัวอย่างสำหรับการตรวจวัดด้วยเครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X-Ray Diffraction: XRD) รุ่น BRUKER D8 ADVANCE ซึ่งทำการเตรียมตัวอย่าง สารสำหรับตรวจวัดเรียบร้อยแล้ว.....	44
3.10 เครื่องวิเคราะห์พื้นที่ผิวและรูพรุน (Surface area & Pore size analyzer) รุ่น NOVA 2000e.....	45
3.11 กระเปาะตรวจวัดสำหรับการตรวจวัดด้วยเครื่องวิเคราะห์พื้นที่ผิวและรูพรุน (Surface area & Pore size analyzer) รุ่น NOVA 2000e ซึ่งเตรียมตัวอย่างสาร สำหรับตรวจวัดและปิดฝากระเปาะด้วยแท่งแก้วเรียบร้อยแล้ว.....	45
3.12 เครื่องวิเคราะห์สมบัติทางเคมีตามการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิ (TPR/TPD Chemisorption Analyzer) รุ่น Quantachrome INSTRUMENTS ChemBET Pulsar.....	46
3.13 กระเปาะตรวจวัดสำหรับการตรวจวัดด้วยเครื่องวิเคราะห์สมบัติทางเคมีตามการ เปลี่ยนแปลงอุณหภูมิ (TPR/TPD Chemisorption Analyzer) รุ่น Quantachrome INSTRUMENTS ChemBET Pulsar ซึ่งเตรียมตัวอย่างสารสำหรับตรวจวัดและปิด ช่องว่างของกระเปาะด้านที่ต้องการใส่อุปกรณ์ตรวจวัดอุณหภูมิด้วยใยแก้วเรียบร้อยแล้ว.....	47
3.14 กระบอกเทพลอนสำหรับบรรจุสารสำหรับทำปฏิกิริยาในกระบวนการเร่งปฏิกิริยา.....	49
3.15 เครื่องปฏิกรณ์แบบกะสำหรับกระบวนการเร่งปฏิกิริยา.....	49
3.16 การใช้เครื่องปฏิกรณ์ในกระบวนการเร่งปฏิกิริยา โดยใช้ฐานเตาให้ความร้อน (Hot plate) ในการให้ความร้อนและการปั่นกวน และใช้เครื่องควบคุมการให้ ความร้อน (Temperature controller) ในการช่วยให้ความร้อนด้วยโดยการให้ ความร้อนผ่านเข็มขัดให้ความร้อน (Heating jacket).....	50
3.17 เครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี – แมสสเปกโตรมิเตอร์ (Gas Chromatography – Mass Spectrometer: GC-MS) รุ่น SHIMADZU GCMS-QP 2010 Ultra.....	50
3.18 เครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี – เฟลมไอออไนเซชันดีเทคเตอร์ (Gas Chromatography – Flame Ionization Detector: GC-FID) รุ่น SHIMADZU GC-2010 Plus.....	51
3.19 ขวดตรวจวัดสำหรับการวิเคราะห์ด้วยเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟีทั้งสองรูปแบบที่ เตรียมตัวอย่างสำหรับตรวจวัดเรียบร้อยแล้ว.....	52
4.1 ความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์นิกเกิลในลักษณะต่างๆ.....	53
4.2 ความสามารถในการผลิตไฮโดรเจนของตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์นิกเกิลในลักษณะต่างๆ.....	54
4.3 โครงสร้างก่อนและหลังใช้งานของตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์นิกเกิลในลักษณะต่างๆ.....	55
4.4 ความจำเพาะเจาะจงในการเกิดผลิตภัณฑ์ของตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์และนิกเกิล ในรูปของโลหะและอัลลอย.....	56
4.5 ความสามารถในการผลิตไฮโดรเจนของคอปเปอร์และนิกเกิลในรูปของโลหะและอัลลอย.....	57

## สารบัญรูป (ต่อ)

รูปที่	หน้า
4.6 สมบัติในการรีดักชันของออกไซด์ของคอปเปอร์และนิกเกิลในลักษณะต่างๆ.....	59
4.7 ความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาและการผลิตไฮโดรเจนในการ ใช้สารให้อะตอมไฮโดรเจนเป็นแอลกอฮอล์ชนิดต่างๆ.....	61
4.8 การเปลี่ยนโครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์นิกเกิลออกไซด์ จากการใช้สารให้อะตอมไฮโดรเจนเป็นแอลกอฮอล์ชนิดต่างๆ.....	63
4.9 ความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาในการใช้สารตั้งต้นในกลุ่มลิทวูลิเนตเอสเทอร์ชนิดต่างๆ.....	65
4.10 ความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาและการผลิตไฮโดรเจนในการ ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะของออกไซด์ผสมคอปเปอร์ชนิดต่างๆ.....	66
4.11 สมบัติในการเกิดรีดักชันของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์เฟสเดียว และตัวเร่งปฏิกิริยาออกไซด์ของโลหะผสมคอปเปอร์.....	67
4.12 โครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยาออกไซด์ของโลหะผสมคอปเปอร์ชนิดต่างๆ.....	69
4.13 ลักษณะสัณฐานวิทยาของตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดต่างๆประกอบด้วย คอปเปอร์ออกไซด์ นิกเกิลออกไซด์ โคบอลต์ออกไซด์ โครเมียมออกไซด์ ไอออนออกไซด์ คอปเปอร์นิกเกิลออกไซด์ คอปเปอร์โคบอลต์ออกไซด์ คอปเปอร์โครเมียมออกไซด์ และ คอปเปอร์ไอออนออกไซด์.....	70
4.14 ความสามารถของตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์นิกเกิลออกไซด์ที่สังเคราะห์ที่อุณหภูมิต่างๆ.....	76
4.15 สมบัติในการรีดักชันของตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์นิกเกิลออกไซด์ที่สังเคราะห์ ที่อุณหภูมิต่างๆ.....	77
4.16 โครงสร้างผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์นิกเกิลออกไซด์ที่สังเคราะห์ที่อุณหภูมิต่างๆ.....	80
4.17 ลักษณะสัณฐานวิทยาของตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์นิกเกิลออกไซด์ที่สังเคราะห์ที่ อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส 600 องศาเซลเซียส 700 องศาเซลเซียส และ 800 องศาเซลเซียส.....	81
4.18 ความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์นิกเกิลออกไซด์ ที่มีอัตราส่วนระหว่างคอปเปอร์ออกไซด์และนิกเกิลออกไซด์ต่างกัน.....	84
4.19 สมบัติในการรีดักชันของตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์นิกเกิลออกไซด์ที่มี อัตราส่วนระหว่างคอปเปอร์ออกไซด์และนิกเกิลออกไซด์ต่างกัน.....	85
4.20 โครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์นิกเกิลออกไซด์ที่มี อัตราส่วนระหว่างคอปเปอร์ออกไซด์และนิกเกิลออกไซด์ต่างกัน.....	87
4.21 ความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์นิกเกิลออกไซด์ ที่ถูกสังเคราะห์บนวัสดุรองรับชนิดต่างๆ.....	88
4.22 สมบัติในการรีดักชันของตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์นิกเกิลออกไซด์ ที่ถูกสังเคราะห์บนวัสดุรองรับชนิดต่างๆ.....	90
4.23 โครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์นิกเกิลออกไซด์ ที่ถูกสังเคราะห์บนวัสดุรองรับชนิดต่างๆ.....	91

เอกสารนี้เป็นเอกสารลิขสิทธิ์ของมหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าธนบุรี ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น หากมีข้อสงสัยหรือต้องการข้อมูลเพิ่มเติม กรุณาติดต่อฝ่ายวิชาการ โทร. 02-426-5000

## สารบัญรูป (ต่อ)

รูปที่

หน้า

4.24 ลักษณะสัณฐานวิทยาและปริมาณธาตุชนิดต่างๆของตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์นิกเกิล ออกไซด์ที่ถูกสังเคราะห์บนวัสดุรองรับชนิดต่างๆ ได้แก่ อลูมิเนียมออกไซด์ ซิลิกอนไดออกไซด์ และ แมกนีเซียมออกไซด์.....	93
---	----



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

# บทที่ 1

## บทนำ

### 1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของงานวิจัย

ปัญหาด้านพลังงานและเชื้อเพลิงกำลังเป็นปัญหาที่มีความสำคัญเป็นอย่างมากในปัจจุบันอันเนื่องมาจากความต้องการในการใช้พลังงานเชื้อเพลิงในปริมาณมากสำหรับการดำเนินชีวิตและขับเคลื่อนเศรษฐกิจ แต่เนื่องจากน้ำมันเชื้อเพลิงนั้นมีอยู่ในปริมาณที่จำกัดซึ่งสวนทางกับความต้องการในการใช้พลังงานที่เพิ่มมากขึ้นเรื่อย ๆ จึงอาจส่งผลให้เกิดภาวะขาดแคลนพลังงานได้ในอนาคตอันใกล้ซึ่งจะส่งผลกระทบต่อความมั่นคงทางเศรษฐกิจและสังคมได้ พลังงานที่มีการใช้กันในปัจจุบันนี้มีอยู่สองประเภท ประเภทแรกคือพลังงานที่ใช้แล้วหมดไปซึ่งเป็นพลังงานที่ได้จากเชื้อเพลิงที่เกิดจากการสะสมตามธรรมชาติของซากอินทรีย์ได้แก่ น้ำมันปิโตรเลียม ถ่านหิน และแก๊สธรรมชาติ ซึ่งได้จากการขุดเจาะตามแหล่งที่มีการสะสมพลังงานชนิดนี้เป็นพลังงานประเภทหลักที่มีการใช้งานกันมาอย่างยาวนานตั้งแต่อดีตจนถึงปัจจุบัน ซึ่งจากการใช้งานดังกล่าวนี้เองจึงส่งผลให้ปริมาณของเชื้อเพลิงที่มีอยู่ในธรรมชาติค่อยๆ เหลือน้อยลง และอาจหมดลงได้ในอนาคตอันใกล้ พลังงานประเภทที่สองคือพลังงานหมุนเวียนซึ่งเป็นพลังงานที่ได้จากแหล่งพลังงานตามธรรมชาติได้แก่ พลังงานน้ำซึ่งอาศัยหลักการของแรงจากการตกจากที่สูงของมวลน้ำจากการขับเคลื่อนกังหันมอเตอร์เพื่อผลิตกระแสไฟฟ้า พลังงานลมที่สามารถผลิตกระแสไฟฟ้าได้โดยหลักการอาศัยแรงจากเคลื่อนที่ของลมในการขับเคลื่อนใบพัดและมอเตอร์ผลิตกระแสไฟฟ้า พลังงานแสงอาทิตย์ที่ได้จากการเปลี่ยนแสงของดวงอาทิตย์ให้เป็นกระแสไฟฟ้าผ่านเซลล์สุริยะหรืออาจใช้หลักการรวมแสงจากดวงอาทิตย์โดยใช้กระจกหรือเลนส์จนเกิดความร้อนสูงสำหรับการผลิตไอน้ำเพื่อขับเคลื่อนมอเตอร์ผลิตกระแสไฟฟ้า พลังงานความร้อนใต้พิภพที่อาศัยความร้อนจากชั้นหินร้อนใต้พื้นผิวโลกในการผลิตไอน้ำแรงดันสูงในการขับเคลื่อนมอเตอร์ผลิตกระแสไฟฟ้า และพลังงานชีวมวลซึ่งเป็นพลังงานที่ได้จากเชื้อเพลิงที่สกัดได้จากกลุ่มสารอินทรีย์ในธรรมชาติเช่นจากพืชหรือสัตว์

ในบรรดาพลังงานหมุนเวียนทั้งหมดที่กล่าวมาข้างต้นนั้น พลังงานชีวมวลถือเป็นพลังงานหมุนเวียนที่มีประสิทธิภาพและมีความน่าสนใจ เนื่องจากพลังงานที่ได้จากชีวมวลนั้นสามารถนำมาประยุกต์ใช้งานได้หลากหลาย นอกจากนี้ชีวมวลยังเป็นแหล่งวัตถุดิบสำหรับผลิตพลังงานที่ทำได้ง่ายสามารถผลิตได้อย่างสม่ำเสมอ มีปริมาณมาก และราคาถูก [1] เช่น เศษซากที่เหลือทิ้งจากการทำการเกษตร หรือการแปรรูปอาหาร ตัวอย่างวัตถุดิบสำหรับผลิตพลังงานจากชีวมวลได้แก่ แกลบ ชัง ข้าวโพด กากปาล์ม กากมันสำปะหลัง ชานอ้อย กากและกะลามะพร้าว เศษไม้ เป็นต้น การผลิตพลังงานจากชีวมวลนั้นสามารถทำได้โดยการใช้ชีวมวลเป็นเชื้อเพลิงโดยตรงก็ได้ เช่นใช้เป็นฟืนสำหรับเตาไฟ หรืออาจนำมาต่อยอดโดยการใช้เป็นวัตถุดิบตั้งต้นในการผลิตสารเชื้อเพลิงชนิดอื่นๆ ซึ่งต้องอาศัยกระบวนการทางเคมีที่ซับซ้อนยิ่งขึ้น

ลิวูลิเนตเอสเทอร์ (Levulinate ester) เป็นสารอินทรีย์ชนิดหนึ่งซึ่งเป็นสารอนุพันธ์ที่ได้จากชีวมวล [2] มันสามารถถูกสังเคราะห์ได้จากเซลลูโลสซึ่งเป็นองค์ประกอบสำคัญที่พบได้ในพืชทุกชนิด โดยการใช้แอลกอฮอล์ช่วยในการสังเคราะห์ผ่านกระบวนการเอสเทอร์ริฟิเคชันซึ่งเป็นปฏิกิริยาระหว่างแอลกอฮอล์และกรดอินทรีย์ โดยทั่วไปแล้วลิวูลิเนตเอสเทอร์สามารถนำไปประยุกต์ใช้งานได้หลากหลายเช่นใช้เป็นสารแต่งกลิ่นในอุตสาหกรรมอาหารและอุตสาหกรรมน้ำหอม [3] นอกจากนี้มันยังสามารถประยุกต์ใช้งานในเชิงพลังงานเชื้อเพลิงได้ด้วยโดยใช้ในการปรับปรุงสมบัติของเชื้อเพลิงดีเซลให้มีประสิทธิภาพยิ่งขึ้น [4] ความสำคัญอีกอย่างหนึ่งของลิวูลิเนตเอสเทอร์คือมันสามารถถูกใช้เป็นสารตั้งต้นในการผลิตสารประกอบเคมีชนิดอื่นๆที่มีประสิทธิภาพในการประยุกต์ใช้งานด้านพลังงานเชื้อเพลิงมากยิ่งขึ้นและมีมูลค่ามากกว่าเดิม

ตัวอย่างสารผลิตภัณฑ์ที่สามารถผลิตได้จากลิวูลิเนตเอสเทอร์ได้แก่แกมมาวาแลโรแลคโตน หรือจีวีแอล ( $\gamma$ -valerolactone: GVL) จีวีแอลเป็นสารประกอบอินทรีย์ชนิดหนึ่งที่มีการใช้งานทั่วไปในอุตสาหกรรมพลังงานเชื้อเพลิง โดยสามารถใช้เป็นสารเติมแต่งเพื่อเพิ่มค่าประสิทธิภาพการเผาไหม้ให้กับเชื้อเพลิงได้ การใช้งานในรูปแบบอื่นๆเช่นใช้ผลิตสารละลายที่มีคุณสมบัติในการนำกลับมาใช้ใหม่ได้ ไม่มีพิษ และย่อยสลายได้เองตามธรรมชาติ [5] นอกจากนี้ยังมีการใช้งานในอุตสาหกรรมพอลิเมอร์โดยใช้เป็นสารตั้งต้นในการผลิตพอลิเมอร์ที่เป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อมได้อีกด้วย [6] ตัวอย่างการนำ GVL ไปใช้งานได้แก่ ใช้ผสมกับน้ำมันเชื้อเพลิงแทนเอทานอล [7] หรือใช้เป็นสารตั้งต้นในการผลิตเชื้อเพลิงได้ กระบวนการ hydrogenation ของ GVL นั้นสามารถผลิตเป็น เมทิลเตตระไฮโดรฟูแรน (Methyltetrahydrofuran) [8] ซึ่งเป็นสารไฮโดรคาร์บอนมวลโมเลกุลสูงซึ่งมีคุณสมบัติคล้ายแก๊สโซลีน ดีเซล หรือเชื้อเพลิงเครื่องบินเจ็ท หรืออาจใช้ผลิต บิวทีน (Butene) ด้วยวิธีการดีคาร์บอกซิเลชัน (Decarboxylation) [9] ซึ่งบิวทีนนี้นสามารถนำไปผลิตเป็นสารหมู่แอลคีนที่สามารถนำไปประยุกต์ใช้งานสำหรับแก๊สโซลีน หรือเชื้อเพลิงเครื่องบินเจ็ทได้เช่นกันด้วยกระบวนการโอลิโกเมโรไซเซชัน (Oligomerization) นอกจากนี้ยังสามารถใช้เป็นสารตั้งต้นในการผลิต 5-โนนانون (5-nonanone) ซึ่งมีคุณสมบัติเหมาะสมในการนำไปใช้เป็นส่วนประกอบของน้ำมันดีเซลสังเคราะห์ได้อีกด้วย [10] กระบวนการที่ใช้ในการสังเคราะห์จีวีแอลจาก ลิวูลิเนต เอสเทอร์ สามารถทำได้โดยกระบวนการไฮโดรจีเนชัน (Hydrogenation) ซึ่งเป็นกระบวนการที่มีการใช้อะตอมของไฮโดรเจนในการทำปฏิกิริยา โดยกระบวนการไฮโดรจีเนชันนั้นจะมี 2 รูปแบบคือ ไฮโดรจีเนชันแบบทั่วไป (Conventional hydrogenation) ซึ่งกระบวนการไฮโดรจีเนชันในรูปแบบนี้จะใช้วิธีการอัดแก๊สไฮโดรเจนเข้าสู่ปฏิกิริยาโดยตรง ส่งผลให้ปฏิกิริยามีความดันสูงและมีการคายความร้อน กระบวนการไฮโดรจีเนชันอีกรูปแบบหนึ่งจึงถูกเลือกแทนที่สำหรับการศึกษานี้ คือ กระบวนการไฮโดรจีเนชันแบบส่งผ่าน (Catalytic transfer hydrogenation) ซึ่งมีการใช้สารให้อะตอมไฮโดรเจนในปฏิกิริยาแทนการอัดแก๊สไฮโดรเจนเข้าสู่ปฏิกิริยาโดยตรง โดยกระบวนการไฮโดรจีเนชันในรูปแบบนี้ จะมีความดันในปฏิกิริยาที่ต่ำกว่า และมีลักษณะเป็นปฏิกิริยาแบบดูดความร้อน [11] ซึ่งมีความปลอดภัยมากกว่า นอกจากนี้ในงานวิจัยของ M. J. Gilkey ยังพบว่ากระบวนการไฮโดรจีเนชันแบบส่งผ่านยังสามารถช่วยในการควบคุมการเลือกเกิดผลิตภัณฑ์ได้ดีกว่าอีกด้วย [12]

ปัจจัยที่สำคัญอีกอย่างหนึ่งในการสังเคราะห์จีวีแอลจากลิวוליเนตเอสเทอร์ด้วยกระบวนการไฮโดรจีเนชันแบบส่งผ่านคือ ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในกระบวนการเร่งปฏิกิริยา โดยทั่วไปแล้วตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับกระบวนการไฮโดรจีเนชันจะมีลักษณะเป็นกลุ่มโลหะทรานซิชัน ซึ่งจากการศึกษาพบว่าโลหะคอปเปอร์เป็นโลหะทรานซิชันที่น่าสนใจสำหรับกระบวนการนี้ เนื่องจากการทบทวนวรรณกรรมในงานของ Lj. Kundakovic และคณะ [13] พบว่าการเติมคอปเปอร์ออกไซด์ในปริมาณที่เหมาะสมส่งผลให้ตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์เซอร์โคเนียมยิตเรียมออกไซด์ ( $\text{CuZr(Y)O}_2$ ) สามารถเกิดการรีดักชันได้ที่อุณหภูมิต่ำลง และนอกจากนี้ในงานวิจัยของ J. Ashok และคณะ [14] พบว่าคอปเปอร์จะทำให้เกิดกระบวนการไฮโดรเจนสปีลโอเวอร์กับนิกเกิลในตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลคอปเปอร์อลูมิเนียม ( $\text{Ni-Cu-Al}$ ) ได้อีกด้วย โดยกระบวนการไฮโดรเจนสปีลโอเวอร์นี้เป็นปรากฏการณ์ที่อะตอมไฮโดรเจนบนภายนอกพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาเกิดการแพร่เข้าสู่โครงสร้างในตัวเร่งปฏิกิริยาและสร้างพันธะกับอะตอมออกซิเจนในโครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยาแทนที่อะตอมของตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งส่งผลให้ตัวเร่งปฏิกิริยาสามารถเกิดการรีดักชันได้ง่ายขึ้นเช่นกัน การที่คอปเปอร์สามารถช่วยลดพลังงานที่ต้องใช้ในการเกิดรีดักชันนี้เอง จึงมีความเป็นไปได้ว่าคอปเปอร์จะมีความสามารถในการช่วยให้การเกิดปฏิกิริยาไฮโดรจีเนชันเกิดขึ้นได้ดี การทดลองนี้จึงได้ทำการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์โดยใช้คอปเปอร์ออกไซด์เป็นองค์ประกอบหลัก โดยใช้เงื่อนไขในการสังเคราะห์ที่แตกต่างกัน ได้แก่ สารตั้งต้นชนิดอื่นๆที่จะใช้จับคู่กับคอปเปอร์ออกไซด์เพื่อสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาได้แก่ นิกเกิลออกไซด์ โคบอลต์ออกไซด์ โครเมียมออกไซด์ และไอออนออกไซด์ อุณหภูมิที่ใช้ในการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาได้แก่ 500, 600, 700, และ 800 องศาเซลเซียส อัตราส่วนของสารตั้งต้นที่ใช้ในการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา ได้แก่ 8:1, 4:1, 2:1, 1:1, 1:2, 1:4, และ 1:8 นอกจากนี้ยังได้ทำการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาโดยใช้วัสดุรองรับ (Supporting material) ที่ต่างชนิดกัน 3 ชนิดได้แก่ อลูมิเนียมออกไซด์ ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), ซิลิกอนไดออกไซด์ ( $\text{SiO}_2$ ), และ แมกนีเซียมออกไซด์ ( $\text{MgO}$ ) โดยการทดลองทั้งหมดนี้มีจุดประสงค์เพื่อศึกษาเงื่อนไขที่ส่งผลให้ตัวเร่งปฏิกิริยามีประสิทธิภาพในการสังเคราะห์จีวีแอลจากลิวוליเนตเอสเทอร์ด้วยกระบวนการไฮโดรจีเนชันแบบส่งผ่านมากที่สุด

## 1.2 วัตถุประสงค์ของโครงการ

เพื่อศึกษาเงื่อนไขในการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ส่งผลให้ตัวเร่งปฏิกิริยามีความสามารถในการผลิตจีวีแอลจากลิวוליเนตเอสเทอร์ด้วยกระบวนการไฮโดรจีเนชันแบบส่งผ่านสูงที่สุด

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

### 1.3 แผนการดำเนินงานวิจัย

	ส.ค. 2559	ก.ย. 2559	ต.ค. 2559	พ.ย. 2559	ธ.ค. 2559	ม.ค. 2560	ก.พ. 2560	มี.ค. 2560	เม.ย. 2560	พ.ค. 2560
ศึกษาอิทธิพลของชนิดของสารตั้งต้นที่ใช้ในการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา	➔									
ศึกษาอิทธิพลของอุณหภูมิที่ใช้ในการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา		➔								
ศึกษาอิทธิพลของอัตราส่วนของสารตั้งต้นที่ใช้ในการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา			➔							
ศึกษาอิทธิพลของวัสดุรองรับที่ใช้ในการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา						➔				
วิเคราะห์และสรุปผลการทดลอง								➔		
จัดทำรูปเล่มรายงาน									➔	

### 1.4 สมมติฐานงานวิจัย

การใช้คอปเปอร์ออกไซด์เป็นองค์ประกอบในการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาจะส่งผลให้ตัวเร่งปฏิกิริยามีความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาในกระบวนการไฮโดรจีเนชันได้ดีเนื่องจากคอปเปอร์สามารถช่วยลดพลังงานที่ใช้ในการรีดักชันของตัวเร่งปฏิกิริยาผสมได้ และการใช้อุณหภูมิในการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา อัตราส่วนสารตั้งต้นที่ใช้ในการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา และการใช้วัสดุรองรับในการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาที่แตกต่างกันจะส่งผลให้ตัวเร่งปฏิกิริยามีประสิทธิภาพแตกต่างกัน เนื่องจากตัวเร่งปฏิกิริยาจะเกิดการจัดเรียงโครงสร้างที่ต่างกัน

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## 1.5 ขอบเขตการดำเนินการ

งานวิจัยนี้จะทำการศึกษาอิทธิพลของเงื่อนไขต่างๆที่ใช้ในการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา ได้แก่ ชนิดของสารตั้งต้นที่ใช้ในการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา อุณหภูมิที่ใช้ในการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา อัตราส่วนสารตั้งต้นที่ใช้ในการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา และชนิดของวัสดุรองรับที่ใช้ในการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา ที่ส่งผลต่อประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาในการสังเคราะห์จีวีแอลจาก ลิวูลิเนตเอสเทอร์ด้วยกระบวนการไฮโดรจีเนชันแบบส่งผ่าน



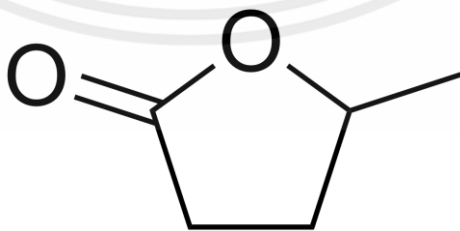
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## บทที่ 2

# ทฤษฎีและหลักการ

### 2.1 แกมมาวาเลโรแลคโตน หรือ จีวีแอล ( $\gamma$ -Valerolactone: GVL)

แกมมาวาเลโรแลคโตนหรือจีวีแอล ( $\gamma$ -Valerolactone: GVL) เป็นสารอินทรีย์ชนิดหนึ่งที่มีโครงสร้างเป็นแบบวงแหวนซึ่งมีสูตรโครงสร้างทางเคมีคือ  $C_5H_8O_2$  มีมวลโมเลกุลเท่ากับ 100.116 มีจุดเดือดอยู่ที่ 105.81 องศาเซลเซียส และมีจุดหลอมเหลวอยู่ที่ -67.27 องศาเซลเซียส โดยทั่วไปแล้วจีวีแอลนั้นสามารถสังเคราะห์ได้จากกรดลิววูลินิกหรือลิววูลิเนตเอสเทอร์ซึ่งเป็นสารที่สกัดได้จากเซลลูโลสในชีวมวล [2] จีวีแอลสามารถนำมาประยุกต์ใช้งานได้หลากหลายในเชิงอุตสาหกรรมพอลิเมอร์และพลังงานเชื้อเพลิง โดยตัวอย่างของการประยุกต์ใช้งานในด้านพลังงานเชื้อเพลิงของมันเป็นเช่นสามารถใช้เป็นสารเติมแต่งในน้ำมันเชื้อเพลิงแทนเอทานอลได้ [7] การเกิดปฏิกิริยาไฮโดรจีเนชันของจีวีแอลสามารถทำให้เกิดผลิตภัณฑ์เป็นเมทิลเตตระไฮโดรฟูแรน (Methyltetrahydrofuran) [8] ซึ่งเป็นสารกลุ่มไฮโดรคาร์บอนมวลโมเลกุลสูงที่มีคุณสมบัติคล้ายคลึงกับน้ำมันดีเซลหรือเชื้อเพลิงสำหรับเครื่องบินเจ็ท โดยเมทิลเตตระไฮโดรฟูแรนนั้นสามารถใช้เป็นองค์ประกอบสำหรับเติมแต่งลงในน้ำมันเชื้อเพลิงได้ถึง 70% [15] และมีกำลังในการผลิตถึง 260,000 ลูกบาศก์เมตรต่อปี [16] ผลิตภัณฑ์ชนิดอื่นที่สามารถสังเคราะห์ได้จากจีวีแอลได้แก่ 5-nonanone [10] ซึ่งมีคุณสมบัติคล้ายคลึงกับเชื้อเพลิงดีเซลเช่นกัน นอกจากนี้การใช้จีวีแอลเป็นสารตั้งต้นสำหรับปฏิกิริยาดีคาร์บอกซิเลชันยังสามารถผลิตบิวทีนและคาร์บอนไดออกไซด์ได้ด้วย [9] ซึ่งบิวทีนนั้นสามารถใช้เป็นสารตั้งต้นต่อไปสำหรับปฏิกิริยาโอลิโกเมอร์ไรเซชันสำหรับผลิตสารกลุ่มแอลคินมวลโมเลกุลสูงซึ่งมีความสามารถในการประยุกต์ใช้งานกับน้ำมันเชื้อเพลิงได้เช่นกัน การประยุกต์ใช้งานจีวีแอลในด้านอื่นๆเช่นในอุตสาหกรรมพอลิเมอร์ได้แก่ ใช้เป็นสารตั้งต้นหรือวัตถุดิบสำหรับปฏิกิริยาโคพอลิเมอร์ไรเซชันในการผลิตพอลิเมอร์ชีวภาพ [6] นอกจากนี้มันยังสามารถใช้ผลิตสารละลายที่มีความเป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อมได้อีกด้วย [5]



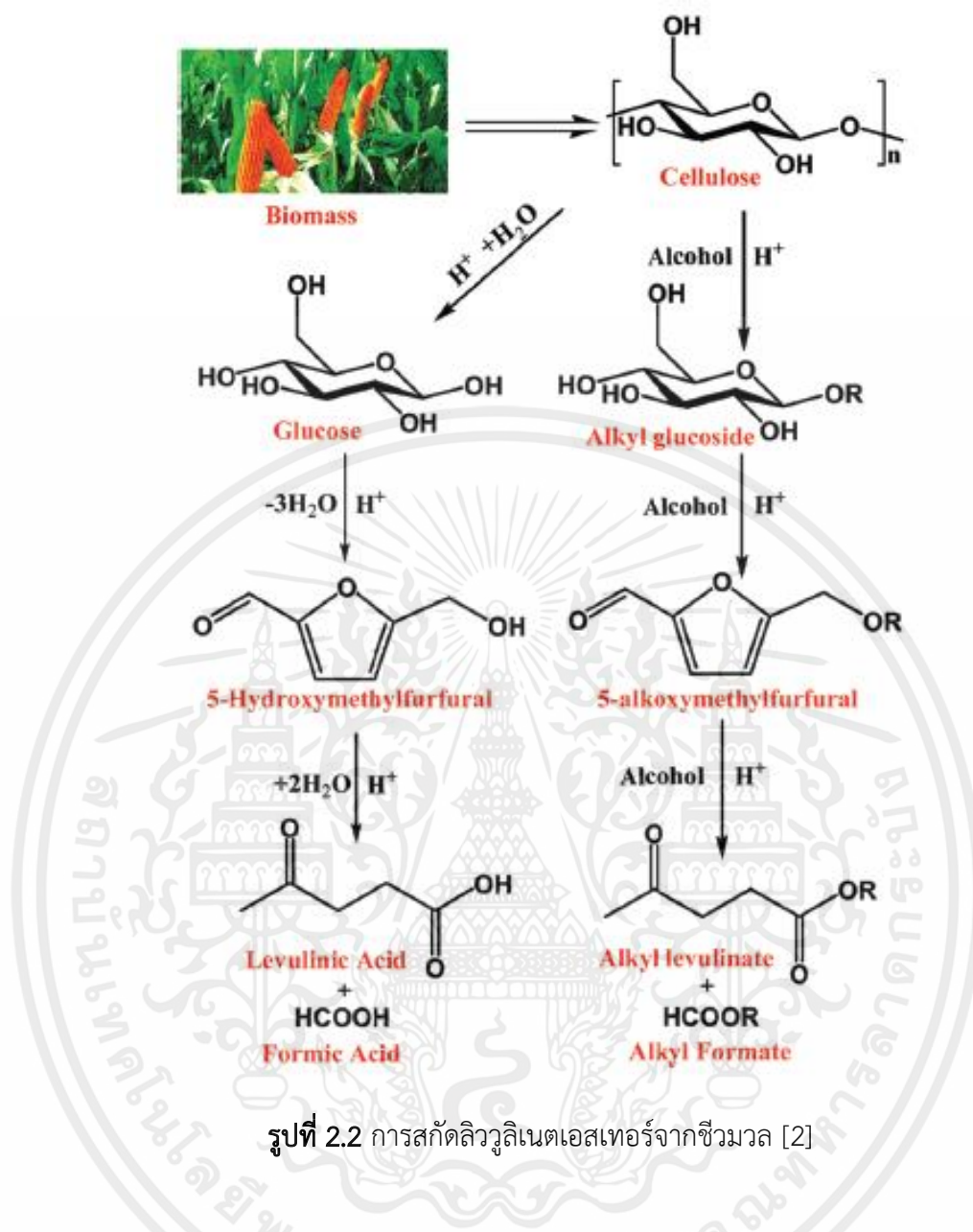
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับรูปที่ 2.1 โครงสร้างของแกมมาวาเลโรแลคโตนนำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## ตารางที่ 2.1 สมบัติของแกมมาวาเลโรแลคโตน

IUPAC Name:	5-Methyldihydrofuran-2(3H)-one
Molecular Formula:	$C_5H_8O_2$
Molecular Weight:	100.116
CAS Number:	108-29-2
Boiling Point:	378.96 K
Melting Point:	205.88 K
Critical Temperature:	697.62 K
Critical Pressure:	40.93 Bar
Critical Volume:	298.5 $cm^3/mol$
Gibbs Energy:	-258.4 kJ/mol
Log P:	0.42
MR:	24.75 $cm^3/mol$
Henry's Law:	2.25
Heat of Form:	-391.01 kJ/mol
tPSA:	26.3
CLogP:	-0.284
CMR:	2.5078

## 2.2 ลิวูลิเนตเอสเทอร์ (Levulinate Ester)

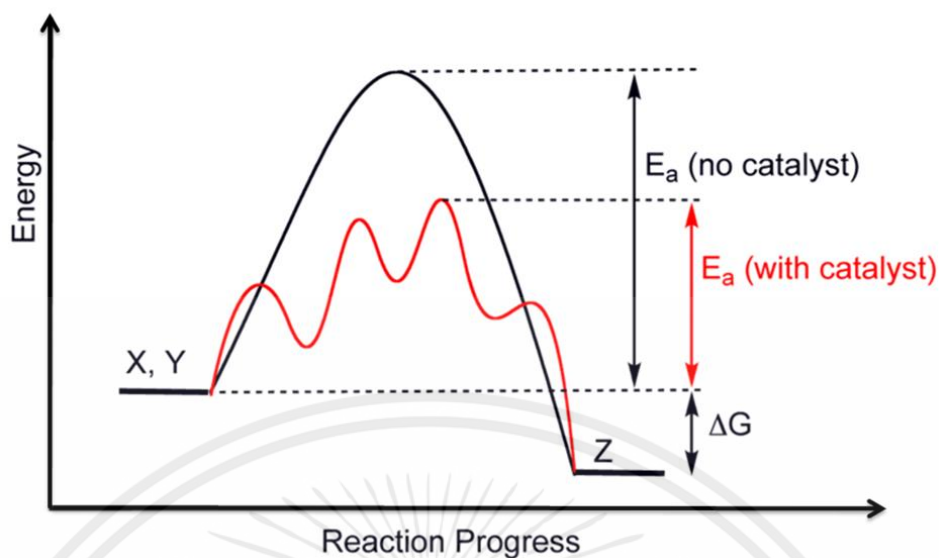
ลิวูลิเนตเอสเทอร์เป็นสารอินทรีย์ชนิดหนึ่งซึ่งเป็นอนุพันธ์ที่สกัดได้จากเซลลูโลสที่พบในชีวมวล [2] หรืออาจสังเคราะห์ได้จากกรดลิวูลินิกซึ่งเป็นสารอนุพันธ์จากชีวมวลเช่นกันด้วยกระบวนการเอสเทอร์ริฟิเคชันซึ่งเป็นปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นระหว่างกรดอินทรีย์และหมู่แอลกอฮอล์ ลิวูลิเนตเอสเทอร์เป็นสารองค์ประกอบที่สำคัญและมีประสิทธิภาพสำหรับการใช้งานในอุตสาหกรรมแต่งกลิ่นอาหารและอุตสาหกรรมน้ำหอม [3] นอกจากนี้มันยังสามารถประยุกต์ใช้งานในอุตสาหกรรมด้านอื่นๆได้ด้วย เช่น มีการใช้งานลิวูลิเนตเอสเทอร์ในอุตสาหกรรมพอลิเมอร์ โดยมันถูกใช้เป็นสารตัวทำละลายหรือสารเติมแต่งเพื่อปรับแต่งสมบัติของพลาสติก (Plasticizer) สำหรับพลาสติกเซลลูโลส [17] การใช้งานลิวูลิเนตเอสเทอร์ในด้านอื่นๆได้แก่การประยุกต์ใช้งานในด้านพลังงานเชื้อเพลิง โดยมันสามารถใช้เป็นสารเติมแต่งเพื่อปรับแต่งสมบัติของน้ำมันเชื้อเพลิงได้ เช่น ใช้ในการปรับปรุงอัตราการไหลของน้ำมันไบโอดีเซลเมื่ออยู่ในอุณหภูมิต่ำ [18] และใช้เป็นสารเติมแต่งสำหรับปรับปรุงสมบัติของเชื้อเพลิงดีเซลได้ เช่น ช่วยให้การเผาไหม้ของเชื้อเพลิงสะอาดขึ้น ช่วยให้เชื้อเพลิงมีความเสถียรในจุดวาบไฟ ช่วยลดปริมาณกำมะถันในเชื้อเพลิง และช่วยปรับปรุงความหนืดของเชื้อเพลิง เป็นต้น [19]



รูปที่ 2.2 การสกัดลิวูลิเนตเอสเทอร์จากชีวมวล [2]

### 2.3 ตัวเร่งปฏิกิริยา (Catalyst)

ในกระบวนการเร่งปฏิกิริยานั้น ตัวเร่งปฏิกิริยา [20] ถือเป็นปัจจัยหนึ่งที่มีความสำคัญสำหรับกระบวนการ โดยหน้าที่ของตัวเร่งปฏิกิริยานั้นคือการช่วยลดพลังงานก่อกัมมันต์ที่จำเป็นต้องใช้ในกระบวนการเร่งปฏิกิริยา หมายความว่า จะสามารถช่วยลดพลังงานและเวลาที่ต้องใช้ในกระบวนการเร่งปฏิกิริยาลงนั่นเอง ซึ่งการช่วยลดพลังงานก่อกัมมันต์ในปฏิกิริยานั้นเกิดขึ้นได้จากการช่วยเพิ่มวิถี (Pathway) ใหม่ให้กับกระบวนการเกิดปฏิกิริยาที่ใช้พลังงานก่อกัมมันต์น้อยกว่ากระบวนการเอกสารนี้เป็นเกิดปฏิกิริยาที่วิถีเดิมสำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



**รูปที่ 2.3** กราฟเปรียบเทียบพลังงานก่อกัมมันต์ระหว่างปฏิกิริยาที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาและไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา[21]

### 2.3.1 ชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยา

#### 2.3.1.1 ตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธ์ (Homogeneous catalyst)

ตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธ์ หมายถึง ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีวัฏภาคเดียวกันกับสารตั้งต้นและสารผลิตภัณฑ์ ข้อดีของตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดนี้คือ มีความจำเพาะต่อการเร่งปฏิกิริยา และร้อยละของผลิตภัณฑ์ที่สูง แต่อย่างไรก็ตาม ข้อเสียที่สำคัญของตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดนี้คือ กระบวนการแยกตัวเร่งปฏิกิริยาออกจากผลิตภัณฑ์ภายหลังเสร็จสิ้นกระบวนการเร่งปฏิกิริยากระทำได้อย่าง

#### 2.3.1.2 ตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธ์ (Heterogeneous catalyst)

ตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธ์ หมายถึง ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ไม่เป็นวัฏภาคเดียวกันกับสารตั้งต้นและสารผลิตภัณฑ์ โดยส่วนมากแล้วตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธ์มักจะมีสถานะเป็นของแข็ง โดยกระบวนการเร่งปฏิกิริยาจะเกิดขึ้นบริเวณพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา

### 2.3.2 สมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยา

#### 2.3.2.1 ความไวต่อการเร่งปฏิกิริยา (Activity)

ความไวต่อการเร่งปฏิกิริยา (Activity) หมายถึง ความสามารถในการควบคุมอัตราการเกิดปฏิกิริยา โดยสมบัติข้อนี้ถือเป็นสมบัติข้อแรกของตัวเร่งปฏิกิริยาที่จะต้องถูกทดสอบว่ามีความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาได้ดีหรือไม่ โดยความไวต่อการเร่งปฏิกิริยาสามารถคำนวณได้จากเปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนแปลงของสารตั้งต้น (Percentage Conversion) ได้ดังสมการ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่จัดทำขึ้นเพื่อใช้ในการเรียนการสอนเท่านั้น ไม่สามารถนำเอกสารนี้ไปใช้ในการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมีเหตุผลประสงค์อื่นใด และต้องอ้างอิงถึงชื่อของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

$$\text{เปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนแปลงสารตั้งต้น} = \frac{\text{ปริมาณสารตั้งต้นที่หายไป}}{\text{ปริมาณสารตั้งต้นเริ่มต้น}} \times 100 \quad (2.1)$$

### 2.3.2.2 ความจำเพาะเจาะจงในการเร่งปฏิกิริยา (Selectivity)

ความจำเพาะเจาะจง (Selectivity) หมายถึง ความสามารถในการควบคุมแนวทางของการเกิดปฏิกิริยา ถึงแม้ว่าตัวเร่งปฏิกิริยาจะมีความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาได้รวดเร็วในปฏิกิริยาดังที่ ต้องการ แต่การเร่งปฏิกิริยานั้นจะต้องมีแนวทางในการเร่งปฏิกิริยาที่ถูกต้อง คือ ได้ผลจากการเร่งปฏิกิริยาเป็นผลิตภัณฑ์หลักที่ต้องการ โดยเกิดผลิตภัณฑ์ที่เป็นผลพลอยได้น้อยที่สุด ค่าความจำเพาะเจาะจงของการเร่งปฏิกิริยาสามารถคำนวณได้จากเปอร์เซ็นต์ความจำเพาะเจาะจงของการเร่งปฏิกิริยา (Percentage Selectivity) และเปอร์เซ็นต์การเกิดผลิตภัณฑ์ (Percentage Yield) ได้ดังสมการ

$$\text{เปอร์เซ็นต์ความจำเพาะเจาะจงในการเร่งปฏิกิริยา} = \frac{\text{ผลิตภัณฑ์ที่ต้องการ}}{\text{ผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นทั้งหมด}} \times 100 \quad (2.2)$$

$$\text{เปอร์เซ็นต์การเกิดผลิตภัณฑ์} = \frac{\text{ผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นจริง}}{\text{ผลิตภัณฑ์ที่จะเกิดขึ้นตามทฤษฎี}} \times 100 \quad (2.3)$$

### 2.3.2.3 ความเสถียรของตัวเร่งปฏิกิริยา (Stability)

ความเสถียรของตัวเร่งปฏิกิริยา คือ ความสามารถในการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาซ้ำ ซึ่งหลังจากที่ตัวเร่งปฏิกิริยาได้ถูกทดสอบแล้วว่ามีความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาให้เกิดผลิตภัณฑ์ที่ต้องการได้ดี จะต้องมีการทดสอบขั้นต่อไปว่าตัวเร่งปฏิกิริยามีความเสถียรมากน้อยเพียงใด ทั้งความเสถียรเชิงเคมี ความเสถียรเชิงความร้อน และความเสถียรเชิงกล โดยความเสถียรของตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นปัจจัยที่จะกำหนดระยะเวลาการใช้งานจริงของตัวเร่งปฏิกิริยาในเชิงอุตสาหกรรม

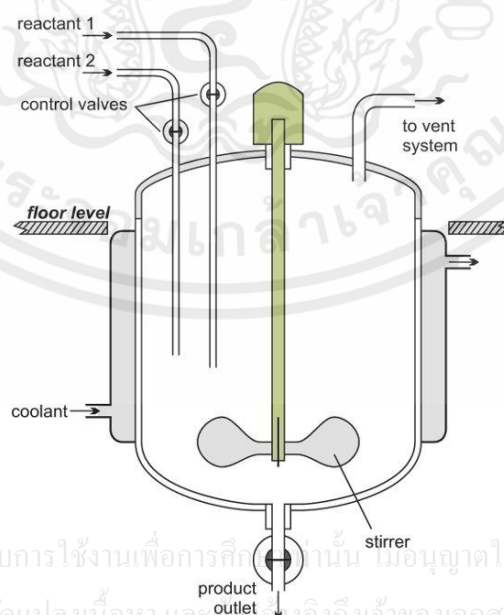
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## 2.4 เครื่องปฏิกรณ์ (Reactor)

เครื่องปฏิกรณ์ [22] ถือเป็นปัจจัยหนึ่งที่มีความสำคัญสำหรับกระบวนการเร่งปฏิกิริยา หน้าที่หลักของมันคือการทำปฏิกิริยาเพื่อเปลี่ยนสารตั้งต้นให้เปลี่ยนไปเป็นสารผลิตภัณฑ์ที่ต้องการ โดยทั่วไปแล้วการดำเนินงานของเครื่องปฏิกรณ์นั้นมักมีข้อจำกัดอยู่หลายสาเหตุด้วยกันเช่น ข้อจำกัดทางอุณหพลศาสตร์ (Thermodynamics) ซึ่งส่งผลให้กระบวนการเปลี่ยนสารตั้งต้นไปเป็นสารผลิตภัณฑ์ที่ต้องการเกิดขึ้นได้ไม่สมบูรณ์ ปัญหาอื่นๆเช่น การเกิดผลิตภัณฑ์ข้างเคียงที่ไม่ต้องการ (Undesired Products) ปัญหาด้านการจัดการความร้อน หรือปัญหาการเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา เป็นต้น ส่งผลให้การดำเนินการในกระบวนการผลิตจริงนั้นมีประสิทธิภาพที่ลดลงและมีขั้นตอนต่างๆที่ซับซ้อนมากยิ่งขึ้น การพัฒนาเครื่องปฏิกรณ์ที่สามารถทำหน้าที่ได้หลากหลายมีความสำคัญอย่างมากในการช่วยลดขนาดของกระบวนการผลิต ซึ่งการรวมหน้าที่อื่นๆเช่น การแยกสาร การถ่ายเทความร้อน หรือการเกิดปฏิกิริยาอีกปฏิกิริยาหนึ่งเพื่อทำงานร่วมกับหน้าที่หลักคือการเกิดปฏิกิริยาเอาไว้ในเครื่องปฏิกรณ์เครื่องเดียวกัน จะสามารถช่วยเพิ่มขีดความสามารถของเครื่องปฏิกรณ์ให้สูงขึ้นได้จากการควบคุมความเข้มข้นของสารตั้งต้นหรืออุณหภูมิที่ใช้ในกระบวนการเร่งปฏิกิริยาที่เหมาะสม เช่นการใช้ความร้อนจากปฏิกิริยาแบบคายความร้อนเพื่อเป็นแหล่งพลังงานให้กับปฏิกิริยาแบบดูดความร้อนทำให้มีการใช้พลังงานอย่างมีประสิทธิภาพในกระบวนการทำปฏิกิริยาเป็นต้น ซึ่งจะช่วยให้จำนวนหน่วยปฏิบัติการที่ต้องใช้ในกระบวนการลดลง โดยการรวมหน้าที่หรือการรวมหน่วยปฏิบัติการนั้นสามารถทำได้หลายระดับซึ่งจะช่วยให้ได้เครื่องปฏิกรณ์ชนิดต่างๆที่มีความเหมาะสมแตกต่างกันไปในการใช้งานจริง

เครื่องปฏิกรณ์สามารถจำแนกได้เป็นรูปแบบต่างๆ [23] ได้แก่

### 2.4.1 เครื่องปฏิกรณ์แบบกะ (Batch Reactor)

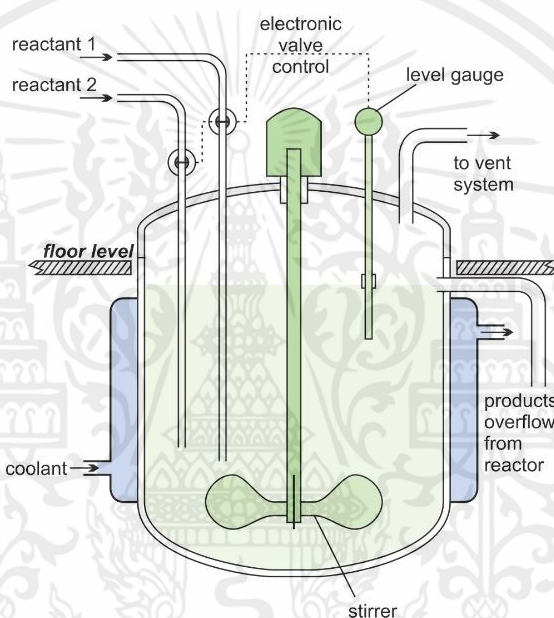


เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาค้นคว้าเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และแจ้งถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

รูปที่ 2.4 การทำงานของเครื่องปฏิกรณ์แบบกะ [24]

การทำงานของเครื่องปฏิกรณ์แบบกะมีหลักการในการทำงานคือ ใส่อสารส่วนประกอบสำหรับกระบวนการเร่งปฏิกิริยาทั้งหมดเข้าในเครื่องปฏิกรณ์ซึ่งจะมีลักษณะเป็นถังกวน หลังจากนั้นจึงทำการเร่งปฏิกิริยาในเวลาที่กำหนด เมื่อกระบวนการเร่งปฏิกิริยาเสร็จสิ้นลงแล้วจึงนำสารผสมทั้งหมดออกจากเครื่องปฏิกรณ์ การใช้งานเครื่องปฏิกรณ์ชนิดนี้สามารถใช้ได้กับทั้งปฏิกิริยาแบบเอกพันธ์ในวัฏภาคของเหลว และปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธ์ในวัฏภาคแก๊สกับของเหลว หรือในวัฏภาคแก๊สกับของเหลวและตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นของแข็ง หรือวัฏภาคของเหลวกับของเหลว เครื่องปฏิกรณ์แบบนี้มีข้อเสียคือไม่เหมาะสมต่อกระบวนการเร่งปฏิกิริยาขนาดใหญ่เนื่องจากต้องมีการล้างทำความสะอาดหลังจากเสร็จสิ้นกระบวนการเร่งปฏิกิริยาซึ่งทำให้เป็นการสิ้นเปลืองเวลาและค่าใช้จ่าย

#### 2.4.2 เครื่องปฏิกรณ์แบบถังกวนต่อเนื่อง (Continuous Stirred Tank Reactor: CSTR)



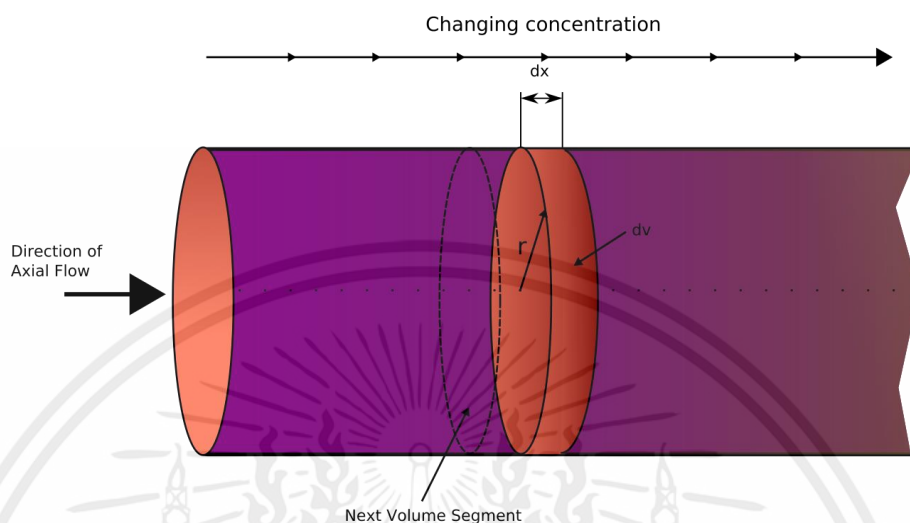
รูปที่ 2.5 การทำงานของเครื่องปฏิกรณ์แบบถังกวนต่อเนื่อง [24]

การทำงานของเครื่องปฏิกรณ์แบบถังกวนต่อเนื่องนั้นหลักการในการทำงานคือมีการป้อนสารสำหรับทำปฏิกิริยาเข้าสู่เครื่องเร่งปฏิกิริยาอย่างต่อเนื่อง โดยมีตัวกวนสำหรับช่วยให้การรักษา ระดับความเข้มข้นและอุณหภูมิในระบบให้คงที่ตลอด นอกจากนี้ยังช่วยในการถ่ายเทมวลและความร้อนในระบบของกระบวนการเร่งปฏิกิริยาและช่วยทำให้สารผสมเป็นเนื้อเดียวกันด้วย

#### 2.4.3 เครื่องปฏิกรณ์แบบท่อไหล (Plug Flow Reactor)

หลักการการทำงานของเครื่องปฏิกรณ์แบบท่อไหลคือ สารในกระบวนการทำปฏิกิริยาจะไหลผ่านท่อที่มีพื้นที่หน้าตัดเท่ากันตลอดในลักษณะของลูกสูบที่ถูกดันออกไป ซึ่งความเข้มข้นในแนวที่ตั้งฉากกับการไหลจะเท่ากันตลอดในขณะที่ความเข้มข้นในแนวของทิศทางการไหลจะไม่เท่ากัน เนื่องจากการทำปฏิกิริยาที่ดำเนินไปอย่างต่อเนื่องส่งผลให้ความเข้มข้นของสารในกระบวนการทำปฏิกิริยาเปลี่ยนไป นอกจากนี้เครื่องปฏิกรณ์ชนิดนี้จะไม่มีการผสมเกิดขึ้น ซึ่งลักษณะของการไหลของสารใน

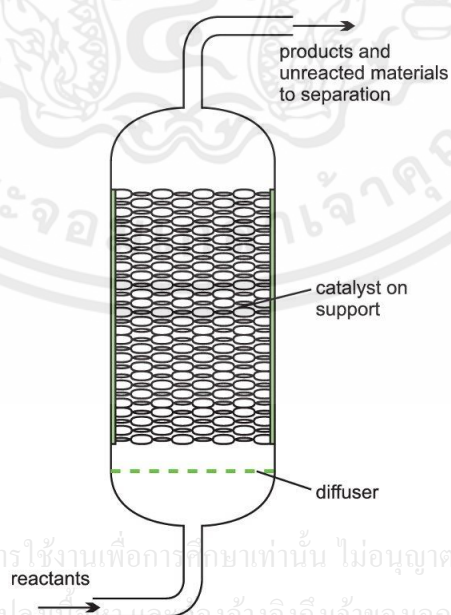
การทำปฏิกิริยานี้เรียกว่า การไหลแบบลูกสูบ (Piston flow) หรือแบบท่อไหล (Plug flow) โดยเรียกง่าย ๆ ว่า PFR



รูปที่ 2.6 การทำงานของเครื่องปฏิกรณ์แบบท่อไหล [25]

#### 2.4.4 เครื่องปฏิกรณ์แบบฟิกส์เบด (Fixed Bed Reactor)

เบด (Bed) หมายถึงอาณาเขตในหอทดลองที่มีเม็ดของแข็งบรรจุอยู่ ในการทดลองนั้นเม็ดของแข็งได้ถูกบรรจุเข้าสู่หอทดลองตามความต้องการแล้วจึงทำการปล่อยของไหลเข้าทางด้านล่างของหอทดลองอย่างช้าๆ ในขณะที่ความเร็วของของไหลนั้นยังมีความเร็วต่ำอยู่นั้นจะไม่มีการเคลื่อนที่ของเม็ดของแข็งเลย ซึ่งลักษณะของเบดเช่นนี้จะเรียกว่าฟิกส์เบด

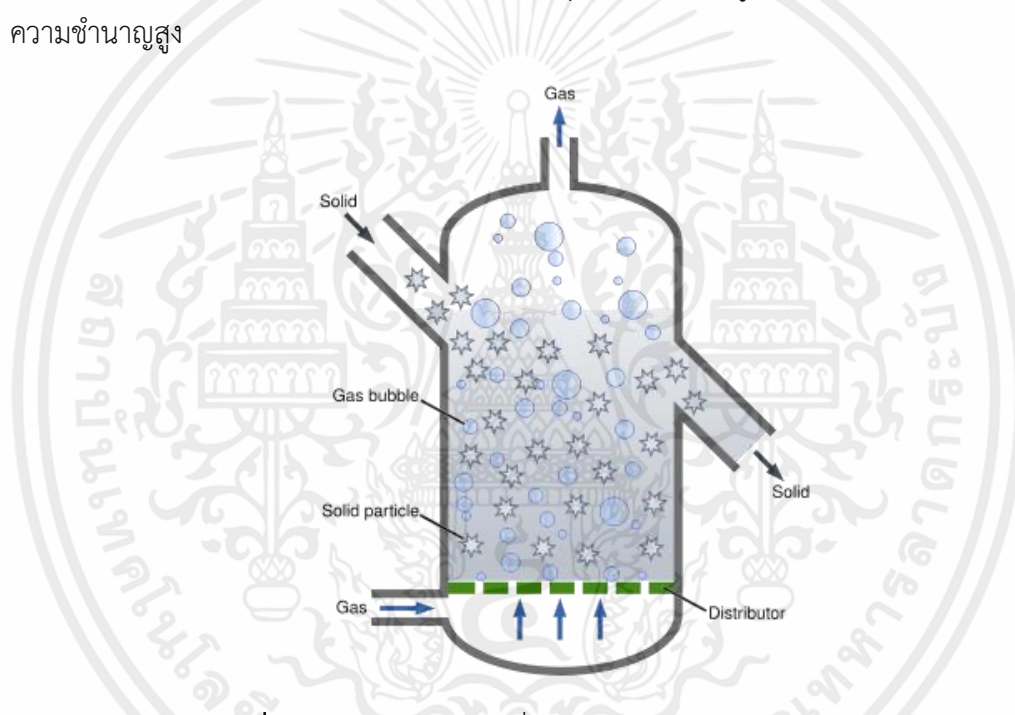


เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหาเอกสารของอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

รูปที่ 2.7 การทำงานของเครื่องปฏิกรณ์แบบฟิกส์เบด [24]

### 2.4.5 เครื่องปฏิกรณ์แบบฟลูอิดไดซ์เบด (Fluidized Bed Reactor)

หลักการทำงานของเครื่องปฏิกรณ์แบบฟลูอิดไดซ์เบดคือมีการปล่อยแก๊สสำหรับทำปฏิกิริยาเข้าทางด้านล่างของเครื่องปฏิกรณ์เพื่อให้ตัวเร่งปฏิกิริยาเกิดการกระดอนอยู่ภายในเครื่องปฏิกรณ์ ข้อดีของเครื่องปฏิกรณ์ชนิดนี้เช่น อุณหภูมิของเบดจะเท่ากันอยู่ตลอดจึงเหมาะกับกระบวนการเร่งปฏิกิริยาที่เกิดความร้อนสูงและมีช่วงอุณหภูมิแคบ สามารถใช้แก๊สในการทำปฏิกิริยาเป็นไฮโดรคาร์บอนที่ระดับความเข้มข้นสูงได้ และมีโอกาสน้อยที่จะเกิดการระเบิดเนื่องจากการสะสมของแก๊สในการทำปฏิกิริยา อย่างไรก็ตามเครื่องปฏิกรณ์ชนิดนี้ก็มีข้อเสียได้แก่ ไม่เหมาะสำหรับปฏิกิริยาที่ต้องการค่าการเปลี่ยนแปลงสารตั้งต้นสูงๆ และต้องการสารระหว่างปฏิกิริยาในปฏิกิริยาแบบอนุกรม ลักษณะของอุณหพลศาสตร์ภายในเครื่องปฏิกรณ์มีความซับซ้อน การขยายขนาดของกระบวนการ (Scale up) ทำได้ยาก เงื่อนไขควบคุมการทำงานอยู่ในช่วงแคบ และต้องอาศัยทักษะความชำนาญสูง

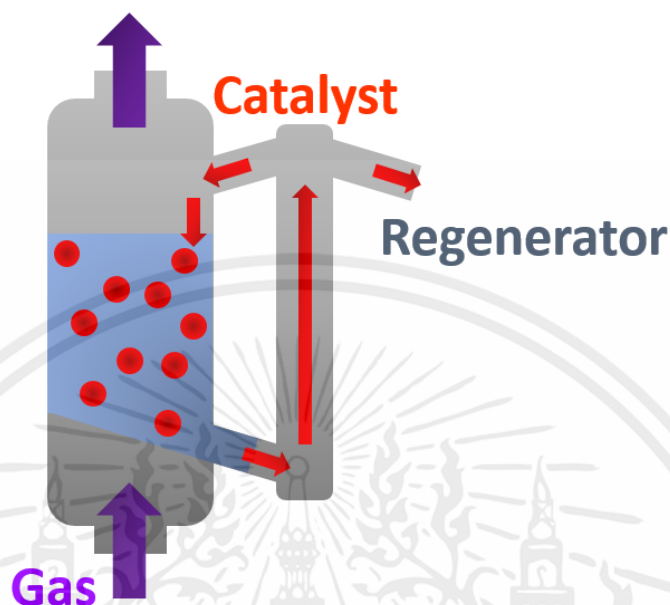


รูปที่ 2.8 การทำงานของเครื่องปฏิกรณ์แบบฟลูอิดไดซ์เบด [26]

### 2.4.6 เครื่องปฏิกรณ์แบบมูฟวิงเบด (Moving Bed Reactor)

เครื่องปฏิกรณ์แบบมูฟวิงเบดมีหลักการทำงานคืออนุภาคตัวเร่งปฏิกิริยาของแข็งจะถูกป้อนเข้าสู่เครื่องปฏิกรณ์ทางด้านบนอย่างต่อเนื่องทำให้เกิดการทับถมกันเหมือนเครื่องปฏิกรณ์แบบฟิกซ์เบด แต่เบดจะค่อยๆ เคลื่อนตัวลงด้านล่าง ในขณะที่เดียวกันแก๊สที่ใช้ทำปฏิกิริยาจะถูกป้อนเข้าสู่เครื่องปฏิกรณ์ทางด้านล่างโดยมีทิศทางเคลื่อนที่สวนทางกับตัวเร่งปฏิกิริยาของแข็ง ตัวเร่งปฏิกิริยาของแข็งที่ตกลงสู่ด้านล่างของเครื่องปฏิกรณ์จะถูกส่งย้อนกลับไปด้านบนของเครื่องปฏิกรณ์ใหม่ด้วยวิธีอากาศยก (Air lift) และตัวเร่งปฏิกิริยาของแข็งบางส่วนจะถูกส่งเข้าสู่เครื่องปรับสภาพ เพื่อทำการปรับสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาให้มีสภาพพร้อมใช้งานต่อไป เครื่องปฏิกรณ์แบบมูฟวิงเบดนี้มีคุณสมบัติพิเศษระหว่างเครื่องปฏิกรณ์แบบฟิกซ์เบดและเครื่องปฏิกรณ์แบบฟลูอิดไดซ์เบด โดยข้อดีของเครื่องปฏิกรณ์ชนิดนี้คือ มีความสามารถในการเปลี่ยนแปลงสารตั้งต้นสูง การปรับสภาพตัวเร่ง

ปฏิกิริยา (Catalyst Regeneration) สามารถทำได้อย่างต่อเนื่อง อย่างไรก็ตามเครื่องปฏิกรณ์ชนิดนี้มีข้อเสียคือ การถ่ายเทความร้อนระหว่างผนังเบตและภายในเบตไม่ดี และการควบคุมอุณหภูมิภายในเบตทำได้ยาก



รูปที่ 2.9 การทำงานของเครื่องปฏิกรณ์แบบมูฟวี่งเบต

## 2.5 กระบวนการไฮโดรจีเนชัน (Hydrogenation reaction)

กระบวนการไฮโดรจีเนชัน (Hydrogenation) [27] เป็นกระบวนการที่มีการเติมไฮโดรเจนเข้าไปในโมเลกุลที่ไม่อิ่มตัวของสารอินทรีย์ โดยไฮโดรเจนจะเข้าไปแทนที่พันธะคู่ของโมเลกุล ปฏิกิริยาไฮโดรจีเนชัน แบ่งได้เป็น 2 ประเภท คือ

### 2.5.1 ไฮโดรจีเนชันแบบทั่วไป (Conventional hydrogenation)

กระบวนการไฮโดรจีเนชันแบบทั่วไปนี้ จะมีลักษณะในการทำปฏิกิริยาคือ ใช้การอัดแก๊สไฮโดรเจนเข้าไปในกระบวนการโดยตรง ซึ่งรูปแบบของการทำปฏิกิริยาประเภทนี้ส่งผลให้เกิดการคายความร้อนที่สูงในระบบและนอกจากนี้ยังทำให้ระบบในกระบวนการเร่งปฏิกิริยามีความดันที่สูงอีกด้วย

### 2.5.2 ไฮโดรจีเนชันแบบส่งผ่าน (Catalytic transfer hydrogenation)

กระบวนการไฮโดรจีเนชันแบบส่งผ่าน เป็นกระบวนการไฮโดรจีเนชันรูปแบบหนึ่ง โดยกระบวนการนี้จะมีการใช้สารตัวทำละลายเป็นตัวจ่ายโปรตอนและไฮโดรเจนอะตอมเข้าสู่ปฏิกิริยา แทนการอัดแก๊สไฮโดรเจนเข้าสู่กระบวนการโดยตรง โดยจะมีข้อดีคือ เป็นปฏิกิริยาแบบดูดความร้อน และมีความดันในปฏิกิริยาต่ำนอกจากนี้ยังสามารถควบคุมความจำเพาะเจาะจงในการเกิดสารผลิตภัณฑ์ได้ดีกว่ากระบวนการไฮโดรจีเนชันแบบทั่วไปอีกด้วย

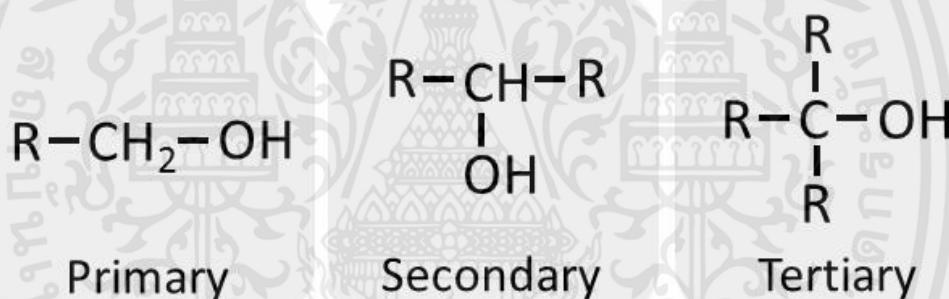
## 2.6 แอลกอฮอล์ (Alcohol)

แอลกอฮอล์ เป็นสารประกอบอินทรีย์ชนิดหนึ่งซึ่งประกอบด้วยหมู่ไฮดรอกซิล (-OH) ต่อเข้ากับอะตอมคาร์บอนของหมู่แอลคิลหรือหมู่ที่แทนหมู่แอลคิล (R) โดยเมื่อต่อกันแล้วจะเรียกว่าหมู่ไฮดรอกซิล (R-OH) ซึ่งมีสูตรโครงสร้างทั่วไปคือ  $C_nH_{2n+2}O$  แอลกอฮอล์จะมีจุดเดือดที่สูงกว่ากลุ่มไฮโดรคาร์บอนที่มีมวลโมเลกุลใกล้เคียงกัน เนื่องจากหมู่ไฮดรอกซิลในโมเลกุลนั้นสามารถเกิดพันธะไฮโดรเจนได้ โดยทั่วไปแอลกอฮอล์สามารถแบ่งได้เป็น 3 ประเภทคือ

แอลกอฮอล์ปฐมภูมิ (Primary alcohol) มีลักษณะคือ หมู่ไฮดรอกซิลจะสร้างพันธะกับอะตอมคาร์บอนปฐมภูมิ (primary carbon atom)

แอลกอฮอล์ทุติยภูมิ (Secondary alcohol) มีลักษณะคือ หมู่ไฮดรอกซิลจะสร้างพันธะกับอะตอมคาร์บอนทุติยภูมิ (secondary carbon atom)

แอลกอฮอล์ตติยภูมิ (Tertiary alcohol) มีลักษณะคือ หมู่ไฮดรอกซิลจะสร้างพันธะกับอะตอมคาร์บอนตติยภูมิ (tertiary carbon atom)



รูปที่ 2.10 โครงสร้างของแอลกอฮอล์ชนิดต่างๆ

## 2.7 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

ในปี 2013 Z. Yang และคณะ [28] ได้ทำการสังเคราะห์จีวีแอลจากลิทัวลีนเตเอสเทอร์ด้วยกระบวนการไฮโดรจีเนชันแบบส่งผ่าน และใช้เรนินิกเกิล (Raney-Ni) หรืออลูมิเนียมนิกเกิลเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งในการศึกษานี้ได้มีการทดลองใช้สารให้อะตอมไฮโดรเจนหลายชนิดในการให้อะตอมไฮโดรเจนกับกระบวนการเร่งปฏิกิริยา โดยมีเงื่อนไขในการเร่งปฏิกิริยา คือ ใช้สารตั้งต้นเป็นเอทิลลิทัวลีนเต 1 มิลลิโมล ตัวเร่งปฏิกิริยา Raney-Ni ที่ได้ทำการปรับสภาพและเก็บรักษาด้วย 2-โพรพานอล ปริมาณ 0.1 กรัม สารตัวให้อะตอมไฮโดรเจน 2 มิลลิลิตร การเร่งปฏิกิริยาดำเนินไปในบรรยากาศอาร์กอน (Ar) ที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 9 ชั่วโมง จากผลการเร่งปฏิกิริยาพบว่า การใช้ 2-โพรพานอล เป็นสารให้อะตอมไฮโดรเจนส่งผลให้การเร่งปฏิกิริยาเพื่อผลิตจีวีแอลมีประสิทธิภาพมากที่สุด โดยทำให้เกิดเป็นผลิตภัณฑ์จีวีแอลได้ถึง 99% รองลงมาคือ 2-บิวทานอลโดยเกิดผลิตภัณฑ์จีวีแอล 92% ซึ่ง

จากงานวิจัยชิ้นนี้จึงอาจกล่าวได้ว่าการใช้สารตัวให้อะตอมไฮโดรเจนเป็นแอลกอฮอล์ชนิดทุติยภูมิส่งผลให้กระบวนการเร่งปฏิกิริยาเพื่อผลิตจีวีแอลจากลิวูลิเนตเอสเทอร์ด้วยกระบวนการไฮโดรจีเนชันแบบส่งผ่านเป็นไปอย่างมีประสิทธิภาพ

**ตารางที่ 2.2** ค่าการเกิดผลิตภัณฑ์จีวีแอลที่ได้จากการใช้สารตัวให้อะตอมไฮโดรเจนแต่ละชนิดในงานวิจัยของ Z. Yang และคณะ [28]

Entry	Solvent	GC yield (%)
1	—	18
2 <sup>b</sup>	—	1
3	MeOH	24
4	EtOH	27
5	1-PrOH	28
6	2-BuOH	92
7	Cyclohexanol	35
8	2-PrOH	99

นอกจากนี้ในปี 2014 J. Geboers และคณะ [29] ได้ทดลองทำการผลิตจีวีแอลด้วยกระบวนการไฮโดรจีเนชันแบบส่งผ่านโดยใช้ Raney-Ni เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาและใช้ 2-propanol เป็นสารให้อะตอมไฮโดรเจนเช่นกัน โดยการทดลองนี้มีการศึกษาเงื่อนไขในการทดลองที่น่าสนใจ ได้แก่

**การศึกษาอุณหพลศาสตร์ของปฏิกิริยาไฮโดรจีเนชันแบบทั่วไปเปรียบเทียบกับปฏิกิริยาไฮโดรจีเนชันแบบส่งผ่าน**

**ตารางที่ 2.3** อุณหพลศาสตร์ของกระบวนการไฮโดรจีเนชันแบบทั่วไปเปรียบเทียบกับกระบวนการไฮโดรจีเนชันแบบส่งผ่านในงานวิจัยของ J. Geboers และคณะ [29]

Equation	Reaction	$\Delta_r H^\circ$ (kJ/mol)	$\Delta_r G^\circ$ (kJ/mol)
1		-50.6 (-55.2) <sup>a</sup>	-9.4 (-15.3) <sup>a</sup>
2		-9.1	-10.1
3		-59.7	-19.5
4		26.6	-14.0
5		17.5	-24.1
6		-33.1	-33.6

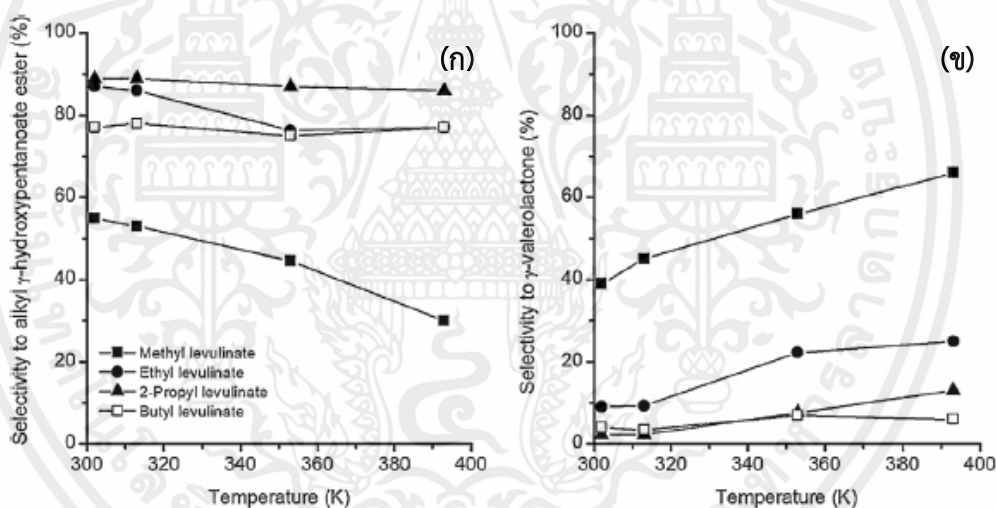
<sup>a</sup> Values between parentheses correspond to those calculated from experimental values [24].

จากผลการทดลอง พบว่า ในการผลิตจีวีแอลจากลิวูลิเนตเอสเทอร์โดยใช้กระบวนการไฮโดรจีเนชันแบบทั่วไปนั้นเป็นปฏิกิริยาแบบคายความร้อน ในขณะที่การผลิตจีวีแอลจากลิวูลิเนตเอสเทอร์โดยใช้กระบวนการไฮโดรจีเนชันแบบส่งผ่านนั้นจะเป็นปฏิกิริยาแบบดูดความร้อนความร้อน นอกจากนี้ยังพบว่าในวิถีระหว่างกระบวนการเร่งปฏิกิริยาซึ่งก่อให้เกิดผลิตภัณฑ์ผลพลอยได้ (Byproduct) นั้น

กระบวนการไฮโดรจีเนชันแบบส่งผ่านยังมีการคายความร้อนที่ต่ำกว่ากระบวนการไฮโดรจีเนชันแบบทั่วไปอีกด้วย

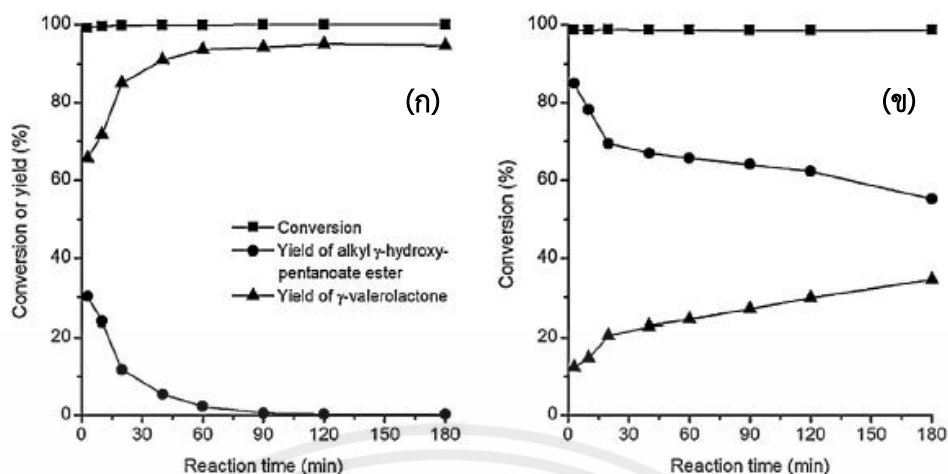
### การศึกษาอิทธิพลของชนิดของกลุ่มลิวูลิเนตเอสเทอร์

การศึกษาในขั้นต่อไปคือ การศึกษาประสิทธิภาพของกลุ่มลิวูลิเนตเอสเทอร์ชนิดต่างๆว่าลิวูลิเนตเอสเทอร์แต่ละชนิดมีความสามารถในการผลิตจิวีแอลอย่างไร โดยในงานวิจัยนี้ได้เลือกใช้ลิวูลิเนตเอสเทอร์ที่แตกต่างกัน 4 ชนิดได้แก่ เมทิลลิวูลิเนต เอทิลลิวูลิเนต 2-โพรพิลลิวูลิเนต และ บิวทิลลิวูลิเนต ผลการศึกษาการเร่งปฏิกิริยาพบว่า เมทิลลิวูลิเนตมีค่าความจำเพาะเจาะจงในการเกิดผลิตภัณฑ์จิวีแอลสูงที่สุด โดยมีค่าความจำเพาะเจาะจงมากกว่า 60% ในการเร่งปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 400 เคลวินหรือ 126.85 องศาเซลเซียส ซึ่งสารกลุ่มลิวูลิเนตเอสเทอร์ชนิดอื่นๆจะมีค่าความจำเพาะเจาะจงในการเกิดเป็นผลิตภัณฑ์จิวีแอลที่ต่ำกว่า แต่มีค่าความจำเพาะเจาะจงในการเกิดเป็นผลิตภัณฑ์ผลพลอยได้ที่สูงกว่า ซึ่งผลิตภัณฑ์ผลพลอยได้จากกระบวนการไฮโดรจีเนชันแบบส่งผ่านของลิวูลิเนตเอสเทอร์คือสารกลุ่ม แอลคิลแกมมาไฮดรอกซีเพนทาโนเอตเอสเทอร์ (Alkyl  $\gamma$ -hydroxypentanoate ester)



รูปที่ 2.11 ค่าความจำเพาะเจาะจงในการเกิดสารผลิตภัณฑ์จากสารตั้งต้นในกลุ่มแอลคิลลิวูลิเนตชนิดต่างๆในงานวิจัยของ J. Geboers และคณะ (ก) แอลคิลแกมมาไฮดรอกซีเพนทาโนเอตและ (ข) แกมมาวาเลโรแลคโตน [29]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

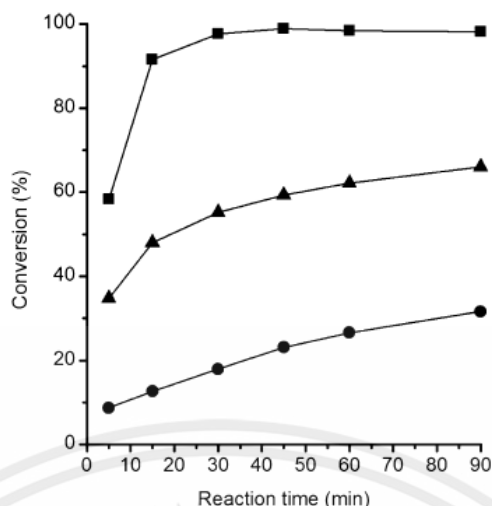


รูปที่ 2.12 อิทธิพลของเวลาที่ใช้ในกระบวนการเร่งปฏิกิริยาจากการใช้สารตั้งต้นกลุ่มแอลคิลลิวูลิเนตสองชนิดในงานวิจัยของ J. Geboers และคณะ (ก) เมทิลลิวูลิเนตและ (ข) 2-โพรพิลลิวูลิเนต [29]

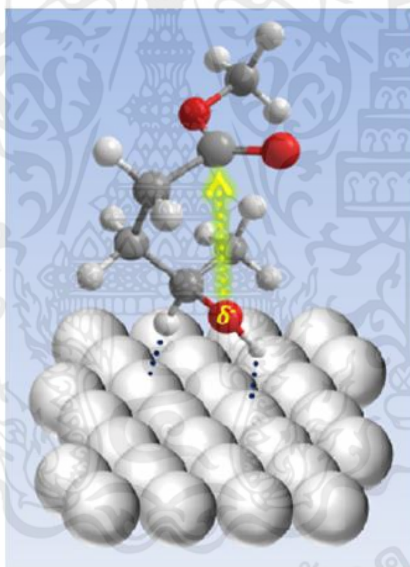
### การศึกษาความเสถียรของสารผลิตภัณฑ์ผลพลอยได้แอลคิลแกมมาไฮดรอกซีเพนทานอเอตและกระบวนการแลคโตไนเซชันบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา Raney-Ni

กระบวนการแลคโตไนเซชัน เป็นการสร้างพันธะของวงแลคโตนซึ่งเป็นขั้นตอนหนึ่งที่เกิดขึ้นในระหว่างการเร่งปฏิกิริยาไฮโดรจีเนชันแบบส่งผ่านของลิวูลิเนตเอสเทอร์ โดยในการศึกษานี้จะเป็นการเปลี่ยนโครงสร้างของสารผลิตภัณฑ์ผลพลอยได้แอลคิลแกมมาไฮดรอกซีเพนทานอเอตที่สังเคราะห์ได้จากลิวูลิเนตเอสเทอร์ไปเป็นจีวีแอลต่อไป การศึกษาในงานวิจัยนี้ได้เลือกสารกลุ่มเมทิลแกมมาไฮดรอกซีเพนทานอเอตซึ่งสังเคราะห์ได้จากเมทิลลิวูลิเนตเนื่องจากเมทิลแกมมาไฮดรอกซีเพนทานอเอตนั้นง่ายต่อการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างเป็นจีวีแอล โดยในการศึกษานี้ได้ทำการทดลองกับตัวเร่งปฏิกิริยา 3 ชนิด คือ แกมมาอลูมิเนียมออกไซด์ ( $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), นิกเกิลที่สังเคราะห์บนคาร์บอน (Ni/C), และเรนีนิกเกิล (Raney-Ni) ผลการทดลองพบว่า  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  มีความสามารถในการเปลี่ยนเมทิลแกมมาไฮดรอกซีเพนทานอเอตเป็นจีวีแอลด้วยกระบวนการแลคโตไนเซชันมากที่สุด รองลงมาคือ Raney-Ni และ Ni/C มีประสิทธิภาพในการเปลี่ยนเมทิลแกมมาไฮดรอกซีเพนทานอเอตเป็นจีวีแอลน้อยที่สุด โดยจากการศึกษาเพิ่มเติมพบว่าอลูมิเนียมเป็นเฟสที่มีบทบาทหลักในขั้นตอนของกระบวนการแลคโตไนเซชันของเมทิลแกมมาไฮดรอกซีเพนทานอเอตเพื่อเปลี่ยนโครงสร้างเป็นจีวีแอล ในขณะที่เฟสของนิกเกิลมีบทบาทเพียงเล็กน้อย โดยปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นระหว่าง  $\text{C}_4$ -H และ  $\text{O}_4$ -H ในโครงสร้างของเมทิลแกมมาไฮดรอกซีเพนทานอเอต กับพื้นผิวสัมผัสของนิกเกิลจะเพิ่มความหนาแน่นอิเล็กตรอนของ  $\text{O}_4$  ซึ่งจะช่วยให้เมทิลแกมมาไฮดรอกซีเพนทานอเอตเกิดการเปลี่ยนโครงสร้างเป็นจีวีแอล

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



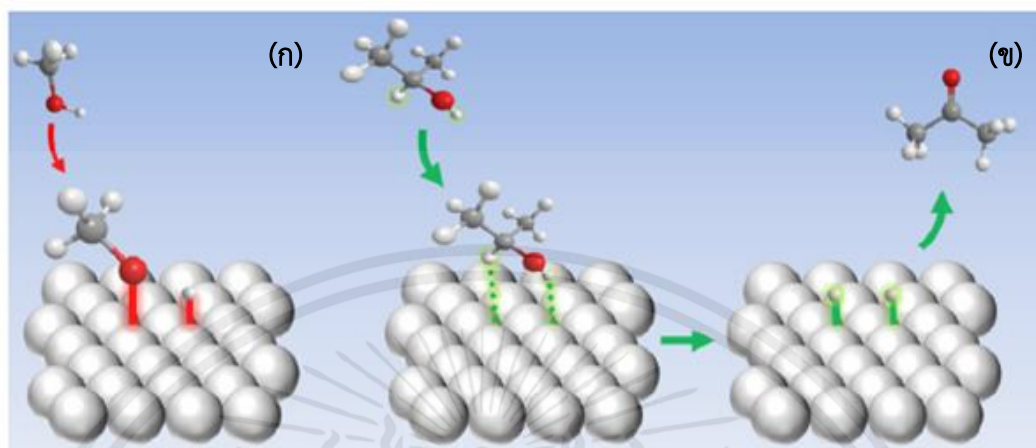
**รูปที่ 2.13** ความสามารถในการกระบวนการแลคโตไนเซชันของเมทิลแกมมาไฮดรอกซีเพนทาโนเอตจากการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาสามชนิดในงานวิจัยของ J. Geboers และคณะ (■)  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, (●) Ni/C และ (▲) Raney-Ni [29]



**รูปที่ 2.14** ภาพจำลองการเกิดปฏิกิริยาแลคโตไนเซชันของแอลคิลแกมมาไฮดรอกซีเพนทาโนเอตบนตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลในงานวิจัยของ J. Geboers และคณะ [29]

นอกจากนี้ยังมีการศึกษากลไกการเข้าทำปฏิกิริยาระหว่างสารให้อะตอมไฮโดรเจนที่เป็นแอลกอฮอล์ชนิดต่างๆซึ่งประกอบด้วยแอลกอฮอล์ปฐมภูมิและแอลกอฮอล์ทุติยภูมิกับพื้นผิวสัมผัสของนิกเกิล โดยจากกลไกการเข้าทำปฏิกิริยาพบว่า จะเกิดการดูดซับอย่างถาวรของแอลกอฮอล์ปฐมภูมิกับพื้นผิวของนิกเกิลซึ่งจะส่งผลให้ตำแหน่งที่ว่องไวต่อการเกิดปฏิกิริยา (Active site) ถูกปิดกั้นโดยกลุ่มแอลคอกไซด์ (Alkoxide) ในทางตรงกันข้ามการดูดซับ 2-โพรพานอลจะทำลายพันธะของ C- $\alpha$ -H และ O-H และเกิดอะซีโตน นอกจากนี้กระบวนการนี้ยังเป็นการเพิ่มอะตอมไฮโดรเจนให้กับพื้นผิวของนิกเกิลสำหรับใช้ในกระบวนการไฮโดรจีเนชันแบบส่งผ่านต่อไป ซึ่งจากเหตุผลดังกล่าวนี้เอง

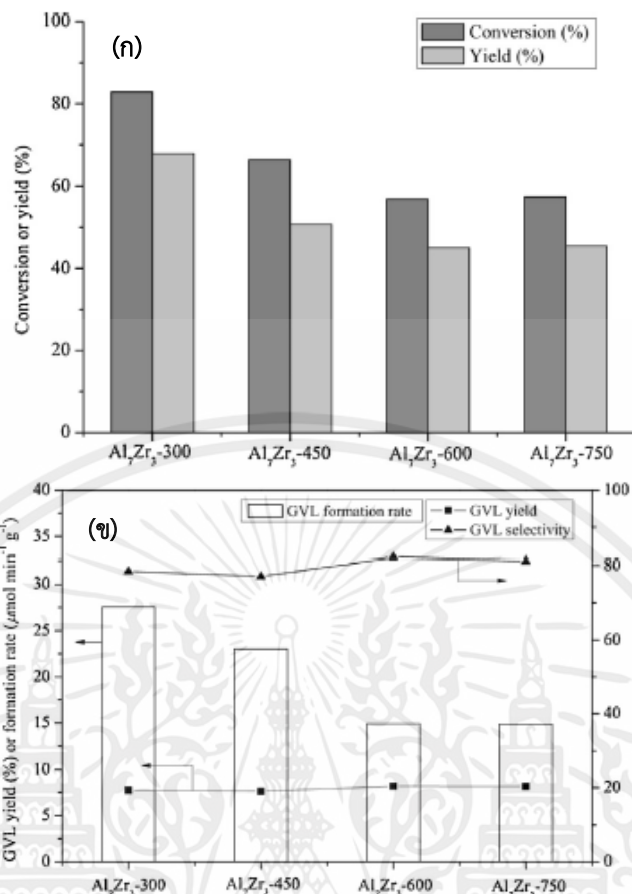
จึงทำให้กล่าวได้ว่าสารตัวให้อะตอมไฮโดรเจนที่เป็นแอลกอฮอล์ทุติยภูมิเป็นสารตัวให้อะตอมไฮโดรเจนที่เหมาะสมที่สุดสำหรับกระบวนการเร่งปฏิกิริยาเพื่อผลิตจีวีแอลด้วยปฏิกิริยาไฮโดรจีเนชันแบบส่งผ่าน



**รูปที่ 2.15** ภาพจำลองการเกิดอันตรกิริยาระหว่าง (ก) แอลกอฮอล์ปฐมภูมิ และ (ข) แอลกอฮอล์ทุติยภูมิ กับพื้นผิวของนิกเกิลในงานวิจัยของ J. Geboers และคณะ [29]

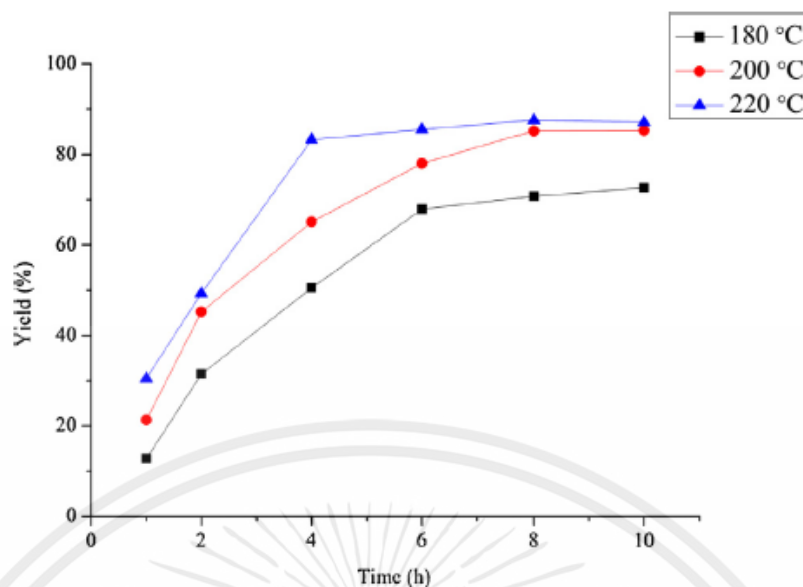
ซึ่งเงื่อนไขของการใช้สารให้อะตอมไฮโดรเจนที่แตกต่างกันนี้ยังได้ถูกพิสูจน์อีกครั้งในปี 2016 โดย J. He และคณะ [30] ได้ทำการสังเคราะห์จีวีแอลจากเอทิลลิวูลิเนตโดยใช้ลูมิเนียมเซอร์โคเนียมออกไซด์ (Al-Zr mixed oxides) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดนี้ได้ถูกสังเคราะห์ขึ้นโดยวิธีตกตะกอนร่วม (Co-precipitation) หลังจากนั้นจึงได้ทำการทดสอบกระบวนการเร่งปฏิกิริยาโดยมีเงื่อนไขในการศึกษาที่น่าสนใจได้แก่อุณหภูมิที่ใช้ในการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งจากผลการทดลองพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียสมีประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาเพื่อผลิตจีวีแอลมากที่สุด ในขณะที่ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้อุณหภูมิในการสังเคราะห์ที่สูงกว่าได้แก่ 450, 600, และ 750 องศาเซลเซียสจะมีประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาที่ลดลง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



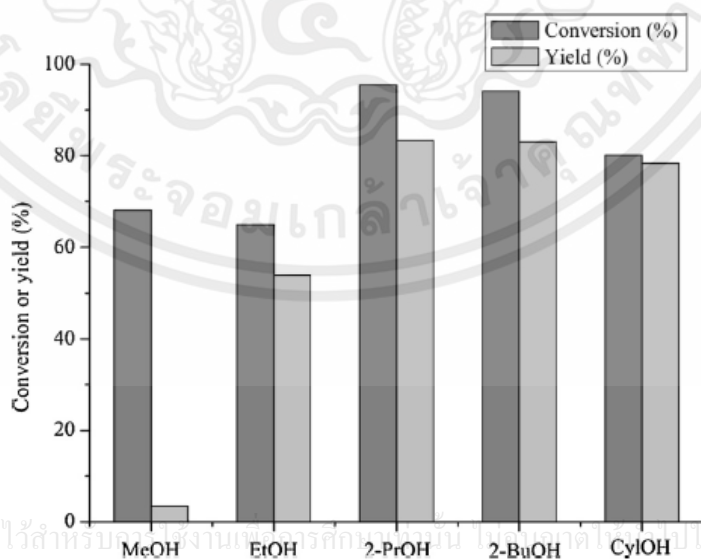
**รูปที่ 2.16** อิทธิพลของการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{Al}_7\text{Zr}_3$  ที่สังเคราะห์ที่อุณหภูมิต่าง ๆ กันในกระบวนการเร่งปฏิกิริยาในงานวิจัยของ J. He และคณะโดย (ก) เป็นการศึกษาในเชิงการเปลี่ยนแปลงของสารตั้งต้นโดยใช้เวลาในการเร่งปฏิกิริยา 6 ชั่วโมงที่ 180 องศาเซลเซียสและ (ข) เป็นการศึกษาการเกิดผลิตภัณฑ์จีวีแอล ค่าการเลือกเป็นผลิตภัณฑ์จีวีแอล และอัตราการเกิดโครงสร้างเป็นจีวีแอล ในขณะที่มีการเปลี่ยนแปลงสารตั้งต้นเอทิลลิวูลีนต 10% [30]

เงื่อนข้อต่อมาในงานวิจัยชิ้นนี้คือการศึกษาอิทธิพลของอุณหภูมิในกระบวนการเร่งปฏิกิริยา ได้แก่ 180, 200, และ 220 องศาเซลเซียส ผลการศึกษาพบว่าการใช้อุณหภูมิในกระบวนการเร่งปฏิกิริยาที่ 220 องศาเซลเซียสส่งผลให้กระบวนการเร่งปฏิกิริยาเพื่อผลิตจีวีแอลมีประสิทธิภาพที่สุด การใช้อุณหภูมิในกระบวนการเร่งปฏิกิริยา 180 องศาเซลเซียสทำให้มีการเกิดผลิตภัณฑ์จีวีแอลเพียงประมาณ 73% เท่านั้นแม้จะใช้เวลาในการทำปฏิกิริยาถึง 10 ชั่วโมง การใช้อุณหภูมิในกระบวนการเร่งปฏิกิริยาที่สูงกว่าได้แก่ 200 และ 220 องศาเซลเซียสจะช่วยให้มีการเกิดผลิตภัณฑ์จีวีแอลที่มากกว่า อย่างไรก็ตามการใช้อุณหภูมิในการเร่งปฏิกิริยาที่ 220 องศาเซลเซียสนั้นจะทำให้ค่าการเกิดผลิตภัณฑ์จีวีแอลสูงถึงประมาณ 83% ในกระบวนการเร่งปฏิกิริยาที่ระยะเวลา 4 ชั่วโมง ในขณะที่การใช้อุณหภูมิในกระบวนการเร่งปฏิกิริยา 180 องศาเซลเซียสนั้นจะทำให้มีการเกิดผลิตภัณฑ์จีวีแอลเพียงประมาณ 51% เท่านั้นภายในช่วงระยะเวลาเดียวกันของกระบวนการทำปฏิกิริยา



**รูปที่ 2.17** อิทธิพลของอุณหภูมิและเวลาที่ใช้ในกระบวนการเร่งปฏิกิริยาเพื่อผลิตจิวีแอลจากเอทิลลิวูลิเนตในงานวิจัยของ J. He และคณะ [30]

เงื่อนไขที่สำคัญอีกเงื่อนไขหนึ่งในงานวิจัยชิ้นนี้คืออิทธิพลของการใช้สารให้อะตอมไฮโดรเจนเป็นแอลกอฮอล์ชนิดต่างๆกัน ได้แก่ เมทานอล เอทานอล 2-โพรพานอล 2-บิวทานอล และไซโคลเฮกเซนอล จากผลการทดลองพบว่าการใช้แอลกอฮอล์ทุติยภูมิจะส่งผลให้กระบวนการเร่งปฏิกิริยามีประสิทธิภาพมากกว่าการใช้แอลกอฮอล์ปฐมภูมิ อย่างไรก็ตามในบรรดาแอลกอฮอล์ทุติยภูมินี้ 2-โพรพานอลเป็นสารตัวให้อะตอมไฮโดรเจนที่มีประสิทธิภาพมากที่สุดโดยส่งผลให้มีค่าการเปลี่ยนแปลงสารตั้งต้นและการเกิดผลิตภัณฑ์จิวีแอลมากที่สุด สารตัวให้อะตอมไฮโดรเจนจำพวกแอลกอฮอล์ทุติยภูมิที่มีประสิทธิภาพรองลงมาคือ 2-บิวทานอล และไซโคลเฮกเซนอล ตามลำดับ



**รูปที่ 2.18** อิทธิพลของชนิดแอลกอฮอล์ที่ใช้เป็นสารตัวให้อะตอมไฮโดรเจนในกระบวนการเร่งปฏิกิริยาเพื่อผลิตจิวีแอลจากเอทิลลิวูลิเนตในงานวิจัยของ J. He และคณะ [30]

จากงานวิจัยทั้งหลายดังกล่าวข้างต้นจึงอาจกล่าวได้ว่า 2-โพรพานอล เป็นสารตัวให้อะตอมไฮโดรเจนที่มีประสิทธิภาพสูงสำหรับกระบวนการไฮโดรจีเนชันแบบส่งผ่านเพื่อสังเคราะห์จีวีแอลจากสารตั้งต้นที่อาจเป็นได้ทั้งกรดลิวูลินิกหรือลิวูลิเนตเอสเทอร์ นอกจากนี้ในส่วนของตัวเร่งปฏิกิริยานั้นพบว่าการใช้ Raney-Ni หรือเซอร์โคเนียมเป็นตัวเร่งปฏิกิริยายังสามารถส่งผลให้กระบวนการเร่งปฏิกิริยาเป็นไปอย่างมีประสิทธิภาพ แต่อย่างไรก็ตามข้อเสียที่สำคัญของ Raney-Ni คือจำเป็นต้องใช้อุณหภูมิในการสังเคราะห์ที่สูง ต้องทำการปรับสภาพก่อนการใช้งานและมีความยุ่งยากในการเก็บรักษาเพื่อคงประสิทธิภาพไว้ ในขณะที่ข้อเสียของเซอร์โคเนียมคือมีราคาแพง จึงได้ทำการศึกษาตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดอื่นที่สามารถสังเคราะห์ได้ที่อุณหภูมิไม่สูงมากนัก และมีราคาไม่สูงเพื่อใช้ในกระบวนการเร่งปฏิกิริยา ตัวอย่างตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดอื่นที่มีการใช้งานสำหรับกระบวนการไฮโดรจีเนชันสำหรับสังเคราะห์จีวีแอลได้ถูกศึกษาโดย ในปี 2014 I. Obregón และคณะ [31] ได้ทำการสังเคราะห์จีวีแอลด้วยกระบวนการไฮโดรจีโนไลซิสซึ่งเทียบได้กับกระบวนการไฮโดรจีเนชันโดยใช้กรดลิวูลินิกเป็นสารตั้งต้นและใช้ นิกเกิลคอปเปอร์ที่สังเคราะห์บนอลูมิเนียมออกไซด์ (Ni-Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งตัวเร่งปฏิกิริยานี้ได้ถูกสังเคราะห์ด้วย 2 วิธี คือ

### 1. วิธีการสังเคราะห์แบบเปียกชุ่ม (Wet impregnation method)

วิธีการสังเคราะห์แบบเปียกชุ่มนั้นมีวิธีการในการสังเคราะห์คือการค่อยๆหยดสารตั้งต้นลงบนวัสดุรองรับ ซึ่งในระหว่างที่ทำการหยดนั้นจะมีการปั่นกวนไปด้วยเพื่อให้สารตั้งต้นมีการกระจายตัวบนพื้นผิวของวัสดุรองรับอย่างทั่วถึง ในการศึกษานี้ได้ทำการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยวิธีการสังเคราะห์แบบเปียกชุ่มโดยการหยดสารตั้งต้นคือ นิกเกิล (II) ไนเตรท เฮกซะไฮเดรท และคอปเปอร์ (II) ไนเตรท เฮกซะไฮเดรท ลงบนวัสดุรองรับคือแกมมาอลูมิเนียมออกไซด์ ( $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) ในภาวะสุญญากาศ โดยใช้อุณหภูมิในการสังเคราะห์ 65 องศาเซลเซียสและใช้ความเร็วในการปั่นกวน 90 รอบต่อนาที

### 2. วิธีการสังเคราะห์แบบ โซล-เจล (Sol-Gel method)

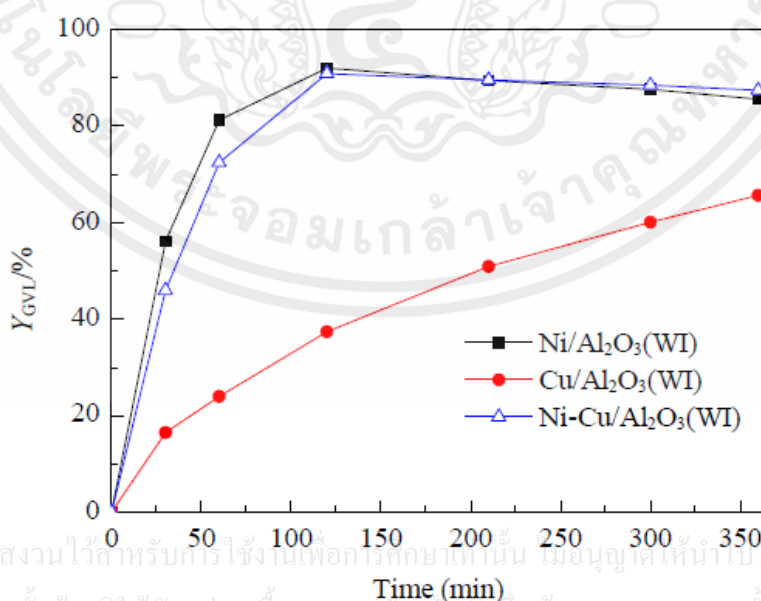
วิธีการสังเคราะห์แบบโซล-เจลนั้นมีรูปแบบในการสังเคราะห์คือการเปลี่ยนสถานะของสารตั้งต้นในรูปสารละลายของเหลว (Sol) ให้เป็นสถานะของแข็ง (Gel) ซึ่งเกิดจากการสร้างโครงข่ายของสารอนินทรีย์ และหลังจากนั้นจึงทำให้แห้ง ในการศึกษานี้ได้ทำการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยวิธีการสังเคราะห์แบบโซล-เจลโดยการผสมสารตั้งต้นคือ นิกเกิล (II) ไนเตรท เฮกซะไฮเดรท และคอปเปอร์ (II) ไนเตรท เฮกซะไฮเดรท เข้ากับเอทานอล หลังจากนั้นจึงทำการผสมสารละลายสารตั้งต้นเข้ากับสารวัสดุรองรับ ซึ่งสารวัสดุรองรับนั้นได้ทำการเตรียมโดยผสมอลูมิเนียม ไอโซโพรพอกไซด์ เข้ากับน้ำด้วยอัตราส่วนโดยมวล 1:9 ที่อุณหภูมิ 40 องศาเซลเซียส โดยใช้สารละลายกรดไนตริกความเข้มข้น 1 โมลต่อลิตร ในการควบคุมอุณหภูมิค่าความเป็นกรด-เบสให้อยู่ระหว่าง 3.8 ถึง 4.2 หลังจากที่ได้ทำการผสมสารตั้งต้นเข้ากับสารวัสดุรองรับแล้ว ขั้นตอนต่อไปจึงทำการปั่นกวนที่อุณหภูมิ 40 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 30 นาที และทำการสั่นด้วยคลื่นอัลตราโซนิก (Sonicated) อีกเป็นเวลา 30 นาที หลังจากให้การสั่นสะเทือนเสร็จเรียบร้อยแล้วจึงตั้งสารผสมทิ้งไว้เป็นเวลา 48 ชั่วโมงที่อุณหภูมิ 50 องศาเซลเซียส ขั้นตอนต่อมาจึงทำการให้ความร้อนกับสารผสมที่อุณหภูมิ 105 องศาเซลเซียสโดยใช้เวลาข้ามคืนเพื่อให้สารผสมแห้ง เมื่อสารผสมแห้งแล้วจึงทำการบดให้เป็นผงและนำไปเผาที่

อุณหภูมิซึ่งใช้เงื่อนไขในการศึกษานี้คือ 300 และ 450 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 1 ชั่วโมง โดยควบคุมอัตราการเพิ่มของอุณหภูมิไว้ที่ 2 องศาเซลเซียสต่อนาที

หลังจากที่ได้ทำการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาเสร็จเรียบร้อยแล้ว ขั้นตอนต่อมาจึงได้ทำการทดลองการเร่งปฏิกิริยาโดยมีเงื่อนไขในกระบวนการเร่งปฏิกิริยาคือ ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 1 กรัม และใช้สารตั้งต้นเป็นสารละลายกรดลิวูลินิกความเข้มข้น 5% โดยน้ำหนักปริมาตร 200 มิลลิลิตร อุณหภูมิในการเร่งปฏิกิริยาคือ 200 องศาเซลเซียส ความดันในกระบวนการเร่งปฏิกิริยาคือ 6.5 MPa ในบรรยากาศไฮโดรเจน ใช้ความเร็วในการปั่นกวนที่ 600 รอบต่อนาที และกระบวนการเร่งปฏิกิริยาทั้งหมดใช้เวลา 6 ชั่วโมง หลังจากเสร็จสิ้นกระบวนการเร่งปฏิกิริยาแล้วสารผลิตภัณฑ์จึงถูกวิเคราะห์โดยเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี (Gas chromatography) และใช้ตัวตรวจวัดเป็นฟลามไอออนเซชันดีเทคเตอร์ (Flame ionization detector) และเทอร์มอลคอนดักทิวิตีดีเทคเตอร์ (Thermal conductivity detector) และใช้คอลัมน์ในการตรวจวัดคือคอลัมน์ดีบีวัน (DB-1) ผลการเร่งปฏิกิริยาในงานวิจัยชิ้นนี้แสดงใน 2 เงื่อนไขได้แก่

### ผลการเร่งปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาเฟสเดียวและสองเฟสที่สังเคราะห์ด้วยวิธีแบบเปียกชุ่ม

จากผลการทดลองพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลที่รองรับด้วยอลูมิเนียมออกไซด์และตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลคอปเปอร์ที่รองรับด้วยอลูมิเนียมออกไซด์ มีประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาที่ค่อนข้างสูงโดยพบว่าสามารถเร่งปฏิกิริยาให้เกิดผลิตภัณฑ์จีวีแอลได้ 91-92% หลังจากเร่งปฏิกิริยาเป็นเวลา 2 ชั่วโมงและเกิดการเปลี่ยนแปลงของสารตั้งต้นกรดลิวูลินิกประมาณ 100% ในขณะที่ตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ที่รองรับด้วยอลูมิเนียมออกไซด์มีประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาที่ต่ำกว่า โดยสามารถเร่งปฏิกิริยาให้เกิดผลิตภัณฑ์จีวีแอลได้เพียง 66% ถึงแม้จะใช้เวลาในการเร่งปฏิกิริยาถึง 6 ชั่วโมงและเกิดการเปลี่ยนแปลงของสารตั้งต้นกรดลิวูลินิกเพียง 75%

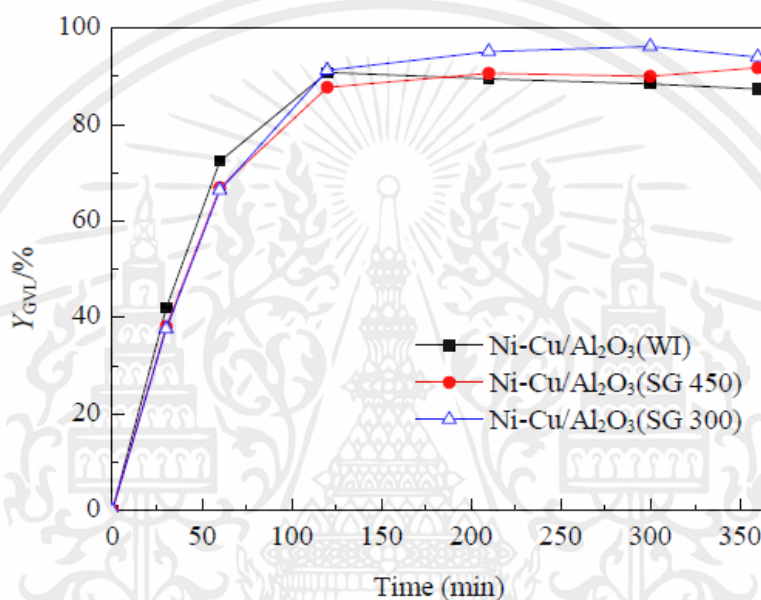


เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับกริใช้งานเพื่อการศึกษาค้นคว้า มีอนุญให้ให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

**รูปที่ 2.19** ประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาแต่ละชนิดที่สังเคราะห์ด้วยวิธีเปียกชุ่มในงานวิจัยของ I. Obregón และคณะ [31]

## ผลการเร่งปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาสองเฟสที่สังเคราะห์ด้วยวิธีแบบเปียกชุ่มและวิธีแบบโซล-เจล

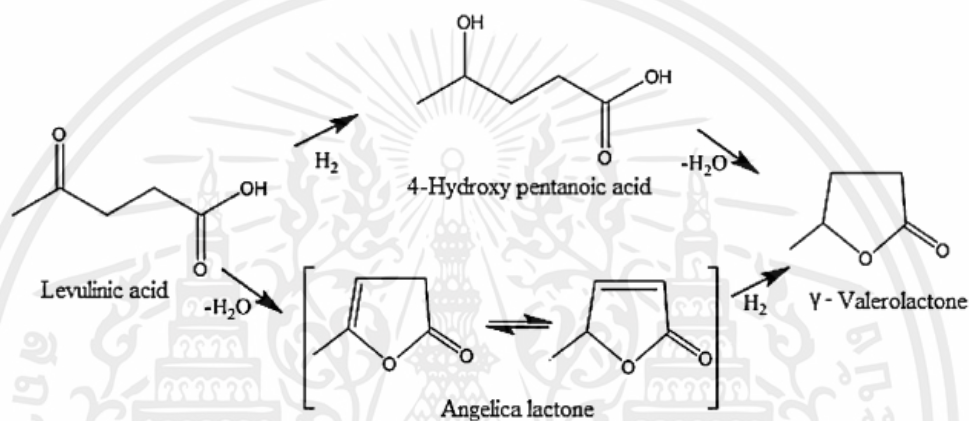
จากผลการทดลองพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลคอปเปอร์ที่รองรับด้วยอลูมิเนียมออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีโซล-เจลที่ 300 องศาเซลเซียสนั้นมีประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาสูงที่สุดโดยสามารถเร่งปฏิกิริยาให้เกิดผลิตภัณฑ์จีวีแอลได้มากที่สุดถึง 96% ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีประสิทธิภาพรองลงมาคือตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ด้วยวิธีโซล-เจลเช่นกันแต่ใช้อุณหภูมิในการสังเคราะห์ 450 องศาเซลเซียส โดยมีความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาให้เกิดผลิตภัณฑ์จีวีแอลได้ 92% ส่วนตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ด้วยวิธีเปียกชุ่มมีความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาต่ำที่สุดโดยเร่งปฏิกิริยาได้ผลิตภัณฑ์จีวีแอล 91%



**รูปที่ 2.20** ประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา Ni-Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีเปียกชุ่มและวิธีโซล-เจลที่สังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 300 และ 450 องศาเซลเซียสในงานวิจัยของ I. Obregón และคณะ [31]

ในปี 2015 B. Putrakumar และคณะ [32] ได้ทำการสังเคราะห์จีวีแอลจากกรดลิวูลินิกโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นคอปเปอร์ที่สังเคราะห์บนแกนมาอลูมิเนียมออกไซด์ (Cu/  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) ซึ่งตัวเร่งปฏิกิริยาในงานวิจัยชิ้นนี้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาแบบเฟสเดียว โดยมีขั้นตอนในการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา คือ ผสมคอปเปอร์ไนเตรทในปริมาณต่าง ๆ กัน ได้แก่ 2, 5, 10, 15, และ 20% โดยมวลเข้ากับแกนมาอลูมิเนียมออกไซด์ให้อยู่ในรูปของสารละลายที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส หลังจากนั้นจึงทำให้แห้งที่อุณหภูมิ 110 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 16 ชั่วโมง และขั้นตอนสุดท้ายจึงทำการเผาที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 5 ชั่วโมง หลังจากที่ได้ทำการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาเสร็จเรียบร้อยแล้ว ขั้นตอนต่อไปจึงเป็นการทดสอบการเร่งปฏิกิริยาโดยดำเนินกระบวนการเร่งปฏิกิริยาในเครื่องปฏิกรณ์แบบฟลักซ์เบด โดยสารตั้งต้นคือสารละลายกรดลิวูลินิก 10% โดยมวลถูกป้อนเข้าสู่กระบวนการอย่างต่อเนื่องโดยมีค่าอัตราการไหลส่วนน้ำหนักรวมตัวเร่งปฏิกิริยาเท่ากับ 0.169 h<sup>-1</sup> ซึ่งในงานวิจัยนี้ได้ทำการเร่งปฏิกิริยาโดยกำหนดเงื่อนไขในการเร่งปฏิกิริยาดังนี้คือ ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 0.3 กรัม ใช้อุณหภูมิในการเร่งปฏิกิริยา 265 องศาเซลเซียส จากผลการทดลองพบว่าการใช้ตัวเร่ง

ปฏิกิริยาที่มีคอปเปอร์ 5% โดยมวลจะส่งผลให้กระบวนการเร่งปฏิกิริยาเพื่อผลิตจีวีแอลมี ประสิทธิภาพมากที่สุดโดยมีค่าความจำเพาะเจาะจงในการเกิดเป็นผลิตภัณฑ์จีวีแอลสูงที่สุด การใช้ ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีคอปเปอร์ในปริมาณที่ต่ำกว่าคือ 2% โดยมวลนั้นส่งผลให้กระบวนการเร่งปฏิกิริยา นั้นมีค่าการเปลี่ยนแปลงสารตั้งต้นที่ต่ำกว่าและมีความจำเพาะเจาะจงในการเกิดเป็นกรดวาเลริก (Valeric acid) ในปริมาณที่มากกว่าการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีคอปเปอร์ 5% ในขณะที่การใช้ตัวเร่ง ปฏิกิริยาที่มีปริมาณคอปเปอร์สูงกว่า ได้แก่ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีคอปเปอร์ 10, 15, และ 20%โดยมวล จะส่งผลให้ค่าการเปลี่ยนแปลงสารตั้งต้นลดลงและค่าความจำเพาะเจาะจงในการเกิดเป็นผลิตภัณฑ์จี วีแอลลดลงด้วยในขณะที่ค่าความจำเพาะเจาะจงในการเกิดเป็นแองเจลิกาแลคโตน (Angelica lactone) จะสูงขึ้น



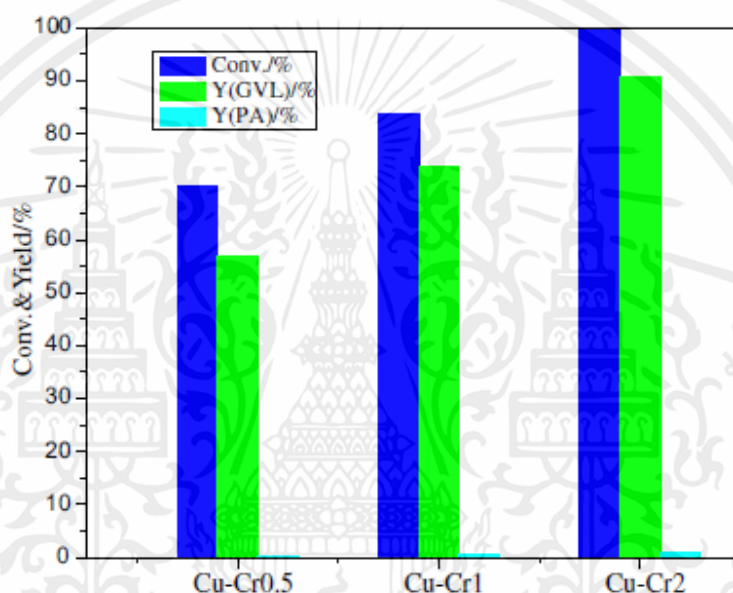
**รูปที่ 2.21** วิธีการเกิดปฏิกิริยาไฮโดรจีเนชันของกรดลิวูลินิกไปเป็นจีวีแอลในงานวิจัยของ B. Putrakumar และคณะ [32]

**ตารางที่ 2.4** อิทธิพลของปริมาณคอปเปอร์ในกระบวนการไฮโดรจีเนชันของกรดลิวูลินิกไปเป็นจีวีแอลในงานวิจัยของ B. Putrakumar และคณะ [32]

S. no.	Cu loading (wt%)	Conversion (%)	Selectivity (%)			
			GVL	VA	AL	Others
1	2	82	76	13	7	4
2	5	98	87	12	1	-
3	10	76	71	8	14	7
4	15	69	66	8	19	7
5	20	41	56	6	29	9

การศึกษาตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดอื่นๆได้แก่งานวิจัยของ K. Yan และ A. Chen [33] ได้ทำการ ทดลองสังเคราะห์จีวีแอลจากกรดลิวูลินิก โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์โครเมียม (Cu-Cr) ในปี 2013 ตัวเร่งปฏิกิริยาในการทดลองนี้ได้ถูกสังเคราะห์ขึ้นด้วยวิธีการสองขั้นตอน ขั้นตอนแรกเป็น กระบวนการตกตะกอนร่วมโดยควบคุมค่า pH ให้อยู่ในช่วง 5.5-6.0 หลังจากนั้นจึงทำการบำบัด (Treatment) ด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มัล (Hydrothermal) ที่อุณหภูมิ 120 องศาเซลเซียสเป็น เวลา 6 ชั่วโมงและถูกทำให้แห้งที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียสอีก 12 ชั่วโมงต่อมาขั้นตอนที่สองจึงทำ

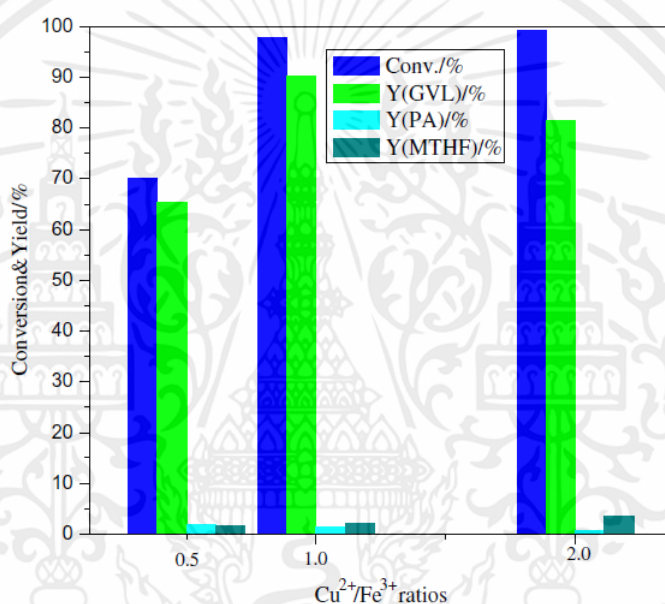
การเผาที่อุณหภูมิ 950 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 10 ชั่วโมง หลังจากทีกระบวนกรสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาเสร็จเรียบร้อยแล้วจึงได้ทำการทดลองกระบวนการเร่งปฏิกิริยาต่อไปโดยกระบวนการเร่งปฏิกิริยาได้ถูกดำเนินในเครื่องปฏิกรณ์แบบกะ ผลการทดลองการเร่งปฏิกิริยาด้วยกระบวนการไฮโดรจีเนชันของกรดลิวูลินิกโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Cu-Cr ที่มีเงื่อนไขในการทดลองคือตัวเร่งปฏิกิริยามีสัดส่วนของ  $\text{Cu}^{2+}$  และ  $\text{Cr}^{3+}$  แตกต่างกันได้แก่  $\text{Cu}^{2+}/\text{Cr}^{3+}$  เท่ากับ 0.5, 1, และ 2 พบว่าในกระบวนการเร่งปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 200 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 10 ชั่วโมงนั้นตัวเร่งปฏิกิริยาที่มี  $\text{Cu}^{2+}$  เป็นสองเท่าของ  $\text{Cr}^{3+}$  จะส่งผลให้กระบวนการเร่งปฏิกิริยาเป็นไปอย่างมีประสิทธิภาพมากที่สุดโดยมีค่าการเปลี่ยนแปลงสารตั้งต้นใกล้เคียง 100% และมีค่าการเกิดผลิตภัณฑ์จีวีแอลมากกว่า 90% และมีกรเกิดผลิตภัณฑ์กรดเพนทานอิก (Pentanoic acid: PA) ขึ้นเล็กน้อย



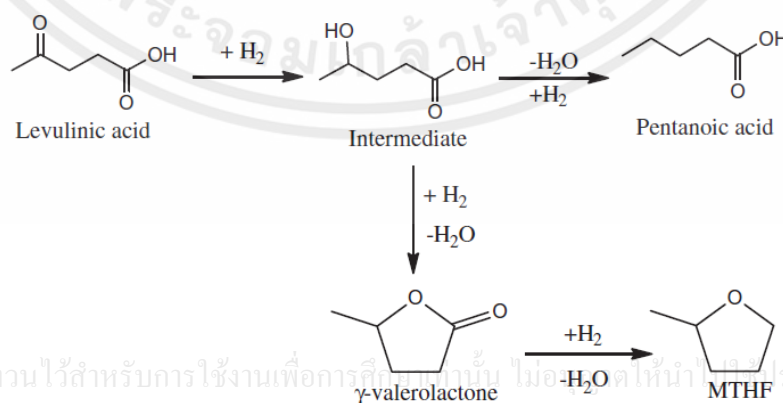
**รูปที่ 2.22** ผลการเร่งปฏิกิริยาด้วยกระบวนการไฮโดรจีเนชันของกรดลิวูลินิกโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Cu-Cr ที่มีอัตราส่วนของ  $\text{Cu}^{2+}$  และ  $\text{Cr}^{3+}$  แตกต่างกันในงานวิจัยของ K. Yan และ A. Chen [33]

หลังจากนั้นทั้ง K. Yan และ A. Chen ก็ได้ทำการสังเคราะห์จีวีแอลจากกรดลิวูลินิกด้วยกระบวนการไฮโดรจีเนชันอีกครั้งในปี 2014 [34] โดยการทดลองในครั้งนี้ได้ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นคอปเปอร์ไอออน (Cu-Fe) ซึ่งตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดนี้ถูกสังเคราะห์ขึ้นโดยใช้กระบวนการในการสังเคราะห์สองขั้นตอน โดยขั้นตอนแรกได้ใช้วิธีการตกตะกอนร่วมซึ่งมีการควบคุมค่า pH ให้อยู่ในช่วง 5.5-6.0 ที่อุณหภูมิห้องแล้วจึงนำตะกอนสารตั้งต้นที่ได้ไปบำบัดด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มัลที่อุณหภูมิ 120 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 6 ชั่วโมงและถูกทำให้แห้งที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียสอีก 12 ชั่วโมง หลังจากนั้นขั้นตอนที่สองจึงทำการเผาที่อุณหภูมิ 950 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 10 ชั่วโมง หลังจากทีกระบวนกรสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาเสร็จเรียบร้อยแล้วจึงได้ทำการทดลองกระบวนการเร่งปฏิกิริยาต่อไปโดยกระบวนการเร่งปฏิกิริยาได้ถูกดำเนินในเครื่องปฏิกรณ์แบบกะ จากผลการทดลองการเร่งปฏิกิริยาด้วยกระบวนการไฮโดรจีเนชันของกรดลิวูลินิกโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Cu-Fe ที่มีเงื่อนไขในการทดลองคือตัวเร่งปฏิกิริยามีอัตราส่วนของ  $\text{Cu}^{2+}$  และ  $\text{Fe}^{3+}$  แตกต่างกันได้แก่  $\text{Cu}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$

เท่ากับ 0.5, 1, และ 2 พบว่า ในกระบวนการเร่งปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 200 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 10 ชั่วโมงนั้นตัวเร่งปฏิกิริยา Cu-Fe ที่มีอัตราส่วนของ  $\text{Cu}^{2+}$  และ  $\text{Fe}^{3+}$  เท่ากันจะส่งผลให้กระบวนการเร่งปฏิกิริยามีค่าการเปลี่ยนแปลงสารตั้งต้นที่สูง และมีค่าการเกิดผลิตภัณฑ์จีวีแอลที่สูงถึงมากกว่า 90% ในขณะที่ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มี  $\text{Cu}^{2+}$  มากกว่า  $\text{Fe}^{3+}$  เป็นสองเท่าจะส่งผลให้กระบวนการเร่งปฏิกิริยามีค่าการเปลี่ยนแปลงสารตั้งต้นที่สูงกว่าแต่มีค่าการเกิดผลิตภัณฑ์จีวีแอลต่ำกว่าและยังส่งผลให้มีการเกิดผลิตภัณฑ์ 2-Methyltetrahydrofuran (MTHF) มากกว่าอีกด้วย ซึ่ง MTHF นั้นเป็นสารผลิตภัณฑ์ที่เกิดจากจีวีแอลในกระบวนการเร่งปฏิกิริยา การมี  $\text{Cu}^{2+}$  ในจำนวนที่มากกว่า  $\text{Fe}^{3+}$  ได้ส่งผลให้ปฏิกิริยามีการดำเนินไปข้างหน้ามากขึ้นจึงทำให้ผลิตภัณฑ์จีวีแอลเกิดการเปลี่ยนแปลงต่อไปเป็นผลิตภัณฑ์ MTHF จึงเป็นสาเหตุที่ทำให้ผลิตภัณฑ์จีวีแอลมีการลดลงและมีการเกิดผลิตภัณฑ์ MTHF มากขึ้นในงานวิจัยชิ้นนี้



**รูปที่ 2.23** ผลการเร่งปฏิกิริยาด้วยกระบวนการไฮโดรจีเนชันของกรดลิวูลินิกโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Cu-Fe ที่มีอัตราส่วนของ  $\text{Cu}^{2+}$  และ  $\text{Fe}^{3+}$  แตกต่างกันในงานวิจัยของ K. Yan และ A. Chen [34]



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาระดับบัณฑิตศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า

**รูปที่ 2.24** วิธีการเกิดปฏิกิริยาไฮโดรจีเนชันของกรดลิวูลินิกไปเป็นจีวีแอลในงานวิจัยของ K. Yan และ A. Chen [34]

นอกจากนี้ยังมีตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดอื่นๆที่น่าสนใจสำหรับกระบวนการไฮโดรจีเนชันเพื่อสังเคราะห์จีวีแอลเช่น Co ที่ได้ถูกศึกษาในงานวิจัยของ X. Long และคณะ [35] ในปี 2015 โดยในงานวิจัยชิ้นนี้ได้ทำการสังเคราะห์จีวีแอลจากกรดลิวูลินิกโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาคือโคบอลต์ที่สังเคราะห์บนอลูมิเนียมออกไซด์ ( $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ) ซึ่งตัวเร่งปฏิกิริยานี้ได้ถูกสังเคราะห์ขึ้นด้วยวิธีการตกตะกอนร่วม โดยตะกอนของสารตั้งต้นได้ถูกเผาในอากาศที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียสและหลังจากนั้นจึงถูกรีดิวซ์ในบรรยากาศ  $\text{H}_2$  ที่อุณหภูมิ 700 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 2.5 ชั่วโมง หลังจากนั้นจึงทำการเร่งปฏิกิริยาในเครื่องปฏิกรณ์แบบกะเปรียบเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดอื่นๆ จากผลการทดลองกระบวนการเร่งปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 180 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 3 ชั่วโมงภายใต้ความดัน  $\text{H}_2$  5 MPa พบว่าเมื่อเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดอื่นๆ ตัวเร่งปฏิกิริยา  $4\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$  และตัวเร่งปฏิกิริยา รูทีเนียมที่สังเคราะห์บนคาร์บอน ( $\text{Ru}/\text{C}$ ) นั้นมีประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาที่สูงโดยมีค่าการเปลี่ยนแปลงสารตั้งต้นถึง 100% และมีค่าความจำเพาะเจาะจงในการเกิดเป็นผลิตภัณฑ์จีวีแอลมากกว่า 99%

**ตารางที่ 2.5** ค่าการเปลี่ยนแปลงสารตั้งต้นและค่าความจำเพาะเจาะจงในการเกิดผลิตภัณฑ์จีวีแอลจากตัวเร่งปฏิกิริยาแต่ละชนิดในงานวิจัยของ X. Long และคณะ [35]

Entry	Catalyst	Conversion (%)	Selectivity (%)
1	$2\text{Fe}/\text{Al}_2\text{O}_3$	0.5	>99
2	$2\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$	2	>99
3	$2\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$	39	>99
4	$2\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$	43	>99
5	$1\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$	46	>99
6	$3\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$	43	>99
7	$4\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$	100	>99
8	$5\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$	93	>99
9	$4\text{Co}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	29	>99
10	$4\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CR}$	69	>99
11	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	—	—
12	Blank	—	—
13 <sup>a</sup>	$4\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$	6	>99
14 <sup>b</sup>	$\text{Ru}/\text{C}$	100	>99

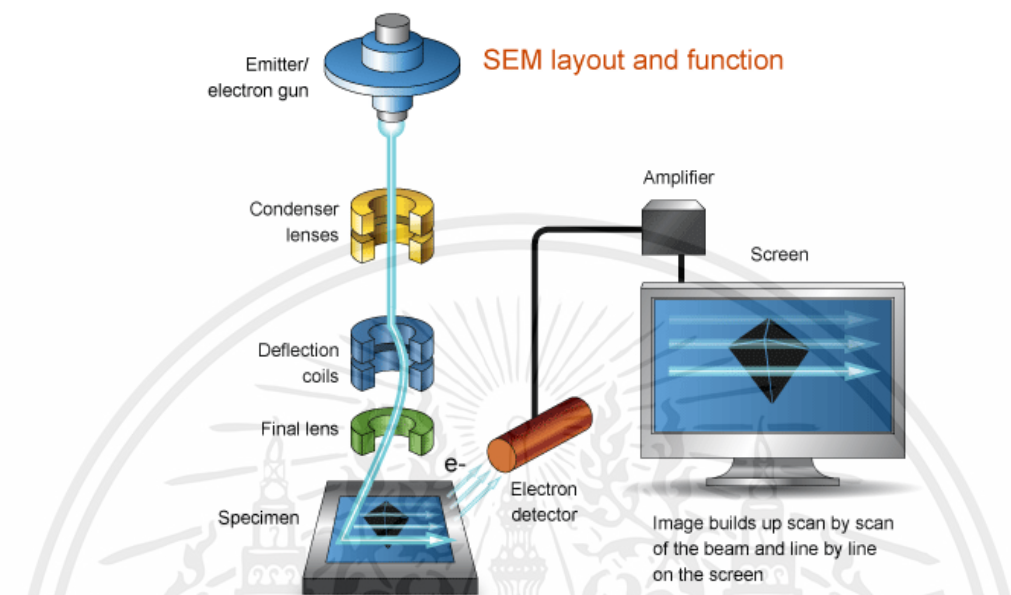
จากการทบทวนงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง จึงอาจกล่าวได้ว่า กระบวนการไฮโดรจีเนชันแบบส่งผ่านนั้นเป็นกระบวนการที่มีความเหมาะสมสำหรับการสังเคราะห์จีวีแอลจากทั้งกรดลิวูลินิกและลิวูลิเนตเอสเทอร์เนื่องจากเป็นปฏิกิริยาแบบดูดความร้อน มีความดันที่ต่ำ และมีความสามารถในการควบคุมความจำเพาะเจาะจงในการเกิดสารผลิตภัณฑ์ได้ดีกว่ากระบวนการไฮโดรจีเนชันแบบทั่วไปอีกด้วย [12] โดยสารให้อะตอมไฮโดรเจนที่มีประสิทธิภาพสูงสำหรับกระบวนการไฮโดรจีเนชันแบบส่งผ่านนี้คือ 2-โพรพานอล อย่างไรก็ตามกรดลิวูลินิกซึ่งเป็นสารตั้งต้นชนิดหนึ่งในการผลิตจีวีแอลนั้นมีข้อเสียคืออุปสรรคในการสังเคราะห์เนื่องจากมีความซับซ้อนในการแยกผลิตภัณฑ์กรดลิวูลินิกจากตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นกรดเช่นเดียวกัน ลิวูลิเนตเอสเทอร์จึงถูกเลือกแทนที่ในการศึกษาครั้งนี้โดยจาก

งานวิจัยที่เกี่ยวข้องพบว่าเมทัลลิทวูลิเนตนั้นเป็นสารตั้งต้นที่มีประสิทธิภาพในการสังเคราะห์จีวีแอล นอกจากนี้ในการศึกษาการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดต่างๆนั้นพบว่า การใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมชนิดต่างๆที่มีคอปเปอร์เป็นองค์ประกอบนั้นมีแนวโน้มของประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาที่ดี นอกจากนี้ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะเดี่ยวบางชนิดยังมีความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาเพื่อสังเคราะห์จีวีแอลด้วยกระบวนการไฮโดรจีเนชันที่ค่อนข้างดีอีกด้วย แต่อย่างไรก็ตามตัวเร่งปฏิกิริยาในงานวิจัยเหล่านี้มีข้อเสียคือใช้เวลาในการสังเคราะห์สูงและมีกระบวนการสังเคราะห์ที่ซับซ้อน และเมื่อได้ทำการศึกษาเพิ่มเติมจึงพบว่า ในงานวิจัยของ Lj. Kundakovic และคณะ [13] ที่ได้ทำการสังเคราะห์สารประกอบคอปเปอร์เซอร์โคเนียมออกไซด์ ( $\text{CuZr(Y)O}_2$ ) พบว่าคอปเปอร์นั้นมีบทบาทที่สำคัญในการช่วยลดอุณหภูมิที่ต้องใช้ในการเกิดรีดักชันของสารประกอบนั้นๆ นอกจากนี้ในงานวิจัยของ J. Ashok [14] ที่ได้ทำการสังเคราะห์ไฮโดรเจนจากมีเทน (methane) โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นนิกเกิลคอปเปอร์อลูมิเนียม ( $\text{Ni-Cu-Al}$ ) พบว่าคอปเปอร์นั้นจะส่งผลให้นิกเกิลนั้นสามารถเกิดการรีดักชันได้ง่ายขึ้นด้วยปรากฏการณ์ไฮโดรเจนสปิลโอเวอร์ (Hydrogen spillover) ซึ่งปรากฏการณ์ไฮโดรเจนสปิลโอเวอร์ในงานวิจัยดังกล่าวเกิดขึ้นโดยคอปเปอร์จะส่งผลให้เกิดการดูดซับอะตอมไฮโดรเจนบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา และหลังจากนั้นอะตอมไฮโดรเจนนั้นจึงเกิดการแพร่เข้าสู่ภายในโครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยา และต่อมาอะตอมไฮโดรเจนนั้นจะสร้างพันธะกับอะตอมออกซิเจนในโครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยาและหลุดออกไปซึ่งทำให้ในโครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยานั้นเกิดช่องว่างอันเนื่องมาจากการสูญเสียอะตอมไฮโดรเจนขึ้น (Oxygen vacancy) และจะเกิดการสร้างเฟสของโลหะที่ว่องไวต่อกระบวนการเร่งปฏิกิริยาในโครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยาขึ้นในที่สุด จากสมบัติของคอปเปอร์ดังกล่าวนี้เองในงานวิจัยนี้จึงได้ทำการศึกษาและทดลองการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีคอปเปอร์เป็นองค์ประกอบโดยทำการสังเคราะห์ที่อุณหภูมิต่ำ และใช้กระบวนการสังเคราะห์ไม่ซับซ้อน เพื่อทดลองใช้งานในการสังเคราะห์จีวีแอลจากลิทวูลิเนตเอสเทอร์ด้วยกระบวนการไฮโดรจีเนชันแบบส่งผ่านต่อไป

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## 2.8 เครื่องมือตรวจวัดลักษณะจำเพาะ

### 2.8.1 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscope: SEM)

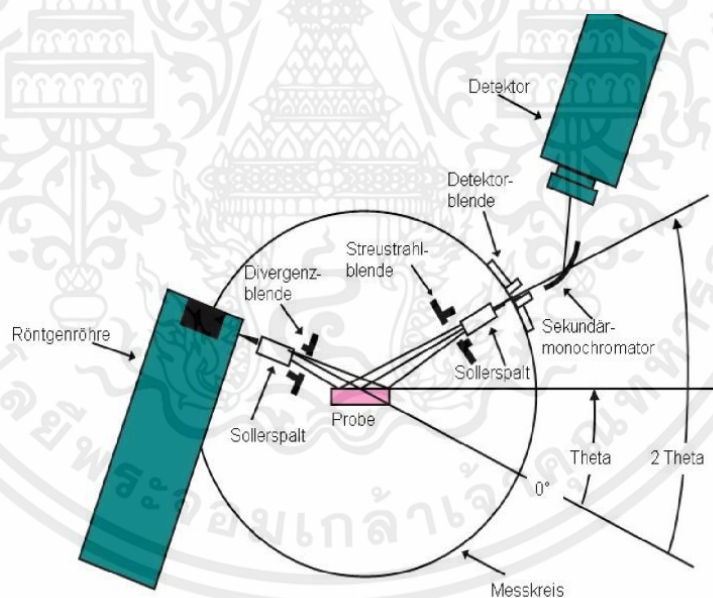


รูปที่ 2.25 หลักการทำงานของกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscope: SEM) [36]

กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด [37] เป็นเครื่องมือสำหรับตรวจวัดลักษณะพื้นผิวและสัญญาณวิทยาของวัสดุในระดับจุลภาคโดยมีหลักการทำงานคือการฉายลำอิเล็กตรอนลงไปที่พื้นผิวของวัสดุชิ้นงาน หลังจากนั้นอิเล็กตรอนที่ฉายลงไปจะทำอันตรกิริยากับพื้นผิวของวัสดุชิ้นงาน แล้ววัสดุชิ้นงานจะปลดปล่อยอิเล็กตรอนออกมา โดยอิเล็กตรอนที่ปลดปล่อยออกมาจากพื้นผิววัสดุชิ้นงานจะถูกตรวจวัดด้วยตัวรับสัญญาณ โดยลำอิเล็กตรอนที่ใช้ในการตรวจวัดเรียกว่าอิเล็กตรอนปฐมภูมิ มีต้นกำเนิดมาจากการจ่ายกระแสไฟฟ้าแรงสูงให้กับขดลวดทั้งสแตนด์ เมื่อได้รับกระแสไฟฟ้า อิเล็กตรอนปฐมภูมิจะหลุดออกจากขดลวดแล้ววิ่งเข้ากระทบบชิ้นงานที่ตรวจวัดโดยอิเล็กตรอนปฐมภูมิจะถูกควบคุมทิศทางการเคลื่อนที่ด้วยสนามแม่เหล็ก ซึ่งเป็นไปตามหลักการเลี้ยวเบนในสนามแม่เหล็กของอิเล็กตรอน เนื่องจากอิเล็กตรอนปฐมภูมิเป็นอิเล็กตรอนที่มีพลังงานสูง ทำให้อิเล็กตรอนที่ปลดปล่อยออกจากชิ้นงานมีหลายระดับพลังงาน แบ่งได้เป็น อิเล็กตรอนทุติยภูมิ (Secondary electron) เป็นอิเล็กตรอนที่หลุดออกจากแถบการนำ (Conduction band) หรือ แถบพลังงานเวเลนซ์ (Valence band) ซึ่งสามารถหลุดจากชั้นพลังงานได้ง่าย ไม่ต้องใช้พลังงานในการกระตุ้นสูง มีช่วงพลังงาน 10-50 อิเล็กตรอนโวลต์ โดยอิเล็กตรอนชนิดนี้จะใช้ในการสร้างภาพที่บริเวณพื้นผิวชิ้นงานในกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด อิเล็กตรอนอีกชนิดหนึ่งที่หลุดออกจากพื้นผิววัสดุคือ อิเล็กตรอนแบบกระเจิงกลับ (Back scattered electron) เป็นอิเล็กตรอนที่เกิดจากการที่ลำอิเล็กตรอนปฐมภูมิวิ่งเข้าชนกับพื้นผิววัสดุ โดยสูญเสียพลังงานบางส่วนให้กับอะตอมของวัสดุ แล้วเกิดการกระเจิงกลับออกมาจากวัสดุ ซึ่งอิเล็กตรอนชนิดนี้จะมีค่าพลังงานตั้งแต่พลังงานของอิเล็กตรอน

ปฏิกิริยาไปจนถึงพลังงานของอิเล็กตรอนทุติยภูมิ โดยค่าของพลังงานที่กระเจิงกลับขึ้นมานั้นจะขึ้นอยู่กับเลขมวลอะตอมของธาตุที่เป็นองค์ประกอบในวัสดุที่เป็นชิ้นงาน ด้วยสมบัตินี้ของอิเล็กตรอนแบบกระเจิงกลับจึงมีความสามารถในการสร้างภาพที่แสดงความแตกต่างของธาตุได้ในรูปแบบของความเข้มและความสว่างที่เกิดขึ้นในภาพแต่ละบริเวณ ซึ่งภาพที่ได้จะใช้ในการวิเคราะห์การกระจายตัวของธาตุที่เป็นองค์ประกอบในวัสดุชิ้นงาน สุดท้ายคือ รังสีเอกซ์ (X-ray) เป็นคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าความยาวคลื่นสั้น มีความถี่สูง เกิดจากการที่ลำอิเล็กตรอนปฐมภูมิวิ่งชนกับพื้นผิววัสดุชิ้นงาน ทำให้อิเล็กตรอนในระดับชั้นพลังงานต่างๆได้รับพลังงานกระตุ้นที่มากพอจนหลุดออกจากวงระดับพลังงาน แล้วอิเล็กตรอนที่อยู่ชั้นถัดไปวิ่งเข้ามาแทนที่ จึงเกิดการปลดปล่อยรังสีเอกซ์ออกมา สเปกตรัมของรังสีเอกซ์ที่ถูกปลดปล่อยออกมานี้สามารถนำไปใช้วิเคราะห์องค์ประกอบของธาตุได้ทั้งในเชิงปริมาณและคุณภาพ โดยค่าของพลังงานนี้จะขึ้นกับเลขอะตอมของธาตุ โดยจะมีการใช้หัววัดรังสีเอกซ์ (Energy Dispersive X-ray Spectrometer: EDS) ในการวิเคราะห์ข้อมูลประกอบกับการใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด

## 2.8.2 เครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X-Ray Diffraction: XRD)



**รูปที่ 2.26** หลักการทำงานของเครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X-Ray Diffraction: XRD) [38]

เครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ [39] เป็นเครื่องมือสำหรับการวิเคราะห์สมบัติของวัสดุ โดยอาศัยการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ โดยสามารถวิเคราะห์ลักษณะโครงสร้างผลึกและสารประกอบในวัสดุได้ด้วย โดยหลักการคือ สารที่ต่างชนิดกัน จะมีขนาดของหน่วยเซลล์และระนาบผลึกที่แตกต่างกัน ทำให้ลักษณะการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์มีความแตกต่างกัน ทำให้สามารถวิเคราะห์ความสัมพันธ์ของชนิดสารและลักษณะการเลี้ยวเบนได้ จึงสามารถบ่งบอกชนิดของสารประกอบ

ในวัสดุได้การลักษณะจำเพาะการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ที่แตกต่างกันนั่นเอง นอกจากนี้ผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ยังสามารถใช้หาปริมาณขององค์ประกอบต่างๆในวัสดุ ขนาดของอนุภาคในแต่ละหน่วยเซลล์ ความเครียด และค่าความเป็นผลึกของวัสดุ และในกรณีของการวัดฟิล์มบางนั้น ยังสามารถวิเคราะห์องค์ประกอบและความหนาของชั้นฟิล์มบางได้อีกด้วย ในการวิเคราะห์การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์นั้น จะอาศัยหลักการของ Bragg's law ดังนี้

$$2d \sin\theta = n\lambda \quad (2.4)$$

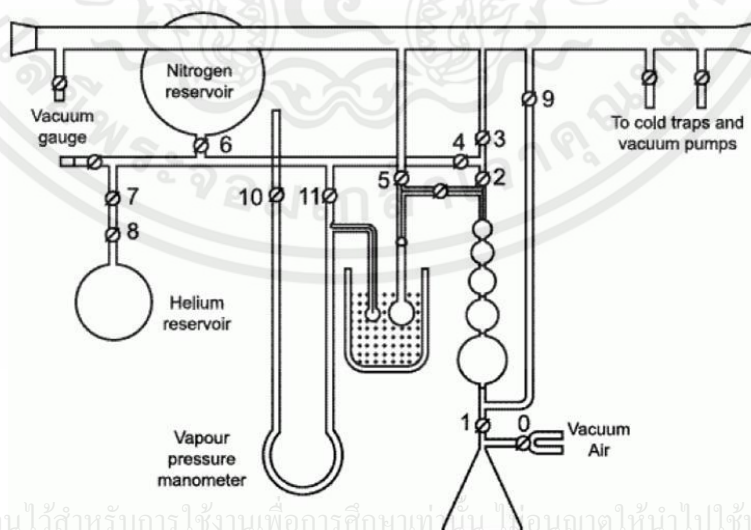
โดย  $\theta$  คือ มุมตกกระทบ

$n$  คือ เลขจำนวนเต็ม

$\lambda$  คือ ความยาวคลื่น

โดยสมการนี้เป็นสมการสำหรับใช้คำนวณหาค่าการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ที่ยิงผ่านชั้นผลึกในวัสดุหลังจากนั้นตัวรับสัญญาณจะวัดความเข้มของรังสีเอกซ์ที่เลี้ยวเบนในมุมต่างๆของการตรวจวัด ข้อจำกัดที่สำคัญของเครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์นี้ คือไม่สามารถทำการตรวจวัดองค์ประกอบของสารที่มีลักษณะเป็น ออสัณฐาน (Amorphous) ได้ เนื่องจากสารที่มีลักษณะอสัณฐานจะไม่ทำให้เกิดการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ แต่อย่างไรก็ตาม เครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์นี้ยังสามารถใช้คำนวณหาเปอร์เซ็นต์สัดส่วนของสารกลุ่มอสัณฐานในวัสดุได้ โดยเปรียบเทียบจากปริมาณของสารมาตรฐานที่ทราบค่าแน่นอน

### 2.8.3 เครื่องวิเคราะห์พื้นที่ผิวและรูพรุน (Surface area & Pore size analyzer)



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ

รูปที่ 2.27 หลักการทำงานของเครื่องวิเคราะห์พื้นที่ผิวและรูพรุน (Surface area & Pore size analyzer) [40]

เครื่องวิเคราะห์พื้นที่ผิวและรูพรุน [41] เป็นเครื่องมือสำหรับวัดปริมาณพื้นที่ผิวและรูพรุนของวัสดุโดยอาศัยหลักการดูดซับที่พื้นผิวด้วยอะตอมของไนโตรเจน โดยหลักการคือมีการดูดซับอะตอมของแก๊สไนโตรเจนทั้งที่ผิวหน้าและรูพรุนของวัสดุ โดยแก๊สไนโตรเจนที่ถูกดูดซับนั้นส่วนหนึ่งจะมีลักษณะเป็นการเคลือบพื้นผิวแบบโมเลกุลชั้นเดียวจนเต็มพื้นที่ก่อน หลังจากนั้นแก๊สไนโตรเจนที่เหลือจึงกระจายกันไปเคลือบผิวของวัสดุแบบเคลือบหลายชั้น โดยสามารถอธิบายได้ด้วยสมการของ BET (Brunauer, Emmett and Teller) ดังนี้

$$\frac{\frac{P}{P_0}}{V \left(1 - \frac{P}{P_0}\right)} = \frac{1}{V_m C} + \left(\frac{C-1}{V_m C}\right) \left(\frac{P}{P_0}\right) \quad (2.5)$$

โดย  $V$  คือ ปริมาตร (ที่อุณหภูมิและความดันมาตรฐานหรือ STP) ของแก๊สที่ถูกดูดซับ ณ

ความดัน  $P$

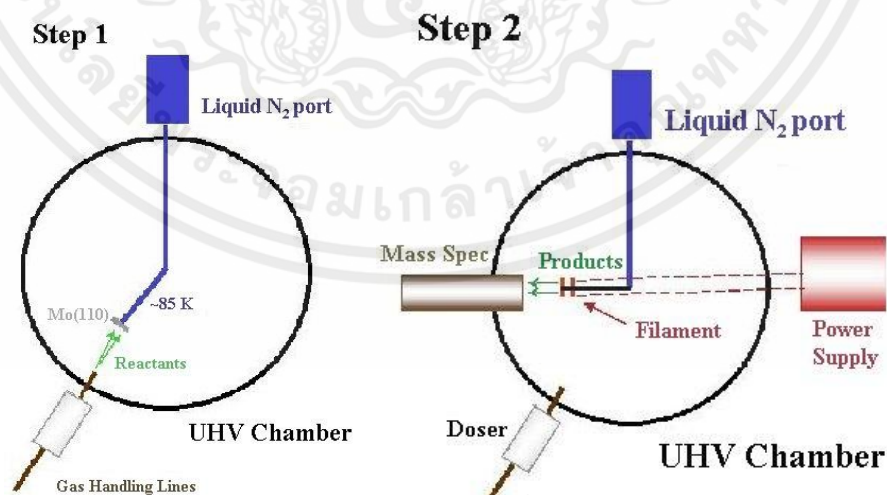
$P_0$  คือ ความดันอิ่มตัวของแก๊สไนโตรเจน

$V_m$  คือ ปริมาตรของแก๊สไนโตรเจนที่เคลือบบนพื้นผิวลักษณะโมเลกุลชั้นเดียว

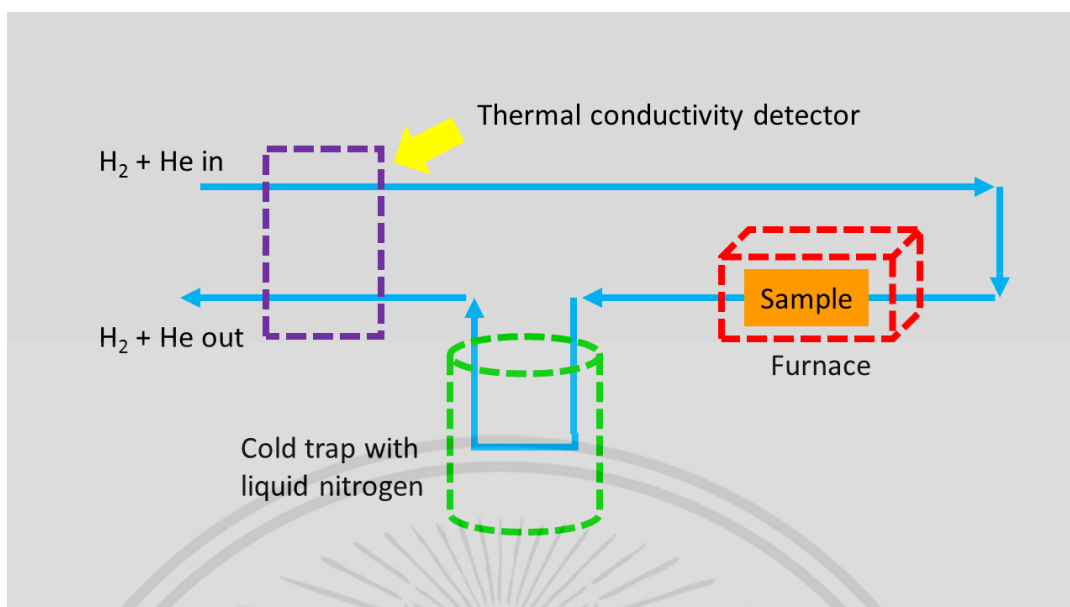
$P$  คือ ความดันของแก๊สไนโตรเจนที่ใช้ในการทดลอง

$C$  คือ ค่าคงที่พลังงานการดูดซับ

#### 2.8.4 เครื่องวิเคราะห์สมบัติทางเคมีตามการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิ (TPR/TPD Chemisorption Analyzer)



รูปที่ 2.28 หลักการทำงานของเครื่องวิเคราะห์สมบัติทางเคมีตามการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิ (Chemisorption Analyzer) ในรูปแบบของการตรวจวิเคราะห์การคายซับ (Temperature Programmed Desorption: TPD) [42]



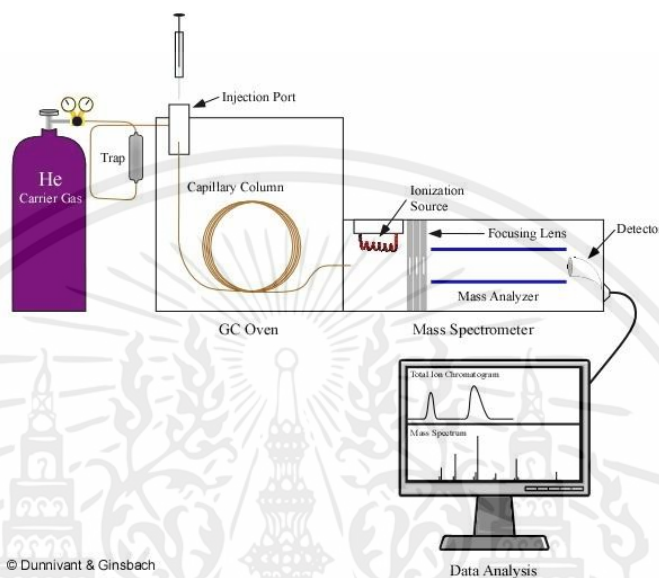
**รูปที่ 2.29** หลักการทำงานของเครื่องวิเคราะห์สมบัติทางเคมีตามการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิ (Chemisorption Analyzer) ในรูปแบบของการตรวจวิเคราะห์การรีดักชัน (Temperature Programmed Reduction: TPR)

เครื่องวิเคราะห์สมบัติทางเคมีตามการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิ [43] นั้นมีความสามารถในการตรวจวิเคราะห์ที่ได้สองรูปแบบ รูปแบบแรกคือการตรวจวิเคราะห์การคายซับ (Temperature Programmed Desorption: TPD) ซึ่งมีหลักการทำงานแบ่งเป็นสองขั้นตอน โดยขั้นตอนแรกนั้นจะเป็นการผ่านแก๊สที่ต้องการตรวจวิเคราะห์ให้กับสารตัวอย่างในปริมาณที่มากเกินไปจนสารตัวอย่างดูดซับแก๊สไว้จนอิ่มตัว หลังจากนั้นขั้นตอนที่สองจึงทำการเพิ่มอุณหภูมิจนกระทั่งสารตัวอย่างคายแก๊สที่ดูดซับเอาไว้ออกมา และจึงทำการวิเคราะห์ช่วงอุณหภูมิและปริมาณแก๊สที่ถูกคายออกมา การตรวจวิเคราะห์ในรูปแบบที่สองคือ การตรวจวิเคราะห์การรีดักชัน (Temperature Programmed Reduction: TPR) ซึ่งมีหลักการทำงานคือผ่านแก๊สที่ต้องการตรวจวิเคราะห์ให้กับสารตัวอย่างพร้อมกับทำการเพิ่มอุณหภูมิ และจึงทำการวิเคราะห์ช่วงอุณหภูมิและปริมาณแก๊สที่เกิดจากการรีดักชันของสารตัวอย่าง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## 2.9 เครื่องมือวิเคราะห์ผลการเร่งปฏิกิริยา

### 2.9.1 เครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี – แมสสเปกโตรมิเตอร์ (Gas Chromatography – Mass Spectrometer: GC-MS)



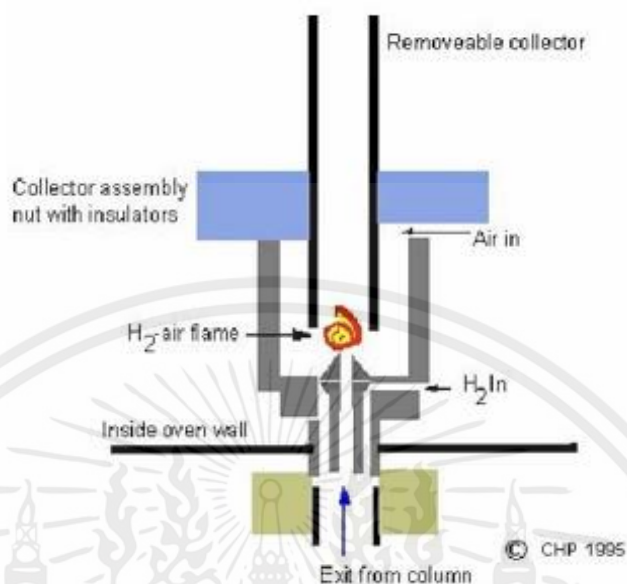
**รูปที่ 2.30** หลักการทำงานของเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี – แมสสเปกโตรมิเตอร์ (Gas Chromatography – Mass Spectrometer: GC-MS) [44]

การทำงานของเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี-แมสสเปกโตรมิเตอร์ [45] มีหลักการทำงานที่แยกเป็นสองส่วนคือ ในส่วนของแก๊สโครมาโทกราฟี (Gas Chromatography) จะใช้เทคนิคการแยกองค์ประกอบของสารผสมโดยอาศัยความแตกต่างของอัตราการเคลื่อนที่ขององค์ประกอบสารแต่ละชนิดบนเฟสคงที่ (Stationary phase) คือสารที่อยู่ภายในคอลัมน์ ซึ่งถูกพาโดยเฟสเคลื่อนที่ (Mobile phase) คือ แก๊สฮีเลียม เมื่อสารที่ต้องการวิเคราะห์ผ่านเข้าสู่เครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี สารดังกล่าวจะถูกให้ความร้อนเพื่อเปลี่ยนแปลงสถานะจากของเหลวเป็นแก๊ส และถูกพาเข้าสู่คอลัมน์โดยแก๊สฮีเลียม และจะเกิดการแยกสารผสมในคอลัมน์ โดยอาศัยการทำปฏิกิริยา (Interaction) ระหว่างสารที่อยู่ภายในคอลัมน์ (Stationary phase) และสารผสม จากนั้นโมเลกุลของสารเชิงเดี่ยวจะถูกพาเข้าสู่เครื่องแมสสเปกโตรมิเตอร์ (Mass Spectrometer) โดยเมื่อสารเชิงเดี่ยวเข้าสู่เครื่องแมสสเปกโตรมิเตอร์แล้ว โมเลกุลของสารเชิงเดี่ยวจะได้รับพลังงานจากลำแสงอิเล็กตรอนพลังงานสูงทำให้เกิดการแตกตัวในรูปประจุ เรียกว่า “ Molecular ion ,  $M^+$  หรือ  $M^+$  ” ซึ่งแต่ละโมเลกุลจะมีรูปแบบการแตกตัวเป็นลักษณะเฉพาะ เรียกว่า “Mass spectrum” โดยจะแสดงการแตกตัว (Fragmentation)

ในรูปของ mass-to-charge ratio ( $m/z$ )

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนลิขสิทธิ์ไว้เพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## 2.9.2 เครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี – เฟลมไอออไนเซชันดีเทคเตอร์ (Gas Chromatography – Flame Ionization Detector: GC-FID)



**รูปที่ 2.31** หลักการทำงานของเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี – เฟลมไอออไนเซชันดีเทคเตอร์ (Gas Chromatography – Flame Ionization Detector: GC-FID) [46]

หลักการทำงานของเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี-เฟลมไอออไนเซชันดีเทคเตอร์ [46] นั้นจะคล้ายคลึงกับหลักการทำงานของเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี-แมสสเปกโตรมิเตอร์ แต่จะแตกต่างกันตรงที่เครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี-เฟลมไอออไนเซชันดีเทคเตอร์นั้นจะใช้เปลวไฟที่เกิดจากการเผาไหม้ระหว่างไฮโดรเจนและอากาศในการทำให้สารแตกตัวเป็นไอออน และถูกสนามไฟฟ้าดึงเข้าสู่ Collector และเกิดเป็นสัญญาณไฟฟ้า อย่างไรก็ตามเฟลมไอออไนเซชันดีเทคเตอร์นั้นไม่สามารถตรวจวัดแก๊สที่ไม่ลุกติดไฟ หรือแก๊สที่ลุกติดไฟแต่ไม่กลายเป็นไอออนได้

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## บทที่ 3

### วิธีดำเนินงานวิจัย

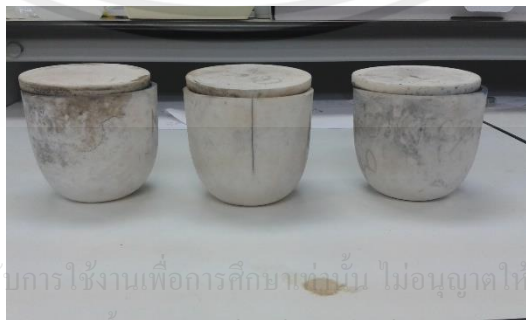
#### 3.1 การสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์



**รูปที่ 3.1** สารตั้งต้นสำหรับการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาประกอบด้วย คอปเปอร์ไนเตรทจากบริษัท Ajax Finechem นิกเกิลไนเตรทจากบริษัท Ajax Finechem ไอออนไนเตรทจากบริษัท Ajax Finechem โครเมียมไนเตรทจากบริษัท HIMEDIA และ โคบอลต์ไนเตรทจากบริษัท QRëC



**รูปที่ 3.2** สารวัสดุรองรับสำหรับการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาประกอบด้วย อลูมิเนียมออกไซด์จากบริษัท SIGMA-ALDRICH ซิลิกอนไดออกไซด์จากบริษัท SIGMA-ALDRICH และ แมกนีเซียมออกไซด์จากบริษัท Ajax Finechem



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

**รูปที่ 3.3** ถ้วยเซรามิก (Ceramic Crucible) สำหรับผสมสารตั้งต้นในการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา



**รูปที่ 3.4** เตาเผาความร้อนสูง (Muffle Furnace) ยี่ห้อ Nabertherm สำหรับกระบวนการเผาตัวเร่งปฏิกิริยา



**รูปที่ 3.5** ตัวอย่างสารตัวเร่งปฏิกิริยาที่ทำการสังเคราะห์และบดเป็นผงเสร็จเรียบร้อยแล้ว

### 3.1.1 การสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์เพื่อศึกษาอิทธิพลของชนิดตัวเร่งปฏิกิริยา

- 3.1.1.1 ผสมคอปเปอร์ไนเตรทกับสารโลหะไนเตรทตัวอื่นๆ ได้แก่ นิกเกิลไนเตรท โคบอลต์ไนเตรท โครเมียมไนเตรท และไอออนไนเตรท ในอัตราส่วน 1:1
- 3.1.1.2 ผสมน้ำไร้ประจุ (DI water) และคนให้ละลายเป็นเนื้อเดียวกัน
- 3.1.1.3 นำไปเผาที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 5 ชั่วโมง
- 3.1.1.4 รอจนอุณหภูมิลดถึงอุณหภูมิห้อง นำไปบดให้เป็นผงละเอียด และเก็บรักษาในตู้ดูดความชื้น
- 3.1.1.5 นำตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ได้ไปวิเคราะห์ลักษณะจำเพาะและทดสอบการเร่งปฏิกิริยา

### 3.1.2 การสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์เพื่อศึกษาอิทธิพลของอุณหภูมิที่ใช้ในการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา

- 3.1.2.1 ผสมคอปเปอร์ไนเตรทกับสารโลหะไนเตรทที่มีประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาสูงที่สุดจากการทดสอบการเร่งปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาในข้อ 3.1.1 ในอัตราส่วน 1:1
- 3.1.2.2 ผสมน้ำไร้ประจุ (DI water) และคนให้ละลายเป็นเนื้อเดียวกัน
- 3.1.2.3 นำไปเผาที่อุณหภูมิ 800, 700, 600, และ 500 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 5 ชั่วโมง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับใช้ภายในห้องปฏิบัติการเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดลอกสิ่งนี้ไปใช้โดยไม่ได้รับอนุญาตจากเจ้าของเอกสารนี้ทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

- 3.1.2.4 รोजनอุณหภูมิถึงอุณหภูมิห้อง นำไปบดให้เป็นผงละเอียด และเก็บรักษาในตู้ดูดความชื้น
- 3.1.2.5 นำตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ได้ไปวิเคราะห์ลักษณะจำเพาะและทดสอบการเร่งปฏิกิริยา

### 3.1.3 การสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์เพื่อศึกษาอิทธิพลของอัตราส่วนสารตั้งต้นที่ใช้ในการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา

- 3.1.3.1 ผสมคอปเปอร์ไนเตรทกับสารโลหะไนเตรทที่มีประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาสูงที่สุดจากการทดสอบการเร่งปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาในข้อ 3.1.1 ในอัตราส่วน 1:8, 1:4, 1:2, 1:1, 2:1, 4:1, และ 8:1
- 3.1.3.2 ผสมน้ำไร้ประจุ (DI water) และคนให้ละลายเป็นเนื้อเดียวกัน
- 3.1.3.3 นำไปเผาที่อุณหภูมิที่ส่งผลให้ตัวเร่งปฏิกิริยามีประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาสูงที่สุดจากการทดสอบการเร่งปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาในข้อ 3.1.2 เป็นเวลา 5 ชั่วโมง
- 3.1.3.4 รोजनอุณหภูมิถึงอุณหภูมิห้อง นำไปบดให้เป็นผงละเอียด และเก็บรักษาในตู้ดูดความชื้น
- 3.1.3.5 นำตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ได้ไปวิเคราะห์ลักษณะจำเพาะและทดสอบการเร่งปฏิกิริยา

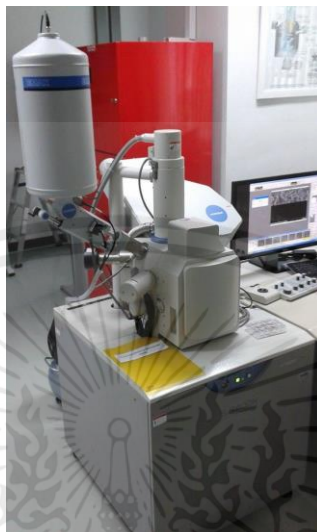
### 3.1.4 การสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์เพื่อศึกษาอิทธิพลของวัสดุรองรับ

- 3.1.4.1 ผสมคอปเปอร์ไนเตรทกับสารโลหะไนเตรทที่มีประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาสูงที่สุดจากการทดสอบการเร่งปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาในข้อ 3.1.1 ในอัตราส่วนที่ส่งผลให้ตัวเร่งปฏิกิริยามีประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาสูงที่สุดจากการทดสอบการเร่งปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาในข้อ 3.1.3
- 3.1.4.2 ผสมวัสดุรองรับ 3 ชนิดที่มีค่าความเป็นกรด-เบสต่างกัน ได้แก่ อลูมิเนียมออกไซด์ ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), ซิลิกอนไดออกไซด์ ( $\text{SiO}_2$ ), และ แมกนีเซียมออกไซด์ ( $\text{MgO}$ )
- 3.1.4.3 ผสมน้ำไร้ประจุ (DI water) และคนให้ละลายเป็นเนื้อเดียวกัน
- 3.1.4.4 นำไปเผาที่อุณหภูมิที่ส่งผลให้ตัวเร่งปฏิกิริยามีประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาสูงที่สุดจากการทดสอบการเร่งปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาในข้อ 3.1.2 เป็นเวลา 5 ชั่วโมง
- 3.1.4.5 รोजनอุณหภูมิถึงอุณหภูมิห้อง นำไปบดให้เป็นผงละเอียด และเก็บรักษาในตู้ดูดความชื้น
- 3.1.4.6 นำตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ได้ไปวิเคราะห์ลักษณะจำเพาะและทดสอบการเร่งปฏิกิริยา

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้าม

### 3.2 การตรวจวัดและวิเคราะห์ลักษณะจำเพาะ

#### 3.2.1 การตรวจวัดและวิเคราะห์ลักษณะสัณฐานวิทยาด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscope: SEM)



**รูปที่ 3.6** กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscope: SEM) รุ่น Hitachi S3400N



**รูปที่ 3.7** แผ่นรองตัวอย่างสำหรับการตรวจวัดด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscope: SEM) รุ่น Hitachi S3400N ซึ่งทำการติดเทปกาวคาร์บอนและเตรียมตัวอย่างสารสำหรับตรวจวัดเรียบร้อยแล้ว

เอกสารนี้เป็นเอกสารสงวนลิขสิทธิ์ของโรงเรียนเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปเผยแพร่โดยไม่ได้รับอนุญาต  
 การตรวจวัดสัณฐานวิทยาของสารตัวอย่างด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscope: SEM) รุ่น Hitachi S3400N มีขั้นตอนในการเตรียมตัวอย่างและตรวจวัดดังนี้

- 3.2.1.1 ติดเทปกาวคาร์บอนลงบนแผ่นรองตัวอย่าง และเกลี่ยสารตัวอย่างที่ต้องการตรวจวัดลงบนพื้นผิวของเทปกาวคาร์บอนบางๆให้ทั่ว
  - 3.2.1.2 ในกรณีที่สารที่ต้องการตรวจวัดมีค่าการนำไฟฟ้าต่ำ ต้องทำการเคลือบอนุภาคทองคำลงบนพื้นผิวของสารตัวอย่างนั้นก่อน
  - 3.2.1.3 นำแผ่นรองตัวอย่างที่มีสารตัวอย่างที่ต้องการตรวจวัดสวมลงบนฐานรอง หลังจากนั้นจึงทำการสวมแผ่นรองตัวอย่างพร้อมฐานรองลงบนแท่นยึดในตัวเครื่อง SEM และปิดฝาตัวเครื่อง หลังจากนั้นระบบจะทำการดูดอากาศออกจากตัวเครื่อง SEM เพื่อให้ภายในตัวเครื่องเป็นภาวะสุญญากาศ
  - 3.2.1.4 ทำการปรับเลนส์ไปยังตำแหน่งที่ต้องการตรวจวัด และปรับค่าต่างๆเช่น กำลังขยาย ค่าความสว่าง และถ่ายภาพตามที่ต้องการ
  - 3.2.1.5 เมื่อทำการตรวจวัดเสร็จเรียบร้อยแล้ว ให้ทำการปรับเลนส์ไปยังตำแหน่งตั้งต้นของเครื่อง และทำการเปิดสวิทช์สำหรับสูบอากาศเข้าภายในตัวเครื่อง
  - 3.2.1.6 รอจนระบบภายในตัวเครื่องไม่เป็นภาวะสุญญากาศ จึงทำการเปิดฝาทัวเครื่องและนำแผ่นรองตัวอย่างพร้อมฐานรองออกจากแท่นยึดในตัวเครื่อง และทำความสะอาดแผ่นรองตัวอย่างพร้อมฐานรองและเก็บรักษาให้เรียบร้อย
- 3.2.2 การตรวจวัดและวิเคราะห์โครงสร้างผลึกและองค์ประกอบของสารด้วยเครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X-Ray Diffraction: XRD)



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้ในห้องปฏิบัติการเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ **รูปที่ 3.8** เครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X-Ray Diffraction: XRD) รุ่น BRUKER D8 ADVANCE



**รูปที่ 3.9** แผ่นรองตัวอย่างสำหรับการตรวจวัดด้วยเครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X-Ray Diffraction: XRD) รุ่น BRUKER D8 ADVANCE ซึ่งทำการเตรียมตัวอย่างสารสำหรับตรวจวัดเรียบร้อยแล้ว

การตรวจวัดโครงสร้างผลึกและองค์ประกอบของสารตัวอย่างด้วยเครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X-Ray Diffraction: XRD) รุ่น BRUKER D8 ADVANCE มีขั้นตอนในการเตรียมตัวอย่างและตรวจวัดดังนี้

- 3.2.2.1 เทสารตัวอย่างที่ต้องการตรวจวัดลงบนแผ่นรองตัวอย่าง และปาดผิวหน้าให้เรียบ
- 3.2.2.2 นำแผ่นรองตัวอย่างที่มีสารตัวอย่างที่ต้องการตรวจวัดใส่ลงบนฐานรองรับในตัวเครื่อง XRD ทำการปรับตำแหน่งของแผ่นรองตัวอย่างพร้อมกับฐานรองรับในตัวเครื่องขึ้นด้านบนให้ลึกลง หลังจากนั้นก็ทำการปิดฝาเครื่อง
- 3.2.2.3 ทำการปรับค่าต่างๆเช่น ช่วง  $2\theta$  ที่ต้องการตรวจวัด เวลาและความละเอียดที่ใช้ในการตรวจวัด ตามที่ต้องการ
- 3.2.2.4 เมื่อเริ่มทำการตรวจวัด ไฟสัญญาณเตือนที่ตัวเครื่องจะสว่าง ระหว่างนั้นห้ามทำการเปิดฝาเครื่องโดยเด็ดขาด
- 3.2.2.5 เมื่อทำการตรวจวัดเสร็จเรียบร้อยแล้ว ไฟสัญญาณเตือนที่ตัวเครื่องจะดับ จึงสามารถทำการเปิดฝาเครื่องได้
- 3.2.2.6 เปิดฝาเครื่อง ค่อยๆปลดล๊อคเพื่อเลื่อนฐานรองรับในตัวเครื่องลงพร้อมกับนำแผ่นรองตัวอย่างออก หลังจากนั้นจึงทำความสะอาดแผ่นรองตัวอย่างและเก็บรักษาให้เรียบร้อย

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

### 3.2.3 การตรวจวัดและวิเคราะห์พื้นที่ผิวสัมผัสด้วยเครื่องวิเคราะห์พื้นที่ผิวและรูพรุน (Surface area & Pore size analyzer)



รูปที่ 3.10 เครื่องวิเคราะห์พื้นที่ผิวและรูพรุน (Surface area & Pore size analyzer) รุ่น NOVA 2000e



รูปที่ 3.11 กระจาเปาะตรวจวัดสำหรับการตรวจวัดด้วยเครื่องวิเคราะห์พื้นที่ผิวและรูพรุน (Surface area & Pore size analyzer) รุ่น NOVA 2000e ซึ่งเตรียมตัวอย่างสารสำหรับตรวจวัดและปิดฝากระจาเปาะด้วยแท่งแก้วเรียบร้อยแล้ว

การตรวจวัดพื้นที่ผิวสัมผัสของสารตัวอย่างด้วยเครื่องวิเคราะห์พื้นที่ผิวและรูพรุน (Surface area & Pore size analyzer) รุ่น NOVA 2000e มีขั้นตอนในการเตรียมตัวอย่างและตรวจวัดดังนี้

3.2.3.1 ชั่งน้ำหนักสารตัวอย่างที่ต้องการตรวจวัดและใส่สารตัวอย่างนั้นลงในกระจาเปาะบรรจุสารตรวจวัด และปิดฝากระจาเปาะบรรจุสารตรวจวัดด้วยแท่งแก้ว

- 3.2.3.2 สวมกระเปาะบรรจุสารตรวจวัดที่ใส่สารตัวอย่างที่ต้องการตรวจวัดเรียบร้อยแล้วที่ช่องรองรับในส่วนปรับสภาพสารตัวอย่างที่ด้านซ้ายของตัวเครื่อง สวมถุงให้ความร้อน (Heating jacket) เข้าที่ด้านล่างของกระเปาะบรรจุสารตรวจวัดและยึดให้แน่นด้วยแท่งยึดโลหะรูปตัว U
- 3.2.3.3 ทำการปรับสภาพสารตัวอย่างในภาวะสุญญากาศ โดยตั้งค่าอุณหภูมิและเวลาที่ใช้ในการปรับสภาพสารตัวอย่างตามที่ต้องการ
- 3.2.3.4 เมื่อทำการปรับสภาพสารตัวอย่างเสร็จเรียบร้อยแล้ว จึงทำการถอดกระเปาะบรรจุสารตัวอย่างจากช่องรองรับในส่วนปรับสภาพสารตัวอย่างที่ด้านซ้ายของตัวเครื่อง และนำมาสวมที่ช่องรองรับในส่วนตรวจวัดสารตัวอย่างที่ด้านขวาของตัวเครื่อง และปิดช่องรองรับในส่วนปรับสภาพสารตัวอย่างที่ด้านซ้ายของตัวเครื่องด้วยแท่งปิดโลหะให้สนิท
- 3.2.3.5 เติมไนโตรเจนเหลวในกระบอกสำหรับบรรจุไนโตรเจนเหลวที่ส่วนตรวจวัดสารตัวอย่างที่ด้านขวาของตัวเครื่องให้เต็ม และทำการตรวจวัดสารตัวอย่างได้
- 3.2.3.6 หลังทำการตรวจวัดเสร็จเรียบร้อยแล้ว จึงทำการถอดกระเปาะบรรจุสารตัวอย่างจากช่องรองรับในส่วนตรวจวัดสารตัวอย่างที่ด้านขวาของตัวเครื่อง นำกระเปาะบรรจุสารตรวจวัดไปชั่งน้ำหนักและบันทึกค่าน้ำหนักที่แท้จริงของสารตัวอย่างที่ต้องการตรวจวัด โดยหักลบกับน้ำหนักของกระเปาะเปล่าๆ เพื่อใช้ในการวิเคราะห์ข้อมูลต่อไป
- 3.2.3.7 ทำความสะอาดกระเปาะบรรจุสารตัวอย่างและเก็บรักษาให้เรียบร้อย

### 3.2.4 การตรวจวัดและวิเคราะห์สมบัติการรีดักชันตามอุณหภูมิที่โปรแกรม ( $H_2$ -TPR) ด้วยเครื่องวิเคราะห์สมบัติทางเคมีตามการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิ (TPR/TPD Chemisorption Analyzer)



รูปที่ 3.12 เครื่องวิเคราะห์สมบัติทางเคมีตามการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิ (TPR/TPD Chemisorption Analyzer) รุ่น Quantachrome INSTRUMENTS ChemBET Pulsar



**รูปที่ 3.13** กระจกเปาะตรวจวัดสำหรับการตรวจวัดด้วยเครื่องวิเคราะห์สมบัติทางเคมีตามการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิ (TPR/TPD Chemisorption Analyzer) รุ่น Quantachrome INSTRUMENTS ChemBET Pulsar ซึ่งเตรียมตัวอย่างสารสำหรับตรวจวัดและปิดช่องว่างของกระจกเปาะด้านที่ต้องการใส่อุปกรณ์ตรวจวัดอุณหภูมิด้วยใยแก้วเรียบร้อยแล้ว

การตรวจวัดสมบัติการรีดักชันตามอุณหภูมิที่โปรแกรม ( $H_2$ -TPR) ด้วยเครื่องวิเคราะห์สมบัติทางเคมีตามการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิ (TPR/TPD Chemisorption Analyzer) รุ่น Quantachrome INSTRUMENTS ChemBET Pulsar มีขั้นตอนในการเตรียมตัวอย่างและตรวจวัดดังนี้

- 3.1.1.1 ชั่งน้ำหนักสารตัวอย่างที่ต้องการตรวจวัดและใส่สารตัวอย่างนั้นลงในกระจกเปาะบรรจุสารตรวจวัด และปิดช่องว่างด้านหนึ่งของกระจกเปาะบรรจุสารตรวจวัดด้วยใยแก้ว (Quartz wool)
- 3.1.1.2 สวมกระจกเปาะบรรจุสารตรวจวัดที่ใส่สารตัวอย่างที่ต้องการตรวจวัดเรียบร้อยแล้วเข้ากับฐานรองรับซึ่งมีอุปกรณ์ตรวจวัดอุณหภูมิอยู่ด้วยด้านหนึ่ง โดยสวมกระจกเปาะบรรจุสารตรวจวัดด้านที่ปิดช่องว่างด้วยใยแก้วเข้ากับฐานรองรับด้านที่มีอุปกรณ์ตรวจวัดอุณหภูมิ
- 3.1.1.3 สวมฐานรองรับพร้อมกระจกเปาะบรรจุสารตรวจวัดเข้ากับแท่นยึดที่ตัวเครื่อง และดันให้ลงล็อก โดยที่ด้านล่างของกระจกเปาะบรรจุสารตรวจวัดจะอยู่ภายในเตาให้ความร้อน
- 3.1.1.4 ใส่ น้ำแข็งสำหรับควบคุมอุณหภูมิในกระบอกใส่น้ำแข็งที่ด้านขวาของตัวเครื่องให้เต็ม
- 3.1.1.5 แก๊สที่ใช้ในการตรวจวัดคือแก๊สไฮโดรเจน 5% ในอาร์กอน 95% (5% $H_2$ /95%Ar) และแก๊สฮีเลียม (He)
- 3.1.1.6 ทำการตรวจสอบอัตราการไหลของแก๊สทั้งสองให้อยู่ในสภาพปกติ
- 3.1.1.7 ทำการปรับค่าต่างๆ เช่น อัตราการเพิ่มอุณหภูมิ อัตราการไหลของแก๊ส ค่าสัญญาณ ตามที่ต้องการ และทำการตรวจวัด

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับใช้ภายในห้องปฏิบัติการเท่านั้น ไม่ควรนำออกไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดลอกสิ่งนี้ไปเผยแพร่โดยไม่ได้รับอนุญาต

- 3.1.1.8 เมื่อทำการตรวจวัดเสร็จเรียบร้อยแล้ว จึงทำการปิดแก๊ส และถอดฐานรองรับพร้อมกระเปาะบรรจุสารตรวจวัดออกจากแท่นยึดที่ตัวเครื่อง หลังจากนั้นทำการถอดกระเปาะบรรจุสารตรวจวัดออกจากฐานรองรับ
- 3.1.1.9 ทำความสะอาดกระเปาะบรรจุสารตัวอย่างและเก็บรักษาให้เรียบร้อย

### 3.3 การทดสอบกระบวนการเร่งปฏิกิริยา

การทดสอบการเร่งปฏิกิริยามีขั้นตอนในการเตรียมระบบและทำการทดสอบดังนี้

- 3.3.1 ใส่สารตั้งต้น ตัวเร่งปฏิกิริยาและสารให้อะตอมไฮโดรเจนลงในกระบอกเทฟลอน
- 3.3.2 ใส่แท่งคนแม่เหล็ก (Magnetic bar) ลงในกระบอกเทฟลอนและทำการปั่นกวนให้สารตั้งต้นและตัวเร่งปฏิกิริยากระจายตัวอย่างทั่วถึงในสารให้อะตอมไฮโดรเจน
- 3.3.3 ทำการเก็บตัวอย่างสารเพื่อตรวจวัดและวิเคราะห์ในขั้นตอนแรกก่อนการเร่งปฏิกิริยา
- 3.3.4 บรรจุกระบอกเทฟลอนลงในเครื่องปฏิกรณ์แบบกะและปิดฝาเครื่องปฏิกรณ์ให้เรียบร้อย
- 3.3.5 เริ่มกระบวนการเร่งปฏิกิริยา โดยใช้ฐานเตาให้ความร้อน (Hot plate) ในการให้ความร้อนและการปั่นกวน และใช้เครื่องควบคุมการให้ความร้อน (Temperature controller) ในการช่วยให้ความร้อนด้วยโดยการให้ความร้อนผ่านเข็มขัดให้ความร้อน (Heating jacket)
- 3.3.6 ทำการเร่งปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 200 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 3 ชั่วโมง
- 3.3.7 เมื่อทำการทดสอบการเร่งปฏิกิริยาเสร็จแล้ว จึงทำการหยุดการเร่งปฏิกิริยาอย่างฉับพลัน (Quench) ในถังใส่น้ำแข็ง
- 3.3.8 รวณอุณหภูมิลดลงจนคงที่ และทำการเก็บตัวอย่างสารเพื่อตรวจวัดและวิเคราะห์ในขั้นสุดท้ายหลังการเร่งปฏิกิริยา

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 3.14 ครอบกึ่งเฟลลอนสำหรับบรรจุสารสำหรับทำปฏิกิริยาในกระบวนการเร่งปฏิกิริยา



รูปที่ 3.15 เครื่องปฏิกรณ์แบบกะสำหรับกระบวนการเร่งปฏิกิริยา

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



**รูปที่ 3.16** การใช้เครื่องปฏิกรณ์ในกระบวนการเร่งปฏิกิริยา โดยใช้ฐานเตาให้ความร้อน (Hot plate) ในการให้ความร้อนและการปั่นกวน และใช้เครื่องควบคุมการให้ความร้อน (Temperature controller) ในการช่วยให้ความร้อนด้วยโดยการให้ความร้อนผ่านเข็มขัดให้ความร้อน (Heating jacket)

### 3.4 การวิเคราะห์ผลการเร่งปฏิกิริยา

3.4.1 การตรวจวัดและวิเคราะห์ผลการเร่งปฏิกิริยาในเชิงคุณภาพด้วยเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี-แมสสเปคโตรมิเตอร์ (Gas Chromatography – Mass Spectrometer: GC-MS)



**รูปที่ 3.17** เครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี – แมสสเปคโตรมิเตอร์ (Gas Chromatography – Mass Spectrometer: GC-MS) รุ่น SHIMADZU GCMS-QP 2010 Ultra

การตรวจวัดผลการเร่งปฏิกิริยาในเชิงคุณภาพด้วยเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี – แมสสเปคโตรมิเตอร์ (Gas Chromatography – Mass Spectrometer, GC-MS) รุ่น SHIMADZU GCMS-QP 2010 Ultra มีขั้นตอนในการเตรียมตัวอย่างและตรวจวัดดังนี้

- 3.4.1.1 ผสมสารตัวอย่างที่ต้องการตรวจวัดกับเอทานอลในขวดสำหรับตรวจวัด
- 3.4.1.2 ทำการใส่ขวดสำหรับตรวจวัดที่เตรียมตัวอย่างสารที่ต้องการตรวจวัดเรียบร้อยแล้วลงในฐานรองรับบนเครื่อง GC-MS
- 3.4.1.3 ทำการตั้งค่าสำหรับการตรวจวัดเช่น วิธีการตรวจวัด (Method) ตำแหน่งจัดเก็บข้อมูล ตามที่ต้องการ
- 3.4.1.4 คอลัมน์ (Column) ที่ใช้ในการตรวจวัดสารตัวอย่างสำหรับการศึกษานี้คือ DB-WAX
- 3.4.1.5 เมื่อทำการตรวจวัดเสร็จเรียบร้อยแล้ว จึงทำการเก็บรักษาขวดสำหรับตรวจวัดที่มีสารที่ต้องการตรวจวัดไว้ในตู้เย็น หรือทำความสะอาดและเก็บรักษาให้เรียบร้อยตามความเหมาะสม

### 3.4.2 การตรวจวัดและวิเคราะห์ผลการเร่งปฏิกิริยาในเชิงปริมาณด้วยเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี-เฟลมไอออไนเซชันดีเทคเตอร์ (Gas Chromatography – Flame Ionization Detector: GC-FID)



**รูปที่ 3.18** เครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี – เฟลมไอออไนเซชันดีเทคเตอร์ (Gas Chromatography – Flame Ionization Detector: GC-FID) รุ่น SHIMADZU GC-2010 Plus

การตรวจวัดผลการเร่งปฏิกิริยาในเชิงปริมาณด้วยเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี – เฟลมไอออไนเซชันดีเทคเตอร์ (Gas Chromatography – Flame Ionization Detector: GC-FID) รุ่น SHIMADZU GC-2010 Plus มีขั้นตอนในการเตรียมตัวอย่างและตรวจวัดดังนี้

- 3.4.2.1 ผสมสารตัวอย่างที่ต้องการตรวจวัดกับเอทานอลในขวดสำหรับตรวจวัด
- 3.4.2.2 ทำการใส่ขวดสำหรับตรวจวัดที่เตรียมตัวอย่างสารที่ต้องการตรวจวัดเรียบร้อยแล้วลงในฐานรองรับบนเครื่อง GC-MS

- 3.4.2.3 ทำการตั้งค่าสำหรับการตรวจวัดเช่น วิธีการตรวจวัด (Method) ตำแหน่งจัดเก็บข้อมูล ตามที่ต้องการ
- 3.4.2.4 คอลัมน์ (Column) ที่ใช้ในการตรวจวัดสารตัวอย่างสำหรับการศึกษานี้คือ DB-WAX
- 3.4.2.5 เมื่อทำการตรวจวัดเสร็จเรียบร้อยแล้ว จึงทำการเก็บรักษาขวดสำหรับตรวจวัดที่มีสารที่ต้องการตรวจวัดไว้ในตู้เย็น หรือทำความสะอาดและเก็บรักษาให้เรียบร้อยตามความเหมาะสม



**รูปที่ 3.19** ขวดตรวจวัดสำหรับการวิเคราะห์ด้วยเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟีทั้งสองรูปแบบที่เตรียมตัวอย่างสำหรับตรวจวัดเรียบร้อยแล้ว

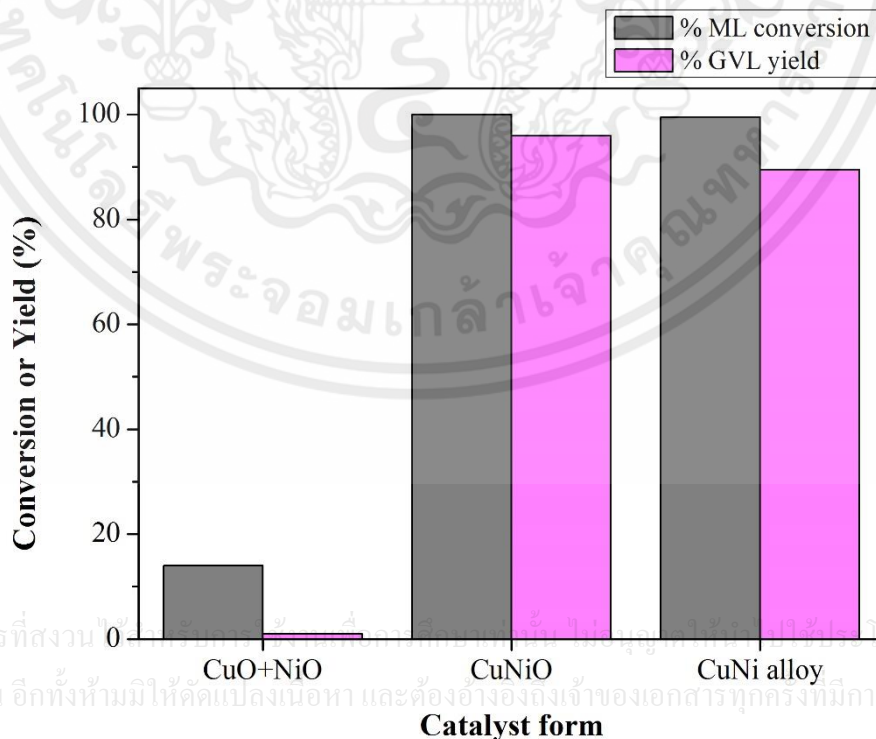
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## บทที่ 4

### ผลการทดลองและอภิปรายผล

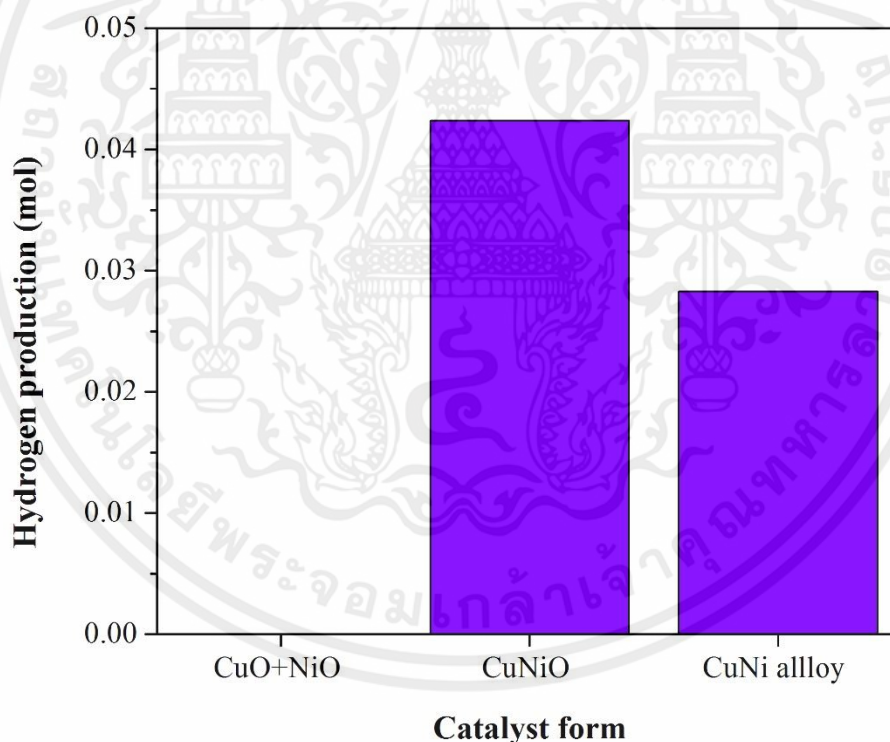
#### 4.1 อิทธิพลของการสร้างพันธะของตัวเร่งปฏิกิริยา

ในการทดลองขั้นต้นได้ศึกษาอิทธิพลการสร้างพันธะของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ส่งผลต่อความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาเพื่อสังเคราะห์จีวีแอลจากเมทิลลิวูลิเน็ต ด้วยปฏิกิริยาไฮโดรจีเนชันแบบส่งผ่าน โดยได้ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาในกลุ่มคอปเปอร์ออกไซด์และนิกเกิลออกไซด์ในการทดลองขั้นต้นนี้ เนื่องจากในการทบทวนวรรณกรรมพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาในกลุ่มนี้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีความสามารถในการกระบวนการไฮโดรจีเนชัน ซึ่งตัวเร่งปฏิกิริยาจะถูกใช้ในรูปแบบที่แตกต่างกันคือ คอปเปอร์ออกไซด์ที่สังเคราะห์จากคอปเปอร์ไนเตรทผสมกับนิกเกิลออกไซด์ที่สังเคราะห์จากนิกเกิลไนเตรทด้วยกระบวนการบดผสมแบบเชิงกล และคอปเปอร์นิกเกิลออกไซด์ที่สังเคราะห์จากการเผาคอปเปอร์ไนเตรทและนิกเกิลไนเตรทร่วมกัน นอกจากนี้ยังมีการทดสอบการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์นิกเกิลออกไซด์ที่ได้ทำการรีดักชันให้อยู่ในรูปของคอปเปอร์นิกเกิลอัลลอยเพื่อเปรียบเทียบกับ ซึ่งตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งหมดนั้นจะถูกสังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 5 ชั่วโมง และในส่วนของตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์นิกเกิลอัลลอยนั้นจะเป็นการนำคอปเปอร์นิกเกิลออกไซด์ที่ได้จากการสังเคราะห์ด้วยวิธีข้างต้นไปผ่านการรีดักชันในบรรยากาศไฮโดรเจนที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 3 ชั่วโมง กระบวนการเร่งปฏิกิริยานั้นจะดำเนินไปในเครื่องปฏิกรณ์แบบกะที่อุณหภูมิ 200 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 3 ชั่วโมงโดยใช้เมทิลลิวูลิเน็ต (ML) เป็นสารตั้งต้นและใช้สารให้อะตอมไฮโดรเจนเป็น 2-โพรพานอล (2-Propanol)



รูปที่ 4.1 ความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์นิกเกิลในลักษณะต่างๆ

ผลการเร่งปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาในลักษณะต่างๆซึ่งแสดงดังรูปที่ 4.1 พบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ถูกสังเคราะห์โดยการเผาคอปเปอร์ไนเตรทและนิกเกิลไนเตรทร่วมกันเกิดเป็นคอปเปอร์นิกเกิลออกไซด์ และตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์นิกเกิลอัลลอยนั้นมีความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาเพื่อสังเคราะห์จีวีแอล ได้สูงโดยมีค่าการเปลี่ยนแปลงของสารตั้งต้นประมาณ 100% แต่อย่างไรก็ตามพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์นิกเกิลออกไซด์นั้นส่งผลให้เกิดผลิตภัณฑ์จีวีแอลมากกว่าโดยมีค่ามากกว่า 95% ในขณะที่คอปเปอร์นิกเกิลอัลลอยนั้นมีการเกิดผลิตภัณฑ์จีวีแอลประมาณ 90% ซึ่งไม่ได้มีความแตกต่างกันอย่างมีนัยสำคัญเท่าใดนัก แต่ในส่วนของตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ออกไซด์ที่ผสมกับนิกเกิลออกไซด์ด้วยวิธีบดผสมเชิงกลนั้นพบว่ามีความสามารถในการสังเคราะห์จีวีแอลจากเมทิลลิววูเลนด้วยกระบวนการไฮโรจีเนชันแบบส่งผ่านต่ำมาก โดยมีค่าการเปลี่ยนแปลงของสารตั้งต้นเพียงประมาณ 15% และเกิดผลิตภัณฑ์จีวีแอลเพียงประมาณ 1% เท่านั้น นอกจากนี้ยังพบว่าในกระบวนการทดลองนั้นจะมีการเกิดแก๊สไฮโดรเจนขึ้นในกระบวนการเร่งปฏิกิริยาด้วย ซึ่งภายหลังจากที่กระบวนการเร่งปฏิกิริยาสิ้นสุดลงแล้วจะยังคงมีแก๊สไฮโดรเจนคงเหลืออยู่ในระบบ ดังแสดงในรูปที่ 4.2



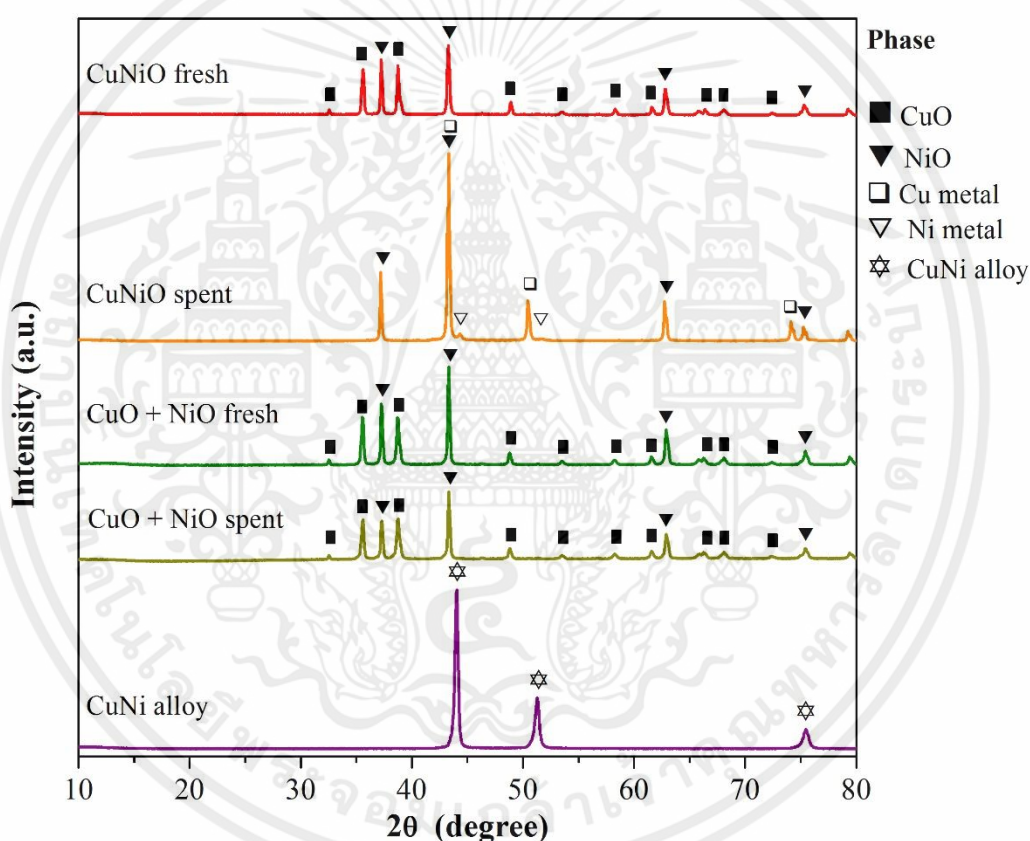
รูปที่ 4.2 ความสามารถในการผลิตไฮโดรเจนของตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์นิกเกิลในลักษณะต่างๆ

จากรูปที่ 4.2 พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์นิกเกิลออกไซด์นั้นจะส่งผลให้มีการผลิตไฮโดรเจนในปฏิกิริยามากที่สุด ปฏิกิริยาที่ใช้คอปเปอร์นิกเกิลอัลลอยนั้นมีการผลิตไฮโดรเจนในระดับที่รองลงมา และการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ออกไซด์ที่ผสมกับนิกเกิลออกไซด์ด้วยวิธีบดผสมเชิงกลนั้นมีการผลิตแก๊สไฮโดรเจนได้ต่ำมากโดยไม่มีแก๊สไฮโดรเจนคงเหลือในระบบภายหลังเสร็จสิ้น

กระบวนการเร่งปฏิกิริยาเลย ดังนั้นจากการทดลองดังกล่าวจึงอาจกล่าวได้ว่า ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีความเหมาะสมต่อกระบวนการสังเคราะห์จีวีแอลจากเมทิลลิวลิเนตด้วยกระบวนการไฮโดรจีเนชันแบบส่งผ่านนั้นจะต้องมีลักษณะเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่สารตั้งต้นของตัวเร่งปฏิกิริยาถูกสังเคราะห์ขึ้นร่วมกันด้วยกระบวนการเชิงเคมี หรือองค์ประกอบของตัวเร่งปฏิกิริยาจะต้องมีการสร้างพันธะเคมีร่วมกันนั่นเอง

## 4.2 การศึกษาลักษณะเฟสที่ว่องไวต่อการเกิดปฏิกิริยา

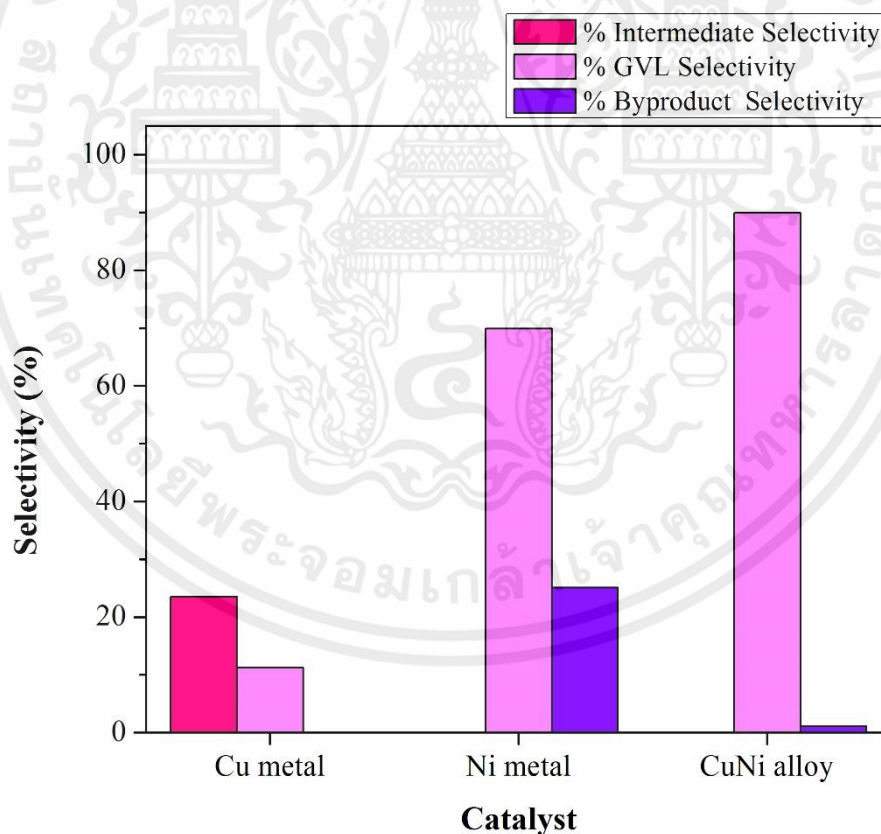
หลังจากที่กระบวนการเร่งปฏิกิริยาได้เสร็จสิ้นลงแล้วขั้นตอนต่อมาจึงได้ทดลองทำการตรวจวัดโครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ โดยทำการตรวจวัดเปรียบเทียบกันในเรื่องของตัวเร่งปฏิกิริยาก่อนและหลังการใช้งานโดยแสดงผลดังรูปที่ 4.3



รูปที่ 4.3 โครงสร้างก่อนและหลังใช้งานของตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์นิกเกิลในลักษณะต่างๆ

จากผลการตรวจวัดพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์นิกเกิลออกไซด์นั้นจะมีลักษณะแยกเฟสของคอปเปอร์ออกไซด์และนิกเกิลออกไซด์ออกจากกัน แต่หลังจากที่ตัวเร่งปฏิกิริยาได้ผ่านการใช้งานในกระบวนการเร่งปฏิกิริยาไปแล้วพบว่า เฟสของคอปเปอร์ออกไซด์ได้หายไปจนหมดและเปลี่ยนสภาพไปเป็นโลหะคอปเปอร์แทน ส่วนเฟสของนิกเกิลนั้นแม้จะยังคงมีนิกเกิลออกไซด์หลงเหลืออยู่ในปริมาณมากแต่ก็ได้เกิดการสร้างเฟสใหม่ขึ้นคือเฟสของโลหะนิกเกิล ในขณะที่ตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ออกไซด์ที่ผสมกับนิกเกิลออกไซด์ด้วยวิธีผสมเชิงกลนั้นพบว่ามีลักษณะโครงสร้างก่อนการเร่งปฏิกิริยาคลายคลึงกับตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์นิกเกิลออกไซด์ กล่าวคือ มีการแยกเฟสระหว่างคอป

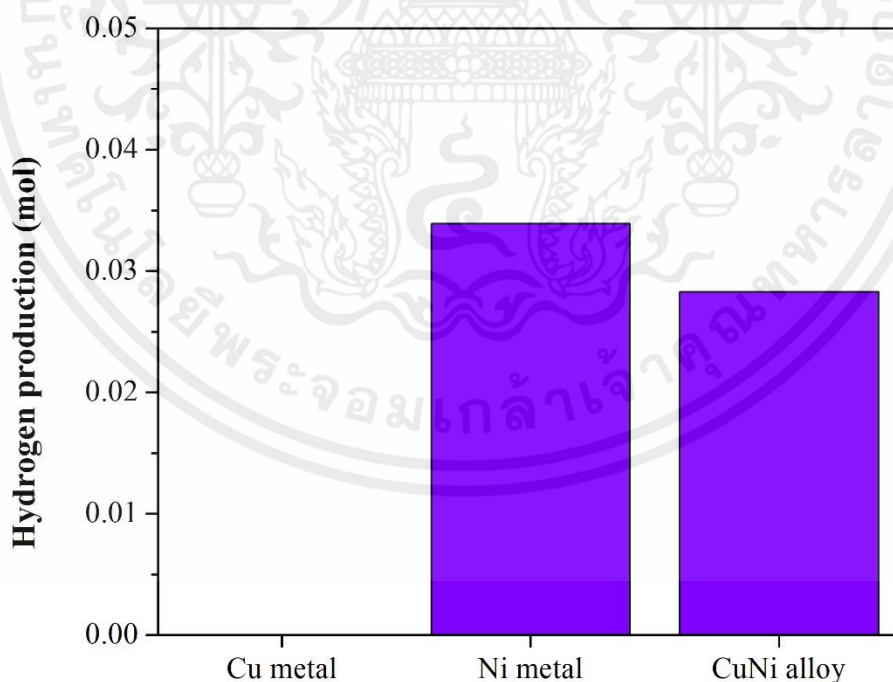
เปอร์ออกไซด์และนิกเกิลออกไซด์อย่างชัดเจนเช่นกัน แต่หลังจากที่ได้นำตัวเร่งปฏิกิริยาไปทดสอบการใช้งานในกระบวนการเร่งปฏิกิริยาแล้วพบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านการใช้งานแล้วนั้นไม่มีความแตกต่างใดๆเมื่อเปรียบเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาก่อนการใช้งาน โดยไม่มีการสูญหายไปของทั้งเฟสคอปเปอร์ออกไซด์และนิกเกิลออกไซด์ และไม่มีเฟสโลหะใดๆทั้งโลหะคอปเปอร์หรือโลหะนิกเกิลเกิดขึ้นเช่นกัน ส่วนตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์นิกเกิลอัลลอยนั้นจะมีลักษณะเป็นเฟสของอัลลอยเฟสเดียวและมีลักษณะเหมือนกันทั้งก่อนและหลังกระบวนการเร่งปฏิกิริยา ดังนั้นจากผลการทดลองและตรวจวัดดังกล่าวจึงกล่าวได้ว่าเฟสของตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีลักษณะเป็นโลหะหรืออัลลอยนั้นจะส่งผลในเชิงบวกต่อกระบวนการเร่งปฏิกิริยาเพื่อสังเคราะห์จีวีแอลจากเมทิลลิวกลินेट ด้วยกระบวนการไฮโดรจีเนชันแบบส่งผ่าน ดังนั้นการทดลองขั้นต่อไปจึงได้ทำการทดสอบพฤติกรรมในกระบวนการเร่งปฏิกิริยาของเฟสโลหะแต่ละชนิดในตัวเร่งปฏิกิริยา โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา คือ โลหะคอปเปอร์ โลหะนิกเกิล และคอปเปอร์นิกเกิลอัลลอย ในกระบวนการเร่งปฏิกิริยาเพื่อสังเคราะห์จีวีแอลจากเมทิลลิวกลินेट ด้วยกระบวนการไฮโดรจีเนชันแบบส่งผ่าน โดยกระบวนการเร่งปฏิกิริยานั้นจะดำเนินไปในเครื่องปฏิกรณ์แบบกะที่อุณหภูมิ 200 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 3 ชั่วโมงและใช้สารให้อะตอมไฮโดรเจนเป็น 2-โพรพานอล ผลการทดลองในเงื่อนไขนี้จะถูกวิเคราะห์ในเชิงความจำเพาะเจาะจงของกระบวนการเร่งปฏิกิริยาโดยแสดงผลดังรูปที่ 4.4



**รูปที่ 4.4** ความจำเพาะเจาะจงในการเกิดผลิตภัณฑ์ของตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์และนิกเกิลในรูปของโลหะและอัลลอย

เอกสารนี้เป็นเอกสารสงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

จากผลการเร่งปฏิกิริยาพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดต่างๆจะมีพฤติกรรมในกระบวนการเร่งปฏิกิริยาที่แตกต่างกันไป โดยพบว่าการใช้โลหะคอปเปอร์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยานั้นจะมีความจำเพาะเจาะจงในการเกิดสารมัธยันตร์คือ  $\gamma$ -Hydroxypentanoate (GHP) มากกว่าผลิตภัณฑ์จีวีแอล ส่วนการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นโลหะนิกเกิลนั้นไม่มีความจำเพาะเจาะจงต่อสารมัธยันตร์ภายหลังเสร็จสิ้นกระบวนการเร่งปฏิกิริยาแต่อย่างใด แต่กลับเกิดเป็นสารผลิตภัณฑ์ผลพลอยได้ขึ้นมาแทน ซึ่งผลิตภัณฑ์ผลพลอยได้นี้เป็นสารที่เกิดขึ้นจากการแปรสภาพของจีวีแอลในกระบวนการเร่งปฏิกิริยานั่นเอง ซึ่งพบว่าถึงแม้ความจำเพาะเจาะจงของการเกิดเป็นผลิตภัณฑ์จีวีแอลนั้นจะสูงถึงประมาณ 70% แต่เมื่อปฏิกิริยาดำเนินไปในเงื่อนไขเดียวกันนั้น ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะนิกเกิลกลับทำให้ผลิตภัณฑ์จีวีแอลเกิดการเปลี่ยนแปลงต่อไปเป็นผลิตภัณฑ์ผลพลอยได้ในระดับที่ค่อนข้างสูงเลยทีเดียว แต่เมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์นิกเกิลอัลลอยเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในเงื่อนไขการทดลองเดียวกันพบว่า ไม่มีการตรวจพบสารมัธยันตร์หลังเสร็จสิ้นกระบวนการเร่งปฏิกิริยาเช่นเดียวกับการทดลองที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นโลหะนิกเกิล และสารผลิตภัณฑ์ที่ถูกตรวจพบได้ในเงื่อนไขการทดลองนี้ประกอบด้วยผลิตภัณฑ์จีวีแอลและสารผลิตภัณฑ์ผลพลอยได้เช่นเดียวกัน แต่อย่างไรก็ตามในเงื่อนไขของการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นคอปเปอร์นิกเกิลอัลลอยนั้น จะส่งผลให้ปฏิกิริยามีความจำเพาะเจาะจงในการเกิดผลิตภัณฑ์จีวีแอลมากขึ้นโดยมีค่ามากถึงประมาณ 90% และยังคงลดความจำเพาะเจาะจงในการเกิดผลิตภัณฑ์ผลพลอยได้ลงอีกด้วย โดยมีค่าความจำเพาะเจาะจงในการเกิดผลิตภัณฑ์ผลพลอยได้ในระดับที่ลดต่ำลงมากเมื่อเปรียบเทียบกับเงื่อนไขที่ใช้โลหะนิกเกิลเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา นอกจากนี้ยังได้ทำการวิเคราะห์ความสามารถในการผลิตไฮโดรเจนในกระบวนการเร่งปฏิกิริยาซึ่งแสดงผลในรูปที่ 4.5

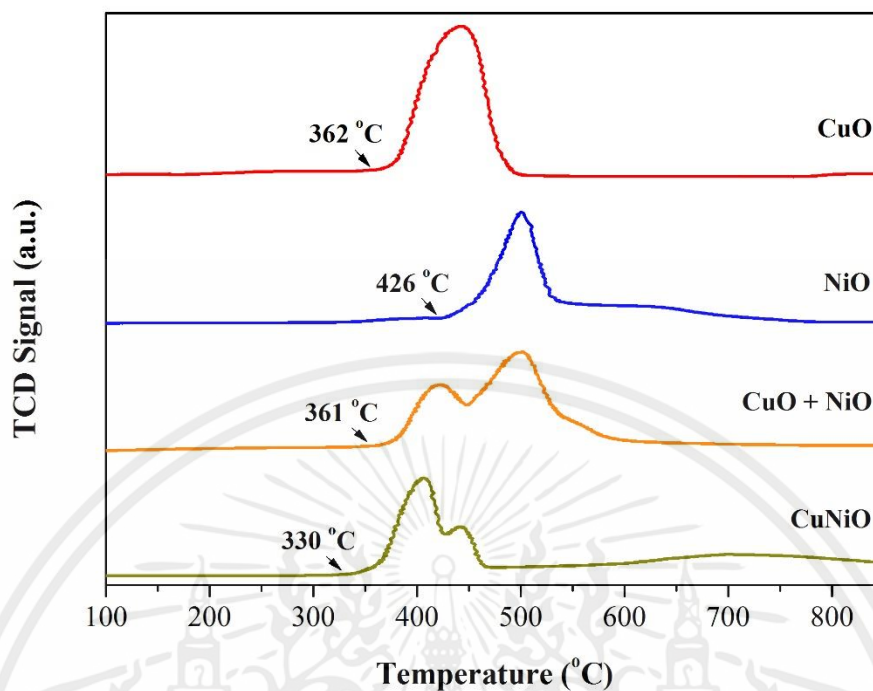


เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อ **Catalyst form** ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ

**รูปที่ 4.5** ความสามารถในการผลิตไฮโดรเจนของคอปเปอร์และนิกเกิลในรูปของโลหะและอัลลอย

จากผลการผลิตไฮโดรเจนในระบบของกระบวนการเร่งปฏิกิริยาซึ่งแสดงดังรูปที่ 4.5 พบว่า โลหะนิกเกิลสามารถผลิตไฮโดรเจนในกระบวนการเร่งปฏิกิริยาได้มากที่สุด รองลงมาคือคอปเปอร์ นิกเกิลอัลลอย และโลหะคอปเปอร์นั้นมีความสามารถในการผลิตไฮโดรเจนได้ต่ำที่สุด เป็นที่น่าสังเกตว่าโลหะนิกเกิลนั้นเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีประสิทธิภาพสูงในกระบวนการเร่งปฏิกิริยาเพื่อผลิตจีวีแอลจากเมทิลลิววูลิเนต ด้วยกระบวนการไฮโดรจีเนชันแบบส่งผ่าน และยังส่งผลให้มีการผลิตไฮโดรเจนในปฏิกิริยาได้สูงอีกด้วย แต่ในกระบวนการเร่งปฏิกิริยาในเงื่อนไขเดียวกันนั้นกลับพบว่าค่าความจำเพาะเจาะจงในการเกิดผลิตภัณฑ์จีวีแอลในปฏิกิริยาที่ใช้โลหะนิกเกิลเป็นตัวเร่งปฏิกิริยานั้นกลับมีค่าต่ำกว่าในปฏิกิริยาที่ใช้คอปเปอร์นิกเกิลอัลลอยเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ทั้งๆที่โลหะคอปเปอร์นั้นมีความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาที่ต่ำและไม่ส่งผลให้เกิดการผลิตไฮโดรเจนในปฏิกิริยาแต่อย่างใด จึงอาจกล่าวได้ว่าบทบาทของโลหะคอปเปอร์ในการเร่งปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์นิกเกิลอัลลอยนั้นคือการช่วยชะลอความว่องไวในการเร่งปฏิกิริยาของโลหะนิกเกิลให้ไม่เกิดการเร่งปฏิกิริยาที่ไวเกินไป ซึ่งการเกิดปฏิกิริยาที่ว่องไวเกินไปนั้นจะส่งผลเสียโดยทำให้เกิดผลิตภัณฑ์จีวีแอลซึ่งเป็นผลิตภัณฑ์ที่ต้องการเกิดการแปรสภาพไปเป็นผลิตภัณฑ์ผลพลอยได้ซึ่งเป็นผลิตภัณฑ์ที่ไม่ต้องการในการทดลองนี้ นอกเหนือจากนี้บทบาทที่สำคัญอีกอย่างหนึ่งของโลหะคอปเปอร์คือทำให้เกิดปรากฏการณ์ไฮโดรเจนสปิลโอเวอร์ (Hydrogen spillover) ดังเช่นที่มีการกล่าวไว้ในงานวิจัยของ J. Ashok และคณะ [14] ที่ได้ทำการสังเคราะห์ไฮโดรเจนจากมีเทนโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นนิกเกิลคอปเปอร์อัลลอย (Ni-Cu-Al) โดยงานวิจัยนี้ได้กล่าวว่าคอปเปอร์นั้นจะช่วยให้เกิดปรากฏการณ์ไฮโดรเจนสปิลโอเวอร์ซึ่งช่วยทำให้นิกเกิลสามารถเกิดการรีดักชันได้ง่ายขึ้น แต่ดังที่กล่าวไว้ข้างต้นว่าคอปเปอร์ที่จะส่งผลให้เกิดปรากฏการณ์ไฮโดรเจนสปิลโอเวอร์ได้นั้นจะต้องมีลักษณะเป็นโลหะของคอปเปอร์เท่านั้น โดยในการทบทวนวรรณกรรมในงานวิจัยหลายๆงานนั้นพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่โดยปกติแล้วจะอยู่ในรูปของออกไซด์นั้นจำเป็นต้องถูกนำไปผ่านกระบวนการรีดักชันที่ความร้อนสูงในบรรยากาศไฮโดรเจนก่อนการใช้งาน แต่จากผลการวิเคราะห์โครงสร้างผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ดังรูปที่ 4.3 พบว่า กระบวนการเร่งปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นจะส่งผลให้เฟสของคอปเปอร์ออกไซด์นั้นเกิดการเปลี่ยนแปลงไปเป็นโลหะคอปเปอร์ได้ด้วยตัวเอง และหลังจากนั้นโลหะคอปเปอร์จึงส่งผลให้เกิดปรากฏการณ์ไฮโดรเจนสปิลโอเวอร์ซึ่งจะทำให้เฟสของนิกเกิลออกไซด์เกิดการรีดักชันและเปลี่ยนแปลงไปเป็นโลหะนิกเกิลซึ่งมีความว่องไวต่อการเกิดปฏิกิริยาต่อไป ซึ่งสมบัติของคอปเปอร์ในการช่วยลดอุณหภูมิที่ต้องใช้ในการรีดักชันของตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์นิกเกิลออกไซด์แสดงดังรูปที่ 4.6

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 4.6 สมบัติในการรีดักชันของออกไซด์ของคอปเปอร์และนิกเกิลในลักษณะต่างๆ

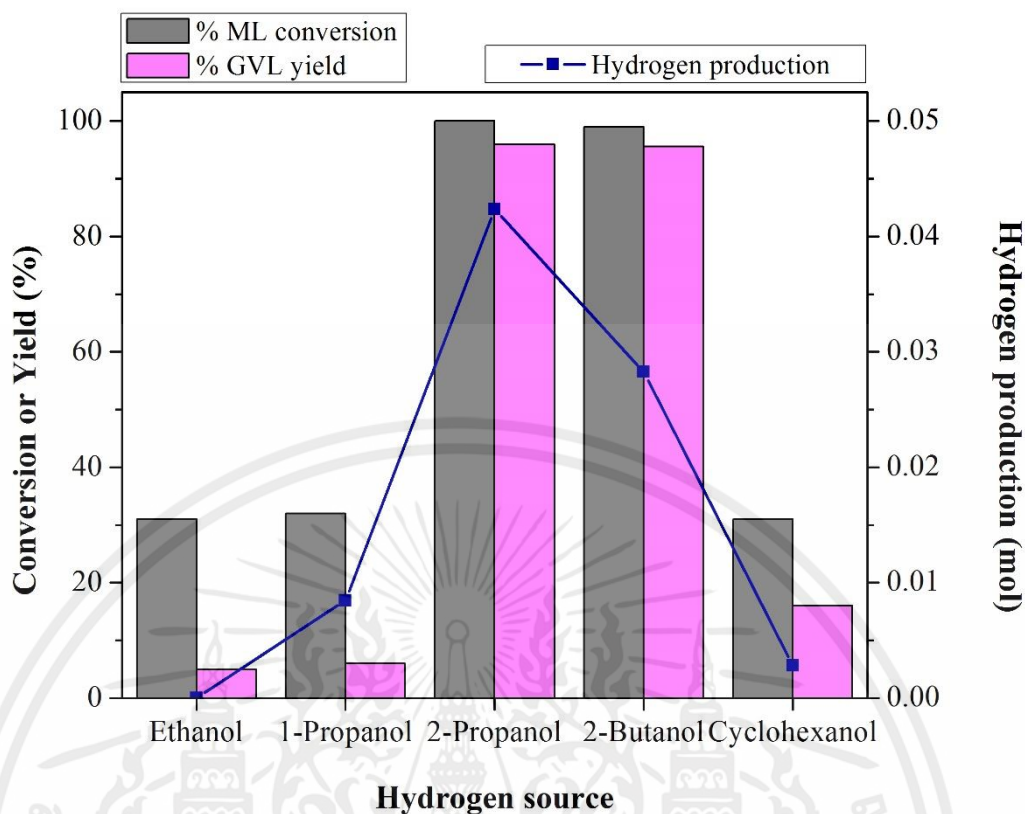
รูปที่ 4.6 แสดงให้เห็นถึงความสามารถในการรีดักชันไฮโดรเจนของตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดต่างๆ ได้แก่ คอปเปอร์ออกไซด์ นิกเกิลออกไซด์ คอปเปอร์ออกไซด์ที่ผสมกับนิกเกิลออกไซด์ด้วยวิธีบดผสมเชิงกล และคอปเปอร์นิกเกิลออกไซด์ โดยพบว่าคอปเปอร์ออกไซด์นั้นเริ่มถูกรีดักชันที่อุณหภูมิ 362 องศาเซลเซียส นิกเกิลออกไซด์นั้นจะต้องใช้อุณหภูมิในการรีดักชันสูงกว่า โดยจะเริ่มถูกรีดักชันที่อุณหภูมิ 426 องศาเซลเซียส ส่วนตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ออกไซด์ที่ผสมกับนิกเกิลออกไซด์ด้วยวิธีบดผสมเชิงกลนั้นพบว่ามีความสามารถในการรีดักชันเหมือนกับสารที่เป็นองค์ประกอบของตัวเร่งปฏิกิริยาซึ่งแสดงจุดยอดของการรีดักชันเป็น 2 จุด โดยจะเริ่มถูกรีดักชันที่อุณหภูมิ 361 องศาเซลเซียส ในจุดยอดแรกซึ่งเป็นอุณหภูมิในการเริ่มรีดักชันเดียวกันกับคอปเปอร์ออกไซด์ และจุดยอดที่สองก็มีลักษณะในการรีดักชันที่เหมือนกับารีดักชันของนิกเกิลออกไซด์ โดยปริมาณการรีดักชันของเฟสคอปเปอร์ออกไซด์นั้นจะต่ำกว่าการรีดักชันของเฟสนิกเกิลออกไซด์ แต่เมื่อตัวเร่งปฏิกิริยาถูกสังเคราะห์ขึ้นด้วยกระบวนการทางเคมีซึ่งมีพันธะเคมีร่วมกันคือตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์นิกเกิลออกไซด์นั้นพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาจะสามารถเริ่มเกิดการรีดักชันได้ที่อุณหภูมิต่ำลง โดยมีการเริ่มรีดักชันที่อุณหภูมิต่ำที่สุดเพียง 330 องศาเซลเซียส และพบว่าเฟสของคอปเปอร์ออกไซด์นั้นจะถูกรีดักชันในปริมาณที่มากกว่าเฟสของนิกเกิลออกไซด์ซึ่งสามารถเปรียบเทียบได้กับผลการเปลี่ยนแปลงของเฟสสารองค์ประกอบของตัวเร่งปฏิกิริยาในรูปที่ 4.3 ที่พบว่าเฟสของคอปเปอร์ออกไซด์ได้เกิดการเปลี่ยนแปลงไปเป็นเฟสโลหะคอปเปอร์ทั้งหมด ในขณะที่เฟสของนิกเกิลออกไซด์ยังเหลืออยู่ในปริมาณมากและมีการเปลี่ยนไปเป็นเฟสโลหะนิกเกิลเพียงเล็กน้อยเท่านั้น

เอกสารนี้เป็นเอกสารลิขสิทธิ์ของมหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าธนบุรี การนำออกไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดลอกเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

### 4.3 บทบาทของสารให้อะตอมไฮโดรเจนในกระบวนการเร่งปฏิกิริยา

ในการเร่งปฏิกิริยาเพื่อสังเคราะห์จีวีแอลจากเมทิลลิวูลิเนต ด้วยกระบวนการไฮโดรจีเนชันแบบส่งผ่านนั้น สารให้อะตอมไฮโดรเจนเป็นปัจจัยที่มีความสำคัญมากอย่างหนึ่งในกระบวนการเร่งปฏิกิริยาโดยมีหน้าที่ในการให้อะตอมไฮโดรเจนในระบบของการเร่งปฏิกิริยานั่นเอง ในกรณีของกระบวนการไฮโดรจีเนชันแบบทั่วไปนั้นจะมีการให้อะตอมไฮโดรเจนแก่ระบบโดยการอัดแก๊สไฮโดรเจนเข้าในระบบของกระบวนการเร่งปฏิกิริยาโดยตรง แต่ในกรณีของกระบวนการไฮโดรจีเนชันนั้น จะใช้สารให้อะตอมไฮโดรเจนแก่ปฏิกิริยาแทนซึ่งมีข้อดีคือ ปฏิกิริยาจะมีลักษณะเป็นปฏิกิริยาแบบดูดความร้อนซึ่งมีการกล่าวถึงในงานวิจัยของ J. Geboers และคณะ [29] ซึ่งจะมีความปลอดภัยมากกว่า โดยสารให้อะตอมที่ใช้ในปฏิกิริยานี้มักเป็นสารในกลุ่มแอลกอฮอล์ แต่ที่สิ่งที่น่าสนใจอีกอย่างหนึ่งที่พบในการทดลองนี้คือ หลังจากที่ได้ทำการทดลองเร่งปฏิกิริยาเพื่อสังเคราะห์จีวีแอลจากเมทิลลิวูลิเนต ด้วยกระบวนการไฮโดรจีเนชันแบบส่งผ่าน โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาคือคอปเปอร์นิกเกิลออกไซด์และใช้สารให้อะตอมไฮโดรเจนเป็น 2-โพรพานอลแล้วพบว่า นอกจากตัวเร่งปฏิกิริยาจะมีการเปลี่ยนเฟสจากออกไซด์เป็นเฟสโลหะดังที่กล่าวข้างต้นแล้ว ยังพบว่ามีเกิดการเกิดอะซิโตน (Acetone) และน้ำ ขึ้นในปฏิกิริยาด้วย ซึ่งอะซิโตนที่เกิดขึ้นนั้นก็เป็ผลที่ได้จากการที่ 2-โพรพานอลเกิดการสูญเสียอะตอมไฮโดรเจนไปนั่นเอง และการที่ตัวเร่งปฏิกิริยาที่อยู่ในรูปออกไซด์นั้นเกิดการเปลี่ยนเฟสเป็นโลหะก็เกิดจากการสูญเสียอะตอมออกซิเจนไปเช่นเดียวกัน จึงอาจกล่าวได้ว่า 2-โพรพานอลนั้นนอกจากจะเป็นสารให้อะตอมไฮโดรเจนแก่ปฏิกิริยาแล้ว ยังมีบทบาทสำคัญในการช่วยให้ตัวเร่งปฏิกิริยาเกิดการรีดักชันได้ด้วย ซึ่งสมบัติตรงนี้เองที่เป็นจุดเด่นของการศึกษานี้ คือ การใช้แอลกอฮอล์ในการเป็นสารให้อะตอมไฮโดรเจนในการทำปฏิกิริยาไฮโดรจีเนชันแบบส่งผ่านเพื่อสังเคราะห์จีวีแอลจากเมทิลลิวูลิเนต นั้น จะทำให้สามารถนำตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมคอปเปอร์ออกไซด์มาใช้งานในการเร่งปฏิกิริยาได้โดยตรงทันที โดยไม่ต้องนำตัวเร่งปฏิกิริยาไปทำการรีดักชันที่อุณหภูมิสูงในบรรยากาศไฮโดรเจนก่อนการใช้งานแต่อย่างใด แต่ถึงกระนั้นแอลกอฮอล์ที่มีการใช้งานในกระบวนการไฮโดรจีเนชันแบบส่งผ่านนั้นจะมีหลักๆ 2 กลุ่มคือแอลกอฮอล์ปฐมภูมิและแอลกอฮอล์ทุติยภูมิซึ่งจะมีประสิทธิภาพในการให้อะตอมไฮโดรเจนแตกต่างกัน ซึ่ง 2-โพรพานอลที่ถูกใช้เป็นสารให้อะตอมไฮโดรเจนในการทดลองข้างต้นนั้นจัดอยู่ในกลุ่มแอลกอฮอล์ทุติยภูมิ ในการทดลองขั้นต่อไปจึงได้ทำการศึกษาอิทธิพลของสารให้อะตอมชนิดต่างๆที่เป็นแอลกอฮอล์ทั้งในกลุ่มแอลกอฮอล์ปฐมภูมิและแอลกอฮอล์ทุติยภูมิ โดยทำการสังเคราะห์จีวีแอลจากเมทิลลิวูลิเนต ด้วยกระบวนการไฮโดรจีเนชันแบบส่งผ่านที่อุณหภูมิ 200 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 3 ชั่วโมงในเครื่องปฏิกรณ์แบบกะ โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นคอปเปอร์นิกเกิลออกไซด์ และใช้สารให้อะตอมไฮโดรเจนในกลุ่มแอลกอฮอล์ปฐมภูมิได้แก่ เอทานอล (Ethanol) และ 1-โพรพานอล (1-Propanol) และกลุ่มแอลกอฮอล์ทุติยภูมิได้แก่ 2-โพรพานอล (2-Propanol), 2-บิวทานอล (2-Butanol), และ ไซโคลเฮกซันอล (Cyclohexanol) ประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาและการให้อะตอมไฮโดรเจนของสารให้อะตอมไฮโดรเจนชนิดต่างๆ แสดงดังรูปที่ 4.7

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



**รูปที่ 4.7** ความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาและการผลิตไฮโดรเจนในการใช้สารให้อะตอมไฮโดรเจนเป็นแอลกอฮอล์ชนิดต่างๆ

จากผลการทดลองในรูปที่ 4.7 พบว่าสารให้อะตอมไฮโดรเจนในกลุ่มของแอลกอฮอล์ปฐมภูมิ ทั้งเอทานอล และ 1-โพรพานอลนั้นมีความสามารถในการให้อะตอมไฮโดรเจนได้ต่ำซึ่งสังเกตได้จากปริมาณแก๊สไฮโดรเจนที่คงเหลือหลังเสร็จสิ้นกระบวนการเร่งปฏิกิริยา และยังส่งผลให้มีประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาต่ำด้วย โดยมีค่าการเปลี่ยนแปลงสารตั้งต้นเพียงประมาณ 30% และมีค่าการเกิดผลิตภัณฑ์จีวีแอลเพียงประมาณ 5% เท่านั้น ในขณะที่สารให้อะตอมไฮโดรเจนในกลุ่มแอลกอฮอล์ทุติยภูมิ นั้นจะมีความสามารถในการให้อะตอมไฮโดรเจนมากกว่าโดยเฉพาะ 2-โพรพานอลนั้นพบว่ามีประสิทธิภาพในการให้อะตอมไฮโดรเจนมากที่สุดโดยมีปริมาณแก๊สไฮโดรเจนคงเหลือในระบบสูงที่สุดหลังจากเสร็จสิ้นกระบวนการเร่งปฏิกิริยา และยังส่งผลให้กระบวนการเร่งปฏิกิริยามีประสิทธิภาพที่สุดอีกด้วยโดยมีค่าการเปลี่ยนแปลงของสารตั้งต้นประมาณ 100% และมีค่าการเกิดผลิตภัณฑ์ จีวีแอล มากกว่า 95% 2-บิวทานอลนั้นพบว่ามีประสิทธิภาพในการสังเคราะห์จีวีแอลจากเมทิลลิวูลิเนต ได้มีประสิทธิภาพใกล้เคียงกับ 2-โพรพานอล แต่ในแง่ของการผลิตไฮโดรเจนนั้นกลับพบว่าการใช้ 2-บิวทานอลนั้นมีการผลิตไฮโดรเจนในระบบของการเร่งปฏิกิริยาน้อยกว่าอันเป็นผลเนื่องจากการที่ 2-บิวทานอลนั้นมีค่าความหนืดที่สูงกว่านั่นเอง ในขณะที่เดียวกันกลับพบว่าไซโคลเฮกเซนอลซึ่งเป็นสารกลุ่มแอลกอฮอล์ทุติยภูมิเช่นกันนั้นก็กลับส่งผลให้กระบวนการเร่งปฏิกิริยาเพื่อสังเคราะห์จีวีแอลจากเมทิลลิวูลิเนต มีประสิทธิภาพต่ำกว่าการใช้แอลกอฮอล์ทุติยภูมิชนิดอื่นๆอย่างชัดเจน โดยมีค่าการเปลี่ยนแปลงสารตั้งต้นเพียงประมาณ 30% เท่านั้นซึ่งมีค่าใกล้เคียงกับการใช้สารให้อะตอมไฮโดรเจนเป็นแอลกอฮอล์กลุ่มปฐมภูมิและมีการผลิตไฮโดรเจนในกระบวนการเร่งปฏิกิริยา

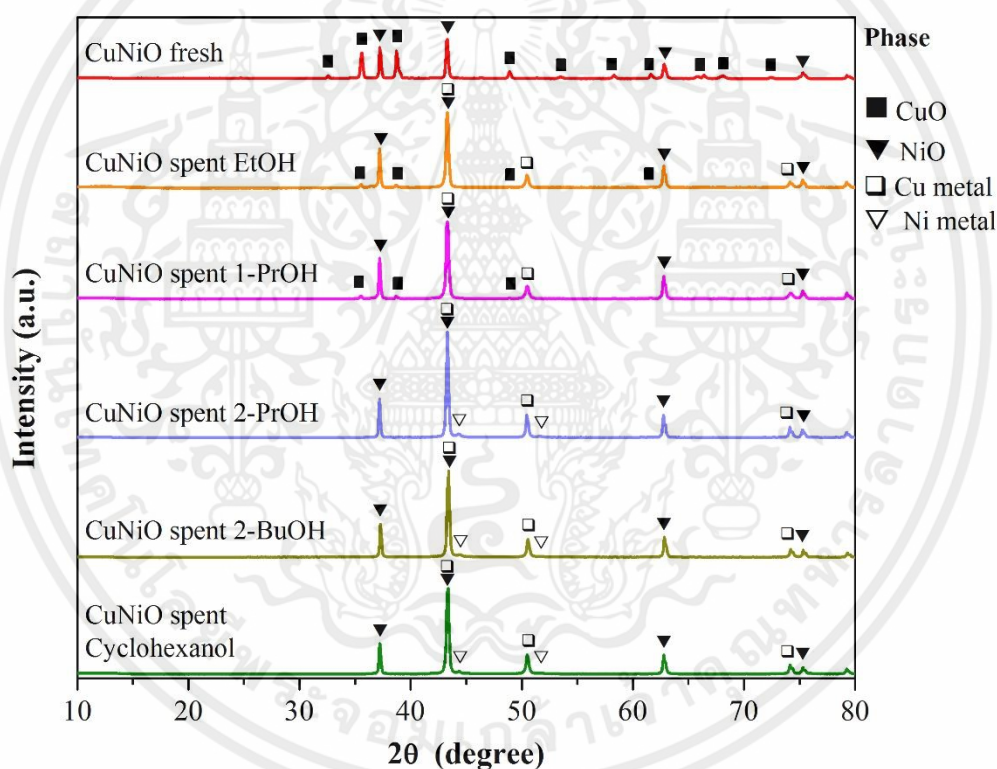
ต่ำกว่าการใช้ 1-โพรพานอลเสียอีก แต่อย่างไรก็ตามค่าการเกิดผลิตภัณฑ์จีวีแอลนั้นยังคงสูงกว่าการใช้สารให้อะตอมไฮโดรเจนในกลุ่มแอลกอฮอล์ปฐมภูมิอยู่ โดยพบว่ามีค่าการเกิดผลิตภัณฑ์จีวีแอลประมาณ 15% ซึ่งจากผลการทดลองข้างต้นนี้จึงอาจกล่าวได้ว่า สารให้อะตอมไฮโดรเจนในกลุ่มแอลกอฮอล์ทุติยภูมินั้นส่งผลให้กระบวนการเร่งปฏิกิริยาเพื่อสังเคราะห์จีวีแอลจากเมทิลลิวูลิเนตด้วยกระบวนการไฮโดรจีเนชันแบบส่งผ่านมีประสิทธิภาพมากกว่าการใช้สารให้อะตอมไฮโดรเจนเป็นแอลกอฮอล์กลุ่มปฐมภูมิ ซึ่งสอดคล้องกับผลการทดลองในงานวิจัยของ J. Geboers และคณะ [29] ที่ได้ทำการสังเคราะห์จีวีแอลจากสารกลุ่มลิวูลิเนตเอสเทอร์ชนิดต่างๆและใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นเรเนียนิกเกิล (Raney-Ni) ซึ่งในงานวิจัยนั้นได้กล่าวไว้ว่า แอลกอฮอล์กลุ่มปฐมภูมินั้นจะถูกดูดซับบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาและเกิดการสร้างหมู่แอลกอฮอล์ขึ้นบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา ส่งผลให้มีการกีดกันเฟสที่ว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยาขึ้น ในขณะที่การใช้ 2-โพรพานอลซึ่งเป็นแอลกอฮอล์ทุติยภูมิในการเป็นสารให้อะตอมไฮโดรเจนในปฏิกิริยานั้นจะไม่สร้างหมู่แอลกอฮอล์ขึ้นบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา นอกจากนี้สาเหตุอื่นๆที่ส่งผลให้การให้สารให้อะตอมไฮโดรเจนในกลุ่มแอลกอฮอล์ทุติยภูมิในการเร่งปฏิกิริยานั้นมีประสิทธิภาพดีกว่าคือ แอลกอฮอล์ในกลุ่มปฐมภูมินั้นจะมีโครงสร้างที่เสถียรมากกว่าทำให้มีการแตกโครงสร้างและให้อะตอมไฮโดรเจนในกระบวนการเร่งปฏิกิริยาได้ยากกว่านั่นเอง แต่ทว่าเมื่อพิจารณาในกรณีของการให้สารให้อะตอมไฮโดรเจนในกลุ่มแอลกอฮอล์ทุติยภูมิด้วยกันแล้วนั้นกลับพบว่า ไฮโคลเฮกเซนอลนั้นส่งผลให้ประสิทธิภาพของการเร่งปฏิกิริยาและการผลิตไฮโดรเจนมีค่าต่ำกว่าการใช้สารให้อะตอมไฮโดรเจนในกลุ่มเดียวกันชนิดอื่นๆอย่างเห็นได้ชัด ซึ่งสาเหตุนั้นมาจากการที่ไฮโคลเฮกเซนอลนั้นมีจุดเดือดและค่าความหนืดที่สูงกว่าสารให้อะตอมไฮโดรเจนชนิดอื่นๆเป็นอย่างมาก ซึ่งจุดเดือดและค่าความหนืดของสารให้อะตอมไฮโดรเจนชนิดต่างๆในการทดลองนี้แสดงดังตารางที่ 4.1

**ตารางที่ 4.1** จุดเดือดและค่าความหนืดของแอลกอฮอล์ชนิดต่างๆ

แอลกอฮอล์	จุดเดือด (°C)	ค่าความหนืด	
		cP	cs
Ethanol	78.37	1.07	1.36
1-Propanol	97	1.95	2.43
2-Propanol	82.6	2.04	2.61
2-Butanol	98-100	3.10	3.85
Cyclohexanol	161.8	57.5	59.9

อาจกล่าวได้ว่าค่าการมีจุดเดือดที่สูงถึง 161.8 องศาเซลเซียสนั้นจะส่งผลให้ไฮโคลเฮกเซนอลเกิดการแตกโครงสร้างเพื่อให้อะตอมไฮโดรเจนได้ค่อนข้างยากในเงื่อนไขของการทดลองนี้ซึ่งใช้อุณหภูมิในกระบวนการเร่งปฏิกิริยาเพียง 200 องศาเซลเซียสเท่านั้น และค่าความหนืดที่สูงของไฮโคลเฮกเซนอลนั้นจะส่งผลให้การชนกันของสารตั้งต้น สารให้อะตอมไฮโดรเจน และตัวเร่งปฏิกิริยาเกิดขึ้นได้ไม่ดีเท่าที่ควร และนอกเหนือจากปัจจัยดังที่กล่าวมานี้แล้ว ในงานวิจัยของ J. He และคณะ [30] ที่ได้ทำการสังเคราะห์จีวีแอลจากเอทิลลิวูลิเนต (EL) โดยใช้อลูมิเนียมเซอร์โคเนียมออกไซด์ (Al-Zr mixed oxides) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยายังได้กล่าวถึงพฤติกรรมของไฮโคลเฮกเซนอลใน

กระบวนการเร่งปฏิกิริยาอีกด้วย โดยได้กล่าวไว้ว่าไซโคลเฮกเซนอลนั้นมีแนวโน้มที่จะเกิดการดูดซับบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาและกระบวนการสัมผัสกันระหว่างเฟสที่ว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยากับสารตั้งต้น ด้วยปัจจัยทั้งหลายนี้เองจึงส่งผลให้ไซโคลเฮกเซนอลเป็นสารให้อะตอมไฮโดรเจนที่มีประสิทธิภาพค่อนข้างต่ำเมื่อเทียบกับสารให้อะตอมไฮโดรเจนในกลุ่มแอลกอฮอล์ทุติยภูมิด้วยกัน และนอกจากนี้เมื่อได้ทำการตรวจวัดโครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์นิกเกิลออกไซด์หลังจากเสร็จสิ้นกระบวนการเร่งปฏิกิริยาเปรียบเทียบกับก่อนการเร่งปฏิกิริยาแล้วพบว่าถึงแม้การใช้สารให้อะตอมไฮโดรเจนในกลุ่มแอลกอฮอล์ปฐมภูมิในการเร่งปฏิกิริยานั้นจะทำให้เกิดเฟสของโลหะคอปเปอร์ขึ้นแต่อย่างไรก็ตามกลับพบว่ายังคงมีเฟสของคอปเปอร์ออกไซด์หลงเหลืออยู่ และที่สำคัญพบว่าไม่มีการสร้างเฟสของโลหะนิกเกิลซึ่งเป็นเฟสที่ว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยาขึ้นแต่อย่างใด ในขณะที่การใช้สารให้อะตอมไฮโดรเจนในกลุ่มแอลกอฮอล์ทุติยภูมิในการเร่งปฏิกิริยานั้นจะทำให้เฟสของคอปเปอร์ออกไซด์เกิดการรีดักชันไปเป็นโลหะคอปเปอร์ได้ทั้งหมด และเกิดเฟสของโลหะนิกเกิลขึ้นด้วย ซึ่งผลตรวจวัดโครงสร้างตัวเร่งปฏิกิริยาก่อนและหลังการใช้งานแสดงดังรูปที่ 4.8



**รูปที่ 4.8** การเปลี่ยนโครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์นิกเกิลออกไซด์จากการใช้สารให้อะตอมไฮโดรเจนเป็นแอลกอฮอล์ชนิดต่างๆ

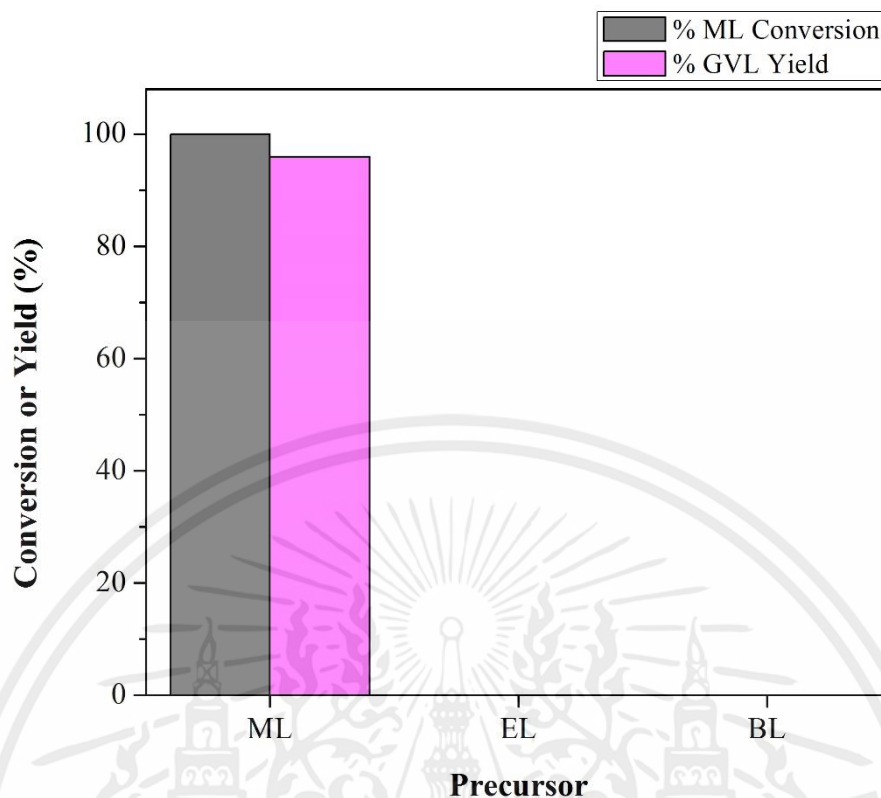
ดังนั้นจากผลการวิเคราะห์การเปลี่ยนแปลงโครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์นิกเกิลออกไซด์เปรียบเทียบกับก่อนและหลังกระบวนการเร่งปฏิกิริยาโดยใช้สารให้อะตอมไฮโดรเจนเป็นแอลกอฮอล์ชนิดต่างๆแล้วจึงยืนยันได้ว่าการใช้สารให้อะตอมไฮโดรเจนเป็นกลุ่มแอลกอฮอล์ทุติยภูมิในกระบวนการเร่งปฏิกิริยาเพื่อสังเคราะห์จีวีแอลจากเมทิลลิวลิตีนิต ด้วยกระบวนการไฮโดรจีเนชันแบบส่งผ่านและใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นคอปเปอร์นิกเกิลออกไซด์นั้นนอกจากแอลกอฮอล์จะทำหน้าที่ในการให้อะตอมไฮโดรเจนแก่กระบวนการเร่งปฏิกิริยาแล้ว ยังช่วยทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาสามารถเกิด

การรีดักชันเพื่อสร้างเฟสที่ว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยาขึ้นได้เองในกระบวนการเร่งปฏิกิริยาโดยไม่จำเป็นต้องนำตัวเร่งปฏิกิริยาไปผ่านกระบวนการรีดักชันที่อุณหภูมิสูงในบรรยากาศไฮโดรเจนก่อนการใช้งานดังที่กล่าวไว้ข้างต้น

#### 4.4 การใช้สารตั้งต้นในกลุ่มลิทวูลิเนตเอสเทอร์

โดยทั่วไปแล้วจีวีแอลนั้นสามารถผลิตขึ้นได้จากกรดลิทวูลินิกและสารอนุพันธ์ได้แก่สารในกลุ่มลิทวูลิเนตเอสเทอร์ชนิดต่างๆ แต่ข้อเสียที่สำคัญของกรดลิทวูลินิกคือการจะนำมาซึ่งกรดลิทวูลินิกนั้นมีการสกัดแยกออกจากแหล่งได้ยาก ดังนั้นการนำกรดลิทวูลินิกไปผ่านกระบวนการเอสเทอร์ฟิเคชันเพื่อเปลี่ยนให้อยู่ในรูปของเอสเทอร์นั้นจะทำให้สามารถแยกสกัดออกมาใช้งานได้ง่ายกว่า ซึ่งลิทวูลิเนตเอสเทอร์นั้นก็เป็นสารตั้งต้นที่มีประสิทธิภาพสำหรับการสังเคราะห์จีวีแอลเช่นกัน ซึ่งการทดลองที่ผ่านมาในงานวิจัยนี้ทั้งการศึกษาอิทธิพลของการสร้างพันธะของตัวเร่งปฏิกิริยา และการศึกษาบทบาทของสารให้อะตอมไฮโดรเจนนั้น ได้ทำการทดลองโดยใช้สารตั้งต้นเป็นเมทิลลิทวูลิเนตเป็นหลัก การศึกษาปัจจัยของกระบวนการเร่งปฏิกิริยาขั้นต่อไปก่อนที่จะทำการมุ่งเน้นไปที่การศึกษาตัวเร่งปฏิกิริยาจึงเป็นการศึกษากระบวนการเร่งปฏิกิริยาโดยใช้สารตั้งต้นในกลุ่มลิทวูลิเนตเอสเทอร์ตัวอื่นๆนอกจากเมทิลลิทวูลิเนต ได้แก่ เอทิลลิทวูลิเนต (EL) และบิวทิลลิทวูลิเนต (BL) โดยได้ทำการทดลองเร่งปฏิกิริยาในเครื่องปฏิกรณ์แบบกะที่อุณหภูมิ 200 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 3 ชั่วโมง และวิเคราะห์ผลการเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิคแก๊สโครมาโทกราฟี ผลการทดลองซึ่งแสดงดังรูปที่ 4.9 พบว่า เอทิลลิทวูลิเนตและบิวทิลลิทวูลิเนตนั้นไม่สามารถทำให้กระบวนการเร่งปฏิกิริยาเพื่อสังเคราะห์จีวีแอลเกิดขึ้นได้ในการศึกษาครั้งนี้ โดยพบว่าไม่มีค่าการเปลี่ยนแปลงสารตั้งต้นหรือค่าการเกิดผลิตภัณฑ์จีวีแอลเลย ในขณะที่เมทิลลิทวูลิเนตนั้นกลับเป็นสารตั้งต้นที่มีประสิทธิภาพสูง โดยสามารถทำให้เกิดค่าการเปลี่ยนแปลงสารตั้งต้นถึงประมาณ 100% และมีค่าการเกิดผลิตภัณฑ์จีวีแอลถึงมากกว่า 95% ซึ่งเมื่อได้ทำการเปรียบเทียบผลการทดลองที่เกิดขึ้นกับงานวิจัยของ J. Geboers และคณะ [29] ที่ได้ทำการทดลองสังเคราะห์จีวีแอลจากสารตั้งต้นกลุ่มลิทวูลิเนตเอสเทอร์ด้วยกระบวนการไฮโดรจีเนชันแบบส่งผ่านโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเรนีนิกเกิล (Raney-Ni) และใช้ 2-โพรพานอลเป็นสารให้อะตอมไฮโดรเจน โดยสารตั้งต้นที่ใช้ประกอบด้วยเมทิลลิทวูลิเนต เอทิลลิทวูลิเนต 2-โพรพิลลิทวูลิเนต และบิวทิลลิทวูลิเนต จากผลการทดลองในงานวิจัยดังกล่าวพบว่าเมทิลลิทวูลิเนตนั้นเป็นสารตั้งต้นที่ทำให้กระบวนการเร่งปฏิกิริยาเกิดผลิตภัณฑ์จีวีแอลมากที่สุดเนื่องจากหมู่เมทิลนั้นมีความเสถียรของโครงสร้างต่ำจึงสามารถเกิดการเปลี่ยนสภาพได้ง่ายกว่า และสารมัธยันตร์ที่เกิดจากเมทิลลิทวูลิเนตนั้นก็มีความเสถียรต่ำกว่าสารมัธยันตร์ที่เกิดจากสารตั้งต้นในกลุ่มลิทวูลิเนตเอสเทอร์ตัวอื่นด้วยเช่นกันจึงทำให้สามารถเกิดการเปลี่ยนสภาพไปเป็นจีวีแอลได้ง่ายกว่านั่นเอง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

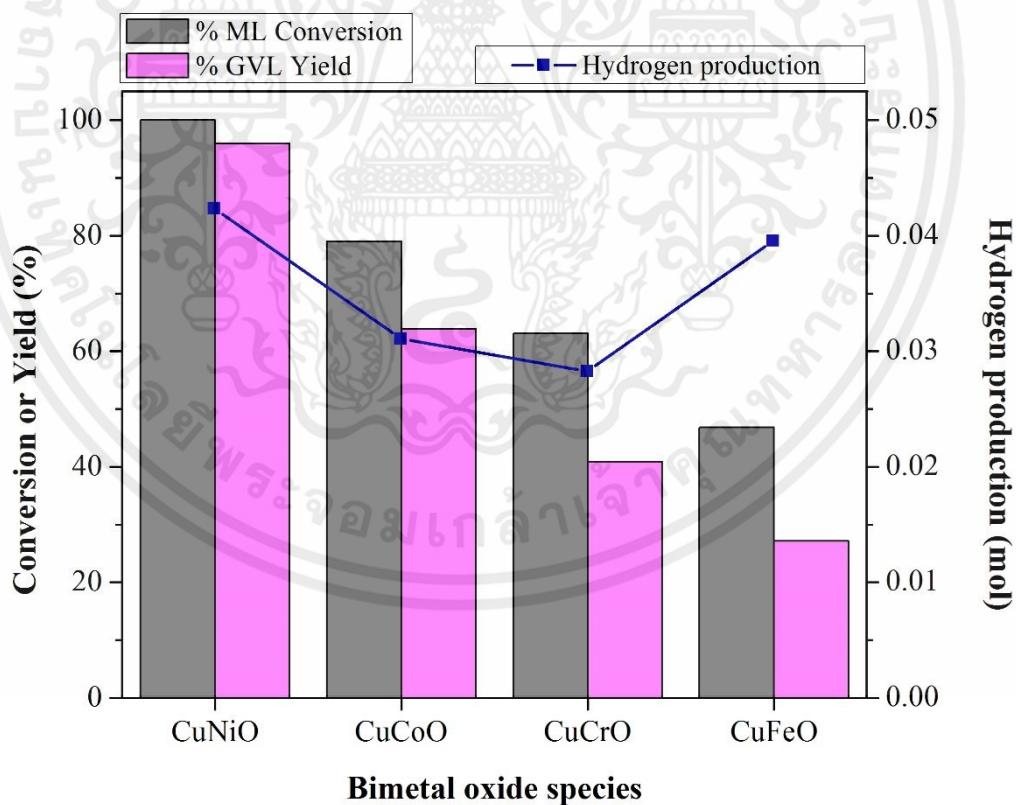


รูปที่ 4.9 ความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาในการใช้สารตั้งต้นในกลุ่มลิวูลิเนตเอสเทอร์ชนิดต่างๆ

#### 4.5 อิทธิพลของชนิดตัวเร่งปฏิกิริยา

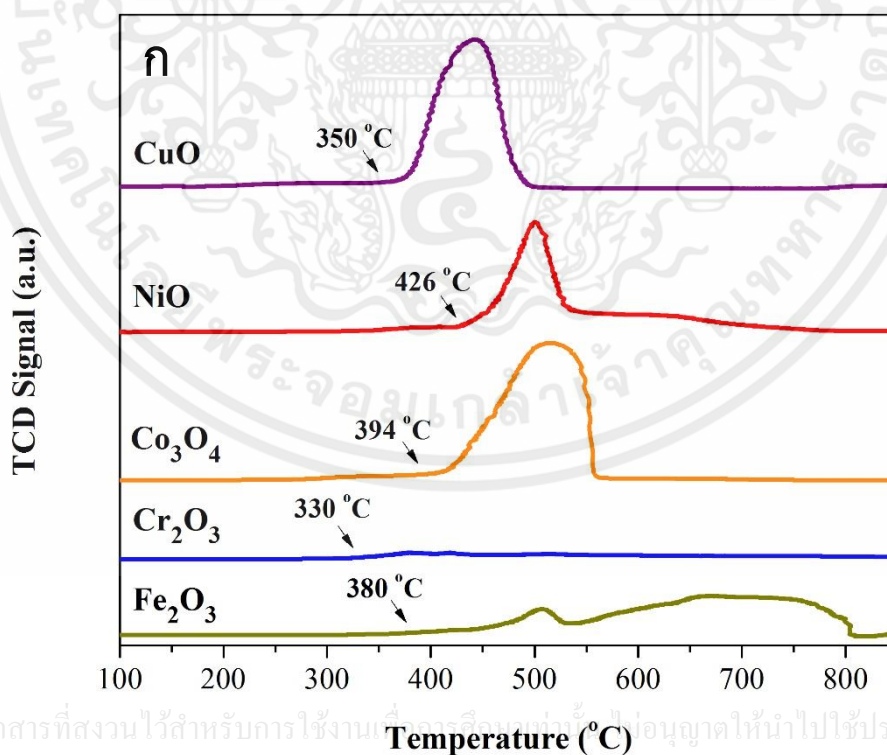
จากผลการทดลองที่ผ่านมาพบว่ามีตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีความเหมาะสมต่อการสังเคราะห์ จีวีแอลจากเมทิลลิวูลิเนตด้วยกระบวนการไฮโดรจีเนชันแบบส่งผ่านโดยใช้ 2-โพรพานอลเป็นสารให้อะตอมไฮโดรเจนนั้นจะต้องเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีลักษณะเป็นโลหะโดยโลหะนิกเกิลนั้นเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดหนึ่งที่มีประสิทธิภาพสูงสำหรับกระบวนการนี้ แต่อย่างไรก็ตามพบว่าโลหะนิกเกิลนั้นมีความว่องไวต่อปฏิกิริยามากเกินไปส่งผลให้ผลิตภัณฑ์จีวีแอลซึ่งเป็นผลิตภัณฑ์ที่ต้องการนั้นเกิดการเปลี่ยนแปลงเป็นผลิตภัณฑ์ผลพลอยได้ที่ไม่ต้องการขึ้น นอกจากนี้โดยทั่วไปแล้วการที่จะได้โลหะนิกเกิลมานั้นทำได้โดยการที่จะต้องนำนิกเกิลออกไซด์ไปผ่านกระบวนการรีดักชันที่อุณหภูมิสูงในบรรยากาศไฮโดรเจนอีกด้วย ซึ่งจากผลการทดลองและตรวจวัดลักษณะจำเพาะขั้นต้นที่ผ่านมาพบว่าการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาในรูปของออกไซด์โดยมีคอปเปอร์ออกไซด์เป็นองค์ประกอบด้วยนั้นจะส่งผลให้ตัวเร่งปฏิกิริยาสามารถเกิดการรีดักชันได้ด้วยตัวเองในระหว่างกระบวนการเร่งปฏิกิริยา ซึ่งมีสารให้อะตอมไฮโดรเจนในกลุ่มแอลกอฮอล์ทุกชนิดทำหน้าที่ในการให้อะตอมไฮโดรเจนแก่ปฏิกิริยาและทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาเกิดการรีดักชันด้วย โดยคอปเปอร์ออกไซด์จะเกิดการรีดักชันกลายเป็นเฟสของโลหะคอปเปอร์ที่จะช่วยทำให้เกิดปรากฏการณ์ไฮโดรเจนสปิลโอเวอร์ขึ้นซึ่งจะส่งผลให้นิกเกิลออกไซด์สามารถเกิดการรีดักชันได้ง่ายขึ้นและเกิดเป็นเฟสของโลหะนิกเกิลที่มีความว่องไวต่อปฏิกิริยาต่อไป นอกจากนี้โลหะคอปเปอร์ที่เกิดขึ้นยังช่วยควบคุมความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยาทำให้มีค่าความจำเพาะเจาะจงในการเกิดผลิตภัณฑ์จีวีแอลมากขึ้นด้วย อย่างไรก็ตามการที่ตัวเร่งปฏิกิริยาจะมีสมบัติดังที่กล่าวมาข้างต้นได้นั้นองค์ประกอบของตัวเร่งปฏิกิริยาจะต้องมีการสร้างพันธะ

ทางเคมีต่อกัน และจากการทบทวนวรรณกรรมยังพบว่ามีการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดอื่นในกระบวนการไฮโดรจีเนชันสำหรับสังเคราะห์จีวีแอลจากกรดลิวูลินิกและสารอนุพันธ์ได้อีกด้วย ได้แก่ โคบอลต์ โครเมียม และไอออนเป็นต้น ซึ่งตัวเร่งปฏิกิริยาในงานวิจัยทั้งหลายที่พบนั้นส่วนใหญ่ต้องถูกนำไปผ่านกระบวนการรีดักชันที่อุณหภูมิสูงในบรรยากาศไฮโดรเจนก่อนการใช้งานทั้งสิ้น อย่างไรก็ตามในการศึกษานี้ได้มีการทดลองสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์เชิงเดี่ยวซึ่งประกอบด้วย คอปเปอร์ออกไซด์ นิกเกิลออกไซด์ โคบอลต์ออกไซด์ โครเมียมออกไซด์ และไอออนออกไซด์และได้ทดลองนำตัวเร่งปฏิกิริยาเหล่านี้ไปใช้ในกระบวนการเร่งปฏิกิริยาเพื่อสังเคราะห์จีวีแอลมาแล้ว โดยพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาในรูปของโลหะออกไซด์เชิงเดี่ยวนั้นไม่มีประสิทธิภาพในกระบวนการเร่งปฏิกิริยาแต่อย่างใด ในการทดลองขั้นต่อไปจึงเป็นการสังเคราะห์และทดลองใช้งานตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดอื่นๆที่ถูกสังเคราะห์ร่วมกับคอปเปอร์ออกไซด์ ได้แก่ คอปเปอร์โคบอลต์ออกไซด์ คอปเปอร์โครเมียมออกไซด์ และ คอปเปอร์ไอออนออกไซด์ โดยตัวเร่งปฏิกิริยาจะถูกสังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส และนำไปใช้ในกระบวนการเร่งปฏิกิริยาเพื่อสังเคราะห์จีวีแอลจากเมทิลลิวูลีนด้วยปฏิกิริยาไฮโดรจีเนชันแบบส่งผ่านโดยใช้สารให้อะตอมไฮโดรเจนเป็น 2-โพรพานอล ซึ่งปฏิกิริยาจะดำเนินไปในเครื่องปฏิกรณ์แบบกะที่อุณหภูมิ 200 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 3 ชั่วโมง และวิเคราะห์ผลการเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิคแก๊สโครมาโทกราฟีซึ่งผลการเร่งปฏิกิริยาและความสามารถในการผลิตไฮโดรเจนของตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดต่างๆ นั้นแสดงดังรูปที่ 4.10



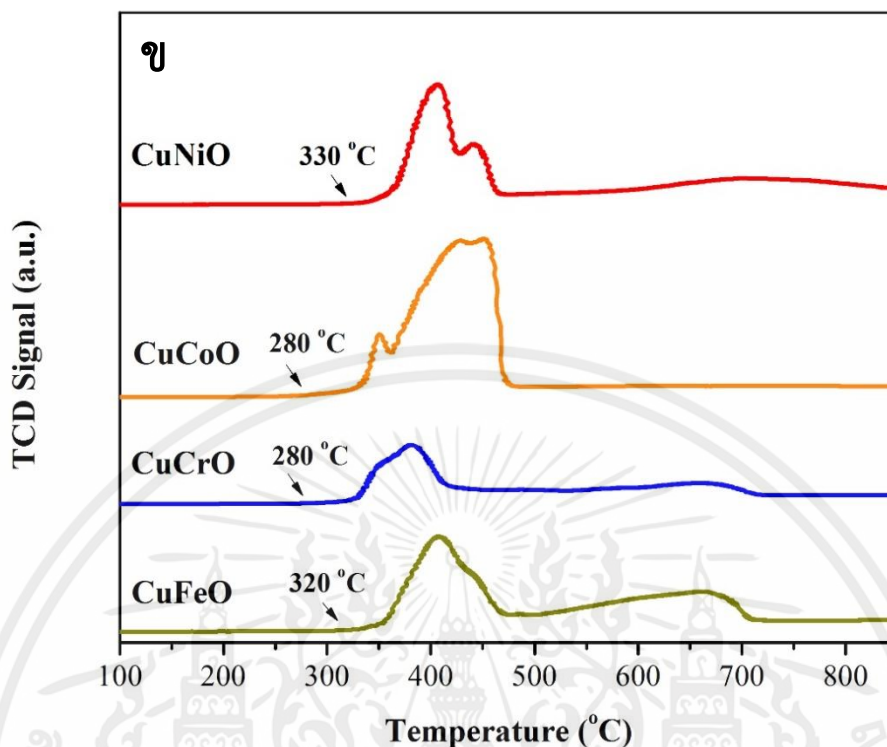
รูปที่ 4.10 ความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาและการผลิตไฮโดรเจนในการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์ผสมคอปเปอร์ชนิดต่างๆ

จากรูปที่ 4.10 แสดงให้เห็นถึงผลการเร่งปฏิกิริยาเพื่อสังเคราะห์จีวีแอลจากเมทิลลิวูลิเนต ด้วยกระบวนการไฮโดรจีเนชันแบบส่งผ่านโดยใช้อุณหภูมิในการเร่งปฏิกิริยา 200 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 3 ชั่วโมง ซึ่งจากผลการเร่งปฏิกิริยาพบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์นิกเกิลออกไซด์นั้นมีความสามารถในการเร่งปฏิกิริยามากที่สุด รองลงมาคือตัวเร่งปฏิกิริยา คอปเปอร์โคบอลต์ออกไซด์ คอปเปอร์โครเมียมออกไซด์ และคอปเปอร์ไอออนออกไซด์ตามลำดับ และพบว่าความสามารถในการผลิตไฮโดรเจนของตัวเร่งปฏิกิริยาแต่ละชนิดนั้นมีแนวโน้มไปในทิศทางเดียวกันกับความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาเพื่อสังเคราะห์จีวีแอล ยกเว้นแต่ตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ไอออนออกไซด์ ซึ่งผลิตไฮโดรเจนได้ในปริมาณที่มากแต่กลับมีความสามารถในการกระบวนการเร่งปฏิกิริยาต่ำ ต่อมาเมื่อได้ทำการวิเคราะห์สมบัติการรีดักชันของตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดต่างๆซึ่งแสดงผลในรูปที่ 4.11แล้วจะเห็นได้ว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่ถูกสังเคราะห์ขึ้นในรูปของโลหะออกไซด์แบบเดี่ยวซึ่งแสดงผลสมบัติของการรีดักชันในรูปที่ 4.11(ก) นั้นส่วนใหญ่จะสามารถเกิดการรีดักชันได้ที่อุณหภูมิสูง นอกจากนี้ในกรณีของตัวเร่งปฏิกิริยาโครเมียมออกไซด์และไอออนออกไซด์นั้นยังพบว่ามีความสามารถในการเกิดรีดักชันที่น้อยมากอีกด้วย แต่เมื่อตัวเร่งปฏิกิริยาถูกสังเคราะห์ขึ้นในรูปของตัวเร่งปฏิกิริยาออกไซด์ของโลหะผสมคอปเปอร์ ดังแสดงในรูปที่ 4.11(ข) แล้วจะเห็นได้ว่าการมีคอปเปอร์ออกไซด์เป็นองค์ประกอบในการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์ผสมนั้นจะทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาสามารถเกิดการรีดักชันได้ที่อุณหภูมิต่ำลง จึงกล่าวได้ว่าคอปเปอร์ออกไซด์นั้นมีบทบาทสำคัญในการช่วยให้ตัวเร่งปฏิกิริยาสามารถเกิดการรีดักชันได้ง่ายขึ้นซึ่งการเกิดรีดักชันที่ง่ายขึ้นนี้จะส่งผลเชิงบวกต่อประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการเรียนการสอนที่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า

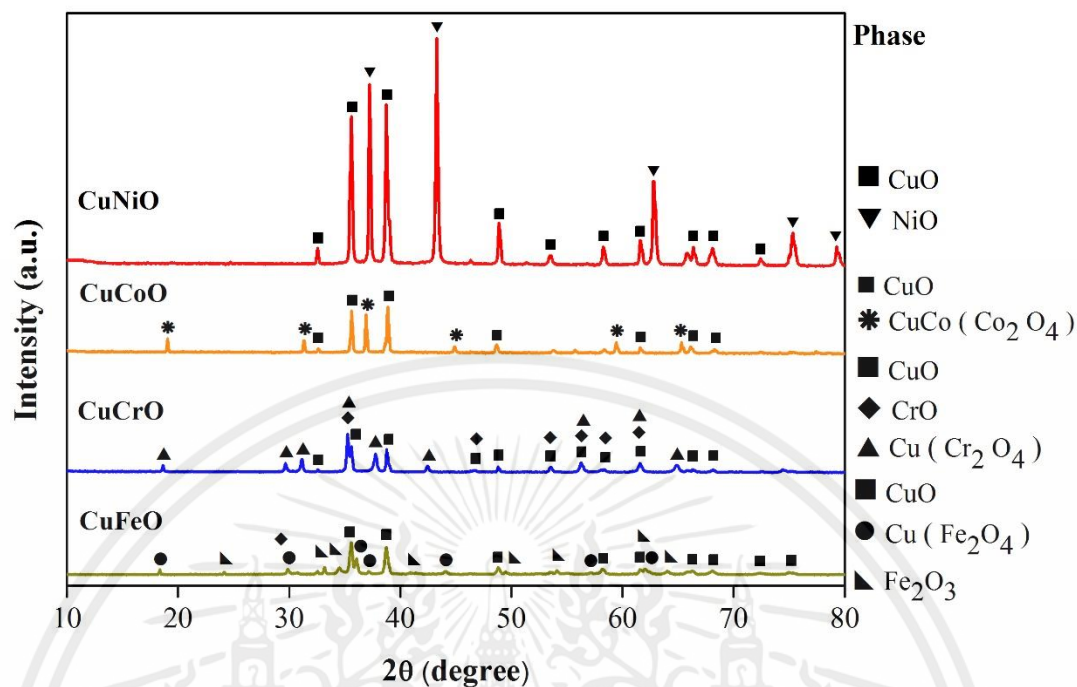
รูปที่ 4.11 สมบัติในการเกิดรีดักชันของ (ก) ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์เฟสเดี่ยวและ (ข) ตัวเร่งปฏิกิริยาออกไซด์ของโลหะผสมคอปเปอร์



รูปที่ 4.11 (ต่อ) สมบัติในการเกิดรีดักชันของ (ก) ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์เฟสเดี่ยว และ (ข) ตัวเร่งปฏิกิริยาออกไซด์ของโลหะผสมคอปเปอร์

หลังจากนั้นเมื่อทำการวิเคราะห์โครงสร้างผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยาแต่ละชนิดด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ซึ่งแสดงผลดังรูปที่ 4.12 แล้วพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์นิกเกิลออกไซด์นั้นจะมีการเกิดโครงสร้างเป็นเฟสที่แยกกันอย่างชัดเจนระหว่างเฟสคอปเปอร์ออกไซด์และเฟสนิกเกิลออกไซด์ ในขณะที่ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดอื่นประกอบด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์โคบอลต์ออกไซด์ ตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์โครเมียมออกไซด์ และตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์โอออนออกไซด์นั้นจะมีการเกิดโครงสร้างเป็นสารละลายของแข็ง (Solid solution) ขึ้นด้วย โดยโครงสร้างที่เป็นสารละลายของแข็งนั้นจะเกิดจากการที่เฟสคอปเปอร์ออกไซด์และเฟสโลหะออกไซด์ของตัวเร่งปฏิกิริยาแต่ละชนิดนั้นเกิดการละลายเข้าเป็นเนื้อเดียวกันซึ่งจะมีลักษณะเป็นการสร้างเฟสใหม่ที่แยกตัวจากเฟสคอปเปอร์ออกไซด์และเฟสโลหะออกไซด์ดั้งเดิมของตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดนั้นๆ และเมื่อเปรียบเทียบข้อมูลโครงสร้างผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยาจากการตรวจวัดด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์กับข้อมูลการตรวจวัดพื้นที่ผิวสัมผัสของตัวเร่งปฏิกิริยาแต่ละชนิดซึ่งแสดงผลในตารางที่ 4.2 แล้วยังพบว่าลักษณะการเกิดโครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยาออกไซด์ของโลหะผสมคอปเปอร์แต่ละชนิดนั้นยังส่งผลต่อพื้นที่ผิวสัมผัสของตัวเร่งปฏิกิริยาอีกด้วย

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



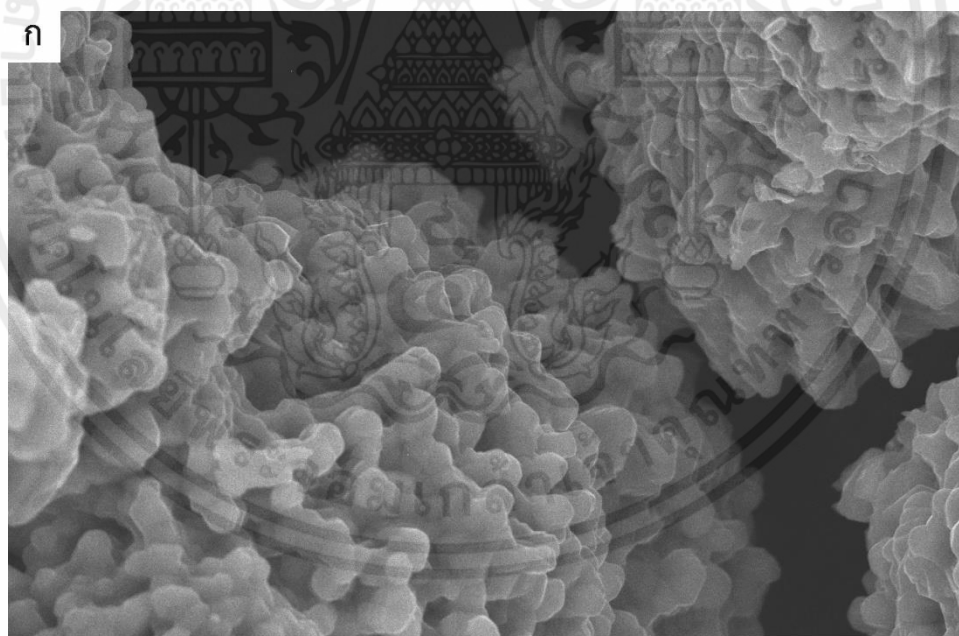
รูปที่ 4.12 โครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยาออกไซด์ของโลหะผสมคอปเปอร์ชนิดต่างๆ

ตารางที่ 4.2 พื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาออกไซด์ของโลหะผสมคอปเปอร์ชนิดต่างๆ

ตัวเร่งปฏิกิริยา	พื้นที่ผิวสัมผัส ( $\text{m}^2/\text{g}$ )
CuNiO	9
CuCoO	3
CuCrO	4
CuFeO	2

นอกจากนี้พื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยานั้นยังอาจเปรียบเทียบกับภาพแสดงลักษณะสัณฐานวิทยาของตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดต่างๆซึ่งแสดงดังรูปที่ 4.13 ได้อีกด้วย ซึ่งจากรูปที่ 4.13(ก) ที่แสดงลักษณะสัณฐานวิทยาของคอปเปอร์ออกไซด์นั้นจะพบว่ามีลักษณะเป็นอนุภาคขนาดใหญ่ที่มีกิ่งก้านโผล่ขึ้นมา ส่วนอนุภาคของนิกเกิลออกไซด์ดังแสดงในรูปที่ 4.13(ข) นั้นจะมีลักษณะเป็นเม็ดอนุภาคทรงกลมขนาดเล็กที่กระจายตัวกันทั่วไป ซึ่งเมื่อเปรียบเทียบกับลักษณะสัณฐานวิทยาของตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์นิกเกิลออกไซด์ดังรูปที่ 4.13(ฉ) แล้วจะเห็นได้ว่ามีลักษณะเป็นเม็ดอนุภาคของนิกเกิลออกไซด์ที่เกาะกระจายตัวอยู่บนพื้นผิวและตามกิ่งก้านของอนุภาคคอปเปอร์ออกไซด์ โดยอนุภาคของโลหะออกไซด์ทั้งสองชนิดนั้นมีการแยกตัวกันอย่างชัดเจน ในขณะที่ตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์โคบอลต์ออกไซด์ซึ่งแสดงในรูปที่ 4.13(ข) นั้นจะเห็นได้ว่ามีลักษณะเป็นการหลอมรวมตัวกันระหว่างอนุภาคของคอปเปอร์ออกไซด์ในรูปที่ 4.13(ก) และอนุภาคของโคบอลต์ออกไซด์ใน

รูปที่ 4.13(ค) โดยแต่เดิมนั้นอนุภาคของคอปเปอร์ออกไซด์จะมีลักษณะเป็นอนุภาคขนาดใหญ่ที่มีกิ่งก้าน ส่วนอนุภาคของโคบอลต์ออกไซด์นั้นจะมีลักษณะเป็นอนุภาคขนาดเล็กที่ติดกันเป็นแพขนาดใหญ่ แต่เมื่อตัวเร่งปฏิกิริยาถูกสังเคราะห์ในรูปของคอปเปอร์โคบอลต์ออกไซด์แล้วจะพบว่า กิ่งก้านของอนุภาคคอปเปอร์ออกไซด์นั้นจะหายไป และไม่ปรากฏอนุภาคขนาดเล็กของคอปเปอร์ออกไซด์ด้วย แต่จะพบว่ามีก้อนอนุภาคขนาดใหญ่ที่มีลักษณะพื้นผิวขรุขระขึ้นแทน ในส่วนของโครเมียมออกไซด์นั้นเมื่ออยู่ในรูปของโลหะออกไซด์แบบเดี่ยวจะมีลักษณะเป็นเกล็ดหรือขุยขนาดเล็กมากที่จับตัวกันเป็นก้อนดังแสดงในรูปที่ 4.13(ง) แต่เมื่อพิจารณาลักษณะสัณฐานวิทยาของตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์โครเมียมออกไซด์ซึ่งแสดงในรูปที่ 4.13(ซ) แล้วพบว่า จะมีลักษณะเป็นเม็ดหลายขนาดกระจายตัวกันอยู่ทั่วไปโดยเม็ดอนุภาคนั้นจะมีลักษณะแยกตัวกันอย่างชัดเจน ซึ่งเป็นลักษณะที่มีความแตกต่างกับทั้งอนุภาคของคอปเปอร์ออกไซด์และโครเมียมออกไซด์ สารโลหะออกไซด์ชนิดสุดท้ายที่ได้ทำการศึกษาในการทดลองนี้คือไอออนออกไซด์ ซึ่งจากการพิจารณาลักษณะสัณฐานวิทยาในรูปที่ 4.13(จ) แล้ว จะพบว่าไอออนออกไซด์นั้นมีลักษณะเป็นอนุภาคที่ขนาดค่อนข้างเล็กและติดกันเป็นแพ เมื่อตัวเร่งปฏิกิริยาถูกสังเคราะห์ในรูปของคอปเปอร์ไอออนออกไซด์ซึ่งแสดงดังรูปที่ 4.13(ฉ) แล้วจะเห็นได้ว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีลักษณะเป็นก้อนอนุภาคขนาดใหญ่ที่มีรูปร่างไม่แน่นอนเกาะรวมตัวกันเป็นกลุ่ม แต่ในขณะเดียวกันก็พบว่ามีอนุภาคที่มีขนาดเล็กกว่าแยกตัวออกมาจากกลุ่มอนุภาคขนาดใหญ่ด้วย อย่างไรก็ตามเมื่อเปรียบเทียบกับลักษณะอนุภาคของคอปเปอร์ออกไซด์และไอออนออกไซด์แล้วพบว่าไม่มีความคล้ายคลึงกันแต่อย่างใด

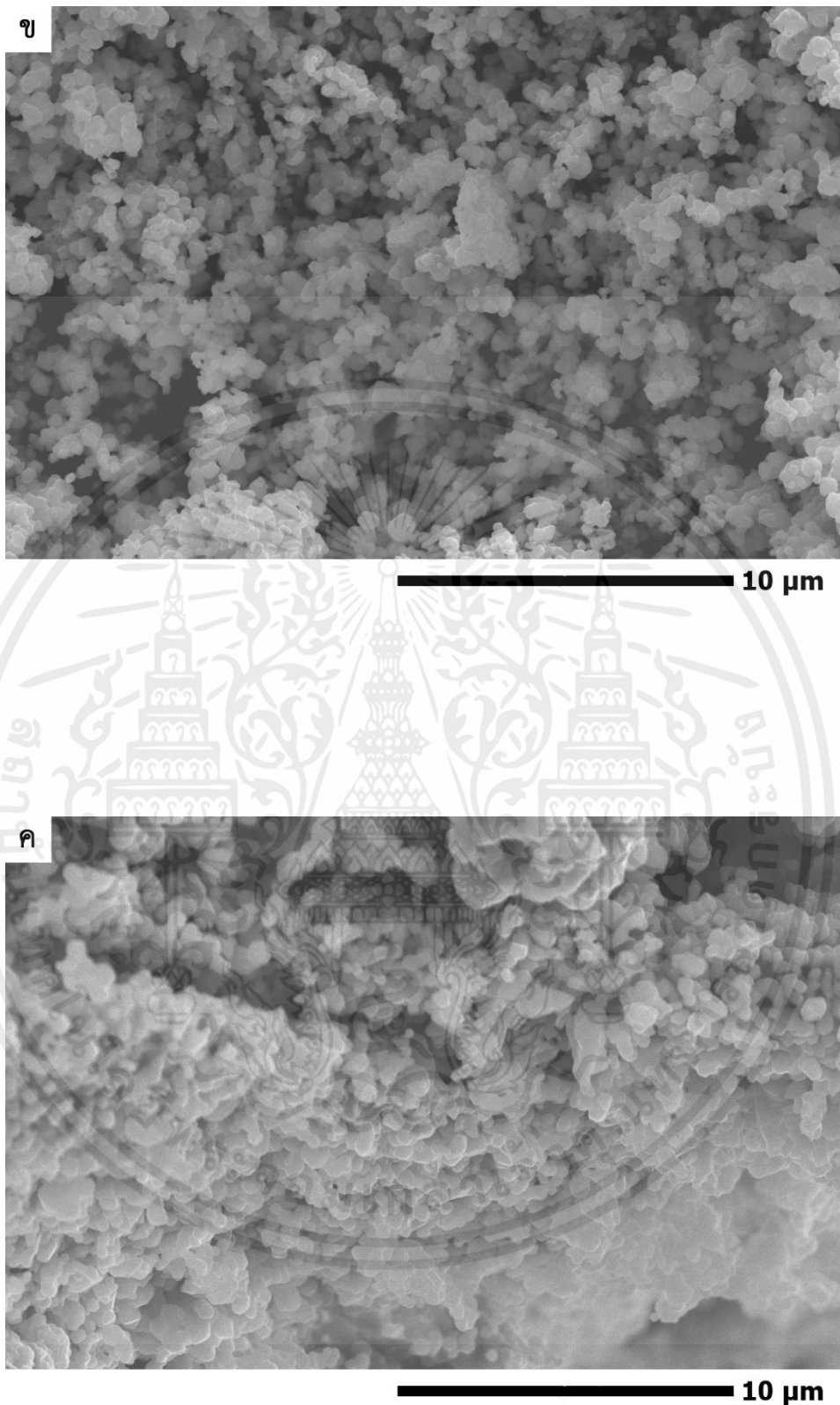


10  $\mu\text{m}$

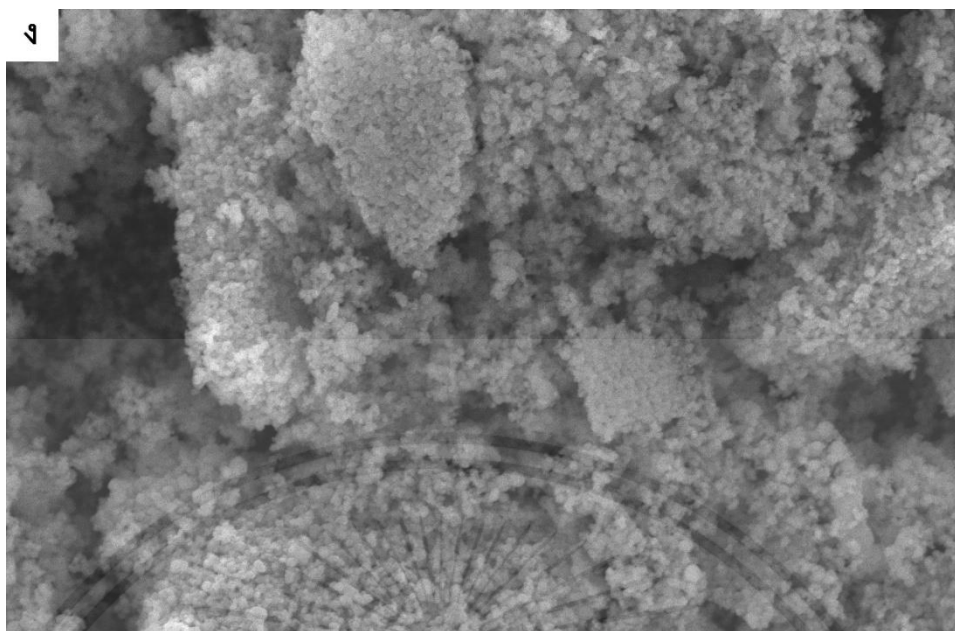
**รูปที่ 4.13** ลักษณะสัณฐานวิทยาของตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดต่างๆประกอบด้วย (ก) คอปเปอร์ออกไซด์ (ข) นิกเกิลออกไซด์ (ค) โคบอลต์ออกไซด์ (ง) โครเมียมออกไซด์ (จ) ไอออนออกไซด์ (ฉ) คอปเปอร์

นิกเกิลออกไซด์ (ซ) คอปเปอร์โคบอลต์ออกไซด์ (ซ) คอปเปอร์โครเมียมออกไซด์และ (ฉ)คอปเปอร์ไอออนออกไซด์

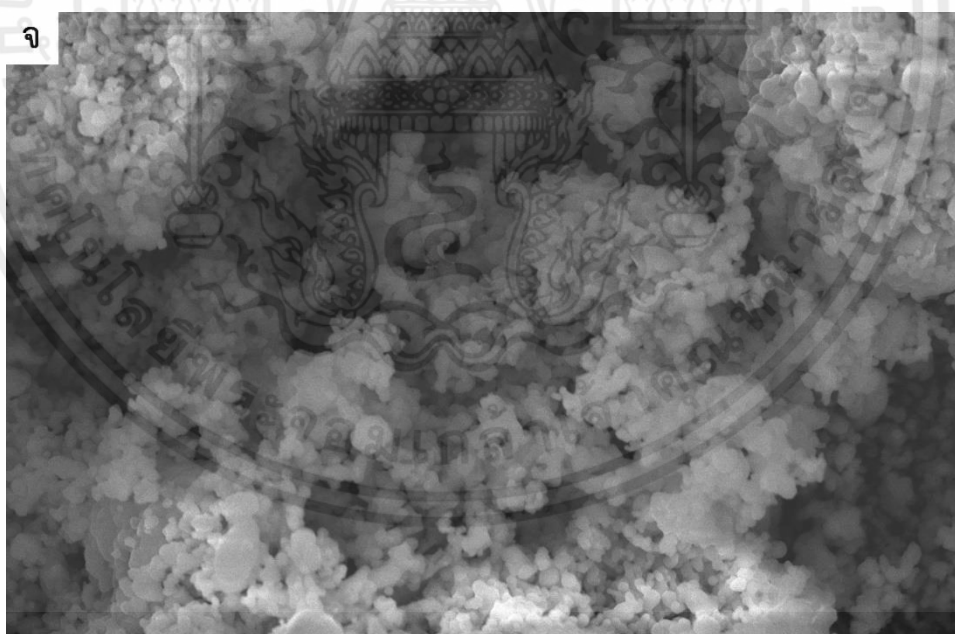
ไม่ว่ากรณีใดๆ ห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



**รูปที่ 4.13 (ต่อ)** ลักษณะสัณฐานวิทยาของตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดต่างๆประกอบด้วย (ก) คอปเปอร์ออกไซด์ (ข) นิกเกิลออกไซด์ (ค) โคบอลต์ออกไซด์ (ง) โครเมียมออกไซด์ (จ) ไอออนออกไซด์ (ฉ) คอปเปอร์นิกเกิลออกไซด์ (ช) คอปเปอร์โคบอลต์ออกไซด์ (ซ) คอปเปอร์โครเมียมออกไซด์และ (ฌ)คอปเปอร์ไอออนออกไซด์

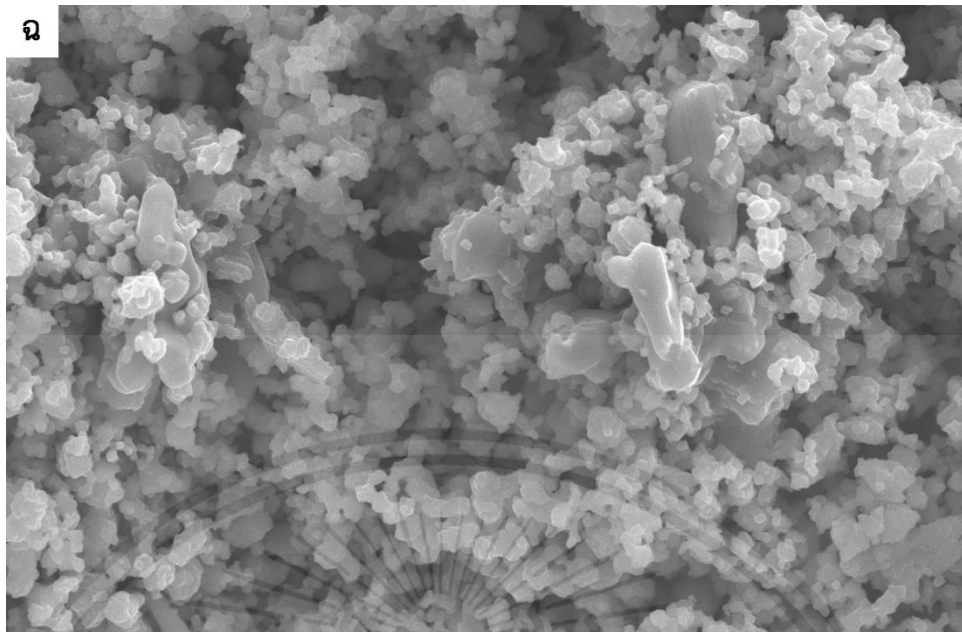


10 μm

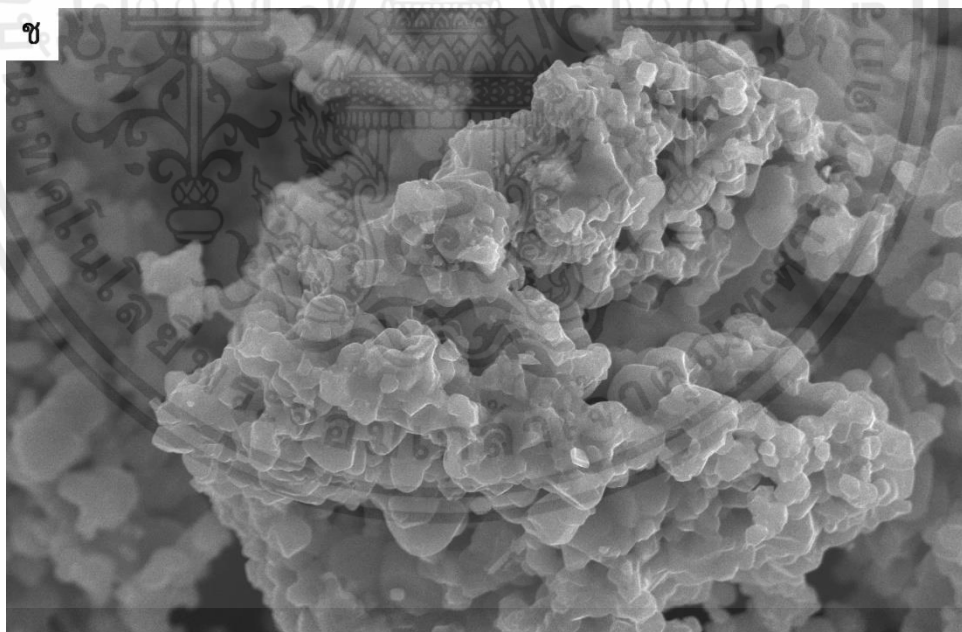


10 μm

**รูปที่ 4.13 (ต่อ)** ลักษณะสัณฐานวิทยาของตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดต่างๆประกอบด้วย (ก) คอปเปอร์ออกไซด์ (ข) นิกเกิลออกไซด์ (ค) โคบอลต์ออกไซด์ (ง) โครเมียมออกไซด์ (จ) ไอออนออกไซด์ (ฉ) คอปเปอร์นิกเกิลออกไซด์ (ช) คอปเปอร์โคบอลต์ออกไซด์ (ซ) คอปเปอร์โครเมียมออกไซด์และ (ฌ)คอปเปอร์ไอออนออกไซด์

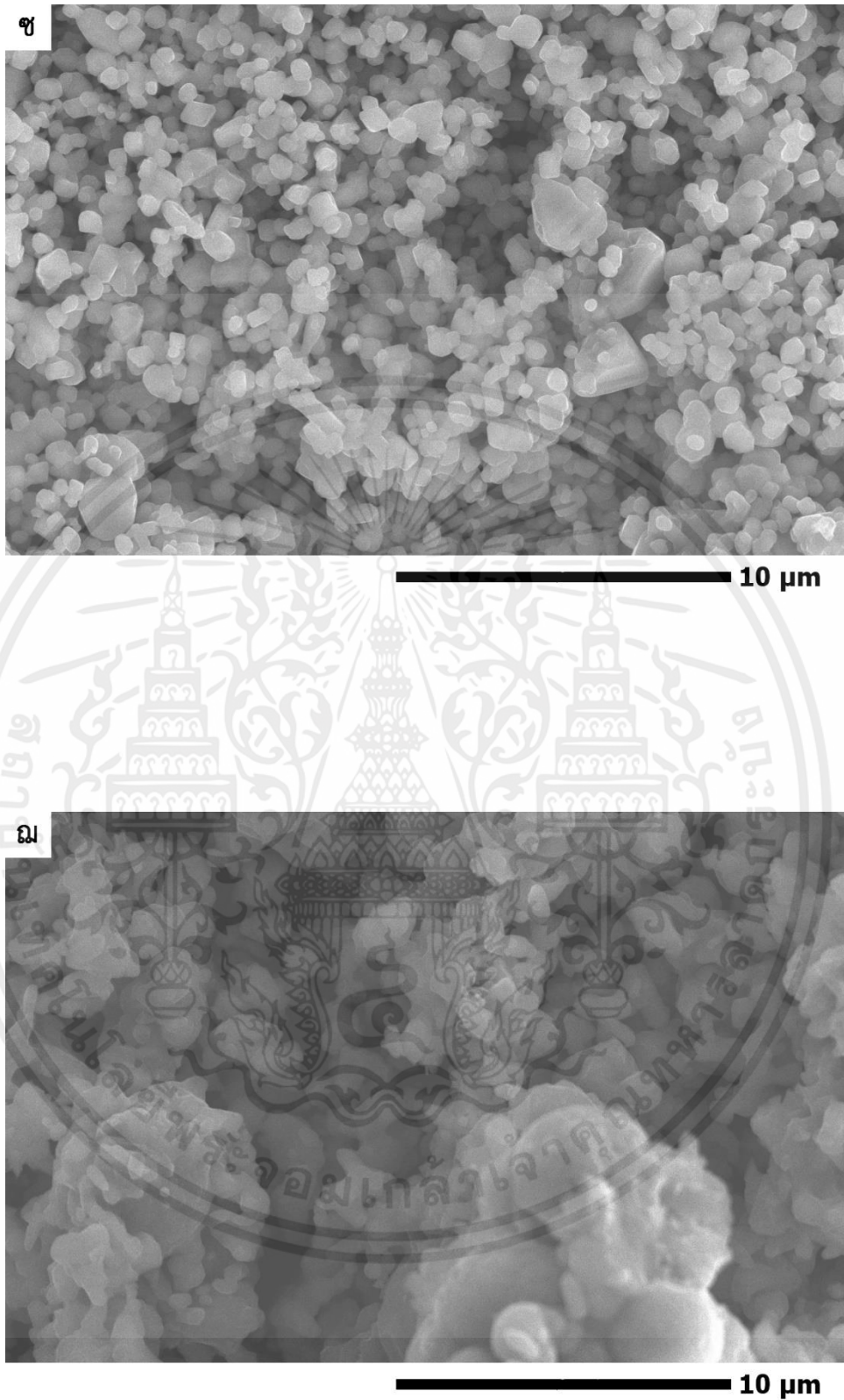


10 μm



10 μm

**รูปที่ 4.13 (ต่อ)** ลักษณะสัณฐานวิทยาของตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดต่างๆประกอบด้วย (ก) คอปเปอร์ออกไซด์ (ข) นิกเกิลออกไซด์ (ค) โคบอลต์ออกไซด์ (ง) โครเมียมออกไซด์ (จ) ไอออนออกไซด์ (ฉ) คอปเปอร์นิกเกิลออกไซด์ (ช) คอปเปอร์โคบอลต์ออกไซด์ (ซ) คอปเปอร์โครเมียมออกไซด์และ (ฅ)คอปเปอร์ไอออนออกไซด์



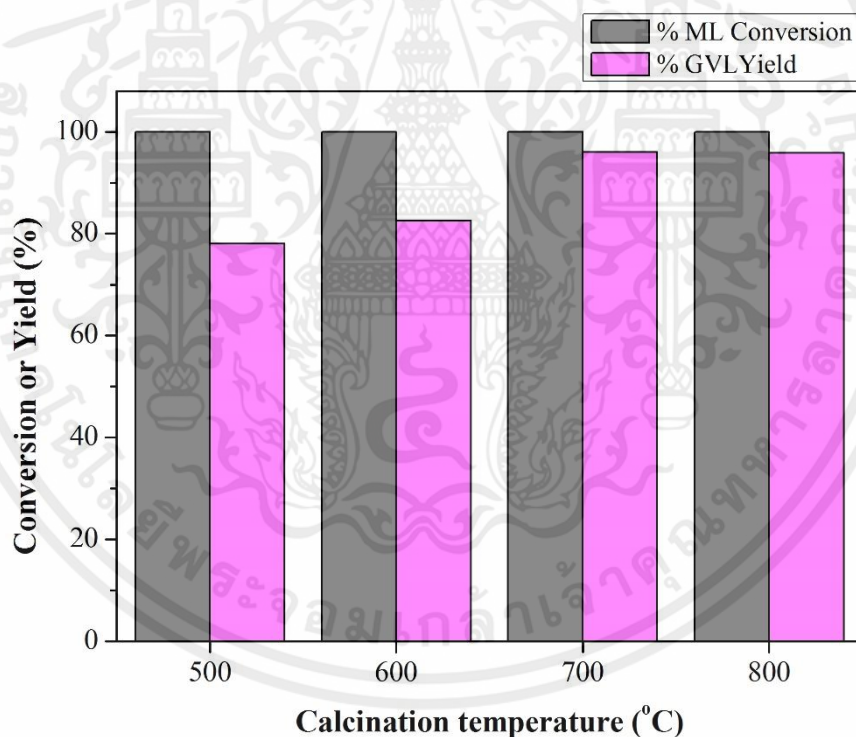
**รูปที่ 4.13 (ต่อ)** ลักษณะสัณฐานวิทยาของตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดต่างๆประกอบด้วย (ก) คอปเปอร์ออกไซด์ (ข) นิกเกิลออกไซด์ (ค) โคบอลต์ออกไซด์ (ง) โครเมียมออกไซด์ (จ) ไอออนออกไซด์ (ฉ) คอปเปอร์นิกเกิลออกไซด์ (ช) คอปเปอร์โคบอลต์ออกไซด์ (ซ) คอปเปอร์โครเมียมออกไซด์และ (ณ)คอปเปอร์ไอออนออกไซด์

จากข้อมูลลักษณะสัณฐานวิทยาดังกล่าวข้างต้นนั้น เมื่อได้ทำการเปรียบเทียบกับข้อมูลแสดงโครงสร้างผลึกที่ตรวจวัดด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์กับข้อมูลแสดงพื้นที่ผิวสัมผัสของตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดต่างๆแล้วจึงกล่าวได้ว่า ตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ออกไซด์นั้นจะมีลักษณะเป็นเฟสที่แยกตัวกันระหว่างเฟสของคอปเปอร์ออกไซด์และนิกเกิลออกไซด์อย่างชัดเจน ในขณะที่ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดอื่น ๆ นั้นจะมีการรวมตัวกันระหว่างโลหะออกไซด์ต่างชนิดกันเกิดเป็นสารละลายของแข็งด้วย จึงเป็นสาเหตุให้ตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์นิกเกิลออกไซด์นั้นมีพื้นที่ผิวสัมผัสที่สูงที่สุด ซึ่งพื้นที่ผิวสัมผัสที่สูงนั้นเป็นปัจจัยหนึ่งส่งผลเชิงบวกต่อประสิทธิภาพในกระบวนการเร่งปฏิกิริยา จากผลการทดลองนี้จึงสามารถกล่าวได้ว่า การใช้คอปเปอร์ออกไซด์เป็นองค์ประกอบในการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยานั้นจะส่งผลให้ตัวเร่งปฏิกิริยาสามารถเกิดการรีดักชันได้ง่ายขึ้น โดยการเกิดรีดักชันของคอปเปอร์ออกไซด์และเปลี่ยนสภาพไปเป็นโลหะคอปเปอร์นั้นจะช่วยให้เกิดปรากฏการณ์ไฮโดรเจนสปิลโอเวอร์ดังที่กล่าวไว้ในงานวิจัยของ J. Ashok และคณะ [14] ซึ่งจะช่วยให้เฟสของโลหะชนิดอื่นที่เป็นองค์ประกอบรวมในโครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยานั้นเกิดการรีดักชันเพื่อสร้างเฟสที่ว่องไวต่อกระบวนการเร่งปฏิกิริยาได้ง่ายขึ้น โดยพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์นิกเกิลออกไซด์นั้นมีประสิทธิภาพในกระบวนการเร่งปฏิกิริยาเพื่อสังเคราะห์จีวีแอลจากเมทิลลิวกลินิตด้วยกระบวนการไฮโดรจีเนชันแบบส่งผ่านโดยใช้สารให้อะตอมไฮโดรเจนเป็น 2-โพรพานอลที่สูงที่สุด และทำให้ระบบของกระบวนการเร่งปฏิกิริยามีการผลิตไฮโดรเจนที่สูงที่สุดด้วย ซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัยที่พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาในกลุ่มนิกเกิลนั้นมีประสิทธิภาพสูงและมีการใช้งานอย่างแพร่หลายในกระบวนการไฮโดรจีเนชัน เช่น เรนีนิกเกิล (Raney-Ni) ในงานวิจัยของ J. Geboers และคณะ [29] หรือโลหะนิกเกิลที่สังเคราะห์บนอลูมิเนียมออกไซด์ ( $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ) ในงานวิจัยของ K. Hengst และคณะ [48] เป็นต้น

#### 4.6 อิทธิพลของอุณหภูมิที่ใช้ในการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา

จากผลการทดลองที่ผ่านมาจึงทำให้ทราบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์นิกเกิลออกไซด์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาออกไซด์ของโลหะผสมคอปเปอร์ที่มีประสิทธิภาพสูงที่สุดในการสังเคราะห์จีวีแอลจากเมทิลลิวกลินิตด้วยกระบวนการไฮโดรจีเนชันแบบส่งผ่านโดยใช้สารให้อะตอมไฮโดรเจนเป็น 2-โพรพานอลในงานวิจัยนี้ อย่างไรก็ตามตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์นิกเกิลออกไซด์ที่ใช้ในการทดลองข้างต้นนั้นได้ถูกสังเคราะห์ขึ้นที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียสซึ่งยังคงเป็นการใช้อุณหภูมิในการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาที่สูงอยู่ ในการศึกษาขั้นต่อไปจึงเป็นการทดลองสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์นิกเกิลออกไซด์ที่อุณหภูมิต่ำลงได้แก่ 700, 600, และ 500 องศาเซลเซียสและนำมาใช้ในกระบวนการเร่งปฏิกิริยาเพื่อสังเคราะห์จีวีแอลจากเมทิลลิวกลินิตด้วยปฏิกิริยาไฮโดรจีเนชันแบบส่งผ่านโดยใช้สารให้อะตอมไฮโดรเจนเป็น 2-โพรพานอล ซึ่งปฏิกิริยาจะดำเนินไปในเครื่องปฏิกรณ์แบบกะที่อุณหภูมิ 200 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 3 ชั่วโมง และวิเคราะห์ผลการเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิคแก๊สโครมาโทกราฟี จากผลการทดลองการเร่งปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์นิกเกิลออกไซด์ที่ถูกสังเคราะห์ที่อุณหภูมิต่างๆซึ่งแสดงในรูปที่ 4.14 พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่ถูกสังเคราะห์ขึ้นที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียสซึ่งเป็นอุณหภูมิที่ต่ำที่สุดที่ใช้ในการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยานั้นมีประสิทธิภาพเพียงพอที่จะทำให้กระบวนการเร่งปฏิกิริยามีค่าการเปลี่ยนแปลงของสารตั้งต้นถึง 100% แต่ในเชิงของการเกิดผลิตภัณฑ์จีวีแอลนั้นยังคงเกิดขึ้นได้ในปริมาณที่ค่อนข้างน้อยโดยมีค่าการเกิดผลิตภัณฑ์จีวีแอลเพียง 78% เท่านั้น การใช้อุณหภูมิในการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาที่สูงขึ้นที่ 600 องศาเซลเซียสไม่ได้ช่วยให้ตัวเร่งปฏิกิริยามีประสิทธิภาพมากขึ้นอย่างมีนัยสำคัญเท่าใดนัก โดยพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์

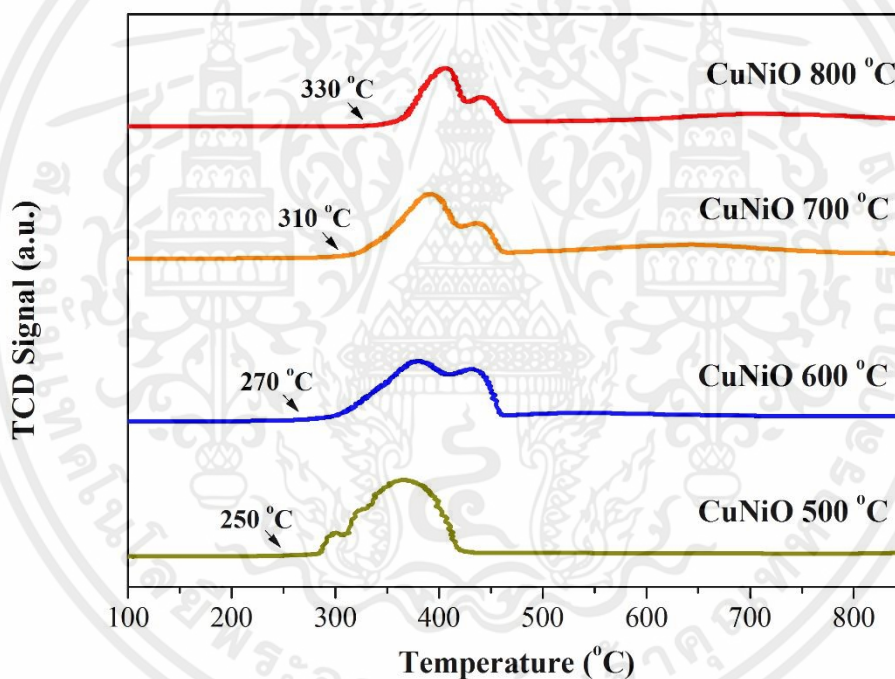
นิกเกิลออกไซด์ที่สังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียสนั้นส่งผลให้กระบวนการเร่งปฏิกิริยามีค่าการเปลี่ยนแปลงของสารตั้งต้นได้ 100% แต่ในเชิงของการเกิดผลิตภัณฑ์จีวีแอลนั้นยังคงประสิทธิภาพใกล้เคียงกับการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ถูกสังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียสโดยพบว่ามีการเกิดผลิตภัณฑ์จีวีแอลเพียง 83% เท่านั้น แต่เมื่อตัวเร่งปฏิกิริยาถูกสังเคราะห์โดยใช้อุณหภูมิในการสังเคราะห์สูงขึ้นไป 700 องศาเซลเซียส พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยามีประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาเพิ่มขึ้นอย่างเห็นได้ชัด โดยมีค่าการเปลี่ยนแปลงของสารตั้งต้น 100% และมีค่าการเกิดผลิตภัณฑ์จีวีแอลมากกว่า 95% ซึ่งเมื่อทำการเปรียบเทียบกับประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์นิกเกิลออกไซด์ที่ถูกสังเคราะห์ขึ้นที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียสแล้วพบว่าประสิทธิภาพที่ใกล้เคียงกันอย่างมาก เนื่องจากตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์นิกเกิลออกไซด์ที่ถูกสังเคราะห์ขึ้นที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียสนั้นก็ส่งผลให้กระบวนการเร่งปฏิกิริยามีค่าการเปลี่ยนแปลงสารตั้งต้น 100% และมีค่าการเกิดผลิตภัณฑ์จีวีแอลมากกว่า 95% เช่นกัน จึงกล่าวได้ว่าอุณหภูมิ 700 องศาเซลเซียสนั้นเป็นอุณหภูมิที่เหมาะสมและเพียงพอต่อการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาเพื่อให้ตัวเร่งปฏิกิริยามีประสิทธิภาพที่สูงในกระบวนการเร่งปฏิกิริยาเพื่อสังเคราะห์จีวีแอลจากเมทิลลิววูลีนต์ด้วยกระบวนการไฮโดรจีเนชันแบบส่งผ่านโดยใช้ 2-โพรพานอลเป็นสารให้อะตอมไฮโดรเจน



รูปที่ 4.14 ความสามารถของตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์นิกเกิลออกไซด์ที่สังเคราะห์ที่อุณหภูมิต่างๆ

อย่างไรก็ตามเมื่อได้ทำการวิเคราะห์สมบัติในการรีดักชันของตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์นิกเกิลออกไซด์ที่ถูกสังเคราะห์ที่อุณหภูมิต่างๆซึ่งแสดงผลดังรูปที่ 4.15 พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่ถูกสังเคราะห์ที่อุณหภูมิต่ำนั้นจะสามารถถูกรีดักชันได้ง่ายกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่ถูกสังเคราะห์ขึ้นที่อุณหภูมิสูง แต่เมื่อได้ทำการวิเคราะห์ลักษณะจุดยอดของการรีดักชันแล้วจะเห็นว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่ถูกสังเคราะห์ที่อุณหภูมิต่างกันนั้นจะมีพฤติกรรมของการเกิดรีดักชันที่แตกต่างกันออกไปโดยตัวเร่งปฏิกิริยาที่

ถูกสังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียสนั้นจะปรากฏจุดยอดของการรีดักชันเป็นสองจุด โดยมีจุดยอดขนาดเล็กอยู่ด้านหน้า และจุดยอดขนาดใหญ่อยู่ด้านหลัง ในขณะที่ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ถูกสังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียสนั้นจะปรากฏจุดยอดของการรีดักชันเป็นสองจุดเช่นเดียวกัน แต่กลับพบว่าจุดยอดด้านหน้าและจุดยอดด้านหลังนั้นมีขนาดใกล้เคียงกันโดยจุดยอดด้านหน้าจะมีขนาดใหญ่กว่าเล็กน้อย และสำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาที่ถูกสังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 700 และ 800 องศาเซลเซียสนั้นพบว่ามึลักษณะของการรีดักชันที่ค่อนข้างคล้ายคลึงกันมาก โดยจะปรากฏจุดยอดของการรีดักชันเป็นสองจุดเช่นเดียวกัน แต่จุดยอดด้านหน้านั้นจะมีขนาดใหญ่กว่าจุดยอดด้านหลังอย่างชัดเจน นอกจากนี้ยังเป็นที่น่าสังเกตว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่ถูกสังเคราะห์ขึ้นที่อุณหภูมิต่ำกว่านั้นนอกจากจะสามารถเกิดการรีดักชันได้ที่อุณหภูมิต่ำกว่าแล้ว ยังสามารถเกิดการรีดักชันได้ในปริมาณที่มากกว่าอีกด้วยโดยสามารถสังเกตได้จากจุดยอดของการรีดักชันที่มีขนาดเล็กลงตามลำดับเมื่อตัวเร่งปฏิกิริยาถูกสังเคราะห์ขึ้นที่อุณหภูมิสูงขึ้นตามลำดับเช่นกัน



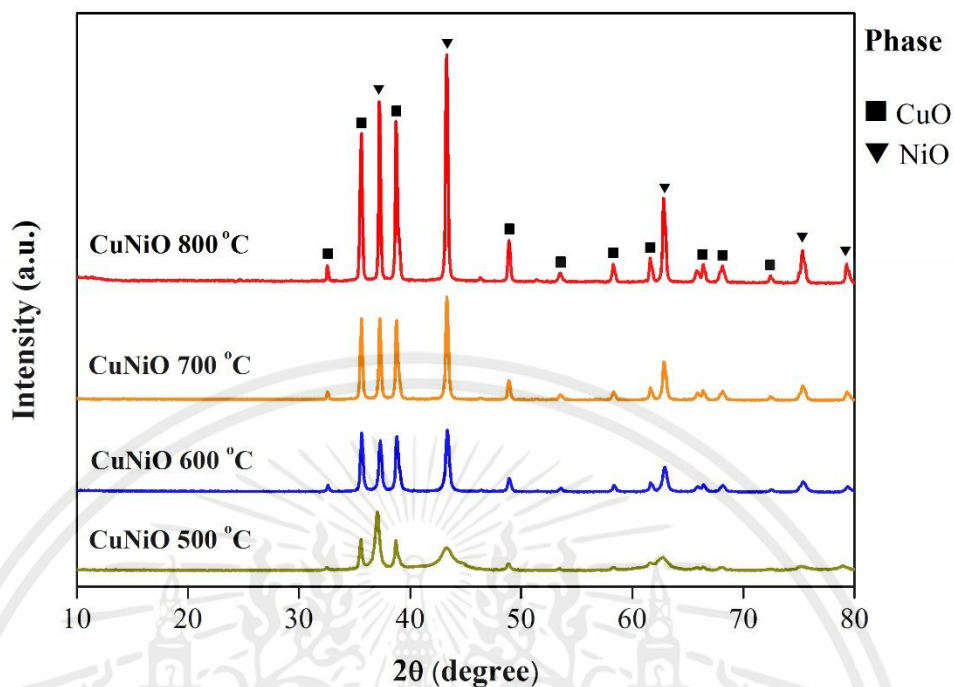
**รูปที่ 4.15** สมบัติในการรีดักชันของตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์นิกเกิลออกไซด์ที่สังเคราะห์ที่อุณหภูมิต่างๆ

จากผลการวิเคราะห์สมบัติการรีดักชันดังกล่าวจึงได้ทำการวิเคราะห์เปรียบเทียบกับข้อมูลโครงสร้างผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยาซึ่งได้จากการตรวจวัดด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ ซึ่งแสดงผลดังรูปที่ 4.16 จากผลการตรวจวัดพบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์นิกเกิลออกไซด์ที่ถูกสังเคราะห์ที่ 500 องศาเซลเซียสนั้นจะยังคงมีความเป็นผลึกที่ต่ำโดยเฉพาะอย่างยิ่งเฟสของนิกเกิลออกไซด์ที่มีความเป็นผลึกต่ำกว่าเฟสของคอปเปอร์ออกไซด์อย่างชัดเจน ซึ่งสังเกตได้จากจุดยอดที่มีลักษณะฐานกว้าง และยังสามารถยืนยันค่าความเป็นผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยาได้จากตารางที่ 4.3 ซึ่งแสดงค่าความเป็นผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ถูกสังเคราะห์ที่อุณหภูมิต่างๆอีกด้วย นอกจากนี้เมื่อทำ

การเปรียบเทียบกับขนาดผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยาในตารางที่ 4.4 แล้วพบว่าขนาดผลึกของทั้งคอปเปอร์ออกไซด์และนิกเกิลออกไซด์นั้นยังคงเป็นผลึกที่มีขนาดเล็กและยิ่งเมื่อเปรียบเทียบกับขนาดผลึกระหว่างคอปเปอร์ออกไซด์และนิกเกิลออกไซด์แล้วพบว่าขนาดผลึกของนิกเกิลออกไซด์นั้นมีขนาดเล็กกว่าขนาดผลึกของคอปเปอร์ออกไซด์อย่างมาก ดังนั้นเมื่อได้เปรียบเทียบกับสมบัติในการรีดักชันของตัวเร่งปฏิกิริยาแล้วจึงกล่าวได้ว่า การที่ตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์นิกเกิลออกไซด์ที่ถูกสังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียสสามารถเกิดการรีดักชันได้ง่ายที่สุดกล่าวคือใช้อุณหภูมิในการรีดักชันต่ำที่สุดและมีปริมาณการรีดักชันสูงที่สุดนั้นเนื่องจากมีขนาดของผลึกที่เล็กและมีความเป็นผลึกต่ำ และโดยเฉพาะอย่างยิ่งคือมีเฟสของนิกเกิลออกไซด์ที่มีขนาดผลึกเล็กที่สุดกระจายตัวอยู่นั่นเอง ซึ่งขนาดของผลึกนั้นจะส่งผลต่อสมบัติในการรีดักชันของตัวเร่งปฏิกิริยา ดังนั้นเมื่อพิจารณาถึงลักษณะจุดยอดของการเกิดรีดักชันของตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์นิกเกิลออกไซด์ที่ถูกสังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียสที่พบว่ามีลักษณะเป็นสองจุดยอดโดยมีจุดยอดขนาดเล็กอยู่ด้านหน้าและจุดยอดขนาดใหญ่อยู่ด้านหลังแล้ว จึงสามารถวิเคราะห์ได้ว่าจุดยอดขนาดเล็กที่อยู่ข้างหน้านั้นคือการเกิดการรีดักชันของคอปเปอร์ออกไซด์ที่มีลักษณะเป็นพื้นผิวที่กระจายตัวซึ่งมีปริมาณเพียงเล็กน้อยร่วมกับนิกเกิลออกไซด์ และส่วนจุดยอดขนาดใหญ่ที่เกิดขึ้นด้านหลังนั้นคือการเกิดการรีดักชันของคอปเปอร์ออกไซด์ที่มีลักษณะจับตัวกันเป็นกลุ่ม (Bulk) ร่วมกับนิกเกิลออกไซด์เช่นกัน ถึงแม้ปฏิกิริยานิกเกิลออกไซด์จะสามารถเกิดการรีดักชันได้ยากกว่าคอปเปอร์ออกไซด์ แต่ในกรณีนี้พบว่าเนื่องจากขนาดของผลึกนิกเกิลออกไซด์ที่มีขนาดเล็กกว่ามากจึงส่งผลให้สามารถเกิดการรีดักชันได้พร้อมๆ กับคอปเปอร์ออกไซด์ที่มีขนาดผลึกใหญ่กว่านั่นเอง และเมื่อตัวเร่งปฏิกิริยาถูกสังเคราะห์ที่อุณหภูมิสูงขึ้นที่ 600 องศาเซลเซียสจะพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยามีความเป็นผลึกสูงขึ้นอย่างเห็นได้ชัด โดยจะเห็นได้จากผลการตรวจวัดด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของตัวเร่งปฏิกิริยาว่าฐานของจุดยอดนั้นมีขนาดเล็กลงมากเมื่อเปรียบเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาที่ถูกสังเคราะห์ขึ้นที่ 500 องศาเซลเซียสและยืนยันได้จากตารางแสดงค่าความเป็นผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยา นอกจากนี้เมื่อเปรียบเทียบขนาดของผลึกตัวเร่งปฏิกิริยาแล้วยังพบว่าผลึกของนิกเกิลออกไซด์ในตัวเร่งปฏิกิริยาที่ถูกสังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียสนั้นมีขนาดใหญ่ขึ้นเป็นอย่างมาก แต่ในขณะเดียวกันกลับพบว่าผลึกของคอปเปอร์ออกไซด์กลับไม่มีการเปลี่ยนแปลงเกิดขึ้นอย่างมีนัยสำคัญแต่อย่างใด ดังนั้นเมื่อเปรียบเทียบกับผลการตรวจวัดสมบัติในการเกิดรีดักชันของตัวเร่งปฏิกิริยาแล้ว จึงอธิบายได้ว่าเนื่องจากการที่ตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์นิกเกิลออกไซด์ที่ถูกสังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียสนั้นมีความเป็นผลึกที่สูงกว่าและมีขนาดผลึกนิกเกิลออกไซด์ที่ใหญ่กว่ามากเมื่อเปรียบเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาที่ถูกสังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส จึงทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ถูกสังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียสเกิดการรีดักชันได้ยากกว่า และเมื่อได้ทำการพิจารณาถึงลักษณะของการเกิดจุดยอดของการรีดักชันที่มีลักษณะเป็นสองจุดยอดที่มีขนาดใกล้เคียงกันโดยจุดยอดด้านหน้ามีขนาดใหญ่กว่าจุดยอดด้านหลังเล็กน้อยแล้ว จึงสามารถอธิบายได้ว่าจากการที่ผลึกนิกเกิลออกไซด์ของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ถูกสังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียสมีขนาดใหญ่ขึ้นเมื่อเปรียบเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาที่ถูกสังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียสดังที่กล่าวมาข้างต้นนี้เองจึงทำให้เฟสของนิกเกิลออกไซด์เกิดการรีดักชันได้ยากขึ้นโดยกลับสู่สภาพธรรมชาติของนิกเกิลออกไซด์ที่จะเกิดการรีดักชันได้ที่อุณหภูมิสูงกว่าการเกิดรีดักชันของคอปเปอร์ออกไซด์ ซึ่งจุดยอดด้านหน้านั้นคือการเกิดรีดักชันของเฟสคอปเปอร์ออกไซด์และจุดยอดด้านหลังนั้นก็คือการเกิดรีดักชันของเฟสนิกเกิลออกไซด์นั่นเอง แต่อย่างไรก็ตามถึงแม้ว่าขนาดผลึกของนิกเกิลออกไซด์จะมีขนาดใหญ่ขึ้นก็ตาม แต่เมื่อเทียบกับขนาดผลึกของคอป

เปอร์ออกไซด์แล้วพบว่าขนาดผลึกของนิกเกิลออกไซด์นั้นยังคงมีขนาดที่เล็กกว่าขนาดผลึกคอปเปอร์ออกไซด์ค่อนข้างมาก จึงทำให้ถึงแม้การรีดักชันของเฟสนิกเกิลออกไซด์จะเกิดขึ้นได้ที่อุณหภูมิสูงขึ้น แต่ปริมาณของการรีดักชันยังคงสามารถเกิดได้ในปริมาณที่ค่อนข้างมากอยู่ สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์นิกเกิลออกไซด์ที่ถูกสังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 700 องศาเซลเซียสนั้นพบว่ามีความเป็นผลึกเพิ่มขึ้นค่อนข้างมากเมื่อเปรียบเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาที่ถูกสังเคราะห์ที่อุณหภูมิต่ำกว่าซึ่งจะเห็นได้จากผลการตรวจวัดด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ โดยจะเห็นได้ว่าจุดยอดนั้นมีลักษณะฐานที่แคบลงและยื่นยื่นค่าได้จากตารางแสดงค่าความเป็นผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยา และเมื่อเปรียบเทียบกับขนาดของผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยาแล้วจะเห็นได้ว่าทั้งคอปเปอร์ออกไซด์และนิกเกิลออกไซด์นั้นมีขนาดของผลึกที่เพิ่มขึ้นอย่างมาก โดยเฉพาะอย่างยิ่งนิกเกิลออกไซด์นั้นมีขนาดผลึกที่เพิ่มขึ้นจนค่อนข้างใกล้เคียงกับขนาดผลึกของคอปเปอร์ออกไซด์เลยทีเดียว ดังนั้นเมื่อเปรียบเทียบกับสมบัติในการรีดักชันของตัวเร่งปฏิกิริยาแล้วจึงสามารถอธิบายได้ว่า การเพิ่มขึ้นของขนาดผลึกและความเป็นผลึกนั้นส่งผลให้ตัวเร่งปฏิกิริยาเกิดการรีดักชันได้ยากขึ้นโดยต้องใช้อุณหภูมิในการรีดักชันสูงขึ้นและมีปริมาณของการรีดักชันลดลง และเมื่อพิจารณาถึงลักษณะของการเกิดจุดยอดที่มีลักษณะเป็นสองจุด โดยจุดยอดด้านหน้ามีขนาดใหญ่กว่าจุดยอดด้านหลังอย่างมากแล้ว สามารถอธิบายได้ว่ากรณีที่ทั้งคอปเปอร์ออกไซด์และนิกเกิลออกไซด์มีขนาดผลึกที่เพิ่มขึ้นอย่างมายนั้นส่งผลให้การรีดักชันของตัวเร่งปฏิกิริยาเกิดได้ยากขึ้นเมื่อเปรียบเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาที่ถูกสังเคราะห์ที่อุณหภูมิต่ำกว่า และการที่ขนาดผลึกของนิกเกิลออกไซด์มีขนาดเพิ่มขึ้นจนมีขนาดใกล้เคียงกับขนาดผลึกของคอปเปอร์ออกไซด์นั้นก็ส่งผลให้นิกเกิลออกไซด์นั้นเกิดการรีดักชันได้ยากขึ้นมากโดยมีปริมาณของการรีดักชันที่น้อยกว่าเฟสของคอปเปอร์ออกไซด์อย่างเห็นได้ชัด ซึ่งลักษณะจุดยอดของการเกิดรีดักชันของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ถูกสังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 700 องศาเซลเซียสนั้นมีความคล้ายคลึงกับตัวเร่งปฏิกิริยาที่ถูกสังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียสเป็นอย่างมาก แต่เมื่อพิจารณาถึงอุณหภูมิที่ทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาสามารถเกิดการรีดักชันแล้วพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์นิกเกิลออกไซด์ที่ถูกสังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียสนั้นต้องใช้อุณหภูมิในการเกิดการรีดักชันสูงกว่าโดยต้องใช้อุณหภูมิในการเกิดรีดักชันที่สูงที่สุดในบรรดาตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์นิกเกิลออกไซด์ที่ถูกสังเคราะห์ที่อุณหภูมิต่างกันในงานวิจัยนี้ และนอกจากนี้เมื่อพิจารณาถึงปริมาณของการเกิดรีดักชันแล้วยังพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่ถูกสังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียสนี้ยังมีปริมาณของการเกิดรีดักชันที่ต่ำที่สุดอีกด้วย ซึ่งมีความสอดคล้องกับขนาดผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยาเนื่องจากพบว่าการใช้อุณหภูมิในการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ 800 องศาเซลเซียสนั้นจะส่งผลให้ตัวเร่งปฏิกิริยามีขนาดของผลึกใหญ่ที่สุด

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 4.16 โครงสร้างผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์นิกเกิลออกไซด์ที่สังเคราะห์ที่อุณหภูมิต่างๆ

ตารางที่ 4.3 ค่าความเป็นผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์นิกเกิลออกไซด์ที่ถูกสังเคราะห์ที่อุณหภูมิต่างๆ

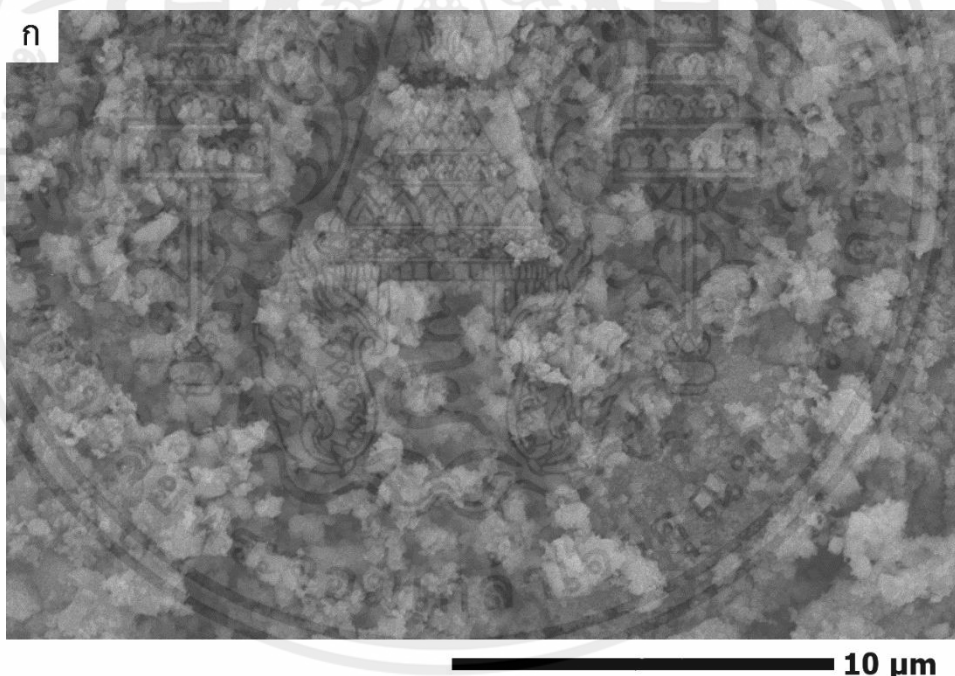
อุณหภูมิในการสังเคราะห์ ตัวเร่งปฏิกิริยา (°C)	ผลึก (%)	อสัณฐาน (%)
500	69.9	30.1
600	85.4	14.6
700	89.2	10.8
800	87.4	12.6

ตารางที่ 4.4 ขนาดของผลึกในตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์นิกเกิลออกไซด์ที่สังเคราะห์ที่อุณหภูมิต่างๆ

อุณหภูมิในการสังเคราะห์ ตัวเร่งปฏิกิริยา (°C)	ขนาดผลึก (nm)	
	CuO	NiO
500	39.4	7.1
600	38.6	27.6
700	48.7	41.8
800	55	49.6

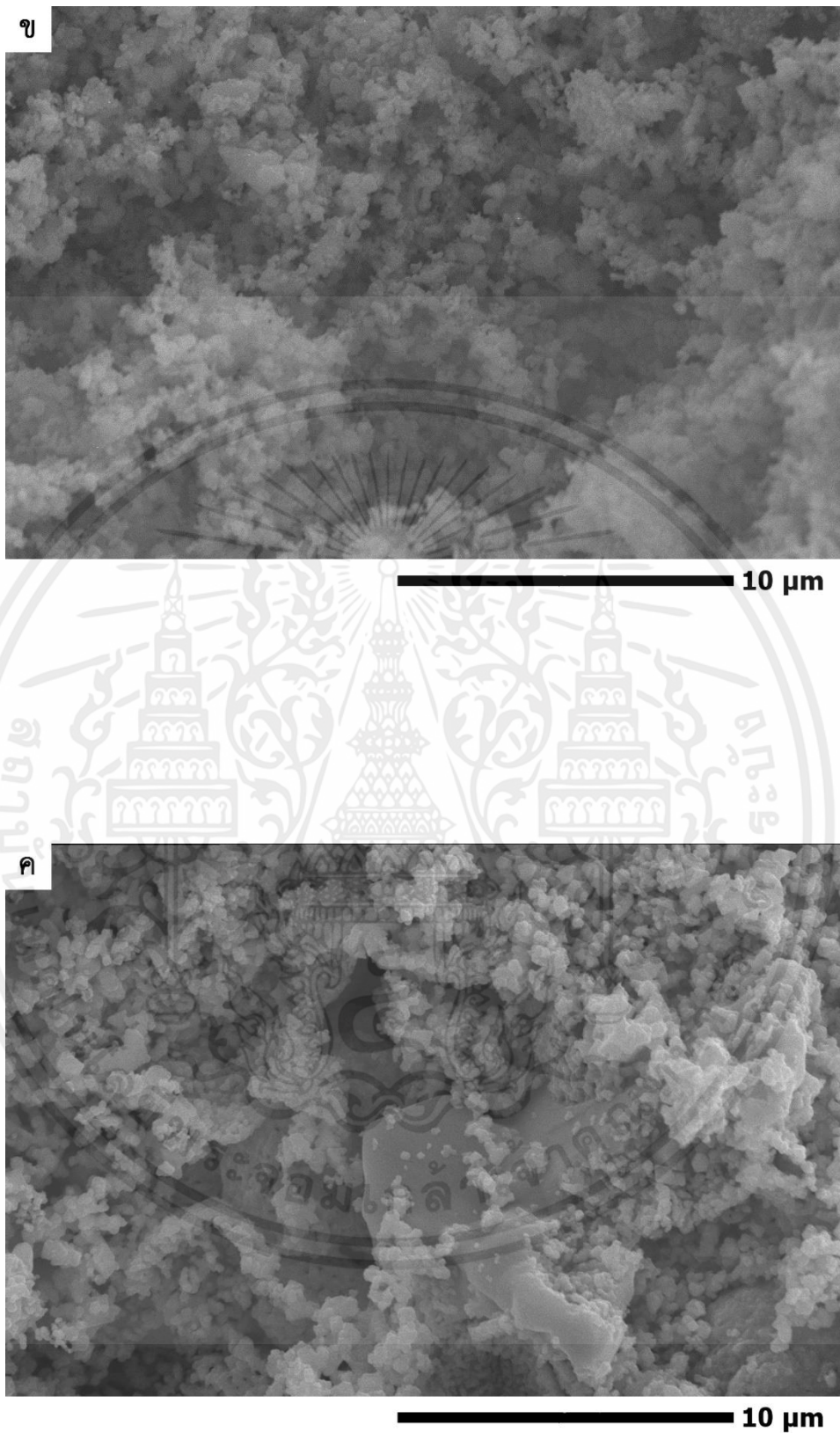
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาค้นคว้าเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

นอกจากนี้ข้อมูลที่สำคัญอีกอย่างหนึ่งที่สามารถเปรียบเทียบกับลักษณะการเพิ่มขนาดของผลึกตัวเร่งปฏิกิริยาเมื่อใช้อุณหภูมิในการสังเคราะห์ที่สูงขึ้นคือภาพแสดงลักษณะสัณฐานวิทยาของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ถูกสังเคราะห์ที่อุณหภูมิต่างๆดังแสดงในรูปที่ 4.17 ซึ่งพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์นิกเกิลออกไซด์ที่ถูกสังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 500 และ 600 องศาเซลเซียสนั้นจะมีลักษณะเป็นขุยและไม่สามารถเห็นขอบของอนุภาคตัวเร่งปฏิกิริยาได้ชัดเจนดังจะเห็นได้ในรูปที่ 4.17(ก) และ 4.17(ข) ตามลำดับ ซึ่งสอดคล้องกับผลการวิเคราะห์ขนาดผลึกและโครงสร้างผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยาที่พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่ถูกสังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 500 และ 600 องศาเซลเซียสนั้นจะมีความเป็นผลึกที่ต่ำและมีขนาดผลึกที่เล็กอีกด้วย แต่เมื่อตัวเร่งปฏิกิริยาถูกสังเคราะห์ที่อุณหภูมิที่สูงกว่าคือ 700 และ 800 องศาเซลเซียสนั้นจะพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยามีลักษณะเป็นอนุภาคที่กระจายตัวกันโดยเห็นขอบของอนุภาคตัวเร่งปฏิกิริยาได้ชัดเจนดังแสดงในรูปที่ 4.17(ค) และ 4.17(ง)ตามลำดับ โดยอนุภาคของนิกเกิลออกไซด์นั้นจะมีลักษณะเป็นเม็ดอนุภาคขนาดเล็กทรงกลมที่เกาะกระจายตัวอยู่บนอนุภาคคอปเปอร์ออกไซด์ที่มีลักษณะเป็นก้อนขนาดใหญ่ ซึ่งสอดคล้องกับผลการวิเคราะห์ขนาดผลึกและโครงสร้างผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยาที่พบว่าการใช้อุณหภูมิในการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ 700 และ 800 องศาเซลเซียสนั้นจะส่งผลให้ตัวเร่งปฏิกิริยามีความเป็นผลึกที่สูงและมีขนาดผลึกที่ใหญ่ โดยตัวเร่งปฏิกิริยาจะมีขนาดผลึกที่ใหญ่ที่สุดเมื่อถูกสังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส

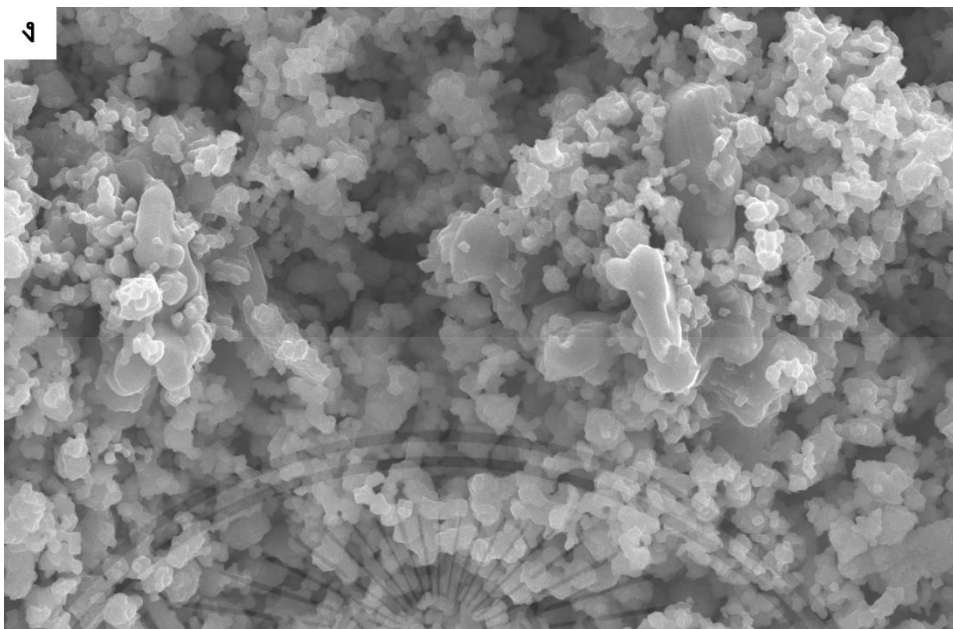


**รูปที่ 4.17** ลักษณะสัณฐานวิทยาของตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์นิกเกิลออกไซด์ที่สังเคราะห์ที่อุณหภูมิ (ก) 500 องศาเซลเซียส (ข) 600 องศาเซลเซียส (ค) 700 องศาเซลเซียสและ (ง) 800 องศาเซลเซียส

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



**รูปที่ 4.17 (ต่อ)** ลักษณะสัณฐานวิทยาของตัวเร่งปฏิกิริยาออกไซด์ที่สังเคราะห์ที่ อุณหภูมิ (ก) 500 องศาเซลเซียส (ข) 600 องศาเซลเซียส (ค) 700 องศาเซลเซียสและ (ง) 800 องศาเซลเซียส

10  $\mu\text{m}$ 

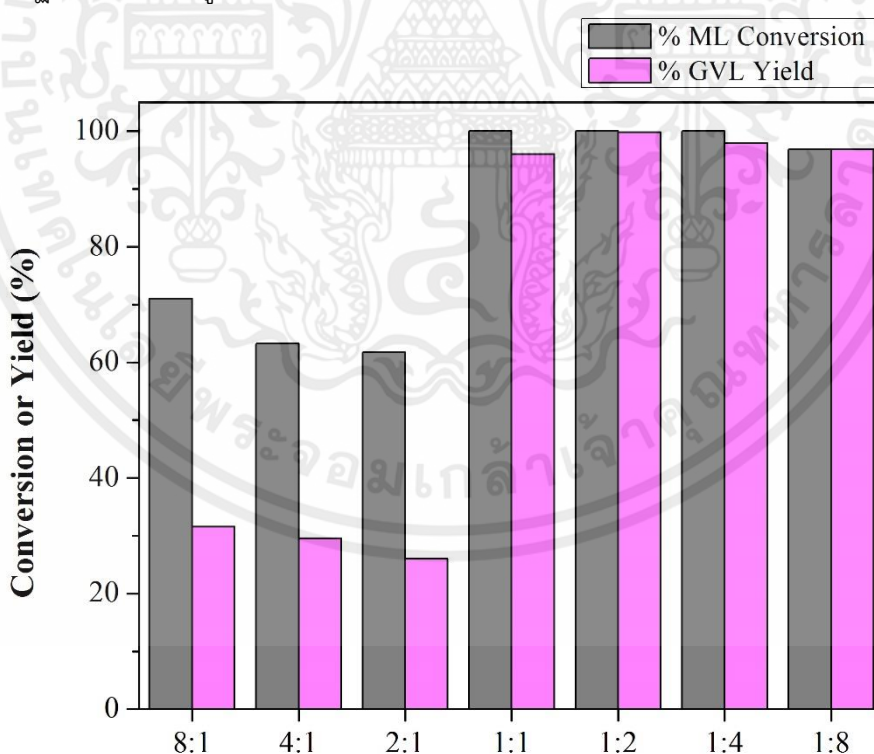
**รูปที่ 4.17 (ต่อ)** ลักษณะสัณฐานวิทยาของตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์นิกเกิลออกไซด์ที่สังเคราะห์ที่อุณหภูมิ (ก) 500 องศาเซลเซียส (ข) 600 องศาเซลเซียส (ค) 700 องศาเซลเซียสและ (ง) 800 องศาเซลเซียส

ดังนั้นเมื่อพิจารณาสมบัติในการรีดักชันและสมบัติของผลึกเปรียบเทียบกับประสิทธิภาพในกระบวนการเร่งปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์นิกเกิลออกไซด์ที่สังเคราะห์ที่อุณหภูมิแตกต่างกันแล้วจึงกล่าวได้ว่า ความเป็นผลึกและขนาดผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยานั้นจะมีแนวโน้มไปในทิศทางเดียวกันกับการใช้อุณหภูมิในการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา โดยการใช้อุณหภูมิในการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาที่สูงขึ้นจะส่งผลให้ความเป็นผลึกและขนาดผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยาเพิ่มขึ้นตามไปด้วย ซึ่งการเพิ่มขึ้นของความเป็นผลึกและขนาดผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยานั้นเองที่จะส่งผลในเชิงบวกต่อประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยา โดยอิทธิพลของความเป็นผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยานั้นยังได้ถูกกล่าวถึงในงานวิจัยของ Y. Yang และคณะ [47] ที่ได้ทำการสังเคราะห์จิวีแอลจากเมทิลลิวูลิเนตด้วยกระบวนการไฮโดรจีเนชันแบบส่งผ่านโดยใช้คอปเปอร์-เซอร์โคเนียมออกไซด์ ( $\text{Cu-ZrO}_2$ ) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาอีกด้วย ซึ่งจากงานวิจัยดังกล่าวนี้พบว่าการเพิ่มขึ้นของอุณหภูมิที่ใช้ในการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาจะทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยามีความเป็นผลึกเพิ่มขึ้นและส่งผลให้ตัวเร่งปฏิกิริยามีประสิทธิภาพในการสังเคราะห์จิวีแอลเพิ่มขึ้นด้วยนั่นเอง ดังนั้นจากการทดลองนี้จึงสามารถอธิบายได้ว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่ถูกสังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 500 และ 600 องศาเซลเซียสนั้นจะมีความเป็นผลึกและขนาดผลึกที่ต่ำซึ่งส่งผลให้มีประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาเพื่อสังเคราะห์จิวีแอลต่ำกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่ถูกสังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 700 และ 800 องศาเซลเซียสอย่างเห็นได้ชัด อย่างไรก็ตามเมื่อทำการเปรียบเทียบประสิทธิภาพในกระบวนการเร่งปฏิกิริยาเพื่อสังเคราะห์จิวีแอลระหว่างตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์นิกเกิลออกไซด์ที่ถูกสังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 700 องศาเซลเซียสและ 800 องศาเซลเซียสแล้วพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งสองมีประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาที่ไม่แตกต่างกัน และตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งสองยังมีขนาดผลึกที่ใกล้เคียงกันอีกด้วย ดังนั้นจึงกล่าวได้ว่าอุณหภูมิ 700 องศาเซลเซียสนั้นเป็นอุณหภูมิที่เหมาะสมและเพียงพอต่อการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์

นิกเกิลออกไซด์เพื่อให้มีประสิทธิภาพสูงในกระบวนการเร่งปฏิกิริยาเพื่อสังเคราะห์จีวีแอลจากเมทิลลิวูลิเนตด้วยกระบวนการไฮโดรจีเนชันแบบส่งผ่านโดยใช้ 2-โพรพานอลเป็นสารให้อะตอมไฮโดรเจน

#### 4.7 อิทธิพลของอัตราส่วนสารตั้งต้นที่ใช้ในการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา

จากผลการทดลองในบทที่ผ่านมาทำให้ทราบว่าอุณหภูมิ 700 องศาเซลเซียสเป็นอุณหภูมิที่เหมาะสมและเพียงพอต่อการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์นิกเกิลออกไซด์ให้มีประสิทธิภาพสูงสำหรับกระบวนการเร่งปฏิกิริยาเพื่อสังเคราะห์จีวีแอลจากเมทิลลิวูลิเนตด้วยกระบวนการไฮโดรจีเนชันแบบส่งผ่านโดยใช้สารให้อะตอมไฮโดรเจนเป็น 2-โพรพานอล อย่างไรก็ตามตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์นิกเกิลออกไซด์ที่ได้ทำการศึกษาในการทดลองที่ผ่านมาได้ถูกสังเคราะห์ขึ้นโดยกำหนดอัตราส่วนระหว่างคอปเปอร์ออกไซด์และนิกเกิลออกไซด์เป็นอัตราส่วน 1:1 โดยโมล การศึกษาในขั้นต่อไปจึงเป็นการทดลองสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์นิกเกิลออกไซด์โดยกำหนดอัตราส่วนระหว่างคอปเปอร์ออกไซด์และนิกเกิลออกไซด์ที่แตกต่างกันได้แก่ 8:1, 4:1, 2:1, 1:2, 1:4, และ 1:8 โดยโมล และได้ทำการทดลองนำตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์มาใช้ในการกระบวนการเร่งปฏิกิริยาเพื่อสังเคราะห์จีวีแอลจากเมทิลลิวูลิเนตด้วยปฏิกิริยาไฮโดรจีเนชันแบบส่งผ่านโดยใช้สารให้อะตอมไฮโดรเจนเป็น 2-โพรพานอล ซึ่งปฏิกิริยาจะดำเนินไปในเครื่องปฏิกรณ์แบบกะที่อุณหภูมิ 200 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 3 ชั่วโมง และวิเคราะห์ผลการเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิคแก๊สโครมาโทกราฟี โดยผลการเร่งปฏิกิริยาแสดงดังรูปที่ 4.18

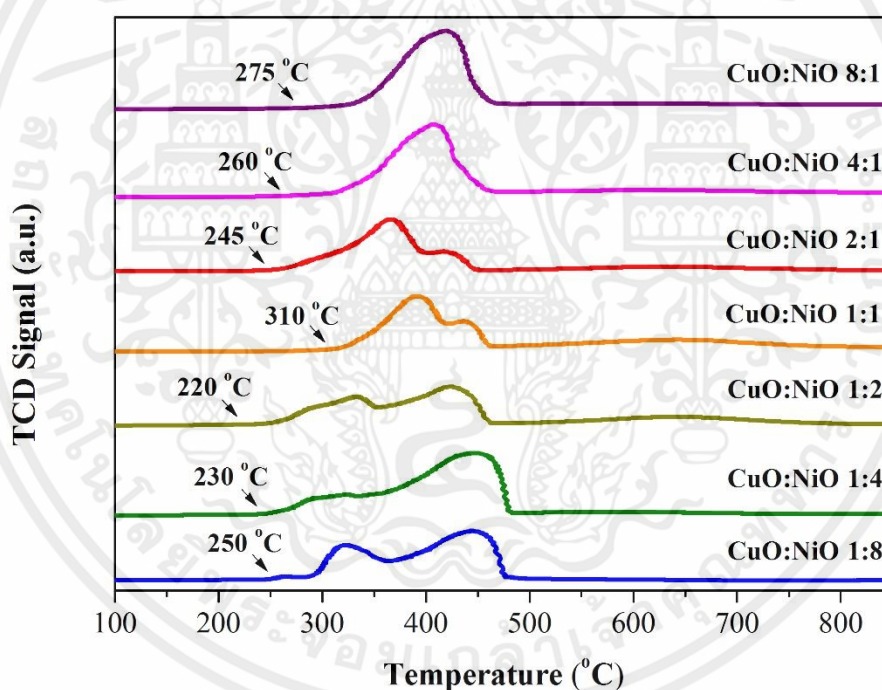


เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเฉพาะทางและให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า

ไม่ว่ากรณีใดๆก็ตาม อีกรทั้งห้ามมิให้คัดลอกและดัดแปลงข้อมูลของเอกสารฉบับนี้ไปใช้

รูปที่ 4.18 ความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์นิกเกิลออกไซด์ที่มีอัตราส่วนระหว่างคอปเปอร์ออกไซด์และนิกเกิลออกไซด์ต่างกัน

จากผลการเร่งปฏิกิริยาซึ่งแสดงในรูปที่ 4.18 แสดงให้เห็นว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีอัตราส่วนของนิกเกิลออกไซด์มากกว่าหรือเท่ากับคอปเปอร์ออกไซด์นั้นจะมีประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยามากกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีอัตราส่วนของคอปเปอร์ออกไซด์มากกว่านิกเกิลออกไซด์อย่างชัดเจน โดยพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีอัตราส่วนของนิกเกิลออกไซด์มากกว่าหรือเท่ากับคอปเปอร์ออกไซด์นั้นจะทำให้กระบวนการเร่งปฏิกิริยามีค่าการเปลี่ยนแปลงสารตั้งต้นอยู่ในช่วง 95-100% และมีค่าการเกิดผลิตภัณฑ์จีวีแอลมากกว่า 95% ในขณะที่ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีอัตราส่วนของคอปเปอร์ออกไซด์มากกว่านิกเกิลออกไซด์นั้นจะทำให้เกิดค่าการเปลี่ยนแปลงสารตั้งต้นเพียงประมาณ 60-75% และมีค่าการเกิดผลิตภัณฑ์จีวีแอลเพียงประมาณ 25-30% เท่านั้น ซึ่งเมื่อได้ศึกษาถึงสมบัติในการรีดักชันของตัวเร่งปฏิกิริยาดังแสดงในรูปที่ 4.19 แล้วพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีอัตราส่วนของนิกเกิลออกไซด์มากกว่าคอปเปอร์ออกไซด์นั้นค่อนข้างจะสามารถเกิดการรีดักชันได้ที่อุณหภูมิต่ำกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีอัตราส่วนของคอปเปอร์ออกไซด์มากกว่านิกเกิลออกไซด์ และยังเกิดการรีดักชันได้ง่ายกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีอัตราส่วนของคอปเปอร์ออกไซด์และนิกเกิลออกไซด์เท่ากันอีกด้วย

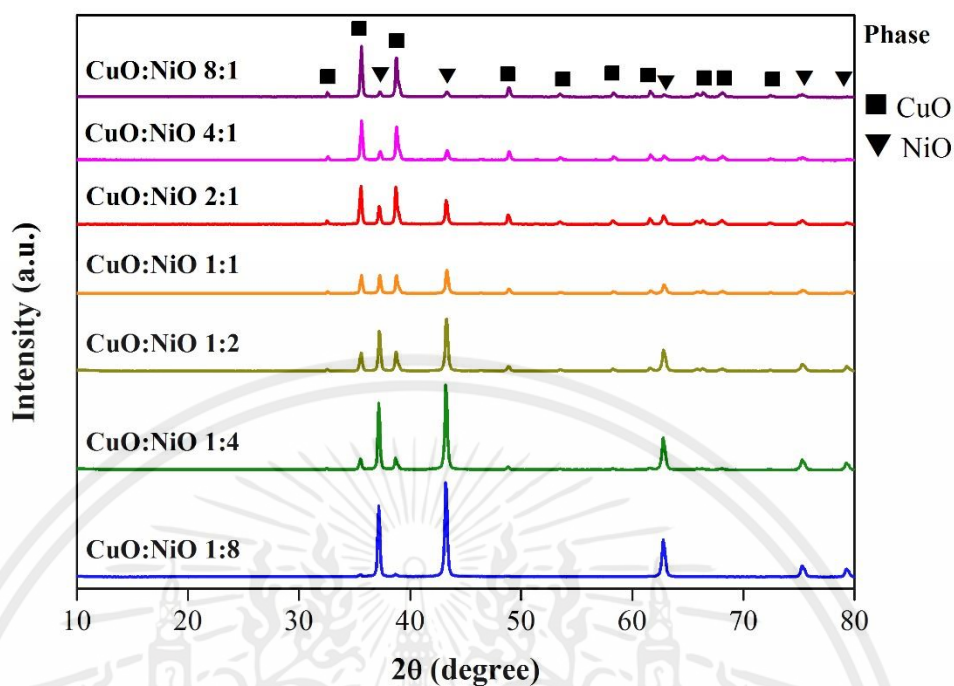


รูปที่ 4.19 สมบัติในการรีดักชันของตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์นิกเกิลออกไซด์ที่มีอัตราส่วนระหว่างคอปเปอร์ออกไซด์และนิกเกิลออกไซด์ต่างกัน

เมื่อเปรียบเทียบกับผลการเร่งปฏิกิริยาแล้วจึงสามารถอธิบายได้ว่าการที่ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีอัตราส่วนของนิกเกิลออกไซด์มากกว่าคอปเปอร์ออกไซด์มีประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาที่สูงและเกิดการรีดักชันได้ง่ายกว่า เนื่องมาจากการมีคอปเปอร์ออกไซด์ในตัวเร่งปฏิกิริยาในปริมาณน้อยนั้นจะทำให้เฟสคอปเปอร์ออกไซด์ที่สามารถเกิดการรีดักชันได้ง่ายอยู่แล้วสามารถเกิดการรีดักชันได้ง่ายขึ้นกว่าเดิม และถึงแม้เฟสของโลหะคอปเปอร์ที่เกิดขึ้นจากการรีดักชันของคอปเปอร์ออกไซด์จะมีปริมาณน้อย แต่ก็เพียงพอสำหรับการทำให้เกิดปรากฏการณ์ไฮโดรเจนสปิลโอเวอร์เพื่อทำให้เฟสของนิกเกิล

ออกไซด์เกิดการรีดักชันและเปลี่ยนสภาพเป็นเฟสของโลหะนิกเกิลซึ่งว่องไวต่อกระบวนการการเร่งปฏิกิริยา และเมื่อพิจารณาสมบัติในการรีดักชันของตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีอัตราส่วนของคอปเปอร์ออกไซด์มากกว่านิกเกิลออกไซด์แล้วกลับพบว่าค่อนข้างจะใช้อุณหภูมิในการเกิดรีดักชันที่สูงกว่าเมื่อเปรียบเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีอัตราส่วนของนิกเกิลออกไซด์มากกว่าคอปเปอร์ออกไซด์ แต่อย่างไรก็ตามพบว่ายังคงใช้อุณหภูมิในการเกิดรีดักชันต่ำกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีอัตราส่วนระหว่างคอปเปอร์ออกไซด์และนิกเกิลออกไซด์เท่ากัน ซึ่งการเกิดรีดักชันที่ช้ากว่าของตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีอัตราส่วนของคอปเปอร์ออกไซด์มากกว่านิกเกิลออกไซด์นั้นเป็นเพราะถึงแม้ว่าคอปเปอร์ออกไซด์จะสามารถเกิดการรีดักชันได้ง่ายก็จริง แต่การมีอยู่ในปริมาณที่มากนั้นจะส่งผลให้คอปเปอร์ออกไซด์เกิดการจับตัวกันเป็นกลุ่มก้อน (Bulk) ซึ่งเมื่อเปรียบเทียบกับกรณีคอปเปอร์ออกไซด์ในปริมาณน้อยแล้วจึงทำให้คอปเปอร์ออกไซด์ในปริมาณที่น้อยกว่านั้นเกิดการรีดักชันได้ง่ายกว่า และเมื่อเปรียบเทียบกับผลการเร่งปฏิกิริยาแล้วพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีอัตราส่วนของคอปเปอร์ออกไซด์มากกว่านิกเกิลออกไซด์นั้นมีประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาที่ไม่ดีนัก ทั้งนี้เนื่องจากการมีนิกเกิลออกไซด์อยู่ในตัวเร่งปฏิกิริยาในปริมาณน้อยจึงทำให้มีการเกิดเฟสโลหะของนิกเกิลซึ่งเป็นเฟสที่ว่องไวต่อปฏิกิริยาน้อยตามไปด้วยนั่นเอง ส่วนตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีอัตราส่วนระหว่างคอปเปอร์ออกไซด์และนิกเกิลออกไซด์เท่ากันนั้นถึงแม้จะพบว่าสามารถเกิดการรีดักชันได้ยากที่สุดเนื่องจากมีปริมาณของคอปเปอร์ออกไซด์ที่น้อยกว่าเมื่อเปรียบเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีอัตราส่วนของคอปเปอร์ออกไซด์มากกว่านิกเกิลออกไซด์ และมีการเกาะรวมตัวกันเป็นกลุ่มก้อน (Bulk) ของเฟสคอปเปอร์ออกไซด์มากกว่าเมื่อเปรียบเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีอัตราส่วนของนิกเกิลออกไซด์มากกว่าคอปเปอร์ออกไซด์ แต่อย่างไรก็ตามตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีอัตราส่วนของคอปเปอร์ออกไซด์และนิกเกิลออกไซด์เท่ากันนั้นยังคงมีประสิทธิภาพในกระบวนการเร่งปฏิกิริยาที่สูง เนื่องจากการมีนิกเกิลออกไซด์เป็นองค์ประกอบอยู่ในปริมาณที่เพียงพอต่อการเกิดรีดักชันเพื่อเปลี่ยนสภาพเป็นโลหะนิกเกิลซึ่งมีความว่องไวต่อกระบวนการเร่งปฏิกิริยานั่นเอง ซึ่งความแตกต่างเชิงปริมาณของเฟสคอปเปอร์ออกไซด์และนิกเกิลออกไซด์ในตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีอัตราส่วนของคอปเปอร์ออกไซด์และนิกเกิลออกไซด์แตกต่างกันนั้นจะเห็นได้จากผลการตรวจวัดโครงสร้างผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ดังแสดงในรูปที่ 4.20

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



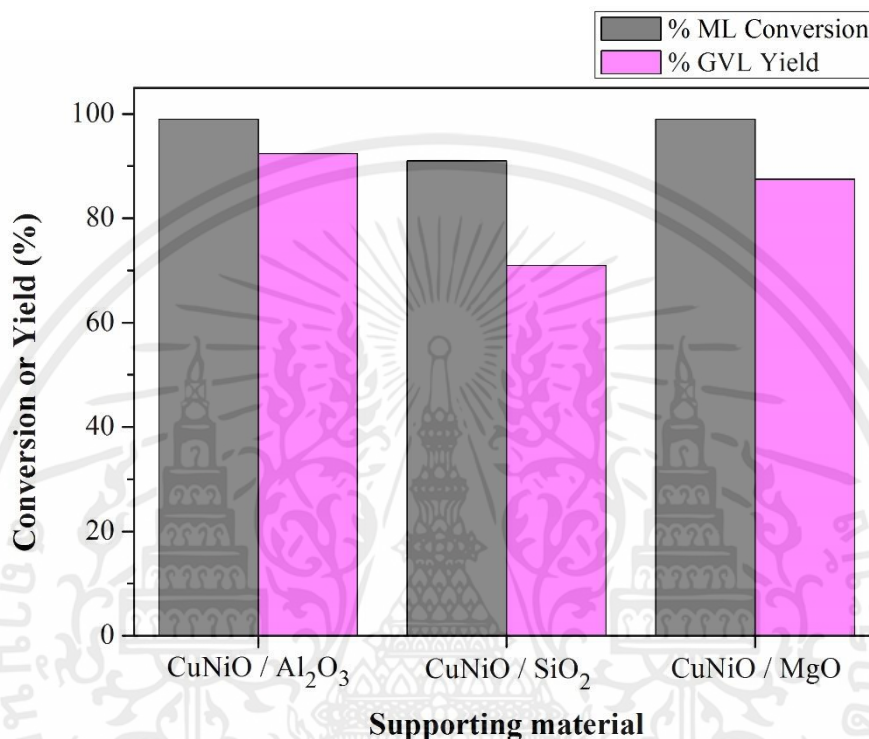
**รูปที่ 4.20** โครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์นิกเกิลออกไซด์ที่มีอัตราส่วนระหว่างคอปเปอร์ออกไซด์และนิกเกิลออกไซด์ต่างกัน

จากผลการทดลองในการศึกษานี้จึงกล่าวได้ว่าอัตราส่วนระหว่างคอปเปอร์ออกไซด์และนิกเกิลออกไซด์ที่ 1:1, 1:2, 1:4 และ 1:8 โดยโมลนั้นเป็นอัตราส่วนที่เหมาะสมในการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์นิกเกิลออกไซด์เพื่อให้มีประสิทธิภาพที่สูงในกระบวนการเร่งปฏิกิริยาเพื่อสังเคราะห์จีวีแอลจากเมทิลลิวกลินิตด้วยกระบวนการไฮโดรจีเนชันแบบส่งผ่านโดยใช้สารให้อะตอมไฮโดรเจนเป็น 2-โพรพานอล

#### 4.8 อิทธิพลของการใช้วัสดุรองรับในการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา

วัสดุรองรับจัดเป็นองค์ประกอบย่อยที่สำคัญอีกอย่างหนึ่งในการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา โดยทั่วไปแล้ววัสดุรองรับจะถูกใช้เพื่อเพิ่มพื้นที่ผิวสัมผัสและเพิ่มการกระจายตัวให้กับตัวเร่งปฏิกิริยา และนอกจากนี้ยังอาจมีบทบาทในการช่วยปรับปรุงคุณสมบัติความเป็นกรด-เบสของตัวเร่งปฏิกิริยาอีกด้วย ในการทดลองที่ผ่านมาในงานวิจัยนี้พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีความเหมาะสมที่สุดต่อกระบวนการเร่งปฏิกิริยาเพื่อสังเคราะห์จีวีแอลจากเมทิลลิวกลินิตด้วยกระบวนการไฮโดรจีเนชันแบบส่งผ่าน คือตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์นิกเกิลออกไซด์ที่สังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 700 องศาเซลเซียส โดยองค์ประกอบของตัวเร่งปฏิกิริยาต้องมีอัตราส่วนของนิกเกิลออกไซด์มากกว่าหรือเท่ากับคอปเปอร์ออกไซด์ เงื่อนไขสุดท้ายของการศึกษาในงานวิจัยนี้จึงได้ทำการทดลองสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์นิกเกิลออกไซด์ที่อุณหภูมิ 700 องศาเซลเซียสโดยใช้อัตราส่วนของคอปเปอร์ออกไซด์และนิกเกิลออกไซด์เท่ากันบนวัสดุรองรับ 3 ชนิดที่มีความเป็นกรด-เบสแตกต่างกัน ได้แก่ อลูมิเนียมออกไซด์, ซิลิกอนไดออกไซด์, และ แมกนีเซียมออกไซด์ และได้ทำการทดลองนำตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ได้ไปใช้ในกระบวนการเร่งปฏิกิริยาเพื่อสังเคราะห์จีวีแอลจากเมทิลลิวกลินิตด้วยปฏิกิริยาไฮโดรจีเนชัน

แบบส่งผ่านโดยใช้สารให้อะตอมไฮโดรเจนเป็น 2-โพรพานอล ซึ่งปฏิกิริยาจะดำเนินไปในเครื่องปฏิกรณ์แบบกะที่อุณหภูมิ 200 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 3 ชั่วโมง และวิเคราะห์ผลการเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิคแก๊สโครมาโทกราฟี ซึ่งผลการเร่งปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์นิกเกิลออกไซด์ที่ถูกสังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 700 องศาเซลเซียสโดยมีอัตราส่วนของคอปเปอร์ออกไซด์และนิกเกิลออกไซด์เท่ากับบนวัสดุรองรับชนิดต่างๆแสดงดังรูปที่ 4.21



**รูปที่ 4.21** ความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์นิกเกิลออกไซด์ที่ถูกสังเคราะห์บนวัสดุรองรับชนิดต่างๆ

จากผลการเร่งปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์นิกเกิลออกไซด์ที่สังเคราะห์บนวัสดุรองรับต่างชนิดกันซึ่งแสดงดังรูปที่ 4.21 พบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์นิกเกิลออกไซด์ที่ถูกสังเคราะห์บน อลูมิเนียมออกไซด์ นั้นมีประสิทธิภาพในกระบวนการเร่งปฏิกิริยาเพื่อสังเคราะห์จีวีแอลสูงที่สุด โดยมีค่าการเปลี่ยนแปลงสารตั้งต้นประมาณ 100% และมีค่าการเกิดผลิตภัณฑ์จีวีแอล 92% ซึ่งมีประสิทธิภาพใกล้เคียงกับตัวเร่งปฏิกิริยาที่ไม่ได้ใช้วัสดุรองรับ แต่หากพิจารณาถึงปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ถูกใช้ไปในกระบวนการเร่งปฏิกิริยาแล้วจะพบว่า การใช้วัสดุรองรับในการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยานั้นจะช่วยให้สามารถลดปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์นิกเกิลออกไซด์ลงในการใช้งานจริงในกระบวนการเร่งปฏิกิริยา การใช้แมกนีเซียมออกไซด์เป็นวัสดุรองรับในการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยานั้นจะส่งผลให้ตัวเร่งปฏิกิริยามีประสิทธิภาพที่ต่ำกว่าการใช้วัสดุรองรับเป็น อลูมิเนียมออกไซด์ โดยจากผลการเร่งปฏิกิริยาพบว่ามีค่าการเปลี่ยนแปลงสารตั้งต้นประมาณ 100% และมีค่าการเกิดผลิตภัณฑ์จีวีแอลประมาณ 87% ส่วนตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์นิกเกิลออกไซด์ที่ถูกสังเคราะห์บน ซิลิกอนไดออกไซด์ นั้นพบว่ามีประสิทธิภาพในกระบวนการเร่งปฏิกิริยาต่ำที่สุดโดยมีค่าการเปลี่ยนแปลงของสารตั้งต้นประมาณ 90% และมีค่าการเกิดผลิตภัณฑ์จีวีแอลเพียงประมาณ 70%

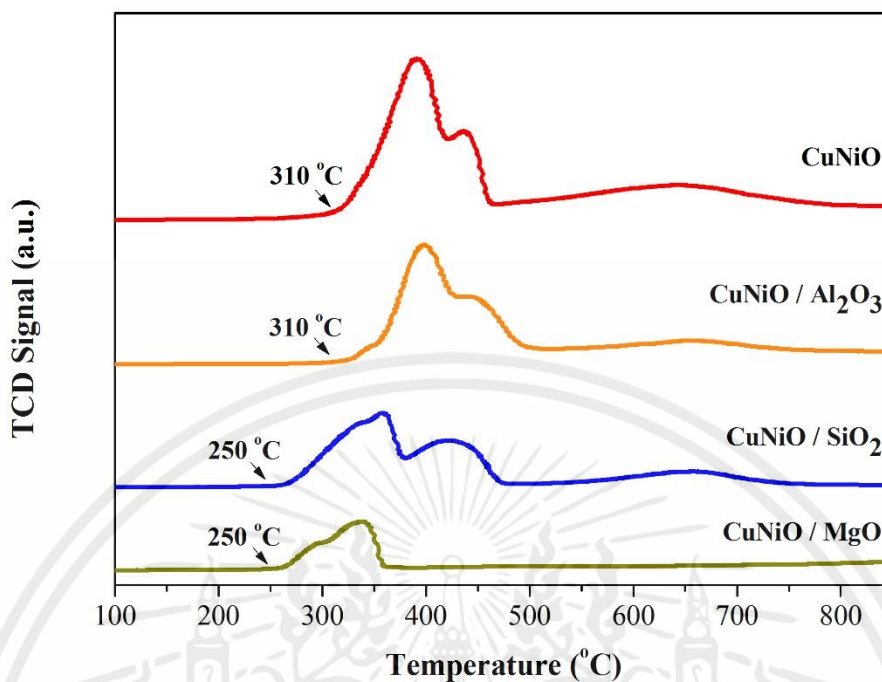
เท่านั้น ต่อมาจึงได้ทำการตรวจวัดลักษณะจำเพาะของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ถูกสังเคราะห์บนวัสดุรองรับชนิดต่างๆ เพื่อวิเคราะห์ถึงปัจจัยที่ส่งผลต่อความสามารถในกระบวนการเร่งปฏิกิริยา โดยทำการวิเคราะห์พื้นที่ผิวสัมผัสของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ถูกสังเคราะห์บนวัสดุรองรับชนิดต่างๆ ซึ่งแสดงผลดังตารางที่ 4.5

**ตารางที่ 4.5** พื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์นิกเกิลออกไซด์ที่สังเคราะห์บนวัสดุรองรับชนิดต่างๆ

ตัวเร่งปฏิกิริยา	พื้นที่ผิวสัมผัส ( $m^2/g$ )
CuNiO	11
CuNiO / $Al_2O_3$	18
CuNiO / $SiO_2$	ไม่สามารถตรวจวัดได้
CuNiO / MgO	6

จากตารางที่ 4.5 นั้นจะเห็นได้ว่าการใช้ อลูมิเนียมออกไซด์ เป็นวัสดุรองรับในการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยานั้นจะส่งผลให้ตัวเร่งปฏิกิริยามีพื้นที่ผิวเพิ่มขึ้นถึง  $7 m^2/g$  เมื่อเปรียบเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาที่ถูกสังเคราะห์โดยไม่ใช้วัสดุรองรับ ในขณะที่การใช้วัสดุรองรับเป็น ซิลิกอนไดออกไซด์ และ แมกนีเซียมออกไซด์ นั้นจะส่งผลให้ตัวเร่งปฏิกิริยามีพื้นที่ผิวต่ำมาก ซึ่งการมีพื้นที่ผิวสัมผัสที่สูงของตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์บน อลูมิเนียมออกไซด์ นั้นส่งผลให้ตัวเร่งปฏิกิริยามีประสิทธิภาพที่สูงในกระบวนการเร่งปฏิกิริยาเมื่อเปรียบเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์บนวัสดุรองรับชนิดอื่น แต่อย่างไรก็ตามถึงแม้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ถูกสังเคราะห์บน แมกนีเซียมออกไซด์ นั้นจะมีพื้นที่ผิวสัมผัสที่ต่ำ แต่จากผลการเร่งปฏิกิริยากลับพบว่ามีประสิทธิภาพในกระบวนการเร่งปฏิกิริยาที่ไม่ต่ำกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่ถูกสังเคราะห์บน อลูมิเนียมออกไซด์ เท่าใดนัก ต่อมาจึงได้ทำการวิเคราะห์สมบัติในการเกิดรีดักชันของตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์บนวัสดุรองรับชนิดต่างๆ ซึ่งแสดงผลดังรูปที่ 4.22

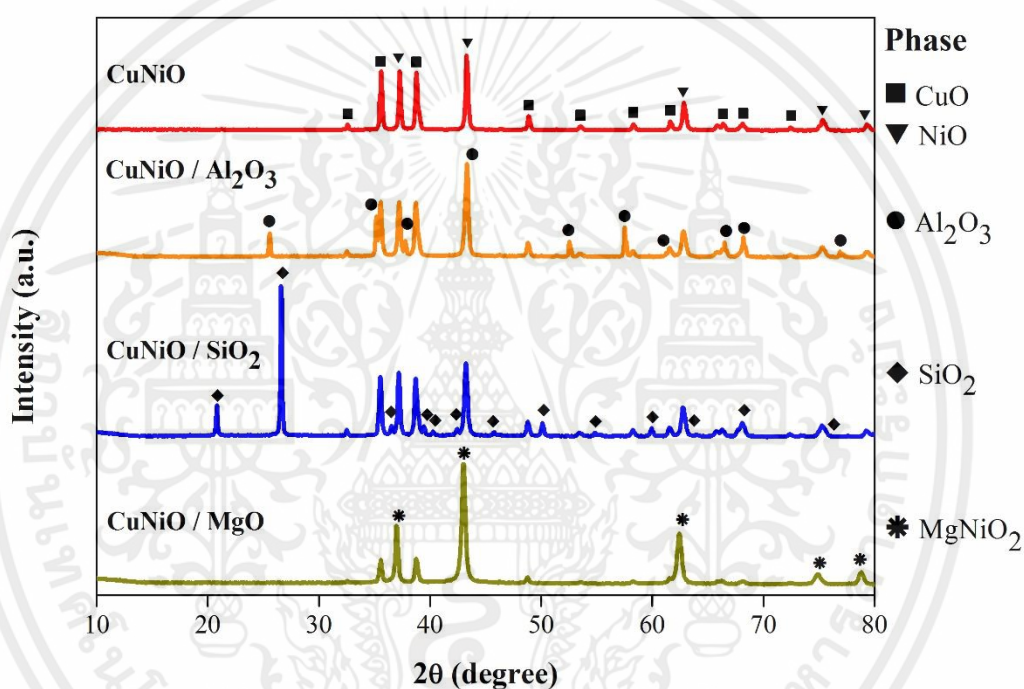
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



**รูปที่ 4.22** สมบัติในการรีดักชันของตัวเร่งปฏิกิริยาออกไซด์ของนิกเกิลออกไซด์ที่ถูกสังเคราะห์บนวัสดุรองรับชนิดต่างๆ

จากรูปที่ 4.22 จะเห็นได้ว่า การใช้ อลูมิเนียมออกไซด์ เป็นวัสดุรองรับในการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยานั้นจะส่งผลให้ตัวเร่งปฏิกิริยาเกิดการรีดักชันที่อุณหภูมิเดียวกันกับตัวเร่งปฏิกิริยาที่ถูกสังเคราะห์โดยไม่ใช่วัสดุรองรับ แต่เมื่อพิจารณาถึงลักษณะการเกิดจุดยอดของการรีดักชันแล้วพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่ถูกสังเคราะห์บน อลูมิเนียมออกไซด์ นั้นจะมีปริมาณการเกิดรีดักชันน้อยกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์โดยไม่ใช่วัสดุรองรับ ทั้งนี้เนื่องจากการมีปริมาณของออกไซด์ออกไซด์อยู่ในปริมาณที่น้อยกว่านั่นเอง แต่อย่างไรก็ตามลักษณะการเกิดจุดยอดนั้นยังมีลักษณะใกล้เคียงกัน โดยมีจุดยอดขนาดใหญ่ซึ่งเป็นการเกิดรีดักชันของเฟสออกไซด์ออกไซด์อยู่ด้านหน้าและจุดยอดขนาดเล็กกว่าซึ่งเป็นการเกิดรีดักชันของนิกเกิลออกไซด์อยู่ด้านหลัง ในส่วนของการใช้ซิลิกอนไดออกไซด์ และ แมกนีเซียมออกไซด์ เป็นวัสดุรองรับในการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยานั้นพบว่าจะสามารถช่วยลดอุณหภูมิในการเกิดรีดักชันของตัวเร่งปฏิกิริยาลงได้เป็นอย่างมาก อย่างไรก็ตาม จากการพิจารณาลักษณะการเกิดจุดยอดของการรีดักชันนั้นพบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ถูกสังเคราะห์บน ซิลิกอนไดออกไซด์ นั้น จะมีลักษณะการเกิดจุดยอดเป็นสองจุดขนาดใหญ่ที่ค่อนข้างแยกตัวกันอย่างชัดเจน และตัวเร่งปฏิกิริยาที่ถูกสังเคราะห์บน แมกนีเซียมออกไซด์ นั้นพบว่าจะสามารถเกิดการรีดักชันได้ที่อุณหภูมิต่ำเช่นกันโดยจะมีการรีดักชันเกิดขึ้นที่อุณหภูมิเดียวกันกับตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์บน ซิลิกอนไดออกไซด์ อย่างไรก็ตามพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่ถูกสังเคราะห์บนแมกนีเซียมออกไซด์ นั้นจะเกิดการรีดักชันได้ในปริมาณที่ต่ำมาก และตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์บนซิลิกอนไดออกไซด์ และ แมกนีเซียมออกไซด์ นั้นจะมีลักษณะจุดยอดของการรีดักชันที่แตกต่างกับตัวเร่งปฏิกิริยาที่ถูกสังเคราะห์โดยไม่ใช่วัสดุรองรับและตัวเร่งปฏิกิริยาที่ถูกสังเคราะห์บน อลูมิเนียมออกไซด์ อย่างเห็นได้ชัด ซึ่งเมื่อเปรียบเทียบกับผลการตรวจวัดโครงสร้างผลึกด้วยเทคนิคการ

เหลี่ยมของรังสีเอกซ์ซึ่งแสดงผลดังรูปที่ 4.23แล้วจะเห็นได้ว่า อลูมิเนียมออกไซด์ และซิลิกอนไดออกไซด์ นั้นจะมีโครงสร้างที่แยกตัวกันกับเฟสของคอปเปอร์ออกไซด์และนิกเกิลออกไซด์ เนื่องจากโครงสร้างของ อลูมิเนียมออกไซด์ ซิลิกอนไดออกไซด์ คอปเปอร์ออกไซด์ และนิกเกิลออกไซด์นั้นมีโครงสร้างที่ต่างกัน แต่เฟสของแมกนีเซียมออกไซด์ นั้นจะเกิดการรวมเป็นเฟสเดียวกับนิกเกิลออกไซด์และยังมีการเสริมเฟสของนิกเกิลออกไซด์ขึ้นอีกด้วย เนื่องจากทั้งนิกเกิลออกไซด์ และ แมกนีเซียมออกไซด์ นั้นมีโครงสร้างเป็นแบบคิวบิก (FCC) เหมือนกัน จึงทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ถูกสังเคราะห์บน แมกนีเซียมออกไซด์ นั้นเกิดการรึดกันได้ในปริมาณน้อยที่สุดเนื่องจากเฟสของนิกเกิลออกไซด์มีการรวมตัวกับเฟสของแมกนีเซียมออกไซด์ ที่เกิดการรึดกันได้ยากนั่นเอง

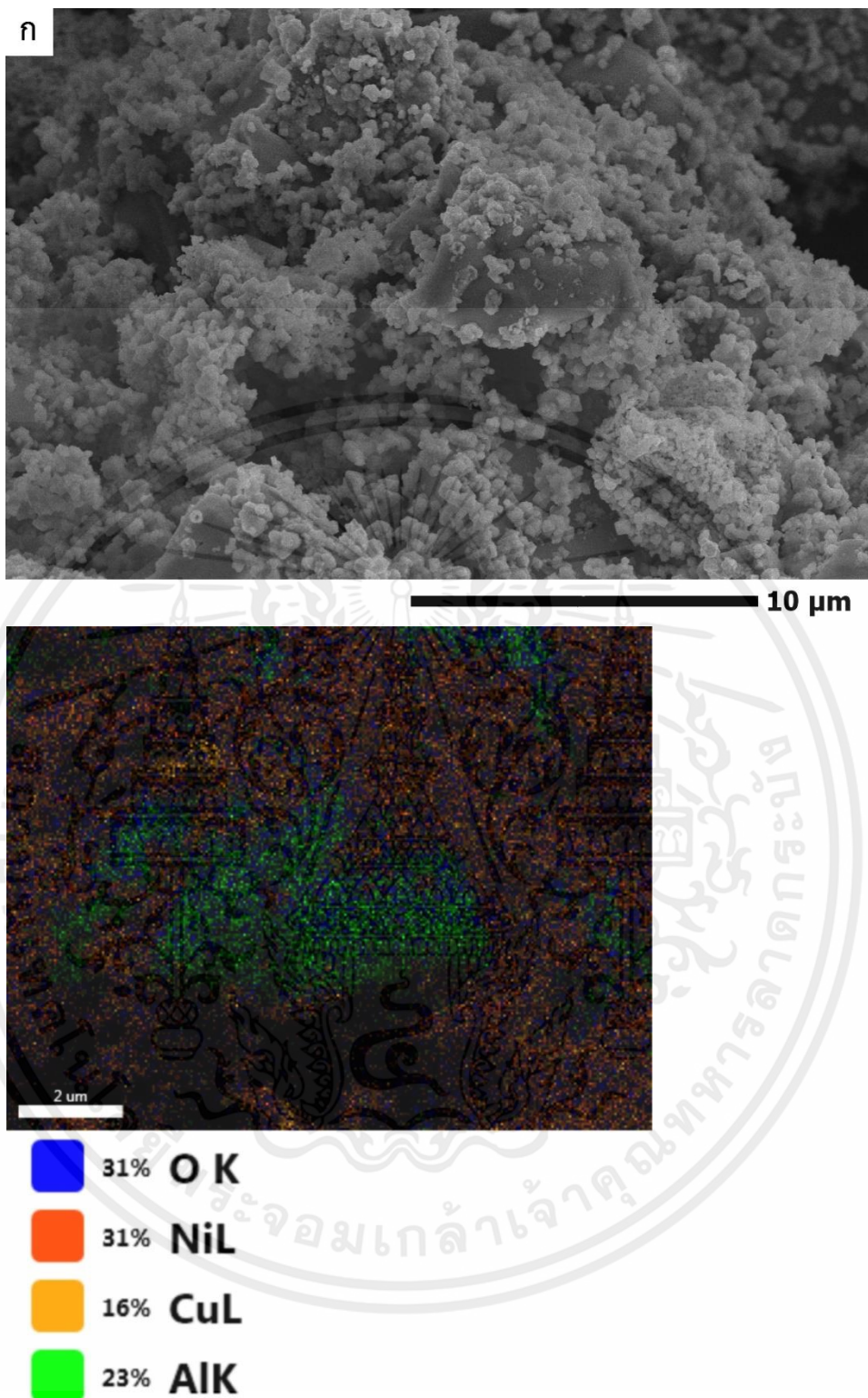


**รูปที่ 4.23** โครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์นิกเกิลออกไซด์ที่ถูกสังเคราะห์บนวัสดุรองรับชนิดต่างๆ

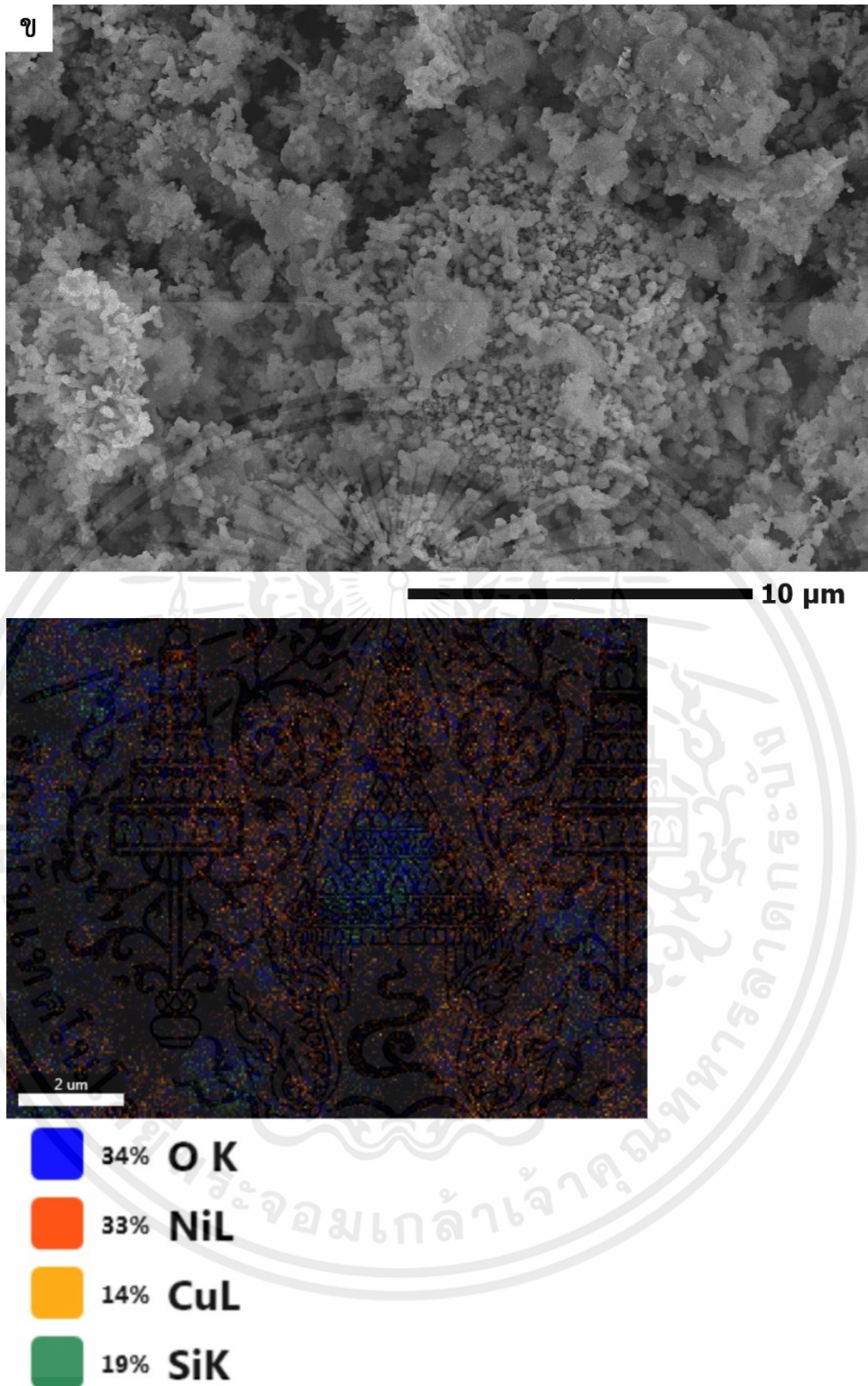
ดังนั้นจากผลการทดลองดังกล่าวนี้จึงสามารถอธิบายได้ว่าตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์นิกเกิลออกไซด์ที่ถูกสังเคราะห์บน อลูมิเนียมออกไซด์ นั้นจะมีประสิทธิภาพในกระบวนการเร่งปฏิกิริยาสูงที่สุดเนื่องจากมีพื้นที่ผิวที่สูงที่สุดนั่นเอง อย่างไรก็ตามการใช้แมกนีเซียมออกไซด์เป็นวัสดุรองรับนั้นไม่ส่งผลให้ตัวเร่งปฏิกิริยามีประสิทธิภาพที่ลดลงมากนักถึงแม้ว่าจะมีพื้นที่ผิวที่ต่ำ ซึ่งสามารถพิจารณาผลการทดลองจากสมบัติความเป็นกรด-เบสของตัวเร่งปฏิกิริยาได้อีกด้วย เนื่องจากอิทธิพลของความเป็นกรด-เบสนั้นได้มีการกล่าวถึงในงานวิจัยของ J. He และคณะ [30] ที่ได้ทำการสังเคราะห์จีวีแอลจากเอทิลลิทวูลีนตด้วยกระบวนการไฮโดรจีเนชันแบบส่งผ่านโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นอลูมิเนียมเซอร์โคเนียมออกไซด์ (Al-Zr mixed oxides) ซึ่งในงานวิจัยดังกล่าวนี้ได้กล่าวหาว่าความเป็นกรดและความเป็นเบสของตัวเร่งปฏิกิริยานั้นมีส่วนช่วยในขั้นตอนของกระบวนการแลคโตโนเซชันเพื่อเปลี่ยนสารมัธยันตร์ให้เป็นผลิตภัณฑ์จีวีแอล จึงกล่าวได้ว่าความเป็นกรดของอลูมิเนียม

ออกไซด์ และความเป็นเบสของแมกนีเซียมออกไซด์ นั้นมีส่วนช่วยให้ตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์นิกเกิลออกไซด์นั้นมีประสิทธิภาพในกระบวนการเร่งปฏิกิริยาด้วยเช่นกัน ส่วนการใช้ ซิลิกอนไดออกไซด์ เป็นวัสดุรองรับนั้นพบว่าจะส่งผลให้ตัวเร่งปฏิกิริยามีประสิทธิภาพในกระบวนการเร่งปฏิกิริยาดำที่สุด ซึ่งจากการตรวจวัดลักษณะจำเพาะนั้นพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่ถูกสังเคราะห์บน ซิลิกอนไดออกไซด์ นั้นจะมีพื้นที่ผิวสัมผัสที่ต่ำมากจนกระทั่งไม่สามารถตรวจวัดด้วยเครื่องมือที่มีอยู่ได้ และถึงแม้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์บน ซิลิกอนไดออกไซด์นั้นจะสามารถเกิดการรีดักชันได้ที่อุณหภูมิเดียวกันกับตัวเร่งปฏิกิริยาที่ถูกสังเคราะห์บน แมกนีเซียมออกไซด์ ก็ตาม แต่ก็ไม่ได้ช่วยให้ตัวเร่งปฏิกิริยามีประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาที่ดีเทียบเท่ากับการใช้วัสดุรองรับตัวอื่นในการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาแต่อย่างใด แต่ถึงกระนั้นซิลิกอนไดออกไซด์นั้นยังคงมีบทบาทสำคัญในการช่วยในการกระจายตัวของเฟสคอปเปอร์ออกไซด์และนิกเกิลออกไซด์ซึ่งแสดงข้อมูลฐานวิทยาศาสตร์และปริมาณธาตุชนิดต่างๆดังรูปที่ 4.24 ซึ่งจะเห็นได้ว่า วัสดุรองรับที่เป็นซิลิกอนไดออกไซด์นั้นช่วยให้ตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์นิกเกิลออกไซด์มีการกระจายตัวได้ดีซึ่งสมบัติการกระจายตัวนี้ยังคงส่งผลเชิงบวกต่อประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา แต่อย่างไรก็ตามอิทธิพลของพื้นที่ผิวสัมผัส และความเป็นกรด-เบสของตัวเร่งปฏิกิริยานั้นยังคงเป็นปัจจัยหลักที่ส่งผลต่อประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยามากกว่า ดังนั้นจากการทดลองนี้จึงกล่าวได้ว่าการใช้ซิลิกอนไดออกไซด์เป็นวัสดุรองรับนั้นจะส่งผลให้ตัวเร่งปฏิกิริยามีประสิทธิภาพมากที่สุดและสามารถลดการใช้ปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์นิกเกิลออกไซด์ลงได้ในกระบวนการเร่งปฏิกิริยาเพื่อสังเคราะห์จีวีแอลจากเมทิลิวูลีนได้ด้วยกระบวนการไฮโดรจีเนชันแบบส่งผ่านโดยใช้สารให้อะตอมไฮโดรเจนเป็น 2-โพรพานอล

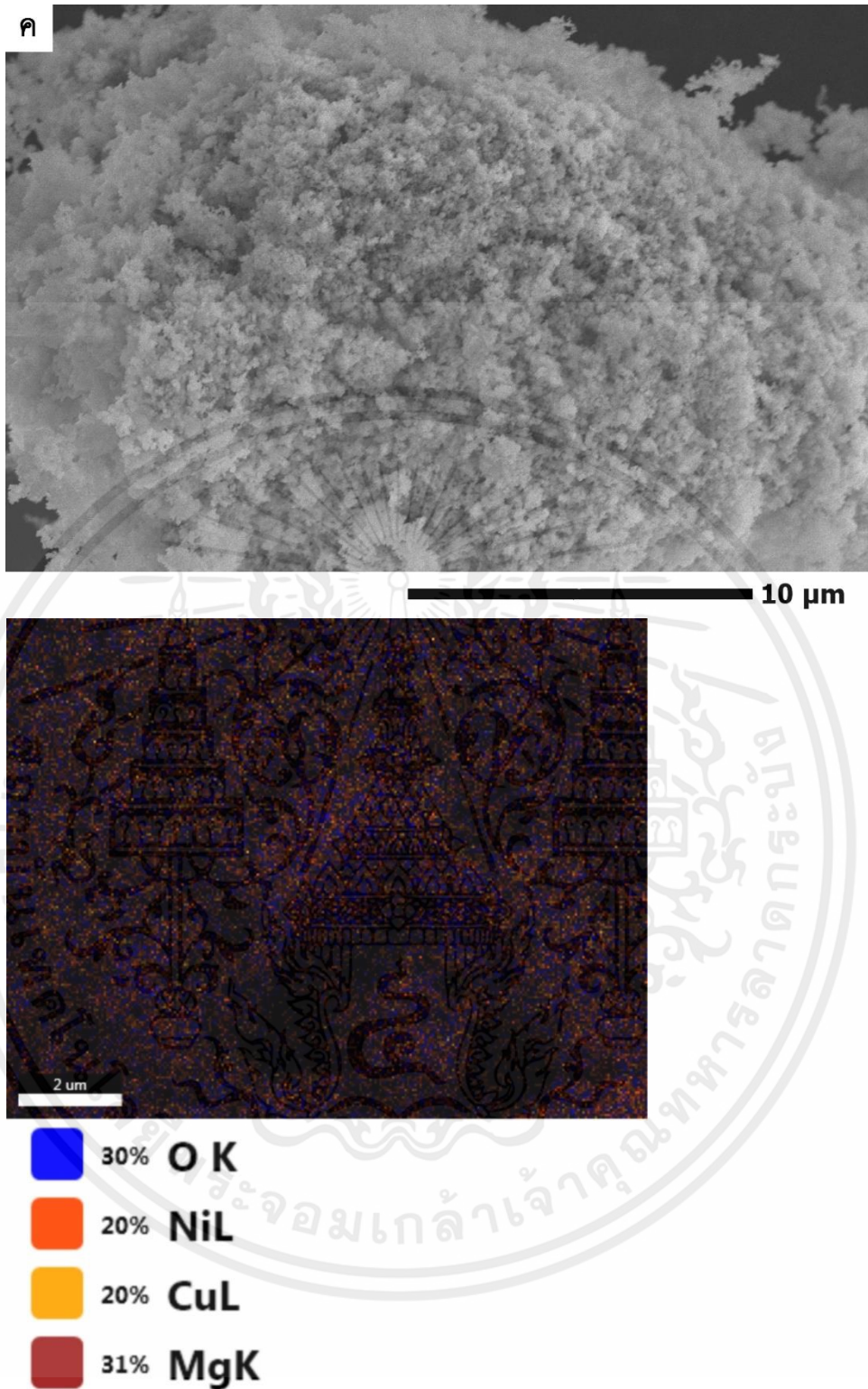
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



**รูปที่ 4.24** ลักษณะสัณฐานวิทยาและปริมาณธาตุชนิดต่างๆของตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์ออกไซด์ที่ถูกล้างเคราะห์บนวัสดุรองรับชนิดต่างๆ ได้แก่ (ก) อลูมิเนียมออกไซด์ (ข) ซิลิกอนไดออกไซด์ และ (ค) แมกนีเซียมออกไซด์



**รูปที่ 4.24 (ต่อ)** ลักษณะสัณฐานวิทยาและปริมาณธาตุชนิดต่างๆของตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์นิกเกิลออกไซด์ที่ถูกสังเคราะห์บนวัสดุรองรับชนิดต่างๆ ได้แก่ (ก) อลูมิเนียมออกไซด์ (ข) ซิลิกอนไดออกไซด์ และ (ค) แมกนีเซียมออกไซด์ ไม่ว่าจะวิธีใดๆทั้งนั้น ออกไซด์ที่สังเคราะห์ได้มีผลที่เปลี่ยนแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



**รูปที่ 4.24 (ต่อ)** ลักษณะสัณฐานวิทยาและปริมาณธาตุชนิดต่างๆของตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์นิกเกิลออกไซด์ที่ถูกสังเคราะห์บนวัสดุรองรับชนิดต่างๆ ได้แก่ (ก) อลูมิเนียมออกไซด์ (ข) ซิลิกอนไดออกไซด์ และ (ค) แมกนีเซียมออกไซด์

ไม่ว่ากรณีใดๆก็ตาม ขอสงวนสิทธิ์ในเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## บทที่ 5

# สรุปผลการวิจัยและแนวทางในการพัฒนา

### 5.1 สรุปผลการวิจัย

จากการทดลองสังเคราะห์และทดลองใช้งานตัวเร่งปฏิกิริยาออกไซด์ของโลหะผสมคอปเปอร์ สำหรับการสังเคราะห์แกมมาวาเลโรแลคโตนจากลิวกลินเตเอสเทอร์ด้วยกระบวนการไฮโดรจีเนชันแบบส่งผ่านพบว่า การมีคอปเปอร์ออกไซด์ในโครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยานั้นจะช่วยให้ตัวเร่งปฏิกิริยามีสมบัติในการเกิดการรีดักชันง่ายขึ้นซึ่งจะส่งผลให้ตัวเร่งปฏิกิริยาเกิดการรีดักชันเป็นเฟสของโลหะซึ่งเป็นเฟสที่มีความว่องไวได้เองในระหว่างกระบวนการเร่งปฏิกิริยา ทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาออกไซด์ของโลหะผสมคอปเปอร์ในงานวิจัยนี้สามารถถูกนำไปใช้ในกระบวนการเร่งปฏิกิริยาได้โดยตรงทันทีหลังจากสังเคราะห์เสร็จ โดยไม่จำเป็นต้องนำตัวเร่งปฏิกิริยาไปผ่านกระบวนการปรับสภาพหรือผ่านการรีดักชันที่อุณหภูมิสูงในบรรยากาศไฮโดรเจนแต่อย่างใด แต่อย่างไรก็ตามการที่ตัวเร่งปฏิกิริยาจะมีสมบัติดังนี้ได้ในตัวเร่งปฏิกิริยาจะต้องมีลักษณะของการสร้างพันธะเคมีต่อกันระหว่างเฟสของโลหะออกไซด์แต่ละชนิด และสารให้อะตอมไฮโดรเจนที่ใช้ในกระบวนการเร่งปฏิกิริยานั้นยังเป็นอีกปัจจัยหนึ่งที่ส่งผลต่อการรีดักชันของตัวเร่งปฏิกิริยาและส่งผลต่อประสิทธิภาพของการเร่งปฏิกิริยาด้วยเช่นกัน โดยจากการทดลองพบว่าการใช้สารให้อะตอมไฮโดรเจนที่เป็นกลุ่มแอลกอฮอล์ทุติยภูมินั้นจะช่วยให้ตัวเร่งปฏิกิริยาเกิดการรีดักชันเพื่อสร้างเฟสที่ว่องไวต่อการเร่งปฏิกิริยาได้ง่ายกว่าการใช้สารให้อะตอมไฮโดรเจนเป็นกลุ่มแอลกอฮอล์ปฐมภูมิ นอกจากนี้สารให้อะตอมไฮโดรเจนในกลุ่มแอลกอฮอล์ทุติยภูมินั้นยังสามารถแตกโครงสร้างเพื่อให้อะตอมไฮโดรเจนแก่ระบบของปฏิกิริยาได้ง่ายกว่าอีกด้วย จึงทำให้การใช้สารให้อะตอมไฮโดรเจนในกลุ่มแอลกอฮอล์ทุติยภูมิในกระบวนการเร่งปฏิกิริยาเพื่อสังเคราะห์แกมมาวาเลโรแลคโตนนั้นมีประสิทธิภาพมากกว่าการใช้กลุ่มแอลกอฮอล์ปฐมภูมิ ซึ่ง 2-โพรพานอลนั้นเป็นสารให้อะตอมไฮโดรเจนที่ทำให้กระบวนการเร่งปฏิกิริยามีประสิทธิภาพสูงที่สุดและมีการให้อะตอมไฮโดรเจนสูงที่สุดด้วยเช่นกัน

ในส่วนของการใช้สารตั้งต้นในกระบวนการเร่งปฏิกิริยาพบว่าในบรรดาสารในกลุ่มแอลคิลของลิวกลินเตเอสเทอร์นั้น เมทิลลิวกลินเตเป็นสารตั้งต้นที่เหมาะสมที่สุดต่อกระบวนการสังเคราะห์แกมมาวาเลโรแลคโตน ต่อมาเมื่อได้ศึกษาถึงอิทธิพลของการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาออกไซด์ของโลหะผสมคอปเปอร์ที่ต่างชนิดกันในกระบวนการเร่งปฏิกิริยาพบว่า คอปเปอร์นิกเกิลออกไซด์นั้นเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีประสิทธิภาพมากที่สุด รองลงมาคือคอปเปอร์โคบอลต์ออกไซด์ คอปเปอร์โครเมียมออกไซด์ และคอปเปอร์ไอออนออกไซด์ตามลำดับ และยังพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์นิกเกิลออกไซด์นั้นเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดเดียวที่ไม่เกิดเป็นสารละลายของแข็งและมีพื้นที่ผิวมากที่สุดเมื่อเปรียบเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาออกไซด์ของโลหะผสมคอปเปอร์ตัวอื่นๆ นอกจากนี้ยังเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีความสามารถในการทำให้เกิดการผลิตไฮโดรเจนในระบบของกระบวนการเร่งปฏิกิริยามากที่สุดด้วย เงื่อนไขต่อมาจึงเป็นการศึกษาอิทธิพลของการใช้อุณหภูมิที่แตกต่างกันในกระบวนการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์นิกเกิลออกไซด์ พบว่าการใช้อุณหภูมิในการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ 800 และ 700 องศาเซลเซียสนั้นจะส่งผลให้ตัวเร่งปฏิกิริยามีความสามารถในกระบวนการเร่งปฏิกิริยาที่สูงและมีค่าใกล้เคียงกัน ส่วนการใช้อุณหภูมิในการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ต่ำลงมาคือ 600 และ 500 องศาเซลเซียสนั้นจะส่งผลให้ตัวเร่งปฏิกิริยามีความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาที่ต่ำ

กว่าอย่างเห็นได้ชัด หลังจากทราบอุณหภูมิที่เหมาะสมต่อการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาแล้วเงื่อนไขต่อมาจึงทำการทดลองสังเคราะห์และใช้งานตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์นิกเกิลออกไซด์โดยใช้อัตราส่วนระหว่างคอปเปอร์ออกไซด์และนิกเกิลออกไซด์ที่ต่างกัน จากผลการทดลองพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาในกลุ่มที่มีอัตราส่วนของนิกเกิลออกไซด์มากกว่าหรือเท่ากับคอปเปอร์ออกไซด์นั้นจะส่งผลให้ตัวเร่งปฏิกิริยามีความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาที่สูงกว่าอย่างชัดเจน เงื่อนไขสุดท้ายที่ทำการศึกษาในงานวิจัยนี้คืออิทธิพลของการใช้วัสดุรองรับในการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์นิกเกิลออกไซด์ จากผลการทดลองพบว่าการใช้วัสดุรองรับในการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นอลูมิเนียมออกไซด์นั้นส่งผลให้ตัวเร่งปฏิกิริยามีประสิทธิภาพในกระบวนการเร่งปฏิกิริยาสูงที่สุด รองลงมาคือแมกนีเซียมออกไซด์และซิลิกอนไดออกไซด์ตามลำดับ ซึ่งการใช้วัสดุรองรับในการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยานั้นช่วยให้สามารถลดปริมาณการใช้งานของตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์นิกเกิลออกไซด์ลงได้ในการใช้งานจริงในกระบวนการเร่งปฏิกิริยา

ดังนั้นงานวิจัยนี้จึงสามารถกล่าวสรุปได้ว่า ตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์นิกเกิลออกไซด์ที่มีอัตราส่วนของนิกเกิลออกไซด์สูงกว่าหรือเท่ากับคอปเปอร์ออกไซด์ที่ถูกสังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 700 องศาเซลเซียสและใช้อลูมิเนียมออกไซด์เป็นวัสดุรองรับนั้นเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีประสิทธิภาพสูงที่สุดในการสังเคราะห์แกมมาวาเลโรแลคโตนจากเมทิลลิวกลินด้วยกระบวนการไฮโดรจีเนชันแบบส่งผ่านโดยใช้ 2-โพรพานอลเป็นสารให้อะตอมไฮโดรเจนในกระบวนการเร่งปฏิกิริยา

## 5.2 แนวทางการพัฒนา

- 5.2.1 ทดลองลดปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาลงในกระบวนการเร่งปฏิกิริยาและวิเคราะห์ผลเพื่อหาปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาที่ต้องใช้ในกระบวนการน้อยที่สุด โดยยังคงมีค่าการเปลี่ยนแปลงสารตั้งต้น 100% และค่าการเกิดผลิตภัณฑ์จีวีแอลมากกว่า 90%
- 5.2.2 ทดลองสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์นิกเกิลออกไซด์บนวัสดุรองรับที่เป็นอลูมิเนียมออกไซด์ โดยลดอัตราส่วนของตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์นิกเกิลออกไซด์ลงและเพิ่มอัตราส่วนของอลูมิเนียมออกไซด์ขึ้น เพื่อหาปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์นิกเกิลออกไซด์ที่น้อยที่สุดที่ทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยายังคงมีประสิทธิภาพสูง โดยยังคงมีค่าการเปลี่ยนแปลงสารตั้งต้น 100% และค่าการเกิดผลิตภัณฑ์จีวีแอลมากกว่า 90%
- 5.2.3 ทดลองนำสารวัสดุรองรับที่มีความเป็นกรด-เบสแตกต่างกัน 3 ชนิด ได้แก่ อลูมิเนียมออกไซด์ ซิลิกอนไดออกไซด์ และแมกนีเซียมออกไซด์ มาใช้งานเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในกระบวนการสังเคราะห์จีวีแอลจากลิวกลินเตเอสเทอร์โดยตรง และศึกษาพฤติกรรมที่เกิดขึ้นในกระบวนการเร่งปฏิกิริยาเพื่อประยุกต์ใช้งานต่อไป

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## เอกสารอ้างอิง

- [1] V. Menon, M. Rao, Progress in Energy and Combustion Science, 38, **2012**, 522-550
- [2] D. Ding, et al., Green Chem, 17, **2015**, 4037-4044
- [3] D.R. Fernandes, et al., Applied Catalysis A, General, 425– 426, **2012**, 199– 204
- [4] E. Christensen, et al., Energy Fuels, 25(10), **2011**, 4723-4733
- [5] D. Fegyverneki, et al., Tetrahedron, 66, **2010**, 1078–1081
- [6] M. Chalid, Levulinic acid as a renewable source for novel polymers, University of Groningen, **2012**
- [7] I. T. Horváth, et al., Green Chem., 10, **2008**, 238-242
- [8] Y. Zhao, et al., Bioresource Technology, 114, **2012**, 740–744
- [9] J. Q. Bond, et al., Science, 327(5969), **2010**, 1110-1114
- [10] J. C. Serrano-Ruiz, et al., Applied Catalysis B, Environmental, 100, **2010**, 184–189
- [11] J. Geboers, et al, Journal of Molecular Catalysis A, Chemical, 388-389, **2014**, 106-115
- [12] M. J. Gilkey, and B. Xu, ACS Catalysis, 6 (3), **2016**, 1420–1436
- [13] Lj. Kundakovic, and M. Flytzani-Stephanopoulos, Applied Catalysis A, General, 171, **1998**, 13-29
- [14] J. Ashok, et al., International Journal of Hydrogen Energy, 33, **2008**, 2704 – 2713
- [15] D. C. Elliott, et al., HYDROGENATED 5-CARBON COMPOUND AND METHOD OF MAKING, United States Patent, **1999**
- [16] J. J. Bozell, et al., Resources, Conservation and Recycling, 28, **2000**, 227–239
- [17] J. J. Bozell, Chemicals and Materials from Renewable Resources, ACS Publications, **2011**
- [18] H. Joshi, et al., Biomass and Bioenergy, 35, **2011**, 3262-3266
- [19] Chun Chang, et al., Bioresource Technology, 121, **2012**, 93–99
- [20] ตัวเร่งปฏิกิริยา (ออนไลน์) สืบค้นจาก  
<http://www.il.mahidol.ac.th/e-media/ap-chemistry2/kinetics/catalysis.htm>
- [21] ภาพกราฟเปรียบเทียบพลังงานก่อกัมมันตระหว่างปฏิกิริยาที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาและไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา (ออนไลน์) สืบค้นจาก  
<http://large.stanford.edu/courses/2016/ph240/wang2/>
- [22] เครื่องปฏิกรณ์ (ออนไลน์) สืบค้นจาก  
<http://www.chulapedia.chula.ac.th/index.php/เครื่องปฏิกรณ์>

- [23] ชนิดของเครื่องปฏิกรณ์ (ออนไลน์) สืบค้นจาก  
<http://che44210036.tripod.com/index.htm>
- [24] ภาพการทำงานของเครื่องปฏิกรณ์แบบกะ ภาพการทำงานของเครื่องปฏิกรณ์แบบถังกวน  
 ต่อเนื่อง และภาพการทำงานของเครื่องปฏิกรณ์แบบฟลักซ์เบด (ออนไลน์) สืบค้นจาก  
<http://www.essentialchemicalindustry.org/processes/chemical-reactors.html>
- [25] ภาพการทำงานของเครื่องปฏิกรณ์แบบท่อไหล (ออนไลน์) สืบค้นจาก  
[https://en.wikipedia.org/wiki/Plug\\_flow\\_reactor\\_model](https://en.wikipedia.org/wiki/Plug_flow_reactor_model)
- [26] ภาพการทำงานของเครื่องปฏิกรณ์แบบฟลูอิดไดซ์เบด (ออนไลน์) สืบค้นจาก  
[https://en.wikipedia.org/wiki/Fluidized\\_bed\\_reactor](https://en.wikipedia.org/wiki/Fluidized_bed_reactor)
- [27] กระบวนการไฮโดรจีเนชัน (ออนไลน์) สืบค้นจาก  
<https://th.wikipedia.org/wiki/ไฮโดรจีเนชัน>
- [28] Z. Yang, et al, Chem. Communication., 49, **2013**, 5328
- [29] J. Geboers, et al, Journal of Molecular Catalysis A, Chemical, 388-389, **2014**,  
 106-115
- [30] J. He, et al., Applied Catalysis A, General, 510, **2016**, 11-19
- [31] I. Obregón, et al., Chinese Journal of Catalysis, 35, **2014**, 656-662
- [32] B. Putrakumar, et al, Catalysis today, 250, **2015**, 209-217
- [33] K. Yan, and A. Chen, Energy 58, **2013**, 357-363
- [34] K. Yan, and A. Chen, Fuel, 115, **2014**, 101-108
- [35] X. Long, et al., Chinese Journal of Catalysis, 36, **2015**, 1512-1518
- [36] ภาพหลักการการทำงานของกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (ออนไลน์) สืบค้นจาก  
<https://image.slidesharecdn.com/sem-lecture-160830053114/95/scanning-electron-microscopy-sem-lecture-31-638.jpg?cb=1472535283>
- [37] กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (ออนไลน์) สืบค้นจาก  
<http://www.mfu.ac.th/center/stic/index.php/micro-analysis-instrument-menu/item/96-scanning-electron-microscrope.html>
- [38] ภาพหลักการการทำงานของเครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (ออนไลน์) สืบค้นจาก  
<https://wzr.cc/en/roentgenbeugungsanalyse-rba-roentgenphasenanalyse/>
- [39] เครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (ออนไลน์) สืบค้นจาก  
<http://www.mfu.ac.th/center/stic/index.php/x-ray-analysis-instrument-menu/item/87-เครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์-xrd.html>
- [40] ภาพหลักการการทำงานของเครื่องวิเคราะห์พื้นที่ผิวและรูพรุน (ออนไลน์) สืบค้นจาก  
<http://particle.dk/methods-analytical-laboratory/surface-area-bet-2/>
- [41] สุพะไชย์ จินดาวุฒิกุล, “การวัดพื้นที่ผิวจำเพาะและปริมาตรรูพรุนของวัสดุดูดซับ”, วารสาร  
 วิศวกรรมศาสตรบัณฑิต ปีที่ 60 ฉบับที่ 189, 22-24

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่จัดทำขึ้นเพื่อใช้ในการเรียนการสอนเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
 ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

- [42] ภาพหลักการทำงานของเครื่องวิเคราะห์สมบัติทางเคมีตามการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิในรูปแบบของการตรวจวิเคราะห์การคายซับ (ออนไลน์) สืบค้นจาก <http://www.wellesley.edu/chemistry/facultystaff/arumainayagam/research/methods/tprs#PIQvQOpAlCocI36b.97>
- [43] เครื่องวิเคราะห์สมบัติทางเคมีตามการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิ (ออนไลน์) สืบค้นจาก <http://tamagozilla.blogspot.com/2013/09/temperature-programmed-reduction-h2-tpr.html>
- [44] ภาพหลักการทำงานของเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี - แมสสเปคโตรมิเตอร์ (ออนไลน์) สืบค้นจาก <http://texassodiumazidepoisoning.blogspot.com/2013/01/methods-for-gc-ms.html>
- [45] เครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี - แมสสเปคโตรมิเตอร์ (ออนไลน์) สืบค้นจาก <http://www.env.eng.chula.ac.th/?q=content/gas-chromatograph-mass-spectrometer-gcms>
- [46] เครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี - เฟลมไอออไนเซชันดีเทคเตอร์ (ออนไลน์) สืบค้นจาก <http://tamagozilla.blogspot.com/2009/08/mo-memoir-flame-ionisation-detector.html>
- [47] Y. Yang, et al, Catalysis Communications, 76, **2016**, 50-53
- [48] K. Hengst, et al, Applied Catalysis A, General, 502, **2015**, 18-26

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## Production of $\gamma$ -Valerolactone from Methyl Levulinate via Catalytic Transfer Hydrogenation on Nickel-Copper Oxide Catalyst

Worapak Tanwongwal<sup>1, a</sup>, Sanchai Kuboon<sup>2, b</sup>, Wasawat Kraithong<sup>2, c</sup>  
and Apiluck Eiad-ua<sup>1, d</sup>

<sup>1</sup>College of Nanotechnology, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang (KMITL),  
Chalongkrung Rd., Ladkrabang, Bangkok, Thailand

<sup>2</sup>National Nanotechnology Center, 111 Thailand Science Park Phahonyothin Rd., Klong Nueng,  
Klong Luang, Pathum Thani, Thailand

<sup>a</sup>w.tanwongwan@gmail.com, <sup>b</sup>sanchai@nanotec.or.th, <sup>c</sup>atomesster@gmail.com,  
<sup>d</sup>apiluck.ei@kmitl.ac.th

**Keywords:**  $\gamma$ -valerolactone, methyl levulinate, catalytic transfer hydrogenation

**Abstract.**  $\gamma$ -Valerolactone (GVL) is successfully produced via catalytic transfer hydrogenation from methyl levulinate on nickel copper oxide catalysts with the comparable result to that of Raney-nickel. This catalyst is prepared at lower temperature (lower than 1000°C) and pretreatment is not required before its use. Among different calcination temperature, Ni-Cu-O which synthesis at 700°C shows the best catalytic performance with 100% methyl levulinate conversion and more than 95% GVL yield and characterization result was shows this calcination temperature was affect catalyst to highest crystallization and surface area. The study of atomic ratio effect indicates that nickel-copper oxide which had nickel oxide more than copper oxide is better for this reaction.

### Introduction

$\gamma$ -valerolactone (GVL) is an organic compound which can be applied for fuel and energy industries. It's using to enhance fuel properties such as fuel additive for increase an octane number and combustion efficiency such as using for additive in benzene instead ethanol [1]. The conversion of GVL can be produce a compound that has properties similar gasoline, diesel and jet fuel [2,3]. Furthermore, GVL can be used as a solvent which renewable, non-toxic, biodegradable [4], and used for a starting material to produce eco-friendly polymers [5]. GVL can be produced from levulinate esters, a derivative from biomass which normally used in food flavoring and fragrance industries [6-8]. In among of alkyl levulinates, methyl levulinate was chosen for this study.

Production of GVL can be achieved by hydrogenation reaction. But in a case of conventional hydrogenation was required H<sub>2</sub> pressure in reaction and the process is exothermic [9]. Catalytic transfer hydrogenation was utilized for this study. This process was using solvent for donating proton instead H<sub>2</sub> gasses. In this study 2-PrOH was selected. Production of GVL via hydrogenation method can be using Raney-Ni for catalyst. However, synthesis of Raney-Ni was required high temperature (about 1000°C) and needed to pretreatment before using in reaction. Moreover, it must store in solvent for kept a good performance [10]. Nickel-copper oxide catalyst was selected to instead Raney-Ni. This catalyst can be synthesis at low temperature, not required to pretreated, and easy to keep. This propose of this study is to synthesis nickel-copper oxide catalyst by easy method and not required high temperature for the high performance to production GVL from methyl levulinate via catalytic transfer hydrogenation.

### Materials and methods

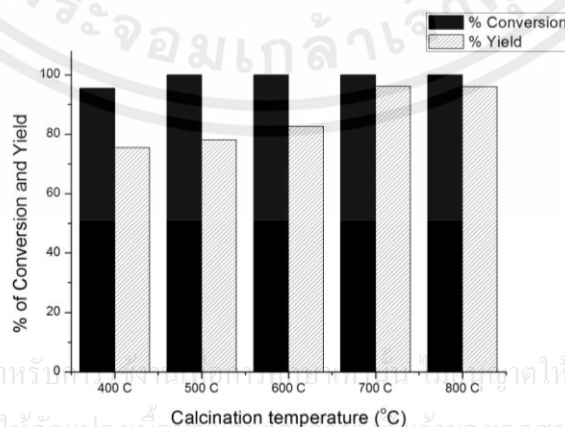
**Synthesis of nickel-copper oxide catalysts.** Nitrates of nickel and copper were mixed into ceramic crucibles. 5ml of DI water was added and blended a mixture for homogenization. The mixtures were calcined in muffle furnace at 400, 500, 600, 700, and 800°C in a case to study effect of calcination temperature to catalysts performance. And case to study effect of atomic ratio to catalysts performance nickel nitrate and copper nitrate were mixed in ratios of 8:1, 4:1, 2:1, 1:1, 1:2, 1:4, and 1:8 by mol. Catalysts were calcined for 5 hours and cooled down overnight. Then catalysts were milled by mortar and kept in dry cabinet.

**Catalytic activity.** 24ml of 2-PrOH, 0.58ml of methyl levulinate and 1g of catalyst was added into teflon cylinder. Then a cylinder was put into autoclave reactor. The reaction was run in autoclave reactor in condition of 200°C and stirred with magnetic bar which temperature and stir was controlled via hotplate and temperature controller. The samples were collected every 1 hour for 3 hours and analyzed by Gas chromatography with mass spectrometer (GC-MS).

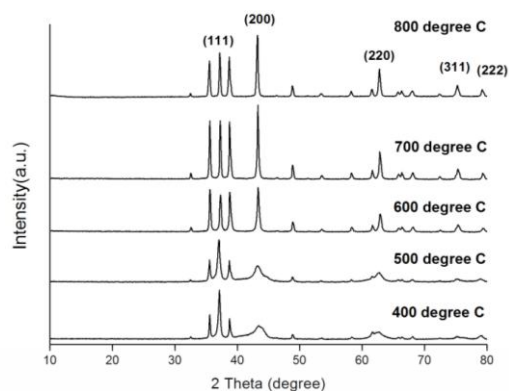
**Catalysts characterization.** The catalysts were analyzed by X-ray diffraction (XRD) for study about crystal structure of catalysts and diagnosed about morphology via Scanning electron microscope (SEM) and finally surface area of catalysts were analyzed by surface area and pore size analyzer.

## Result and Discussion

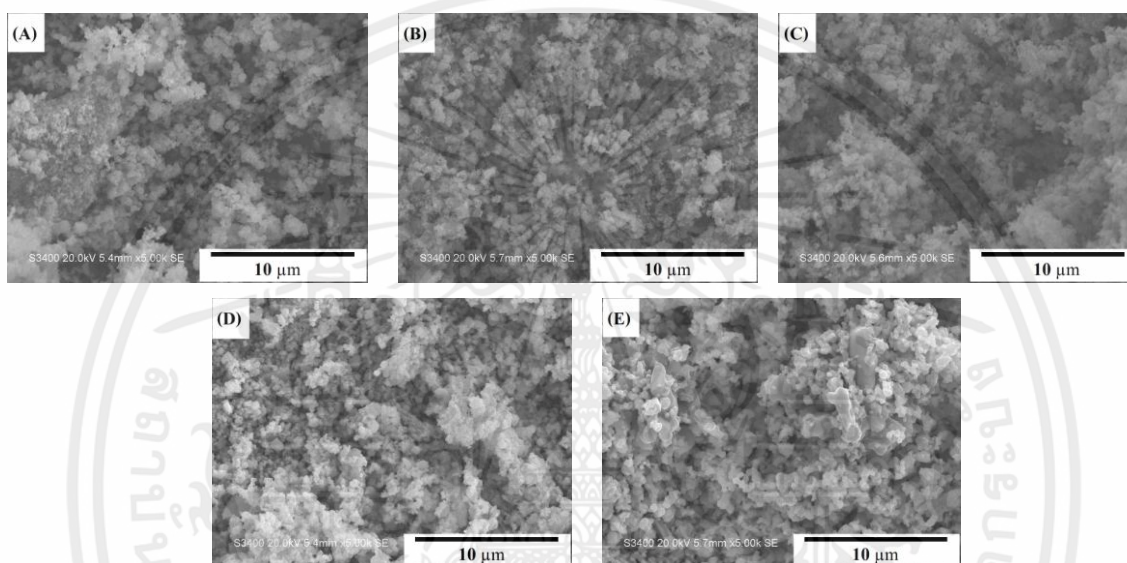
Catalytic performance of nickel-copper oxide catalysts in various calcination temperatures as shown in Fig. 1. The temperature of 500°C was the 100% of methyl levulinate conversion. But the highest GVL selectivity was presented in a condition of catalyst which calcined at 700°C, was higher than 95% and the 800°C of calcination temperature was not give a higher performance of catalyst. This result can be related with crystallization data of catalysts in Fig. 2. Crystallization of catalysts with catalytic performance, main active planes of nickel-copper oxide catalysts at (111), (200), (220), (311), and (222) were broad at low temperature and the narrow peak of higher temperature. Crystallizations of all peaks were increasing simultaneously. The highest of the crystallization of catalysts condition was the temperature of 700°C and the temperature of 800°C was the slightly dropped peak. The morphology of catalysts can be linked with catalytic activities and crystallization data was shown in Fig. 3. The catalysts synthesis temperature of 700°C was the highest crystallinity. The calcination temperature of 800°C was also the high crystallization, but the catalysts in this temperature were fused to bulk form and the surface area decreased as shown in Table 1.



**Fig. 1** Catalytic activity of nickel-copper oxide catalysts which calcined at various temperatures. The reaction was run in autoclave reactor for 3 hours at 200°C.



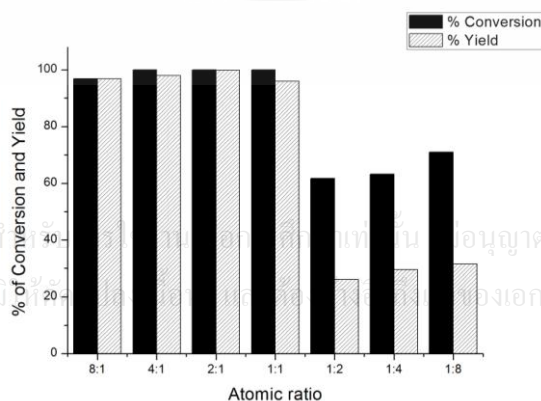
**Fig. 2** Crystallization of nickel-copper oxide catalysts which calcined at various temperatures.



**Fig. 3** Morphology of nickel copper oxide catalysts which synthesis at various calcination temperatures. (A) 400°C, (B) 500°C, (C) 600°C, (D) 700°C, and (E) 800°C

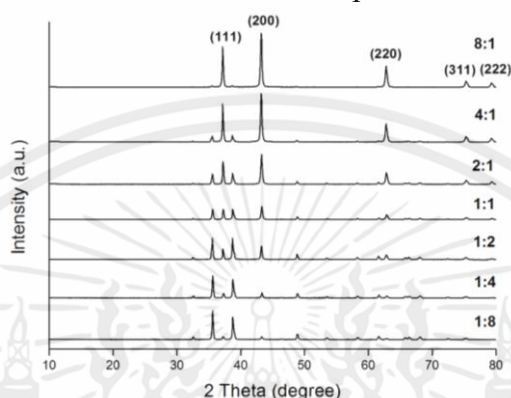
**Table 1** surface area of nickel oxide catalysts which synthesis at various temperatures.

Calcination temperature (°C)	Surface area (m <sup>2</sup> /g)
400	5.4
500	8
600	9.8
700	11.1
800	9.4



**Fig. 4** Catalytic activity of nickel-copper oxide catalysts which synthesis by difference atomic ratios. The reaction was run in autoclave reactor for 3 hours at 200°C.

The second study was about atomic ratios that shows catalytic performance in Fig. 4. The amount of nickel-copper oxide catalysts more than or equal to the number of copper oxide catalysts exhibited the higher 90% of good performance of methyl levulinate conversion and the larger 95% of GVL selectivity. The higher of copper oxide case related to the conversion of methyl levulinate was lower 80% and GVL selectivity was below 35%. Fig. 5 shows the crystallization of catalysts, all main active plains of nickel-copper oxide catalysts presented high crystallization in cases of nickel oxide more than or equal to copper oxide including nickel-copper oxide 1:1, 2:1, 4:1, 8:1 by mol. In cases of nickel oxide lower than copper oxide resulted in all main active plains were broad and low crystallization.



**Fig. 5** Crystallization of nickel-copper oxide catalysts which synthesis by difference atomic ratios.

### Summary

The calcination temperature and atomic ratio of starting materials were effected to crystal structure and catalysts performance. The calcination temperature of 700°C was made a catalyst to highest crystallization and surface area. These properties were affect catalyst to highest catalytic performance. It's 100% of methyl levulinate conversion and more than 95% of GVL selectivity. The study of catalysts atomic ratio was found nickel oxide that more than or equal to copper oxide was affect catalyst to better catalytic performance.

### References

- [1] Horvath, I.T., et al., *γ-Valerolactone-a sustainable liquid for energy and carbon-based chemicals*.
- [2] Zhao, Y., Y. Fu, and Q.-X. Guo, *Bioresource Technology*, 2012. **114**(0): p. 740-744.
- [3] Bond, J.Q, et al., *Science*, 2010. **327**(5969): p. 1110-1114.
- [4] Fegyverneki, D., et al., *Tetrahedron*, 2010. **66**(5): p. 1078-1081.
- [5] Chalid, M., *Levulinic Acid as a Renewable Source for Novel Polymers*. 2012: University Library a) Groningen[Host].
- [6] Fernandes, D.R., et al., *Applied Catalysis A: General*, 2012. **425-426**(0): p. 199-204.
- [7] Bozell, J.J., *Science*, 2010. **329**(5991): p. 522-523.
- [8] Bozell, J.J., *Chemicals and materials from renewable resources*. 2001: ACS Publications.
- [9] J. Geboers, X. Wang, A. B. de Carvalho and R. Rinaldi, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, **2014**, p. 388-389, p. 106-115.
- [10] Zhen Yang, Yao-Bing Huang, Qing-Xiang Guo and Yao Fu, *Chem. Commun.*, **2013**, **49**, 5328

## ประวัติผู้เขียน



ชื่อ-นามสกุล	นายวรภัค ต้นวงศ์वाल
วัน เดือน ปีเกิด	24 เมษายน พ.ศ.2536
ที่อยู่	109/153 หมู่ 4 ซอยวัดไผ่เหลือง ถ.รัตนธิเบศร์ ต.บางรักพัฒนา อ.บางบัวทอง จ.นนทบุรี 11110
E-mail address	w.tanwongwan@gmail.com
ประวัติการศึกษา	ระดับมัธยมปลาย โรงเรียนทวิธาภิเศก กรุงเทพมหานคร ระดับปริญญาตรี วิทยาลัยนาโนเทคโนโลยีพระจอมเกล้า ลาดกระบัง สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหาร ลาดกระบัง
ประวัติการฝึกงาน	ห้องปฏิบัติการวัสดุนาโนเพื่อพลังงานและการเร่งปฏิกิริยา ศูนย์นาโนเทคโนโลยีแห่งชาติ สำนักงานพัฒนาวิทยาศาสตร์และ เทคโนโลยีแห่งชาติ (สวทช.)
ผลงานที่ได้นำเสนอในที่ประชุมวิชาการ	

1. Sanchai Kuboon, **Worapak Tanwongwan**, Wasawat Kraithong, Apiluck Eiad-ua, Nawin Virya-empikul, and Kajornsak Faunghawakij, **Catalytic Transfer Hydrogenation of Levulinate Esters for Production of  $\gamma$ -Valerolactone (GVL) on Raney Nickel**, The 4th Thailand International Nanotechnology Conference 2014 (Nanothailand 2014), November 25-28 2014, Thailand Science Park Convention Center, Pathumthani, Thailand, Poster presentation  
**(BEST POSTER AWARD)**.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2. **Worapak Tanwongwan**, Sanchai Kuboon, Wasawat Kraithong, Apiluck Eiad-ua, Nawin Virya-empikul, and Kajornsak Faungnawakij, **Catalytic Transfer Hydrogenation of Methyl Levulinate for Production of  $\gamma$ -Valerolactone (GVL) on Raney Nickel: Effect of hydrogen donating solvents**, Pure and Applied Chemistry International Conference 2015 (PACCON2015), 21 - 23 January 2015, Amari Watergate Hotel, Bangkok, Thailand, Poster presentation.
3. **Worapak Tanwongwan**, Sanchai Kuboon, Wasawat Kraithong, and Apiluck Eiad-ua, **Production of  $\gamma$ -Valerolactone from Methyl Levulinate via Catalytic Transfer Hydrogenation on Nickel-Copper Oxide Catalyst**, 7th International Conference on Material and Manufacturing Technology (ICMMT 2016), 14 – 16 May 2016, Chiang Mai University, Chiang Mai, Thailand, Oral presentation.

#### ผลงานตีพิมพ์

**Worapak Tanwongwan**, Sanchai Kuboon, Wasawat Kraithong, and Apiluck Eiad-ua, **Production of  $\gamma$ -Valerolactone from Methyl Levulinate via Catalytic Transfer Hydrogenation on Nickel-Copper Oxide Catalyst**, Materials Science Forum, 872, 2016, 187-190

#### สิทธิบัตร

นายสัตยุชัย คูบุรณ์ นายนาวิน วิริยะเอี่ยมพิกุล นายวสวัตต์ ไกรทอง ศูนย์นาโนเทคโนโลยีแห่งชาติ นายอภิรักษ์ เอียดเอื้อ **นายวรภาค ต้นวงศ์वाल** สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง ยื่นคำขอสิทธิบัตรภายใต้หัวข้อ **กระบวนการสังเคราะห์ ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์ผสมสำหรับการผลิตสารเติมแต่งเชื้อเพลิง**, อนุสิทธิบัตร (ยื่นจดเลขที่ 1501004060) เลขที่ประกาศ 155171

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้