



การพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยาที่เหมาะสมสำหรับการเปลี่ยนไปเอกลีเซอร์อิน
เป็น 1,3-โพรเพนไดออล

The development of suitable catalysts for the production of
1,3-propanediol from bio-glycerin

โดย

ศาสตราจารย์ ดร. ปิยะสาร ประเสริฐธรรม	หัวหน้าโครงการ
อาจารย์ ดร. วิภาค อนุตรศักดิ์	นักวิจัย
อาจารย์ ดร. จัญจดา อุ่นเรืองศรี	นักวิจัย
ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย	

สัญญาเลขที่ GB-A_61_031_21_05

ทุนงบประมาณแผ่นดิน ปี 2561

ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

กรุงเทพฯ

มีนาคม 2562

สารบัญ

กิตติกรรมภาค	ง
บทคัดย่อ	จ
Abstract	ฉ
บทนำ	1
วิธีการทดลองและผลการทดลอง	12
สรุปผลการทดลองและข้อเสนอแนะ	19
เอกสารอ้างอิง	21

สารบัญตาราง

ตารางที่ 1 แสดงค่าความเป็นกรดลิวอิส (Lewis acidity) กรดบรอนสเตด (Brønsted acidity) ค่าอัตราส่วนความเป็นกรดระหว่างกรดบรอนสเตดและกรดลิวอิสและค่าความเป็นกรดทั้งหมดของตัวเร่งปฏิกิริยา 2%Pt/WO_x/boehmite และ 2%Pt/WO_x/γ-Al₂O₃ ซึ่งแปรผลได้จาก FTIR สเปกตรัมของการดูดซับแอมโมเนีย 14

ตารางที่ 2 ค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงและ ค่าการเลือกเกิดจำเพาะของ 1,2 และ 1,3-โพรเพนไดอัล จากปฏิกิริยาการเปลี่ยนกลีเซอริน โดยใช้ 2%Pt/WO_x/boehmite และ 2%Pt/WO_x/γ-Al₂O₃ เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา 16

ตาราง 3 ตารางแสดงสมบัติทางกายภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาในการดูดซับก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ เพื่อหาค่าการกระจายตัวของ Pt บนพื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยา ค่าความเป็นกรดของตัวเร่งปฏิกิริยา รวมถึงค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงและ ค่าการเลือกเกิดจำเพาะของ 1,2 และ 1,3-โพรเพนไดอัล จากปฏิกิริยาการเปลี่ยนกลีเซอริน โดยใช้ 2%, 5% และ 8%Pt/WO_x/γ-Al₂O₃ เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา 17

ตาราง 4 แสดงค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงและ ค่าการเลือกเกิดจำเพาะของ 1,2 และ 1,3-โพรเพนไดอัล จากปฏิกิริยาการเปลี่ยนกลีเซอริน โดยใช้ 2%Pt/WO_x/γ-Al₂O₃, used 2%Pt/WO_x/γ-Al₂O₃ และ reduced 2%Pt*/WO_x/γ-Al₂O₃ เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา 18

สารบัญรูป

รูปที่ 1 แผนภาพที่ปฏิกิริยาการสังเคราะห์ไปโอติเซล	3
รูปที่ 2 แผนภาพที่ตัวอย่างปฏิกิริยาเพื่อเปลี่ยนกลีเซอรินเป็นสารเคมีมูลค่าสูง.....	4
รูปที่ 3 แผนภาพกลไกการเกิดปฏิกิริยาไฮโดรจีโนไลซิสเพื่อเปลี่ยนกลีเซอรินเป็นโพรเพนไดอัล	5
รูปที่ 4 แผนภาพแสดงการเกิดผลพลอยได้ในการผลิตโพรเพนไดอัลจากกระบวนการไฮโดรจีโนไลซิสของกลีเซอรินซึ่งเกิดจากปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสมากเกินไป	6
รูปที่ 5 แผนภาพโครงสร้างจำลองของสภาวะทรานซิชันเมื่อไฮโดรต์เกิดการทำให้ปฏิกิริยาบนสรดุดซับบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา.....	8
รูปที่ 6 แผนภาพกลไกการเกิดปฏิกิริยาไฮโดรจีโนไลซิสของกลีเซอริน โดยตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ตระกูล Pt/WO ₃	9
รูปที่ 7 แผนภาพแสดงขั้นตอนการเกิดปฏิกิริยาของกลีเซอรินโดยตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ Pt/WO _x /AlO _x	10
รูปที่ 8 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาชนิด Pt/WO _x /γ-Al ₂ O ₃ ผ่านกระบวนการ wet impregnation	12
รูปที่ 9 Powder X-ray diffraction spectra แสดงลักษณะเฉพาะตัวของวัสดุรองรับและตัวเร่งปฏิกิริยา ...	12
รูปที่ 10 แสดงภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/WO _x /boehmite ที่ได้จาก SEM (ซ้าย), การกระจายตัวของ Pt (กลาง) และ W (ขวา) ที่ได้จาก SEM-EDX	13
รูปที่ 11 FTIR สเปกตรัมแสดงค่าการดูดซับของแอมโมเนียบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา 2%Pt/WO _x /boehmite และ 2%Pt/WO _x /γ-Al ₂ O ₃	14
รูปที่ 12 แสดงอุปกรณ์และการติดตั้งชุดการทดลองเพื่อทดสอบการเร่งปฏิกิริยาในการผลิต 1,3-โพรเพนไดอัลจากกลี-เซอริน	15
รูปที่ 13 แสดงผลของความดันก๊าซไฮโดรเจน (1-10 บาร์) ต่อค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงและ ค่าการเลือกเกิดจำเพาะของ 1,2 และ 1,3-โพรเพนไดอัล จากปฏิกิริยาการเปลี่ยนกลีเซอริน โดยใช้ 2%Pt/WO _x /boehmite เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา.....	15
รูปที่ 14 แสดงค่าเลขออกซิเดชัน W ⁶⁺ 4f(7/2) ของ a) 2%Pt/WO _x /AlOOH fresh catalyst, b) 2%Pt/WO _x /AlOOH used, c) 2%Pt/WO _x /AlOOH reduced, d) 2%Pt/WO _x /γ-Al ₂ O ₃ fresh, e) 2%Pt/WO _x /γ-Al ₂ O ₃ used, f) 2%Pt/WO _x /γ-Al ₂ O ₃ reduced.	19

กิตติกรรมภาค

ผู้วิจัย ขอขอบพระคุณ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย (This Research is funded by Chulalongkorn University: Government budget) ที่ได้กรุณาให้การสนับสนุนทุนวิจัยในโครงการการพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยาที่เหมาะสมสำหรับการเปลี่ยนไบโอดีเซลเป็น 1,3-โพรเพนไดออลเพื่อให้งานวิจัยสำเร็จลุล่วงไปด้วยดี

บทคัดย่อ

รัฐบาลมีนโยบายส่งเสริมการผลิต ไบโอดีเซล จากผลิตภัณฑ์ธรรมชาติ ทั้งนี้ เพื่อลดการนำเข้าปิโตรเลียม ซึ่งมีราคาขึ้นลงไม่แน่นอนและเป็นการสูญเสียเงินตราให้กับต่างประเทศเป็นจำนวนมาก ขณะนี้มีโรงงานผลิตไบโอดีเซล ในประเทศ มีจำนวน 12 โรง ไม่นับรวมโรงงานขนาดเล็กโดยมีกำลังผลิตไบโอดีเซลประมาณ 132 ล้านตัน/ปี ปัญหาที่สำคัญในการผลิตไบโอดีเซล คือการเกิดกลีเซอริน ซึ่งเป็นผลิตภัณฑ์พลอยได้จำนวนมาก แม้ว่ากลีเซอริน จะมีประโยชน์ต่ออุตสาหกรรมต่างๆเช่น อุตสาหกรรมเวชสำอาง เป็นต้น แต่ปริมาณที่ผลิตได้มากกว่าตลาดต้องการ แม้จะมีความพยายามส่งออกก็ตาม ในปี 2559 ประเทศไทยสามารถส่งกลีเซอรินออกในปริมาณ 11.88 ล้านตัน /ปี แต่มีการคาดการณ์ว่าจะมีการส่งเสริมให้ผลิตไบโอดีเซลเพิ่มขึ้นในอนาคตอันใกล้ ดังนั้น ปัญหาจึงอยู่ที่ทำอย่างไรจึงใช้ กลีเซอริน ในรูปแบบอื่นที่มีคุณค่าเพิ่ม แนวทางหนึ่งคือเปลี่ยนกลีเซอริน ให้เป็นสารเคมีที่มีมูลค่าเพิ่มสูงคือ โพรเพนไดอัล ปัจจุบันราคากลีเซอรินที่ผ่านกระบวนการทำให้บริสุทธิ์แล้ว ตกประมาณ 28,000 บาท/ตัน แต่ราคาโพรเพนไดอัล สูงถึง 69,000 บาท/ตัน ซึ่งมากกว่า 2 เท่าของราคากลีเซอริน ดังนั้นจึงเป็นที่สนใจที่จะผลิต โพรเพนไดอัลจากกลีเซอรินแต่การเปลี่ยนกลีเซอรินให้เป็นโพรเพนไดอัลจำเป็นต้องอาศัยตัวเร่งปฏิกิริยาที่เหมาะสมและมีราคาที่ไม่แพงนักและให้ผลิตภัณฑ์พลอยได้ต่ำ ปัญหาตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีการพัฒนาอยู่ในปัจจุบัน คือยังมีผลพลอยได้สูง ดังนั้นจำเป็นต้องพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยา ที่ให้ผลผลิตสูงขึ้น จึงจะเหมาะสมกับการใช้งานจริงในอุตสาหกรรม โดยผู้วิจัยได้ทำการศึกษาและทำการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/WO₃/boehmite ด้วยวิธี wet impregnation เปลี่ยนกลีเซอรินเป็นโพร-เพนไดอัลผ่านกระบวนการไฮโดรจีโนไลซิสพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่ไม่ผ่านกระบวนการรีดักชันที่อุณหภูมิสูงก่อนทำปฏิกิริยาให้ค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงและค่าการเลือกเกิดจำเพาะของ 1,3-โพรเพนไดอัลดีกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านกระบวนการรีดักชันที่อุณหภูมิสูง

Abstract

The government has a policy to promote the production of biodiesel from natural products in order to reduce the import of petroleum. Which has an unstable price rise and a huge amount of foreign currency loss currently; there are 12 biodiesel plants in the country, excluding small factories, with biodiesel production capacity of approximately 132 million tons / year. The major problems in biodiesel production are the occurrence of glycerin which is a large number of byproduct. Although glycerin will have benefits for various industries such as medical industry, etc., but the amount produced is greater than the market needs. In 2016, Thailand was able to deliver glycerin in the amount of 11.88 million tons / year, but it is expected that more biodiesel production will be promoted in the near future. Therefore, the problem is how to change glycerin into other forms that has high value product. One approach is to change glycerin to be propanediol. At present, the price of pure glycerin is about 28,000 Baht / ton, but the propanediol price is as high as 69,000 baht / ton which is more than twice of the glycerin price. Thus, it is interesting to produce propanediol from glycerin, but changing glycerin into propanediol requires a suitable catalyst and has a relatively inexpensive price and low by-products. At present, the catalyst still gives high by-products. Therefore, it is necessary to develop catalysts that have yield higher. And the catalyst will be suitable for actual use in the industry. In the present work, a new catalyst Pt / WO_x / boehmite is synthesized by wet impregnation method; glycerin is transformed into propanediol through the hydrolysis reaction. It is found that the catalyst does not undergo a high-temperature reduction process before do experiment giving higher conversion and selectivity of 1,3-propanediol more than catalysts that have been reduced before catalyst was used.

บทนำ

การผลิตโพรเพนไดอัลจากกลีเซอรินโดยกระบวนการทางเคมี มีความสำคัญทั้งในเชิงเศรษฐกิจและสิ่งแวดล้อม ผลิตภัณฑ์โพรเพนไดอัลที่ได้จากกลีเซอรินโดยกระบวนการทางเคมีแบ่งได้เป็น 2 ไอโซเมอร์ คือ 1,2-โพรเพนไดอัล และ 1,3-โพรเพนไดอัล โดยโครงการวิจัยนี้มุ่งเน้นการผลิต 1,3-โพรเพนไดอัล ซึ่งมีส่วนต่างมูลค่าทางเศรษฐกิจที่สูงกว่า 1,2-โพรเพนไดอัล ถึง 2-3 เท่า ทั้งนี้เนื่องจาก 1,3-โพรเพนไดอัล เป็นสารตั้งต้นที่สำคัญในการสังเคราะห์พอลิเมอร์จำพวก พอลิเอสเทอร์ (polyester) พอลิอีเธอร์ (polyether) และ พอลิโพรพิลีนเทอทาเลท (polypropylene terephthalate)

การสังเคราะห์ 1,3-โพรเพนไดอัลจากกลีเซอรินสามารถทำได้โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธ์ของโลหะมีตระกูล¹ และตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ (รายละเอียดในหัวข้อที่ 9) แต่เนื่องจากปัญหานำตัวเร่งปฏิกิริยามาใช้ซ้ำ และปัญหาการแยกสารผลิตภัณฑ์ออกจากตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธ์ จึงทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์เป็นที่นิยมใช้มากกว่าในกระบวนการผลิตในอุตสาหกรรม จากการทบทวนวรรณกรรมและสารสนเทศที่เกี่ยวข้องกับตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ที่ใช้ในการผลิต 1,3-โพรเพนไดอัล พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ตระกูล Ir/ReO_x และ Pt/WO₃ มีประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยา (activity) มากที่สุด โดยมีค่าเลือกเกิด (selectivity) และปริมาณผลิตภัณฑ์ (productivity) 1,3-โพรเพนไดอัลดีที่สุด ทั้งนี้ 1,3-โพรเพนไดอัลที่ได้จากปฏิกิริยาไฮโดรจิโนไลซิสของกรีเซอริน มักจะเกิดร่วมกับผลิตภัณฑ์ประเภทอื่นๆ เช่น 1,2-โพรเพนไดอัล และผลพลอยได้ (byproduct) ที่ไม่ต้องการเช่น เอทิลีน ไกลคอล (ethylene glycol), โพรพานอล (propanol), โพรเพน (propane) และ ก๊าซอื่นๆ เช่น มีเทน และ คาร์บอนมอนอกไซด์ ดังแสดงในแผนภาพที่ 4

โครงการวิจัยนี้มีจุดประสงค์เพื่อสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ที่ใช้ในปฏิกิริยาไฮโดรจิโนไลซิสของกรีเซอริน ซึ่งได้ 1,3-โพรเพนไดอัล เป็นผลิตภัณฑ์หลัก โดยคำนึงถึงปัจจัยต่างๆ ดังต่อไปนี้ การเพิ่มประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยา (activity), การเพิ่มค่าเลือกเกิด (selectivity), การเพิ่มความเสถียรของตัวเร่งปฏิกิริยา (stability) และการลดผลพลอยได้ที่ไม่ต้องการ โดยโครงการวิจัยนี้จะใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ตระกูล Pt/WO₃ เช่น Pt/WO₃ และ Pt/WO₃/AlO_x เป็นแม่แบบในการศึกษา เนื่องจากตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์กลุ่มนี้มีความเสถียรกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ตระกูล Ir/ReO_x ซึ่งในกระบวนการไฮโดรจิโนไลซิส Re⁷⁺ ในตัวรองรับ ReO_x จะถูกรีดิวซ์ เปลี่ยนเป็น Re⁴⁺ ที่มีค่าการละลายน้ำและสัณฐาน (morphology) ที่ต่างไปจากเดิม ทำให้ประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาเปลี่ยนแปลงไป ในขณะที่ W⁶⁺ ในตัวรองรับ WO₃ ซึ่งเปลี่ยนเป็น W⁵⁺ มีค่าการละลายน้ำและสัณฐานที่ไม่ต่างไปจากเดิม² นอกจากนี้กระบวนการไฮโดรจิโนไลซิสที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์กลุ่ม Pt/WO₃ ยังสามารถผลิต 1,3-โพรเพนไดอัล ได้ที่ความดันก๊าซไฮโดรเจนต่ำกว่า (50 บาร์) และระยะเวลาในการเกิดปฏิกิริยาที่สั้นกว่า (12 ชั่วโมง)³ เมื่อเทียบกับการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ตระกูล Ir/ReO_x (ความดันก๊าซไฮโดรเจน 80 บาร์ ระยะเวลา 24-36 ชั่วโมง)⁴

จากรูปที่ 6 และ 7 แสดงกลไกการเกิดปฏิกิริยาไฮโดรจิโนไลซิสของกลีเซอริน เพื่อผลิต 1,3-โพรเพนไดอัล ของตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ตระกูล Pt/WO₃ เช่น Pt/WO₃ และ Pt/WO₃/AlO_x พบว่า Pt มีหน้าที่เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสของก๊าซไฮโดรเจน โปรตอน (H⁺) และไฮไดรด์ (H⁻) จากปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสจะถ่ายเท (spill-over) ไปยังตัวรองรับ WO₃ ซึ่งมีสมบัติเป็นกรด (Brønsted acid sites) มีหน้าที่ในการสร้างพันธะกับกลีเซอรินซึ่งเป็นจุดเริ่มต้นของกระบวนการไฮโดรจิโนไลซิส นอกจากนี้ W⁵⁺ ใน WO₃ ที่ถูกรีดิวซ์ยังทำ

หน้าที่ให้ความเสถียรกับสารมัธยันตร์คาร์โบแคทไอออน (secondary carbocation intermediate) ที่เกิดขึ้นจากกระบวนการดีไฮโดรจีเนชันอีกด้วย (รูปที่ 7) การเพิ่มประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์กลุ่ม Pt/WO₃ ทำได้โดยการเพิ่มอะลูมิเนียมออกไซด์ (AlO_x) ซึ่งนอกจากการเพิ่มพื้นที่ผิวในการทำปฏิกิริยาแล้ว ความเป็นกรดที่สูงของ AlO_x ยังเป็นตัวกระตุ้นให้เกิดการจับและสร้างพันธะกับกลีเซอรินในตำแหน่งแอลกอฮอล์ปฐมภูมิ (primary alcohol) ที่มากขึ้นด้วย เป็นผลให้ประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/WO₃/AlO_x ดีขึ้น และค่าการเลือกเกิดของ 1,3-โพรเพนไดอัลสูงขึ้นด้วย

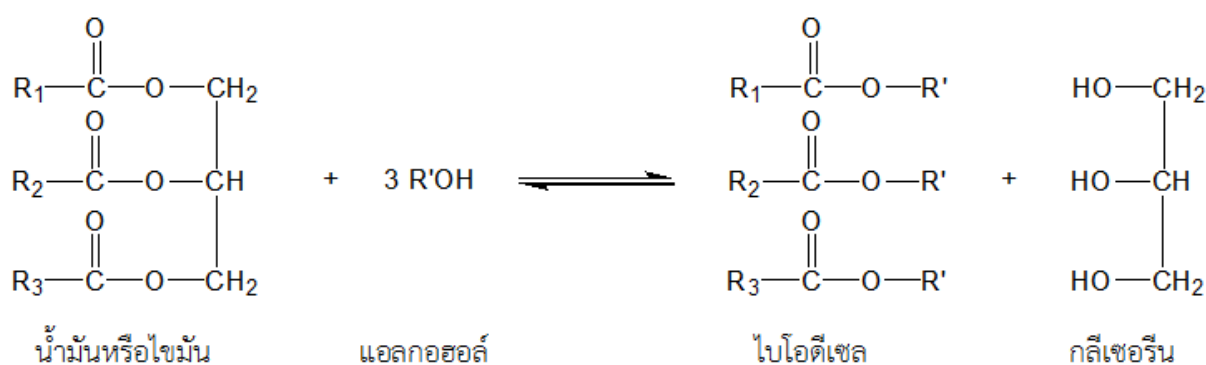
การกระจายตัว (dispersion) ของ Pt บนตัวรองรับ WO₃ และความเกะกะ (steric hindrance) ของพื้นที่ผิวตัวรองรับ มีผลโดยตรงต่อค่าการเลือกเกิดของ 1,3-โพรเพนไดอัล^{3e, 5} เนื่องจากปัจจัยเหล่านี้ส่งผลโดยตรงต่อการเลือกจับและสร้างพันธะระหว่างตัวเร่งปฏิกิริยาและแอลกอฮอล์ปฐมภูมิของกลีเซอริน จากสมมติฐานที่กล่าวมาข้างต้น ทางคณะผู้ทำการทดลองสังเกตเห็นว่า การปรับปรุงพื้นผิวของอนุภาคนาโนของแพลตินัม โดยใช้สารอินทรีย์เป็นลิแกนด์ จะทำให้อนุภาคนาโนแพลตินัมมีสภาพเทียบเคียงได้กับอะตอมเดี่ยว (pseudo-single atom) และกระจายตัวบนพื้นผิวได้อย่างสม่ำเสมอ (monodispersion) นอกจากนี้แล้ว การใช้ลิแกนด์สารอินทรีย์ยังช่วยเพิ่มความเกะกะบนพื้นที่ผิวของตัวรองรับอีกด้วย ซึ่งลิแกนด์สารอินทรีย์ที่ใช้ในการปรับปรุงพื้นผิวสามารถแบ่งประเภทได้ตามหมู่ฟังก์ชัน (functional groups) ดังนี้ ลิแกนด์แอลไคน์ (alkyne) เช่น 1-dodecyne,⁶ ลิแกนด์เอมีน (amine) เช่น dodecylamine (DDA),⁷ polyvinylpyrrolidone (PVP)⁸ และ octylamine,⁹ ลิแกนด์ไธออล (thiol) เช่น glutathione,¹⁰ alkyl xanthate¹¹ และ octylthiol⁹ เป็นต้น อนุภาคนาโนแพลตินัมที่ปรับปรุงพื้นผิวโดยลิแกนด์สารอินทรีย์ชนิดต่างๆกัน จะมีลักษณะ (ขนาดและรูปร่าง) ที่ต่างกัน รวมทั้งมีการกระจายตัวบนตัวรองรับที่ต่างกันด้วย จากวรรณกรรมและสารสนเทศที่เกี่ยวข้อง พบว่าขนาดของอนุภาคนาโนแพลตินัมที่ปรับปรุงพื้นผิวโดยลิแกนด์สารอินทรีย์มีขนาดไม่เกิน 20 นาโนเมตร ซึ่งเป็นขนาดที่เล็กกว่าระยะที่มากที่สุดที่การถ่ายเทโปรตอนและไฮโดรด์ (spill-over) ระหว่างอนุภาคนาโนแพลตินัมและตัวรองรับจะเกิดขึ้นได้ (35 นาโนเมตร)¹² ซึ่งความสามารถในการเกิด heterolytic ของก๊าซไฮโดรเจน และการเกิด spill-over มีผลโดยตรงต่อประสิทธิภาพตัวเร่งปฏิกิริยา (activity) รวมทั้งทำให้ปฏิกิริยาเกิดได้ในภาวะปฏิกิริยาที่มีความดันของไฮโดรเจนต่ำ ซึ่งช่วยลดการเกิดผลพลอยได้ที่ไม่ต้องการจากการเกิดปฏิกิริยาไฮโดรจีเนชันที่มากเกินไป การปรับปรุงพื้นที่ผิวของอนุภาคนาโนแพลตินัมโดยใช้ลิแกนด์สารอินทรีย์ยังทำให้อนุภาคนาโนแพลตินัมมีความเสถียรมากขึ้น (stability) เป็นต้นว่า อนุภาคนาโนแพลตินัมจะกระจายตัวอย่างสม่ำเสมอในระหว่างปฏิกิริยาและไม่รวมตัวกันเป็นอนุภาคที่ใหญ่ขึ้น (aggregation or agglomeration) ทำให้มีพื้นที่ผิวที่ลดลง นอกจากนี้ทางคณะผู้วิจัยยังคาดว่า ลิแกนด์สารอินทรีย์จะช่วยทำให้อนุภาคนาโนแพลตินัมคงค่าออกซิเดชัน (oxidation state) ที่ 0 โดยที่ไม่ถูกออกซิไดซ์ในระหว่างการเกิด heterolytic ของก๊าซไฮโดรเจนในระหว่างปฏิกิริยาไฮโดรจีเนชัน¹³

จากที่กล่าวมาข้างต้น อะลูมิเนียมออกไซด์ (AlO_x) สามารถจับและสร้างพันธะกับกลีเซอรินในตำแหน่งแอลกอฮอล์ปฐมภูมิ (primary alcohol) ได้อย่างรวดเร็วและมีประสิทธิภาพกว่า WO₃ ทำให้การเข้าสู่ปฏิกิริยาเกิดขึ้นได้เร็วและทำให้ค่าการเลือกเกิด 1,3-โพรเพนไดอัลสูงขึ้น หลักการนี้ช่วยในการออกแบบตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ใหม่ โดยทางคณะผู้ทำการทดลองต้องการใช้สารกลุ่ม เมทิลอะลูมิเนียมออกไซด์ (methylaluminoxane - MAO) คอมโพสิท (composite) ลงบนตัวรองรับแทนการใช้สารกลุ่ม AlO_x โดยคาด

ว่า MAO จะเกิดปฏิกิริยาจับกับกลีเซอริน เปลี่ยนเป็นอะลูมิเนียมแอลคอกไซด์ (aluminium alkoxide) อย่างรวดเร็ว ทำให้อัตราการเกิดปฏิกิริยาไฮโดรจิโนไลซิสและค่าการเลือกเกิดของ 1,3-โพรเพนไดอัลสูงขึ้นกว่าเดิม

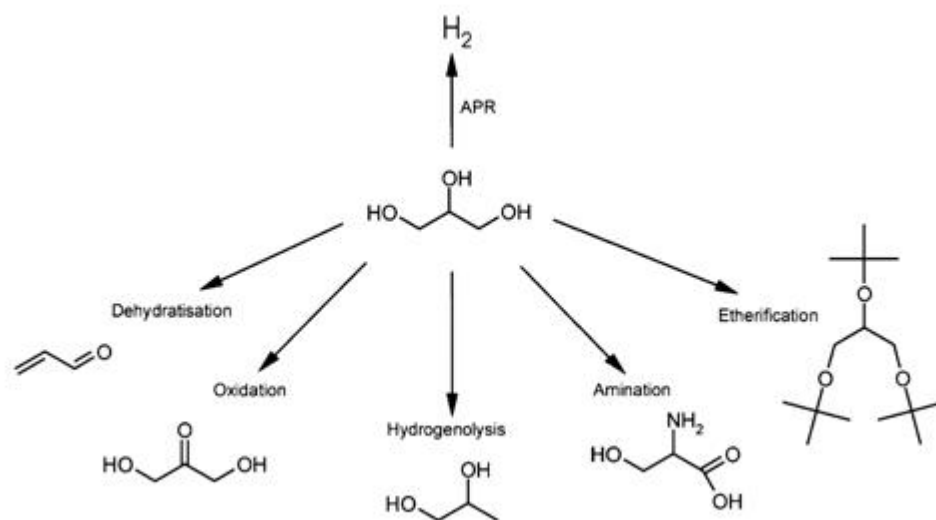
กล่าวโดยสรุป ทางคณะผู้วิจัยจะทำการพัฒนาและสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ตระกูล Pt/WO₃ รูปแบบใหม่ โดยจะทำการสังเคราะห์อนุภาคนาโนแพลตตินัมที่ปรับปรุงพื้นที่ผิวโดยลิแกนด์อินทรีย์ชนิดต่างๆ และศึกษาพื้นฐานของอนุภาคนาโนแพลตตินัมที่ได้ รวมทั้งการกระจายตัวบนพื้นที่ผิวของตัวรองรับ WO₃ และศึกษาการเกิดการถ่ายเทโปรตอนและไฮโดรตอร์ระหว่างอนุภาคนาโนแพลตตินัมและตัวรองรับ นอกจากนี้ทางคณะผู้ทำการทดลองมีความประสงค์ที่จะศึกษาการทำคอมโพสิทของสารอะลูมิเนียมออกไซด์บนตัวรองรับแทนการใช้ AlO_x แบบเดิม การออกแบบ สังเคราะห์ ตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์นี้เป็นไปเพื่อบรรลุวัตถุประสงค์ในการเพิ่มประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยา (activity), การเพิ่มค่าเลือกเกิด (selectivity), การเพิ่มความเสถียรของตัวเร่งปฏิกิริยา (stability) และการลดผลพลอยได้ที่ไม่ต้องการในการผลิต 1,3-โพรเพนไดอัล จากกระบวนการไฮโดรจิโนไลซิสของกลีเซอริน

กลีเซอรินจัดเป็นสารอินทรีย์ประเภทแอลกอฮอล์โดยมีหมู่ฟังก์ชันเป็นหมู่ไฮดรอกซิล (hydroxyl group) ถึง 3 หมู่ในโครงสร้างโดยกลีเซอรินเป็นสารชีวมวลที่พบมากในโครงสร้างไขมันของพืชและสัตว์ นอกจากนี้กลีเซอรินยังเป็นผลผลิตที่ได้จากกระบวนการหมักกากน้ำตาล¹⁴ และเป็นสารผลิตภัณฑ์ร่วมจากการสังเคราะห์ไบโอดีเซลอีกด้วย (รูปที่ 1) ซึ่งในกระบวนการสังเคราะห์ไบโอดีเซลนั้น จะได้ผลิตภัณฑ์เป็นกลีเซอริน 10 กิโลกรัมต่อทุก ๆ 100 กิโลกรัมของไบโอดีเซลที่สังเคราะห์ได้



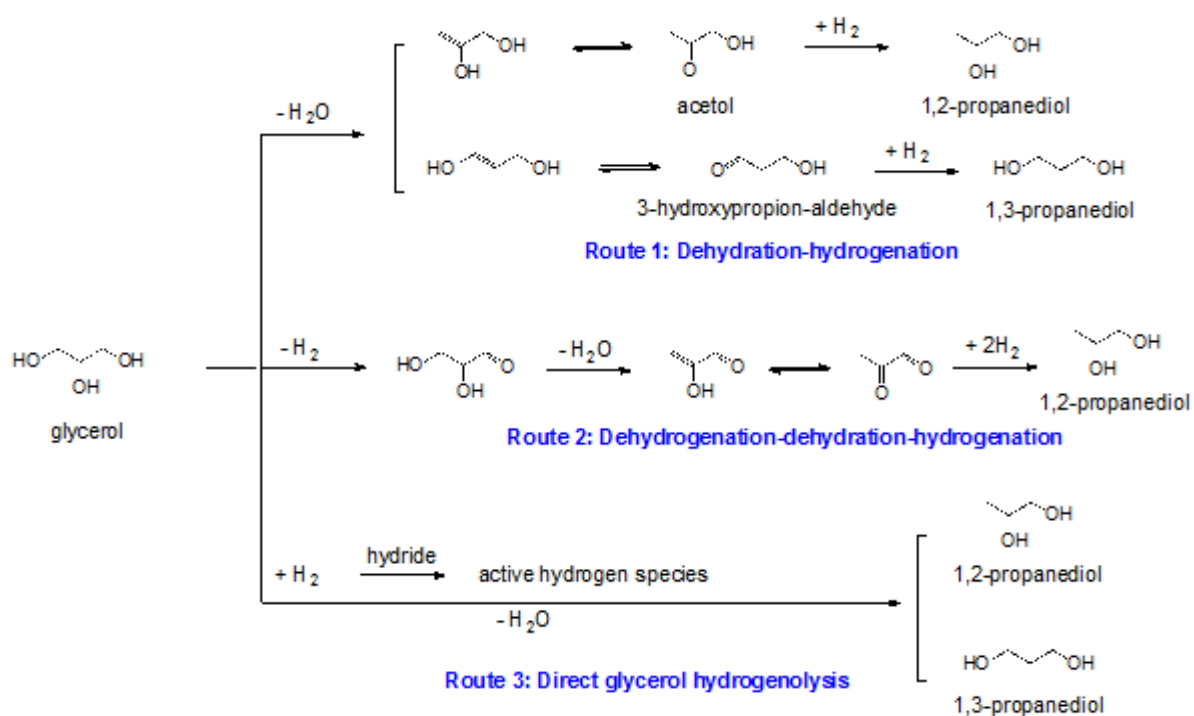
รูปที่ 1 แผนภาพที่ปฏิกิริยาการสังเคราะห์ไบโอดีเซล

จากแผนพัฒนาพลังงานทดแทนและพลังงานทางเลือก 25% ใน 10 ปี (พ.ศ. 2555-2564) ของประเทศไทย ได้ตั้งเป้าหมายไว้ว่าภายในปี พ.ศ. 2564 ประเทศไทยจะมีความสามารถในการผลิตไบโอดีเซลได้ถึง 5.97 ล้านลิตรต่อวันซึ่งเพิ่มขึ้นจากปี พ.ศ. 2556 ถึงร้อยละ 270¹⁵ นั่นหมายถึงว่า ปริมาณกลีเซอรินที่เป็นสารผลิตภัณฑ์ร่วมนั้นจะเพิ่มขึ้นตามไปด้วย ดังนั้น เพื่อเป็นการป้องกันภาวะล้นตลาดของกลีเซอริน จึงได้มีการศึกษาการใช้ประโยชน์จากกลีเซอรินอย่างแพร่หลาย โดยงานวิจัยแนวทางหนึ่งที่มีความน่าสนใจคือการใช้ปฏิกิริยาเคมีเพื่อเปลี่ยนกลีเซอรินให้เป็นสารเคมีชนิดอื่น ๆ ที่มีมูลค่าทางเศรษฐกิจที่สูงขึ้น (รูปที่ 2) เช่น การสังเคราะห์ไดไฮดรอกซีอะซิโตน (Dihydroxyacetone) โดยใช้ปฏิกิริยาออกซิเดชัน การสังเคราะห์โพรเพนไดอัล (Propanediol) โดยใช้ปฏิกิริยาไฮโดรจิโนไลซิสและการสังเคราะห์อะโครลีน (Acrolein) โดยใช้ปฏิกิริยาดีไฮเดรไทเซชัน (Dehydratization)¹⁶ เป็นต้น



รูปที่ 2 แผนภาพที่ตัวอย่างปฏิกิริยาเพื่อเปลี่ยนกลีเซอรินเป็นสารเคมีมูลค่าสูง¹⁶

เมื่อพิจารณาจากมูลค่าเพิ่มทางเศรษฐกิจ การสังเคราะห์โพรเพนไดออลจากกลีเซอรินเป็นกระบวนการที่น่าสนใจทั้งนี้เพราะโพรเพนไดออลมีมูลค่าสูงกว่ากลีเซอรินเกินกว่า 2 เท่า โดยโพรเพนไดออลที่สังเคราะห์ได้จากกระบวนการไฮโดรจิโนไลซิสของกลีเซอรินนั้นมี 2 ชนิด คือ 1,2-โพรเพนไดออล และ 1,3-โพรเพนไดออล โดย 1,2-โพรเพนไดออลนั้นเป็นสารเคมีที่ใช้กันอย่างกว้างขวางในการสังเคราะห์ยา พอลิเมอร์ พลาสติกและเชื้อเพลิงสำหรับการขนส่ง^{17,18} นอกจากนี้ยังถูกใช้เป็นสารป้องกันการแข็งตัวของเหลวไฮดรอลิก ตัวทำละลาย รวมไปถึงเป็นสารที่ใช้ในอุตสาหกรรมอาหารและเครื่องสำอางอีกด้วย¹⁹ ในปัจจุบัน 1,2-โพรเพนไดออลถูกเตรียมจากกระบวนการไฮเดรชันของโพรพิลีนออกไซด์ (Hydration of propylene oxide) เป็นหลัก ซึ่งโพรพิลีนออกไซด์เตรียมได้จากโพรพิลีน (Propylene) ซึ่งส่วนใหญ่ได้มาจากแหล่งฟอสซิล²⁰ ในขณะที่ 1,3-โพรเพนไดออลนั้นถูกใช้ในอุตสาหกรรมเรซิน สารหล่อเย็น หมึกพิมพ์ แต่โดยส่วนใหญ่แล้วนั้น 1,3-โพรเพนไดออลถูกใช้เป็นสารตั้งต้นร่วมกับกรดเทอทาสิก (Terephthalic acid) ในการสังเคราะห์พอลิโพรพิลีนเทอทาเลท (Polypropylene terephthalate) ซึ่งจัดเป็นพอลิเอสเตอร์ (Polyether) ชนิดหนึ่ง²¹ โดยการสังเคราะห์ 1,3-โพรเพนไดออลนั้นมีหลายวิธี เช่น ใช้ปฏิกิริยาไฮโดรฟอร์มมิลเลชันของเอทิลีนออกไซด์ (Hydroformylation of ethylene oxide) ตามด้วยปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชัน (Hydrogenation) หรือ ใช้ปฏิกิริยาไฮเดรชันของอะโครลีน (Hydration of acrolein) ตามด้วยปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชัน (Hydrogenation)²² ซึ่งสารตั้งต้นในปฏิกิริยาดังกล่าวต่างมีที่มาจากแหล่งฟอสซิลทั้งสิ้น ดังนั้น ทางเลือกหนึ่งที่สามารถช่วยลดการใช้ทรัพยากรจากฟอสซิลเพื่อสังเคราะห์ 1,2-โพรเพนไดออล และ 1,3-โพรเพนไดออลนั้นคือ การใช้กระบวนการไฮโดรจิโนไลซิสของกลีเซอรอล



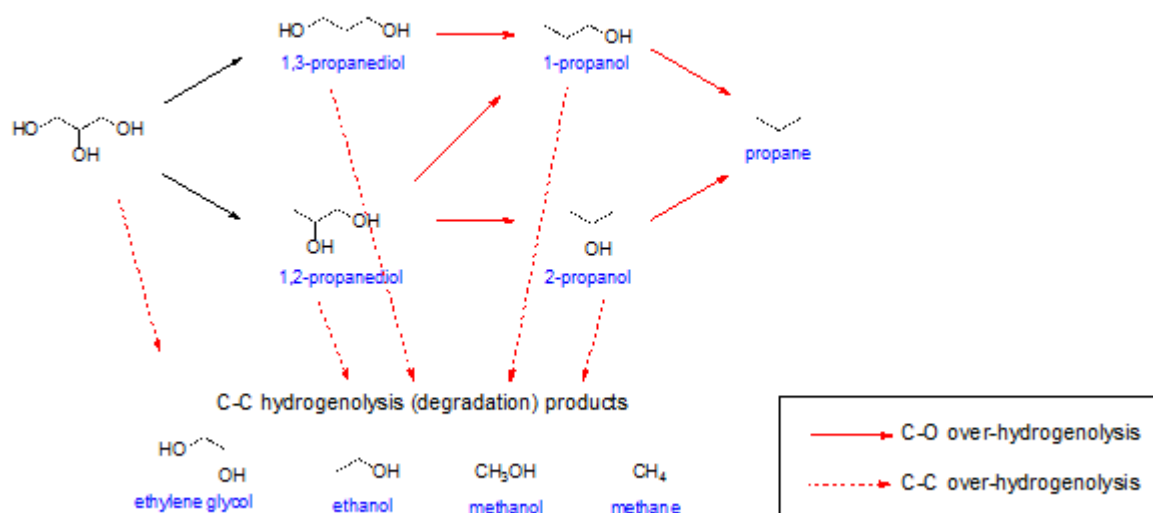
รูปที่ 3 แผนภาพกลไกการเกิดปฏิกิริยาไฮโดรจิโนไลซิสเพื่อเปลี่ยนกลีเซอรินเป็นโพรเพนไดอัล²³

การสังเคราะห์โพรเพนไดอัลจากกลีเซอรินโดยอาศัยปฏิกิริยาไฮโดรจิโนไลซิสนั้นเป็นการใช้ กระบวนการทางเคมีเพื่อกำจัดน้ำ (H_2O) 1 โมเลกุลออกจากโครงสร้างของกลีเซอรินและเติมไฮโดรเจน (H_2) 1 โมเลกุลเข้าไปแทนที่ในโครงสร้าง โดยปฏิกิริยาดังกล่าวจะเกิดได้ถ้าเติมตัวเร่งปฏิกิริยาลงไปในปฏิกิริยาด้วย จากงานวิจัยที่ผ่านมาพบว่า หากจำแนกตามกลไกการเกิดปฏิกิริยานั้น ปฏิกิริยาไฮโดรจิโนไลซิสของกลีเซอริน สามารถแบ่งได้เป็น 3 ชนิด คือ [1] ดีไฮเดรชัน-ไฮโดรจิเนชัน (Dehydration-hydrogenation), [2] ดีไฮโดรจิเนชัน-ดีไฮเดรชัน-ไฮโดรจิเนชัน (Dehydrogenation-dehydration-hydrogenation) และ [3] ไดรอกลิเซอรินไฮโดรจิโนไลซิส (Direct glycerol hydrogenolysis) ดังแสดงในรูปที่ 3²³

โดยปกติแล้วกลไกการเกิดปฏิกิริยาจะมีความจำเพาะเป็นแบบใดแบบหนึ่งนั้น ปัจจัยสำคัญขึ้นอยู่กับ ชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ เช่น ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีความเป็นกรด-เบสต่างกันสามารถนำไปสู่กลไกการเกิดปฏิกิริยาที่ต่างกัน หรือความเสถียรของสารมัธยันตร์ (Intermediate) ที่เกิดขึ้นในปฏิกิริยาก็เป็นอีกปัจจัยสำคัญที่มีผลต่อกลไกการเกิดปฏิกิริยา โดยสมบัติเหล่านี้เป็นตัวแปรสำคัญต่อชนิดและปริมาณของผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้น^{4b, 21}

นอกจากโพรเพนไดอัลซึ่งเป็นสารผลิตภัณฑ์ที่ต้องการแล้ว กระบวนการไฮโดรจิโนไลซิสของกลีเซอริน ยังสามารถนำไปสู่ผลิตภัณฑ์พลอยได้อื่น ๆ อีกด้วย เช่น เอทิลีนไกลคอล (Ethylene glycol), โพรพานอล (Propanol), เอทานอล (Ethanol), เมทานอล (Methanol) และ ก๊าซมีเทน (Methane) เป็นต้น² ซึ่งผลิตภัณฑ์เหล่านี้เกิดจากปฏิกิริยาข้างเคียง (Side reaction) เนื่องมาจากการแตกของพันธะคาร์บอน-คาร์บอน

หรือ พันธะคาร์บอน-ออกซิเจนมากกว่า 1 ตำแหน่ง จากการเกิดปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสที่มากเกินไป (รูปที่ 4) ดังนั้นการพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยาให้มีประสิทธิภาพที่ดีโดยเน้นให้ได้สารผลิตภัณฑ์ที่มีค่าการเลือกเกิด (Selectivity) สูงจึงเป็นประเด็นที่น่าสนใจและน่าศึกษา เพราะนอกจากสารผลิตภัณฑ์ที่ต้องการจะมีความบริสุทธิ์สูงแล้ว ยังเป็นการลดต้นทุนในขั้นตอนการแยกสารผลิตภัณฑ์ที่ต้องการออกจากผลิตภัณฑ์พลอยได้อื่น ๆ อีกด้วย



รูปที่ 4 แผนภาพแสดงการเกิดผลพลอยได้ในการผลิตโพรเพนไดออลจากกระบวนการไฮโดรจิโนไลซิสของกลีเซอรินซึ่งเกิดจากปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสมากเกินไป²⁴

ปฏิกิริยาเอกพันธ์นั้น จะพบว่า ในอุตสาหกรรมส่วนใหญ่จะใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาวีวิธพันธ์เป็นหลัก ทั้งนี้เพราะความง่ายในการแยกสารผลิตภัณฑ์ออกจากตัวเร่งปฏิกิริยา อีกทั้งยังสามารถนำตัวเร่งปฏิกิริยาวีวิธพันธ์กลับมาใช้ซ้ำได้หลายครั้งจนกว่าประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาจะลดลง เมื่อพิจารณาตัวเร่งปฏิกิริยาวีวิธพันธ์ที่ใช้ในกระบวนการไฮโดรจิโนไลซิสนั้น จะพบว่ามืองค์ประกอบ 2 ส่วนหลัก ๆ คือ [1] ส่วนที่ทำหน้าที่เป็นกรดหรือเบสเพื่อใช้ในการกำจัดหมู่ไฮดรอกซิลในโครงสร้างของกลีเซอรินซึ่งมักใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาในส่วนนี้เป็นออกไซด์ของโลหะหรือวัสดุรองรับที่มีสมบัติเป็นกรดหรือเบส และ [2] ส่วนที่ทำหน้าที่ในปฏิกิริยาออกซิเดชัน-รีดักชัน (Oxidation-reduction reaction) ของก๊าซไฮโดรเจนในกระบวนการไฮโดรจิโนไลซิส โดยตัวเร่งปฏิกิริยาในส่วนนี้มักใช้เป็นโลหะทรานซิชัน (Transition metals) เช่น ทองแดง (Copper)²⁵ นิกเกิล (Nickel)²⁶ และโคบอลต์ (Cobalt)^{26a, 27} เป็นต้น หรือใช้เป็นโลหะมีตระกูล (Noble metals) เช่น ทอง (Gold) เงิน (Silver)²⁸ ทองคำขาว (Platinum)^{3a, 29} และรูทีเนียม (Ruthenium)³⁰ เป็นต้น

ในปี 1989 และ 1991 Montassier และคณะ³¹ ได้ศึกษาปฏิกิริยาไฮโดรจิโนไลซิสของกลีเซอรินเพื่อเปลี่ยนให้เป็นโพรเพนไดออลโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาวีวิธพันธ์เป็นอนุภาครูทีเนียมกระจายบนถ่าน (Ru/C) โดยภาวะของการทดลองที่ใช้คือ อุณหภูมิ 110-260 องศาเซลเซียสและความดันของก๊าซไฮโดรเจน 3-6 เมกกะปาสกาล ผู้วิจัยได้ศึกษากลไกการเกิดปฏิกิริยาและพบว่า กลไกการเกิดปฏิกิริยาเป็นแบบดีไฮโดรจิเนชัน-ดีไฮเดรชัน-ไฮโดรจิเนชัน (กลไกที่ 2 ในแผนภาพที่ 3) โดยในขั้นดีไฮโดรจิเนชันของกลีเซอรินนั้นปฏิกิริยาเกิดขึ้นที่

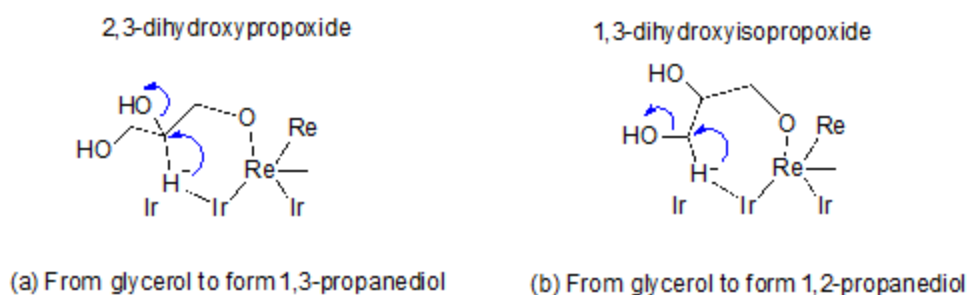
ผิวของโลหะและมีสารมัธยันตร์เป็นกลีเซอรัลดีไฮด์ (Glyceraldehyde) หลังจากนั้นในขั้นดีไฮเดรชันเกิดสารมัธยันตร์ 2 ชนิดคือ 2-ไฮดรอกซีอะโครลีน (2-Hydroxyacrolein) และไพรูวัลดีไฮด์ (Pyruvaldehyde) โดยสารมัธยันตร์ทั้ง 2 ชนิดเกิดปฏิกิริยาขั้นไฮโดรจิเนชันต่อโดยทำปฏิกิริยากับก๊าซไฮโดรเจนได้สารผลิตภัณฑ์เป็น 1,2-โพพรเพนไดอัล โดยพบ 1,3-โพพรเพนไดอัลเป็นสารผลิตภัณฑ์ร่วมเพียงเล็กน้อย นอกจากนี้ผู้วิจัยยังพบว่าความเป็นเบสของปฏิกิริยามีผลโดยตรงต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยาของกลีเซอริน โดยถ้าปฏิกิริยามีภาวะความเป็นเบสสูง กลไกของปฏิกิริยาในขั้นดีไฮเดรชันของกลีเซอรัลดีไฮด์ซึ่งเป็นสารมัธยันตร์จะเกิดขึ้นได้ดี ส่งผลให้อัตราการเกิดปฏิกิริยาสูงขึ้น โดยผลจากงานวิจัยนี้สอดคล้องกับผลการศึกษาของ Lahr³² ในปี 2003 และ 2005 และผลการศึกษาของ Maris^{17b, 33} ในปี 2007 ซึ่งใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นอนุภาคของรูทีเนียมในกระบวนการไฮโดรจิโนไลซิสของกลีเซอรินเช่นเดียวกัน

นอกจากรูทีเนียมแล้ว ทองแดงเป็นโลหะอีกหนึ่งชนิดที่มีประสิทธิภาพสูงในการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับกระบวนการไฮโดรจิโนไลซิส โดยในปี 2005 Dasari และคณะ³⁴ ได้ศึกษาการเปลี่ยนกลีเซอรินให้เป็น 1,2-โพพรเพนไดอัลโดยใช้คอปเปอร์โครไมต์ (Copper chromite) ที่สังเคราะห์ได้จากวิธีการตกตะกอนร่วม (Cocoprecipitation) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา โดยภาวะของการทดลองที่ใช้คือ อุณหภูมิ 200 องศาเซลเซียสและความดันของก๊าซไฮโดรเจน 1.4 เมกกะปาสคาล ผู้วิจัยรายงานในส่วนกลไกการเกิดปฏิกิริยาว่า อนุภาคของโลหะทองแดงในคอปเปอร์โครไมต์ทำหน้าที่เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในขั้นออกซิเดชัน-รีดักชันของก๊าซไฮโดรเจน ในขณะที่โครเมียมออกไซด์ทำหน้าที่เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดกรดในขั้นกำจัดหมู่ไฮดรอกซิลจากโครงสร้างของกลีเซอริน โดยผลการทดลองที่ภาวะการทดลองดังกล่าวให้ค่าการเลือกเกิดของ 1,2-โพพรเพนไดอัลไม่เกินกว่าร้อยละ 90 และมีร้อยละผลได้ (Yield) ประมาณร้อยละ 73

ต่อมาในปี 2012 Kim และคณะ³⁵ ได้ศึกษาการเพิ่มค่าการเลือกเกิดและร้อยละผลได้ของ 1,2-โพพรเพนไดอัลจากกระบวนการเดียวกัน โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเป็น แพลเลเดียม_{0.5}-คอปเปอร์ (II) ออกไซด์/คอปเปอร์โครไมต์ (Pd_{0.5}-CuO/CuCr₂O₄) ตัวเร่งปฏิกิริยาดังกล่าวมีอนุภาคของโลหะแพลเลเดียมกระจายตัวอยู่ในโครงสร้างแบบสปินเนล (Spinel structure) ของคอปเปอร์โครไมต์ ผู้วิจัยพบว่าการกระจายตัวที่ดีของอนุภาคแพลเลเดียมส่งผลให้พื้นที่ผิวในการทำปฏิกิริยาของโลหะทองแดงเพิ่มขึ้นจึงทำให้ขั้นตรึงก๊าซไฮโดรเจนในปฏิกิริยาเกิดได้ดีขึ้น ดังนั้นปฏิกิริยาจึงสามารถเกิดได้ดีแม้ในภาวะที่ความดันของก๊าซไฮโดรเจนต่ำ โดยการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาดังกล่าวส่งผลให้ได้สารผลิตภัณฑ์เป็น 1,2-โพพรเพนไดอัลที่มีร้อยละผลได้สูงถึงร้อยละ 93 และมีค่าการเลือกเกิดได้เกือบร้อยละ 100 นอกจากนี้การสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาร่วมกันโดยวิธีตกตะกอนร่วมสามารถทำได้กับออกไซด์ของโลหะประเภทอื่น ๆ ด้วย เช่น ซิงค์ออกไซด์ (ZnO),³⁶ แมกนีเซียมออกไซด์ (MgO),³⁷ เซอร์โคเนียมออกไซด์ (ZrO₂)³⁸ และอะลูมิเนียมออกไซด์ (Al₂O₃)³⁹ เป็นต้น

อนุภาคของกลุ่มโลหะมีตระกูลสามารถนำมาใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาร่วมกันในกระบวนการไฮโดรจิโนไลซิสของกลีเซอรินได้เช่นกัน ทั้งนี้เนื่องจากกลุ่มโลหะมีตระกูลมีสมบัติเด่นในการเร่งปฏิกิริยาในขั้นออกซิเดชัน-รีดักชันของก๊าซไฮโดรเจนในกระบวนการไฮโดรจิโนไลซิส ในช่วงปี 2010-2012 Shinmi⁴⁰ และ Tomishige^{4a, 4b} ได้รายงานการใช้โรเดียม-รีเนียมออกไซด์/ซิลิกา (Rh-ReO_x/SiO₂) และอิริเดียม-รีเนียมออกไซด์/ซิลิกา (Ir-ReO_x/SiO₂) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับกระบวนการไฮโดรจิโนไลซิสของกลีเซอรินโดยภาวะของการทดลองที่ใช้คือ อุณหภูมิ 120 องศาเซลเซียสและความดันของก๊าซไฮโดรเจน 8 เมกกะปาสคาล ผลการทดลองจากงานวิจัยทั้งสองชิ้นเป็นไปในทำนองเดียวกัน กล่าวคือกระบวนการดังกล่าวนำไปสู่การเลือกเกิดของ

1,3-โพรเพนไดอัลเป็นผลิตภัณฑ์หลัก โดยมีกลไกการเกิดปฏิกิริยาเป็นแบบไดเรคทีเซอร์อินไฮโดรจิโนไลซิส (กลไกที่ 3 ในรูปที่ 3) ซึ่งกลไกในขั้นแรกนั้นกลีเซอรินจะถูกดูดซับบนพื้นผิวที่เป็นกรดของคลัสเตอร์ของรีเนียมออกไซด์ (ReO_x clusters) เกิดเป็นสารจำพวกอัลคอกไซด์ (Alkoxide) 2 ชนิดคือ 2,3-ไดไฮดรอกซีโพรพอกไซด์ (2,3-dihydroxypropoxide) และ 1,3-ไดไฮดรอกซีไอโซโพรพอกไซด์ (1,3-dihydroxyisopropoxide) ดังโครงสร้างที่แสดงในรูปที่ 5 การเปลี่ยนโครงสร้างทางเคมีของอัลคอกไซด์ทั้งสองชนิดนี้ไปเป็นโพรเพนไดอัลนั้น เกิดผ่านการชนของไฮโดรด์บนอะตอมของคาร์บอนตำแหน่งที่ 2 ของ 2,3-ไดไฮดรอกซีโพรพอกไซด์ผ่านภาวะทรานซิชั่นที่เป็นโครงสร้างหกเหลี่ยมก่อนเปลี่ยนเป็น 1,3-โพรเพนไดอัลในขั้นสุดท้าย หรือเกิดผ่านการชนของไฮโดรด์บนอะตอมของคาร์บอนตำแหน่งที่ 3 ของ 1,3-ไดไฮดรอกซีไอโซโพรพอกไซด์ผ่านภาวะทรานซิชั่นที่เป็นโครงสร้างเจ็ดเหลี่ยมก่อนเปลี่ยนเป็น 1,2-โพรเพนไดอัลในขั้นสุดท้าย แต่เนื่องจากโดยปกติแล้วโครงสร้างของสารที่เป็นหกเหลี่ยมจะมีความเสถียรของภาวะทรานซิชั่นมากกว่าโครงสร้างของสารที่เป็นเจ็ดเหลี่ยม นั่นจึงเป็นสาเหตุที่สารผลิตภัณฑ์หลักเป็น 1,3-โพรเพนไดอัลโดยมีค่าการเลือกเกิดมากกว่า 1,2-โพรเพนไดอัลถึง 3 เท่า นอกจากนี้กลไกการเกิดปฏิกิริยาแบบเดียวกันยังถูกพบในกระบวนการที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นโรเดียม-รีเนียมออกไซด์/คาร์บอน (Rh-ReO_x/C)⁴¹ อีกด้วย

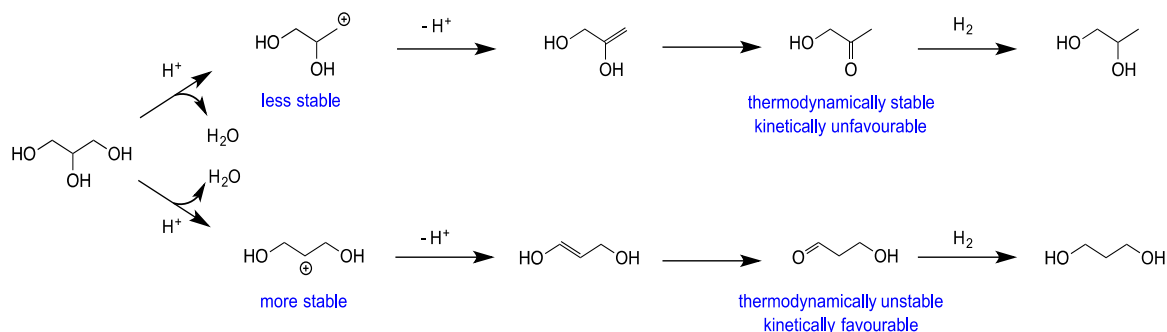


รูปที่ 5 แผนภาพโครงสร้างจำลองของสภาวะทรานซิชั่นเมื่อไฮโดรด์เกิดการทำปฏิกิริยาบนสรูดซับบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา^{4b}

โลหะมีตระกูลจำพวกแพลตินัม (Pt) ได้ถูกใช้อย่างแพร่หลายในปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชัน ทั้งนี้โลหะแพลตินัมยังถูกนำมาใช้ในปฏิกิริยาไฮโดรจิโนไลซิสของกลีเซอรินอีกด้วย โดยในปี 2012 Tao และคณะ^{3a} ได้ทำการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ Pt บนตัวรองรับ WO₃ ที่ซื้อหาได้ (commercial WO₃) และ ตัวรองรับ WO₃ ที่ได้จากการสังเคราะห์เอง โดยผ่านกระบวนการ evaporation-induced self-assembly ของสารประกอบทังสเตนคลอไรด์ (WCl₆) โดยตัวรองรับ WO₃ ที่สังเคราะห์ได้มีรูพรุนขนาดมีโซ (mesoporous) ขนาด 7 นาโนเมตร การสังเคราะห์แพลตินัมบนตัวรองรับทำโดยวิธีเอ็บซุ่ม (impregnation) โดยใช้สารตั้งต้น H₂PtCl₆ และเผา (calcination) ที่อุณหภูมิ 673 องศาเซลเซียส ก่อนที่จะทำการรีดักชันโดยใช้ก๊าซไฮโดรเจนที่อุณหภูมิ 573 องศาเซลเซียส เพื่อให้ได้แพลตินัมที่มีเลขออกซิเดชันเท่ากับศูนย์ ได้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ 2 แบบคือ Pt/commercial WO₃ และ Pt/mesoporous WO₃ ซึ่งถูกนำไปใช้ในกระบวนการไฮโดรจิโนไลซิสของกลีเซอริน ที่อุณหภูมิ 453 องศาเซลเซียส ความดันก๊าซไฮโดรเจนที่ 5.5 เมกะปาสคาล และระยะเวลาในการทดลอง 12 ชั่วโมง ผลิตภัณฑ์หลักที่ได้จากปฏิกิริยานี้คือ 1,3-โพรเพนไดอัล ซึ่งมีค่าการเลือกเกิดที่ร้อยละ 29.9 เมื่อสารตั้งต้นร้อยละ 4.5 เปลี่ยนเป็นสารผลิตภัณฑ์ เมื่อใช้ Pt/commercial WO₃ เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ผู้ทำการทดลองได้

พบเพิ่มเติมว่า หากใช้ Pt/mesoporous WO_3 เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา จะทำให้ค่าการเลือกเกิดของ 1,3-โพรเพนไดอัล สูงขึ้นเป็นร้อยละ 39.3 เมื่อสารตั้งต้นร้อยละ 18 เปลี่ยนเป็นผลิตภัณฑ์

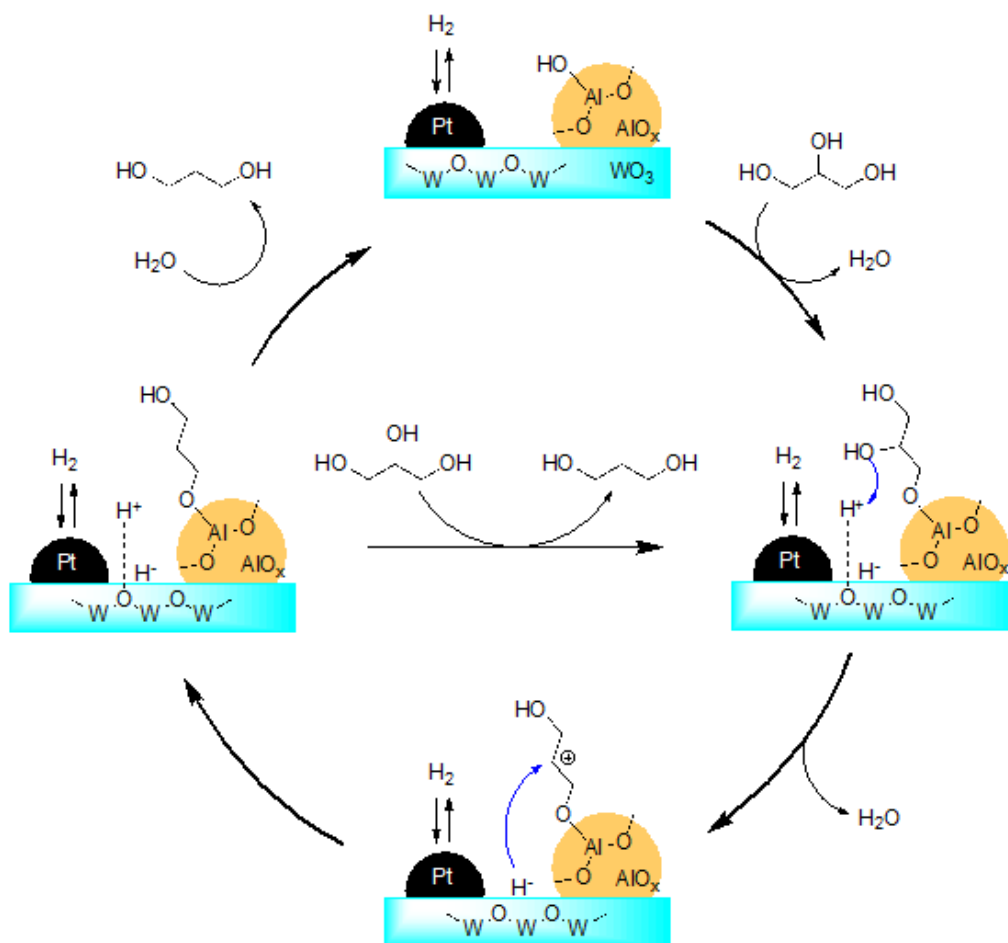
จากการศึกษาความเป็นไปได้ของการเลือกเกิด 1,3-โพรเพนไดอัล พบว่ากลไกการเกิดปฏิกิริยาสามารถเกิดได้โดยผ่านปฏิกิริยาดีไฮเดรชันในขั้นตอนแรกเกิดเป็นสารมัธยันตร์คาร์โบแคทไอออน (carbocation intermediate) โดยเมื่อปฏิกิริยาดีไฮเดรชัน เกิดขึ้นที่หมู่แอลกอฮอล์ปฐมภูมิ (primary alcohol) ของกลีเซอริน สารมัธยันตร์ที่ได้จะเป็นสารมัธยันตร์คาร์โบแคทไอออนปฐมภูมิ (primary carbocation intermediate) ซึ่งมีความเสถียรน้อยกว่าสารมัธยันตร์คาร์โบแคทไอออนทุติยภูมิ (secondary carbocation intermediate) ที่เกิดจากปฏิกิริยาดีไฮเดรชันที่หมู่แอลกอฮอล์ทุติยภูมิ (secondary alcohol) ของกลีเซอริน สารมัธยันตร์ทั้งสองชนิดภายหลังจากจะเข้าสู่กระบวนการดีโปรโตเนชัน โดยสารมัธยันตร์คาร์โบแคทไอออนปฐมภูมิเปลี่ยนแปลงไปเป็นอะซีตัล (acetol) ส่วนสารมัธยันตร์คาร์โบแคทไอออนทุติยภูมิเปลี่ยนไปเป็น 3-ไฮดรอกซีโพรพานาล (3-hydroxypropanal) และท้ายที่สุดหลังจากการเกิดปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันจะเปลี่ยนไปเป็น 1,2-โพรเพนไดอัล และ 1,3-โพรเพนไดอัล ตามลำดับ (รูปที่ 6) ฉะนั้นหากการเกิดสารมัธยันตร์คาร์โบแคทไอออนทุติยภูมิสามารถเกิดได้เร็ว และมีการเพิ่มความเสถียรจากตัวเร่งปฏิกิริยารวมทั้งสามารถเปลี่ยนไปเป็นผลิตภัณฑ์ได้เร็วจากปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชัน จะทำให้ค่าการเลือกเกิดของ 1,3-โพรเพนไดอัล มีค่าที่สูงขึ้น ทั้งนี้จากการศึกษาสมบัติและหน้าที่ของสารแต่ละชนิดบนตัวเร่งปฏิกิริยาพบว่า Pt มีหน้าที่เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสของก๊าซไฮโดรเจน โปรตอน (H^+) และไฮไดรด์ (H^-) จากปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสจะถ่ายเท (spill-over) ไปยังตัวรองรับ WO_3 ซึ่งมีสมบัติเป็นกรด (Brønsted acid sites) มีหน้าที่ในการสร้างพันธะกับกลีเซอรินซึ่งเป็นจุดเริ่มต้นของกระบวนการไฮโดรจิเนชัน นอกจากนี้ W^{5+} ใน WO_3 ที่ถูกรีดิวซ์ยังทำหน้าที่ให้ความเสถียรกับสารมัธยันตร์คาร์โบแคทไอออน (secondary carbocation intermediate) ที่เกิดขึ้นจากกระบวนการดีไฮเดรชันอีกด้วย²



รูปที่ 6 แผนภาพกลไกการเกิดปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของกลีเซอริน โดยตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ตระกูล Pt/WO_3 ²

ในปีถัดมา ค.ศ. 2013 Kaneda และคณะ^{3c} ได้ทำการศึกษาสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ Pt/WO_3 โดยใช้ Boehmite (AlOOH) เพิ่มเป็นตัวรองรับ โดยการกระจายตัวของ ทั้งสะเตน บน Boehmite สามารถทำได้โดยผ่านกระบวนการแลกเปลี่ยนไอออน (ion exchange) โดยใช้สารละลาย แอมโมเนียมพาราทังสะเตน และเผาที่ 1,073 องศาเซลเซียส การกระจายตัวของ Pt บนตัวรองรับทำได้โดยวิธีเอ็บซุ่ม คณะผู้ทดลองได้ทำการวิเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ชนิดนี้ และพบว่าภายหลังจากการเผา Boehmite เปลี่ยนสภาพกลายเป็น

γ - Al_2O_3 จากการทดสอบประสิทธิภาพการเร่งปฏิกิริยาไฮโดรจิโนไลซิสของกลีเซอรินที่อุณหภูมิ 453 องศาเซลเซียส ความดันก๊าซไฮโดรเจนที่ 5.5 เมกะปาสคาล และระยะเวลาในการทดลอง 12 ชั่วโมง ได้ผลิตผลิตภัณฑ์หลักเป็น 1,3-โพรเพนไดออล ที่มีค่าการเลือกเกิดสูงถึงร้อยละ 66 ภายหลังจากสารตั้งต้นทั้งหมดเปลี่ยนเป็นสารผลิตภัณฑ์ ซึ่งถือได้ว่า ตัวเร่งปฏิกิริยาวีรพันธุ์ชนิดนี้ $\text{Pt}/\text{WO}_3/\text{AlOOH}$ มีการให้ร้อยละผลผลิตและค่าการเลือกเกิดที่สูงที่สุดในบรรดาตัวเร่งปฏิกิริยาวีรพันธุ์ตระกูลเดียวกัน จะเห็นได้ว่าการเพิ่ม AlO_x ที่มีหมู่ไฮดรอกซิลจำนวนมาก จะช่วยจับและเกิดพันธะกับกลีเซอรินได้ดีขึ้น ทำให้อัตราการเกิดปฏิกิริยาและการเลือกเกิดมากขึ้นตามไปด้วย ขั้นตอนการเกิดปฏิกิริยาไฮโดรจิโนไลซิสของตัวเร่งวีสพันธุ์กลุ่ม $\text{Pt}/\text{WO}_3/\text{AlO}_x$ ได้ถูกแสดงในรูปที่ 7



รูปที่ 7 แผนภาพแสดงขั้นตอนการเกิดปฏิกิริยาของกลีเซอรินโดยตัวเร่งปฏิกิริยาวีรพันธุ์ $\text{Pt}/\text{WO}_x/\text{AlO}_x$

การศึกษากระบวนการไฮโดรจิโนไลซิสเพื่อเปลี่ยนกลีเซอรินให้เป็นโพรเพนไดออลนอกจากจะถูกรายงานในรูปแบบของบทความทางวิชาการดังที่ได้กล่าวมาข้างต้นแล้ว ยังมีผลการศึกษาที่รายงานในรูปแบบของสิทธิบัตรด้วย โดยในปี 1987 Che และคณะ⁴² ได้จดสิทธิบัตรการสังเคราะห์โพรเพนไดออลจากปฏิกิริยาระหว่างกลีเซอริน ก๊าซไฮโดรเจนและก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธ์เป็นทั้งสะเตนผสมกับโลหะทรานซิชันหมู่ VIII ซึ่งภาวะที่ใช้ในการสังเคราะห์คืออุณหภูมิ 200 องศาเซลเซียส และความดัน 31.7 เมกะปาสคาล ซึ่งถือว่าเป็นความดันที่สูงมากสำหรับปฏิกิริยาชนิดนี้

ต่อมาในปี 2000 Drent และคณะ⁴³ ได้จดสิทธิบัตรการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธ์อีกชนิดหนึ่งกับปฏิกิริยาเดียวกัน โดยตัวเร่งปฏิกิริยาดังกล่าวมีองค์ประกอบที่สำคัญ 3 ส่วนคือ [1] โลหะหมู่ VIII ได้แก่ นิกเกิล แพลเลเดียม หรือแพลทินัม [2] แหล่งของไอออนลบซึ่งมักใช้เป็นกรดที่มีค่า pKa ต่ำกว่า 3 [3] สาร 1,2-bis(1,4-cyclooctylenephosphino)-ethane หรือ 1,2-bis(1,5-cyclooctylenephosphino)ethane การใช้ระบบนี้ส่งผลให้สามารถทำปฏิกิริยาได้ที่ภาวะรุนแรงน้อยลงคือ อุณหภูมิ 50-250 องศาเซลเซียส และความดัน 0.5-10 เมกกะปาสคาล

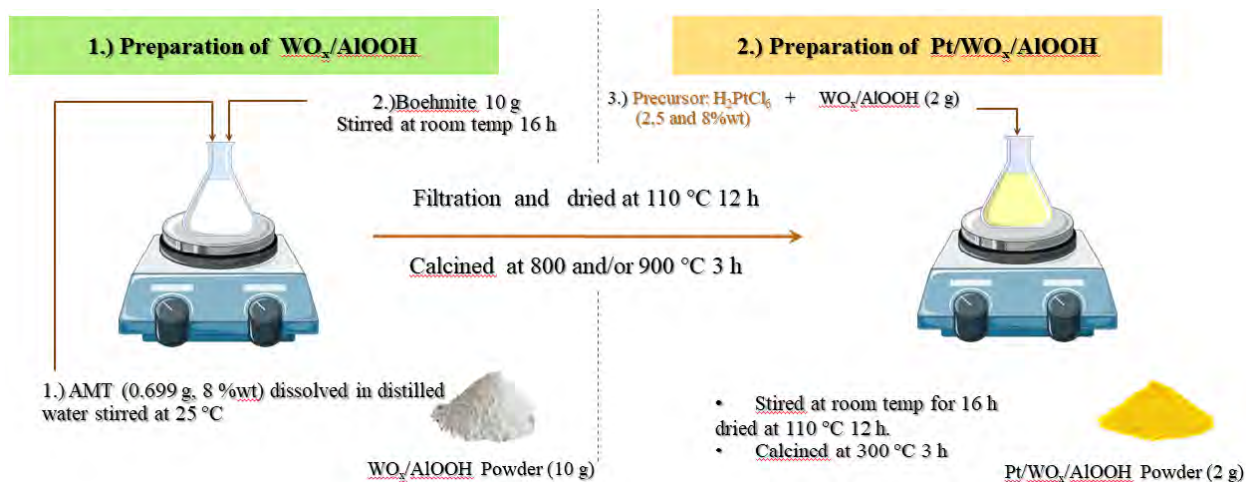
ในปี 2010 Franke และคณะ⁴⁴ ได้จดสิทธิบัตรการใช้ออกไซด์ของโลหะผสมคือ คอปเปอร์ (II) ออกไซด์ (CuO) และซิงค์ออกไซด์ (ZnO) ในอัตราส่วน 1:2 โดยน้ำหนัก เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเพื่อเปลี่ยนกลีเซอรินให้เป็น 1,2-โพรเพนไดออลด้วยอุณหภูมิ 200 องศาเซลเซียสและความดัน 3-5 เมกกะปาสคาล โดยในใช้สารตั้งต้นเป็นกลีเซอรินที่มีความบริสุทธิ์ร้อยละ 99.5 โดยน้ำหนัก พบว่าสารผลิตภัณฑ์ที่ได้คือ 1,2-โพรเพนไดออล ร้อยละ 97.7 โดยน้ำหนัก โมโนเอทิลีนไกลคอล (Monoethylene glycol) ร้อยละ 2.2 โดยน้ำหนัก และ โพรพานอล ประมาณร้อยละ 0.1 โดยน้ำหนัก

ล่าสุดในปี 2014 Dalai และคณะ⁴⁵ ได้จดสิทธิบัตรการเปลี่ยนกลีเซอรินให้เป็นโพรเพนไดออลโดยการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ที่มีธาตุองค์ประกอบหลัก 4 ชนิดคือ ทองแดง โคโรเนียม สังกะสี และเซอร์โคเนียม โดยกลีเซอรินที่ใช้เป็นสารตั้งต้นนั้นมีความบริสุทธิ์ร้อยละ 50 โดยน้ำหนักหรือมากกว่า โดยผลการทดลองพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาดังกล่าวส่งผลให้ค่าการเลือกเกิดของโพรเพนไดออลสูงมากกว่าร้อยละ 90 แต่อย่างไรก็ตามสิทธิบัตรฉบับนี้ไม่ได้ระบุชี้ชัดไปว่าค่าการเลือกเกิดที่มีค่าสูงดังกล่าวเป็นของ 1,2-โพรเพนไดออล 1,3-โพรเพนไดออล หรือเป็นผลรวมของ 1,2-โพรเพนไดออล และ 1,3-โพรเพนไดออล

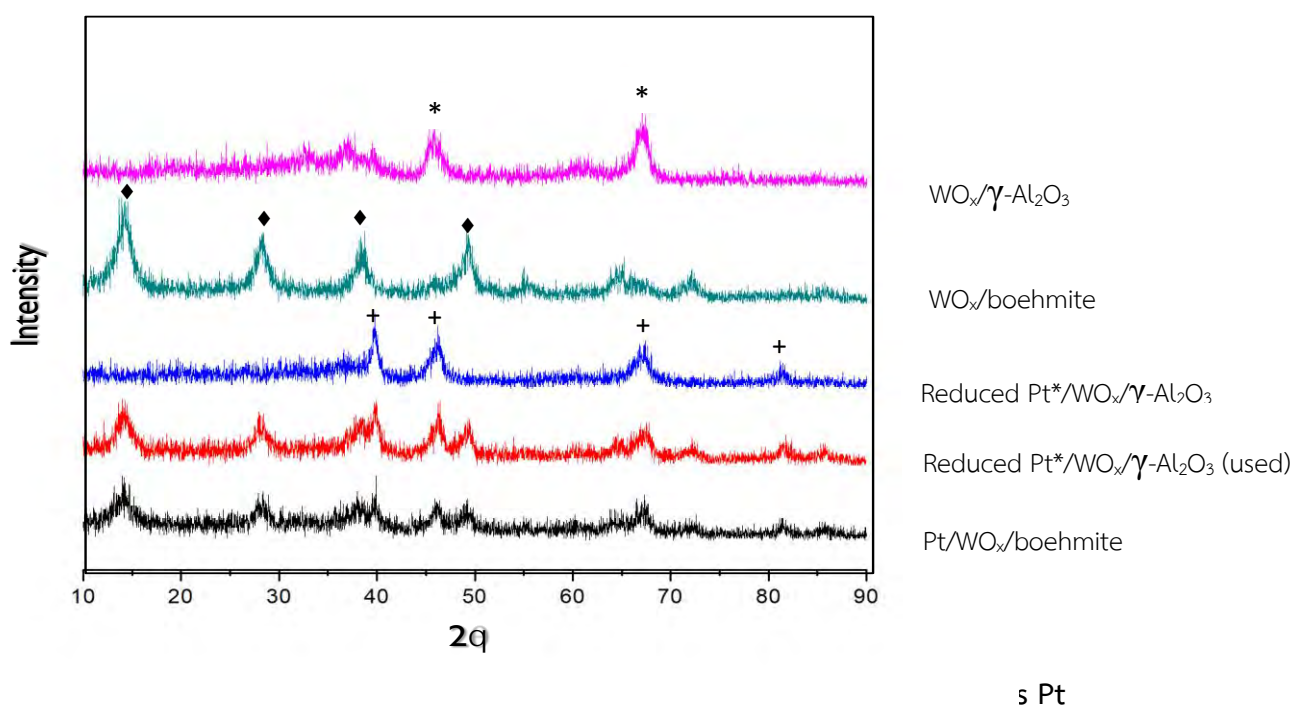
จากงานวิจัยทั้งในรูปแบบบทความวิชาการและสิทธิบัตรดังกล่าวข้างต้น จะพบว่ามีทั้งงานวิจัยที่มุ่งให้ได้ค่าการเลือกเกิดเป็น 1,2-โพรเพนไดออลสูง หรือให้ได้ค่าการเลือกเกิดเป็น 1,3-โพรเพนไดออลสูง หรือไม่ได้ระบุค่าการเลือกเกิดแยกกันระหว่างโพรเพนไดออลทั้งสองชนิด แต่ถ้าหากพิจารณาในแง่มูลค่าเพิ่มของสารเคมีนั้น การศึกษากระบวนการไฮโดรจิโนไลซิสเพื่อเปลี่ยนกลีเซอรินให้ได้สารผลิตภัณฑ์เป็น 1,3-โพรเพนไดออลจะมีความน่าสนใจมากกว่า ทั้งนี้ข้อมูลจากปี 2016 พบว่า ตลาดการผลิต 1,3-โพรเพนไดออลในปัจจุบันอยู่ที่ประมาณ 1 แสนตันต่อปี⁴⁶ ด้วยมูลค่าทางเศรษฐกิจที่สูงกว่า รวมถึงความสนใจในการศึกษาการผลิต 1,3-โพรเพนไดออลในช่วง 5 ปีที่ผ่านมา ทำให้คณะผู้ทำการทดลองมีความประสงค์ที่จะออกแบบ ศึกษาและสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์เพื่อผลิต 1,3-โพรเพนไดออล ผ่านกระบวนการไฮโดรจิโนไลซิส ดังที่ได้กล่าวมาแล้วในหัวข้อก่อนหน้า

วิธีการทดลองและผลการทดลอง

ได้ทำการสังเคราะห์วัสดุรองรับจำพวก WO_x /boehmite ผ่านกระบวนการ wet impregnation ระหว่าง Boehmite และ ammonium meta tungstate (AMT) ทั้งนี้วัสดุรองรับจำพวก WO_x /boehmite สามารถเปลี่ยนรูปไปเป็นวัสดุรองรับจำพวก $WO_x/\gamma-Al_2O_3$ ได้โดยผ่านกระบวนการ calcination ที่อุณหภูมิ ประมาณ 800-900 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 3 ชั่วโมง การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา Pt บนวัสดุรองรับสามารถทำได้โดยใช้สารตั้งต้น H_2PtCl_6 ผ่านกระบวนการ wet impregnation กรรมวิธีนี้ทำให้ได้ตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/ WO_x /boehmite และ Pt/ $WO_x/\gamma-Al_2O_3$ ซึ่งสารทั้งสองชนิดมีลักษณะเป็นของแข็งสีเหลืองอ่อน โดยรายละเอียดแสดงดังรูปที่ 8

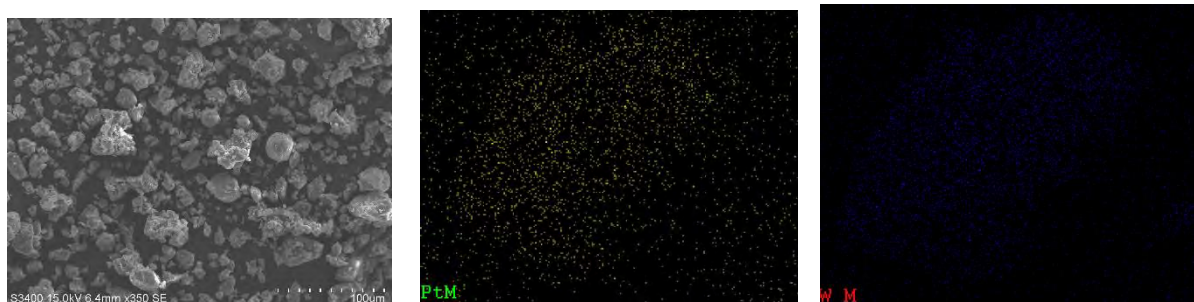


รูปที่ 9 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาชนิด Pt/ $WO_x/\gamma-Al_2O_3$ ผ่านกระบวนการ wet impregnation



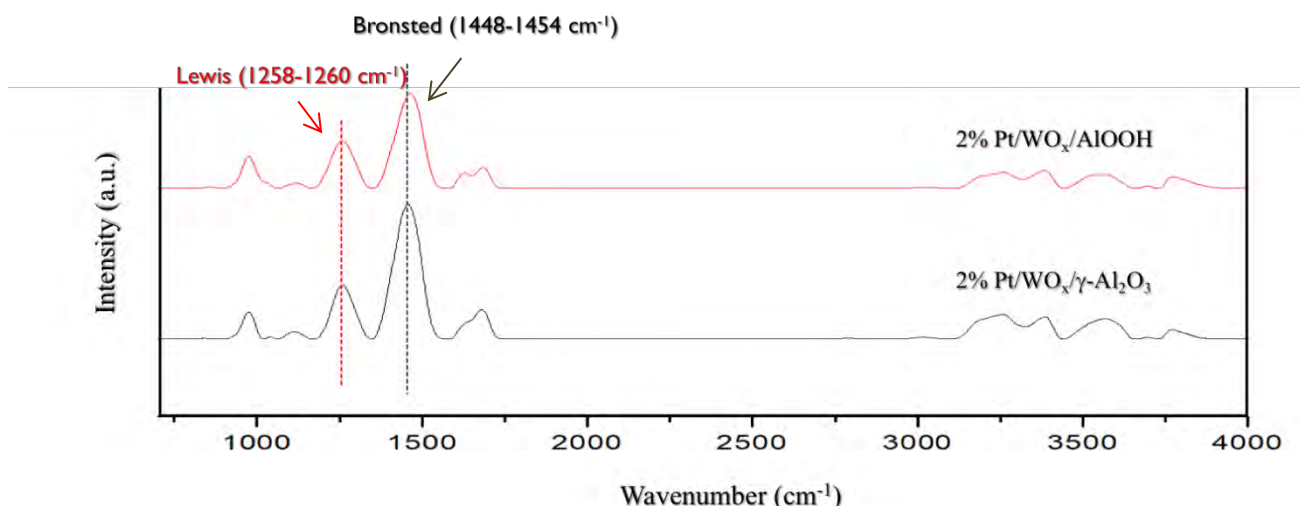
รูปที่ 8 Powder X-ray diffraction spectra แสดงลักษณะเฉพาะตัวของวัสดุรองรับและตัวเร่งปฏิกิริยา

เทคนิคหลักที่ใช้ในการพิสูจน์เอกลักษณ์ของวัสดุรองรับและตัวเร่งปฏิกิริยา คือ powder x-ray diffraction technique ซึ่งตำแหน่งของสัญญาณสามารถชี้เฉพาะชนิดของวัสดุรองรับและตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดนั้นๆ ได้ ดังแสดงในรูปที่ 9 การศึกษาปริมาณและการกระจายตัวของ active site บนตัวเร่งปฏิกิริยาชนิด Pt/WO_x/boehmite, Pt/WO_x/γ-Al₂O₃ และ reduced Pt*/WO_x/γ-Al₂O₃ ที่เตรียมผ่านวิธี wet impregnation โดยตัวอย่างในรูปที่ 3 เป็นการวิเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา 2%Pt/WO_x/γ-Al₂O₃ ซึ่งสังเคราะห์โดยใช้ 2%wt ของ Pt และ 8%wt ของ W เทคนิค SEM, SEM-EDX (Energy Dispersive X-Ray Analyzer) (รูปที่ 10)



รูปที่ 10 แสดงภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/WO_x/boehmite ที่ได้จาก SEM (ซ้าย), การกระจายตัวของ Pt (กลาง) และ W (ขวา) ที่ได้จาก SEM-EDX

โดยพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยามีความเป็นผลึกสูงและมีการกระจายตัวของ active site คือ Pt และ tungsten oxide บนผิวของวัสดุรองรับได้สม่ำเสมอ ซึ่งเป็นผลที่ได้จากกระบวนการ wet impregnation โดยปริมาณ Pt และ W ที่วัดได้ จะอยู่ที่ 1-1.2 %wt ของ Pt และ 10-11%wt ของ W โดยค่าที่ได้ใกล้เคียงกับผลที่ได้จากเทคนิค ICP นอกจากนี้ที่ได้กล่าวมาข้างต้น ทางคณะผู้วิจัยได้ทำการทดสอบความเป็นกรด (Lewis acidity and Brønsted acidity) ของผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/WO_x/boehmite และ Pt/WO_x/γ-Al₂O₃ โดยใช้เทคนิค In situ DRIFTS of absorbed NH₃ ซึ่งผลการทดลองได้แสดงดังรูปที่ 11 และวิเคราะห์ค่าผลการทดลองได้ดังตารางที่ 1



รูปที่ 11 FTIR สเปกตรัมแสดงค่าการดูดซับของแอมโมเนียบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา

2%Pt/WO_x/boehmite และ 2%Pt/WO_x/γ-Al₂O₃

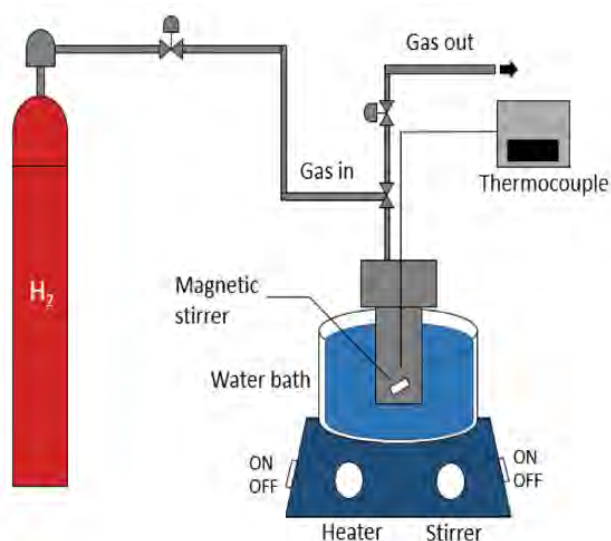
ตารางที่ 1 แสดงค่าความเป็นกรดลิวอิส (Lewis acidity) กรดบรอนสเตด (Brønsted acidity) ค่าอัตราส่วนความเป็นกรดระหว่างกรดบรอนสเตดและกรดลิวอิสและค่าความเป็นกรดทั้งหมดของตัวเร่งปฏิกิริยา 2%Pt/WO_x/boehmite และ 2%Pt/WO_x/γ-Al₂O₃ ซึ่งแปรผลได้จาก FTIR สเปกตรัมของการดูดซับแอมโมเนีย

Catalyst	Lewis acid (a.u.)	Bronsted acid (a.u.)	B/L acidity	Total Acidity (a.u.)
2%Pt/WO _x /AlOOH	1.3	11.9	9.2	13.2
2%Pt/WO _x /γ-Al ₂ O ₃	5.5	17.2	3.1	22.7

จากตารางข้างต้นพบว่าทั้งค่าความเป็นกรดลิวอิส (Lewis acidity) กรดบรอนสเตด (Brønsted acidity) ในตัวเร่งปฏิกิริยา 2%Pt/WO_x/γ-Al₂O₃ สูงกว่า 2%Pt/WO_x/boehmite อย่างชัดเจน ความเป็นกรดของตัวเร่งปฏิกิริยาส่งผลต่อการเร่งปฏิกิริยาในขั้นตอนแรก (dehydration) โดยตรง ซึ่งจะกล่าวถึงในหัวข้อถัดไป แต่อย่างไรก็ตามอัตราส่วนของกรดบรอนสเตดต่อกรดลิวอิสในตัวเร่งปฏิกิริยา 2%Pt/WO_x/boehmite สูงกว่า 2%Pt/WO_x/γ-Al₂O₃ ถึงสามเท่า ปรากฏการณ์นี้มีผลมาจาก โครงสร้างทางเคมีที่ต่างกัน โดยที่ boehmite มีสูตรทางเคมี γ-AlO(OH) มีส่วนประกอบเป็นไฮดรอกซิลที่แตกตัวในรูปไอออนของกรดได้

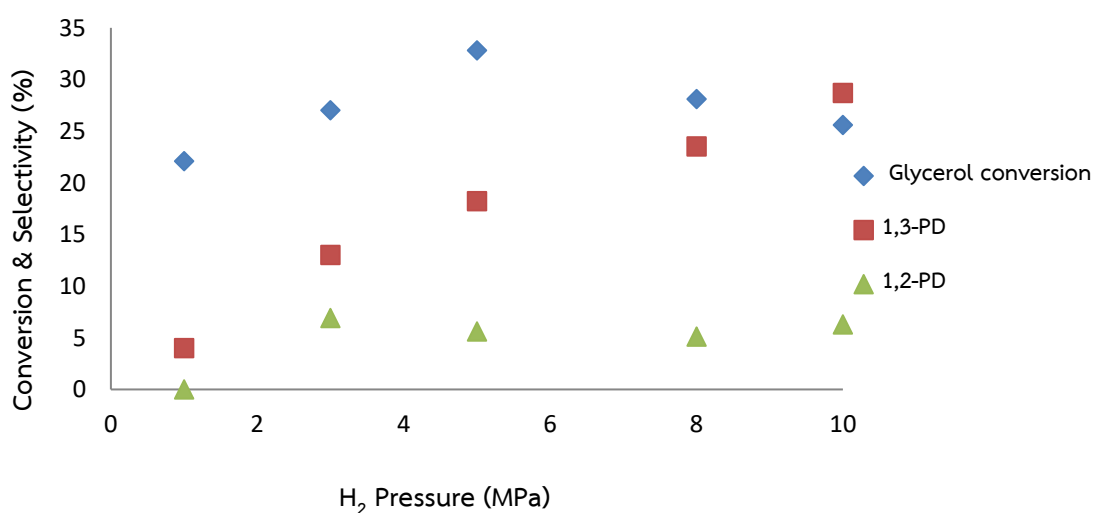
คณะที่ผู้วิจัยได้นำตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/WO_x/boehmite, Pt/WO_x/γ-Al₂O₃ และ reduced Pt*/WO_x/γ-Al₂O₃ ทดสอบการเร่งปฏิกิริยาในการผลิต 1,3-โพเพนไดอัล จากกลีเซอริน 10 มิลลิโมล โดยใช้สารตั้งต้น 1.5 กรัม และก๊าซไฮดรเจนที่ความดัน 1-10 บาร์ ที่ 140 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 12 ชั่วโมง โดยสารละลายผลิตภัณฑ์จะผ่านการทดสอบโดยเทคนิค gas chromatography เพื่อหาค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงและค่า

การเลือกเกิดจำเพาะระหว่าง 1,3- และ 1,2-โพรเพนไดออล โดยรายละเอียดและรูปแบบการติดตั้งชุดทดลอง (reactor) เป็นดังแสดงในรูปที่ 12



รูปที่ 12 แสดงอุปกรณ์และการติดตั้งชุดการทดลองเพื่อทดสอบการเร่งปฏิกิริยาในการผลิต 1,3-โพรเพนไดออล จากกลีเซอริน

ในขั้นตอนแรก คณะผู้วิจัยได้ทำการทดลองเพื่อหาค่าความดันก๊าซไฮโดรเจนที่เหมาะสมที่สุดสำหรับการผลิต 1,3-โพรเพนไดออล จากกลีเซอริน (10 มิลลิโมล) ใช้ 2%Pt/WO_x/boehmite (1.5 กรัม) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ในช่วงความดัน 1-10 บาร์ อุณหภูมิ 140 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 12 ชั่วโมง ค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงและค่าการเลือกเกิดจำเพาะต่อค่าความดันก๊าซไฮโดรเจน เป็นไปดังแสดงรูปที่ 13



รูปที่ 13 แสดงผลของความดันก๊าซไฮโดรเจน (1-10 บาร์) ต่อค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงและ ค่าการเลือกเกิดจำเพาะของ 1,2 และ 1,3-โพรเพนไดออล จากปฏิกิริยาการเปลี่ยนกลีเซอริน โดยใช้ 2%Pt/WO_x/boehmite เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา

จากการทดลองพบว่าค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงเพิ่มขึ้นเมื่อความดันก๊าซไฮโดรเจนเพิ่มขึ้นจาก 1 บาร์ เป็น 5 บาร์ แต่เมื่อความดันก๊าซไฮโดรเจนเพิ่มขึ้นจาก 5 บาร์ จนถึง 10 บาร์ ค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงมีค่าลดลง จากการทดลองนี้สรุปได้ว่า ค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงของกลีเซอรินที่มากที่สุดเท่ากับ 34.7% เมื่อใช้ 2%Pt/WO_x/boehmite เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ที่ความดันก๊าซไฮโดรเจน 5 บาร์ อุณหภูมิ 140 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 12 ชั่วโมง และจากการทดลองเพื่อหาความสัมพันธ์ของความดันก๊าซไฮโดรเจนที่มีผลต่อค่าการเลือกเกิดจำเพาะของ 1,2 และ 1,3-โพรเพนไดอัลในช่วง 1-10 บาร์พบว่า ค่าการเลือกเกิดของ 1,2-โพรเพนไดอัลในระหว่างความดันก๊าซไฮโดรเจนระหว่าง 2-10 บาร์ มีค่าคงที่ในช่วง 5-7% และค่าการเลือกเกิดของ 1,3-โพรเพนไดอัลมีค่าเพิ่มขึ้นเมื่อความดันก๊าซไฮโดรเจนเพิ่มขึ้น โดยมีค่าการเลือกเกิดของ 1,3-โพรเพนไดอัล ที่ 4 %, 13 %, 18 %, 24 % และ 29 % ที่ความดันก๊าซไฮโดรเจน 1, 3, 5, 8 และ 10 บาร์ หากพิจารณาปริมาณผลิตภัณฑ์ (yield) ของ 1,3-โพรเพนไดอัลที่เกิดขึ้น ปริมาณก๊าซไฮโดรเจนที่ใช้ในปฏิกิริยาและความคุ้มทุนทางเศรษฐศาสตร์ จะพบว่าความดันก๊าซไฮโดรเจนที่ 5 บาร์ เป็นค่าที่เหมาะสมที่สุดในการทดลองในช่วง 1-10 บาร์ ดังนั้นในการทำวิจัยจึงใช้ก๊าซไฮโดรเจนที่ความดัน 5 บาร์

จากการศึกษาค่าความเป็นกรดบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา 2%Pt/WO_x/boehmite และ 2%Pt/WO_x/γ-Al₂O₃ ซึ่งให้ค่าที่ต่างกันเนื่องจากความแตกต่างทางเคมีและโครงสร้างของวัสดุรองรับ ผู้วิจัยจึงสนใจทำการศึกษเปรียบเทียบความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาของสารทั้งสองชนิด โดยใช้สภาวะปฏิกิริยา (reaction conditions) ดังที่กล่าวข้างต้นได้ผลดังแสดงในตารางที่ 2

ตารางที่ 2 ค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงและ ค่าการเลือกเกิดจำเพาะของ 1,2 และ 1,3-โพรเพนไดอัล จากปฏิกิริยาการเปลี่ยนกลีเซอริน โดยใช้ 2%Pt/WO_x/boehmite และ 2%Pt/WO_x/γ-Al₂O₃ เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา

Catalyst	Pressure (bar)	Conversion of glycerol (%)	Selectivity (%)	
			1,3-propanediol	1,2-propanediol
2%Pt/WO _x /AlOOH	5	32.8	18.2	5.6
2%Pt/WO _x /γ-Al ₂ O ₃	5	36.6	21.6	2.1

การทดลองพบว่า ปฏิกิริยาที่มี 2%Pt/WO_x/γ-Al₂O₃ เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาให้ ค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงและค่าการเลือกเกิดจำเพาะ 1,3-โพรเพนไดอัล รวมถึงอัตราส่วนระหว่าง 1,3- ต่อ 1,2-โพรเพนไดอัลที่สูงกว่าการเร่งปฏิกิริยาโดยใช้ 2%Pt/WO_x/boehmite ดังนั้นผู้วิจัยจึงมุ่งเน้นการศึกษาการทำงานและความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาของ 2%Pt/WO_x/γ-Al₂O₃ โดยละเอียด

นอกจากปัจจัยที่ได้กล่าวถึงข้างต้นแล้ว ปริมาณ Pt มีผลโดยตรงต่อความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยา เนื่องจาก Pt เป็นบริเวณเร่งปฏิกิริยา hydrogenaton ที่สำคัญในกระบวนการผลิต 1,3-โพรเพนไดอัล จากกลีเซอริน ผู้วิจัยจึงสนใจที่จะศึกษาปริมาณ Pt ที่มีผลต่อปฏิกิริยา โดยได้เตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา 3 ชนิดซึ่งมีปริมาณ %wt Pt ที่ต่างกัน ได้แก่ 2%, 5% และ 8%Pt/WO_x/γ-Al₂O₃

การศึกษาค่าการดูดซับก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์บนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาสามารถบ่งบอกถึงค่าการกระจายตัวของ Pt บนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาได้ โดยจากการทดลองพบว่า เมื่อ %Pt บนตัวเร่งปฏิกิริยามีค่าสูงขึ้น การกระจายตัวบนพื้นผิวจะลดลง สอดคล้องกับปรากฏการณ์ที่สังเกตได้จากการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดวิธีอื่น ๆ นอกจากนี้การทดสอบหาค่าความเป็นกรดบนพื้นผิวของตัวเร่งพบว่าความเป็นกรดบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาเพิ่มขึ้นเมื่อปริมาณของ Pt เพิ่มขึ้น หากเราพิจารณาค่าความเป็นกรดเกิดจาก γ - Al_2O_3 การเพิ่ม Pt ซึ่งยึดเกาะอยู่กับ γ - Al_2O_3 ควรจะส่งผลให้ค่าความเป็นกรดลดลง เมื่อ %Pt เพิ่มสูงขึ้น ทั้งนี้ผู้วิจัยสันนิษฐานว่าค่าความเป็นกรดเกิดจากการสะสมตัวของ HCl ซึ่งเป็นผลพลอยได้จากขั้นตอน wet impregnation โดยจะมีปริมาณมากขึ้นเมื่อมีการใช้ H_2PtCl_6 ในปริมาณที่สูงขึ้น

ตาราง 3 ตารางแสดงสมบัติทางกายภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาในการดูดซับก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ เพื่อหาค่าการกระจายตัวของ Pt บนพื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยา ค่าความเป็นกรดของตัวเร่งปฏิกิริยา รวมถึงค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงและ ค่าการเลือกเกิดจำเพาะของ 1,2 และ 1,3-โพรเพนไดออล จากปฏิกิริยาการเปลี่ยนกลีเซอริน โดยใช้ 2%, 5% และ 8%Pt/ WO_x/γ - Al_2O_3 เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา

Catalyst	CO	Pt dispersion (%)	Total	Conversion of glycerol (%)*	Selectivity (%)*	
	absorbed ($\mu\text{mol CO/g cat}$)		Acidity (mmol $\text{NH}_3/\text{g cat.}$)		1,3-PDO	1,2-PDO
2%Pt/ WO_x/γ - Al_2O_3	50.4	25.2	1.58	34.7	21.3	2.7
5%Pt/ WO_x/γ - Al_2O_3	103.8	20.75	2.01	44.1	32.5	1.2
8%Pt/ WO_x/γ - Al_2O_3	147.2	18.39	2.58	60.16	16.9	1.16

*ค่าที่ได้คำนวณจากเทคนิค gas chromatography

การศึกษาเพื่อหาความสัมพันธ์ของปริมาณ Pt ของตัวเร่งปฏิกิริยาชนิด Pt/ WO_x/γ - Al_2O_3 ต่อค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงและค่าการเลือกเกิดจำเพาะของ 1,2 และ 1,3-โพรเพนไดออล พบว่าเมื่อมีปริมาณ Pt สูงขึ้น ค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงมีแนวโน้มเพิ่มสูงขึ้นดังแสดงในตารางที่ 3 อย่างไรก็ตาม ค่าเลือกเกิดจำเพาะของ 1,3-โพรเพนไดออล สูงขึ้นอย่างมีนัยสำคัญเมื่อเพิ่มปริมาณจาก 2% เป็น 5% และลดลงกว่าครึ่งเมื่อปริมาณ Pt เพิ่มเป็น 8% ทั้งนี้ค่าเลือกเกิดจำเพาะของ 1,2-โพรเพนไดออล ลดลงกว่าครึ่งเมื่อเพิ่มปริมาณ Pt ทั้งนี้สรุปได้ว่าเมื่อปริมาณ Pt สูงขึ้นจนถึงปริมาณที่เหมาะสมค่าหนึ่ง ปริมาณ 1,3-โพรเพนไดออล ที่ได้จะมีค่าสูงขึ้น แต่เมื่อเพิ่มปริมาณ Pt มากกว่าค่าที่เหมาะสมค่านั้นปริมาณ 1,3-โพรเพนไดออล กลับลดลงในขณะที่ค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงเพิ่มขึ้น แสดงให้เห็นว่า ในระบบที่มีปริมาณ Pt มากกว่าค่าที่เหมาะสม ระบบเร่งปฏิกิริยาจะเปลี่ยนกลีเซอรินไปเป็นสารชนิดอื่นๆ ซึ่งอาจจะมีปริมาณคาร์บอน 1-2 อะตอม มีลักษณะเป็นก๊าซ (over-

hydrogenation) ซึ่งในการทำการทดลองยังไม่มี การตรวจวัดเพื่อบ่งชี้ชนิดหรือปริมาณสารนั้นๆ ทางคณะผู้วิจัยมีความสนใจในการตรวจวัดนี้ เพื่อที่จะสามารถระบุชนิดและปริมาณผลพลอยได้อื่นๆ ซึ่งจะทำให้เข้าใจกลไกการเกิดปฏิกิริยาได้ในลำดับต่อไป

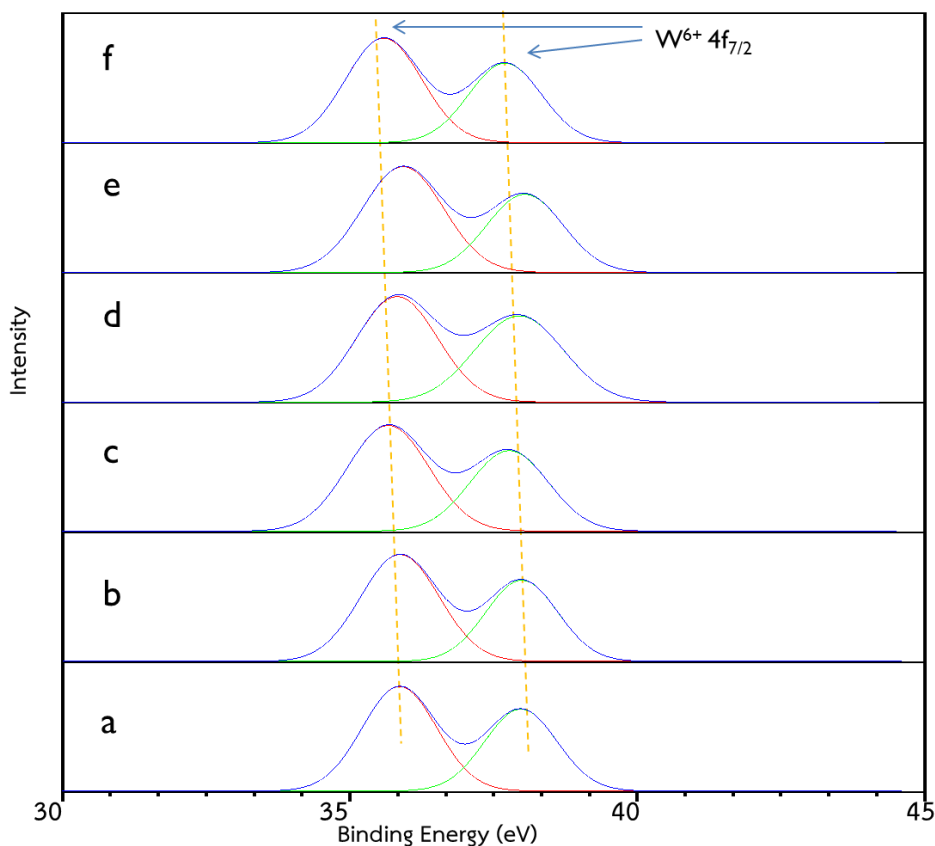
ผู้วิจัยได้ทดสอบการใช้ซ้ำ (reusability) ของตัวเร่งปฏิกิริยา 2%Pt/WO_x/γ-Al₂O₃ และศึกษาความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาของ reduced 2%Pt*/WO_x/γ-Al₂O₃ ที่มีต่อค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงและค่าการเลือกเกิดจำเพาะของ 1,2 และ 1,3-โพรเพนไดออล โดยใช้ภาวะปฏิกิริยาเดิมได้ผลดังแสดงในตารางที่ 4 ซึ่งแสดงให้เห็นว่าความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาของ 2%Pt/WO_x/γ-Al₂O₃ ในครั้งที่สอง หรือ “used 2%Pt/WO_x/γ-Al₂O₃” ลดลงจากการเร่งปฏิกิริยาครั้งแรกประมาณ 12% ของค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลง และ 19% ของค่าการเลือกเกิดจำเพาะของ 1,3-โพรเพนไดออล แต่หากพิจารณาความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาของ reduced 2%Pt*/WO_x/γ-Al₂O₃ พบว่ามีการให้ค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงของกลีเซอรินที่เทียบเคียงได้กับ 2%Pt/WO_x/γ-Al₂O₃ แต่ไม่ให้เกิดผลิตภัณฑ์ที่เป็น 1,2 และ 1,3-โพรเพนไดออล

Catalyst	Pressure (bar)	Conversion of glycerol (%)	Selectivity (%)	
			1,3-propanediol	1,2-propanediol
2%Pt/WO _x /γ-Al ₂ O ₃	5	36.6	21.6	2.1
Used 2%Pt/WO _x /γ-Al ₂ O ₃	5	32.2	17.5	1.4
Reduced 2%Pt*/WO _x /γ-Al ₂ O ₃	5	28.1	-	-

ตาราง 4 แสดงค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงและ ค่าการเลือกเกิดจำเพาะของ 1,2 และ 1,3-โพรเพนไดออล จากปฏิกิริยาการเปลี่ยนกลีเซอริน โดยใช้ 2%Pt/WO_x/γ-Al₂O₃, used 2%Pt/WO_x/γ-Al₂O₃ และ reduced 2%Pt*/WO_x/γ-Al₂O₃ เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา

หากเทียบผลการเร่งปฏิกิริยาของ 2%Pt/WO_x/γ-Al₂O₃ กับวรรณกรรมฉบับอื่นๆ พบว่าความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาของ 2%Pt/WO_x/γ-Al₂O₃ ค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงที่สูงเท่าตัวเร่งปฏิกิริยาลักษณะเดียวกัน แต่มีค่าการเลือกเกิดจำเพาะของ 1,3 ต่อ 1,2-โพรเพนไดออลเป็นที่น่าพอใจ และที่สำคัญไปกว่านั้นคือ 2%Pt/WO_x/γ-Al₂O₃ ในระบบนี้สามารถเร่งปฏิกิริยาการเปลี่ยนกลีเซอรินเป็น 1,3-โพรเพนไดออลได้ในช่วงความดันก๊าซไฮโดรเจนที่ต่ำได้ โดยในบทความวรรณกรรมพบว่าปฏิกิริยานี้ มักจะใช้ก๊าซไฮโดรเจนที่ความดันสูงถึง 50-100 บาร์ ซึ่งทำให้ต้นทุนการผลิตและความอันตรายที่อาจเกิดขึ้นในกระบวนการผลิตสูงขึ้นไปด้วย และนอกจากนี้จากการทบทวนวรรณกรรมที่กล่าวไปแล้วในข้างต้นจะพบว่าเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยามักจะผ่านกระบวนการรีดักชันด้วยก๊าซไฮโดรเจน หรือผ่านกระบวนการรีดักชันในระหว่างปฏิกิริยา (in situ reduction) เพื่อผลิตอนุภาคโลหะนาโนที่มีค่าเลขออกซิเดชันเป็นศูนย์ และมักจะใช้ในการเร่งปฏิกิริยาที่มีความดันไฮโดรเจนสูง เนื่องจากในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาไม่มีการผ่านกระบวนการรีดักชัน และใช้ก๊าซไฮโดรเจนความดันต่ำ ผู้วิจัยจึงมีความสนใจศึกษาเพื่อระบุและยืนยันค่าเลขออกซิเดชันของ Pt และ W บนตัวเร่งปฏิกิริยา เพื่อประกอบการศึกษากลไกการเร่งปฏิกิริยาต่อไป โดยใช้เทคนิค XPS ที่ศูนย์บริการมหาวิทยาลัยเชียงใหม่

สรุปผลการทดลองและข้อเสนอแนะ



รูปที่ 14 แสดงค่าเลขออกซิเดชัน $W^{6+}4f(7/2)$ ของ a) 2%Pt/WO_x/AlOOH fresh catalyst, b) 2%Pt/WO_x/AlOOH used, c) 2%Pt/WO_x/AlOOH reduced, d) 2%Pt/WO_x/γ-Al₂O₃ fresh, e) 2%Pt/WO_x/γ-Al₂O₃ used, f) 2%Pt/WO_x/γ-Al₂O₃ reduced.

การศึกษาค่าเลขออกซิเดชันของ Pt และ W โดยใช้เทคนิค XPS ดังแสดงในรูปที่ 14 พบว่าค่าเลขออกซิเดชันของ 4f(7/2) ออพิทัลของ W บนตัวเร่งปฏิกิริยา 2%Pt/WO_x/γ-Al₂O₃ และ used 2%Pt/WO_x/γ-Al₂O₃ มีค่าเท่ากับ +6 แสดงให้เห็นว่าการถ่ายเทอิเล็กตรอนจากกระบวนการ spill-over ของก๊าซไฮโดรเจนระหว่าง Pt และ W อาจจะไม่เกิดขึ้นในระบบเร่งปฏิกิริยานี้ เมื่อเทียบเคียงกับการศึกษาโดย Wang และคณะ (Chemsuschem, 2016) ซึ่งพบค่าเลขออกซิเดชัน +5 บนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีองค์ประกอบเดียวกัน ในขณะที่เดียวกันค่าเลขออกซิเดชันของ Pt บนตัวเร่งปฏิกิริยา 2%Pt/WO_x/γ-Al₂O₃ และ used 2%Pt/WO_x/γ-Al₂O₃ จากการศึกษาโดยเทคนิค XPS นั้น ไม่สามารถระบุค่าที่แน่นอนได้ เนื่องจากสัญญาณของออพิทัล 4f ของ Pt มีการซ้อนทับกับ 3p ของ Al ซึ่งมีปริมาณมากกว่า ทำให้ไม่สามารถแปรผล Pt ได้ ทั้งนี้ทางคณะผู้วิจัย มีสมมติฐานสองข้อดังนี้

1) ค่าเลขออกซิเดชันบนตัวเร่งปฏิกิริยา $2\%Pt/WO_x/\gamma-Al_2O_3$ และ used $2\%Pt/WO_x/\gamma-Al_2O_3$ อาจจะไม่เท่ากับ 0 และการเกิดปฏิกิริยาอาจไม่ได้ผ่านกระบวนการ spill-over ของไฮโดรเจนซึ่งมักเกิดกับอนุภาคนาโนโลหะซึ่งมีค่าเลขออกซิเดชันเป็นศูนย์ และเมื่อเทียบกับความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาของ reduced $2\%Pt^*/WO_x/\gamma-Al_2O_3$ ซึ่งมี Pt ที่มีค่าเลขออกซิเดชันเป็นศูนย์ ให้ผลการเร่งปฏิกิริยาที่ความดันไฮโดรเจนต่ำที่แตกต่างกัน โดยชนิดของผลิตภัณฑ์ที่ได้มีความต่างกันโดยสิ้นเชิง

2) หาก Pt ของ $2\%Pt/WO_x/\gamma-Al_2O_3$ และ used $2\%Pt/WO_x/\gamma-Al_2O_3$ ถูกรีดิวซ์ในระหว่างปฏิกิริยา hydrogenolysis ที่ความดันไฮโดรเจนต่ำ อนุภาคนาโนโลหะ Pt ที่เกิดขึ้นอาจจะมีขนาดที่เล็กกว่าอนุภาคนาโน reduced $2\%Pt^*/WO_x/\gamma-Al_2O_3$ ซึ่งส่งผลให้ความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาต่างกัน

จากการศึกษาที่กล่าวมาข้างต้นได้สร้างองค์ความรู้ใหม่เกี่ยวกับกลไกปฏิกิริยา ซึ่งอาจจะไม่ได้เกิดในรูปแบบเดิมที่มีการรายงานไว้ในบทความวรรณกรรม ทั้งนี้การศึกษานี้ยังต้องการการศึกษาโดยละเอียดด้วยเทคนิคอื่นๆ เพื่อยืนยันการค้นพบองค์ความรู้ใหม่ รวมถึงการศึกษาชนิดและปริมาณผลพลอยได้ชนิดอื่นๆในปฏิกิริยาเพื่อเชื่อมโยงหาความสัมพันธ์ของลักษณะทางกายภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาและความสามารถรวมถึงกลไกการเร่งปฏิกิริยา

เอกสารอ้างอิง

1. (a) Schlaf, M.; Ghosh, P.; Fagan, P. J.; Hauptman, E.; Bullock, R. M., Metal-Catalyzed Selective Deoxygenation of Diols to Alcohols. *Angewandte Chemie International Edition* 2001, 40 (20), 3887-3890; (b) Lao, D. B.; Owens, A. C. E.; Heinekey, D. M.; Goldberg, K. I., Partial Deoxygenation of Glycerol Catalyzed by Iridium Pincer Complexes. *ACS Catal.* 2013, 3 (10), 2391-2396.
2. Nakagawa, Y.; Tamura, M.; Tomishige, K., Catalytic materials for the hydrogenolysis of glycerol to 1,3-propanediol. *Journal of Materials Chemistry A* 2014, 2 (19), 6688-6702.
3. (a) Liu, L.; Zhang, Y.; Wang, A.; Zhang, T., Mesoporous WO₃ Supported Pt Catalyst for Hydrogenolysis of Glycerol to 1,3-Propanediol. *Chinese Journal of Catalysis* 2012, 33 (7-8), 1257-1261; (b) Gong, L.; Lu, Y.; Ding, Y.; Lin, R.; Li, J.; Dong, W.; Wang, T.; Chen, W., Selective hydrogenolysis of glycerol to 1,3-propanediol over a Pt/WO₃/TiO₂/SiO₂ catalyst in aqueous media. *Applied Catalysis A: General* 2010, 390 (1-2), 119-126; (c) Zhang, Y.; Zhao, X.-C.; Wang, Y.; Zhou, L.; Zhang, J.; Wang, J.; Wang, A.; Zhang, T., Mesoporous Ti-W oxide: synthesis, characterization, and performance in selective hydrogenolysis of glycerol. *Journal of Materials Chemistry A* 2013, 1 (11), 3724-3732; (d) Zhu, S.; Qiu, Y.; Zhu, Y.; Hao, S.; Zheng, H.; Li, Y., Hydrogenolysis of glycerol to 1,3-propanediol over bifunctional catalysts containing Pt and heteropolyacids. *Catalysis Today* 2013, 212, 120-126; (e) Arundhathi, R.; Mizugaki, T.; Mitsudome, T.; Jitsukawa, K.; Kaneda, K., Highly Selective Hydrogenolysis of Glycerol to 1,3-Propanediol over a Boehmite-Supported Platinum/Tungsten Catalyst. *ChemSusChem* 2013, 6 (8), 1345-1347.
4. (a) Nakagawa, Y.; Shinmi, Y.; Koso, S.; Tomishige, K., Direct hydrogenolysis of glycerol into 1,3-propanediol over rhenium-modified iridium catalyst. *Journal of Catalysis* 2010, 272 (2), 191-194; (b) Amada, Y.; Shinmi, Y.; Koso, S.; Kubota, T.; Nakagawa, Y.; Tomishige, K., Reaction mechanism of the glycerol hydrogenolysis to 1,3-propanediol over Ir-ReOx/SiO₂ catalyst. *Applied Catalysis B: Environmental* 2011, 105 (1-2), 117-127; (c) Nakagawa, Y.; Ning, X.; Amada, Y.; Tomishige, K., Solid acid co-catalyst for the hydrogenolysis of glycerol to 1,3-propanediol over Ir-ReOx/SiO₂. *Applied Catalysis A: General* 2012, 433-434, 128-134.
5. (a) Qin, L.-Z.; Song, M.-J.; Chen, C.-L., Aqueous-phase deoxygenation of glycerol to 1,3-propanediol over Pt/WO₃/ZrO₂ catalysts in a fixed-bed reactor. *Green Chemistry* 2010, 12 (8), 1466-1472; (b) Kurosaka, T.; Maruyama, H.; Naribayashi, I.; Sasaki, Y., Production of 1,3-propanediol by hydrogenolysis of glycerol catalyzed by Pt/WO₃/ZrO₂. *Catalysis Communications* 2008, 9 (6), 1360-1363.
6. Hu, P.; Chen, L.; Deming, C. P.; Bonny, L. W.; Lee, H.-W.; Chen, S., Identification of the formation of metal-vinylidene interfacial bonds of alkyne-capped platinum nanoparticles by isotopic labeling. *Chem Commun (Camb)* 2016.

7. Altmann, L.; Sturm, H.; Brauns, E.; Lang, W.; Baeumer, M., Novel catalytic gas sensors based on functionalized nanoparticle layers. *Sens. Actuators, B* 2012, 174, 145-152.
8. (a) Teow, Y.; Valiyaveetil, S., Active targeting of cancer cells using folic acid-conjugated platinum nanoparticles. *Nanoscale* 2010, 2 (12), 2607-2613; (b) Giovanetti, L. J.; Ramallo-Lopez, J. M.; Foxe, M.; Jones, L. C.; Koebel, M. M.; Somorjai, G. A.; Craievich, A. F.; Salmeron, M. B.; Requejo, F. G., Shape Changes of Pt Nanoparticles Induced by Deposition on Mesoporous Silica. *Small* 2012, 8 (3), 468-473.
9. Wand, P.; Bartl, J. D.; Heiz, U.; Tschurl, M.; Cokoja, M., Functionalization of small platinum nanoparticles with amines and phosphines: Ligand binding modes and particle stability. *J. Colloid Interface Sci.* 2016, 478, 72-80.
10. Li, W.; Zhang, H.; Zhang, J.; Fu, Y., Synthesis and sensing application of glutathione-capped platinum nanoparticles. *Anal. Methods* 2015, 7 (11), 4464-4471.
11. Sawant, P.; Kovalev, E.; Klug, J. T.; Efrima, S., Alkyl Xanthates: New Capping Agents for Metal Colloids. Capping of Platinum Nanoparticles. *Langmuir* 2001, 17 (10), 2913-2917.
12. Modica, F. S.; Miller, J. T.; Meyers, B. L.; Koningsberger, D. C., Role of spill-over hydrogen in the hydrogenolysis of neopentane. *Catalysis Today* 1994, 21 (1), 37-48.
13. Wang, J.; Zhao, X.; Lei, N.; Li, L.; Zhang, L.; Xu, S.; Miao, S.; Pan, X.; Wang, A.; Zhang, T., Hydrogenolysis of Glycerol to 1,3-propanediol under Low Hydrogen Pressure over WOX-Supported Single/Pseudo-Single Atom Pt Catalyst. *ChemSusChem* 2016, 9 (8), 784-790.
14. Gong, C. S.; Du, J. X.; Cao, N. J.; Tsao, G. T., Coproduction of ethanol and glycerol. *Appl. Biochem. Biotechnol.* 2000, 84-86, 543-559.
15. Sutabutr, T., Alternative Energy Development Plan: AEDP 2012-2021. *IIRE International Journal of Renewable Energy* 2012, 7, 1-10.
16. Brandner, A.; Lehnert, K.; Bienholz, A.; Lucas, M.; Claus, P., Production of Biomass-Derived Chemicals and Energy: Chemocatalytic Conversions of Glycerol. *Topics in Catalysis* 2009, 52 (3), 278-287.
17. (a) Miyazawa, T.; Kusunoki, Y.; Kunimori, K.; Tomishige, K., Glycerol conversion in the aqueous solution under hydrogen over Ru/C + an ion-exchange resin and its reaction mechanism. *Journal of Catalysis* 2006, 240 (2), 213-221; (b) Maris, E. P.; Davis, R. J., Hydrogenolysis of glycerol over carbon-supported Ru and Pt catalysts. *Journal of Catalysis* 2007, 249 (2), 328-337.
18. Miyazawa, T.; Koso, S.; Kunimori, K.; Tomishige, K., Development of a Ru/C catalyst for glycerol hydrogenolysis in combination with an ion-exchange resin. *Applied Catalysis A: General* 2007, 318, 244-251.
19. Chaminand, J.; Djakovitch, L. a.; Gallezot, P.; Marion, P.; Pinel, C.; Rosier, C. c., Glycerol hydrogenolysis on heterogeneous catalysts. *Green Chemistry* 2004, 6 (8), 359.
20. Besson, M.; Gallezot, P.; Pinel, C., Conversion of biomass into chemicals over metal catalysts. *Chem Rev* 2014, 114 (3), 1827-70.

21. ten Dam, J.; Hanefeld, U., Renewable Chemicals: Dehydroxylation of Glycerol and Polyols. *ChemSusChem* 2011, 4 (8), 1017-1034.
22. Kraus, G. A., Synthetic Methods for the Preparation of 1,3-Propanediol. *CLEAN - Soil, Air, Water* 2008, 36 (8), 648-651.
23. Wang, Y.; Zhou, J.; Guo, X., Catalytic hydrogenolysis of glycerol to propanediols: a review. *RSC Advances* 2015, 5 (91), 74611-74628.
24. Nakagawa, Y.; Tomishige, K., Heterogeneous catalysis of the glycerol hydrogenolysis. *Catal. Sci. Technol.* 2011, 1 (2), 179-190.
25. (a) Vasiliadou, E. S.; Eggenhuisen, T. M.; Munnik, P.; de Jongh, P. E.; de Jong, K. P.; Lemonidou, A. A., Synthesis and performance of highly dispersed Cu/SiO₂ catalysts for the hydrogenolysis of glycerol. *Applied Catalysis B: Environmental* 2014, 145, 108-119; (b) Sánchez, T.; Salagre, P.; Cesteros, Y.; Bueno-López, A., Use of delaminated hectorites as supports of copper catalysts for the hydrogenolysis of glycerol to 1,2-propanediol. *Chemical Engineering Journal* 2012, 179, 302-311; (c) Zhou, J.; Guo, L.; Guo, X.; Mao, J.; Zhang, S., Selective hydrogenolysis of glycerol to propanediols on supported Cu-containing bimetallic catalysts. *Green Chemistry* 2010, 12 (10), 1835-1843.
26. (a) Guo, X.; Li, Y.; Liu, Q.; Shen, W., Microwave-Assisted Polyol-Synthesis of CoNi Nanomaterials. *Chinese Journal of Catalysis* 2012, 33 (4-6), 645-650; (b) Yu, W.; Xu, J.; Ma, H.; Chen, C.; Zhao, J.; Miao, H.; Song, Q., A remarkable enhancement of catalytic activity for KBH₄ treating the carbothermal reduced Ni/AC catalyst in glycerol hydrogenolysis. *Catalysis Communications* 2010, 11 (5), 493-497; (c) Marinoiu, A.; Ionita, G.; Gáspár, C.-L.; Cobzaru, C.; Oprea, S., Glycerol hydrogenolysis to propylene glycol. *Reaction Kinetics and Catalysis Letters* 2009, 97 (2), 315-320; (d) van Ryneveld, E.; Mahomed, A. S.; van Heerden, P. S.; Green, M. J.; Friedrich, H. B., A catalytic route to lower alcohols from glycerol using Ni-supported catalysts. *Green Chemistry* 2011, 13 (7), 1819-1827.
27. (a) Guo, X.; Yin, A.; Guo, X.; Guo, X.; Dai, W.; Fan, K., Robust CoAl Alloy: Highly Active, Reusable and Green Catalyst in the Hydrogenolysis of Glycerol. *Chinese Journal of Chemistry* 2011, 29 (8), 1563-1566; (b) Guo, X.; Li, Y.; Song, W.; Shen, W., Glycerol Hydrogenolysis over Co Catalysts Derived from a Layered Double Hydroxide Precursor. *Catalysis Letters* 2011, 141 (10), 1458-1463.
28. (a) Yadav, G. D.; Chandan, P. A.; Tekale, D. P., Hydrogenolysis of Glycerol to 1,2-Propanediol over Nano-Fibrous Ag-OMS-2 Catalysts. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 2012, 51 (4), 1549-1562; (b) Zhou, J.; Zhang, J.; Guo, X.; Mao, J.; Zhang, S., Ag/Al₂O₃ for glycerol hydrogenolysis to 1,2-propanediol: activity, selectivity and deactivation. *Green Chemistry* 2012, 14 (1), 156-163.
29. (a) Checa, M.; Auneau, F.; Hidalgo-Carrillo, J.; Marinas, A.; Marinas, J. M.; Pinel, C.; Urbano, F. J., Catalytic transformation of glycerol on several metal systems supported on ZnO. *Catalysis Today* 2012, 196 (1), 91-100; (b) Gandarias, I.; Arias, P. L.; Requies, J.; Güemez, M. B.; Fierro, J. L. G., Hydrogenolysis of glycerol to propanediols over a Pt/ASA catalyst: The role of acid and metal sites on product selectivity and the

- reaction mechanism. *Applied Catalysis B: Environmental* 2010, 97 (1–2), 248-256; (c) Yuan, Z.; Wu, P.; Gao, J.; Lu, X.; Hou, Z.; Zheng, X., Pt/Solid-Base: A Predominant Catalyst for Glycerol Hydrogenolysis in a Base-Free Aqueous Solution. *Catalysis Letters* 2009, 130 (1), 261-265.
30. (a) Gallegos-Suarez, E.; Pérez-Cadenas, M.; Guerrero-Ruiz, A.; Rodriguez-Ramos, I.; Arcoya, A., Effect of the functional groups of carbon on the surface and catalytic properties of Ru/C catalysts for hydrogenolysis of glycerol. *Applied Surface Science* 2013, 287, 108-116; (b) Miyazawa, T.; Koso, S.; Kunimori, K.; Tomishige, K., Glycerol hydrogenolysis to 1,2-propanediol catalyzed by a heat-resistant ion-exchange resin combined with Ru/C. *Applied Catalysis A: General* 2007, 329, 30-35; (c) Jiang, T.; Zhou, Y.; Liang, S.; Liu, H.; Han, B., Hydrogenolysis of glycerol catalyzed by Ru-Cu bimetallic catalysts supported on clay with the aid of ionic liquids. *Green Chemistry* 2009, 11 (7), 1000-1006; (d) Liu, H.; Liang, S.; Jiang, T.; Han, B.; Zhou, Y., Hydrogenolysis of Glycerol to 1,2-Propanediol over Ru–Cu Bimetals Supported on Different Supports. *CLEAN – Soil, Air, Water* 2012, 40 (3), 318-324.
31. (a) Montassier, C.; Giraud, D.; Barbier, J.; Boitiaux, J. P., Polyol transformation by liquid phase heterogeneous catalysis over metals. *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1989, (2), 148-55; (b) Montassier, C.; Menezo, J. C.; Hoang, L. C.; Renaud, C.; Barbier, J., Aqueous polyol conversions on ruthenium and on sulfur-modified ruthenium. *J. Mol. Catal.* 1991, 70 (1), 99-110; (c) Montassier, C.; Menezo, J. C.; Moukolo, J.; Naja, J.; Hoang, L. C.; Barbier, J.; Boitiaux, J. P., Polyol conversions into furanic derivatives on bimetallic catalysts: copper-ruthenium, copper-platinum, and ruthenium-copper. *J. Mol. Catal.* 1991, 70 (1), 65-84.
32. (a) Lahr, D. G.; Shanks, B. H., Kinetic Analysis of the Hydrogenolysis of Lower Polyhydric Alcohols: Glycerol to Glycols. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 2003, 42 (22), 5467-5472; (b) Lahr, D. G.; Shanks, B. H., Effect of sulfur and temperature on ruthenium-catalyzed glycerol hydrogenolysis to glycols. *Journal of Catalysis* 2005, 232 (2), 386-394.
33. Maris, E. P.; Ketchie, W. C.; Murayama, M.; Davis, R. J., Glycerol hydrogenolysis on carbon-supported PtRu and AuRu bimetallic catalysts. *Journal of Catalysis* 2007, 251 (2), 281-294.
34. Dasari, M. A.; Kiatsimkul, P.-P.; Sutterlin, W. R.; Suppes, G. J., Low-pressure hydrogenolysis of glycerol to propylene glycol. *Applied Catalysis A: General* 2005, 281 (1–2), 225-231.
35. Kim, N. D.; Park, J. R.; Park, D. S.; Kwak, B. K.; Yi, J., Promoter effect of Pd in CuCr₂O₄ catalysts on the hydrogenolysis of glycerol to 1,2-propanediol. *Green Chemistry* 2012, 14 (9), 2638-2646.
36. Balaraju, M.; Rekha, V.; Sai Prasad, P. S.; Prasad, R. B. N.; Lingaiah, N., Selective Hydrogenolysis of Glycerol to 1, 2 Propanediol Over Cu–ZnO Catalysts. *Catalysis Letters* 2008, 126 (1), 119-124.
37. (a) Balaraju, M.; Jagadeeswaraiyah, K.; Prasad, P. S. S.; Lingaiah, N., Catalytic hydrogenolysis of biodiesel derived glycerol to 1,2-propanediol over Cu-MgO catalysts. *Catalysis Science & Technology* 2012, 2 (9), 1967-1976; (b) Yuan, Z.; Wang, J.; Wang, L.; Xie, W.; Chen, P.; Hou, Z.; Zheng, X., Biodiesel derived glycerol hydrogenolysis to 1,2-propanediol on Cu/MgO catalysts. *Bioresource Technology* 2010, 101 (18), 7088-7092.

38. Durán-Martín, D.; Ojeda, M.; Granados, M. L.; Fierro, J. L. G.; Mariscal, R., Stability and regeneration of Cu–ZrO₂ catalysts used in glycerol hydrogenolysis to 1,2-propanediol. *Catalysis Today* 2013, 210, 98-105.
39. (a) Mane, R. B.; Kondawar, S. E.; Niphadkar, P. S.; Joshi, P. N.; Patil, K. R.; Rode, C. V., Effect of preparation parameters of Cu catalysts on their physico-chemical properties and activities for glycerol hydrogenolysis. *Catalysis Today* 2012, 198 (1), 321-329; (b) Wolosiak-Hnat, A.; Milchert, E.; Grzmil, B., Influence of Parameters on Glycerol Hydrogenolysis over a Cu/Al₂O₃ Catalyst. *Chemical Engineering & Technology* 2013, 36 (3), 411-418.
40. Shinmi, Y.; Koso, S.; Kubota, T.; Nakagawa, Y.; Tomishige, K., Modification of Rh/SiO₂ catalyst for the hydrogenolysis of glycerol in water. *Applied Catalysis B: Environmental* 2010, 94 (3–4), 318-326.
41. Chia, M.; Pagán-Torres, Y. J.; Hibbitts, D.; Tan, Q.; Pham, H. N.; Datye, A. K.; Neurock, M.; Davis, R. J.; Dumesic, J. A., Selective Hydrogenolysis of Polyols and Cyclic Ethers over Bifunctional Surface Sites on Rhodium–Rhenium Catalysts. *Journal of the American Chemical Society* 2011, 133 (32), 12675-12689.
42. Tessie M. Che; Westfield, N. J. Production of propanediols. 4,642,394, 1987.
43. Drent, E.; ager, W. W. J. Hydrogenolysis of glycerol. 6,080,898, 2000.
44. Oliver Franke; StankoWiak, A. Process for preparing 1,2-propanediol by hydrogenolysis of glycerol. US 7,812,200 B2, 2010.
45. Ajay Kumar Dalai; Rajesh Vishnudev Sharma; Kumar, P. Process for hydrogenolysis of glycerol. WO2014134733 A1, 2014.
46. Sun, D.; Yamada, Y.; Sato, S.; Ueda, W., Glycerol hydrogenolysis into useful C₃ chemicals. *Applied Catalysis B: Environmental* 2016, 193, 75-92.

3. ประวัตินักวิจัยและคณะ พร้อมหน่วยงานสังกัด

3.1 หัวหน้าโครงการ

1. ชื่อ - นามสกุล (ภาษาไทย) นายปิยะสาร ประเสริฐธรรม ยศ ศาสตราจารย์ ดร.
ชื่อ - นามสกุล (ภาษาอังกฤษ) Mr. Piyasan Praserthdam
2. เลขหมายบัตรประจำตัวประชาชน 3101800378401
3. ตำแหน่งปัจจุบัน ศาสตราจารย์
4. หน่วยงานและสถานที่ติดต่อได้สะดวก ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย โทรศัพท์: 02-2186861 โทรศัพท์เคลื่อนที่ : 081-7725802 โทรสาร: 02-2186769 e-mail: Piyasan.p@chula.ac.th
5. ประวัติการศึกษาต้องระบุสถาบันการศึกษา สาขาวิชาและปีที่จบการศึกษา

คุณวุฒิ	สาขา	ปี	สถาบันและประเทศ
ปริญญาเอก*	เคมีอุตสาหกรรม	2522	Institute National Science Applied France (I.N.S.A.) ตูลูส, ฝรั่งเศส
ปริญญาโท	วิศวกรรมเคมี	2519	Polytechnic Institute of New York (P.I.N.Y.) นิวยอร์ก, สหรัฐอเมริกา
ปริญญาตรี	วิศวกรรมเคมี	2517	คณะวิศวกรรมศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

6. สาขาวิชาการที่มีความชำนาญพิเศษ (แตกต่างจากวุฒิการศึกษา) ระบุสาขาวิชาการ ศาสตราจารย์ที่เกี่ยวข้องกับตัวเร่งปฏิกิริยา
7. ประสบการณ์ที่เกี่ยวข้องกับการบริหารงานวิจัยทั้งภายในและภายนอกประเทศ (โดยระบุสถานภาพในการทำการวิจัยว่าเป็นผู้อำนวยการแผนงานวิจัย หัวหน้าโครงการวิจัย หรือ ผู้ร่วมวิจัยในแต่ละข้อเสนอการวิจัย)
 - งบของรัฐ (จุฬาฯ)
 - งบบริษัท (SCG)

- งบประมาณ The EU Commission ภายใต้โครงการ Seventh Framework Programme (มาเลเซีย)

8. งานวิจัย

- 8.1. การพัฒนาความรู้พื้นฐานด้านตัวเร่งปฏิกิริยา เพื่อใช้ในการออกแบบตัวเร่งปฏิกิริยา ที่ใช้ในอุตสาหกรรมปิโตรเคมี โดยโครงการวิจัยได้รับเงินสนับสนุนจากแหล่งทุน กองทุนรัชดาภิเษกสมโภช จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ระยะเวลาโครงการวิจัย 1 ปี เริ่มตั้งแต่ พฤศจิกายน 2558 – ตุลาคม 2559
- 8.2. วัสดุคอมพอสิตขนาดนาโนเมตร สำหรับการย่อยสลายมลพิษด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาโดยใช้แสงช่วย โดยโครงการวิจัยได้รับเงินสนับสนุนจาก The EU Commission ภายใต้โครงการ Seventh Framework Programme ระยะเวลาโครงการวิจัย 4 ปี เริ่มตั้งแต่ ธันวาคม 2555 - พฤศจิกายน 2558
- 8.3. การกำจัด H₂S ออกจากไบโอแก๊สโดยตัวเร่งปฏิกิริยาในเครื่องปฏิกรณ์ขนาดเล็กเพื่อใช้กับเครื่องยนต์สันดาปภายใน โดยโครงการวิจัยได้รับเงินสนับสนุนจากแหล่งทุน กองทุนรัชดาภิเษกสมโภช จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ระยะเวลาโครงการวิจัย 1 ปี เริ่มตั้งแต่ มิถุนายน 2559 – พฤษภาคม 2560
- 8.4. ชื่อโครงการวิจัย การประยุกต์ใช้แผ่นฟิล์ม นาโนไททาเนียม ในการบำบัดน้ำเสีย อากาศเสีย และฆ่าเชื้อโรค โดยโครงการวิจัยได้รับเงินสนับสนุนจากแหล่งทุน กองทุนรัชดาภิเษกสมโภช จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ระยะเวลาโครงการวิจัย 1 ปี เริ่มตั้งแต่ กันยายน 2559 – สิงหาคม 2560 สถานภาพในการทำวิจัย หัวหน้าโครงการ
- 8.5. ชื่อโครงการวิจัย การเปลี่ยนแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ให้เป็นแก๊สเชื้อเพลิงโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาไทเทเนียมที่เคลือบบนแผ่นฟิล์มพลาสติก โดยอาศัยแสงช่วย โดยโครงการวิจัยได้รับเงินสนับสนุนจากแหล่งทุน จากกองทุนวิจัยมหาวิทยาลัยธรรมศาสตร์ภายใต้โครงการเครือข่ายพันธมิตรมหาวิทยาลัยเพื่อการวิจัย ระยะเวลาโครงการวิจัย 1 ปี เริ่มตั้งแต่ กรกฎาคม 2560 – มิถุนายน 2561 สถานภาพในการทำวิจัย หัวหน้าโครงการ
- 8.6. ชื่อโครงการซึ่ทิศทางและสร้างนวัตกรรมเทคโนโลยีฐานด้านตัวเร่งปฏิกิริยาและวิศวกรรมปฏิกิริยาเคมี สำหรับอุตสาหกรรมไบโอดีเซล อุตสาหกรรมเอทานอล และอุตสาหกรรมที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเพื่อการ พัฒนาอุตสาหกรรมอย่างยั่งยืน (CAT-REAC Industrial Project) โดย

โครงการวิจัยได้รับเงินสนับสนุนจากแหล่งทุน สำนักงานสนับสนุนการวิจัย (สกว.) ระยะเวลาโครงการวิจัย 3 ปี เริ่มตั้งแต่ 2560-2563 สถานภาพในการทำวิจัย หัวหน้าโครงการ

8.7 ชื่อโครงการเทคโนโลยีตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับปิโตรเคมี โดยโครงการวิจัยได้รับเงินสนับสนุนจากแหล่งทุน บริษัทเอสซีจี เคมิคอลส์ จำกัด ระยะเวลาโครงการวิจัย เริ่มตั้งแต่ 6 ปี 2558-2563 สถานภาพในการทำวิจัย หัวหน้าโครงการ

8. สิทธิบัตร

1. สิทธิบัตรสหรัฐอเมริกา เลขที่ 5,849,662 December 15, 1998 เรื่อง “Catalyst comprising of element from group 1B and V111B activated by oxygen and/or oxygen containing compound”.
 2. ยื่นขอสิทธิบัตรประเทศไทย เรื่อง กรรมวิธีการฟื้นฟูสภาพแคตาไลติกคอนเวอร์เตอร์ที่ใช้งานแล้ว
9. ผลงานวิจัยที่ตีพิมพ์ในวารสารต่างประเทศ 367 บทความ

3.2 นักวิจัย

1. ชื่อ - นามสกุล (ภาษาไทย) น.ส. จัญจดา อุ๋นเรืองศรี ยศ อาจารย์ ดร.

ชื่อ - นามสกุล (ภาษาอังกฤษ) Ms. Junjuda Unruangsri

เลขหมายบัตรประจำตัวประชาชน 19099-00097-51-3

ตำแหน่งปัจจุบัน อาจารย์ ดร.

หน่วยงานและสถานที่อยู่ที่ติดต่อได้สะดวก ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

โทรศัพท์: 02-2187621 โทรศัพท์เคลื่อนที่ : 099-657-3339 โทรสาร: 02-2187598 e-

mail: junjuda.u@chula.ac.th

2. ประวัติการศึกษาต้องระบุสถาบันการศึกษา สาขาวิชาและปีที่จบการศึกษา

คุณวุฒิ	สาขา	ปี	สถาบันและประเทศ
ปริญญาเอก	อนินทรีย์เคมี	2010-2015	DPhil in Inorganic Chemistry, University of Oxford, UK.
ปริญญาตรีควบโท	เคมี	2006-2010	M. Chem. 1st Class Honours, University of Oxford, UK.

3. สาขาวิชาการที่มีความชำนาญพิเศษ (แตกต่างจากวุฒิการศึกษา) ระบุสาขาวิชาการ

1) การสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาจำพวก Organometallic

2) การสังเคราะห์พอลิเมอร์

4. ประสบการณ์ที่เกี่ยวข้องกับการบริหารงานวิจัยทั้งภายในและภายนอกประเทศ (โดยระบุสถานภาพในการทำการวิจัยว่าเป็นผู้อำนวยการแผนงานวิจัย หัวหน้าโครงการวิจัย หรือ ผู้ร่วมวิจัยในแต่ละข้อเสนอการวิจัย)

4.1 ผู้ร่วมโครงการวิจัย : ในโครงการวิจัยเรื่อง “Material Substitution” ภายใต้ความควบคุมดูแลของ Prof. Charlotte K. Williams มหาวิทยาลัย Imperial College London ประเทศสหราชอาณาจักร โดยโครงการวิจัยได้รับเงินสนับสนุนจากแหล่งทุน “Engineering and Physical Sciences Research Council - EPSRC ”

4.2 งานวิจัยที่ทำเสร็จแล้ว :

- 1) “Carbon dioxide capture and utilization: using dinuclear catalysts to prepare polycarbonates” N. Yi, J. Unruangsri, J. Shaw and C. K. Williams, *Faraday Discuss.*, **2015**, 183, 67-82.
 - 2) “Towards full bio-based coating materials: A comparative studies of Poly(cyclohexadiene) carbonate and Poly(limonene) carbonate” T. Stoesser, C. Li, J. Unruangsri, P. K. Saini, C. K. Williams and C. Koning, **manuscript in preparation.**
- 4.3 งานวิจัยที่กำลังทำ : ชื่อข้อเสนอการวิจัย แหล่งทุน และสถานภาพในการทำวิจัยว่า ได้ทำการวิจัยคล่องแล้วประมาณร้อยละเท่าใด
- 4.4 งานวิจัยที่กำลังทำ :
- 1) หัวหน้าโครงการวิจัย: โครงการวิจัยเรื่อง “การออกแบบและสังเคราะห์วัสดุโครงข่ายสารอินทรีย์สองมิติและการปรับเปลี่ยนหมู่ฟังก์ชันโดยกระบวนการทางเคมี (Design and Synthesis of 2D Covalent Organic Framework materials and their post-functionalization)” สนับสนุนโดยกองทุนรัชดาภิเษกสมโภชน์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ระยะเวลาโครงการวิจัย 2 ปี เริ่มตั้งแต่ สิงหาคม 2559 – สิงหาคม 2561
-

3.3 นักวิจัย

- ชื่อ - นามสกุล (ภาษาไทย) นายวิภาค อนุตรศักดิ์ ตำแหน่ง อาจารย์ ดร.

ชื่อ - นามสกุล (ภาษาอังกฤษ) Mr. Wipark Anutrasakda

เลขหมายบัตรประจำตัวประชาชน 3409700084800

หน่วยงานและสถานที่อยู่ที่ติดต่อได้สะดวก ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

โทรศัพท์: 02-2187570 โทรศัพท์เคลื่อนที่ : 094-3431088 โทรสาร: 02-2187598 e-mail:

wipark.a@chula.ac.th

- ประวัติการศึกษา

คุณวุฒิ	สาขา	ปี	สถาบันและประเทศ
ปริญญาเอก	เคมี	2013	Ph.D. (Chemistry), Washington University in St. Louis, USA
ปริญญาโท	เคมีและเคมีอนินทรีย์ประยุกต์	2008	M.Sc. (Applied Analytical and Inorganic Chemistry), Mahidol University, Thailand
ปริญญาตรี	เคมี	2005	B.Sc. (Chemistry), Mahidol University, Thailand

- สาขาวิชาการที่มีความชำนาญพิเศษ (แตกต่างจากวุฒิการศึกษา) ระบุสาขาวิชาการ การพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยาบนวัสดุรองรับ

- ประสบการณ์ที่เกี่ยวข้องกับการบริหารงานวิจัยทั้งภายในและภายนอกประเทศ (โดยระบุสถานภาพในการทำการวิจัยว่าเป็นผู้อำนวยการแผนงานวิจัย หัวหน้าโครงการวิจัย หรือ ผู้ร่วมวิจัยในแต่ละข้อเสนอการวิจัย)

4.1 หัวหน้าโครงการวิจัย : ชื่อโครงการวิจัย

4.2 งานวิจัยที่ทำเสร็จแล้ว : (ชื่อผลงานวิจัย ปีที่พิมพ์ การเผยแพร่ และแหล่งทุนย้อนหลังไม่เกิน 5 ปี)

4.3 งานวิจัยที่กำลังทำ : ชื่อข้อเสนอการวิจัย แหล่งทุน และสถานภาพในการทำวิจัยว่า ได้ทำการวิจัยลุล่วงแล้วประมาณร้อยละเท่าใด

- 4.3.1 โครงการวิจัยเรื่อง Development of Heterogeneous Catalysts for One-Step Conversion of Cellulose into Sorbitol แหล่งทุน: จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ทำการวิจัย
คู่ลงแล้วประมาณร้อยละ 40
- 4.3.2 โครงการวิจัยเรื่อง Selective Green Esterification of Glycerol Using Magnetically Separable Nanoporous Catalysts แหล่งทุน: สำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัย (สกว.)
ทำการวิจัยคู่ลงแล้วประมาณร้อยละ 20
- 4.4 งานวิจัยที่กำลังทำ : ชื่อโครงการวิจัย แหล่งทุน และสถานภาพในการทำวิจัย (ผู้บริหารโครงการ
หัวหน้าโครงการ และ/หรือผู้ร่วมวิจัย) ระบุเดือน และปีที่เริ่มต้นและสิ้นสุด
-

Effect of Calcination Temperature and Support Type of Pt/WO_x/boehmite Catalyst on 1,3-propanediol Production from Hydrogenolysis of Glycerol

P Uttraporn¹ and P Prasertdam^{1,a}

¹ Center of Excellence on Catalysis and Catalytic Reaction Engineering, Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, Chulalongkorn University, Phyathai Road, Patumwan, Bangkok, 10330, Thailand

^a Corresponding author: piyasan.p@chula.ac.th

Abstract. Hydrogenolysis of glycerol to 1,3-PDO was tested over different catalysts. To enhance 1,3-PDO selectivity, our work raised the calcination temperature from 800 °C to 900 °C that promoted Bronsted acidity, glycerol conversion and 1,3-PDO selectivity under the mild reaction condition (140 °C, 0.5 MPa). Glycerol conversion gradually raised from 32.8% to 36.6% and 1,3-PDO selectivity mildly increased from 18.2% to 21.2%. The loading of SiO₂ into Pt/WO_x/γ-Al₂O₃ had extremely favorable effects on 1,3-PDO selectivity because the amount of Bronsted acid sites increased significantly as confirmed by NH₃-IR.

1. Introduction

Nowadays, the industrial manufacturing has a policy to promote the production of biodiesel from natural products in order to reduce the import of petroleum, in which the price is unpredictable and the loss of currency could be huge. The renewable biodiesel is an alternative energy, where its impact and significance have drawn tremendous interest both industrially and academically. Biodiesel can be made from various renewable sources such as plant oil, animal fat, waste cooking oil, etc.

Normally, biodiesel is acquired from the tranesterification method of triglyceride (fat and oil) in which 90% of methyl ester (biodiesel) and 10% of glycerol are created. Likewise, glycerol can be produced from saponification process and hydrolysis reaction. It is in concern that huge amounts of glycerol are synthesized in biodiesel reaction. The tranesterification process generated biodiesel and glycerol at a volumetric ratio of 10:1, so for every 1 m³ of biodiesel, 0.1 of crude glycerol is obtained [1].

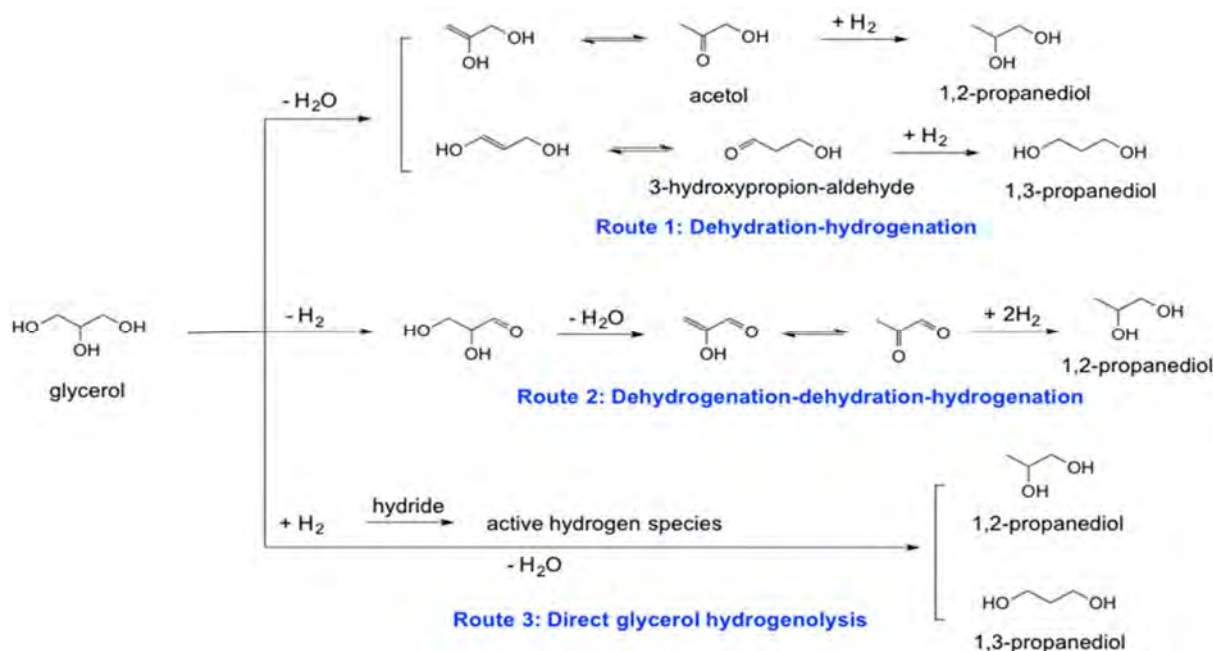
Glycerol is a valuable byproduct because it can be used in several applications for the industry. In the past, glycerol has more than two thousand different applications, especially in pharmaceuticals, personal care, foods and cosmetics. Glycerol is a nontoxic, edible, biodegradable feedstock. So, it will support significant environmental benefits to the new principles products. Glycerol is mainly used in the process of drugs, medicine and pharmaceuticals for the purpose of dissolving drug, giving the pills humidity and enhancement the viscosity of liquid drugs [2]. Glycerine or glycerol is an outstanding solvent of iodine, bromine, phenol, tannins, alkaloids, and mercury chloride [3]. Accordingly, all applications are not enough to manage amounts of surplus glycerol in global. Thus, the new valuable product is desired to get rid of an excess glycerol.

Essentially, new applications or new value-added products from glycerol must have been created by various pathways of chemical reaction. In the past, there were so many conversion processes of glycerol that have been reported including oxidation, dehydration, esterification, acetylation, reforming, hydrogenolysis, etherification, ammoxidation, acetalization and enzymatic reactions [4].

The entire products from alteration of glycerol, 1,3-propanediol and 1,2-propanediol are main products of hydrogenolysis reaction from glycerol because these two chemicals are essential substances in the process of synthesizing products or goods in the market. 1,2-propanediol is harmless chemical that can be synthesized and used as antifreeze deicing agents, pharmaceuticals, food, cosmetics, liquid detergents, flavorings and personal care products [5], since 1,3-propanediol can be used for various applications, especially as an intermediate to produce polymethylene terephthalate (PTT), polyether and polyurethane [6]. From the molecular structure, glycerol has one more –OH group than propanediol, so the hydrogenolysis reaction of glycerol to propanediol contains of the removal of one H₂O and the addition of one H₂ molecule. The mechanism of hydrogenolysis reaction of glycerol can be divided into 3 types: dehydration-hydrogenation, dehydrogenation-dehydration-hydrogenation and direct glycerol hydrogenolysis [7]. Exactly, the mechanism should be specific, however it depends on the properties of catalyst used in reaction, such as the different acid-base catalysts, which can lead to different reaction mechanisms including the stability of intermediate in the reaction [8].

According to the literature, the hydrogenolysis catalysts have been applied in the hydrogenolysis reaction. It is found that there are two main functions to the selected catalyst for the hydrogenolysis reaction. First, the acidity or basicity of catalyst used to eliminate an OH-group. Mostly, metal oxides or acidic or basic support are used to provide acid-base function. The other one is the oxidation-reduction of hydrogen in the hydrogenolysis reaction. By the way, a lot of metals are also used as catalyst. It can be divided into 2 groups: transition metals (Cu, Ni, Co, etc.) [9-11] or noble metal (Pt, Ir, Ru, etc.) [12, 13]. Noble metals have remarkable properties in the oxidation-reduction reaction of hydrogen in the hydrogenolysis process. Kurosaka et al. reported that hydrogenolysis of glycerol reaction over Pt/WO₃/ZrO₂ catalyst in DMI gave 28% selectivity to 1,3-propanediol at 86% conversion [14]. Zhu et al. using Pt-H₄SiW₁₂O₄₀/SiO₂ catalyst in aqueous phase at 200 °C, 6 MPa, showed 31.4% yield of 1,3-propanediol and 64.5% glycerol conversion [15]. Tao et al. carried out mesoporous WO₃ supported Pt catalyst afforded 18.0% conversion of glycerol and 39.2% selectivity for 1,3-propanediol [15]. In 2010-2012, Shinmi and Tomishige reported the use of Rh-ReO_x/SiO₂ and Ir-ReO_x/SiO₂ as catalysts for hydrogenolysis reaction of glycerol in water. The condition of reaction is 120 °C and 8 MPa. The result showed high yield of 1,3-propanediol. The mechanism of reaction is direct glycerol hydrogenolysis (route 3, scheme 1). Glycerol is adsorbed on surface of ReO_x cluster at the terminal or middle position to generate 2,3-dihydroxypropoxide and 1,3-dihydroxypropoxide, respectively. Next, hydrogen activated on Ir metal attacks on 2-position of 2,3-dihydroxypropoxide to form 3-hydroxypropoxide. The hydrolysis of 3-hydroxypropoxide produces 1,3-propanediol. If hydrogen attacks on 3-position of 1,3-dihydroxypropoxide, the product will be 1,2-propanediol [16-18]. Quin et al. reported Pt/WO₃/ZrO₂ catalyst at 130 °C and 4 MPa and showed a high yield of 1,3-propanediol (32%) [19]. Gong et al. obtained 15.3% glycerol conversion and 50.5% 1,3-propanediol selectivity over Pt/WO₃/TiO₂/SiO₂ catalyst. [20]. In 2014, Kaneda et al. reported using Pt/WO₃/“AlOOH” catalyst to obtain the highest 66% 1,3-propanediol because of the abundant of Al-OH groups in boehmite support [21].

From previous work, the hydrogenolysis reaction of glycerol was carried out at high pressure and temperature. So, our study was performed in mild condition and varied different supports by adding SiO₂ and different calcination temperatures of “AlOOH” (800 °C and 900 °C).



Scheme 1. The pathways of glycerol to propandiol by hydrogenolysis [22].

2. Experimental

2.1. Chemicals

1,3-propanediol (1,3-PDO), 1,2-propanediol (1,2-PDO) were purchased from Wako Pure Chemicals Co. Chloroplatinic acid (H_2PtCl_6), glycerol, ammonium (Meta) tungstate were purchased from Sigma-Aldrich, colloidal silica and boehmite (AlOOH) were obtained from the Taimei Chemicals Co. colloidal silica.

2.2. Catalyst preparation

Catalysts were prepared by wet-impregnation method. First, AMT 1.165 g was added to a 150 mL flask dissolved in 100 mL distilled water until AMT was completely dissolved and 10 g of boehmite was added to the solution and stirred at room temperature for 16 h. The catalyst product was separated by filtration and dried at 383 °C for 12 h. The solid catalyst was crushed into fine powder, following by calcination at 800 °C and 900 °C under a static air atmosphere for 3 h to get WO_x/AlOOH (White Powder).

2%Pt/ WO_x/AlOOH was obtained from H_2PtCl_6 0.216 mmol (0.103 g) dissolved in 50 mL distilled water in 100 mL flask and 2 g of boehmite-supported WO_x (WO_x/AlOOH) was added to this solution, following by stirring at room temperature for 16 h, and then evaporation to dryness at 110 °C. The catalyst having pale yellow solid was crushed into fine powder and calcined at 300 °C under a static air atmosphere for 3 h. to obtain 2%Pt/ WO_x/AlOOH .

Physical mixing between SiO_2 calcined at 550 °C (1 g) and "AlOOH" calcined at 900 °C (1g) to obtain $\text{SiO}_2\text{-}\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ support. Then, AMT (1.165g) solution was impregnated on $\text{SiO}_2\text{-}\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ and dried at 110 °C for 12 h, following by calcination at 500 °C for 8 h. After that $\text{WO}_x/\text{SiO}_2\text{-}\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ was impregnated with H_2PtCl_6 0.216 mmol (0.103 g) to obtain 2%Pt/ $\text{WO}_x/\text{SiO}_2\text{-}\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ catalyst.

2.3. Catalytic reaction procedure

The hydrogenolysis reaction was performed in a 100 mL stainless steel autoclave equipped with Teflon vessel. Typically, 10 mmol of glycerol was added to 30 mL distilled water and 1.5 g of catalyst was placed in vessel. The reactor was stirred at 800 rpm, purged three times with H₂ at 0.5 MPa, and then heated to 140 °C, pressurized to 0.5 MPa for 12 h. After that the reactor was cooled in an ice-water bath and the hydrogen gas was carefully released. The liquid product was analyzed by GC equipped with a flame ionization detector (FID) and a DB-WAX capillary column (30m x 0.32mm x 0.25um). Product analysis

The glycerol conversion and selectivity of product were calculated from the following equation:

$$\text{Conversion (\%)} = \frac{\text{Moles of introduced substrate} - \text{Moles of remained substrate}}{\text{Moles of introduced substrate}} \times 100 \quad (1)$$

$$\text{Selectivity (\%)} = \frac{\text{Moles of one product}}{\text{Moles of all product}} \times 100 \quad (2)$$

2.4. Catalyst characterization

The X-ray diffraction (XRD) patterns were analyzed by X-ray diffractometer) Bruker D8 Advance) using Cu K α irradiation at range between 10 ° and 90 ° with a step of 0.05s-1. The lattice parameter and d-spacing were calculated based on Bragg's law. Crystallite size was calculated by Scherrer equation.

Scanning electron microscope (SEM), the elemental distribution on a surface of the catalysts was investigated with SEM-EDX using Link Isis series 300 program SEM (JEOL model JSM-5800LV).

IR spectra of ammonia adsorption were recorded with Bruker Vertex-70 FT-IR spectrometer equipped with a Harrick Praying Mantis attachment for diffuse reflectance spectroscopy. About 20–25 mg of sample was placed in a Harrick cell. The sample was heated to 500 °C at a heating rate of 10 °C/min under N₂ gas. Holding the temperature for 1 h under H₂/N₂ gas. Then, the sample was heated to 550 °C at a heating rate of 10 °C/min under N₂ gas. The sample was cooled to 40 °C. After that the sample was saturated with 15% NH₃/He for 30 min. The physisorbed ammonia was desorbed in a nitrogen gas flow about 1 h. The spectra were collected using a MCT detector.

3. Results and discussion

3.1. Catalyst characterization

As seen in Figure 1, the X-ray diffraction (XRD) patterns did not show any peaks of WO_x species suggesting that tungsten was well dispersed over surface supports. The diffraction peaks of crystalline γ -alumina at $2\theta = 37.5^\circ, 45.4, 66.9^\circ$ [24] were observed. Pt/WO_x/AlOOH catalyst was not reduced in H₂, so the peaks at 2θ values of $46.6^\circ, 54.5^\circ$ and 80.3° were corresponding to PtO₂ [25].

Figure 2. Shows the SEM image of Pt/WO_x/AlOOH, catalyst that was highly crystalline. Pt and tungsten oxides have good dispersion on surface of support.

IR spectra of ammonia adsorption obtained after NH₃ adsorption are shown in Table 1. According to the literature [23], Bronsted and Lewis acid sites are simply identified and notable by examination of the 1100–1800 cm⁻¹ range. The band at 1454 cm⁻¹ is characteristic of symmetric deformation mode of the protonated NH₃ (NH₄⁺) coordinated to Brønsted acid. The band at 1260 cm⁻¹ is corresponding to the symmetric deformation mode of ammonia coordinated to Lewis acid sites. The total acidity is as follows; Pt/WO_x/ γ -Al₂O₃ > Pt/WO_x/SiO₂- γ -Al₂O₃ > Pt/WO_x/AlOOH.

As shown in table 1, the addition of SiO₂ improved Bronsted acidity and the increase in calcination temperature from 800 °C – 900 °C enhanced Bronsted acidity as shown in figure 3.

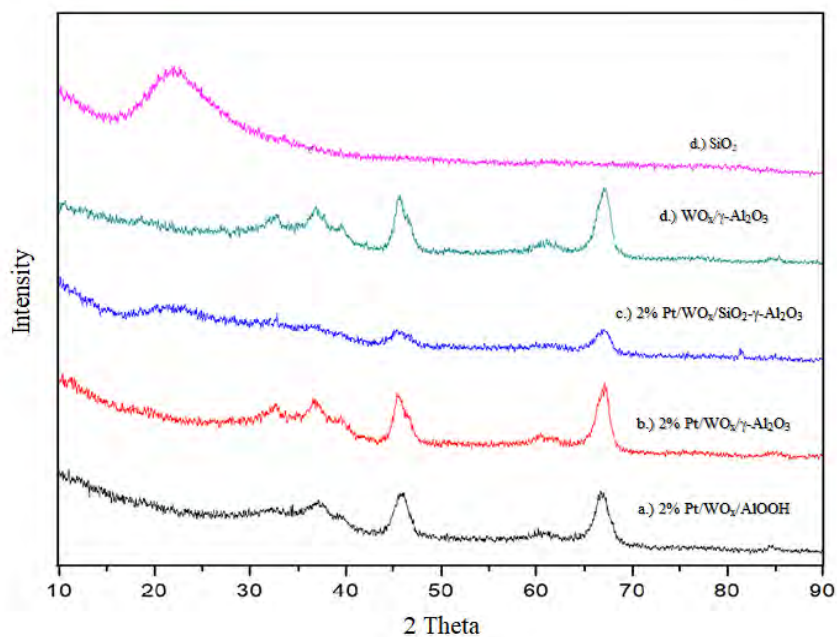


Figure 1. XRD patterns of a) fresh Pt/WO_x/AlOOH, b) Pt/WO_x/AlOOH used, c) WO_x/AlOOH, and d) WO_x/γ-Al₂O₃

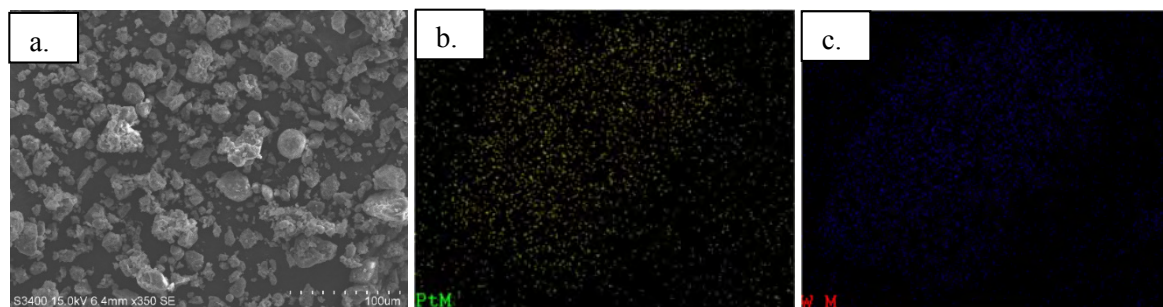


Figure 2. SEM image of a.) Fresh Pt/WO_x/AlOOH catalyst, b.) Pt distribution, and c.) W distribution, obtained from SEM-EDX.

Table 1. The amounts of Bronsted and Lewis acid sites over the catalysts determined from the in situ DRIFTS of adsorbed NH₃.

Catalyst	Lewis acid (a.u.)	Bronsted acid (a.u.)	B/L acidity	Total acidity (a.u.)
2%Pt/WO _x /AlOOH	5.3	11.9	2.3	17.2
2%Pt/WO _x /γ-Al ₂ O ₃	5.5	11.2	3.1	22.7
2%Pt/WO _x /SiO ₂ -γ-Al ₂ O ₃	1.6	19.0	12.1	20.6

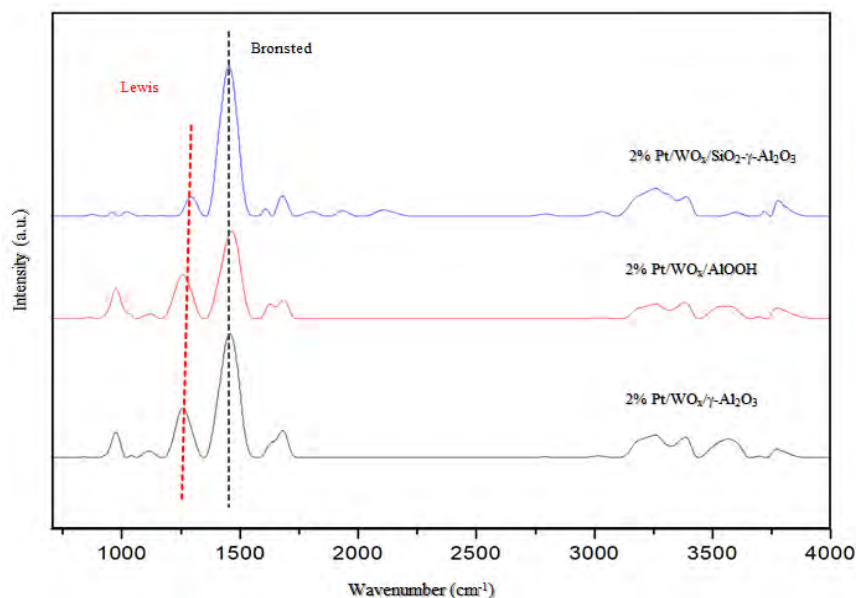


Figure 3. FTIR of adsorbed NH₃ on fresh 2%Pt/WO_x/AlOOH (calcined at 800 °C), fresh 2%Pt/WO_x/γ-Al₂O₃ (calcined at 900 °C) and 2%Pt/WO_x/SiO₂-Al₂O₃ catalysts.

3.2. Influence of H₂ pressure

Figure 4. Illustrates the effect of H₂ pressure on hydrogenolysis of glycerol over Pt/WO_x/AlOOH catalyst at 140 °C and 0.5 MPa, which is mildly condition. Glycerol conversion enhanced with increasing of H₂ pressure in range from 0.1-0.5 MPa, associated with the increase of 1,3-PDO selectivity. There is no significant change of 1,2-PDO. The optimal glycerol conversion and selectivity of 1,3-PDO were 32.8% and 18.2% , respectively. In summary, the increase of 1,3-PDO may be due to enhanced hydrogenation rate and raise in the stimulate hydrogen species formed on Pt/WO_x/AlOOH catalyst.[15, 22]

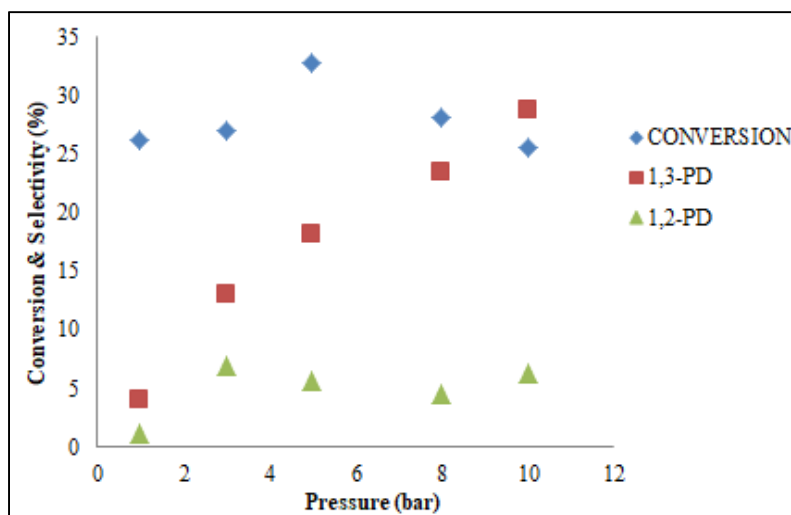


Figure 4. Influence of initial hydrogen pressure on the hydrogenolysis of glycerol over the Pt/WO_x/AlOOH catalyst.

3.3. Influence of support to catalytic activity

Figure 5. shows the experimental result of hydrogenolysis of glycerol over different catalysts. It was found that Pt/WO_x/SiO₂-γ-Al₂O₃ catalyst gave a remarkable 1,3-PDO selectivity (31.2% at 140° C, 0.5 MPa). According to result of NH₃-IR, Pt/WO_x/SiO₂-γ-Al₂O₃ exhibited the highest Bronsted acid site leading to improved 1,3-PDO selectivity and silica has a strong affinity for glycerol, which was found in the etherification and esterification of glycerol reaction.[15, 20, 26, 27]. The different calcination temperatures affected to increased glycerol conversion and 1,3-PDO selectivity because total acidity and Bronsted acid site increased after calcined at 900 °C (34.6% glycerol conversion, 21.6% 1,3-selectivity). Bronsted acid site plays key role in dehydration of glycerol transfer to 3-HPA as an intermediate chemical in reaction. The hydrogenation of the intermediate on metal sites produces 1,3-PDO.[28]

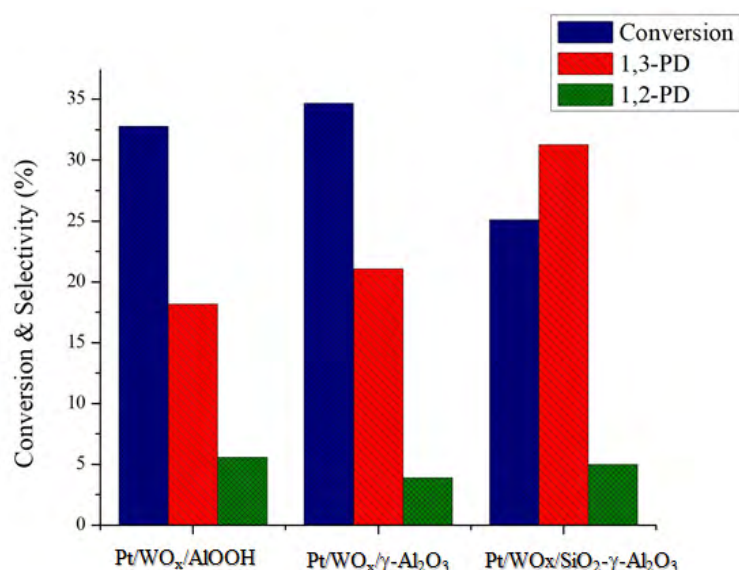


Figure 5. Glycerol conversion and product selectivity obtained from hydrogenolysis of glycerol over different catalysts.

4. Conclusions

Our study has shown that the mild condition to carry out hydrogenolysis of glycerol reaction was selective to form 1,3-PDO depending on Bronsted acid site leading to high 1,3-PDO selectivity. The SiO₂ addition as support notably increased Bronsted acidity and H₂ pressure also influenced on the formation of 1,3-PDO.

5. References

1. Knothe G, Gerpen, J. V. and Krahl, J.,. The biodiesel handbook 2nd ed Champaign2005.
2. Singhabhandhu A, Tezuka T. A perspective on incorporation of glycerin purification process in biodiesel plants using waste cooking oil as feedstock. *Energy*. 2010;**35**(6):2493-504.
3. Wen Z. Application of glycerin. 2012 [Available from: http://www.biodiesel-ua.com/en/bd_glycerin.php].
4. Bagheri S, Julkapli NM, Yehye WA. Catalytic conversion of biodiesel derived raw glycerol to value added products. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2015;**41**:113-27.
5. Dieuzeide ML, de Urtiaga R, Jobbagy M, Amadeo N. Vapor phase hydrogenolysis of glycerol to 1,2-propanediol at atmospheric pressure over copper catalysts supported on mesoporous alumina. *Catalysis Today*. 2017;**296**:19-25.

6. Zhou C-H, Beltramini JN, Fan Y-X, Lu GQ. Chemoselective catalytic conversion of glycerol as a biorenewable source to valuable commodity chemicals. *Chemical Society Reviews*. 2008;**37**(3):527-49.
7. Wang Y, Zhou J, Guo X. Catalytic hydrogenolysis of glycerol to propanediols: a review. *RSC Advances*. 2015;**5**(91):74611-28.
8. ten Dam J, Hanefeld U. Renewable Chemicals: Dehydroxylation of Glycerol and Polyols. *ChemSusChem*. 2011;**4**(8):1017-34.
9. Marinoiu A, Ionita G, Gáspár C-L, Cobzaru C, Oprea S. Glycerol hydrogenolysis to propylene glycol. *Reaction Kinetics and Catalysis Letters*. 2009;**97**(2):315-20.
10. Guo X, Li Y, Song W, Shen W. Glycerol Hydrogenolysis over Co Catalysts Derived from a Layered Double Hydroxide Precursor. *Catalysis Letters*. 2011;**141**(10):1458.
11. Vasiliadou ES, Eggenhuisen TM, Munnik P, de Jongh PE, de Jong KP, Lemonidou AA. Synthesis and performance of highly dispersed Cu/SiO₂ catalysts for the hydrogenolysis of glycerol. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2014;**145**:108-19.
12. Checa M, Auneau F, Hidalgo-Carrillo J, Marinas A, Marinas JM, Pinel C, et al. Catalytic transformation of glycerol on several metal systems supported on ZnO. *Catalysis Today*. 2012;**196**(1):91-100.
13. Gallegos-Suarez E, Pérez-Cadenas M, Guerrero-Ruiz A, Rodriguez-Ramos I, Arcoya A. Effect of the functional groups of carbon on the surface and catalytic properties of Ru/C catalysts for hydrogenolysis of glycerol. *Applied Surface Science*. 2013;**287**:108-16.
14. Kurosaka T, Maruyama H, Naribayashi I, Sasaki Y. Production of 1,3-propanediol by hydrogenolysis of glycerol catalyzed by Pt/WO₃/ZrO₂. *Catalysis Communications*. 2008;**9**(6):1360-3.
15. Zhu S, Zhu Y, Hao S, Chen L, Zhang B, Li Y. Aqueous-Phase Hydrogenolysis of Glycerol to 1,3-propanediol Over Pt-H₄SiW₁₂O₄₀/SiO₂. *Catalysis Letters*. 2012;**142**(2):267-74.
16. Nakagawa Y, Shinmi Y, Koso S, Tomishige K. Direct hydrogenolysis of glycerol into 1,3-propanediol over rhenium-modified iridium catalyst. *Journal of Catalysis*. 2010;**272**(2):191-4.
17. Shinmi Y, Koso S, Kubota T, Nakagawa Y, Tomishige K. Modification of Rh/SiO₂ catalyst for the hydrogenolysis of glycerol in water. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2010;**94**(3):318-26.
18. Amada Y, Shinmi Y, Koso S, Kubota T, Nakagawa Y, Tomishige K. Reaction mechanism of the glycerol hydrogenolysis to 1,3-propanediol over Ir-ReOx/SiO₂ catalyst. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2011;**105**(1):117-27.
19. Qin L-Z, Song M-J, Chen C-L. Aqueous-phase deoxygenation of glycerol to 1,3-propanediol over Pt/WO₃/ZrO₂ catalysts in a fixed-bed reactor. *Green Chemistry*. 2010;**12**(8):1466-72.
20. Gong L, Lu Y, Ding Y, Lin R, Li J, Dong W, et al. Selective hydrogenolysis of glycerol to 1,3-propanediol over a Pt/WO₃/TiO₂/SiO₂ catalyst in aqueous media. *Applied Catalysis A: General*. 2010;**390**(1):119-26.
21. Arundhathi R, Mizugaki T, Mitsudome T, Jitsukawa K, Kaneda K. Highly Selective Hydrogenolysis of Glycerol to 1,3-Propanediol over a Boehmite-Supported Platinum/Tungsten Catalyst. *ChemSusChem*. 2013;**6**(8):1345-7.
22. Nakagawa Y, Tamura M, Tomishige K. Catalytic materials for the hydrogenolysis of glycerol to 1,3-propanediol. *Journal of Materials Chemistry A*. 2014;**2**(19):6688-702.
23. Wu X, Zhang L, Weng D, Liu S, Si Z, Fan J. Total oxidation of propane on Pt/WO_x/Al₂O₃ catalysts by formation of metastable Ptdelta+ species interacted with WO_x clusters. *Journal of hazardous materials*. 2012;**225-226**:146-54.
24. García-Fernández S, Gandarias I, Requies J, Güemez MB, Bennici S, Auroux A, et al. New approaches to the Pt/WO_x/Al₂O₃ catalytic system behavior for the selective glycerol hydrogenolysis to 1,3-propanediol. *Journal of Catalysis*. 2015;**323**:65-75.
25. Shrotri A, Tanksale A, Beltramini JN, Gurav H, Chilukuri SV. Conversion of cellulose to polyols over promoted nickel catalysts. *Catalysis Science & Technology*. 2012;**2**(9):1852-8.

26. Gu Y, Azzouzi A, Pouilloux Y, Jérôme F, Barrault J. Heterogeneously catalyzed etherification of glycerol: new pathways for transformation of glycerol to more valuable chemicals. *Green Chemistry*. 2008;**10**(2):164-7.
27. Karam A, Gu Y, Jérôme F, Douliez J-P, Barrault J. Significant enhancement on selectivity in silica supported sulfonic acids catalyzed reactions. *Chemical Communications*. 2007(22):2222-4.
28. Zhu S, Qiu Y, Zhu Y, Hao S, Zheng H, Li Y. Hydrogenolysis of glycerol to 1,3-propanediol over bifunctional catalysts containing Pt and heteropolyacids. *Catalysis Today*. 2013;**212**:120-6.

Acknowledgment

This research is funded by Chulalongkorn University ; Government Budget .and authors appreciatively thank NRCT-JSPS Joint Research Program (JFY 2018) for the Instrument support.