

ไฮโดรไดออกซิเจนในชั้นของน้ำมันปาล์มเป็นเชื้อเพลิงชีวภาพไฮโดรคาร์บอนบนตัวเร่งปฏิกิริยา Ni-Mo
แบบไม่มีตัวรองรับ



วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต
สาขาวิชาเคมีเทคนิค ภาควิชาเคมีเทคนิค
คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
ปีการศึกษา 2561
ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

HYDRODEOXYGENATION OF PALM OIL TO HYDROCARBON BIOFUEL OVER
UNSUPPORTED Ni-Mo CATALYSTS



A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements
for the Degree of Master of Science in Chemical Technology
Department of Chemical Technology
Faculty of Science
Chulalongkorn University
Academic Year 2018
Copyright of Chulalongkorn University

หัวข้อวิทยานิพนธ์	ไฮโดรดีออกซิเจนชั้นของน้ำมันปาล์มเป็นเชื้อเพลิงชีวภาพ ไฮโดรคาร์บอนบนตัวเร่งปฏิกิริยา Ni-Mo แบบไม่มีตัว รองรับ
โดย	น.ส.ทิฆัมพร บุริมสิทธิกุล
สาขาวิชา	เคมีเทคนิค
อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก	รองศาสตราจารย์ ดร.ชวลิต งามจรัสศรีวิชัย
อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม	ศาสตราจารย์ ดร.ภัทรพรรณ ประศาสน์สารกิจ

คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย อนุมัติให้รับวิทยานิพนธ์ฉบับนี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต

..... คณบดีคณะวิทยาศาสตร์
(ศาสตราจารย์ ดร.พลกฤษณ์ แสงวณิช)

คณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์

..... ประธานกรรมการ
(รองศาสตราจารย์ ดร.ประเสริฐ เรียบร้อยเจริญ)

..... อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก
(รองศาสตราจารย์ ดร.ชวลิต งามจรัสศรีวิชัย)

..... อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม
(ศาสตราจารย์ ดร.ภัทรพรรณ ประศาสน์สารกิจ)

..... กรรมการ
(ศาสตราจารย์ ดร.พรพจน์ เปี่ยมสมบูรณ์)

..... กรรมการภายนอกมหาวิทยาลัย
(ดร.บุญญาวัฒน์ อยู่สุข)

ทิฆัมพร บุริมสิทธิกุล : ไฮโดรดีออกซิเจเนชันของน้ำมันปาล์มเป็นเชื้อเพลิงชีวภาพ

ไฮโดรคาร์บอนบนตัวเร่งปฏิกิริยา Ni-Mo แบบไม่มีตัวรองรับ. (

HYDRODEOXYGENATION OF PALM OIL TO HYDROCARBON BIOFUEL OVER UNSUPPORTED Ni-Mo CATALYSTS) อ.ที่ปรึกษาหลัก : รศ. ดร.ชวลิต งามจรัสศรี

วิชัย, อ.ที่ปรึกษาร่วม : ศ. ดร.ภัทรพรณ ประศาสน์สารกิจ

งานวิจัยนี้มุ่งเน้นการผลิตน้ำมันดีเซลชีวภาพสังเคราะห์ (bio-hydrogenated diesel, BHD) ซึ่งเป็นน้ำมันดีเซลที่เป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อมที่กำลังได้รับความสนใจเป็นเชื้อเพลิงหมุนเวียนสำหรับเครื่องยนต์ดีเซล BHD เป็นน้ำมันไบโอดีเซลรุ่นที่ 2 ที่สามารถผลิตจากการนำน้ำมันพืชทำปฏิกิริยาไฮโดรทรีทเมนต์ ในงานวิจัยนี้ศึกษาปฏิกิริยาไฮโดรดีออกซิเจเนชัน (hydrodeoxygenation, HDO) ของน้ำมันปาล์มบนตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลโมลิบดีนัมซัลไฟด์ (NiMoS_2) แบบไม่มีตัวรองรับที่มีอัตราส่วนอะตอมของ $\text{Ni}/(\text{Ni}+\text{Mo})$ ที่ 0.2 ที่เตรียมด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มัล ศึกษาผลของตัวแปรดำเนินการ เช่น เวลา อุณหภูมิ และความเข้มข้นของสารตั้งต้นที่มีต่อการเปลี่ยนแปลงของน้ำมันปาล์มและการกระจายผลิตภัณฑ์ พบว่า การเพิ่มเวลาและอุณหภูมิส่งผลให้ปฏิกิริยาดำเนินผ่านเส้นทางดีคาร์บอกซิเลชันและดีคาร์บอนิเลชัน ภายใต้ภาวะที่เหมาะสม (อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส เวลา 3 ชั่วโมง และความดันไฮโดรเจนเริ่มต้น 30 บาร์) ผลได้ของผลิตภัณฑ์นอร์มัลแอลเคน $\text{C}_{15}\text{-C}_{18}$ โดยมีร้อยละผลได้ร้อยละ 81.4 โดยมวล โดยมีร้อยละการเลือกเกิดของ $\text{C}_{15}\text{-C}_{18}$ คือ ร้อยละ 23.6, 18.0, 32.0 และ 25.6 โดยมวลตามลำดับ จากการวิเคราะห์ด้วยแก๊สโครมาโทกราฟีแมสสเปกโตรสโกปี พบผลิตภัณฑ์ข้างเคียงคือ แอลคีน แอลกอฮอล์ และเอสเทอร์ จากการวิเคราะห์ลักษณะสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิคต่างๆ พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยามีลักษณะเป็นชั้น มีจำนวนขอบและมุมที่มาก และมุมของนิกเกิลที่ยื่นออกมา ส่งผลให้เกิดการเร่งปฏิกิริยาที่ดี นอกจากนั้นตัวเร่งปฏิกิริยาสามารถนำกลับมาใช้ซ้ำในไฮโดรดีออกซิเจเนชันของน้ำมันปาล์มได้อย่างน้อย 4 รอบ โดยยังมีสมรรถนะที่ดี

สาขาวิชา เคมีเทคนิค

ปีการศึกษา 2561

ลายมือชื่อนิสิต

ลายมือชื่อ อ.ที่ปรึกษาหลัก

ลายมือชื่อ อ.ที่ปรึกษาร่วม

6071941923 : MAJOR CHEMICAL TECHNOLOGY

KEYWORD: Bio-hydrogenated diesel, Hydrodeoxygenation, Palm oil, n-Alkane,
Sulfide catalyst

Thikhamporn Burimsitthigul : HYDRODEOXYGENATION OF PALM OIL TO
HYDROCARBON BIOFUEL OVER UNSUPPORTED Ni-Mo CATALYSTS. Advisor:
Assoc. Prof. Chawalit Ngamcharussrivichai Co-advisor: Prof. PATTARAPAN
PRASASSARAKICH

The research focused on production of bio-hydrogenated diesel (BHD) as green diesel becoming more attractive for utilization as a renewable energy fuel source for diesel engines. BHD as 2nd generation biodiesel can be produced from hydrotreatment of vegetable oils. The present work investigated the hydrodeoxygenation (HDO) of palm oil catalyzed by unsupported Ni-Mo sulfide (Ni/Ni+Mo atomic ratio of 0.2) prepared by hydrothermal method. The effects of operating parameters, such as time, temperature and oil concentration, on the oil conversion and products distribution were evaluated. The long time and higher temperature promoted the reaction via decarboxylation and decarbonylation pathways. Under the appropriate conditions (temperature of 300 °C, time of 3 h, initial H₂ pressure of 30 bar), the yield of C₁₅ - C₁₈ was 81.4 wt%, while the selectivity of n-C₁₅, n-C₁₆, n-C₁₇ and n-C₁₈ was 23.6, 18.0, 32.0 and 25.6%, respectively. From gas chromatography-mass spectrometry (GC/MS) analysis, the by-products such as n-alkenes, alcohols and esters, were found. From catalyst characterization, the catalyst had the sandwich structure consisting of weakly coupled layers, the rim sites and Ni edge which catalyzed the reaction efficiently. The catalyst can be reused for at least 4 cycles of palm oil HDO with retention of good performance.

Field of Study: Chemical Technology

Student's Signature

Academic Year: 2018

Advisor's Signature

Co-advisor's Signature

กิตติกรรมประกาศ

ขอกราบขอบพระคุณ รองศาสตราจารย์ ดร.ชวลิต งามจรัสศรีวิชัย และ ศาสตราจารย์ ดร.ภัทรพรรณ ประศาสน์สารกิจ ที่ได้ให้คำปรึกษา แนะนำการทำวิจัย ตลอดจนให้ความเห็นเพื่อปรับปรุงแก้ไขการทำวิจัยให้มีความสมบูรณ์สำเร็จลุล่วงไปด้วยดี ยิ่ง รวมทั้งคณาจารย์ทุกท่านในภาควิชาเคมีเทคนิคที่ได้ให้คำแนะนำ

งานวิจัยเรื่อง “ไฮโดรต็อกซิกอินซันของน้ำมันปาล์มเป็นเชื้อเพลิงชีวภาพไฮโดรคาร์บอนบนตัวเร่งปฏิกิริยา Ni-Mo แบบไม่มีตัวรองรับ” สำเร็จลุล่วงได้ด้วยดีโดยได้รับการสนับสนุนอุปกรณ์และเงินทุนจากภาควิชาเคมีเทคนิค คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ศูนย์ความเป็นเลิศด้านเทคโนโลยีและวัสดุ (Center of Excellence on Petrochemical and Materials Technology: PETROMAT) และศูนย์เทคโนโลยีและวัสดุแห่งชาติ (National Metal and Materials Technology Center: MTEC) นอกจากนี้ขอขอบคุณพี่ๆที่ศูนย์เทคโนโลยีและวัสดุแห่งชาติที่ได้ให้ความช่วยเหลือในการใช้เครื่องมือ รวมถึงคำแนะนำและข้อคิดดีๆที่เป็นประโยชน์ในการทำงาน

ขอขอบพระคุณ รองศาสตราจารย์ ดร.ประเสริฐ เรียบร้อยเจริญ ประธานกรรมการสอบวิทยานิพนธ์ ศาสตราจารย์ ดร.พรพจน์ เปี่ยมสมบูรณ์ กรรมการสอบวิทยานิพนธ์ และ ดร.บุญญาวัฒน์ อยู่สุข กรรมการภายนอกมหาวิทยาลัย ที่ให้คำแนะนำ ข้อเสนอแนะและความคิดเห็นที่เป็นประโยชน์ต่อการทำวิทยานิพนธ์ให้สมบูรณ์

ขอขอบคุณบุคลากรในภาควิชาเคมีเทคนิคทุกท่านที่ได้กรุณาอำนวยความสะดวกในการใช้ห้องปฏิบัติการ และช่วยเหลือในการใช้เครื่องมือวิเคราะห์ต่างๆ พร้อมทั้งให้คำปรึกษาและข้อคิดเห็นในการทำวิทยานิพนธ์ให้สำเร็จลุล่วงไปด้วยดี

สุดท้ายนี้กราบขอบพระคุณบิดา มารดา รวมถึงผู้มีพระคุณทุกท่านที่อยู่เบื้องหลังที่ได้ให้กำลังใจ ให้คำปรึกษา คำแนะนำ และการสนับสนุนด้านต่างๆ เสมอมาจนสำเร็จการศึกษา

ทิฆัมพร บุริมสิทธิกุล

สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย.....	ค
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ.....	ง
กิตติกรรมประกาศ.....	จ
สารบัญ.....	ฉ
สารบัญตาราง.....	ฅ
สารบัญรูปภาพ.....	ญ
บทที่ 1	1
1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา	1
1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย.....	1
1.3 ขอบเขตของการวิจัย.....	2
1.4 ขั้นตอนการดำเนินงานวิจัย	2
1.5 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับจากงานวิจัย	3
บทที่ 2	4
2.1 ชีวมวล	4
2.2 การแปรรูปชีวมวล	5
2.3 น้ำมันพืช	7
2.4 ปาล์มน้ำมันและน้ำมันปาล์ม	9
2.5 กระบวนการไฮโดรทรีตติ้ง (Hydrotreating)	16
2.6 ปฏิกริยาไฮโดรทรีตติ้งของน้ำมันพืช	17
2.7 ตัวเร่งปฏิกิริยาในกระบวนการไฮโดรทรีตติ้ง.....	19
2.8 ตัวเร่งปฏิกิริยาโมลิบดีนัมซัลไฟด์.....	20

2.9 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	26
บทที่ 3	32
3.1 เครื่องมือและอุปกรณ์ที่ใช้ในการวิจัย	32
3.2 สารตั้งต้นและสารเคมี.....	33
3.3 ขั้นตอนการดำเนินการวิจัย	34
บทที่ 4	41
4.1 ผลของอุณหภูมิต่อไฮโดรต็อกซิเจนชั้น	42
4.2 ผลของเวลาต่อไฮโดรต็อกซิเจนชั้น	44
4.3 ผลของความเข้มข้นของสารตั้งต้นต่อไฮโดรต็อกซิเจนชั้น	46
4.4 การวิเคราะห์องค์ประกอบผลิตภัณฑ์ของเหลว	49
4.5 การใช้ซ้ำของตัวเร่งปฏิกิริยา.....	52
4.6 การเปรียบเทียบตัวเร่งปฏิกิริยา.....	55
4.7 การวิเคราะห์ลักษณะเฉพาะของตัวเร่งปฏิกิริยา	57
บทที่ 5	68
5.1 สรุปผลการทดลอง	68
5.2 ข้อเสนอแนะ	70
ภาคผนวก.....	71
ภาคผนวก ก	72
ภาคผนวก ข	75
ภาคผนวก ค	84
บรรณานุกรม.....	93
ประวัติผู้เขียน.....	100

สารบัญตาราง

ตาราง	หน้า
ตารางที่ 2.1 เปรียบเทียบปริมาณ (เปอร์เซ็นต์) ของกรดไขมันในน้ำมันชนิดต่างๆ	7
ตารางที่ 2.2 องค์ประกอบของกรดไขมันในน้ำมันพืชชนิดต่างๆ	9
ตารางที่ 2.3 ข้อมูลผลผลิตของปาล์มน้ำมันปี 2560	10
ตารางที่ 2.4 เปรียบเทียบจุดเด่นและจุดด้อยของกระบวนการกลั่นน้ำมันปาล์มทั้ง 2 วิธี	15
ตารางที่ 2.5 สรุปงานวิจัยผลของตัวเร่งปฏิกิริยาและภาวะการทดลอง	29
ตารางที่ 4.1 ผลของอุณหภูมิต่อไฮโดรตีด็อกซิเจนชั้นของน้ำมันปาล์ม	43
ตารางที่ 4.2 ผลของเวลาต่อไฮโดรตีด็อกซิเจนชั้นของน้ำมันปาล์ม	45
ตารางที่ 4.3 ผลของความเข้มข้นของสารตั้งต้นต่อไฮโดรตีด็อกซิเจนชั้นของน้ำมันปาล์ม	47
ตารางที่ 4.4 องค์ประกอบของผลิตภัณฑ์น้ำมันจากไฮโดรตีด็อกซิเจนชั้นของน้ำมันปาล์ม ด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา 0.2-NiMoS ₂	51
ตารางที่ 4.5 การใช้ซ้ำของตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับไฮโดรตีด็อกซิเจนชั้นของน้ำมันปาล์ม	53
ตารางที่ 4.6 การเปรียบเทียบตัวเร่งปฏิกิริยาแบบต่างๆ	56
ตารางที่ 4.7 เปรียบเทียบคุณสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดต่างๆ	58
ตารางที่ 4.8 สมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยาแบบต่างๆ	63

สารบัญรูปภาพ

ภาพประกอบ	หน้า
รูปที่ 2.1 วัฏจักรการหมุนเวียนของชีวมวล	4
รูปที่ 2.2 ทางเลือกต่างๆในการแปรรูปพลังงานจากชีวมวล	5
รูปที่ 2.3 ปฏิกริยาทรานเอสเทอร์ฟิเคชันของไตรกลีเซอไรด์	6
รูปที่ 2.4 ต้นปาล์มและผลปาล์ม	9
รูปที่ 2.5 แผนภาพกระบวนการกลั่นน้ำมันปาล์มโดยวิธีทางกายภาพและทางเคมี	13
รูปที่ 2.6 แผนผังกระบวนการไฮโดรทรีตติงของน้ำมันพืชภายใต้ตัวเร่งปฏิกิริยา	19
รูปที่ 2.7 ตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับปฏิกิริยาไฮโดรดีออกซิเจเนชัน	20
รูปที่ 2.8 โครงสร้างของ MoS_2 แบบแซนวิชระหว่าง S-Mo-S และช่องว่างระหว่างชั้น	21
รูปที่ 2.9 แบบจำลองของโมเลกุลแสดงตำแหน่งว่างของซัลเฟอร์ใน Stack ของโมลิบดีนัมซัลไฟด์และ การดูดซับเบนโซโทไอฟีน	21
รูปที่ 2.10 แบบจำลองโครงสร้าง Rim-Edge-Model ของอนุภาคโมลิบดีนัมซัลไฟด์	22
รูปที่ 2.11 แผนภาพแสดงแบบจำลองชั้นเดี่ยว	23
รูปที่ 2.12 แผนภาพแบบจำลองแบบสอดแทรก	24
รูปที่ 3.1 เครื่องปฏิกรณ์ PARR Reactor Model 4848	32
รูปที่ 4.1 กลไกการเกิดไฮโดรดีออกซิเจเนชันของไตรกลีเซอไรด์	41
รูปที่ 4.2 ผลของอุณหภูมิ	44
รูปที่ 4.3 ผลของเวลา	46
รูปที่ 4.4 ผลของความเข้มข้น	48
รูปที่ 4.5 โครมาโตแกรมของผลิตภัณฑ์ของเหลวด้วยเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟแบบ แมสสเปกโตรสโกปี	49
รูปที่ 4.6 กลไกการเกิดปฏิกิริยาไฮโดรดีออกซิเจเนชันอย่างละเอียด	50
รูปที่ 4.7 การใช้ซ้ำของตัวเร่งปฏิกิริยา	54

รูปที่ 4.8 ผลของตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{MoS}_2\text{-A}$, 0.2-NiMoS_2 และ $\text{MoS}_2\text{-C}$ 57

รูปที่ 4.9 รูปแบบ XRD ของตัวเร่งปฏิกิริยาโมลิบดีนัมซัลไฟด์และนิกเกิลโมลิบดีนัมซัลไฟด์..... 59

รูปที่ 4.10 ไอโซเทอร์มการดูดซับและการคายของไนโตรเจนของ
ก) $\text{MoS}_2\text{-C}$ และ ข) $\text{MoS}_2\text{-A}$ 61

รูปที่ 4.11 ไอโซเทอร์มการดูดซับและการคายของไนโตรเจนของ
ก) Fresh- NiMoS_2 และ ข) Spent- NiMoS_2 62

รูปที่ 4.12 ภาพจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน
ก) $\text{MoS}_2\text{-A}$ ข) Fresh 0.2-NiMoS_2 ค) Spent 0.2-NiMoS_2 64

รูปที่ 4.13 ความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณการคายแอมโมเนียต่ออุณหภูมิของตัวเร่งปฏิกิริยาต่างๆ ... 66



บทที่ 1

บทนำ

1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา

การใช้เชื้อเพลิงฟอสซิลอย่างมากตั้งแต่อดีตจนถึงปัจจุบันได้ส่งผลให้เกิดภาวะโลกร้อน เนื่องจากการเผาไหม้เชื้อเพลิงฟอสซิลปล่อยแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ออกมาจำนวนมาก และส่งผลให้มนุษย์มองหาพลังงานทดแทนที่สามารถลดปัญหาดังกล่าวได้ หนึ่งในทางเลือกนั้นคือ น้ำมันดีเซลชีวภาพสังเคราะห์ (Bio-hydrogenated diesel) เนื่องจากเป็นน้ำมันเชื้อเพลิงที่ผลิตมาจากน้ำมันพืชหรือกรดไขมัน ซึ่งมีข้อดีคือ เป็นวัตถุดิบที่หมุนเวียนได้และเป็นสารที่เผาไหม้แล้วปล่อยแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ในปริมาณที่น้อยกว่าการเผาไหม้เชื้อเพลิงฟอสซิล น้ำมันดีเซลชีวภาพสังเคราะห์ผลิตจากกระบวนการไฮโดรทรีตติง (Hydrotreating) ซึ่งเป็นกระบวนการที่เติมไฮโดรเจนและกำจัดออกซิเจนออกจากโมเลกุลของไตรกลีเซอไรด์และกรดไขมันในน้ำมันพืช โดยเกิดผ่าน 3 ปฏิกิริยา ได้แก่ Hydrodeoxygenation, Decarboxylation และ Decarbonylation จากกระบวนการนี้จะได้ผลิตภัณฑ์ในรูปของสารประกอบของไฮโดรคาร์บอนโซ่ตรงหรือออร์มัลแอลเคนที่มีจำนวนอะตอมของคาร์บอนในช่วง 15-18 อะตอม ซึ่งมีโครงสร้างและสมบัติทางเชื้อเพลิงคล้ายน้ำมันดีเซล สามารถนำไปผลิตเป็นน้ำมันสำหรับเครื่องบินไอพ่น (Jet fuels) หรือนำไปใช้กับเครื่องยนต์ต่างๆได้โดยไม่ต้องปรับเปลี่ยนโครงสร้างของเครื่องยนต์ ซึ่งกระบวนการนี้เป็นการเพิ่มมูลค่าของน้ำมันพืชและสามารถนำไปปรับปรุงเพื่อให้ได้น้ำมันที่มีคุณภาพสูงได้ เนื่องด้วยกระบวนการไฮโดรทรีตติงต้องใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา เช่น ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลโมลิบดีนัม (NiMoS_2) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่นิยมใช้ในอุตสาหกรรมปิโตรเลียมเพื่อกำจัดสารประกอบกำมะถัน (Desulfurization) ในน้ำมัน นอกจากนี้ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดนี้สามารถกำจัดออกซิเจนได้ และมีราคาที่ไม่แพง งานวิจัยนี้จึงมุ่งเน้นการศึกษาการผลิตน้ำมันดีเซลชีวภาพสังเคราะห์โดยใช้น้ำมันปาล์ม ผ่านปฏิกิริยาไฮโดรต็อกซิเจนชัน โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลโมลิบดีนัม (NiMoS_2) แบบไม่มีตัวรองรับ เพื่อให้ได้น้ำมันสังเคราะห์ที่มีคุณภาพสูงสำหรับการนำไปประยุกต์ใช้ในอนาคต

1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย

1. ศึกษาไฮโดรต็อกซิเจนชันของน้ำมันปาล์มบนตัวเร่งปฏิกิริยา Ni-Mo แบบไม่มีตัวรองรับ และศึกษาผลของตัวแปรดำเนินการต่อการเลือกจำเพาะต่อผลิตภัณฑ์ (Product selectivity)
2. ศึกษาประสิทธิภาพของกระบวนการจากการนำตัวเร่งปฏิกิริยากลับมาใช้ซ้ำ

1.3 ขอบเขตของการวิจัย

1. ศึกษาไฮโดรไดออกซิเจนชั้นของน้ำมันปาล์ม (น้ำมันปาล์มโอเลอิน, Palm olein oil) บนตัวเร่งปฏิกิริยา Ni-Mo แบบไม่มีตัวรองรับ
2. วิเคราะห์ลักษณะเฉพาะของตัวเร่งปฏิกิริยา Ni-Mo
3. ศึกษาผลของอุณหภูมิต่อปฏิกิริยาไฮโดรไดออกซิเจนชั้น พร้อมทั้งเปรียบเทียบกัมมันตภาพ (activity) และการเลือกจำเพาะต่อผลิตภัณฑ์ (product selectivity) ของตัวเร่งปฏิกิริยาโดยพิจารณาร้อยละการเปลี่ยนและสัดส่วนการเลือกเกิดปฏิกิริยา
4. ศึกษาประสิทธิภาพการนำตัวเร่งปฏิกิริยากลับมาใช้ซ้ำ

1.4 ขั้นตอนการดำเนินงานวิจัย

1. ค้นคว้าเอกสารและข้อมูลที่เกี่ยวข้องกับงานวิจัย
2. เตรียมอุปกรณ์และสารเคมีที่ใช้ในการทดลอง
3. เตรียมน้ำมันปาล์มในตัวทำละลายนอร์มัลเดคาเคน (n-decane)
4. เตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในการทดลอง คือ NiMoS₂ แบบไม่มีตัวรองรับ จากการสลายตัวด้วยความร้อน (Hydrothermal) ของแอมโมเนียมเตตระไทโอโมลิบเดต (ATTM) โดยใช้ตัวทำละลายอินทรีย์ และแก๊สไฮโดรเจนร่วมด้วย อีกทั้งมีการเติมตัวสนับสนุน ได้แก่ Ni โดยมีอัตราส่วนโดยอะตอมของ Ni/(Mo+Ni) คือ 0.20
5. วิเคราะห์ลักษณะเฉพาะของตัวเร่งปฏิกิริยาดังกล่าวด้วยเทคนิค
 - การวิเคราะห์การเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (X-ray diffraction: XRD)
 - การคายแอมโมเนียตามอุณหภูมิที่กำหนด (Temperature programmed desorption of NH₃: NH₃-TPD)
 - การวัดพื้นที่ผิวและขนาดรูพรุนโดยวิธีบีอีที (N₂ adsorption-desorption measurement: BET)
 - การวิเคราะห์ขนาดและโครงสร้างด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (Transmission electron microscope: TEM)
 - การวิเคราะห์การดูดซับเชิงเคมีแบบช่วงด้วยไนตริกออกไซด์ (NO Pulse Chemisorption)
 - การวิเคราะห์ปริมาณธาตุด้วยการวัดการคายพลังงานแสงเฉพาะตัว (Inductive coupled plasma-optical emission spectroscopy: ICP-OES)

6. ศึกษาผลของตัวแปรต่อไฮโดรไดออกซิเจนชั้นของน้ำมันปาล์ม ได้แก่ อุณหภูมิ (280 – 320 องศาเซลเซียส) อัตราส่วนของน้ำมันปาล์มต่อเดกเคน (5,10,15 wt%) และเวลา (1-3 ชม.) ที่ความดันไฮโดรเจนเริ่มต้นคงที่ 30 บาร์ และวิเคราะห์องค์ประกอบของผลิตภัณฑ์ของเหลวด้วยเทคนิค Gas chromatography/FID เพื่อศึกษาร้อยละการเปลี่ยนของน้ำมันปาล์มและการเลือกจำเพาะผลิตภัณฑ์นอร์มัลแอลเคน (C_{14} , C_{15} , C_{16} , C_{17} , C_{18})
7. นำตัวเร่งปฏิกิริยากลับมาใช้ซ้ำ เพื่อศึกษาประสิทธิภาพของไฮโดรไดออกซิเจนชั้น และวิเคราะห์ลักษณะตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้แล้วด้วยเทคนิค
 - การวิเคราะห์การเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (X-ray diffraction: XRD)
 - การคายแอมโมเนียตามอุณหภูมิที่กำหนด (Temperature programmed desorption of NH_3 : NH_3 -TPD)
 - การวัดพื้นที่ผิวและขนาดรูพรุนโดยวิธีบีอีที (N_2 adsorption-desorption measurement: BET)
 - การวิเคราะห์ขนาดและโครงสร้างด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (Transmission electron microscope: TEM)
8. วิเคราะห์ข้อมูล สรุปผลการทดลอง และเขียนวิทยานิพนธ์

1.5 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับจากงานวิจัย

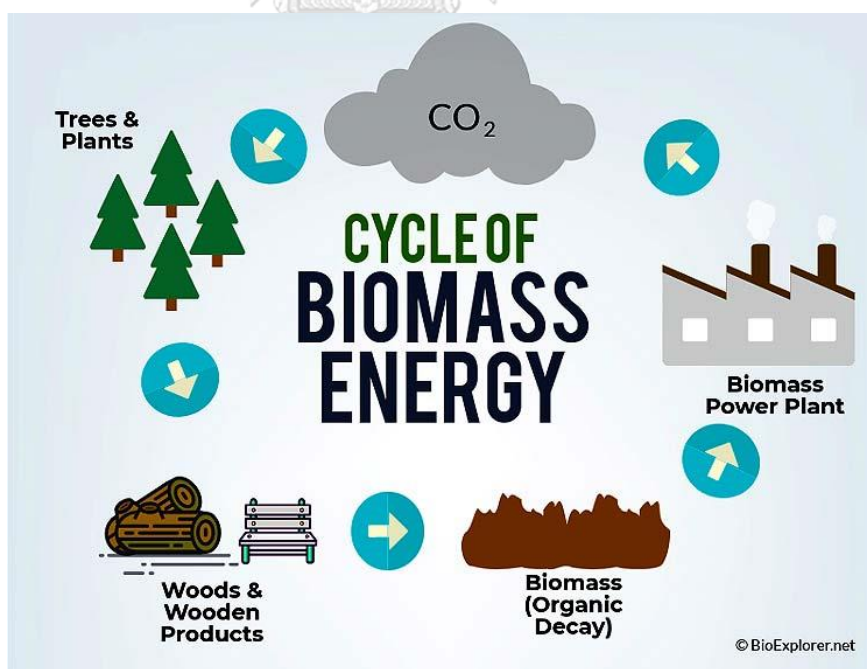
ได้ภาวะที่เหมาะสมสำหรับไฮโดรไดออกซิเจนชั้นของน้ำมันปาล์มด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาของ Ni-Mo แบบไม่มีตัวรองรับ

บทที่ 2

ทฤษฎีและวารสารปริทรรศน์

2.1 ชีวมวล

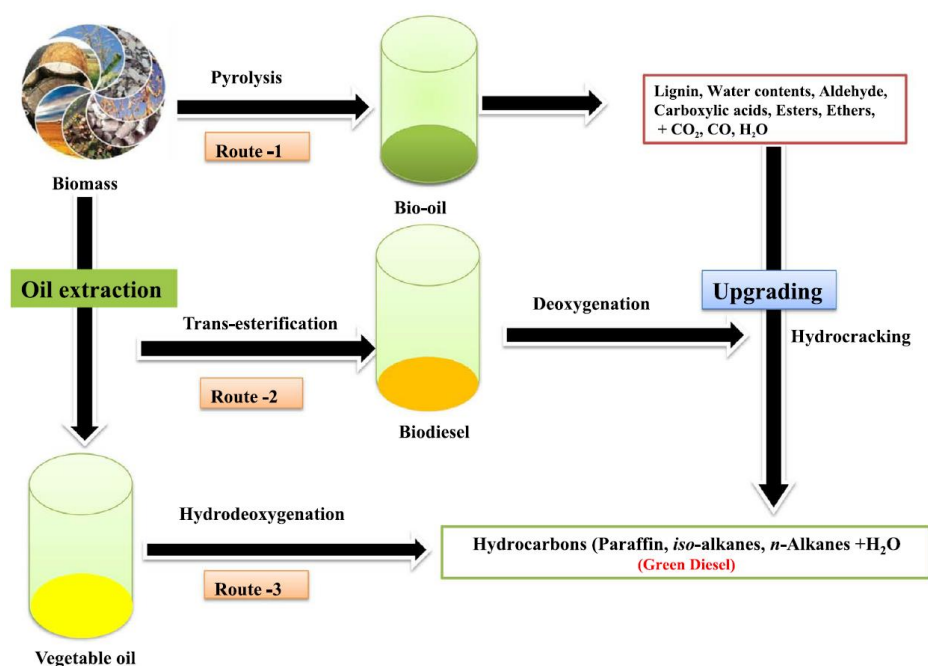
ชีวมวล (Biomass) คือ สารอินทรีย์ที่เป็นแหล่งกักเก็บพลังงานจากธรรมชาติและสามารถนำมาใช้ผลิตพลังงานได้ ชีวมวลเหล่านี้มีแหล่งที่มาต่าง ๆ กัน อาทิ พืชผลทางการเกษตร (agricultural crops) เศษวัสดุเหลือทิ้งทางการเกษตร (agricultural residues) ไม้และเศษไม้ (wood and wood residues) หรือของเหลือจากอุตสาหกรรมและชุมชน การใช้งานชีวมวลเพื่อทำให้ได้พลังงานอาจทำโดยนำมาเผาไหม้เพื่อนำพลังงานความร้อนที่ได้ไปใช้ ในกระบวนการผลิตไฟฟ้าทดแทนพลังงานจากฟอสซิล (เช่น น้ำมัน) ซึ่งมีอยู่อย่างจำกัดและอาจหมดลงได้ [1] นอกจากนี้ชีวมวลเป็นพลังงานหมุนเวียนที่ไม่มีวันหมด เนื่องจากในขั้นตอนการเจริญเติบโตของพืช ได้นำแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์มาใช้ในกระบวนการสังเคราะห์แสง ได้แป้งและน้ำตาล แล้วกักเก็บไว้ในส่วนต่างๆของพืช และพืชจะถูกนำไปใช้เป็นพลังงานต่อไป วนเวียนเป็นวัฏจักรต่อเนื่องดังรูปที่ 2.1 [2]



รูปที่ 2.1 วัฏจักรการหมุนเวียนของชีวมวล [3]

2.2 การแปรรูปชีวมวล

ในปัจจุบันการแปรรูปชีวมวลเป็นพลังงานมีหลากหลายวิธี โดยหนึ่งในทางเลือกคือการแปรรูปเป็นน้ำมัน ซึ่งทำได้ 3 วิธี แสดงดังรูปที่ 2.2



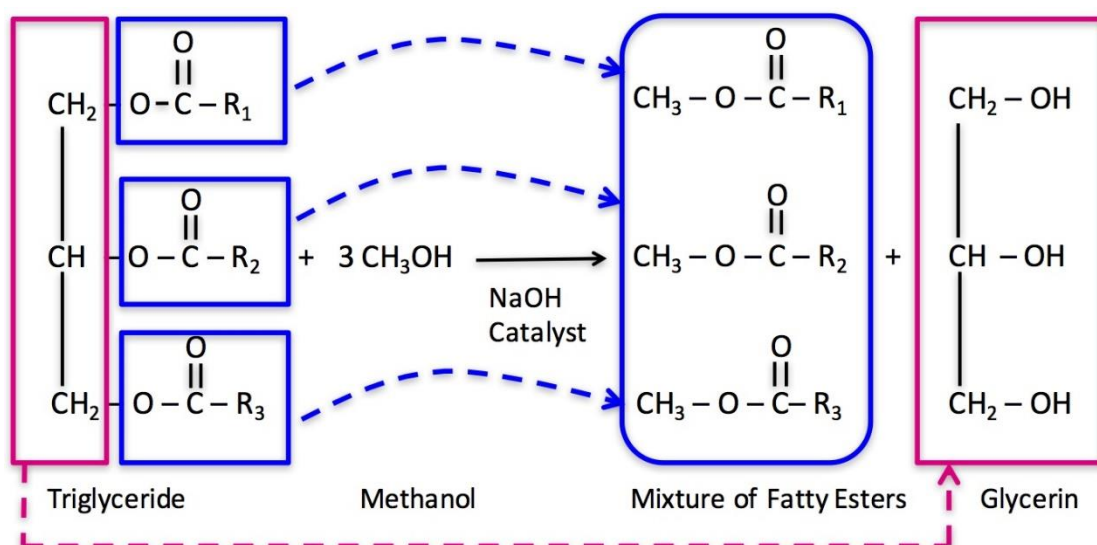
รูปที่ 2.2 ทางเลือกต่างๆในการแปรรูปพลังงานจากชีวมวล [4]

2.2.1. กระบวนการไพโรไลซิส (Pyrolysis)

เป็นกระบวนการที่เปลี่ยนองค์ประกอบทางเคมีด้วยความร้อน (Thermochemical process) โดยการใช้ความร้อน 400-800 องศาเซลเซียส ในสภาวะไร้อากาศ ซึ่งได้ผลิตภัณฑ์เป็นน้ำมันชีวภาพ อย่างไรก็ตามน้ำมันชีวภาพที่ได้ยังไม่เหมาะสมสำหรับการใช้งาน เนื่องจากน้ำมันชีวภาพมีองค์ประกอบของออกซิเจนที่มาก ซึ่งส่งผลต่อการกัดกร่อนของเครื่องยนต์ ดังนั้นจึงต้องนำน้ำมันชนิดนี้ผ่านการปรับปรุงคุณภาพ

2.2.2. กระบวนการทรานเอสเทอร์ฟิเคชัน (Transesterification)

เป็นกระบวนการที่ผลิตน้ำมันไบโอดีเซล ซึ่งเป็นน้ำมันไบโอดีเซลรุ่นแรก (1st generation biodiesel) โดยเกิดจากปฏิกิริยาของไตรกลีเซอไรด์ชนิดต่างๆของน้ำมันกับแอลกอฮอล์ ได้ผลิตภัณฑ์เป็นเมทิลเอสเทอร์ของกรดไขมัน (Fatty acid methyl ester: FAME) และกลีเซอรอล ดังรูปที่ 2.3



รูปที่ 2.3 ปฏิกิริยาทรานเอสเทอร์ฟิเคชันของไตรกลีเซอไรด์ [5]

น้ำมัน FAME มีข้อจำกัดในการใช้งาน คือ มีความคงตัวต่อออกซิเดชันที่ต่ำและมีความหนืดสูงซึ่งไม่เหมาะสมในการใช้งานในสภาพอากาศที่หนาวเย็น และมีองค์ประกอบที่เป็นพลังงานที่น้อย ดังนั้นน้ำมันชนิดนี้จึงถูกนำมาปรับปรุงคุณภาพโดยการดึงออกซิเจนออก (Deoxygenation) [6]

CHULALONGKORN UNIVERSITY

2.2.3. กระบวนการไฮโดรดีออกซิเจเนชัน (Hydrodeoxygenation)

เป็นกระบวนการผลิตน้ำมันไบโอดีเซลในรุ่นที่ 2 (2nd generation biodiesel) โดยการใช้ น้ำมันพืชหรือน้ำมันเหลือใช้ชนิดต่างๆ มาผ่านกระบวนการไฮโดรทรีตติ้งโดยการดึงออกซิเจนออกจาก กรดไขมันใน น้ำมันพืช ผ่านปฏิกิริยา 3 ปฏิกิริยา ได้แก่ ไฮโดรดีออกซิเจเนชัน (Hydrodeoxygenation) ดีคาร์บอนิเลชัน (Decarbonylation) และดีคาร์บอกซิเลชัน (Decarboxylation) เป็นต้น ได้ผลิตภัณฑ์เป็นนอร์มัลแอลเคนที่มีจำนวนอะตอมของคาร์บอนอยู่ระหว่าง 15-18 อะตอม และน้ำมันไบโอดีเซลชนิดนี้เรียกว่า น้ำมันดีเซลชีวภาพสังเคราะห์ (Bio-hydrogenated diesel: BHD) ซึ่งมีคุณสมบัติที่คล้ายคลึงกับน้ำมันดีเซลที่ผลิตจากเชื้อเพลิง

ปิโตรเลียม สามารถนำไปใช้กับเครื่องยนต์ต่างๆได้โดยไม่ต้องปรับปรุงเครื่องยนต์ ซึ่งเส้นทางของปฏิกิริยาจะแสดงในหัวข้อถัดไป [7]

2.3 น้ำมันพืช

น้ำมันพืชเป็นสารประกอบไตรกลีเซอไรด์ที่ประกอบด้วยกรดไขมัน 3 โมเลกุล กับกลีเซอรอล 1 โมเลกุล ซึ่งแบ่งประเภทกรดไขมันได้หลักๆ 2 ประเภท คือ กรดไขมันอิ่มตัว และกรดไขมันไม่อิ่มตัว ซึ่งสัดส่วนของกรดไขมันทั้งสองชนิดต่างกัน ทำให้คุณสมบัติของน้ำมันพืชมีความแตกต่างกัน ดังตารางที่ 2.1 น้ำมันพืชที่มีสัดส่วนของกรดไขมันอิ่มตัวมากกว่า เหมาะแก่การทอดอาหารและไม่เหม็นหืนได้ง่าย ในขณะที่น้ำมันพืชที่มีสัดส่วนของกรดไขมันไม่อิ่มตัวสูงกว่าเหมาะแก่การประกอบอาหาร แต่ไม่ควรใช้อุณหภูมิสูงเกิน 180 องศาเซลเซียส เพื่อป้องกันการสารอนุมูลอิสระที่เป็นสาเหตุหนึ่งของการเกิดมะเร็ง [8]

ตารางที่ 2.1 เปรียบเทียบปริมาณ (เปอร์เซ็นต์) ของกรดไขมันในน้ำมันชนิดต่างๆ [8]

ชนิดของน้ำมันหรือไขมัน	เปอร์เซ็นต์ของกรดไขมัน		
	กรดไขมันอิ่มตัว (SFA)	กรดไขมันไม่อิ่มตัวเชิงเดี่ยว (MUFA)	กรดไขมันไม่อิ่มตัวเชิงซ้อน (PUFA)
น้ำมันพืช			
น้ำมันเมล็ดทานตะวัน	12	21	67
น้ำมันถั่วเหลือง	16	24	60
น้ำมันรำข้าว	18	45	37
น้ำมันงา	14	38	42
น้ำมันมะกอก	14	77	9
น้ำมันเมล็ดข้าวโพด	13	20	62
น้ำมันถั่วลิสง	17	37	40
น้ำมันปาล์ม	50	39	10
น้ำมันเนื้อในเมล็ดปาล์ม	86	12	2

2.3.1. กรดไขมัน (Fatty acid)

เป็นกรดคาร์บอกซิลิก (carboxylic acid) ซึ่งมีหางเป็นโซ่แบบอะลิฟาติก (aliphatic) ยาวมีทั้งกรดไขมันอิ่มตัว (saturated) และกรดไขมันไม่อิ่มตัว (unsaturated) กรดไขมันจะมีคาร์บอนอย่างน้อย 8 อะตอม และส่วนใหญ่จะเป็นจำนวนเลขคู่ เพราะกระบวนการชีวสังเคราะห์ ของกรดไขมันจะเป็นการเพิ่มโมเลกุลของอะซิเตต ซึ่งมีคาร์บอน อยู่ 2 อะตอม โดยแบ่งประเภทต่างๆได้ดังนี้

ก. กรดไขมันอิ่มตัว (Saturated fatty acid : SFA)

เป็นกรดไขมันที่มีพันธะเดี่ยวทั้งหมดของอะตอมคาร์บอนในโมเลกุล จึงทำให้ไฮโดรเจนไม่สามารถเข้าไปจับได้อีก เช่น กรดปาล์มิติก (Palmitic acid), กรดลอริก (Lauric acid) และกรดสเตียริก (Stearic acid) ฯลฯ โดยกรดไขมันอิ่มตัวไม่มีพันธะคู่จึงอยู่ตัวไม่ถูกออกซิไดซ์ (การเติมออกซิเจน) และไม่เกิดอนุมูลอิสระ

ข. กรดไขมันไม่อิ่มตัวเชิงเดี่ยว (Monounsaturated fatty acid : MUFA)

เป็นกรดไขมันที่มีพันธะคู่ 1 ตำแหน่งของอะตอมคาร์บอนในโมเลกุลมีไฮโดรเจนจับเกาะไม่เต็มที่ สามารถรับไฮโดรเจนเข้าไปในโมเลกุลได้อีก เช่น กรดโอเลอิก (Oleic acid), กรดกาโดเลอิก (Gadoleic acid) และกรดอีรูซิก (Erucic acid) ฯลฯ

ค. กรดไขมันไม่อิ่มตัวเชิงซ้อน (Polyunsaturated fatty acid : PUFA)

เป็นกรดไขมันที่มีพันธะคู่มากกว่า 1 ตำแหน่งขึ้นไป อะตอมคาร์บอนในโมเลกุลมีไฮโดรเจนจับเกาะไม่เต็มที่ สามารถรับไฮโดรเจนเข้าไปในโมเลกุลได้อีก ได้แก่ กรดลิโนเลอิก (Linoleic acid) และกรดลิโนเลนิก (Linolenic acid) เป็นต้น ซึ่งมีพันธะคู่ซึ่งถูกออกซิไดซ์และเกิดอนุมูลอิสระได้ง่าย ๆ

นอกจากนี้ไขมันพืชชนิดต่างๆ ก็มีกรดไขมันที่เป็นองค์ประกอบที่แตกต่างกันไป แสดงดังตารางที่ 2.2

ตารางที่ 2.2 องค์ประกอบของกรดไขมันในน้ำมันพืชชนิดต่างๆ [7, 9]

กรดไขมัน	โครงสร้าง	ปริมาณกรดไขมัน (ร้อยละโดยมวล)					
		น้ำมัน สบู่ดำ	น้ำมัน ปาล์ม	น้ำมัน คาโนลา	น้ำมัน ถั่วเหลือง	น้ำมัน เมล็ด ทานตะวัน	น้ำมัน เมล็ด ยางพารา
กรดไมริสติก	C14:0	0.0	2.5	0.1	0.0	0.0	0.0
กรดปาล์มติก	C16:0	15.9	40.8	5.1	11.5	6.5	10.2
กรดปาล์มไมโทเลอิก	C16:1	0.9	0.0	0.0	0.0	0.2	0.0
กรดสเตียริก	C18:0	6.9	3.6	20.1	4.0	5.8	8.7
กรดโอเลอิก	C18:1	41.1	45.2	57.9	24.5	27.0	24.6
กรดลิโนเลอิก	C18:2	34.7	7.9	24.7	53.0	60.0	39.6
กรดลิโนเลนิก	C18:3	0.3	0.0	7.9	7.0	0.2	16.3

2.4 ปาล์มน้ำมันและน้ำมันปาล์ม

ปาล์มน้ำมัน (*Elaeis guineensis* Jacq.) เป็นพืชใบเลี้ยงเดี่ยว พืชตระกูลปาล์ม จัดอยู่ในวงศ์ Palmae หรือ Arecaceae ตระกูลย่อยเดียวกับมะพร้าวคือ Cocoinae สกุล *Elaeis* ปาล์มน้ำมัน เป็นพืชใบเลี้ยงเดี่ยว เป็นพืชยืนต้นที่สามารถให้ผลผลิตทะลายนสดได้ตลอดปี โดยการเก็บเกี่ยวทะลายน ปาล์มจะเริ่มตั้งแต่ที่ปาล์มน้ำมันมีอายุได้ประมาณ 2.5 ปีหลังจากปลูก และสามารถเก็บเกี่ยวผลผลิตทะลายนสดได้นานกว่า 20 ปี [10]



รูปที่ 2.4 ต้นปาล์มและผลปาล์ม [11]

ปัจจุบันประเทศไทยมีการเพาะปลูกปาล์มน้ำมันดังตารางที่ 2.3 ซึ่งในปัจจุบันประเทศไทยนิยมเพาะปลูกปาล์มน้ำมันในภาคใต้ โดยมีกำลังการผลิตเป็นอันดับ 3 ของโลก โดยผลิตได้ 3.9% ของโลก แต่ส่งออกได้เพียง 0.5% เนื่องจากราคาน้ำมันปาล์มสูง [12]

ตารางที่ 2.3 ข้อมูลผลผลิตของปาล์มน้ำมันปี 2560 [13]

พื้นที่	เนื้อที่ยืนต้น (ไร่)	เนื้อที่ให้ผล (ไร่)	ผลผลิต (ตัน)	ผลผลิตต่อไร่ (กก.)
ภาคเหนือ	81,528	63,684	76,660	1,204
ภาคตะวันออกเฉียงเหนือ	136,131	112,362	161,270	1,435
ภาคกลาง	499,292	477,194	1,123,623	2,355
ภาคใต้	4,797,984	4,180,544	12,741,704	3,048
รวมทั้งประเทศ	5,514,935	4,833,784	14,103,257	2918

2.4.1. ชนิดของน้ำมันปาล์ม

น้ำมันจากผลปาล์มจะสกัดออกมาได้ 2 ชนิด ได้แก่

- น้ำมันปาล์มดิบ (Crude palm oil: CPO) เป็นน้ำมันที่ได้จากการหีบผลปาล์ม มีลักษณะสีส้มขุ่น หน อุดมภูมิปกติ น้ำมันชนิดนี้ประกอบด้วยไตรกลีเซอไรด์ประมาณ 95% กรดไขมันอิสระประมาณ 3-5% และองค์ประกอบอื่นที่มีคุณค่าทางอาหาร เช่น โทโคฟีรอล (Tocopherols) โทโคโทริโนล (Tocotrienols) และ สเตอรอล (Sterols) อีกประมาณ 1% [14]

- น้ำมันเมล็ดในปาล์ม (Palm kernel oil) เป็นน้ำมันที่สกัดได้จากเมล็ดในผลปาล์ม มีลักษณะกึ่งของเหลว สีเหลืองอบน้ำตาล หน อุดมภูมิปกติ น้ำมันชนิดนี้มีคุณสมบัติคล้ายน้ำมันมะพร้าว โดยมีกรดลอริก (Lauric acid) เป็นกรดไขมันอิ่มตัว และมีกรดไขมันไม่อิ่มตัวในปริมาณน้อย

จากประกาศกระทรวงสาธารณสุข ฉบับที่ 56 (พ.ศ. 2524) เรื่องน้ำมันปาล์ม ได้
จำแนกประเภทของน้ำมันปาล์มดังนี้ [15]

- ก. น้ำมันปาล์มจากเนื้อปาล์ม (palm oil)
- ข. น้ำมันปาล์มโอลีนจากเนื้อปาล์ม (palm olein)
- ค. น้ำมันปาล์มสเตียรีนจากเนื้อปาล์ม (palm stearin)
- ง. น้ำมันปาล์มจากเมล็ดปาล์ม (palm kernel oil)
- จ. น้ำมันปาล์มโอลีนจากเมล็ดปาล์ม (palm kernel olein)
- ฉ. น้ำมันปาล์มสเตียรีนจากเมล็ดปาล์ม (palm kernel stearin)

2.4.2. คุณภาพของน้ำมันปาล์ม

สำหรับการบริโภคหรือจำหน่ายน้ำมันปาล์ม จึงต้องมีคุณภาพหรือมาตรฐานในการ
ควบคุม ดังต่อไปนี้ [15]

ก. ค่าของกรด (Acid value)

- ไม่เกิน 10 มิลลิกรัม โพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ ต่อน้ำมัน 1 กรัม สำหรับ
น้ำมันปาล์มที่ผลิตโดยวิธีธรรมชาติ

- ไม่เกิน 0.6 มิลลิกรัม โพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ ต่อน้ำมัน 1 กรัม สำหรับ
น้ำมันปาล์มที่ผลิตโดยการผ่านกรรมวิธี

ข. ค่าเปอร์ออกไซด์ (Peroxide value) : ไม่เกิน 10 มิลลิกรัมสมมูลย์เปอร์
ออกไซด์ออกซิเจน ต่อน้ำมัน 1 กิโลกรัม

ค. องค์ประกอบของกรดไขมัน

คิดเป็นร้อยละของกรดไขมันทั้งหมดโดยใช้วิธีแก๊สโครมาโทกราฟี (Gas
Liquid Chromatography)

- กรดลอริก (Lauric acid) : ไม่เกิน 1.2%

- กรดไมริสติก (Myristic acid) : 0.5-5.9%

- กรดปาลมิติก (Palmitic acid) : 32-59%

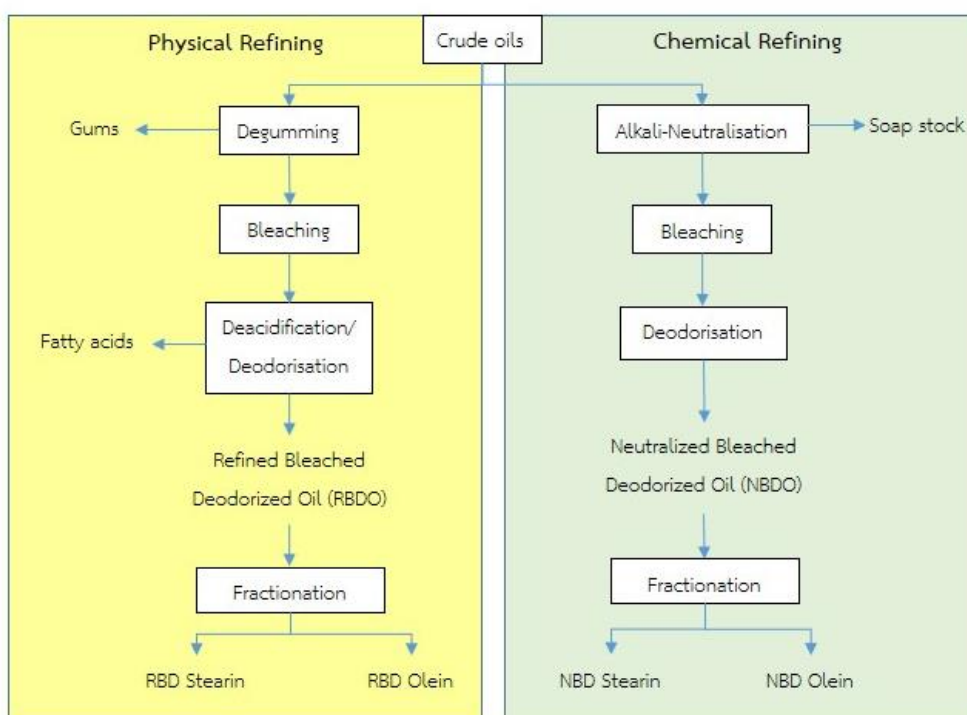
- กรดปาลมิตอเลอิก (Palmitoleic acid) : ไม่เกิน 0.6%

- กรดสเตียริก (Stearic acid) : 1.5-8.0%

- กรดโอเลอิก (Oleic acid) : 27-52%
 - กรดลิโนเลอิก (Linoleic acid) : 5-14%
 - กรดลิโนเลนิก (Linolenic acid) : ไม่เกิน 1.5%
 - กรดอะราซิดิก (Arachidic acid) : ไม่เกิน 1.0%
- ง. ค่าสaponification value (Saponification value) : 190-209 มิลลิกรัม โพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ ต่อน้ำมัน 1 กรัม
- จ. ค่าไอโอดีนแบบวิจส์ (iodine value, Wijs)
- น้ำมันปาล์มจากเนื้อปาล์ม : 50-56
 - น้ำมันปาล์มโอเลอินจากเนื้อปาล์ม : ไม่น้อยกว่า 55
 - น้ำมันปาล์มสเตอรินจากเนื้อปาล์ม : ไม่เกิน 48
- ฉ. สารที่สaponifyไม่ได้ (Unaponifiable matter) : ไม่เกิน 1.2 wt%
- ช. สารระเหย (Volatile matter) : ที่อุณหภูมิ 105 องศาเซลเซียส ไม่เกิน 0.2 wt%
- ซ. ปริมาณสบู่ (Soap content) : ไม่เกิน 0.005 wt%
- ฅ. สารอื่นที่ไม่ละลาย (Insoluble impurities) : ไม่เกิน 0.05 wt%
- ฉ. ปริมาณแคโรทีนอยด์ (Carotenoid) : มีบีตา-แคโรทีน ไม่น้อยกว่า 500 มิลลิกรัม ต่อน้ำมัน 1 กิโลกรัม
- ฎ. ไม่มีกลิ่นหืน (Rancidity)
- ฏ. ไม่มีน้ำมันแร่

2.4.3. กระบวนการกลั่นน้ำมันปาล์ม

การกลั่นน้ำมันปาล์มหลังจากที่หีบน้ำมันจากผลปาล์มเป็นสิ่งจำเป็น เนื่องจากเป็นกระบวนการกำจัดสิ่งเจือปนและองค์ประกอบอื่นๆ ที่ไม่ต้องการออกไป เพื่อให้ได้น้ำมันปาล์มที่มีคุณภาพ รสชาติ สี กลิ่น และอายุการเก็บรักษาตามที่ต้องการ ซึ่งกระบวนการกลั่นน้ำมันปาล์มแบ่งเป็น 2 วิธี ได้แก่ วิธีทางกายภาพ และวิธีทางเคมี ซึ่งแสดงดังรูปที่ 2.5



รูปที่ 2.5 แผนภาพกระบวนการกลั่นน้ำมันปาล์มโดยวิธีทางกายภาพและทางเคมี [14]

ก. การกลั่นด้วยวิธีทางกายภาพ (Physical Refining)

การกลั่นด้วยวิธีนี้เริ่มใช้ในประเทศมาเลเซียตั้งแต่ พ.ศ. 2513 และใช้อย่างแพร่หลายในปัจจุบัน โดยวิธีนี้ใช้น้ำที่อุณหภูมิสูงภายใต้ภาวะสุญญากาศเพื่อกำจัดกรดไขมันอิสระประกอบไปด้วย 3 กระบวนการ ได้แก่

- กระบวนการกำจัดยาง (Degumming) : เป็นกระบวนการกำจัดยางเหนียวหรือฟอสโฟลิพิด (Phospholipids) ซึ่งเป็นสารประกอบฟอสฟอรัสในน้ำมัน โดยในน้ำมันปาล์มมีองค์ประกอบของฟอสโฟลิพิดน้อย จึงใช้วิธีแบบแห้ง (Dry degumming) โดยใช้กรดฟอสฟอริก หรือซिटริกเข้มข้น 80-85% ใส่ในน้ำมันปาล์มดิบและให้ความร้อน 90 องศาเซลเซียส นาน 15-30 นาที เพื่อให้ยางเหนียวตกตะกอนแล้วกรองออก

- กระบวนการฟอกสี (Bleaching) : เป็นกระบวนการฟอกสีน้ำมันปาล์มโดยใช้สารดูดซับ ได้แก่ ดินฟอกสี (acid activated bleaching earth) ดินฟอกสีธรรมชาติ (natural bleaching earth) ถ่านกัมมันต์ (activated carbon) ซิลิเกตสังเคราะห์ (synthetic silicate) และเรซินสังเคราะห์ (synthetic resins) ดูดซับสารที่ทำให้เกิดสีในน้ำมัน

- กระบวนการกำจัดกลิ่น (Deodorization) : เป็นกระบวนการกำจัดกรดไขมันอิสระ สารระเหยอื่นๆ ที่เป็นสิ่งเจือปนที่มีจุดเดือดต่ำกว่าไตรกลีเซอไรด์ที่ทำให้เกิดกลิ่นบางส่วนที่กำจัดไม่ได้ในกระบวนการก่อนหน้า วิธีการคือกลั่นด้วยไอน้ำที่อุณหภูมิสูงภายใต้สภาวะสุญญากาศ โดยมีอุณหภูมิเป็นตัวแปรสำคัญในการกลั่น

ข. การกลั่นด้วยวิธีทางเคมี (Chemical Refining)

กระบวนการนี้จะกำจัดกรดไขมันอิสระโดยใช้สารเคมี ซึ่งวิธีนี้มีมาก่อนวิธีทางกายภาพ ประกอบด้วย 3 กระบวนการหลัก ได้แก่

- กระบวนการกำจัดยางเหนียวและการทำน้ำมันให้เป็นกลาง (Degumming and Neutralisation) : เป็นกระบวนการกำจัดยางเหนียวโดยการเติมกรดฟอสฟอริกหรือซिटริก เช่นเดียวกับวิธีทางกายภาพ แต่หลังจากนั้นมีการเติมโซเดียมไฮดรอกไซด์ หรือโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ เพื่อทำปฏิกิริยาสaponification เคียงกับกรดไขมันอิสระเกิดเป็นสบู่ แล้วจึงแยกสบู่ออกด้วยเครื่องปั่นเหวี่ยง ก่อนเข้าสู่กระบวนการถัดไป

- กระบวนการฟอกสี (Bleaching) : น้ำมันปาล์มที่แยกสบู่แล้วจะถูกนำมาฟอกสีโดยการเติมดินฟอกสีลงในน้ำมันที่มีอุณหภูมิประมาณ 90 องศาเซลเซียส

- กระบวนการกำจัดกลิ่น (Deodorization) : น้ำมันปาล์มที่ฟอกสีแล้วจะเข้าสู่เครื่องกำจัดกลิ่น (deodorizer) เพื่อกำจัดกลิ่นและสารเจือปน โดยการกลั่นด้วยไอน้ำที่อุณหภูมิสูง ภายใต้สภาวะสุญญากาศแล้วจึงผ่านเข้าสู่เครื่องกรองจะได้น้ำมันปาล์มบริสุทธิ์

จากกระบวนการกลั่นทั้ง 2 วิธี มีข้อดีและข้อเสียแตกต่างกันไป ซึ่งจะเปรียบเทียบในตารางที่ 2.4

ตารางที่ 2.4 เปรียบเทียบจุดเด่นและจุดด้อยของกระบวนการกลั่นน้ำมันปาล์มทั้ง 2 วิธี [14]

กระบวนการ	จุดเด่น	จุดด้อย
การกลั่นด้วยวิธีทางกายภาพ	<ol style="list-style-type: none"> 1. ผลผลิตสูง 2. ผลิตภัณฑ์พลอยได้ที่เกิดขึ้นสามารถสร้างมูลค่าได้ 3. น้ำมันปาล์มมีความคงตัวเมื่อนำมาใช้ในอุณหภูมิสูงและมีความต้านทานการเกิดออกซิเดชันกับความชื้นในอากาศทำให้เหม็นหืนช้า 4. ขั้นตอนน้อยกว่ากระบวนการทางเคมี 5. ค่าใช้จ่ายน้อย 	<ol style="list-style-type: none"> 1. มีน้ำเสียในกระบวนการแต่กำจัดได้โดยใช้ระบบบำบัดแบบระบบสครับบิง (Chemical Scrubbing Process) หรือกระบวนการเผาไหม้ 2. ต้นทุนเครื่องจักรสูงกว่าทางเคมี
การกลั่นด้วยวิธีทางเคมี	<ol style="list-style-type: none"> 1. อุณหภูมิที่ใช้ต่ำกว่าวิธีทางกายภาพ 2. ระบบนี้สามารถปรับสภาวะของแต่ละขั้นตอนได้ง่ายเพื่อให้เหมาะสมกับปริมาณของกรดไขมันอิสระที่ได้จากน้ำมันปาล์ม 3. เหมาะกับน้ำมันปาล์มที่มีฟอสโฟลิพิดสูง 	<ol style="list-style-type: none"> 1. สูญเสียน้ำมันปาล์มในขั้นตอนที่เกิดสบู่ 2. มีสารเคมีและน้ำเสียเกิดขึ้นในกระบวนการและสามารถกำจัดได้เช่นเดียวกับการกลั่นด้วยทางกายภาพ

2.5 กระบวนการไฮโดรทรีตติง (Hydrotreating)

กระบวนการไฮโดรทรีตติงเป็นปฏิกิริยาที่นิยมใช้ในอุตสาหกรรมปิโตรเลียมเพื่อปรับปรุงคุณสมบัติของน้ำมันให้เหมาะสมในการใช้งาน มีจุดประสงค์ในการใช้งาน 2 ประเภท คือ ทำให้พหุอะโรมาติก และกำจัตองค์ประกอบที่ไม่ต้องการออกจากโมเลกุลของน้ำมัน เช่น ไนโตรเจน ซัลเฟอร์ ออกซิเจน และโลหะ โดยการเติมไฮโดรเจนและตัวเร่งปฏิกิริยาเข้าไปในกระบวนการ ซึ่งกระบวนการไฮโดรทรีตติงประกอบไปด้วยปฏิกิริยาย่อยๆ ได้แก่ ไฮโดรจิเนชัน (Hydrogenation) ไฮโดรดีซัลฟูไรเซชัน (Hydrodesulfurization) ไฮโดรดีไนโตรจิเนชัน (Hydrodenitrogenation) ไฮโดรดีเมทัลลเลชัน (Hydrodemetallation) และไฮโดรดีออกซิเจเนชัน (Hydrodeoxygenation) โดยรายละเอียดของแต่ละปฏิกิริยาแสดงดังนี้ [16-18]

ก. ไฮโดรจิเนชัน (Hydrogenation, HDA)

เป็นปฏิกิริยาที่ลดพหุอะโรมาติกของสารตั้งต้นหรือผลิตภัณฑ์จากปิโตรเลียมด้วยการเติมไฮโดรเจน โดยไฮโดรเจนเข้าไปทำปฏิกิริยาบริเวณที่พหุอะโรมาติก ทำให้สารประกอบอินทรีย์อิ่มตัว โดยปฏิกิริยาแสดงดังสมการที่ 2.1



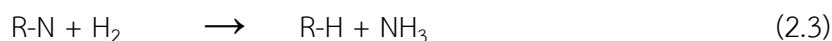
ข. ไฮโดรดีซัลฟูไรเซชัน (Hydrodesulfurization, HDS)

เป็นปฏิกิริยาที่กำจัดซัลเฟอร์ ซึ่งเป็นองค์ประกอบที่ไม่ต้องการในน้ำมันปิโตรเลียมและน้ำมันจากเชื้อเพลิงชีวภาพ เพื่อลดการปล่อยซัลเฟอร์ไดออกไซด์ (SO₂) หลังจากการเผาไหม้ในเครื่องยนต์ โดยปฏิกิริยาแสดงดังสมการที่ 2.2



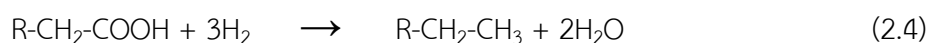
ค. ไฮโดรดีไนโตรจิเนชัน (Hydrodenitrogenation, HDN)

เป็นปฏิกิริยากำจัดไนโตรเจนออกจากน้ำมันปิโตรเลียมและน้ำมันชีวภาพ เพื่อลดการปล่อยไนโตรเจนออกไซด์ (NO_x) หลังจากการเผาไหม้ในเครื่องยนต์ โดยปฏิกิริยาแสดงดังสมการที่ 2.3



ง. ไฮโดรดีออกซิจีนชัน (Hydrodeoxygenation, HDO)

เป็นปฏิกิริยากำจัดออกซิเจนออกจากน้ำมันปิโตรเลียมและน้ำมันชีวภาพ ซึ่งทำให้ผลิตภัณฑ์ที่ได้มีสมบัติคล้ายกับเชื้อเพลิงที่ได้จากปิโตรเลียม โดยปฏิกิริยาแสดงดังสมการที่ 2.4

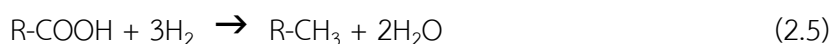


2.6 ปฏิกิริยาไฮโดรทรีตติงของน้ำมันพืช

ในปัจจุบันเริ่มมีการนำปฏิกิริยาไฮโดรทรีตติงมาประยุกต์ใช้กับน้ำมันพืช เพื่อเปลี่ยนโครงสร้างของน้ำมันให้มีความคล้ายคลึงกับดีเซลที่ได้จากอุตสาหกรรมปิโตรเลียม โดยองค์ประกอบหลักของน้ำมันพืช คือ ไตรกลีเซอไรด์ ซึ่งแตกต่างจากน้ำมันดีเซลจากปิโตรเลียม โดยน้ำมันดีเซลมีองค์ประกอบของแอลเคนอยู่มาก ดังนั้นการทำให้โครงสร้างของไตรกลีเซอไรด์มีลักษณะคล้ายกับโครงสร้างของสารประกอบแอลเคน ซึ่งสามารถทำได้โดยผ่านการเติมไฮโดรเจนและตัวเร่งปฏิกิริยาเพื่อทำให้พันธะอิมตัวและทำการกำจัดออกซิเจนออก ผ่านปฏิกิริยา 3 ปฏิกิริยา ได้แก่ ไฮโดรดีออกซิจีนชัน (Hydrodeoxygenation) ดีคาร์บอนิลเลชัน (Decarbonylation) ดีคาร์บอกซีเลชัน (Decarboxylation) และหลังจากผ่านปฏิกิริยาเหล่านี้ นอร์มัลแอลเคนสามารถเข้าสู่ปฏิกิริยาข้างเคียง ได้แก่ ไอโซเมอไรเซชัน (Isomerization) และไฮโดรแครกกิง (Hydrocracking) โดยรายละเอียดของปฏิกิริยาแสดงดังต่อไปนี้

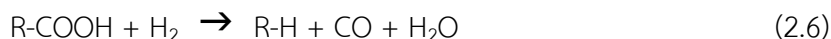
ก. ปฏิกิริยาไฮโดรดีออกซิจีนชัน (Hydrodeoxygenation: HDO)

เป็นปฏิกิริยาที่เติมไฮโดรเจนลงในกรดไขมันหรือไตรกลีเซอไรด์ เพื่อผลิตไฮโดรคาร์บอนที่มีจำนวนอะตอมของคาร์บอนที่เท่ากับกรดไขมันหรือไตรกลีเซอไรด์ก่อนทำปฏิกิริยา และกำจัดออกซิเจนจากกรดไขมันหรือไตรกลีเซอไรด์ในรูปของน้ำ โดยปฏิกิริยาแสดงดังสมการที่ 2.5



ข. ปฏิกริยาดีคาร์บอนิเลชัน (Decarbonylation: DCO)

เป็นปฏิกริยาที่กำจัดหมู่คาร์บอนิลโดยการปล่อยแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์และน้ำ จำนวนอะตอมคาร์บอนของไฮโดรคาร์บอนที่ได้มีจำนวนน้อยกว่ากรดไขมันหรือไตรกลีเซอไรด์ที่ทำปฏิกริยา 1 อะตอม โดยปฏิกริยาแสดงดังสมการที่ 2.6



ค. ปฏิกริยาดีคาร์บอกซิเลชัน (Decarboxylation: DCO₂)

เป็นปฏิกริยาที่มีการกำจัดหมู่คาร์บอกซิลในกรดไขมันหรือไตรกลีเซอไรด์ โดยการปล่อยแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ โดยจำนวนอะตอมคาร์บอนของไฮโดรคาร์บอนที่ได้มีจำนวนน้อยกว่ากรดไขมันหรือไตรกลีเซอไรด์ที่ทำปฏิกริยา 1 อะตอม โดยปฏิกริยาแสดงดังสมการที่ 2.7



ง. ปฏิกริยาไฮโดรแครกกิง (Hydrocracking)

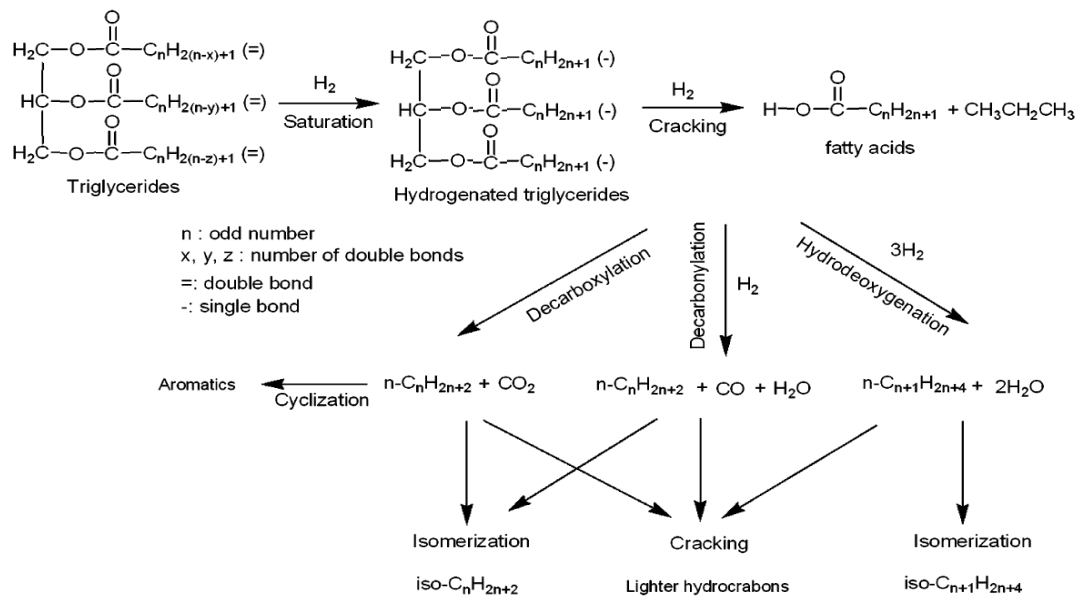
เป็นปฏิกริยาที่แตกโมเลกุลใหญ่ให้เป็นโมเลกุลที่เล็กลง โดยปฏิกริยาแสดงดังสมการที่ 2.8



ระดับของปริมาณการใช้แก๊สไฮโดรเจนลดลงตามลำดับต่อไปนี้ ปฏิกริยาไฮโดรดีออกซิเจเนชัน (HDO) > ปฏิกริยาดีคาร์บอนิเลชัน (DCO) > ปฏิกริยาดีคาร์บอกซิเลชัน (DCO₂) [16]

นอกจากนี้ผลิตภัณฑ์ข้างเคียงที่เกิดจากปฏิกริยาไฮโดรทรีทติงของน้ำมันพืช เช่น คาร์บอนมอนอกไซด์ คาร์บอนไดออกไซด์และน้ำ โดยผลิตภัณฑ์ข้างเคียงเหล่านี้ไม่สามารถระบุเส้นทางปฏิกริยาได้ เนื่องจากมีปฏิกริยาอวเตอร์แก๊สชิฟต์ (Water-gas shift) ปฏิกริยามีเทนเนชัน (Methanation) ของคาร์บอนมอนอกไซด์และคาร์บอนไดออกไซด์ ทำให้ไม่สามารถระบุได้ชัดเจนว่าผลิตภัณฑ์ข้างเคียงเหล่านี้มาจากปฏิกริยาใด

จากปฏิกริยาที่กล่าวมาข้างต้น Veriansyah และคณะได้จำลองแผนภาพปฏิกริยาไฮโดรทรีทติงของน้ำมันพืชทั้งหมดดังแผนภาพในรูปที่ 2.6



รูปที่ 2.6 แผนผังกระบวนการไฮโดรทรีตติงของน้ำมันพืชภายใต้ตัวเร่งปฏิกิริยา [16]

2.7 ตัวเร่งปฏิกิริยาในกระบวนการไฮโดรทรีตติง

ในกระบวนการไฮโดรทรีตติงมีการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาหลากหลายชนิด ซึ่งสามารถแบ่งประเภทหลักๆ ได้ 2 ประเภท

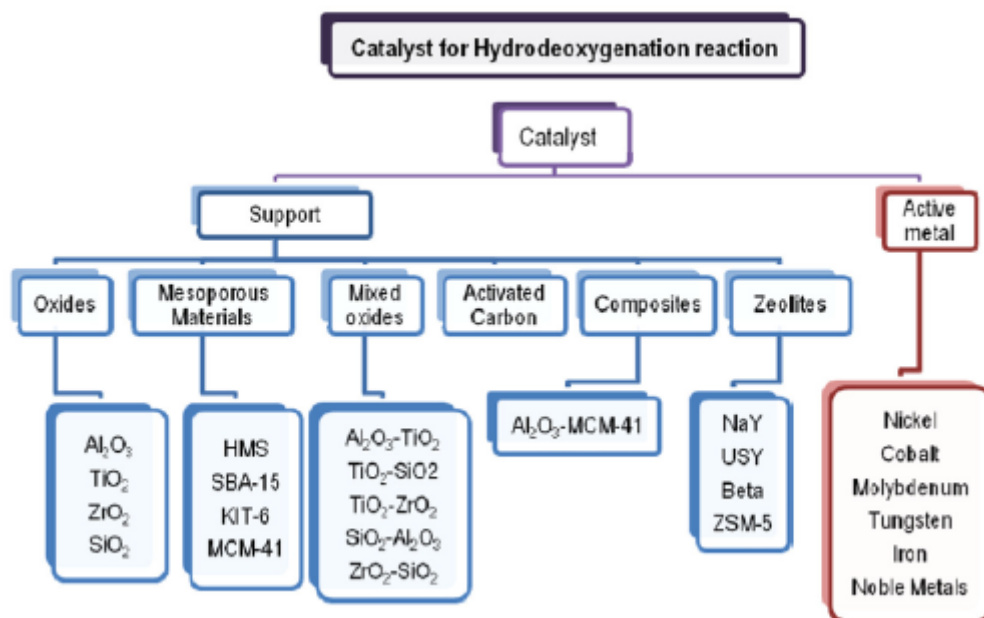
ก. ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะ (Metal catalyst)

ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดนี้นิยมใช้โลหะเป็นวัสดุภาคก่อกัมมันต์ เช่น นิกเกิล แพลเลเดียม แพลทินัม โรเดียม และรูทีเนียม เป็นต้น โดยตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะจะเร่งปฏิกิริยาดีคาร์บอนิลชัน และดีคาร์บอกซิเลชันได้ดีกว่าไฮโดรดีออกซิจีเนชัน โดยโลหะบางชนิด เช่น นิกเกิล แพลเลเดียม และแพลทินัม สามารถเร่งปฏิกิริยาเมทาเนชันซึ่งทำให้ใช้ปริมาณแก๊สไฮโดรเจนมาก จึงไม่เหมาะสมในการใช้งาน

ข. ตัวเร่งปฏิกิริยาสองโลหะ (Bimetallic catalyst)

ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดนี้มีโลหะที่เป็นวัสดุภาคก่อกัมมันต์มากกว่าหนึ่งชนิด เช่น นิกเกิลโมลิบดีนัมซัลไฟด์ (NiMoS_2) โคบอลต์โมลิบดีนัมซัลไฟด์ (CoMoS_2) โดยตัวเร่งปฏิกิริยาเหล่านี้สามารถช่วยเร่งปฏิกิริยาไฮโดรดีออกซิจีเนชันได้ดีกว่าดีคาร์บอนิลชันและดีคาร์บอกซิเลชัน เนื่องจากการเติมตัวส่งเสริมจะช่วยเร่งปฏิกิริยาไฮโดรจีเนชันของแอลคีนให้เป็นแอลเคน

นอกจากนี้การเลือกใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาต้องดูปัจจัยอื่นในการทำปฏิกิริยา เช่น อุณหภูมิ ความดัน เวลา ความเข้มข้นของสารตั้งต้น เป็นต้น และในการเลือกตัวรองรับที่เหมาะสม เพื่อใช้งานจริงในอุตสาหกรรม โดยรูปที่ 2.7 แสดงการพัฒนาของตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับปฏิกิริยาไฮโดรดีออกซิเจนเนชัน

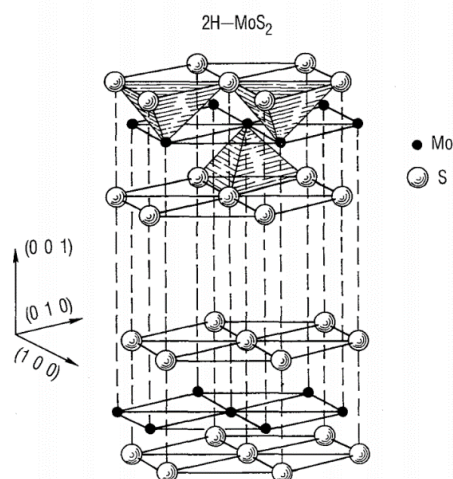


รูปที่ 2.7 ตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับปฏิกิริยาไฮโดรดีออกซิเจนเนชัน [19]

2.8 ตัวเร่งปฏิกิริยาโมลิบดีนัมซัลไฟด์

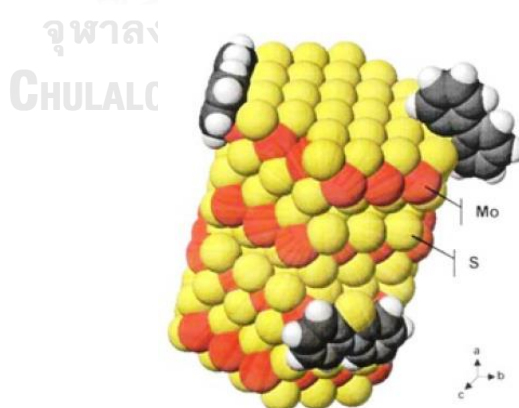
2.8.1. โครงสร้าง

ตัวเร่งปฏิกิริยาโมลิบดีนัมซัลไฟด์ (MoS_2) มีโครงสร้างเป็นชั้นและลักษณะเหมือนแซนวิช โดยมีโลหะแทรกอยู่ระหว่างชั้นของซัลเฟอร์สองชั้นดังรูปที่ 2.8 ส่วนประกอบของแต่ละชั้นประกอบด้วย Stack ซึ่งเป็น Slab ของ S-Mo-S ยึดอยู่ด้วยแรงแวนเดอร์วาลส์ ส่วนประกอบของแต่ละ Slab ประกอบด้วยระนาบหกเหลี่ยม (Hexagonal plane) ของอะตอมซัลเฟอร์ 2 ระนาบ และระนาบหกเหลี่ยมของอะตอมโมลิบดีนัมแทรกอยู่ตรงกลางซึ่งแต่ละส่วนประกอบกันในลักษณะเป็นแท่งปริซึมเชื่อมต่อกันที่อะตอมซัลเฟอร์ ซึ่งกำหนดโดย Edge termination สองชนิด คือ S-edge และ Mo-edge มีความสำคัญในการแสดงกัมมันตภาพ (activity) ของตัวเร่งปฏิกิริยา [20, 21]



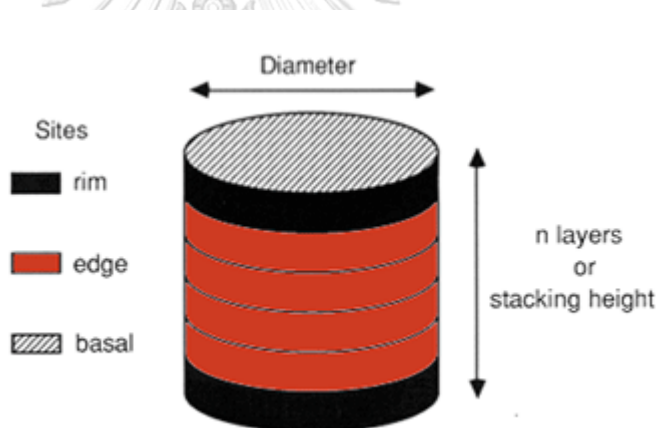
รูปที่ 2.8 โครงสร้างของ MoS_2 แบบแซนวิชระหว่าง S-Mo-S และช่องว่างระหว่างชั้น [20]

ความสำคัญของขอบ (Edge) และมุมของโมลิบดีนัมซัลไฟด์ โดย Voorhoeve [22] และ Farragher [23] ได้กล่าวว่าซัลเฟอร์ไอออนในระนาบฐาน (Basal plane) ของ MoS_2 ถูกกำจัดได้ยากกว่าส่วนขอบและมุม เนื่องจากขอบและมุมมี Degree of coordination ที่ต่ำ ดังนั้นบริเวณขอบและมุมของโมลิบดีนัมซัลไฟด์ จึงมีตำแหน่งว่างของซัลเฟอร์ และตำแหน่งโมลิบดีนัมไอออนที่เปิดออกอยู่ โดยตำแหน่งของซัลเฟอร์ดังกล่าวเป็นตำแหน่งกัมมันต์ที่ใช้ในการเร่งปฏิกิริยาดีซัลเฟอร์ไรเซชัน ซึ่งเป็นการแสดงแบบจำลองของโมเลกุลให้เห็นถึงตำแหน่งว่างของซัลเฟอร์ในชั้นของโมลิบดีนัมซัลไฟด์และการดูดซับไบเบนโซโทโอพีน [24]



รูปที่ 2.9 แบบจำลองของโมเลกุลแสดงตำแหน่งว่างของซัลเฟอร์ใน Stack ของโมลิบดีนัมซัลไฟด์และการดูดซับเบนโซโทโอพีน [24]

นอกจากนี้ Chianelli และ Daage ได้เสนอแบบจำลอง Rim-Edge-Model ซึ่งได้รับความนิยมมาก โดยแสดงความสัมพันธ์ของโครงสร้างโมลิตินัมซัลไฟด์และการทำปฏิกิริยาสำหรับสารประกอบพอลิอะโรแมติกซัลเฟอร์ขนาดใหญ่ (PASCs) เพื่ออธิบายลักษณะพื้นฐานของปฏิกิริยาดีซัลเฟอไรเซชันของน้ำมันดีเซล ตัวเร่งปฏิกิริยาโมลิตินัมซัลไฟด์จะเรียงตัวเหมือนแผ่นดิสก์ซ้อนกันเป็น Stack ด้านบนและด้านล่างเปรียบเสมือน Edge site โดยแบบจำลองนี้มีเพียง Rim layer (ด้านบนและด้านล่างของ Slab) ที่มีตำแหน่งกัมมันต์สำหรับการเกิดปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชัน ซึ่งปฏิกิริยานี้ไม่เกิดที่ Edge plane เนื่องจากวงอะโรมาติกไม่สามารถดูซับผ่าน π -coordination เนื่องจากการขัดขวางของขนาด ส่วนปฏิกิริยาไฮโดรจิโนไลซิส (Hydrogenolysis) ของซัลไฟด์เกิดได้ทั้ง Rim และ Edge site ดังนั้นแบบจำลองโครงสร้างนี้ทำนายว่า Rim site มีผลต่อปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันและการเลือกเกิดของปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชัน โดยขึ้นอยู่กับอัตราส่วนของ Rim และ Edge site แบบจำลองโครงสร้างดังกล่าวแสดงดังรูปที่ 2.10



รูปที่ 2.10 แบบจำลองโครงสร้าง Rim-Edge-Model ของอนุภาคโมลิตินัมซัลไฟด์ [25]

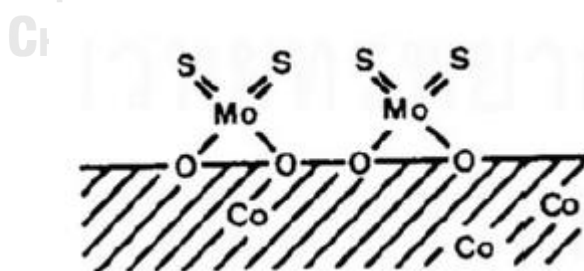
นอกจากนี้การเติมตัวสนับสนุน (promoter) สามารถเพิ่มกัมมันตภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งในกระบวนการไฮโดรทรีตติงนิยมเติมโคบอลต์หรือนิกเกิลลงบนตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งสามารถส่งเสริมการเร่งปฏิกิริยาไฮโดรดีออกซิเจเนชันได้ดีขึ้น แต่การเติมตัวสนับสนุนมากเกินไปอาจทำให้ตัวสนับสนุนไปบดบังบริเวณตำแหน่งกัมมันต์ (active site) ของโมลิตินัมได้ ดังนั้นการเติมตัวสนับสนุนจึงต้องเติมในปริมาณที่เหมาะสม [26]

2.8.2. แบบจำลองของการเร่งปฏิกิริยาด้วยโมลิบดีนัมซัลไฟด์

ในการทำปฏิกิริยาไฮโดรทรีทิง ได้มีนักวิจัยหลายคนได้นำเสนอแบบจำลองต่างๆในการเข้าทำปฏิกิริยาของสารตั้งต้นและตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งจะยกมาในงานนี้บางแบบจำลองที่สำคัญ

ก. แบบจำลองชั้นเดียว (Monolayer model)

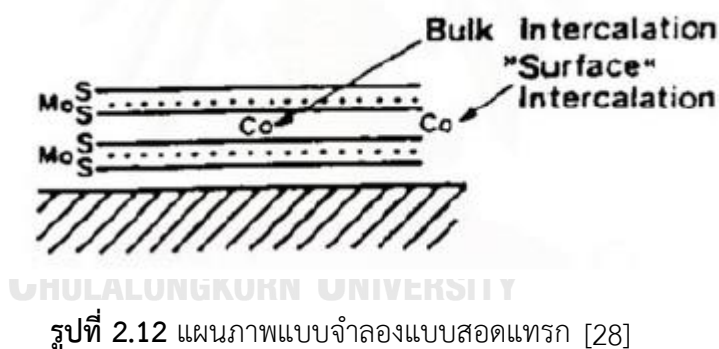
Schuit และคณะ [27] ได้นำเสนอแบบจำลองสำหรับการทำปฏิกิริยาด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{CoMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ โดยตั้งสมมติฐานว่าโมลิบดีนัมซัลไฟด์สร้างพันธะบนพื้นผิวอะลูมินาแบบชั้นเดียว โดยอันตรกิริยาระหว่างโมลิบดีนัมกับอะลูมินาเกิดผ่านออกซิเจน ซึ่งเป็นผลกับหมู่ไฮดรอกซิล ($-\text{OH}$) บนพื้นผิวซึ่งรวมกลุ่มเป็นไอออน Mo^{6+} เนื่องจากได้รับการชดเชย Capping layer ของไอออน O^{2-} ทางด้านบนของแบบจำลอง ส่วนโคบอลต์ไอออน (Co^{2+}) อยู่ในตำแหน่งเตตระฮีดรอลบนพื้นผิวอะลูมินาแทนที่อะลูมิเนียมไอออน (Al^{3+}) โดยโคบอลต์ทำหน้าที่เป็นตัวส่งเสริม (Promoter) ทำให้ความเสถียรของแบบจำลองนั้นเพิ่มขึ้น เนื่องจากการเข้าไปแทนที่อะลูมิเนียมแคตไอออนบนพื้นผิวที่ติดกับแบบจำลอง โดยจากแบบจำลองนี้ซัลไฟด์ไอออน (S^{2-}) แทนที่ออกซิเจนไอออน (O^{2-}) ในส่วน Capping layer บน Sulfiding เนื่องจากซัลเฟอร์ไอออนมีขนาดใหญ่ และทำงานร่วมกันในแบบจำลองได้มากที่สุด คือ 1 ซัลเฟอร์ต่อ 2 ออกซิเจนไอออน นอกจากนี้การเติมไฮโดรเจนในปฏิกิริยาเป็นสาเหตุในการกำจัดซัลเฟอร์ไอออน แสดงถึงการเกิดรีดักชันของโมลิบดีนัมไอออนข้างเคียงไปเป็น Mo^{3+} ดังนั้นจึงเกิดเป็นตำแหน่งกัมมันต์ของตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับปฏิกิริยาไฮโดรดีซัลเฟอร์ไรเซชัน



รูปที่ 2.11 แผนภาพแสดงแบบจำลองชั้นเดียว [27]

ข. แบบจำลองแบบสอดแทรก (Intercalation model)

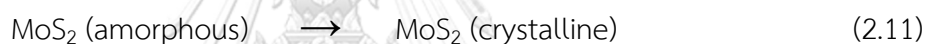
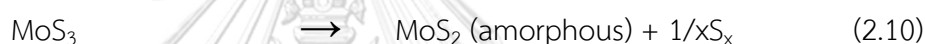
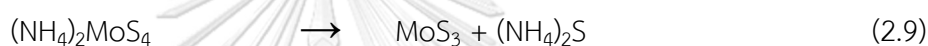
Voorhoeve และ Stuiver [28, 29] เสนอโครงสร้างโมลิบดีนัมซัลไฟด์ประกอบด้วย Slab โดย Slab แต่ละอันประกอบไปด้วยระนาบของอะตอมโมลิบดีนัมประกบปิดแน่นด้วยระนาบอะตอมซัลไฟด์แบบหกเหลี่ยม (Hexagonal) สำหรับตัวส่งเสริม เช่น นิกเกิล หรือโคบอลต์ จะแทรกอยู่ในตำแหน่งแปดเหลี่ยม (Octahedral) ส่วนช่องว่างระหว่าง slab มีการแทรกตัวของตัวส่งเสริม ซึ่งความเป็นผลึกในอุดมคติของโมลิบดีนัมซัลไฟด์ไม่มีทางเป็นไปได้ [27] ในเวลาต่อมาจึงมีการปรับปรุงแบบจำลองเป็นแบบสอดแทรกซึ่งตัวส่งเสริมมีส่วนเกี่ยวข้องและทำให้เกิดการสร้างใหม่ของพื้นผิวเพื่อเพิ่มความเข้มข้นของโมลิบดีนัมไอออน โดยโมลิบดีนัมซัลไฟด์มีขนาดผลึกที่เล็กมาก แบบจำลองนี้ได้อธิบายถึงอัตราส่วนของโคบอลต์ต่อโมลิบดีนัมที่เหมาะสม ซึ่งจำเป็นต่อความว่องไวในการทำปฏิกิริยาที่ดี แบบจำลองสอดแทรก และแบบจำลองสอดแทรกเทียม (Pseudo intercalation) แสดงถึงโครงสร้างหลายชั้นแบบสามมิติของโมลิบดีนัมซัลไฟด์ซึ่งเหมาะสำหรับการสอดแทรกที่เกิดขึ้น



2.8.3. ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบไม่มีตัวรองรับ (Unsupported catalyst)

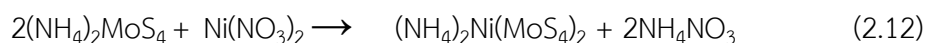
ในปัจจุบันการทำปฏิกิริยาไฮโดรทรีตติงเพื่อปรับปรุงคุณภาพของน้ำมันพืชเป็นน้ำมันดีเซลชีวภาพสังเคราะห์นิยมใช้ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลโมลิบดีนัม (NiMo) และโคบอลต์โมลิบดีนัม (CoMo) ในรูปซัลไฟด์แบบมีตัวรองรับ เนื่องจากตัวเร่งปฏิกิริยาเหล่านี้ให้ภาพรวมของปฏิกิริยาที่ดีในแง่ของความว่องไวในการทำปฏิกิริยาที่ดี มีการเลือกเกิดปฏิกิริยาที่ดี มีความเสถียรและราคาถูก ทำให้มีความสนใจมาใช้ในการวิจัยในด้านต่างๆ

หนึ่งในรูปแบบการใช้งานของตัวเร่งปฏิกิริยาเหล่านี้คือ แบบไม่มีตัวรองรับ โดยตัวเร่งปฏิกิริยานี้มีจุดเด่นคือ มีความว่องไวในการทำปฏิกิริยาสูงกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาแบบมีตัวรองรับ เนื่องจากมีตำแหน่งกัมมันต์ที่มากกว่า และยังสามารถปรับปรุงคุณสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยาโดยการเติมตัวส่งเสริมลงไปเพื่อเพิ่มคุณสมบัติในการใช้งานได้ ในส่วนนี้จะขอกล่าวถึงการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาแบบไม่มีตัวรองรับ โดยตัวเร่งปฏิกิริยาโมลิบดีนัมซัลไฟด์แบบไม่มีตัวรองรับมีการเตรียมหลายวิธี ทำให้มีโครงสร้างที่แตกต่างกัน แต่ในงานนี้จะนำเสนอการเตรียมด้วยการสลายตัวของไทโอซอลวิธีนี้เป็นการเตรียมที่ไม่ยุ่งยากและสามารถทำซ้ำได้สะดวก ยิ่งไปกว่านั้นกำมะถันและอะตอมของโลหะในไทโอซอลเกาะกันในลักษณะโคออดิเนชันแบบเตตระฮีดรอล [30] การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโมลิบดีนัมซัลไฟด์จากการสลายตัวของแอมโมเนียมเตตระไทโอโมลิเบต (ATTM: $(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4$) ซึ่งปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นจะแสดงดังสมการต่อไปนี้ [31, 32]



MoS_3 เกิดขึ้นและเปลี่ยนรูปเป็นโมลิบดีนัมซัลไฟด์ที่มีความเป็นผลึกต่ำ และมีการหลุดของซัลเฟอร์ (หลุดในรูปของไฮโดรเจนซัลไฟด์ (H_2S) ถ้ามีปริมาณไฮโดรเจนเพียงพอ) และจัดเรียงตัวเป็นผลึกที่มีความเป็นระเบียบมากขึ้นของโมลิบดีนัมซัลไฟด์

นอกจากนี้การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยการสลายตัวของแอมโมเนียมเตตระไทโอโมลิเบตมีการเติมตัวส่งเสริม ภายใต้บรรยากาศแก๊สไฮโดรเจนเพื่อรวมตัวเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะสองชนิดแบบซัลไฟด์ โดยในที่นี้จะยกตัวอย่างเป็นนิกเกิล แสดงในสมการที่ 2.12



หลังจากนั้นมีการสร้างพันธะระหว่างไทโอไอออนและตัวส่งเสริมแคตไอออนในขั้นตอนนี้ โดยการเติมแก๊สไฮโดรเจน ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะสองชนิดแบบซัลไฟด์ เกิดการรวมตัวดังสมการต่อไปนี้



อันตรกิริยามีระหว่างตัวส่งเสริมและอะตอมโมลิบดีนัมแสดงถึงการกระจายตัวที่ดีของตัวส่งเสริมในโมลิบดีนัมซัลไฟด์ส่งผลให้เกิดตำแหน่งกัมมันต์ของ NiMo

2.9 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

ก. งานวิจัยด้านการใช้น้ำมันจำลองในการทำปฏิกิริยา

Yoosuk และคณะ [26] ศึกษาปฏิกิริยาไฮโดรต็อกซิเจนเนชันของกรดโอเลอิกและกรดปาล์มิติกด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา Ni-Mo และ Co-Mo ซัลไฟด์แบบไม่มีตัวรองรับ โดยทำปฏิกิริยาในเครื่องปฏิกรณ์ (Parr reactor) โดยศึกษาตัวแปรต่างๆ ได้แก่ อุณหภูมิ ความดัน อัตราส่วนโดยอะตอมของ Ni/(Mo+Ni) ตัวเร่งปฏิกิริยา เป็นต้น พบว่าผลิตภัณฑ์ที่ได้เป็นนอร์มัลแอลเคน (ส่วนมากประกอบด้วย n-C₁₅, n-C₁₆, n-C₁₇ และ n-C₁₈) และตัวเร่งปฏิกิริยา NiMoS₂ ที่อัตราส่วนอะตอม (Ni/(Ni+Mo)) 0.2 ที่ความดันสูงและอุณหภูมิสูงสามารถเร่งปฏิกิริยาไฮโดรต็อกซิเจนเนชันได้ดี สำหรับกรดโอเลอิกให้ค่าการเปลี่ยน (conversion) 100% โดยให้ร้อยละผลได้ (Yield) n-C₁₈ ในสัดส่วน 70.3% ในขณะที่กรดปาล์มิติกให้ค่าการเปลี่ยน 95.2% และให้ร้อยละผลได้ของ n-C₁₆ 65.6%

Cao และคณะ [33] ศึกษาการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบสองฟังก์ชัน Ni/H-ZSM-22 ในการเร่งปฏิกิริยาไฮโดรต็อกซิเจนเนชันของกรดปาล์มิติก ตัวเร่งปฏิกิริยาเตรียมจากการหลอมเหลว (melt infiltration) จุ่มซุบ (incipient wetness impregnation) และการเปียกซุ่ม (wet impregnation) เมื่อเปรียบเทียบกับซีโอไลต์เริ่มต้น ตัวเร่งปฏิกิริยามีความเป็นผลึกลดลง เนื่องจากเกิดการกีดขวางรูพรุนและมีบริเวณที่เป็นกรด (acid sites) ลดลงจากการเติมนิกเกิล ค่าการเปลี่ยนของกรดปาล์มิติกเกิดขึ้นอย่างสมบูรณ์ และการเลือกจำเพาะต่อแอลเคนเท่ากับ 100% เมื่อทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิต่ำ (200 องศาเซลเซียส) และไม่พบการเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาในการทำปฏิกิริยาซ้ำห้ารอบ ซึ่งแสดงถึงความสามารถที่ดีในการเร่งปฏิกิริยาและเสถียรภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/H-ZSM-22 เมื่อทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิสูง (240-260 องศาเซลเซียส) พบการเกิดทั้งไอโซแอลเคนและนอร์มัลแอลเคน ในขณะที่อัตราส่วนของ C₁₆/C₁₅ ลดลง นอกจากนี้ ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมด้วยวิธีการหลอมเหลวมีแนวโน้มเกิดปฏิกิริยาไฮโดรต็อกซิเจนเนชันได้ดีกว่า และผลิตไอโซแอลเคนมากกว่า (อัตราส่วนโมลของไอโซแอลเคนต่อนอร์มัลแอลเคนเท่ากับ 0.8) การใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมด้วยวิธีอื่น

Ayodele และคณะ [34] เตรียมตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลออกซาลेटที่มีอะลูมินาเป็นตัวรองรับ ($\text{NiOx}/\text{Al}_2\text{O}_3$) สำหรับใช้ในไฮโดรดีออกซิเจนชั้นของกรดโอเลอิกซึ่งเป็นน้ำมันจำลอง การวิเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{NiOx}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ด้วยเทคนิค X-ray fluorescence spectroscopy (XRF) แสดงให้เห็นว่า NiOx รวมเข้ากับ Al_2O_3 จากผลของ X-ray diffraction (XRD) และ Raman spectroscopy ยืนยันว่ามีการกระจายตัวของนิกเกิลใน $\text{NiOx}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ไฮโดรดีออกซิเจนชั้นของกรดโอเลอิกด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{NiOx}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ที่ 360 องศาเซลเซียส ความดัน 20 บาร์ ได้ผลิตภัณฑ์ประกอบด้วยไอโซออกตะเดคเคนและนอร์มัลออกตะเดคเคน ($i\text{-C}_{18}$, $n\text{-C}_{18}$) เป็น 21% และ 72% ตามลำดับ การเติมหมู่ฟังก์ชันของกรดออกซาลิกเป็นการเพิ่มความเป็นกรดของ $\text{NiOx}/\text{Al}_2\text{O}_3$ จากการศึกษาพบว่า $\text{NiOx}/\text{Al}_2\text{O}_3$ มีความสามารถนำมาใช้ซ้ำหลังจากผ่านการทดลองไป 5 ครั้ง

Hachemi และคณะ [35] ศึกษาการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลปราศจากซัลเฟอร์บนตัวรองรับชนิดต่างๆ ได้แก่ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, ซีโอไลต์ชนิด H-Y และซิลิกา เตรียมด้วยวิธีเปียกชุ่ม ซึ่งนำมาใช้ในไฮโดรดีออกซิเจนชั้นของกรดสเตียริก พบว่าผลิตภัณฑ์ส่วนใหญ่เป็นเฮปตะเดคเคน (C_{17}) ยกเว้นตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/H-Y-80 ให้ผลิตภัณฑ์หลักเป็นเฮปตะเดคเคนและออกตะเดคเคน (C_{17} , C_{18}) นอกจากนี้ตัวเร่งปฏิกิริยาถูกวิเคราะห์ลักษณะด้วยเทคนิค Thermogravimetric analysis (TGA), inductively coupled plasma-optical emission spectroscopy (ICP-OES), การวิเคราะห์ขนาดและโครงสร้างด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (TEM) และการวัดขนาดพื้นที่ผิวและรูพรุน

ข. งานวิจัยด้านการใช้ไขมันจริงในการทำปฏิกิริยา

Wang และคณะ [36] พัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยา Ni-Mo-W/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -ZSM-5 สำหรับไฮโดรจิเนชันของน้ำมันปาล์ม ตัวเร่งปฏิกิริยาเตรียมโดยวิธีการอัดรีด พบว่า Ni-Mo-W (5wt%-5wt%-15wt%)/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -ZSM-5 (85wt%-15wt%) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่เหมาะสม และปัจจัยที่สำคัญสำหรับปฏิกิริยา เช่น อุณหภูมิ ความดัน อัตราการไหลของสารตั้งต้นต่อปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา และอัตราส่วนโดยปริมาตรของไฮโดรเจนต่อน้ำมัน เป็นต้น ได้ถูกศึกษาเพื่อหาภาวะที่เหมาะสมสำหรับปฏิกิริยา และสร้างวิถี (route) ของปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของน้ำมันปาล์ม สำหรับผลิตภัณฑ์ไฮโดรคาร์บอนที่ได้คือ นอร์มัลแอลเคน ในช่วง C_{15} - C_{18} เป็นโซ่ตรงและไอโซแอลเคนมีปริมาณ 82.9% และ 13% ตามลำดับ

Itthibenchapong และคณะ [37] ศึกษาการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Ni-MoS₂/ γ -Al₂O₃ ในการเร่งปฏิกิริยาไดออกซิเจนชั้นของน้ำมันเมล็ดในปาล์ม (palm kernel oil) จากเทคนิค Ni K-edge X-ray absorption near edge structure (XANES) และ Extended X-ray absorption fine structure (EXAFS) พบว่าโครงสร้างของ MoS₂ มีลักษณะซ้อนกันเล็กน้อย และมีนิกเกิลแทนที่ในโครงสร้างของ MoS₂ และนิกเกิลมีอันตรกิริยาต่อตัวรองรับ Al₂O₃ จากการดำเนินไปของปฏิกิริยาไฮโดรไดออกซิเจนชั้น โดยใช้แก๊สไฮโดรเจนที่ความดัน 30-50 บาร์ พบว่า ณ ภาวะที่ดีที่สุดได้ผลิตภัณฑ์เท่ากับ 92% โดยได้ผลิตภัณฑ์จากปฏิกิริยาไฮโดรไดออกซิเจนชั้นเป็นหลัก (ประมาณ 60%) และสัดส่วนของ C10-C12 58% ซึ่งใช้เป็นเชื้อเพลิงไฮโดรคาร์บอนสำหรับเครื่องบินไอพ่น

Liu และคณะ [38] ศึกษาการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/SAPO-11 ในปฏิกิริยาไฮโดรไดออกซิเจนชั้นของน้ำมันปาล์ม ตัวรองรับ SAPO-11 มีสภาพกรดที่อ่อนจนถึงปานกลางและเป็นวัสดุที่มีรูพรุนขนาดกลาง ส่วนนิกเกิลสามารถลดแครกกิงของแอลเคนได้ การเตรียม SAPO-11 ใช้วิธีไฮโดรเทอร์มัลและโหลดโลหะนิกเกิลในสัดส่วนต่างๆ ผลิตภัณฑ์ของเหลวเป็นแอลเคน 70 wt% และมีสัดส่วนของไอโซเมอโรเซชันมากกว่า 80 mol% เมื่อนำตัวเร่งปฏิกิริยามาใช้อย่างต่อเนื่อง พบว่ามีเสถียรภาพที่ดีสามารถใช้ทำปฏิกิริยาได้หลายชั่วโมง

Kiatkittipong และคณะ [39] ศึกษาการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาสองชนิด ได้แก่ Pd/C และ NiMo/ γ -Al₂O₃ มาทำปฏิกิริยาไฮโดรทรีทิงของน้ำมันปาล์มดิบ (Crude palm oil: CPO) น้ำมันปาล์มดิบที่ผ่านการกำจัดยางเหนียว (Degummed palm oil: DPO) และกรดไขมันปาล์ม (Palm fatty acid distillate: PFAD) พบว่าการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Pd/C กับน้ำมันปาล์มดิบที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส ความดัน 40 บาร์ เวลา 3 ชั่วโมง ให้ผลิตภัณฑ์ดีเซล 51% ในขณะที่น้ำมันปาล์มที่ผ่านการกำจัดยางเหนียวแล้วใช้เวลาเพียง 1 ชั่วโมง ได้ผลิตภัณฑ์ที่เป็นดีเซล 70% ส่วนกรดไขมันปาล์มใช้ภาวะที่ต่ำกว่า (อุณหภูมิ 375 องศาเซลเซียส เวลา 0.5 ชั่วโมง) ให้ผลิตภัณฑ์ดีเซล 81% โดยผลิตภัณฑ์ส่วนใหญ่จะมีอะตอมของคาร์บอนน้อยกว่าหนึ่งอะตอมเนื่องจากตัวเร่งปฏิกิริยาเร่งปฏิกิริยาไปทางดีคาร์บอกซิเลชันและดีคาร์บอนิเลชันมากกว่า

ตารางที่ 2.5 สรุปงานวิจัยผลของตัวเร่งปฏิกิริยาและภาวะการทดลอง

Ref	Reactant	Reactor type	Optimum conditions	Catalysts	Products
[16]	Soybean oil	Batch reactor	Catalyst/oil ratio = 0.044, 0.088 (w/w) P = 9.2 MPa T = 400 °C Time = 2 h	- NiMo/ γ -Al ₂ O ₃ - Pd/ γ -Al ₂ O ₃ - Sulfide CoMo/ γ -Al ₂ O ₃ - Ni/SiO ₂ - Al ₂ O ₃ - Pt/ γ -Al ₂ O ₃ - Ru/ Al ₂ O ₃	- n-alkane content > 80 wt% (Pd or Ni catalyst) - n-alkane content < 55 wt.% (CoMo catalyst) - Liquid product = n-C ₁₇ , n-C ₁₅ (Ni and Pd catalyst)
[26]	- Oleic acid - Palmitic acid	Batch reactor	- Oleic acid Catalyst weight = 0.375 wt% Oleic acid /catalyst ratio (wt/wt) = 4 T = 280 °C P = 60 bar Time = 6 h - Palmitic acid Catalyst weight = 0.375 wt% Oleic acid /catalyst ratio (wt/wt) = 4 T = 320 °C P = 70 bar Time = 1 h	- un-support - Ni-Mo sulfide - Co-Mo sulfide - Ni/(Ni + Mo) - Co/(Ni + Mo)	- Oleic acid conversion = 100% - n-C18 selectivity = 78.8% - n-C18 yield = 70.3% - Palmitic acid conversion = 95.2% - n-C16 selectivity = 78.5% - n-C16 yield = 65.6%
[36]	Palm oil	Fixed bed reactor	T = 360 °C P = 50 bar LHSV = 1.0 h ⁻¹ H ₂ /oil = 1000	Ni-Mo-W/ γ -Al ₂ O ₃ -ZSM-5	- Alkane yield = 62.7 wt% - main products = n-C ₁₅ -n-C ₁₈
[37]	Palm kernel oil	Custom made trickle-bed reactor	P = 50 bar T = 330 °C LHSV = 1 h ⁻¹ , H ₂ /oil ratio = 1000 N(cm ³ /cm ³) Time = 9 h	Ni-MoS ₂ / γ -Al ₂ O ₃	- Selectivity C ₁₀ - C ₁₂ = 58%

Ref	Reactant	Reactor type	Optimum conditions	Catalysts	Products
[38]	Palm oil (PA 44.2 %, OA 41.0 %)	Fixed bed reactor	T = 633 K P = 40 bar LHSV = 1.0 h ⁻¹ TOS = 6 hr	Ni/SAPO-11	- Liquid alkane yield = 70% - Isomerization selectivity > 80%
[39]	Palm oil (PA 44.2 %, OA 41.0 %)	Fixed bed reactor	T = 633 K P = 40 bar LHSV = 1.0 h ⁻¹ TOS = 6 hr	Ni/SAPO-11	- Liquid alkane yield = 70% - Isomerization selectivity > 80%
[40]	Refined palm oil (PA 37.4%, OA 45.8%)	Custom-made down-flow fixed-bed reactor	T = 300-330 °C P = 30-50 bar LHSV = 1-2 h ⁻¹ H ₂ /oil = 750-1000 N(cm ³ /cm ³)	NiMoS ₂ /γ-Al ₂ O ₃	- Product yield 90% - n-alkane >95.5% - n-C18 = 76.4% - n-C16 = 79.1% [at T = 300 °C, P = 80 bar]
[41]	Fatty acid distillate, PFAD	Batch reactor	Catalyst/PFAD ratio = 0.05 g/g T = 375 - 400 °C P = 40 bar (H ₂ and syngas (H ₂ /CO = 70/30) Time = 3 h	Pd/C	- Main products = n-C ₁₅ , n-C ₁₇ (syngas and pure H ₂) - Diesel yield = 57.8% (syngas)
[42]	- Castor oil, CO - Palm fatty acid distillate, PFAD - Waste tallow, WT	Batch reactor	T = 360°C P = 90 bar Time = 5 h	Commercial Raney nickel	- Liquid products = C ₈ - C ₂₀ - higher n-alkanes (up to C28) = 2.5 - 4.4 % - Alkane yield = 62 % (PFAD) - Alkane yield = 60 % (WT) - Alkane yield = 53 % (CO) - Ketone (C8 - C19) yield = 19% (CO)
[43]	Rapeseed oil	Fixed bed reactor	T = 260 - 280 °C P = 3.5 MPa Time = 0.25-4 h	- Ni/Al ₂ O ₃ - Mo/Al ₂ O ₃ , - NiMo/Al ₂ O ₃	Triglyceride conversion varied in the range of 30-100 %

Ref	Reactant	Reactor type	Optimum conditions	Catalysts	Products
[44]	- Stearic acid (SA) - Soy bean oil (SBO) - Palm fatty acid distillate (PFAD)	Batch reactor	For SA: T = 270 °C, P = 15 bar N ₂ Time = 1 h For SBO and PFAD T = 300 °C P = 15 bar N ₂ Time = 6 h	Pd-based zeolite	- Conversion of SA = 100 % (jet-fuel range = 69.3 %) - C ₁₂ -C ₁₈ yield = 31%. - oxygen removal = 95.50% (SBO), 94.25% (PFAD)
[45]	Sunflower oil	Fixed bed reactor	P = 40 - 60 bar T = 380 °C LHSV = 1.0 h ⁻¹ H ₂ /sunflower oil = 500 - 600 Nm ³ /m ³	CoMo/Al ₂ O ₃	- Triglyceride conversion = 100% - High paraffin > 99% - Mainly C ₁₁ -C ₁₉ -paraffins = 81.4-86.5%
[46]	- Waste cooking oil - Trapped grease	- Batch reactor - Fixed bed reactor	- Batch reactor P = 7 MPa T = 250-350 °C Time = 3 h - Fixed bed reactor P = 5 MPa T = 350 °C WHSV = 2.8 h ⁻¹ H ₂ /feed ratio = 666 Nm ³ /m ³	NiMo/ Al ₂ O ₃ CoMo/ Al ₂ O ₃ NiW/ Al ₂ O ₃	- Conversions (n-paraffin + isoparaffin) = 96.1-99.5%. - yields of isoparaffin at 350 °C > 300 °C.
[47]	Crude palm oil	Batch reactor	T = 400 °C P = 30 bar Time = 2 h	- NiW-ZSM-5 - Ni-ZSM-5 - W-ZSM-5 - ZSM-5	- Conversion = 96.20% - Diesel yield (C ₁₀ -C ₂₀) = 21.2 wt%

บทที่ 3

เครื่องมือและวิธีการทดลอง

งานวิจัยนี้เป็นการศึกษาไฮโดรไดออกซิเจนชั้นของน้ำมันปาล์มด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาซัลไฟด์ของ Ni-Mo แบบไม่มีตัวรองรับ เพื่อหาอุณหภูมิ เวลา และความเข้มข้นของสารตั้งต้น ที่เหมาะสมสำหรับปฏิกิริยาไฮโดรไดออกซิเจนชั้น ตัวเร่งปฏิกิริยาซัลไฟด์ของ Ni-Mo แบบไม่มีตัวรองรับเตรียมได้จากการสลายตัวด้วยความร้อนของแอมโมเนียมเตตระไทโอโมลิบเดต $((\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4)$ โดยผลิตภัณฑ์ของเหลวจากไฮโดรไดออกซิเจนชั้นของน้ำมันปาล์มนำมาวิเคราะห์หาปริมาณนอร์มัลแอลเคน C_{14} , C_{15} , C_{16} , C_{17} และ C_{18} ส่วนตัวเร่งปฏิกิริยาถูกตรวจสอบสมบัติต่างๆ

3.1 เครื่องมือและอุปกรณ์ที่ใช้ในการวิจัย

1. เครื่องปฏิกรณ์ (Reactor) Model 4848 ผลิตโดย Parr Instrument Company (รูปที่ 3.1) ปริมาตร 250 มิลลิลิตร ทำจากเหล็กกล้าเหนียวไร้สนิม SUS 316 อุปกรณ์ประกอบด้วยเทอร์โมคัปเปิลพร้อมชุดควบคุมอุณหภูมิ (Temperature Controller) มาตรฐานความดัน และ Pressure Transducer อุปกรณ์ประกอบด้วยใบกวนพร้อมชุดกำหนดและวัดความเร็วรอบของใบกวน เครื่องปฏิกรณ์สามารถทำงานที่อุณหภูมิสูงสุดไม่เกิน 500 องศาเซลเซียส และความดันสูงสุดไม่เกิน 340 บาร์



รูปที่ 3.1 เครื่องปฏิกรณ์ PARR Reactor Model 4848

2. อุปกรณ์การกรองประกอบด้วย กรวยบุชเนอร์ (Buchner funnel) ขวดกรอง (Suction or filter flask) เครื่องดูดอากาศ (Aspirator) และกระดาษกรอง Whatman No.42
3. ตู้อบสูญญากาศ (Vacuum Oven) รุ่น Blinder VD-23
4. อุปกรณ์ดูดความชื้น บรรจุด้วยซิลิกาเจล (Silica gel)
5. เครื่องแก๊สโครมาโทกราฟแบบแมสสเปกโทรสโกปี (Gas Chromatograph-Spectroscopy) รุ่น QP2010MS ยี่ห้อ Shimadzu
6. แก๊สโครมาโทกราฟ (Gas Chromatograph: GC) รุ่น GC2010 ยี่ห้อ Shimadzu
7. เครื่องเอกซเรย์ดิฟแฟรคโทมิเตอร์ (X-ray diffractometer: XRD) รุ่น D8 Discover ยี่ห้อ Bruker
8. เครื่องวัดพื้นที่ผิวและขนาดรูพรุน โดยวิธีบีบีที (N_2 adsorption desorption Measurement: BET) รุ่น ASAP 2460 ยี่ห้อ Micromeritic
9. กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (Transmission electron microscope:TEM) รุ่น JEM2100Plus ยี่ห้อ JEOL
10. เครื่องวิเคราะห์ค่าการดูดซับทางเคมี (Chemisorption analyzer) รุ่น BASIC ยี่ห้อ BELCAT (Temperature programmed desorption of NH_3 : NH_3 -TPD)
11. เครื่องวิเคราะห์ค่าการดูดซับทางเคมี (Chemisorption analyzer) รุ่น METAL-3 ยี่ห้อ BELCAT (NO Pulse Chemisorption)

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

CHULALONGKORN UNIVERSITY

3.2 สารตั้งต้นและสารเคมี

1. แก๊สไฮโดรเจน 99.99% จาก บริษัท ไทยอินดัสเทรียลแก๊ส
2. น้ำปราศจากไอออน
3. เดคะไฮโดรแนฟทาลีน จาก บริษัท Fluka
4. แอมโมเนียมเตตระไทโอโมลิบเดต จาก บริษัท Aldrich
5. นิกเกิลไนเตรต จาก บริษัท Aldrich
6. โมลิบดีนัม (IV) ซัลไฟด์แบบผง 99% จาก บริษัท Aldrich
7. นอร์มัลเดกเคน จาก บริษัท Aldrich
8. น้ำมันปาล์มโอเลอิน จาก บริษัท โอลีน
9. เฮปตะเดคาโนเอต จาก บริษัท Aldrich

3.3 ขั้นตอนการดำเนินการวิจัย

3.3.1. การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา

ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในการทดลองคือ MoS_2 แบบไม่มีตัวรองรับโดยเตรียมจากการสลายตัวด้วยความร้อน อีกทั้งมีการเติมตัวส่งเสริม คือ นิกเกิล

- ก. การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโมลิบดีนัมซัลไฟด์แบบไม่มีตัวรองรับ
1. ชั่งแอมโมเนียมเตตระไทโอโมลิบเดต 0.6 กรัม ละลายในน้ำปราศจากไอออน 50 กรัม ใส่ในเครื่องปฏิกรณ์และเติมสารละลายเคะไฮโดรเนฟทาลีน 5 กรัม เพื่อป้องกันการเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา
 2. ประกอบเครื่องปฏิกรณ์พร้อมกับทดสอบรอยรั่วและอัดความดันแก๊สไฮโดรเจนเริ่มต้น 28 บาร์ ในเครื่องปฏิกรณ์ จากนั้นตั้งค่าอุณหภูมิ 350 องศาเซลเซียส โดยระบบของเครื่องตั้งค่าความเร็วรอบของใบกวน 150 รอบต่อนาที เวลาของปฏิกิริยา 60 นาที โดยเริ่มนับเวลาตั้งแต่อุณหภูมิถึงค่าที่กำหนด
 3. เมื่อครบระยะเวลาในการทำปฏิกิริยา ให้ลดอุณหภูมิของเครื่องปฏิกรณ์ จนถึง 60 องศาเซลเซียส จากนั้นยกเครื่องปฏิกรณ์ออกจากอุปกรณ์ให้ความร้อนแล้วนำมาแช่น้ำจนอุณหภูมิลดถึงอุณหภูมิห้อง
 4. ปลอ่ยแก๊สภายในเครื่องปฏิกรณ์ในตู้ดูดควัน
 5. กรองแยกตัวเร่งปฏิกิริยาออกจากสารละลายด้วยการกรองแบบสุญญากาศ แล้วจัดเก็บตัวเร่งปฏิกิริยาในสารละลายเคะไฮโดรเนฟทาลีนเพื่อป้องกันการเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา
- ข. การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลโมลิบดีนัมซัลไฟด์แบบไม่มีตัวรองรับที่อัตราส่วนโดยอะตอมของ Ni/Mo+Ni ที่ 0.2 (0.2-NiMoS_2)
1. ชั่งแอมโมเนียมเตตระไทโอโมลิบเดต 0.3 กรัม และนิกเกิลไนเตรต 0.0838 กรัม ละลายในน้ำปราศจากไอออน 50 กรัม ใส่ในเครื่องปฏิกรณ์และเติมสารละลายเคะไฮโดรเนฟทาลีน 5 กรัม
 2. ทำเช่นเดียวกับข้อ ก. ตามลำดับ

3.3.2. ปฏิกริยาไฮโดรไดออกซิเจนชั้น

1. ชั่งน้ำมันปาล์มโอเลอิน 1.5 กรัม ละลายในนอร์มัลเดกเคน 28.5 กรัม และชั่งตัวเร่งปฏิกริยาที่เตรียมได้จาก 3.3.1 ร้อยละ 0.375 โดยน้ำหนักของสารละลายทั้งหมด ใส่ในเครื่องปฏิกรณ์
2. ประกอบเครื่องปฏิกรณ์พร้อมกับทดสอบรอยรั่วและอัดความดันแก๊สไฮโดรเจนเริ่มต้น 30 บาร์ ในเครื่องปฏิกรณ์ จากนั้นตั้งค่าอุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส โดยระบบตั้งค่าความเร็วรอบของใบกวนที่ 150 รอบต่อนาที ใช้เวลาในการทำปฏิกริยาเป็นเวลา 2 ชั่วโมง โดยเริ่มนับเวลาตั้งแต่อุณหภูมิถึงค่าที่กำหนด
3. เมื่อครบระยะเวลาในการทำปฏิกริยา ให้ลดอุณหภูมิของเครื่องปฏิกรณ์ จนถึง 60 องศาเซลเซียส จากนั้นยกเครื่องปฏิกรณ์ออกจากอุปกรณ์ให้ความร้อนแล้วนำมาแช่น้ำจนอุณหภูมิลดถึงอุณหภูมิต้อง
4. ปลดปล่อยแก๊สภายในเครื่องปฏิกรณ์ในตู้ดูดควัน
5. นำผลิตภัณฑ์ของเหลวที่ได้ไปปั่นเหวี่ยง (Centrifuge) ตัวเร่งปฏิกริยาออกจากสารละลายพร้อมทั้งเก็บผลิตภัณฑ์ของเหลวดังกล่าวไปทดสอบต่อไป และกรองแยกตัวเร่งปฏิกริยาออกจากสารละลายด้วยอุปกรณ์การกรองสุญญากาศ แล้วจัดเก็บตัวเร่งปฏิกริยาในสารละลายเดคะไฮโดรแนฟทาซีน

ในการศึกษาปฏิกริยาไฮโดรไดออกซิเจนชั้นของน้ำมันปาล์มด้วยตัวเร่งปฏิกริยา 0.2-

NiMoS₂ จะแบ่งการศึกษาผลของตัวแปรต่างๆดังนี้

ก. ผลของอุณหภูมิ

ทำการทดลองที่ภาวะอุณหภูมิ 280-320 องศาเซลเซียส ความดันไฮโดรเจนเริ่มต้น 30 บาร์ เวลา 2 ชั่วโมง ความเข้มข้นของสารตั้งต้นร้อยละ 5 โดยน้ำหนักของสารละลาย (น้ำมันปาล์มในนอร์มัลเดกเคน) อัตราส่วนโดยอะตอมของ Ni/(Mo+Ni) ในตัวเร่งปฏิกริยา NiMoS₂ เป็น 0.2 ปริมาณตัวเร่งปฏิกริยาร้อยละ 0.375 โดยน้ำหนักของสารละลาย

ข. ผลของเวลาในการทำปฏิกิริยา

ทำการทดลองที่ภาวะอุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส ความดันไฮโดรเจนเริ่มต้น 30 บาร์ เวลา 0.5-3 ชั่วโมง ความเข้มข้นของสารตั้งต้นร้อยละ 5 โดยน้ำหนักของสารละลาย (น้ำมันปาล์ม ในนอร์มัลเตกเคน) อัตราส่วนโดยอะตอมของ Ni/(Mo+Ni) ในตัวเร่งปฏิกิริยา NiMoS₂ เป็น 0.2 ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาร้อยละ 0.375 โดยน้ำหนักของสารละลาย

ค. ผลของความเข้มข้นสารตั้งต้น

ทำการทดลองที่ภาวะอุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส ความดันไฮโดรเจนเริ่มต้น 30 บาร์ เวลา 2 ชั่วโมง ความเข้มข้นของสารตั้งต้นร้อยละ 5-15 โดยน้ำหนักของสารละลาย (น้ำมันปาล์ม ในนอร์มัลเตกเคน) อัตราส่วนโดยอะตอมของ Ni/(Mo+Ni) ในตัวเร่งปฏิกิริยา NiMoS₂ เป็น 0.2 ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาร้อยละ 0.375 โดยน้ำหนักของสารละลาย

ง. การใช้ซ้ำของตัวเร่งปฏิกิริยา

ทำการทดลองที่ภาวะอุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส ความดันไฮโดรเจนเริ่มต้น 30 บาร์ เวลา 3 ชั่วโมง ความเข้มข้นของสารตั้งต้นร้อยละ 5 โดยน้ำหนักของสารละลาย (น้ำมันปาล์ม ในนอร์มัลเตกเคน) อัตราส่วนโดยอะตอมของ Ni/(Mo+Ni) ในตัวเร่งปฏิกิริยา NiMoS₂ เป็น 0.2 ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาร้อยละ 0.375 โดยน้ำหนักของสารละลาย โดยตัวเร่งปฏิกิริยาจะถูกกรอง แยกออกมาและนำกลับมาใช้ซ้ำ 4 รอบ โดยใช้ภาวะเดิมและล้างตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยโทลูอิน โดยทำการล้างด้วยเครื่องโซนิเคเตอร์เป็นเวลา 1 ชั่วโมง ก่อนนำมาใช้งานในรอบถัดไป

3.3.3. การวิเคราะห์องค์ประกอบของผลิตภัณฑ์ของเหลว

ก. การวิเคราะห์องค์ประกอบผลิตภัณฑ์ของเหลวด้วยเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี
แมสสเปกโตรสโกปี

การวิเคราะห์เริ่มด้วยการนำผลิตภัณฑ์ของเหลว วิเคราะห์ด้วยเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี
แมสสเปกโตรสโกปี Shimadzu QP2010MS โดยมีข้อมูลดังนี้

- Column : DB-1; 60 m, 0.25 mm. i.d., 0.1 μm
- Injector temp : 325 $^{\circ}\text{C}$
- Oven temp : initial temp : 50 $^{\circ}\text{C}$
 - Ramp to 120 $^{\circ}\text{C}$ (rate 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$)
 - Ramp to 250 $^{\circ}\text{C}$ (rate 5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$), hold 5 min
 - Ramp to 300 $^{\circ}\text{C}$ (rate 5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$), hold 5 min
- Helium carrier gas flow : 1.24 mL/min
- Injection mode : split ratio = 100
- m/z = 35 - 600

ข. การวิเคราะห์องค์ประกอบผลิตภัณฑ์ของเหลวด้วยเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี

การวิเคราะห์เริ่มด้วยการนำผลิตภัณฑ์ของเหลวผสมเมทิลเฮปตะเดคาโนเอต (internal
standard) วิเคราะห์ด้วยเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี Shimadzu GC2010 โดยมีข้อมูลดังนี้

- Column : HP-88; 100 m, 0.25 mm. i.d., 0.2 μm
- Injector temp : 250 $^{\circ}\text{C}$
- FID temp : 250 $^{\circ}\text{C}$
- Oven temp : initial temp : 90 $^{\circ}\text{C}$, hold 10 min
 - Ramp to 120 $^{\circ}\text{C}$ (rate 4 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$), hold 2 min
 - Ramp to 200 $^{\circ}\text{C}$ (rate 7 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$)
 - Ramp to 250 $^{\circ}\text{C}$ (rate 12 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$), hold 5 min
- Helium carrier gas flow : 1.24 mL/min
- Injection mode : split ratio = 100

3.3.4. การคำนวณผลลัพธ์จากการทดลอง

ก. การคำนวณค่าแฟกเตอร์ตอบสนอง (Response Factor, Rx)

$$R_{x_i} = \frac{M_{\text{internal standard}}}{M_i} \times \frac{\text{Peak area of } i}{\text{Peak area of internal standard}}$$

โดย i คือ สารมาตรฐาน

M_i คือ ปริมาณสารมาตรฐานที่ใช้ในการวิเคราะห์ด้วย GC-FID (กรัม)

$M_{\text{internal standard}}$ คือ ปริมาณของ internal standard (กรัม)

ข. การคำนวณหาค่าปริมาณของสารตั้งต้นและผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการวิเคราะห์ด้วย GC-FID (W_i , % โดยน้ำหนัก)

$$W_i = \frac{1}{R_x} \times \frac{W_{\text{internal standard}}}{W_{\text{sample}}} \times \frac{\text{Peak area of } i}{\text{Peak area of internal standard}} \times 100$$

โดย i คือ สารตั้งต้นหรือผลิตภัณฑ์

$W_{\text{internal standard}}$ คือ น้ำหนักของ internal standard (กรัม)

W_{sample} คือ น้ำหนักของตัวอย่าง (กรัม)

ค. การคำนวณหาร้อยละการเลือกเกิดของผลิตภัณฑ์ (Selectivity, %)

$$\text{Selectivity} = \frac{x_i}{\sum x_i} \times 100$$

โดย x_i คือ ปริมาณของผลิตภัณฑ์หลังทำปฏิกิริยา (%โดยน้ำหนัก)

$\sum x_i$ คือ ผลรวมปริมาณของผลิตภัณฑ์ทั้งหมดที่เกิดขึ้น (%โดยน้ำหนัก)

ง. การคำนวณหาร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์ (Yield, %โดยน้ำหนัก)

$$\text{Yield} = \frac{x_i}{\text{Reactant amount (wt\%)}} \times 100$$

โดย x_i คือ ปริมาณของผลิตภัณฑ์หลังทำปฏิกิริยา (%โดยน้ำหนัก)

จ. การคำนวณหาค่าสัมประสิทธิ์ของ C₁₆/C₁₅

$$C_{16}/C_{15} = \frac{\text{Yield}_{C_{16}}}{\text{Yield}_{C_{15}}}$$

ฉ. การคำนวณหาค่าสัมประสิทธิ์ของ C₁₈/C₁₇

$$C_{18}/C_{17} = \frac{\text{Yield}_{C_{18}}}{\text{Yield}_{C_{17}}}$$

ช. การคำนวณหาค่าปริมาณรวมของสารของผลิตภัณฑ์ (n-alkane contents, %)

$$\text{n-alkane contents} = \sum \text{Yield}$$

โดย $\sum \text{Yield}$ คือ ผลรวมร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์ทั้งหมดที่เกิดขึ้น (%)

ซ. การคำนวณการกระจายตัวของโลหะ (Metal dispersion, %)

$$D = \frac{\text{โมลของโลหะที่ว่องไวต่อปฏิกิริยา}}{\text{โมลของโลหะทั้งหมด}} \times 100$$

โดย โมลของโลหะที่ว่องไวต่อปฏิกิริยาได้จากการวิเคราะห์ตำแหน่งกัมมันต์ด้วยการดูดซับไนตริกออกไซด์เชิงเคมีแบบช่วง
โมลของโลหะทั้งหมดได้จากการวิเคราะห์ปริมาณธาตุทั้งหมดในตัวเร่งปฏิกิริยา

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

CHULALONGKORN UNIVERSITY

3.3.5. การวิเคราะห์สมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยา

ก. การวิเคราะห์โครงสร้างผลึกโดยการยิงรังสีเอกซ์ด้วยเครื่องเอกซ์เรย์ดิฟแฟรกโทมิเตอร์ (X-ray Diffractometer, XRD) : เครื่อง Bruker รุ่น AXS-D8 Discover โดยวิเคราะห์ในช่วง 2θ เท่ากับ $5.00-80.00^\circ$

ข. การวิเคราะห์พื้นที่ผิวและขนาดรูพรุนด้วยเครื่องวัดพื้นที่ผิวและขนาดรูพรุนโดยวิธีบีอีที (N₂ adsorption-desorption measurement, BET) : เครื่อง Micromeritics รุ่น ASAP 2460 โดยใช้ N₂ ภาวะ Outgas temperature : 300°C , Outgas time: 12 h และ Bath temperature : 150°C

ค. การวิเคราะห์ขนาดและโครงสร้างด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (Transmission Electron Microscope, TEM) : เครื่อง JEOL รุ่น JEM2100Plus Energy: 200 kv และกำลังขยาย 400,000 เท่า

ง. การวิเคราะห์ความเป็นกรดของตัวเร่งปฏิกิริยา (Temperature programmed desorption, NH₃-TPD) : เครื่อง BELCAT โดยใช้ 10%-NH₃/He ภาวะ Final temperature 500 °C, Heating rate : 10 °C/min และเวลา 2 ชั่วโมง

จ. การวิเคราะห์ตำแหน่งกัมมันต์ด้วยการดูดซับไนตริกออกไซด์เชิงเคมีแบบช่วง (NO pulse chemisorption) : เครื่อง BELCAT รุ่น METAL-3

ฉ. การวิเคราะห์ปริมาณธาตุในตัวเร่งปฏิกิริยา (Inductive coupled plasma-optical emission spectroscopy) : เครื่อง PerkinElmer รุ่น Optima 7000 DV



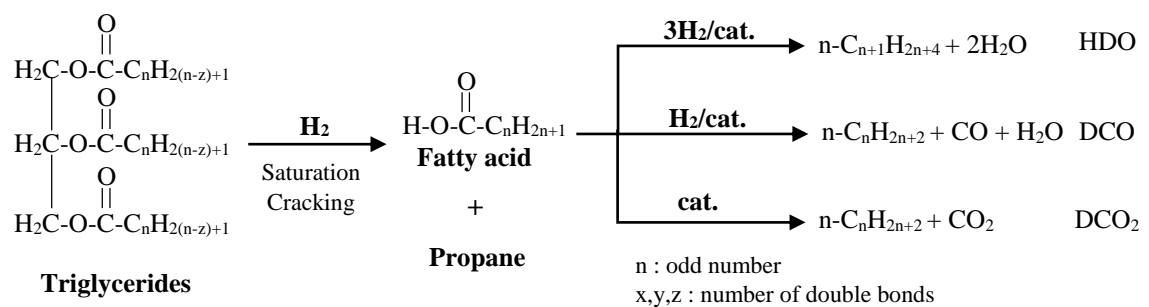
บทที่ 4

ผลการทดลองและการวิเคราะห์ผลการทดลอง

งานวิจัยนี้เป็นการศึกษาไฮโดรต็อกซิเจนเนชันของน้ำมันปาล์ม โดยศึกษาผลของปัจจัย คือ อุณหภูมิ เวลาในการทำปฏิกิริยา และความเข้มข้นของสารตั้งต้น โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลโมลิบดีนัมซัลไฟด์ (NiMoS_2) ที่อัตราส่วนโดยอะตอมของ $\text{Ni/Mo}+\text{Ni}$ เท่ากับ 0.2 พร้อมทั้งเปรียบเทียบตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้จากการสลายตัวด้วยความร้อนของแอมโมเนียมเตตระไทโอโมลิบเดต (ATM) และตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงการค้า (Commercial)

กลไกการเกิดปฏิกิริยาไฮโดรต็อกซิเจนเนชันของน้ำมันปาล์ม แสดงดังรูปที่ 4.1 โดยก่อนเข้าสู่ปฏิกิริยาไฮโดรต็อกซิเจนเนชัน ไตรกลีเซอไรด์ที่ไม่อิ่มตัวถูกไฮโดรเจเนตด้วยไฮโดรเจนเป็นไตรกลีเซอไรด์อิ่มตัว จากนั้นถูกแครกกิงเป็นกรดไขมันและโพรเพน โดยกรดไขมันที่ได้ผ่านเข้าสู่ปฏิกิริยาไฮโดรทรีตติง 3 ปฏิกิริยา โดยได้ผลิตภัณฑ์หลัก คือ เฮกซะเดคเคน (C_{16}) และออกตะเดคเคน (C_{18}) เป็นผลิตภัณฑ์จากปฏิกิริยาไฮโดรต็อกซิเจนเนชัน (Hydrodeoxygenation) ของกรดปาล์มิติกและกรดโอเลอิก ตามลำดับ และได้ผลิตภัณฑ์ข้างเคียงเป็นน้ำ ในขณะที่เพนตะเดคเคน (C_{15}) และเฮปตะเดคเคน (C_{17}) เป็นผลิตภัณฑ์ที่เกิดจากดีคาร์บอนิเลชัน (Decarbonylation) และดีคาร์บอกซิเลชัน (Decarboxylation) ของกรดปาล์มิติกและกรดโอเลอิกตามลำดับ และได้ผลิตภัณฑ์ข้างเคียงเป็นคาร์บอนมอนอกไซด์ และคาร์บอนไดออกไซด์

นอกจากนี้นอร์มัลแอลเคนที่ได้จากปฏิกิริยาสามารถเกิดปฏิกิริยาไฮโดรแครกกิงเป็นนอร์มัลแอลเคนโมเลกุลเล็กลงได้ โดยงานวิจัยนี้เน้นศึกษาหาภาวะที่เหมาะสมในการผลิตนอร์มัลแอลเคนจากน้ำมันพืช



รูปที่ 4.1 กลไกการเกิดไฮโดรต็อกซิเจนเนชันของไตรกลีเซอไรด์

4.1 ผลของอุณหภูมิต่อไฮโดรต็อกซิเจน

อุณหภูมิเป็นตัวแปรสำคัญที่ส่งผลต่อปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นในกระบวนการไฮโดรทรีตติง ได้แก่ ไฮโดรต็อกซิเจนชัน ดีคาร์บอนิเลชัน ดีคาร์บอกซิเลชัน ไอโซเมโรเซชันและไฮโดรแครกกิง

การทดลองนี้เป็นการศึกษาผลของอุณหภูมิต่อไฮโดรต็อกซิเจนชันของน้ำมันปาล์ม ต่อร้อยละการเลือกเกิด และร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์ที่อุณหภูมิ 280-320 องศาเซลเซียส ความดันไฮโดรเจนเริ่มต้น 30 บาร์ เวลา 2 ชั่วโมง ความเข้มข้นสารตั้งต้นร้อยละ 5 โดยน้ำหนักของสารละลาย ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา NiMoS_2 ร้อยละ 0.375 โดยน้ำหนักของสารละลาย อัตราส่วนโดยอะตอมของ $\text{Ni}/(\text{Mo}+\text{Ni}) = 0.20$

จากรูปที่ 4.2 และตารางที่ 4.1 พบว่าที่อัตราส่วนของน้ำมันต่อตัวเร่งปฏิกิริยาคงที่ (13.3:1 หรือ 26.6:1) เมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นถึง 300 องศาเซลเซียส ร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์ทั้งหมด ($\text{C}_{14}\text{-C}_{18}$ แอลเคน) เพิ่มขึ้น ส่วนร้อยละการเลือกเกิดของ C_{17} และ C_{18} มีแนวโน้มเพิ่มขึ้น เนื่องจากการเพิ่มขึ้นของอุณหภูมิเป็นการเพิ่มพลังงานจลน์ของกรดไขมันในการที่จะก้าวผ่านพลังงานก่อกัมมันต์ (Activation energy) ของปฏิกิริยาไฮโดรต็อกซิเจนชัน และช่วยให้ไฮโดรเจนเข้าทำปฏิกิริยาที่พื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาได้ดีขึ้น [26] เมื่อเพิ่มอุณหภูมิถึง 320 องศาเซลเซียส พบว่าร้อยละผลได้ของแอลเคนทั้งหมดมีปริมาณลดลง ส่วนร้อยละการเลือกของ $\text{C}_{14}\text{-C}_{16}$ เพิ่มขึ้น เนื่องจากการเพิ่มอุณหภูมิที่สูงส่งผลให้เกิดการไอโซเมโรเซชันและแครกกิงได้ดี ทำให้มีปริมาณของนอร์มัลแอลเคนมวลโมเลกุลขนาดเล็กเพิ่มขึ้น [43]

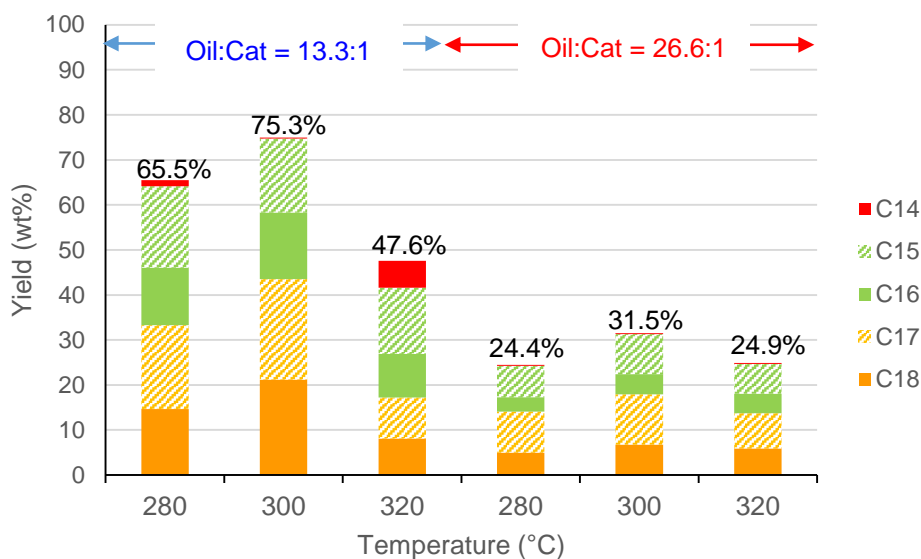
เมื่อเปรียบเทียบอัตราส่วนของน้ำมันต่อตัวเร่งปฏิกิริยาที่อุณหภูมิเดียวกัน พบว่าที่อัตราส่วน 13.3:1 ให้ร้อยละของผลิตภัณฑ์สูงกว่าที่อัตราส่วน 26.6:1 เนื่องจากปริมาณสารตั้งต้นที่มากเกินไปเปรียบเสมือนเป็นการลดปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยา จึงทำให้ไม่มีประสิทธิภาพเพียงพอในการเร่งปฏิกิริยา ทำให้อัตราการเกิดปฏิกิริยาไฮโดรต็อกซิเจนชันเกิดได้น้อยลง

ในส่วนของอัตราส่วนระหว่าง $\text{C}_{16}/\text{C}_{15}$ และ $\text{C}_{18}/\text{C}_{17}$ (0.5-0.9) แสดงให้เห็นว่าทุกภาวะเร่งปฏิกิริยาไปทางดีคาร์บอนิเลชันและดีคาร์บอกซิเลชันมากกว่า

ตารางที่ 4.1 ผลของอุณหภูมิต่อไฮโดรได้ออกซิเจนชั้นของน้ำมันปาล์ม

Temperature (°C)	Oil:Cat = 13.3:1			Oil:Cat = 26.6:1		
	280	300	320	280	300	320
n-alkane content (wt%)	65.5	75.3	47.6	24.4	31.5	24.9
Selectivity (wt%)						
C ₁₄	2.0	0.8	12.6	0.7	0.7	0.9
C ₁₅	27.6	21.8	31.3	28.7	28.2	26.6
C ₁₆	19.6	19.7	20.2	13.1	14.3	17.2
C ₁₇	28.5	29.6	19.1	37.1	35.2	31.6
C ₁₈	22.4	28.1	17.0	20.4	21.6	23.7
Yield (wt%)						
C ₁₄	1.3	0.2	6.0	0.2	0.2	0.2
C ₁₅	18.6	16.4	14.8	7.0	8.9	6.6
C ₁₆	12.8	14.8	9.6	3.2	4.5	4.3
C ₁₇	18.6	22.3	9.1	9.1	11.1	7.9
C ₁₈	14.6	21.2	8.1	5.0	6.8	5.9
C ₁₆ /C ₁₅	0.7	0.9	0.7	0.5	0.5	0.6
C ₁₈ /C ₁₇	0.8	0.9	0.9	0.6	0.6	0.8

ภาวะการทดลอง : อุณหภูมิ 280-320 องศาเซลเซียส ความดันไฮโดรเจนเริ่มต้น 30 บาร์ เวลา 2 ชั่วโมง ความเข้มข้นของสารตั้งต้น ร้อยละ 5-10 โดยน้ำหนักของสารละลาย (น้ำมันปาล์มโนนอร์มัลเดคเคน) ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา NiMoS₂ ร้อยละ 0.375 โดยน้ำหนักของสารละลาย อัตราส่วนโดยอะตอมของ Ni/(Mo+Ni) = 0.2



รูปที่ 4.2 ผลของอุณหภูมิต่อร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์ ภาวะการทดลอง : อุณหภูมิ 280-320 องศาเซลเซียส ความดันไฮโดรเจนเริ่มต้น 30 บาร์ เวลา 2 ชั่วโมง ความเข้มข้นของสารตั้งต้นร้อยละ 5-10 โดยน้ำหนัก (น้ำมันปาล์มโนนอร์มัลเดคเคน) ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา NiMoS_2 ร้อยละ 0.375 โดยน้ำหนักของสารละลาย อัตราส่วนโดยอะตอมของ $\text{Ni}/(\text{Mo}+\text{Ni}) = 0.2$

4.2 ผลของเวลาต่อไฮโดรต็อกซิเจน

เวลาในการทำปฏิกิริยาเป็นอีกตัวแปรที่ส่งผลต่อร้อยละการเลือกเกิดของผลิตภัณฑ์ และร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์ แสดงดังตารางที่ 4.2 และรูปที่ 4.3

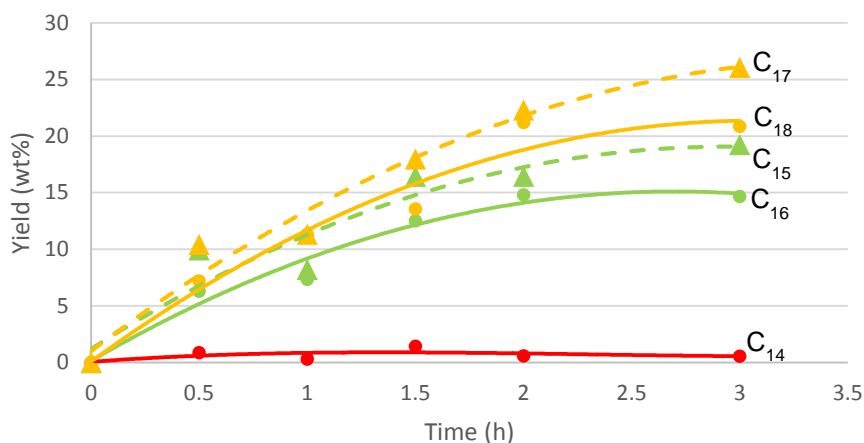
การทดลองนี้เป็นการศึกษาผลของเวลาต่อไฮโดรต็อกซิเจนของน้ำมันปาล์มต่อ ร้อยละการเลือกเกิดของผลิตภัณฑ์และร้อยละผลได้ของแอลเคนทั้งหมด ที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส ความดันไฮโดรเจนเริ่มต้น 30 บาร์ เวลา 0.5-3 ชั่วโมง ความเข้มข้นสารตั้งต้นร้อยละ 5 โดยน้ำหนัก ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา NiMoS_2 ร้อยละ 0.375 โดยน้ำหนักของสารละลาย อัตราส่วนโดยอะตอมของ $\text{Ni}/(\text{Mo}+\text{Ni}) = 0.20$

จากผลการทดลองพบว่าเมื่อเวลาเพิ่มขึ้นจาก 0.5 ชั่วโมง จนถึง 1.5 ชั่วโมง ร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์ (C_{15} , C_{16} , C_{17} , C_{18}) เพิ่มขึ้น จนกระทั่งเวลาเพิ่มขึ้นถึง 3 ชั่วโมง ร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์ C_{15} - C_{18} มีปริมาณที่เข้าใกล้สู่สมดุล โดยที่ 3 ชั่วโมงให้ร้อยละผลได้ของแอลเคนทั้งหมด (C_{14} - C_{18}) สูงสุดที่ 81.4 โดยน้ำหนัก และร้อยละการเลือกเกิดของผลิตภัณฑ์ C_{15} , C_{16} , C_{17} , C_{18} คือ 0.7, 23.6, 18.0, 32.0 และ 25.6 โดยน้ำหนัก จากปฏิกิริยาแสดงให้เห็นว่าในช่วงแรกนั้นตัวเร่งปฏิกิริยามีอัตราการเกิดปฏิกิริยาสูง หลังจากนั้นปฏิกิริยาไฮโดรดีออกซิเจนชันเริ่มเข้าสู่ภาวะสมดุล นอกจากนี้อัตราส่วนของ C_{16}/C_{15} และ C_{18}/C_{17} มีค่าน้อยกว่า 1 ทุกเวลาการทดลอง ซึ่งแสดงให้เห็นว่าปฏิกิริยาไปทางดีคาร์บอนิเลชันและดีคาร์บอกซิเลชันมากกว่าไฮโดรดีออกซิเจนชัน ทำให้พบว่าโดยเวลาที่เหมาะสมในการทำปฏิกิริยา คือ 3 ชั่วโมง

ตารางที่ 4.2 ผลของเวลาต่อไฮโดรดีออกซิเจนชันของน้ำมันปาล์ม

Time (h)	0.5	1	1.5	2	3
n-alkane content (wt%)	34.7	38.5	62.0	75.3	81.4
Selectivity (wt%)					
C_{14}	2.3	0.8	2.3	0.8	0.7
C_{15}	25.8	21.3	26.6	21.8	23.6
C_{16}	16.3	19.1	20.2	19.7	18.0
C_{17}	27.1	29.4	29.0	29.6	32.0
C_{18}	18.7	29.4	21.9	28.1	25.6
Yield (wt%)					
C_{14}	0.9	0.3	1.4	0.6	0.6
C_{15}	9.9	8.2	16.5	16.4	19.2
C_{16}	6.3	7.3	12.5	14.8	14.7
C_{17}	10.4	11.3	18.0	22.3	26.1
C_{18}	7.2	11.3	13.6	21.2	20.9
C_{16}/C_{15}	0.6	0.9	0.8	0.9	0.8
C_{18}/C_{17}	0.7	1.0	0.8	0.9	0.8

ภาวะการทดลอง : อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส ความดันไฮโดรเจนเริ่มต้น 30 บาร์ ความเข้มข้นของสารตั้งต้นร้อยละ 5 โดยน้ำหนักของสารละลาย (น้ำมันปาล์มในนอร์มัลเตคเคน) ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา $NiMoS_2$ ร้อยละ 0.375 โดยน้ำหนักของสารละลาย อัตราส่วนของโดยอะตอมของ $Ni/(Mo+Ni) = 0.2$



รูปที่ 4.3 ผลของเวลาต่อร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์ **ภาวะการทดลอง** : อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส ความดันไฮโดรเจนเริ่มต้น 30 บาร์ เวลา 0.5-3 ชั่วโมง ความเข้มข้นของสารตั้งต้นร้อยละ 5 โดยน้ำหนัก (น้ำมันปาล์มในนอร์มัลเคคเคน) ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา NiMoS₂ ร้อยละ 0.375 โดยน้ำหนักของสารละลาย อัตราส่วนโดยอะตอมของ Ni/(Mo+Ni) = 0.2

4.3 ผลของความเข้มข้นของสารตั้งต้นต่อไฮโดรต็อกซิเจนชัน

ความเข้มข้นของสารตั้งต้นเป็นอีกตัวแปรที่ส่งผลต่อร้อยละการเลือกเกิดของผลิตภัณฑ์ และร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์ แสดงดังตารางที่ 4.3 และรูปที่ 4.4

การทดลองนี้เป็นการศึกษาผลของความเข้มข้นของสารตั้งต้นต่อไฮโดรต็อกซิเจนชันของน้ำมันปาล์มต่อ ร้อยละการเลือกเกิดของผลิตภัณฑ์และร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์ C₁₄-C₁₈ ที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส ความดันไฮโดรเจนเริ่มต้น 30 บาร์ เวลา 0.5-3 ชั่วโมง ความเข้มข้นสารตั้งต้นร้อยละ 5-15 โดยน้ำหนัก ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา NiMoS₂ ร้อยละ 0.375-1.125 โดยน้ำหนักของสารละลาย อัตราส่วนโดยอะตอมของ Ni/(Mo+Ni) = 0.20

จากผลการทดลองพบว่าการเพิ่มความเข้มข้นของสารตั้งต้นจากร้อยละ 5 ถึง 15 โดยน้ำหนัก ร้อยละการเลือกเกิดของ C₁₅ และ C₁₇ มีแนวโน้มเพิ่มขึ้น แต่ร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์ C₁₄-C₁₈ แอเคนทั้งหมดมีแนวโน้มลดลง เนื่องจากการใช้ความเข้มข้นของสารตั้งต้นที่มากเกินไปเปรียบเสมือนเป็นการลดปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยา ทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาไม่มีประสิทธิภาพเพียงพอในการเร่งปฏิกิริยา ทำให้อัตราการเกิดปฏิกิริยาไฮโดรต็อกซิเจนชันเกิดได้น้อยลง สำหรับอัตราส่วนระหว่าง C₁₆/C₁₅ และ C₁₈/C₁₇ มีค่าน้อยกว่า 1 แสดงให้เห็นถึงว่าปฏิกิริยาไปทางดีคาร์บอนิลชันและดีคาร์บอกซิเลชันมากกว่า

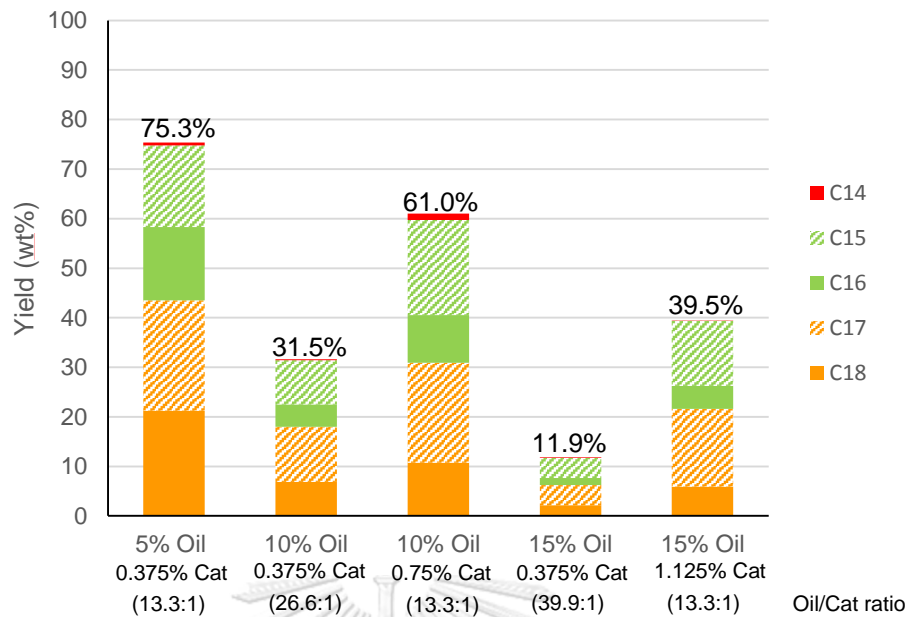
เนื่องจากปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยาไม่เพียงพอสำหรับความเข้มข้นของสารตั้งต้น จึงได้ทำการเพิ่มตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับความเข้มข้นของสารตั้งต้นที่ร้อยละ 10 และ 15 โดยน้ำหนัก โดยปรับอัตราส่วนของน้ำมันต่อตัวเร่งปฏิกิริยาเป็น 13.3:1 โดยร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์ที่ได้มีแนวโน้มเพิ่มขึ้น เนื่องจากการเติมตัวเร่งปฏิกิริยาเพิ่มเป็นการเพิ่มตำแหน่งกัมมันต์ในการให้สารตั้งต้นและไฮโดรเจนเข้าทำปฏิกิริยาและกลายเป็นผลิตภัณฑ์มากขึ้น แต่ร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์ C₁₄-C₁₈ แอลเคนทั้งหมดยังไม่สูงเท่าการใช้ความเข้มข้นของสารตั้งต้นเพียงร้อยละ 5 โดยน้ำหนัก เนื่องจากการเติมตัวเร่งปฏิกิริยามากในระบบอาจทำให้เกิดการรวมตัว และมีพื้นที่ผิวน้อยในการจับโมเลกุลของสารตั้งต้นมาทำปฏิกิริยา จึงทำให้ที่ความเข้มข้นของสารตั้งต้นร้อยละ 5 โดยน้ำหนัก เหมาะสมในการทำปฏิกิริยา

ตารางที่ 4.3 ผลของความเข้มข้นของสารตั้งต้นต่อไฮโดรดีออกซิเจนชั้นของน้ำมันปาล์ม

Oil concentration (wt%)	5% Oil	10% Oil	10% Oil*	15% Oil	15% Oil*
n-alkane content (wt%)	75.3	31.5	61.0	11.9	39.5
Selectivity (wt%)					
C ₁₄	0.8	0.7	2.1	1.0	0.3
C ₁₅	21.8	28.2	31.4	34.5	33.2
C ₁₆	19.7	14.3	15.8	12.3	11.8
C ₁₇	29.6	35.2	33.0	33.9	39.7
C ₁₈	28.1	21.6	17.6	18.4	15.0
Yield (wt%)					
C ₁₄	0.6	0.2	1.3	0.1	0.1
C ₁₅	16.4	8.9	19.2	4.1	13.1
C ₁₆	14.8	4.5	9.7	1.5	4.7
C ₁₇	22.3	11.1	20.1	4.0	15.7
C ₁₈	21.2	6.9	10.8	2.2	5.9
C ₁₆ /C ₁₅	0.9	0.5	0.5	0.4	0.4
C ₁₈ /C ₁₇	0.9	0.6	0.5	0.5	0.4

ภาวะการทดลอง : อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส ความดันไฮโดรเจนเริ่มต้น 30 บาร์ เวลา 2 ชั่วโมง ความเข้มข้นของสารตั้งต้นร้อยละ 5-15 โดยน้ำหนักของสารละลาย (น้ำมันปาล์มในนอร์มัลเดคเคน) ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา NiMoS₂ ร้อยละ 0.375 โดยน้ำหนักของสารละลาย อัตราส่วนโดยอะตอมของ Ni/(Mo+Ni) = 0.2

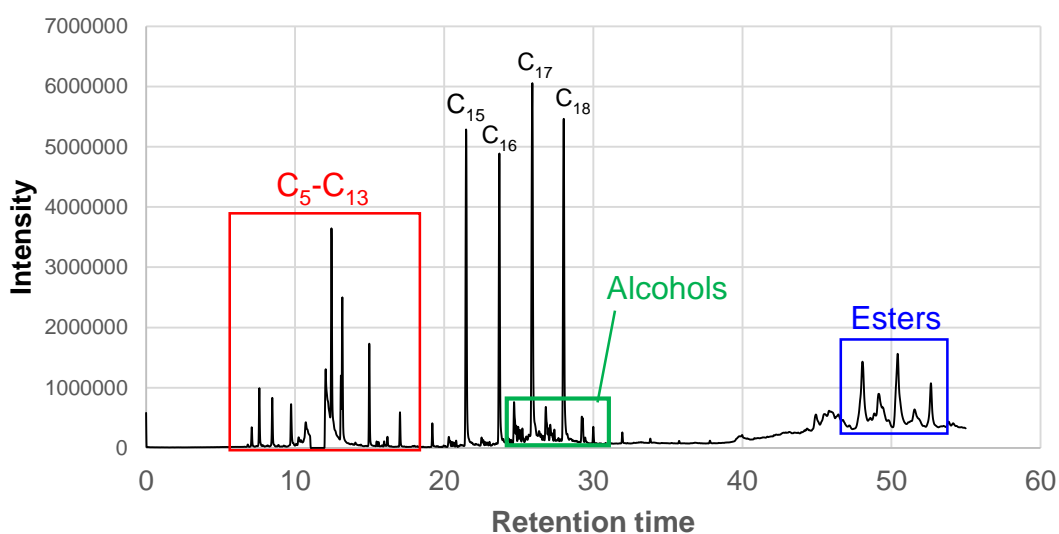
* ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาเพิ่มเป็นร้อยละ 0.75 และ 1.125 โดยน้ำหนักสำหรับ ความเข้มข้นของสารตั้งต้นที่ร้อยละ 10 และ 15 โดยน้ำหนัก ตามลำดับ



รูปที่ 4.4 ผลของความเข้มข้นต่อร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์ ภาวะการทดลอง : อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส ความดันไฮโดรเจนเริ่มต้น 30 บาร์ เวลา 2 ชั่วโมง ความเข้มข้นของสารตั้งต้น ร้อยละ 5-10 โดยน้ำหนัก (น้ำมันปาล์มโนนอร์มัลเดคเคน) ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา NiMoS₂ ร้อยละ 0.375 โดยน้ำหนักของสารละลาย อัตราส่วนโดยอะตอมของ Ni/(Mo+Ni) = 0.2

4.4 การวิเคราะห์องค์ประกอบผลิตภัณฑ์ของเหลว

การวิเคราะห์องค์ประกอบผลิตภัณฑ์ของเหลวด้วยเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟแบบแมสสเปกโทรสโกปี ตัวอย่างผลการวิเคราะห์แสดงตัวอย่างโครมาโตแกรมดังรูปที่ 4.5 ซึ่งผลิตภัณฑ์หลัก คือ สารประกอบนอร์มัลแอลเคนของ C₁₅-C₁₈ และมีผลิตภัณฑ์ข้างเคียงประเภทแอลคีน แอลกอฮอล์ เอสเทอร์ และนอร์มัลแอลเคน

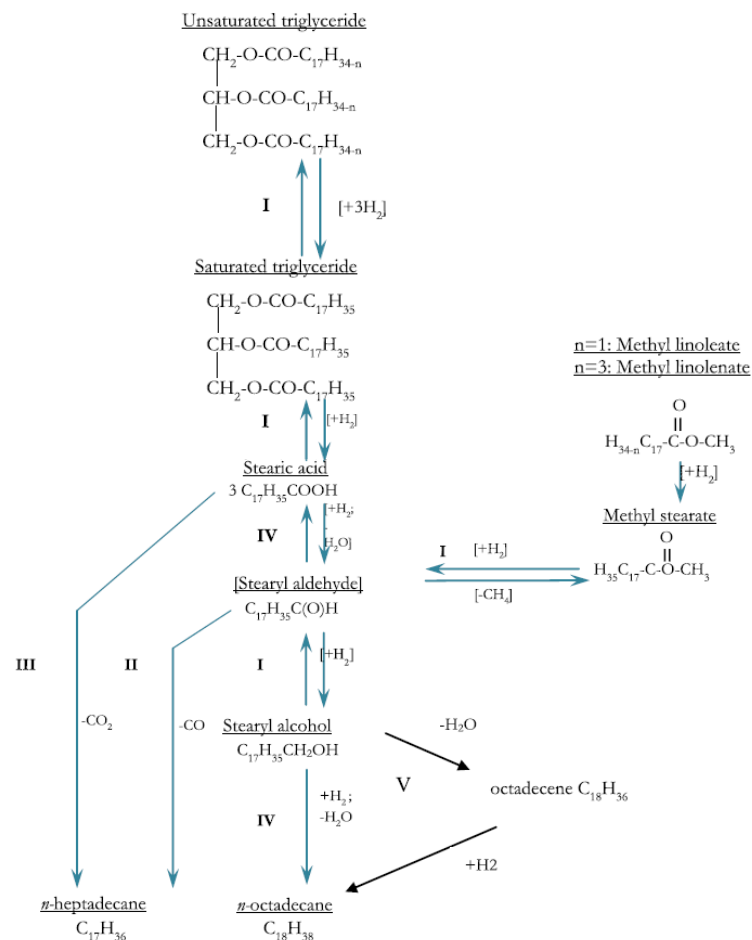


รูปที่ 4.5 โครมาโตแกรมของผลิตภัณฑ์ของเหลวด้วยเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟแบบแมสสเปกโทรสโกปี จากไฮโดรดีออกซิเจนชั้น ที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส ความดันไฮโดรเจนเริ่มต้น 30 บาร์ เวลา 3 ชั่วโมง ความเข้มข้นของสารตั้งต้นร้อยละ 5 โดยน้ำหนักของสารละลาย ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา NiMoS₂ ร้อยละ 0.375 โดยน้ำหนักของสารละลาย อัตราส่วนโดยอะตอมของ Ni/(Mo+Ni) = 0.20

จากข้อมูลการทดลองทุกภาวะ ไม่พบสารประเภทกรดไขมันเหลือในผลิตภัณฑ์ของเหลว ทำให้ยืนยันได้ว่าร้อยละการเปลี่ยนของไตรกลีเซอไรด์ คือ ร้อยละ 100 และไม่พบกรดไขมันหลักของน้ำมันปาล์ม คือ กรดปาล์มติก และกรดโอเลอิก ส่วนผลิตภัณฑ์ข้างเคียงที่เกิดขึ้น ได้แก่ นอร์มัลแอลเคนที่มีมวลโมเลกุลน้อย (C₅-C₁₃) ซึ่งเกิดจากแครกกิงของนอร์มัลแอลเคนมวลโมเลกุลสูง แอลกอฮอล์ (เฮกซะเดคานอล และออกตะเดคานอล) เกิดจากปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของแอลดีไฮด์ แอลคีน (เฮกซะเดคีน และออกตะเดคีน) เกิดจากการดีไฮเดรชันของแอลกอฮอล์ และเอสเทอร์ซึ่งเกิดจากปฏิกิริยาระหว่างกรดไขมันและแอลกอฮอล์ไซยาว ซึ่งได้ผลการทดลองสอดคล้องกับ Guzman และคณะ [48] โดยกลไกการเกิดปฏิกิริยาแสดงดังรูปที่ 4.6

โดยปริมาณของผลิตภัณฑ์หลักและผลิตภัณฑ์ข้างเคียงแสดงดังตารางที่ 4.4 ในรูปของร้อยละของพื้นที่ใต้กราฟ เมื่อเปรียบเทียบที่ความเข้มข้นของสารตั้งต้น พบว่าเมื่อความเข้มข้นของสารตั้งต้นเพิ่มขึ้น (5, 10, 15 %น้ำมัน) ผลิตภัณฑ์ข้างเคียง เช่น แอลคีน แอลกอฮอล์ ซึ่งเป็นสารมัธยันต์ (intermediate) ในเส้นทางปฏิกิริยา [35] มีปริมาณเพิ่มขึ้น เนื่องจากปริมาณของสารตั้งต้นสูงเกิน ทำให้ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาไม่เพียงพอและต้องปรับภาวะให้เหมาะสมเพื่อเปลี่ยนสารมัธยันต์ให้เป็นผลิตภัณฑ์ต่อไป

ในส่วนผลของอุณหภูมิ เมื่อใช้อุณหภูมิที่ 320 องศาเซลเซียส พบผลิตภัณฑ์เป็นนอร์มัลแอลเคนทั้งหมด แต่นอร์มัลแอลเคนที่มีมวลโมเลกุลขนาดเล็ก (C_5-C_{13}) มีปริมาณมากที่สุดเมื่อเปรียบเทียบทั้ง 3 อุณหภูมิ เนื่องจากการใช้อุณหภูมิที่สูงมาก จะเร่งปฏิกิริยาไฮโดรแครกกิงได้ดี [43] เมื่อใช้อุณหภูมิที่ต่ำเกินไป ทำให้มีพลังงานไม่เพียงพอที่จะเร่งปฏิกิริยาไปข้างหน้า โดยพบผลิตภัณฑ์พวกแอลกอฮอล์ ซึ่งเป็นสารมัธยันต์ก่อนที่จะเปลี่ยนเป็นนอร์มัลแอลเคน ดังนั้นอุณหภูมิและความเข้มข้นส่งผลต่อการเกิดปฏิกิริยา



รูปที่ 4.6 กลไกการเกิดปฏิกิริยาไฮโดรดีออกซิเจนชันอย่างละเอียด [35]

ตารางที่ 4.4 องค์ประกอบของผลิตภัณฑ์น้ำมันจากไฮโดรดีออกซิเจนชั้นของน้ำมันปาล์มด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา 0.2-NiMoS₂

Components	300 °C	300 °C	300 °C	320 °C	280 °C	300 °C
	3 h	2 h	2 h	2 h	2 h	2 h
	5 wt%	10 wt%	15 wt%	5 wt%	5 wt%	5 wt%
ร้อยละพื้นที่ใต้กราฟ						
Alkane						
Pentane	-	0.34	-	3.11	2.74	4.16
Hexane	0.48	1.27	0.39	7.56	5.38	6.98
Heptane	1.41	1.01	1.28	10.23	7.58	8.84
Octane	1.24	1.08	1.18	11.86	6.56	8.72
Nonane	1.21	1.62	0.98	8.42	3.9	3.79
Undecane	-	0.65	1.52	4.41	2.84	4.95
Dodecane	2.63	-	0.69	2.98	1.64	2.21
Tridecane	0.81	0.92	0.97	2.68	1.7	1.85
Tetradecane	0.57	0.42	0.43	1.9	1.06	1.46
Pentadecane	10.97	10.12	8.29	4.53	11.47	11.25
Hexadecane	9.36	6.68	4.95	4.27	10.25	9.52
Heptadecane	14.7	12.07	8.64	4.01	12.49	13.12
Octadecane	12.08	9.71	6.33	3.39	11.09	10.73
Alkene						
Tetradecene	-	11.27	11.35	-	-	-
hexadecene	-	1.02	1.01	-	-	-
octadecene	-	1.19	1.13	-	-	-
Alcohols						
Hexadecanol	-	12.78	7.01	-	5.07	-
Octadecanol	1.25	10.62	5.38	-	1.83	1.21
Ester						
Hexadecyl						
Hexadecanoate	3.16	-	1.94	-	-	-
Aldehyde						
Hexadecanal	-	-	11.92	-	-	-

4.5 การใช้ซ้ำของตัวเร่งปฏิกิริยา

นอกจากนี้การศึกษาประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา การใช้ซ้ำของตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นอีกหนึ่งปัจจัยที่สามารถบอกได้ โดยแสดงผลของร้อยละการเลือกเกิด และร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์ ซึ่งแสดงดังตารางที่ 4.5 และรูปที่ 4.7

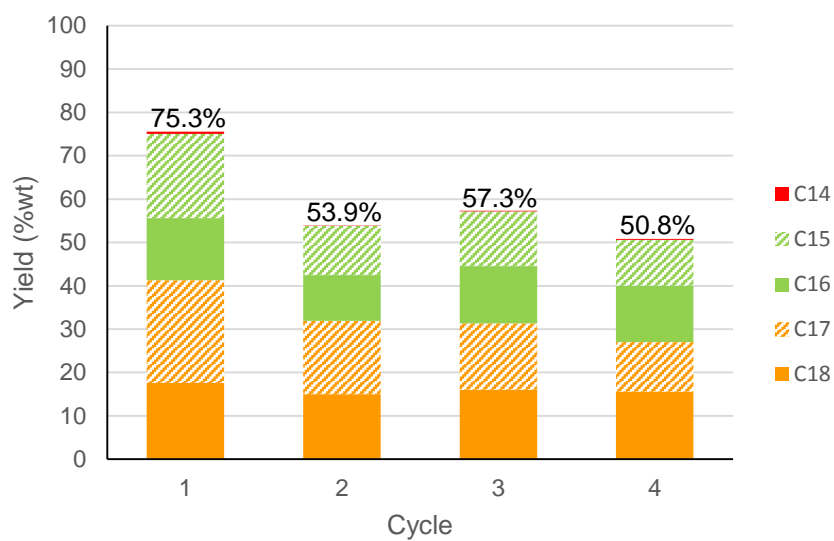
การทดลองนี้เป็นการศึกษาการนำตัวเร่งปฏิกิริยามาใช้ซ้ำ 4 รอบของไฮโดรต็อกซิเจนชั้นของน้ำมันปาล์มต่อ ร้อยละการเลือกเกิดของผลิตภัณฑ์และร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์ ที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส ความดันไฮโดรเจนเริ่มต้น 30 บาร์ เวลา 3 ชั่วโมง ความเข้มข้นสารตั้งต้นร้อยละ 5 โดยน้ำหนัก ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา NiMoS₂ ร้อยละ 0.375 โดยน้ำหนักของสารละลาย อัตราส่วนของ $\text{Ni}/(\text{Mo}+\text{Ni}) = 0.20$ โดยนำตัวเร่งปฏิกิริยามาล้างด้วยโทลูอีนเป็นเวลา 1 ชั่วโมง และนำมาใช้ซ้ำในครั้งถัดไป

จากผลการทดลองการนำตัวเร่งปฏิกิริยากลับมาใช้ซ้ำพบว่า ร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์ C₁₄-C₁₈ แอลเคน มีแนวโน้มลดลงจากวัฏจักรที่ 1 ไปถึง วัฏจักรที่ 2 จากร้อยละ 75.5 โดยน้ำหนักเป็น 53.9 โดยน้ำหนัก และอยู่ในช่วงร้อยละ 50.8-57.3 โดยน้ำหนัก ในส่วนของร้อยละการเลือก เมื่อเข้าสู่วัฏจักรที่ 2-4 พบว่าค่าการเลือกของ C₁₆ และ C₁₈ มีแนวโน้มเพิ่มขึ้น ซึ่งสอดคล้องกับค่าอัตราส่วนของ C₁₆/C₁₅ และ C₁₈/C₁₇ ที่มีค่ามากกว่า 1 เนื่องจากการล้างด้วยโทลูอีนอาจจะเป็น 1) การชะล้างบริเวณก่อกัมมันต์บางส่วนออกไปและเกิดการสูญเสียตำแหน่งกัมมันต์ 2) การนำตัวเร่งปฏิกิริยากลับมาใช้ซ้ำอาจมีการสูญเสียปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาระหว่างการเก็บกลับมาใช้ โดยเมื่อสิ้นสุดวัฏจักร 4 พบว่าน้ำหนักตัวเร่งปฏิกิริยาเหลือร้อยละ 60 ส่งผลทำให้ร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์ลดลง ซึ่งจากการใช้ซ้ำ 4 ครั้งของตัวเร่งปฏิกิริยาแสดงประสิทธิภาพที่ดีในการใช้งานได้ยาวนาน

ตารางที่ 4.5 การใช้ซ้ำของตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับไฮโดรดีออกซิเจนชั้นของน้ำมันปาล์ม

Cycle	Cycle-1	Cycle-2	Cycle-3	Cycle-4
n-alkane content (wt%)	75.5	53.9	57.3	50.8
Selectivity (wt%)				
C ₁₄	0.6	0.1	0.3	0.5
C ₁₅	25.8	21.2	22.0	20.7
C ₁₆	18.9	19.6	23.1	25.6
C ₁₇	31.4	31.3	26.6	22.5
C ₁₈	23.3	27.8	28.0	30.7
Yield (wt%)				
C ₁₄	0.5	0.1	0.2	0.2
C ₁₅	19.5	11.4	12.6	10.5
C ₁₆	14.3	10.6	13.3	13.0
C ₁₇	23.8	16.9	15.2	11.4
C ₁₈	17.6	15.0	16.1	15.6
C ₁₆ /C ₁₅	0.7	0.9	1.1	1.2
C ₁₈ /C ₁₇	0.7	0.9	1.1	1.4

ภาวะการทดลอง : อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส ความดันไฮโดรเจนเริ่มต้น 30 บาร์ เวลา 3 ชั่วโมง ความเข้มข้นของสารตั้งต้นร้อยละ 5-15 โดยน้ำหนักของสารละลาย (น้ำมันปาล์มในนอร์มัลเตคเคน) ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา NiMoS₂ ร้อยละ 0.375 โดยน้ำหนักของสารละลาย อัตราส่วนโดยอะตอมของ Ni/(Mo+Ni) = 0.2



รูปที่ 4.7 การใช้ซ้ำของตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับไฮโดรดีออกซิเจนชั้นของน้ำมันปาล์ม
ภาวะการทดลอง : อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส ความดันไฮโดรเจนเริ่มต้น 30 บาร์ เวลา 3 ชั่วโมง ความเข้มข้นของสารตั้งต้นร้อยละ 5 โดยน้ำหนัก (น้ำมันปาล์มในนอร์มัลเตคเคน) ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา NiMoS_2 ร้อยละ 0.375 โดยน้ำหนักของสารละลาย อัตราส่วนโดยอะตอมของ $\text{Ni}/(\text{Mo}+\text{Ni}) = 0.2$



4.6 การเปรียบเทียบตัวเร่งปฏิกิริยา

ตัวเร่งปฏิกิริยาที่แตกต่างกันส่งผลต่อความสามารถในการกำจัดออกซิเจนออกจากกรดไขมันในน้ำมันพืช เมื่อเปรียบเทียบการทดลองในภาวะเดียวกันโดยมีการเติมตัวส่งเสริม คือ นิกเกิล ลงบนตัวเร่งปฏิกิริยาโมลิบดีนัม จะช่วยเพิ่มความสามารถในการกำจัดออกซิเจนออกจากโมเลกุลของกรดไขมันได้ดีกว่าแบบไม่เติมตัวส่งเสริม โดยผลของตัวเร่งปฏิกิริยาที่แตกต่างกันมีผลของร้อยละการเลือกเกิดผลิตภัณฑ์ และร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์ C_{15} - C_{18} แอลเคน ในปฏิกิริยาไฮโดรดีออกซิจีเนชันของน้ำมันปาล์มแสดงดังตารางที่ 4.6 และรูปที่ 4.8

การทดลองนี้เป็นการศึกษาผลของชนิดตัวเร่งปฏิกิริยาต่อไฮโดรดีออกซิจีเนชันของน้ำมันปาล์มต่อ ร้อยละการเลือกเกิดของผลิตภัณฑ์และร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์ C_{15} - C_{18} แอลเคน ที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส ความดันไฮโดรเจนเริ่มต้น 30 บาร์ เวลา 3 ชั่วโมง ความเข้มข้นสารตั้งต้นร้อยละ 5 โดยน้ำหนัก ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาร้อยละ 0.375 โดยน้ำหนักของสารละลาย อัตราส่วนโดยอะตอมของ $Ni/(Mo+Ni) = 0.20$

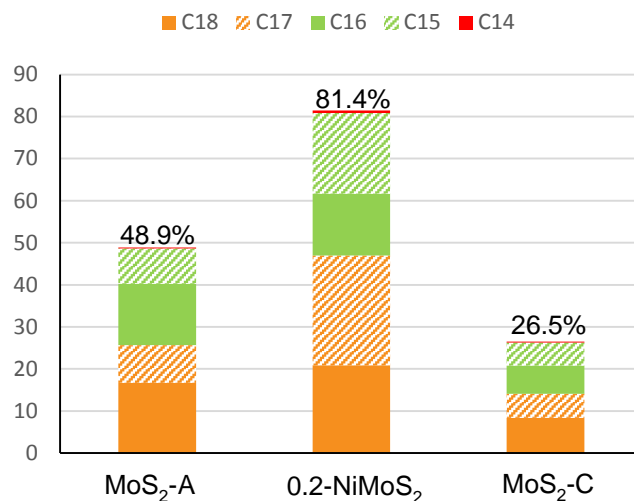
จากผลการทดลองพบว่าเมื่อเปรียบเทียบตัวเร่งปฏิกิริยาต่างชนิดกัน พบว่าในส่วนของร้อยละการเลือก สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาโมลิบดีนัมซัลไฟด์ทั้งสองชนิด (MoS_2 -C และ MoS_2 -A) ให้ร้อยละการเลือกผลิตภัณฑ์ของ C_{16} และ C_{18} สูงกว่า ซึ่งเป็นผลิตภัณฑ์จากการไฮโดรดีออกซิจีเนชันของกรดพาลมิติกและโอเลอิก โดยสอดคล้องกับร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์ซึ่งมีปริมาณของ C_{16} และ C_{18} สูงกว่า C_{15} และ C_{17} และอัตราส่วนของ C_{16}/C_{15} และ C_{18}/C_{17} ที่มีค่าสูงกว่า 1 โดยตัวเร่งปฏิกิริยาโมลิบดีนัมซัลไฟด์ที่สังเคราะห์จากการสลายตัวด้วยความร้อนมีประสิทธิภาพมากกว่าโมลิบดีนัมซัลไฟด์เชิงการค้า เนื่องจากมีร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์ C_{15} - C_{18} แอลเคนทั้งหมดโดยรวมสูงกว่า แต่เมื่อทำการเติมนิกเกิลลงบนตัวเร่งปฏิกิริยาพบว่าร้อยละการเลือกผลิตภัณฑ์ของ C_{15} และ C_{17} มีค่าสูงกว่า C_{16} และ C_{18} ซึ่งสอดคล้องกับอัตราส่วนของ C_{16}/C_{15} และ C_{18}/C_{17} ที่มีค่าน้อยกว่า 1 Thongkumkoon และคณะ [49] ได้กล่าวว่าการเติมนิกเกิลลงในตัวเร่งปฏิกิริยาซัลไฟด์ทำให้ปฏิกิริยาเร่งไปทางดีคาร์บอนิเลชันและดีคาร์บออกซิเลชันมากกว่าไฮโดรดีออกซิจีเนชัน เพราะนิกเกิลมีคุณสมบัติในการเร่งปฏิกิริยาไฮโดรจีเนชันได้ดี

เมื่อเปรียบเทียบประสิทธิภาพการเร่งปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาทั้ง 3 ชนิด พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลโมลิบดีนัมซัลไฟด์ให้ร้อยละของผลิตภัณฑ์ C_{15} - C_{18} แอลเคนทั้งหมดสูงสุด เนื่องจากการที่ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดนี้มีกลไกคือ เริ่มจากการตัดพันธะของออกซิเจนออกก่อนแล้วจึงเติมไฮโดรเจนลงสู่พันธะที่ไม่อิ่มตัว ซึ่งมีนิกเกิลเป็นบริเวณก่อกัมมันต์ที่ช่วยเร่งการเติมไฮโดรเจนลงสู่พันธะที่ไม่อิ่มตัว [50, 51] ดังนั้นตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดนี้จึงให้ร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์ C_{15} - C_{18} แอลเคนทั้งหมดสูงสุด

ตารางที่ 4.6 การเปรียบเทียบตัวเร่งปฏิกิริยาแบบต่างๆ

Catalyst	MoS ₂ -A	0.2-NiMoS ₂	MoS ₂ -C
n-alkane content (wt%)	48.9	81.4	26.5
Selectivity (wt%)			
C ₁₄	0.4	0.7	0.7
C ₁₅	15.2	23.6	20.9
C ₁₆	26.6	18.0	25.1
C ₁₇	16.4	32.0	21.8
C ₁₈	30.4	25.6	31.6
Yield (wt%)			
C ₁₄	0.2	0.6	0.2
C ₁₅	8.4	19.2	5.5
C ₁₆	14.6	14.7	6.6
C ₁₇	9.0	26.1	5.8
C ₁₈	16.7	20.9	8.4
C ₁₆ /C ₁₅	1.7	0.8	1.2
C ₁₈ /C ₁₇	1.9	0.8	1.5

ภาวะการทดลอง : อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส ความดันไฮโดรเจนเริ่มต้น 30 บาร์ เวลา 3 ชั่วโมง ความเข้มข้นของสารตั้งต้นร้อยละ 5 โดยน้ำหนักของสารละลาย (น้ำมันปาล์มโนนอร์มัลเตคเคน) ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาร้อยละ 0.375 โดยน้ำหนักของสารละลาย อัตราส่วนโดยอะตอมของ Ni/(Mo+Ni) = 0.2



รูปที่ 4.8 ผลของตัวเร่งปฏิกิริยา MoS₂-A, 0.2-NiMoS₂ และ MoS₂-C สำหรับไฮโดรดีออกซิเจนชั้นของน้ำมันปาล์ม
ภาวะการทดลอง : อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส ความดันไฮโดรเจนเริ่มต้น 30 บาร์ เวลา 3 ชั่วโมง ความเข้มข้นของสารตั้งต้นร้อยละ 5 โดยน้ำหนัก (น้ำมันปาล์มในนอร์มัลคเคเคน) ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาร้อยละ 0.375 โดยน้ำหนักของสารละลาย อัตราส่วนโดยอะตอมของ Ni/(Mo+Ni) = 0.2

4.7 การวิเคราะห์ลักษณะเฉพาะของตัวเร่งปฏิกิริยา

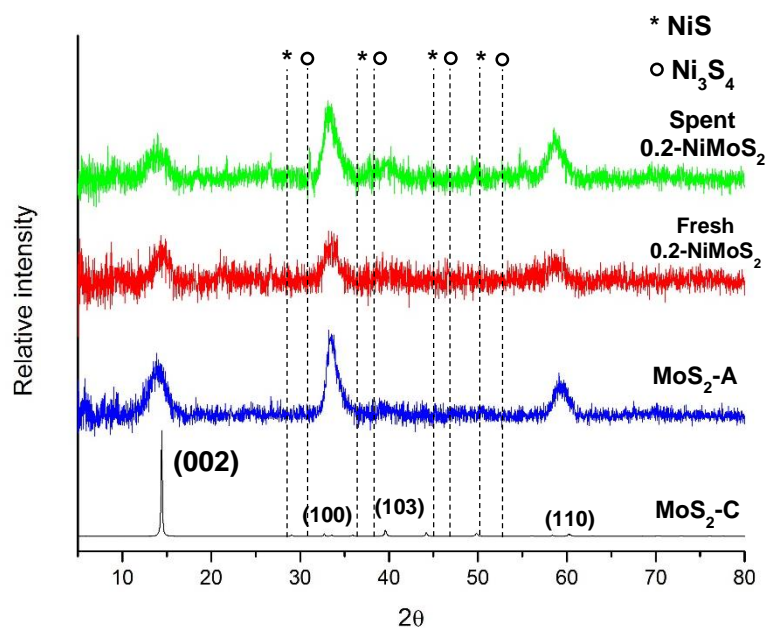
ในส่วนนี้เป็นการวิเคราะห์ลักษณะเฉพาะของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ (X-ray diffraction: XRD) การวัดพื้นที่ผิวและขนาดรูพรุนโดยวิธีบีอีที (N₂ adsorption-desorption measurement: BET) การวิเคราะห์ขนาดและโครงสร้างด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (Transmission electron microscopy: TEM) การคายแอมโมเนียตามอุณหภูมิที่กำหนด (Temperature programmed desorption of NH₃: NH₃-TPD) และการวิเคราะห์การดูดซับเชิงเคมีแบบช่วงด้วยไนตริกออกไซด์ (NO Pulse Chemisorption) ซึ่งแสดงผลดังตารางที่ 4.7

ตารางที่ 4.7 เปรียบเทียบคุณสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดต่างๆ

Catalyst	Surface	Pore	Pore	Elements		Total	NO	D
	area (m ² /g)	volume (cm ³ /g)	diameter (nm)	Mo (wt%)	Ni (wt%)	acidity (mmol/g)	Adsorption (mmol/g)	(%)
MoS ₂ -C	13.6	0.02	5.0	n.a.	n.a.	0.077	0.019	n.a.
MoS ₂ -A	205.8	0.50	9.6	50.90	n.a.	0.191	0.161	3.03
Fresh 0.2-NiMoS ₂	126.1	0.14	4.4	33.59	5.37	0.609	0.082	2.34
Spent 0.2-NiMoS ₂	203.4	0.73	14.3	n.a.	n.a.	0.332	n.a.	n.a.

4.7.1. เทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ (X-ray diffraction: XRD)

จากรูปที่ 4.9 เป็นการเปรียบเทียบโครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยา 4 ชนิด ได้แก่ MoS₂-C, MoS₂-A, Fresh 0.2-NiMoS₂ และ Spent 0.2-NiMoS₂ เมื่อเปรียบเทียบตัวเร่งปฏิกิริยาทุกชนิดกับ MoS₂ การค้า พบว่าที่ $2\theta = 14.4^\circ$ ซึ่งเป็นลักษณะเฉพาะของ basal plane (0 0 2) โดยตรงตำแหน่งนี้พบความเข้มของพีคลดลง และพีคมีการกระจายที่กว้าง เป็นผลให้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ด้วยการสลายตัวด้วยความร้อนของแอมโมเนียมเตตระไทโอโมลิบเดต มีความเป็นผลึกลดลง ซึ่งแสดงถึงความเป็นอสัณฐานเพิ่มขึ้น (Amorphous) แต่ไม่พบโครงสร้าง Ni-Mo-S เนื่องจากโครงสร้างนี้อาจมีผลึกที่เล็กมากจนไม่สามารถตรวจวัดได้ด้วยวิธีนี้ ซึ่งผลการวิจัยสอดคล้องกับ Yoosuk และคณะ [31] สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยา NiMoS₂ ทั้งก่อนและหลังใช้เร่งปฏิกิริยา ตรวจพบนิเกิลซึ่งเกิดเป็นโครงสร้างในรูปของ Ni₃S₄ และ NiS โดยภาพรวมตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งสองชนิดนี้มีโครงสร้างที่คล้ายเดิม แต่เมื่อเปรียบเทียบความเข้มของพีคที่ระนาบ (1 0 0) และ (1 1 0) พบว่าในตอนแรกตัวเร่งปฏิกิริยาที่ยังไม่ผ่านการใช้งานมีลักษณะเกาะกันเป็นกลุ่มก้อนซึ่งมีความหนาแน่นสูง เมื่อผ่านการใช้งาน อาจเกิดอันตรกิริยาระหว่างตัวเร่งปฏิกิริยาและสารตั้งต้น ส่งผลให้โครงสร้างมีความเป็นผลึกสูงขึ้นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านการใช้เร่งปฏิกิริยาแล้วมีความเข้มของพีคสูงกว่า ซึ่งเป็นไปได้ว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านการใช้งานนั้นมีการชินเทอริง ซึ่งเกิดจากการรวมตัวกันของโลหะ และ Stack มีการแตกออก ซึ่ง และความหนาแน่นของตัวเร่งปฏิกิริยาลดลง นอกจากนั้นในส่วนของพีค NiS และ Ni₃S₄ สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านการใช้งานแล้วมีความเข้มสูงขึ้น เนื่องจากการชินเทอริงและstack เกิดการแตกตัวและการกระจายตัว



รูปที่ 4.9 รูปแบบ XRD ของตัวเร่งปฏิกิริยาโมลิบดีนัมซัลไฟด์และนิกเกิลโมลิบดีนัมซัลไฟด์ที่อัตราส่วนโดยอะตอม $Ni/(Mo+Ni) = 0.2$ ก่อนใช้และหลังใช้เร่งปฏิกิริยา โดยเทียบกับโมลิบดีนัมซัลไฟด์

4.7.2. การวัดพื้นที่ผิวและขนาดรูพรุนโดยวิธีบีอีที (N_2 adsorption-desorption measurement: BET)

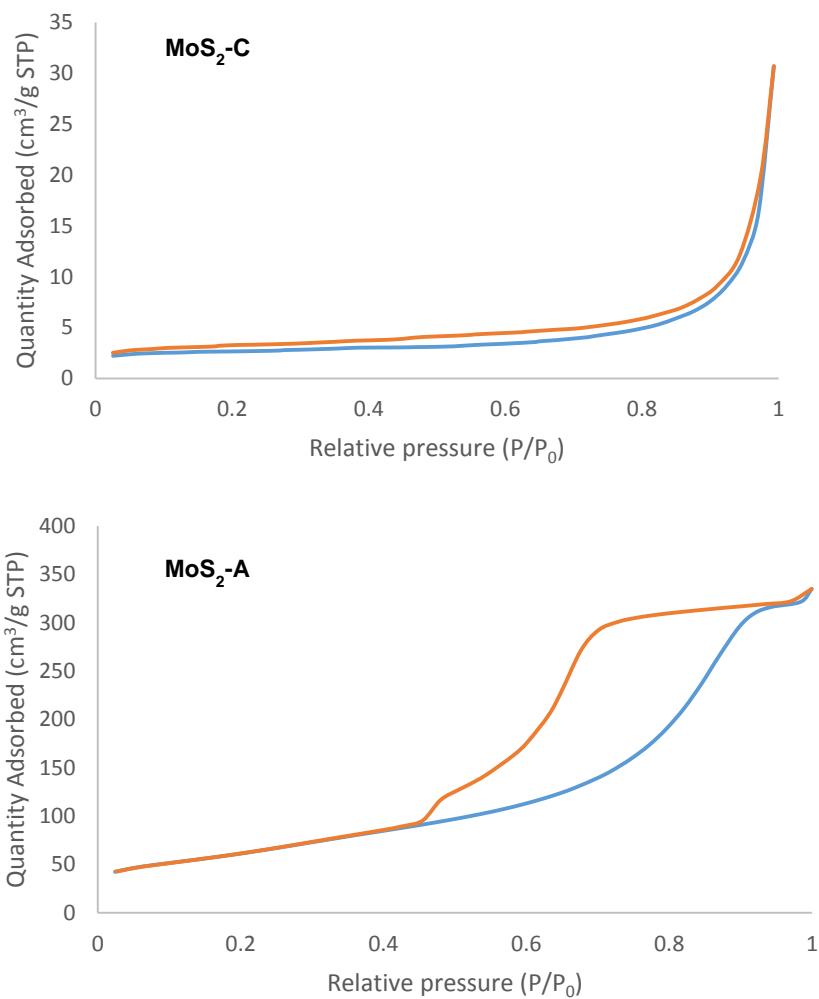
พื้นที่ผิว ขนาดรูพรุน และขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยา MoS_2-C , MoS_2-A , Fresh 0.2- $NiMoS_2$ และ Spent 0.2- $NiMoS_2$ แสดงดังตารางที่ 4.7 เมื่อเปรียบเทียบตัวเร่งปฏิกิริยา $NiMoS_2$ แบบที่ยังไม่ได้ใช้เร่งปฏิกิริยา พบว่าเมื่อมีการเติมนิกเกิลลงในตัวเร่งปฏิกิริยา ส่งผลให้พื้นที่ผิวและเส้นผ่านศูนย์กลางรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยามีขนาดลดลง แสดงว่านิกเกิลที่เติมลงไปนั้นไปเกาะบน MoS_2 จึงส่งผลต่อพื้นที่ผิวและขนาดรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยา งานวิจัยนี้ได้ผลคล้ายคลึงกับ Yoosuk และคณะ [26] ซึ่งศึกษาตัวเร่งปฏิกิริยา MoS_2 , $CoMoS_2$ และ $NiMoS_2$ แบบไม่มีตัวรองรับสำหรับปฏิกิริยาไฮโดรดีออกซิจีเนชัน และ Olivas และคณะ [52]

เมื่อเปรียบเทียบระหว่างตัวเร่งปฏิกิริยาที่ยังไม่ได้ผ่านการเร่งปฏิกิริยาและผ่านการเร่งปฏิกิริยาแล้ว พบว่า โดยตัวเร่งปฏิกิริยาก่อนใช้งานมีพื้นที่ผิวน้อยกว่า ซึ่งมีลักษณะเกาะกลุ่มกันแน่น ส่งผลให้มีความหนาแน่นของตัวเร่งปฏิกิริยาสูง จึงทำให้มีพื้นที่ผิวและขนาดรูพรุนน้อยกว่า ส่วนพื้นที่ผิวและขนาดรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านการใช้งานแล้วมีพื้นที่ผิวและขนาดรูพรุนที่สูงกว่า ซึ่ง

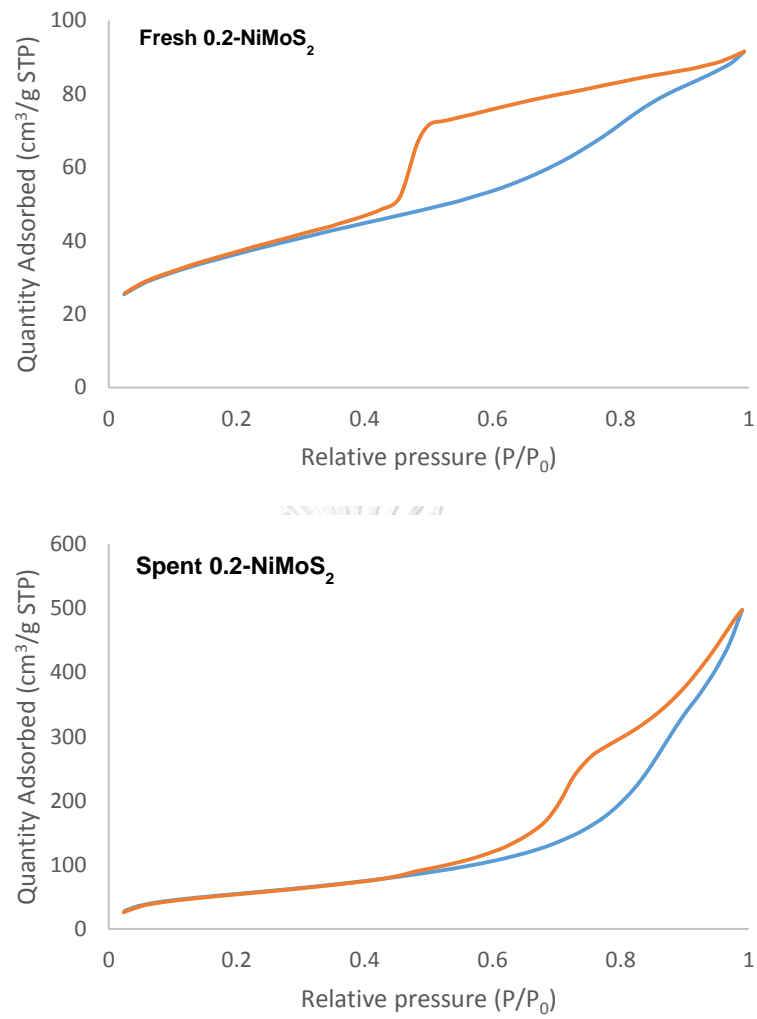
เป็นไปได้ว่าตัวเร่งปฏิกิริยาอาจจะมีอันตรกิริยาต่อกัน หรือมีอันตรกิริยาต่อสารตั้งต้นและผลิตภัณฑ์ที่เข้ามาทำปฏิกิริยาที่พื้นผิว ทำให้ stack ของตัวเร่งปฏิกิริยามีการแตกออก และเกิดการชินเทอร์ริงของตำแหน่งโลหะ ตัวเร่งปฏิกิริยามีความหนาแน่นน้อยลง มีลักษณะฟุ้งจึงส่งผลให้พื้นที่ผิวและขนาดรูพรุนมีขนาดเพิ่มขึ้น

ในส่วนของไอโซเทิร์มของการดูดซับและการคายของไนโตรเจน ซึ่งใช้ยืนยันขนาดของรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ศึกษา และลักษณะเฉพาะของตัวเร่งปฏิกิริยานั้นสามารถสังเกตได้จากรูปร่างของไอโซเทิร์ม ดังรูปที่ 4.10 และ 4.11 แสดงไอโซเทิร์มการดูดซับและการคายของไนโตรเจนและการกระจายตัวของขนาดรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{MoS}_2\text{-A}$, fresh 0.2-NiMoS₂ และ spent 0.2-NiMoS₂ โดยตัวเร่งปฏิกิริยาแสดงไอโซเทิร์มของการดูดซับแบบบีอีทีชนิด IV [53] แสดงให้เห็นถึงการมีรูพรุนขนาดกลาง โดยไอโซเทิร์มชนิดนี้เป็นการดูดซับแก๊สที่เกิดปรากฏการณ์การกลั่นตัวและการระเหยของแก๊สที่กลั่นตัวบนตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีลักษณะเฉพาะเป็นโพรงขนาดเล็ก ซึ่งสอดคล้องกับการเกิดผลฮิสเทอรีซิส (Hysteresis effect) โดยฮิสเทอรีซิสสามารถบอกลักษณะเฉพาะของตัวเร่งปฏิกิริยาได้

จากรูปที่ 4.10 ข) และ 4.11 ก) และ ข) แสดงผลฮิสเทอรีซิสของตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{MoS}_2\text{-A}$, Fresh 0.2-NiMoS₂ และ Spent 0.2-NiMoS₂ พบว่ามีรูปร่างไอโซเทิร์มเป็นแบบแท่งรูเข็มปลายเปิด คือมีการดูดซับแบบแลงเมียร์จากความดันต่ำและไปสู่ทิศทางเพิ่มความดันและทิศทางลดความดันให้กราฟค่าการดูดซับแก๊สไม่เท่ากันจึงบรจบังกันที่ความดันต่ำ [54] ซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัยของ Devers และคณะ [53] ซึ่งแสดงลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยาโมลิบดีนัมซัลไฟด์ที่เตรียมจากการสลายตัวด้วยความร้อนของแอมโมเนียมเตตระไทโอมอลิเบต สำหรับโมลิบดีนัมซัลไฟด์เชิงการค้า (รูปที่ 4.9 ก)) มีไอโซเทิร์มที่แตกต่าง คือ มีการคายสูงกว่าการดูดซับแก๊สไนโตรเจน เนื่องจากเมื่อตัวเร่งปฏิกิริยาได้ดูดซับแก๊สแล้ว อาจเกิดการแตกออกของรูพรุนทำให้รูพรุนเปลี่ยนแปลงรูปร่างจนไม่สามารถตรวจการคายไนโตรเจนได้ ซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัยของ Olivas และคณะ [52] ที่ศึกษาการเติมnikเกลลงในตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งสแตนซัลไฟด์ในปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของไซโครเฮกซโนน (พื้นที่ผิวของ Ni/MoS₂ = 10.0 m²/g)



รูปที่ 4.10 ไอโซเทอรั่มการดูดซับและการคายของไนโตรเจนของ
ก) MoS₂-C และ ข) MoS₂-A



รูปที่ 4.11 ไอโซเทอรัมการดูดซับและการคายของไนโตรเจนของ
 ก) Fresh-NiMoS₂ และ ข) Spent-NiMoS₂

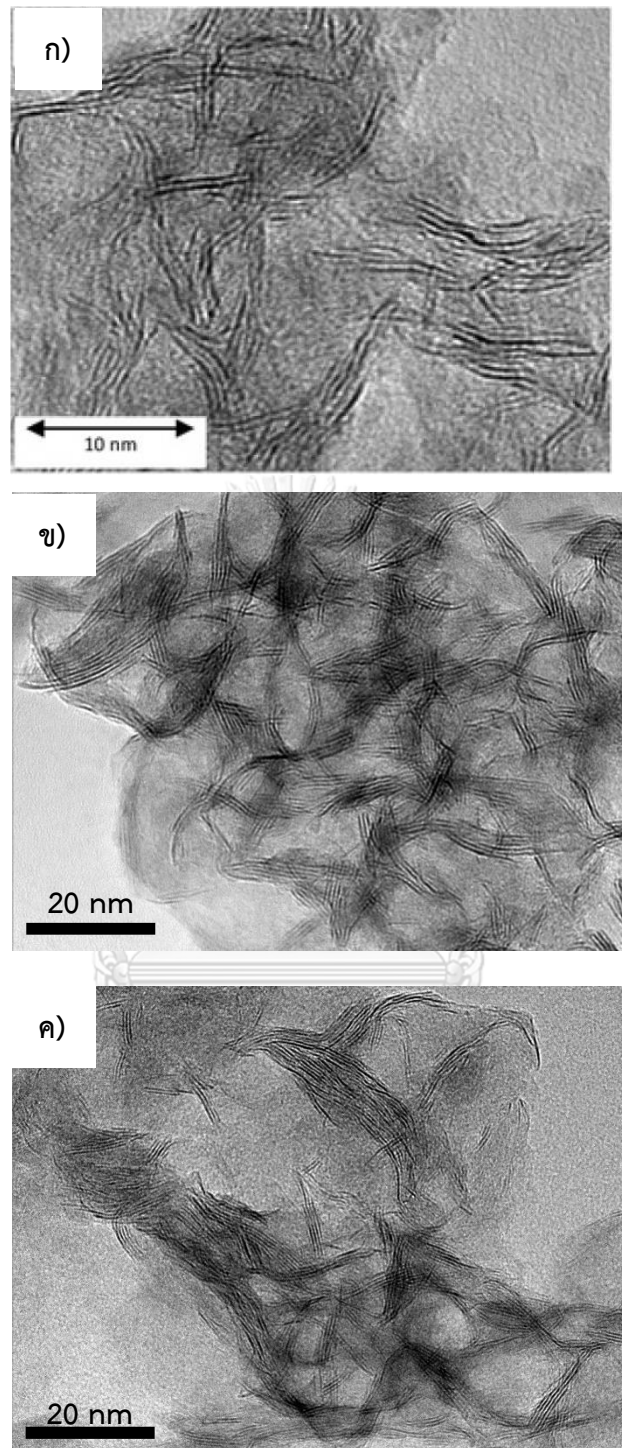
4.7.3. การวิเคราะห์ขนาดและโครงสร้างด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (Transmission electron microscopy: TEM)

จากการวิเคราะห์ลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยาของนิกเกิลโมลิบดีนัมซัลไฟด์แบบก่อนนำไปใช้เร่งปฏิกิริยาและหลังการใช้เร่งปฏิกิริยา แสดงดังตารางที่ 4.8 และรูปที่ 4.12 พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาโมลิบดีนัมซัลไฟด์ (MoS₂-A) มีความยาว Slab (10.3 นาโนเมตร) และจำนวนชั้น (5 ชั้น) เมื่อเปรียบเทียบกับนิกเกิลโมลิบดีนัมซัลไฟด์ที่ยังไม่ผ่านการใช้เร่งปฏิกิริยา มีความยาวของ Slab (11.8 นาโนเมตร) และจำนวนชั้น (7 ชั้น) ในขณะที่ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลโมลิบดีนัมซัลไฟด์ที่ผ่านการเร่งปฏิกิริยาแล้วมีความยาวของ Slab (20.5 นาโนเมตร) และจำนวนชั้น (9 ชั้น) ซึ่งแสดงให้เห็นว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่ยังไม่ผ่านการใช้งานมีความยาวของ Slab ที่น้อยกว่า แต่มีจำนวนชั้นที่สูงกว่าและมีมุม (edge) และขอบ (rim) มากขึ้นที่จะจับสารเข้ามาทำปฏิกิริยา ซึ่งเป็นข้อดีในการที่ช่วยส่งเสริมการเร่งปฏิกิริยาไฮโดรต็อกซิเจนชั้นได้ดี ทำให้ได้ร้อยละผลิตภัณฑ์ C₁₅-C₁₈ แอลเคนสูง ซึ่งได้ผลวิจัยคล้ายคลึงกับ Yoosuk และคณะ [26] แต่ในส่วนของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านการใช้งานจะเห็นได้ว่า Stack มีการรวมตัวกัน ทำให้ความยาวของ Slab เพิ่มขึ้น ดังนั้นจำนวน Stack จึงลดลงและจำนวนชั้นลดลงเนื่องจากตัวเร่งปฏิกิริยามีการแตกออกและกระจายตัว จึงส่งผลให้ผลของการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ที่ระนาบ (1 0 0) และ ระนาบ (1 1 0) มีความเข้มพีคที่สูงขึ้น และทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านการใช้งานมีพื้นที่ผิวและรูพรุนสูงขึ้น เนื่องจากเกิดการรวมตัวของโลหะ และและตำแหน่งกัมมันต์ ทำให้จำนวนมุมและขอบ (rim) ที่สามารถเข้าทำปฏิกิริยาลดลงส่งผลให้การใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาซ้ำร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์ C₁₅-C₁₈ แอลเคนลดลง

ตารางที่ 4.8 สมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยาแบบต่างๆ

Catalysts	Slab length (nm)	Number of stacks	Number of layer
MoS ₂ -C*	23	1	9
MoS ₂ -A*	10.3	8	5
Fresh 0.2-NiMoS ₂	11.8	12	5-7
Spent 0.2-NiMoS ₂	20.5	8	4-9

*อ้างอิงจาก [55]



รูปที่ 4.12 ภาพจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน
ก) $\text{MoS}_2\text{-A}^*$ ข) Fresh 0.2-NiMoS₂ ค) Spent 0.2-NiMoS₂

4.7.4. การคายแอมโมเนียตามอุณหภูมิที่กำหนด (Temperature programmed desorption of NH_3 : NH_3 -TPD)

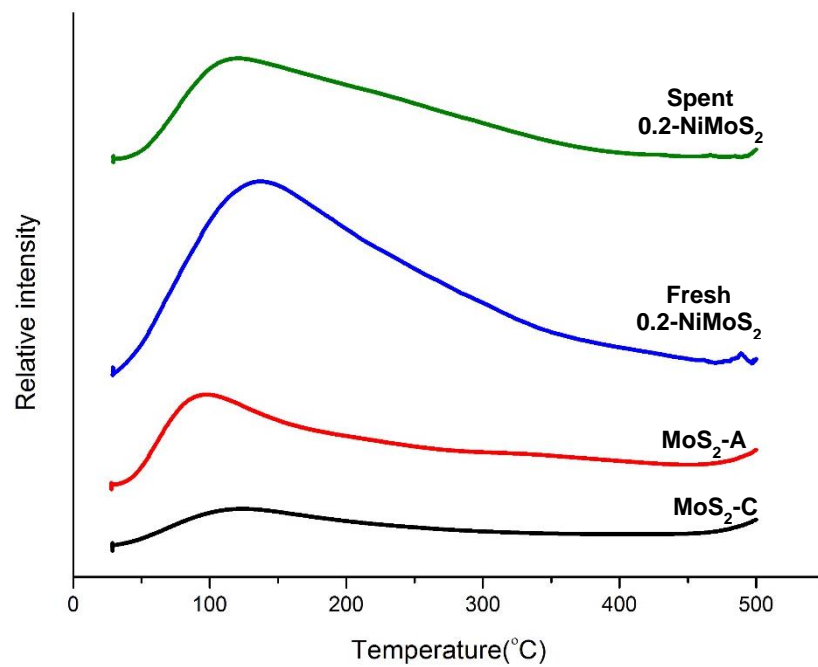
เทคนิคนี้เป็นการวิเคราะห์ความเป็นกรด (Acidity) ของตัวเร่งปฏิกิริยา โดยทำการศึกษาตัวเร่งปฏิกิริยา 4 ชนิด ได้แก่ $\text{MoS}_2\text{-C}$, $\text{MoS}_2\text{-A}$, fresh 0.2-NiMoS₂ และ spent 0.2-NiMoS₂ โดยแสดงผลในตารางที่ 4.7 และรูปที่ 4.13

ในการแบ่งความแรงของกรด ในงานวิจัยนี้จะแบ่งช่วงความแรงของตำแหน่งกรดเป็น 3 ช่วง โดยตำแหน่งกรดอ่อน (Weak acid site) อยู่ในช่วงอุณหภูมิ 50-150 องศาเซลเซียส ตำแหน่งกรดกลาง (Medium acid site) อยู่ในช่วงอุณหภูมิ 150-300 องศาเซลเซียส และตำแหน่งกรดแรง (Strong acid site) อยู่ในช่วงอุณหภูมิตั้งแต่ 300 องศาเซลเซียสขึ้นไป

จากผลการทดลองพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาโมลิบดีนัมซัลไฟด์เชิงการค้ามีปริมาณกรดน้อยที่สุด (0.077 mmol/g) เนื่องจากการโครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยานี้มี stack เดียว [26] ทำให้มีตำแหน่งสำหรับแอมโมเนียที่จะเข้าไปจับน้อย ในขณะที่ตัวเร่งปฏิกิริยาโมลิบดีนัมซัลไฟด์ที่สังเคราะห์ด้วยการสลายตัวด้วยความร้อนของแอมโมเนียมเตตระไทโอโมลิบเดตพบตำแหน่งของกรดอ่อนและกรดกลาง โดยมีปริมาณกรดที่ 0.191 mmol/g ซึ่งสูงกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาโมลิบดีนัมซัลไฟด์เชิงการค้า เมื่อทำการเติมนิกเกิลลงไปในตัวเร่งปฏิกิริยาโมลิบดีนัมซัลไฟด์ พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดนี้มีตำแหน่งกรดอ่อนและกรดกลาง โดยมีค่าความเป็นกรดสูงขึ้น (0.609 mmol/g) เนื่องจากนิกเกิลมีสภาพกรดลิวอิส (Lewis acid site) อยู่ในรูปของ $\text{Ni}^{\delta+}$ โดย ($0 < \delta < 1$) [56] ทำให้พิกที่ตำแหน่งกรดอ่อนและกรดกลางสูงขึ้น โดยความเป็นกรดสูงขึ้นส่งผลถึงปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาสามารถเร่งปฏิกิริยาสุดท้ายในกลไกของไฮโดรไดออกซิเจเนชันได้ดีขึ้นและได้ร้อยละของผลิตภัณฑ์ C₁₅-C₁₈ แอลเคนสูงขึ้น (ร้อยละ 81.4 โดยน้ำหนัก) ซึ่งลักษณะพิกที่ได้มีความคล้ายคลึงกับงานวิจัยของ Lei และคณะ [57] ซึ่งศึกษาตัวเร่งปฏิกิริยาซัลไฟด์สามชนิด ได้แก่ Ni-Mo/Al₂O₃, Ni-W/SiO₂ และ Ni-W/Al₂O₃ โดยตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งสามชนิดพบตำแหน่งกรดอ่อนและกรดกลาง โดยมีปริมาณตำแหน่งกรดอ่อนร้อยละ 74 และตำแหน่งกรดกลางร้อยละ 14

ในขณะที่ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลโมลิบดีนัมซัลไฟด์ที่ผ่านการเร่งปฏิกิริยาแล้วพบตำแหน่งกรดอ่อนและกรดกลาง โดยมีความเป็นกรดลดลง (0.332 mmol/g) เนื่องจาก stack ของตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีการแตกออก ทำให้ตำแหน่งของนิกเกิลหายไปบางส่วน จึงทำให้ค่าความเป็นกรดลง ส่งผลต่อการเร่งปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันได้ลดลง เมื่อนำตัวเร่งปฏิกิริยาไปใช้ซ้ำจึงทำให้ร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์ C₁₅-C₁₈ แอลเคนลดลง

นอกจากนี้การที่ตัวเร่งปฏิกิริยามีตำแหน่งกรดสามารถเร่งปฏิกิริยาไฮโดรแครกกิงได้ ซึ่งสอดคล้องกับผลของแก๊สโครมาโทกราฟีแบบแมสสเปกโทรสโกปีที่พบผลิตภัณฑ์เป็นนอร์มัลแอลเคน มวลโมเลกุลน้อย (C_5-C_{13}) มีปริมาณน้อยโดยถ้าตัวเร่งปฏิกิริยามีตำแหน่งกรดแรงจะทำให้ได้ผลิตภัณฑ์ C_5-C_{13} มาก ซึ่งเป็นผลิตภัณฑ์ข้างเคียงที่ไม่ต้องการ ดังนั้นการปรับสมดุลของตำแหน่งกรด จึงเป็นสิ่งจำเป็นในการออกแบบตัวเร่งปฏิกิริยา



รูปที่ 4.13 ความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณการคายแอมโมเนียต่ออุณหภูมิของตัวเร่งปฏิกิริยาต่างๆ

4.7.5. การวิเคราะห์การดูดซับเชิงเคมีแบบช่วงด้วยไนตริกออกไซด์ (NO Pulse Chemisorption) และการกระจายตัวของโลหะ (Metal dispersion)

การวิเคราะห์ด้วยเทคนิคนี้เป็นการวิเคราะห์ปริมาณตำแหน่งกัมมันต์ของซัลไฟด์ (Sulfide active phase) โดยการใช้แก๊สไนตริกออกไซด์ดูดซับลงบนตัวเร่งปฏิกิริยา โดยผลการทดลองแสดงดังตารางที่ 4.7

จากการทดลองวัดการดูดซับแบบเป็นช่วงด้วยไนตริกออกไซด์ สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{MoS}_2\text{-C}$, $\text{MoS}_2\text{-A}$ และ 0.2-NiMoS_2 สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาโมลิบดีนัมซัลไฟด์ ($\text{MoS}_2\text{-C}$) มีปริมาณการดูดซับน้อยที่สุด คือ 0.019 mmol/g เนื่องจากตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดนี้มีเพียง stack เดียวและมีความยาว slab (20 นาโนเมตร) ที่สูง [55] ดังนั้นอะตอมของ MoS_2 ที่โมเลกุลของ NO จะเข้าไปจับ จึงมีบริเวณให้ทำพันธะน้อย ส่วนตัวเร่งปฏิกิริยาโมลิบดีนัมซัลไฟด์ที่เตรียมด้วยวิธีการสลายตัวด้วยความร้อนของแอมโมเนียมเตตระไทโอโมลิเบต ($\text{MoS}_2\text{-A}$) พบว่ามีปริมาณการดูดซับ คือ 0.161 mmol/g โดยการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยวิธีนี้ทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยามีโครงสร้างเป็นชั้นเหมือนแซนวิช และมีจำนวน stack มากกว่าโมลิบดีนัมซัลไฟด์การค้า ซึ่งมีมุมและขอบ (Edge and rim) สำหรับให้ NO เข้าไปทำพันธะ แสดงให้เห็นถึงตำแหน่งกัมมันต์ของซัลไฟด์ที่มากกว่า ส่งผลให้ได้ร้อยละของผลิตภัณฑ์ $\text{C}_{15}\text{-C}_{18}$ แอลเคน (ร้อยละ 48.9 โดยน้ำหนัก) สูงกว่าการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาโมลิบดีนัมซัลไฟด์เชิงการค้า เมื่อมีการเติมนิกเกิลลงบนตัวเร่งปฏิกิริยาพบว่าปริมาณการดูดซับ NO ลดลง (0.082 mmol/g) แสดงให้เห็นว่าตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลโมลิบดีนัมซัลไฟด์มีตำแหน่งกัมมันต์ของซัลไฟด์ลดลง เนื่องจากมีการเกิดเฟสของ Ni-Mo-S ซึ่งทำให้พันธะที่ไม่อิ่มตัวของ MoS_2 ลดลง ดังนั้นโมเลกุลของ NO จึงเข้าไปทำพันธะไม่ได้ โดยสอดคล้องกับการศึกษาของ Chen และคณะ [58] ศึกษาไฮโดรดีซัลเฟอร์เซชันของน้ำมันสบู่ดำด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์โมลิบดีนัมซัลไฟด์และนิกเกิลโมลิบดีนัมซัลไฟด์บนตัวรองรับอะลูมินา ซึ่งโมเลกุลของ NO ชอบเข้าไปทำพันธะบริเวณที่ไม่อิ่มตัว โดยเมื่อมีการเติมนิกเกิลลงไป เท่ากับไปขัดขวางบริเวณที่ไม่อิ่มตัว ดังนั้นโมเลกุล NO จึงเข้าไปทำพันธะได้ยาก

ในส่วนของการกระจายตัวของโลหะ พบว่าสำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาโมลิบดีนัมซัลไฟด์มีการกระจายตัวอยู่ที่ร้อยละ 3.03 เมื่อมีการเติมนิกเกิลลงบนตัวเร่งปฏิกิริยา พบว่ามีการกระจายตัวที่น้อยลง (ร้อยละ 2.34) เนื่องจากการขัดขวางของนิกเกิล แสดงให้เห็นว่าตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งสองชนิดมีการกระจายตัวที่น้อย เนื่องจากตัวเร่งปฏิกิริยาแบบไม่มีตัวรองรับเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่อัดแน่นไปด้วยตำแหน่งกัมมันต์ ซึ่งไม่มีตัวรองรับให้กระจายออกไป

บทที่ 5

สรุปผลการทดลอง และข้อเสนอแนะ

5.1 สรุปผลการทดลอง

งานวิจัยนี้เป็นการศึกษาไฮโดรไดออกซิเจนชั้นของน้ำมันปาล์ม โดยการทดลองได้ศึกษาผลของปัจจัย คือ อุณหภูมิ เวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา ความเข้มข้นสารตั้งต้น เปรียบเทียบตัวเร่งปฏิกิริยา MoS_2 ทางการค้าและตัวเร่งปฏิกิริยา MoS_2 ที่เตรียมจากการสลายตัวด้วยความร้อนของแอมโมเนียมเตตระไทโอโมลิบเดต โดยเปรียบเทียบตัวเร่งปฏิกิริยา MoS_2 และ NiMoS_2 ที่อัตราส่วนโดยอะตอมของ $\text{Ni}/(\text{Mo}+\text{Ni}) = 0.2$

1. ผลของอุณหภูมิ เวลา และความเข้มข้นของสารตั้งต้น

การเพิ่มอุณหภูมิทำให้การกำจัดออกซิเจนที่ผ่านการเกิดไฮโดรไดออกซิเจนชั้นลดลง แต่จะเกิดผ่านดีคาร์บอนิเลชันและดีคาร์บอกซิเลชันมากขึ้น โดยที่อัตราส่วนของน้ำมันต่อตัวเร่งปฏิกิริยาเท่ากัน พบว่าอุณหภูมิที่เหมาะสมในการทำปฏิกิริยา คือ 300 องศาเซลเซียส

การเพิ่มเวลาเป็นการทำให้การกำจัดออกซิเจนผ่านการเกิดไฮโดรไดออกซิเจนชั้นลดลง แต่จะเกิดผ่านดีคาร์บอนิเลชันและดีคาร์บอกซิเลชันมากขึ้น โดยเวลาที่เหมาะสมที่สุดในการทำปฏิกิริยา คือ 3 ชั่วโมง โดยให้ร้อยละของผลิตภัณฑ์ $\text{C}_{14}\text{-C}_{18}$ แอลเคนทั้งหมดสูงสุด (ร้อยละ 81.4 โดยมวล)

การเพิ่มปริมาณสารตั้งต้นที่มากเกินไปเปรียบเสมือนเป็นการลดตัวเร่งปฏิกิริยา ทำให้ประสิทธิภาพในการกำจัดออกซิเจนลดลง แม้จะทำการเพิ่มปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาให้เท่ากับอัตราส่วนของน้ำมันต่อตัวเร่งปฏิกิริยา 13.3:1 แต่ร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์เพิ่มขึ้น แต่ไม่เท่ากับการใช้ความเข้มข้นของสารตั้งต้นเพียงร้อยละ 5 โดยน้ำหนัก ซึ่งเหมาะสมที่สุดกับปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาร้อยละ 0.375 โดยน้ำหนัก

2. การเปรียบเทียบตัวเร่งปฏิกิริยาและการใช้ซ้ำของตัวเร่งปฏิกิริยา

จากผลของร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์โดยรวมเรียงลำดับจากมากไปน้อยดังนี้ $0.2\text{-NiMoS}_2 > \text{MoS}_2\text{-A} > \text{MoS}_2\text{-C}$ แสดงว่าถึงการเติมนิกเกิลลงบนตัวเร่งปฏิกิริยาโมลิบดีนัมซัลไฟด์สามารถเร่งปฏิกิริยาได้ดีที่สุด โดยให้ร้อยละของผลิตภัณฑ์ที่ได้สูงสุด (ร้อยละ 81.4 โดยมวล) ส่วนตัวเร่งปฏิกิริยาโมลิบดีนัมซัลไฟด์ทั้งสองแบบเร่งปฏิกิริยาไฮโดรไดออกซิเจนชั้นได้ดีกว่า ดีคาร์บอนิลชั้นและดีคาร์บอกซิเลชัน เนื่องจากร้อยละการเลือกของ C_{16} และ C_{18} สูงกว่า C_{15} และ C_{17}

การใช้ซ้ำของตัวเร่งปฏิกิริยา 0.2-NiMoS_2 จากวัฏจักรที่ 1 สู่วัฏจักรที่ 2 ร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์มีการลดลง และมีค่าใกล้เคียงเมื่อเข้าสู่วัฏจักรที่ 3 และ 4 เนื่องจากตัวเร่งปฏิกิริยามีการสูญเสียตำแหน่งกัมมันต์ เลยทำให้ร้อยละการเลือกในวัฏจักรหลังๆ เกิดไฮโดรไดออกซิเจนชั้นได้ดีกว่าดีคาร์บอนิลชั้นและดีคาร์บอกซิเลชัน

3. การวิเคราะห์ลักษณะเฉพาะของตัวเร่งปฏิกิริยา

จากเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ ตัวเร่งปฏิกิริยา MoS_2 และ NiMoS_2 ที่เตรียมได้มีความเป็นผลึกต่ำ โดยตัวเร่งปฏิกิริยา NiMoS_2 มีพื้นที่ผิวและขนาดรูพรุนเล็กกว่า MoS_2 เมื่อผ่านการใช้งานแล้ว พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา NiMoS_2 มีขนาดพื้นที่ผิวและรูพรุนเพิ่มขึ้น เนื่องจากการซินเทอริงของตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งบ่งบอกลักษณะด้วยการวิเคราะห์ขนาดและโครงสร้างด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน โดยก่อนใช้เร่งปฏิกิริยา NiMoS_2 มีปริมาณ stack สูงกว่า ซึ่งนำไปสู่การได้ร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์ที่สูง เมื่อผ่านการใช้งานพบว่าจำนวน stack ลดลงแต่ความยาว slab เพิ่มขึ้น

จากการวิเคราะห์ความเป็นกรดของตัวเร่งปฏิกิริยาเรียงลำดับจากมากไปน้อยดังนี้ fresh $0.2\text{-NiMoS}_2 > \text{spent } 0.2\text{-NiMoS}_2 > \text{MoS}_2\text{-A} > \text{MoS}_2\text{-C}$ ซึ่งความเป็นกรดส่งผลต่อปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันและไฮโดรแครกกิงส่วนปริมาณตำแหน่งกัมมันต์ของซัลไฟด์สามารถเรียงลำดับจากมากไปน้อยได้ดังนี้ $\text{MoS}_2\text{-A} > \text{fresh } 0.2\text{-NiMoS}_2 > \text{MoS}_2\text{-C}$ และตัวเร่งปฏิกิริยาแบบไม่มีตัวรองรับที่สังเคราะห์ด้วยการสลายตัวด้วยความร้อนของ ATTM ทุกชนิดมีการกระจายตัวที่น้อย

5.2 ข้อเสนอแนะ

1. ศึกษาการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา NiMoS₂ ที่เตรียมได้สำหรับไฮโดรดีออกซิจีเนชันของน้ำมันปาล์ม ที่ความเข้มข้นสูงขึ้น และการใช้กับน้ำมันปาล์มดิบ
2. ศึกษาวิธีการฟื้นฟูสภาพตัวเร่งปฏิกิริยา เพื่อนำกลับมาใช้ซ้ำ

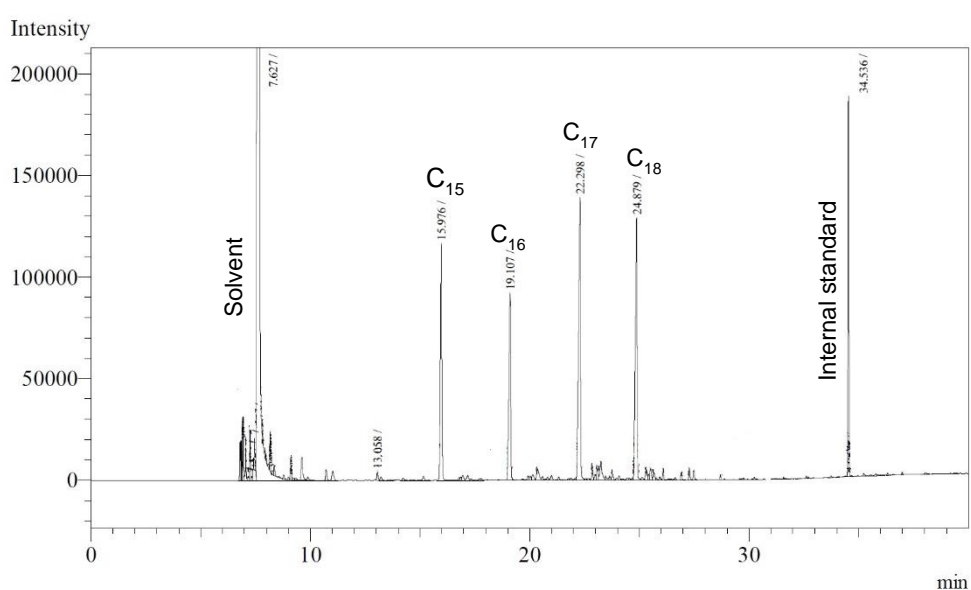




ภาคผนวก ก
การวิเคราะห์ผลิตภัณฑ์ของเหลว

โครมาโตแกรมแสดงผลองค์ประกอบผลิตภัณฑ์ของเหลว

เครื่องแก๊สโครมาโทกราฟีแบบใช้ Flame ionization detector (GC-FID) ที่ใช้วิเคราะห์คือ Shimadzu QP2010 โดยใช้คอลัมน์ HP-88 โดยใช้ภาวะดังแสดงในหัวข้อ 3.3.3 ปรากฏผลวิเคราะห์ดังรูปที่ ก.1

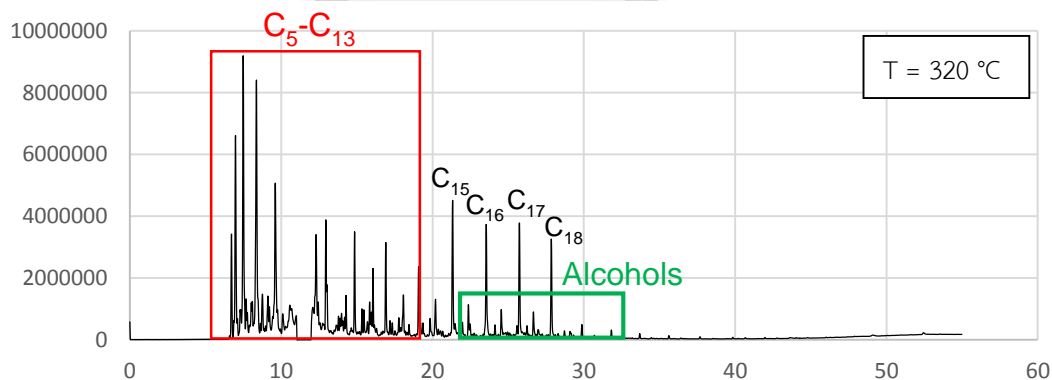
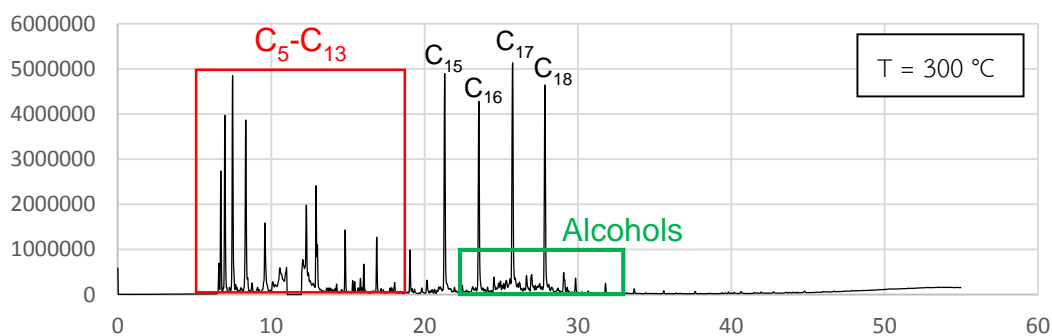
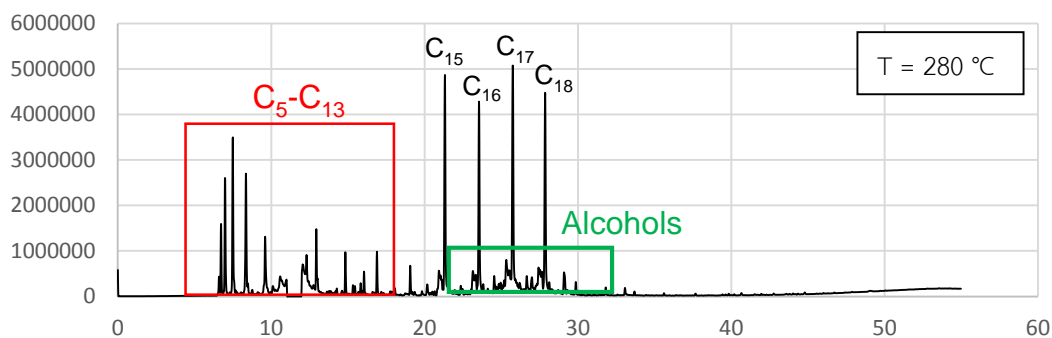


รูปที่ ก.1 ผลโครมาโตแกรมของผลิตภัณฑ์ของเหลวหลังจากทำปฏิกิริยา ด้วยเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟีแบบ GC-FID ด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา 0.2-NiMoS₂ ภาวะการทดลอง: อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส ความดันไฮโดรเจนเริ่มต้น 30 บาร์ เวลา 2 ชั่วโมง ความเข้มข้นของสารตั้งต้นร้อยละ 5 โดยน้ำหนัก (น้ำมันปาล์มในนอร์มัลเดคเคน) ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา NiMoS₂ ร้อยละ 0.375 โดยน้ำหนักของสารละลาย อัตราส่วนโดยอะตอมของ Ni/(Mo+Ni) = 0.2

โครมาโตแกรมจากเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟีแบบแมสสเปกโทรสโกปี

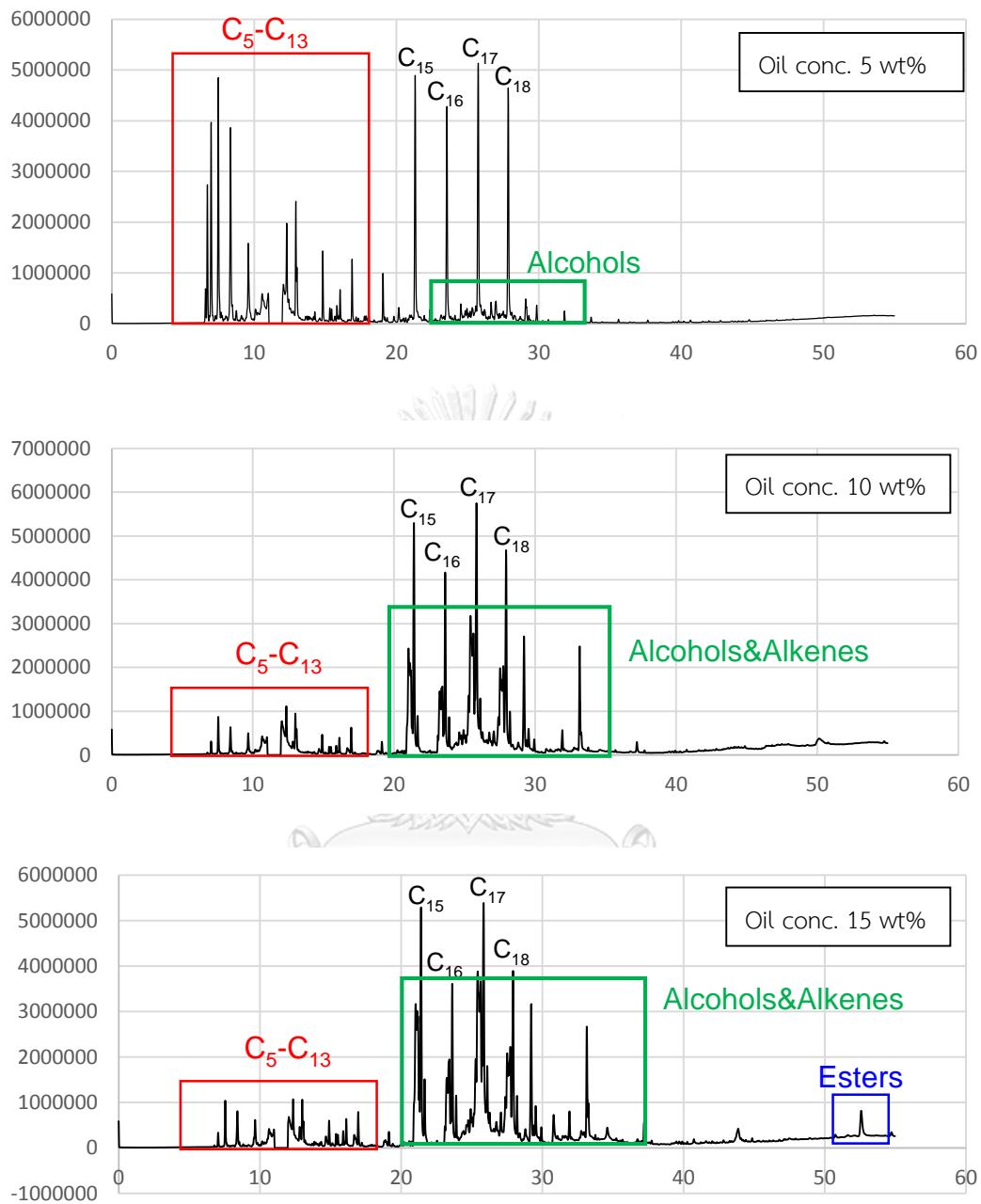
เครื่องแก๊สโครมาโทกราฟีแบบแมสสเปกโทรสโกปีที่ใช้วิเคราะห์คือ Shimadzu QP2010MS โดยใช้คอลัมน์แบบ DB-1 โดยแสดงดังรูปที่ ก.2 และ ก.3

ผลของอุณหภูมิ



รูปที่ ก.2 ผลโครมาโตแกรมของผลิตภัณฑ์ของเหลวหลังจากทำปฏิกิริยา ด้วยเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟีแบบแมสสเปกโทรสโกปี (GC/MS) ด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา 0.2-NiMoS₂ **ภาวะการทดลอง:** อุณหภูมิ 280-320 องศาเซลเซียส ความดันไฮโดรเจนเริ่มต้น 30 บาร์ เวลา 2 ชั่วโมง ความเข้มข้นของสารตั้งต้นร้อยละ 5 โดยน้ำหนัก (น้ำมันปาล์มในนอร์มัลเดคเคน) ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา NiMoS₂ ร้อยละ 0.375 โดยน้ำหนักของสารละลาย อัตราส่วนโดยอะตอมของ Ni/(Mo+Ni) = 0.2

ผลของความเข้มข้นของสารตั้งต้น



รูปที่ ก.3 ผลโครมาโตแกรมของผลิตภัณฑ์ของเหลวหลังจากทำปฏิกิริยา ด้วยเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟีแบบแมสสเปกโทรสโกปี (GC/MS) ด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา 0.2-NiMoS₂ **ภาวะการทดลอง:** อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส ความดันไฮโดรเจนเริ่มต้น 30 บาร์ เวลา 2 ชั่วโมง ความเข้มข้นของสารตั้งต้น ร้อยละ 5-15 โดยน้ำหนัก (น้ำมันปาล์มในนอร์มัลเตคเคน) ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา NiMoS₂ ร้อยละ 0.375 โดยน้ำหนักของสารละลาย อัตราส่วนโดยอะตอมของ Ni/(Mo+Ni) = 0.2

ภาคผนวก ข
ตัวอย่างการคำนวณ

การคำนวณ

1. การคำนวณปริมาณการเติมตัวเร่งปฏิกิริยา

ร้อยละการเติมตัวเร่งปฏิกิริยา (โดยน้ำหนัก)

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

2. การคำนวณค่าแฟกเตอร์ตอบสนอง (Response Factor, Rx)

$$R_{x_i} = \frac{M_{\text{internal standard}}}{M_i} \times \frac{\text{Peak area of } i}{\text{Peak area of internal standard}}$$

โดย i คือ สารมาตรฐาน

M_i คือ ปริมาณสารมาตรฐานที่ใช้ในการวิเคราะห์ด้วย GC-FID (กรัม)

$M_{\text{internal standard}}$ คือ ปริมาณของ internal standard (กรัม)

3. การคำนวณหาค่าปริมาณของสารตั้งต้นและผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการวิเคราะห์ด้วย GC-FID (W_i , % โดยน้ำหนัก)

$$W_i = \frac{1}{R_x} \times \frac{W_{\text{internal standard}}}{W_{\text{sample}}} \times \frac{\text{Peak area of } i}{\text{Peak area of internal standard}} \times 100$$

โดย i คือ สารตั้งต้นหรือผลิตภัณฑ์

$W_{\text{internal standard}}$ คือ น้ำหนักของ internal standard (กรัม)

W_{sample} คือ น้ำหนักของตัวอย่าง (กรัม)

4. การคำนวณหาค่าร้อยละการเลือกเกิดของผลิตภัณฑ์ (Selectivity, %)

$$\text{Selectivity} = \frac{x_i}{\sum x_i} \times 100$$

โดย x_i คือ ปริมาณของผลิตภัณฑ์หลังทำปฏิกิริยา (%โดยน้ำหนัก)

$\sum x_i$ คือ ผลรวมปริมาณของผลิตภัณฑ์ทั้งหมดที่เกิดขึ้น (%โดยน้ำหนัก)

5. การคำนวณหาค่าร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์ (Yield, %โดยน้ำหนัก)

$$\text{Yield} = \frac{X_i}{\text{Reactant concentration}} \times 100$$

โดย X_i คือ ปริมาณของผลิตภัณฑ์หลังทำปฏิกิริยา (%โดยน้ำหนัก)

6. การคำนวณหาค่าสัมประสิทธิ์ของ C_{16}/C_{15}

$$C_{16}/C_{15} = \frac{\text{Yield}_{C_{16}}}{\text{Yield}_{C_{15}}}$$

7. การคำนวณหาค่าสัมประสิทธิ์ของ C_{18}/C_{17}

$$C_{18}/C_{17} = \frac{\text{Yield}_{C_{18}}}{\text{Yield}_{C_{17}}}$$

8. การคำนวณหาค่าปริมาณรวมของสารของผลิตภัณฑ์ (n-alkane contents, %)

$$\text{n-alkane contents} = \sum \text{Yield}$$

โดย $\sum \text{Yield}$ คือ ผลรวมร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์ทั้งหมดที่เกิดขึ้น (%)

ขั้นตอนการนำสารผลิตภัณฑ์มาวิเคราะห์ด้วย GC-FID

ในการนำสารผลิตภัณฑ์มาวิเคราะห์ด้วย GC-FID จะต้องนำมาผสมกับ Internal standard ซึ่งก็คือ เมทิลเฮปตะเดคาโนเอต (Methyl heptadecanoate) มีสถานะเป็นของแข็งจึงต้องทำการละลายด้วยไอโซโพรพานอล โดยจะละลายเมทิลเฮปตะเดคาโนเอตในไอโซโพรพานอลให้มีความเข้มข้น 0.5% หลังจากนั้นนำสารขึ้นมา 1 ไมโครลิตร แล้วทำการฉีดเข้าเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี

ตารางที่ ข-1 ค่า Retention time, Peak area และ Response factor ของสารมาตรฐานที่ได้จาก GC-FID

Component	Weight (g)	Retention time (min)	Peak area	R _x
C ₁₄	0.1497	13.050	662102.0	0.693225
C ₁₅	0.1501	15.977	684366.5	0.71526
C ₁₆	0.1499	19.141	684418.3	0.715549
C ₁₇	0.1501	22.326	760757.2	0.794542
C ₁₈	0.1502	24.908	675581.1	0.705583
Methyl heptadecanoate	0.1039	34.601	662699.5	1

จากตารางที่ ข-1 สามารถคำนวณหาค่า Response factor และค่าต่างๆได้ดังสมการ
สมการคำนวณค่าแฟกเตอร์ตอบสนอง (Response Factor, R_x)

$$R_{x_i} = \frac{M_{\text{internal standard}}}{M_i} \times \frac{\text{Peak area of } i}{\text{Peak area of internal standard}}$$

โดย i คือ สารมาตรฐาน

M_i คือ ปริมาณสารมาตรฐานที่ใช้ในการวิเคราะห์ด้วย GC-FID (กรัม)

M_{internal standard} คือ ปริมาณของ internal standard (กรัม)

ตัวอย่างการคำนวณ ค่า Response factor ของเตตระเดคเคน (C₁₄) และเฮกซะเดคเคน (C₁₆)

$$R_{x_{C_{14}}} = \frac{0.1039}{0.1497} \times \frac{662102.0}{662699.5} = 0.693225$$

$$R_{x_{C_{16}}} = \frac{0.1039}{0.1499} \times \frac{684418.3}{662699.5} = 0.715549$$

ตัวอย่างการคำนวณ ผลิตภัณฑ์ที่เหลือหลังปฏิกิริยาที่เหลือหลังปฏิกิริยา (W_i), ร้อยละการเลือกเกิดของผลิตภัณฑ์ (Selectivity), ร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์ (Yield), C_{16}/C_{15} , C_{18}/C_{17} และปริมาณรวมของผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้น (n-alkane content)

ตัวอย่างการคำนวณ ภาวะการทดลอง: อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส ความดันไฮโดรเจนเริ่มต้น 30 บาร์ เวลา 1 ชั่วโมง ความเข้มข้นของสารตั้งต้นร้อยละ 5 โดยน้ำหนัก (น้ำมันปาล์มโนนอร์มัลเดคเคน) ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา $NiMoS_2$ ร้อยละ 0.375 โดยน้ำหนักของสารละลาย อัตราส่วนโดยอะตอมของ $Ni/(Mo+Ni) = 0.2$

1. ปริมาณผลิตภัณฑ์ (X_i)

$$X_{C14} = \frac{1}{R_{C14}} \times \frac{W_{\text{internal standard}}}{W_{\text{sample}}} \times \frac{\text{Peak area of C14}}{\text{Peak area of internal standard}} \times 100$$

$$= \frac{1}{0.693225} \times \frac{0.0018}{0.3568} \times \frac{9717.5}{457354.3} \times 100$$

$$= 0.0155$$

$$X_{C15} = \frac{1}{R_{C15}} \times \frac{W_{\text{internal standard}}}{W_{\text{sample}}} \times \frac{\text{Peak area of C15}}{\text{Peak area of internal standard}} \times 100$$

$$= \frac{1}{0.71526} \times \frac{0.0018}{0.3568} \times \frac{280167.3}{457354.3} \times 100$$

$$= 0.4320$$

$$X_{C16} = \frac{1}{R_{C16}} \times \frac{W_{\text{internal standard}}}{W_{\text{sample}}} \times \frac{\text{Peak area of C16}}{\text{Peak area of internal standard}} \times 100$$

$$= \frac{1}{0.715549} \times \frac{0.0018}{0.3568} \times \frac{250343.8}{457354.3} \times 100$$

$$= 0.3859$$

$$\begin{aligned}
 X_{C17} &= \frac{1}{R_{C17}} \times \frac{W_{\text{internal standard}}}{W_{\text{sample}}} \times \frac{\text{Peak area of C17}}{\text{Peak area of internal standard}} \times 100 \\
 &= \frac{1}{0.794542} \times \frac{0.0018}{0.3568} \times \frac{428866.8}{457354.3} \times 100 \\
 &= 0.5953
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 X_{C18} &= \frac{1}{R_{C18}} \times \frac{W_{\text{internal standard}}}{W_{\text{sample}}} \times \frac{\text{Peak area of C18}}{\text{Peak area of internal standard}} \times 100 \\
 &= \frac{1}{0.705583} \times \frac{0.0018}{0.3568} \times \frac{381033.2}{457354.3} \times 100 \\
 &= 0.5957
 \end{aligned}$$

2. ร้อยละการเลือกเกิดผลิตภัณฑ์ (Selectivity)

$$\begin{aligned}
 \text{Selectivity}_{C14} &= \frac{X_{C14}}{\sum X_i} \times 100 \\
 &= \frac{X_{C14}}{(X_{C14} + X_{C15} + X_{C16} + X_{C17} + X_{C18})} \times 100 \\
 &= \frac{0.0155}{(2.0245)} \times 100 \\
 &= 0.76
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \text{Selectivity}_{C15} &= \frac{X_{C15}}{\sum X_i} \times 100 \\
 &= \frac{X_{C15}}{(X_{C14} + X_{C15} + X_{C16} + X_{C17} + X_{C18})} \times 100 \\
 &= \frac{0.4320}{(2.0245)} \times 100 \\
 &= 21.34
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \text{Selectivity}_{C16} &= \frac{X_{C16}}{\sum X_i} \times 100 \\
 &= \frac{X_{C16}}{(X_{C14}+X_{C15}+X_{C16}+X_{C17}+X_{C18})} \times 100 \\
 &= \frac{0.3959}{(2.0245)} \times 100 \\
 &= 19.06
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \text{Selectivity}_{C17} &= \frac{X_{C17}}{\sum X_i} \times 100 \\
 &= \frac{X_{C17}}{(X_{C14}+X_{C15}+X_{C16}+X_{C17}+X_{C18})} \times 100 \\
 &= \frac{0.5954}{(2.0245)} \times 100 \\
 &= 29.41
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \text{Selectivity}_{C18} &= \frac{X_{C14}}{\sum X_i} \times 100 \\
 &= \frac{X_{C14}}{(X_{C14}+X_{C15}+X_{C16}+X_{C17}+X_{C18})} \times 100 \\
 &= \frac{0.5957}{(2.0245)} \times 100 \\
 &= 29.42
 \end{aligned}$$

3. ร้อยละผลได้ผลิตภัณฑ์ (Yield)

$$\begin{aligned}
 \text{Yield}_{C14} &= \frac{X_{C14}}{\text{Palm oil concentration}} \times 100 \\
 &= \frac{0.0155}{5.257} \times 100 \\
 &= 0.294
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\text{Yield}_{C15} &= \frac{X_{C15}}{\text{Palm oil concentration}} \times 100 \\ &= \frac{0.4320}{5.257} \times 100 \\ &= 8.22\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\text{Yield}_{C16} &= \frac{X_{C16}}{\text{Palm oil concentration}} \times 100 \\ &= \frac{0.3859}{5.257} \times 100 \\ &= 7.34\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\text{Yield}_{C17} &= \frac{X_{C17}}{\text{Palm oil concentration}} \times 100 \\ &= \frac{0.5953}{5.257} \times 100 \\ &= 11.33\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\text{Yield}_{C18} &= \frac{X_{C18}}{\text{Palm oil concentration}} \times 100 \\ &= \frac{0.5957}{5.257} \times 100 \\ &= 11.33\end{aligned}$$

4. อัตราส่วน C_{16}/C_{15}

$$\begin{aligned} C_{16}/C_{15} &= \frac{\text{Yield}_{C_{16}}}{\text{Yield}_{C_{15}}} \\ &= \frac{7.34}{8.22} \\ &= 0.9 \end{aligned}$$

5. อัตราส่วน C_{18}/C_{17}

$$\begin{aligned} C_{18}/C_{17} &= \frac{\text{Yield}_{C_{18}}}{\text{Yield}_{C_{17}}} \\ &= \frac{11.33}{11.33} \\ &= 1.0 \end{aligned}$$

6. ปริมาณผลิตภัณฑ์รวม (n-alkane content)

$$\text{n-alkane contents} = \sum \text{Yield}$$

$$\text{จพ} = \sum \text{Yield}(C_{14}+C_{15}+C_{16}+C_{17}+C_{18})$$

$$\text{CHULABONGKORN UNIVERSITY} = 38.51$$

การคำนวณการกระจายตัวของโลหะ (Metal dispersion, %)

$$D = \frac{\text{โมลของโลหะที่ว่องไวต่อปฏิกิริยา}}{\text{โมลของโลหะทั้งหมด}} \times 100$$

โดย โมลของโลหะที่ว่องไวต่อปฏิกิริยาได้จากการวิเคราะห์ตำแหน่งกัมมันต์ด้วยการดูดซับไนตริกออกไซด์เชิงเคมีแบบช่วง
 โมลของโลหะทั้งหมดได้จากการวิเคราะห์ปริมาณธาตุทั้งหมดในตัวเร่งปฏิกิริยา

ตาราง ข-2 แสดงผลการทดลองสำหรับ ICP-OES, NO Pulse chemisorption

Catalyst	Elements		NO Adsorption (cm ³ /g)
	Mo (wt%)	Ni (wt%)	
MoS ₂ -C	n.a.	n.a.	0.4221
MoS ₂ -A	50.90	n.a.	3.5969
Fresh 0.2-NiMoS ₂	33.59	5.37	1.8357
Spent 0.2-NiMoS ₂	n.a.	n.a.	n.a.

ตัวอย่างการคำนวณ จะคำนวณผลของตัวเร่งปฏิกิริยา MoS₂-A เป็นตัวอย่าง

$$\text{โมลของโลหะที่ว่องไวต่อปฏิกิริยา} = \frac{3.5969 \text{ cm}^3 \times 1 \text{ mol NO}}{1 \text{ g}_{\text{cat}} \times 22400 \text{ cm}^3} = 0.161 \text{ mmol/g}$$

$$\text{โมลของโลหะทั้งหมด} = \frac{0.5090 \text{ g}}{95.94 \text{ g/mol}} = 5.31 \text{ mmol/g}$$

$$D = \frac{0.161}{5.31} \times 100 = 3.032 \%$$

ภาคผนวก ค

ข้อมูลดิบจากแก๊สโครมาโทกราฟี

สารตัวอย่างและสารมาตรฐาน (Internal standard: Methyl heptadecanoate)

ผลของอุณหภูมิ

ภาวะทดลอง : อุณหภูมิ 280-320 องศาเซลเซียส ความดันไฮโดรเจนเริ่มต้น 30 บาร์ เวลา 2 ชั่วโมง ความเข้มข้นของสารตั้งต้นร้อยละ 5-10 โดยน้ำหนักของสารละลาย (น้ำมันปาล์มโนนอร์มัลเคคเคน) ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา NiMoS₂ ร้อยละ 0.375 โดยน้ำหนักของสารละลาย อัตราส่วนโดยอะตอมของ Ni/(Mo+Ni) = 0.2

ภาวะสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา : อุณหภูมิ 350 องศาเซลเซียส ความดันไฮโดรเจนเริ่มต้น 28 บาร์ และเวลา 60 นาที

280 °C, Oil conc. = 5 wt%			280 °C, Oil conc. = 10 wt%		
Compounds	Area	W _i (wt%)	Compounds	Area	W _i (wt%)
C ₁₄	26595.2	0.065	C ₁₄	12285.9	0.017
C ₁₅	385028.2	0.909	C ₁₅	536556.6	0.699
C ₁₆	273926.2	0.646	C ₁₆	246104	0.320
C ₁₇	441337	0.938	C ₁₇	771904.1	0.905
C ₁₈	307720.4	0.736	C ₁₈	376754.4	0.497
Internal std.	426880.3	-	Internal std.	539047.7	-

300 °C, Oil conc. = 5 wt%

Compounds	Area	W _i (wt%)
C ₁₄	19531.4	0.030
C ₁₅	566300.7	0.837
C ₁₆	510613.1	0.754
C ₁₇	854079.8	1.136
C ₁₈	720411.0	1.079
Internal std.	471659.2	-

300 °C, Oil conc. = 10 wt%

Compounds	Area	W _i (wt%)
C ₁₄	11619.1	0.022
C ₁₅	490112	0.904
C ₁₆	248433.7	0.458
C ₁₇	679464.2	1.128
C ₁₈	369742.9	0.691
Internal std.	440815.9	-

320 °C, Oil conc. = 5 wt%

Compounds	Area	W _i (wt%)
C ₁₄	118818.7	0.309
C ₁₅	303088.9	0.764
C ₁₆	197635.6	0.498
C ₁₇	207662.2	0.471
C ₁₈	164172.4	0.420
Internal std.	424245.6	-

320 °C, Oil conc. = 10 wt%

Compounds	Area	W _i (wt%)
C ₁₄	15609	0.022
C ₁₅	492746	0.680
C ₁₆	318845.6	0.440
C ₁₇	649655.3	0.807
C ₁₈	432641.6	0.605
Internal std.	502739.1	-

ผลของเวลา

ภาวะทดลอง : อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส ความดันไฮโดรเจนเริ่มต้น 30 บาร์ เวลา 0.5-3 ชั่วโมง ความเข้มข้นของสารตั้งต้นร้อยละ 5 โดยน้ำหนักของสารละลาย (น้ำมันปาล์มโนนอร์มัลเคคเคน) ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา NiMoS₂ ร้อยละ 0.375 โดยน้ำหนักของสารละลาย อัตราส่วนโดยอะตอมของ Ni/(Mo+Ni) = 0.2

ภาวะสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา : อุณหภูมิ 350 องศาเซลเซียส ความดันไฮโดรเจนเริ่มต้น 28 บาร์ และเวลา 60 นาที

ชุดที่ 1

0.5 h

Compounds	Area	W _i (wt%)
C ₁₄	13894.7	0.044
C ₁₅	163619.9	0.498
C ₁₆	103547.8	0.315
C ₁₇	190705.5	0.522
C ₁₈	116692.6	0.360
Internal std.	387324.4	-

1 h

Compounds	Area	W _i (wt%)
C ₁₄	9717.5	0.015
C ₁₅	280167.3	0.432
C ₁₆	250343.8	0.386
C ₁₇	428866.8	0.595
C ₁₈	381033.2	0.596
Internal std.	457354.3	-

1.5 h

Compounds	Area	W _i (wt%)
C ₁₄	20838	0.073
C ₁₅	248693.3	0.840
C ₁₆	189499.7	0.640
C ₁₇	302057.4	0.919
C ₁₈	202309	0.693
Internal std.	341435.8	-

2 h

Compounds	Area	W _i (wt%)
C ₁₄	19531.4	0.030
C ₁₅	566300.7	0.837
C ₁₆	510613.1	0.754
C ₁₇	854079.8	1.136
C ₁₈	720411.0	1.079
Internal std.	471659.2	-

3 h

Compounds	Area	W _i (wt%)
C ₁₄	20251.2	0.029
C ₁₅	708108.8	0.999
C ₁₆	540666.9	0.762
C ₁₇	1066630.3	1.354
C ₁₈	757400.8	1.083
Internal std.	516956.7	-

ชุดที่ 2

0.5 h

Compounds	Area	W _i (wt%)
C ₁₄	6124	0.016
C ₁₅	222762	0.549
C ₁₆	158824	0.391
C ₁₇	293950	0.652
C ₁₈	176609	0.441
Internal std.	387606.8	-

1 h

Compounds	Area	W _i (wt%)
C ₁₄	9019	0.022
C ₁₅	211833	0.510
C ₁₆	159842	0.385
C ₁₇	237258	0.514
C ₁₈	173578	0.424
Internal std.	470266.5	-

1.5 h

Compounds	Area	W _i (wt%)
C ₁₄	5478	0.011
C ₁₅	307960	0.610
C ₁₆	219061	0.433
C ₁₇	429555	0.765
C ₁₈	269257	0.540
Internal std.	422601.3	-

2 h

Compounds	Area	W _i (wt%)
C ₁₄	9243	0.023
C ₁₅	281466	0.670
C ₁₆	225581	0.537
C ₁₇	325106	0.697
C ₁₈	248458	0.600
Internal std.	382886.4	-

3 h

Compounds	Area	W _i (wt%)
C ₁₄	8683	0.023
C ₁₅	384847	0.974
C ₁₆	281769	0.713
C ₁₇	521120	1.188
C ₁₈	342547	0.879
Internal std.	383974.5	-

ผลของความเข้มข้นของสารตั้งต้น

ภาวะทดลอง : อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส ความดันไฮโดรเจนเริ่มต้น 30 บาร์ เวลา 2 ชั่วโมง ความเข้มข้นของสารตั้งต้นร้อยละ 5-15 โดยน้ำหนักของสารละลาย (น้ำมันปาล์ม ไนโนร์มัลเตคเคน) ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา NiMoS₂ ร้อยละ 0.375-1.125 โดยน้ำหนักของสารละลาย อัตราส่วนโดยอะตอมของ Ni/(Mo+Ni) = 0.2

ภาวะสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา : อุณหภูมิ 350 องศาเซลเซียส ความดันไฮโดรเจนเริ่มต้น 28 บาร์ และเวลา 60 นาที

Oil conc. = 5 wt%, catalyst = 0.375 wt%

Compounds	Area	W _i (wt%)
C ₁₄	19531.4	0.030
C ₁₅	566300.7	0.837
C ₁₆	510613.1	0.754
C ₁₇	854079.8	1.136
C ₁₈	720411.0	1.079
Internal std.	471659.2	-

Oil conc. = 10 wt%, catalyst = 0.375 wt%

Compounds	Area	W _i (wt%)
C ₁₄	11619.1	0.022
C ₁₅	490112	0.904
C ₁₆	248433.7	0.458
C ₁₇	679464.2	1.128
C ₁₈	369742.9	0.691
Internal std.	440815.9	-

Oil conc. = 10 wt%, catalyst = 0.75 wt%

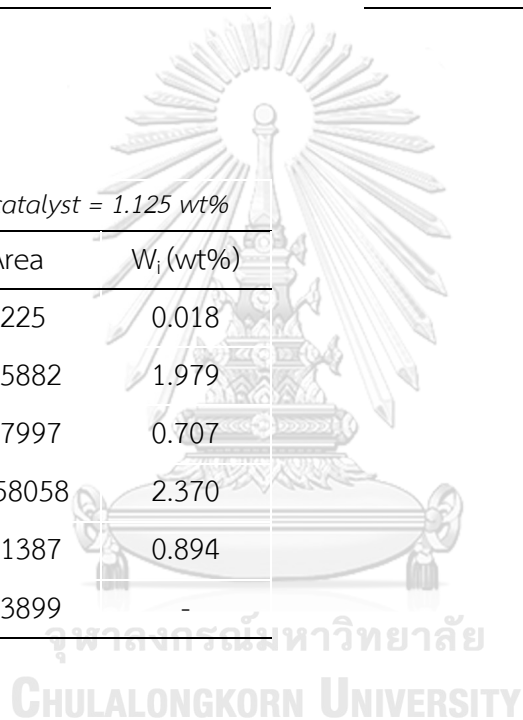
Compounds	Area	W_i (wt%)
C ₁₄	45808	0.129
C ₁₅	704056.5	1.927
C ₁₆	355070.5	0.971
C ₁₇	821565.5	2.024
C ₁₈	389397	1.080
Internal std.	417029.12	-

Oil conc. = 15 wt%, catalyst = 0.375 wt%

Compounds	Area	W_i (wt%)
C ₁₄	13843.3	0.018
C ₁₅	499899.2	0.622
C ₁₆	177739.7	0.221
C ₁₇	545568.5	0.611
C ₁₈	262626	0.331
Internal std.	470503.6	-

Oil conc. = 15 wt%, catalyst = 1.125 wt%

Compounds	Area	W_i (wt%)
C ₁₄	8225	0.018
C ₁₅	945882	1.979
C ₁₆	337997	0.707
C ₁₇	1258058	2.370
C ₁₈	421387	0.894
Internal std.	383899	-



การใช้ซ้ำของตัวเร่งปฏิกิริยา

ภาวะทดลอง : อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส ความดันไฮโดรเจนเริ่มต้น 30 บาร์ เวลา 3 ชั่วโมง ความเข้มข้นของสารตั้งต้นร้อยละ 5 โดยน้ำหนักของสารละลาย (น้ำมันปาล์มใน นอร์มัลเตคเคน) ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา NiMoS₂ ร้อยละ 0.375 โดยน้ำหนักของ สารละลาย อัตราส่วนโดยอะตอมของ Ni/(Mo+Ni) = 0.2

ภาวะสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา : อุณหภูมิ 350 องศาเซลเซียส ความดันไฮโดรเจนเริ่มต้น 28 บาร์ และเวลา 60 นาที

ชุดที่ 1

Cycle-1			Cycle-2		
Compounds	Area	W _i (wt%)	Compounds	Area	W _i (wt%)
C ₁₄	8683	0.023	C ₁₄	1298	0.003
C ₁₅	384847	0.974	C ₁₅	247379	0.571
C ₁₆	281769	0.713	C ₁₆	228340	0.527
C ₁₇	521120	1.188	C ₁₇	405405	0.842
C ₁₈	342547	0.879	C ₁₈	320557	0.750
Internal std.	383974.5	-	Internal std.	389980.8	-

Cycle-3

Compounds	Area	W _i (wt%)
C ₁₄	4274	0.010
C ₁₅	290157	0.634
C ₁₆	305702	0.668
C ₁₇	389878	0.767
C ₁₈	365359	0.810
Internal std.	408289	-

Cycle-4

Compounds	Area	W _i (wt%)
C ₁₄	5762	0.012
C ₁₅	272154	0.531
C ₁₆	336427	0.656
C ₁₇	327715	0.576
C ₁₈	397022	0.785
Internal std.	450058.8	-

ชุดที่ 2

<i>Cycle-1</i>			<i>Cycle-2</i>		
Compounds	Area	W _i (wt%)	Compounds	Area	W _i (wt%)
C ₁₄	5441.8	0.014	C ₁₄	5797	0.014
C ₁₅	369542.6	0.918	C ₁₅	303459	0.711
C ₁₆	313125.4	0.777	C ₁₆	239071	0.560
C ₁₇	479395	1.072	C ₁₇	375215	0.792
C ₁₈	369021.8	0.929	C ₁₈	255278	0.607
Internal std.	437273.2	-	Internal std.	381356.4	-

<i>Cycle-3</i>			<i>Cycle-4</i>		
Compounds	Area	W _i (wt%)	Compounds	Area	W _i (wt%)
C ₁₄	5996	0.014	C ₁₄	9447	0.018
C ₁₅	283679	0.650	C ₁₅	369865	0.669
C ₁₆	310811	0.712	C ₁₆	407046	0.736
C ₁₇	322290	0.665	C ₁₇	428651	0.698
C ₁₈	303340	0.705	C ₁₈	423755	0.777
Internal std.	428017.5	-	Internal std.	510540	-

การเปรียบเทียบตัวเร่งปฏิกิริยา

ภาวะทดลอง : อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส ความดันไฮโดรเจนเริ่มต้น 30 บาร์ เวลา 3 ชั่วโมง ความเข้มข้นของสารตั้งต้นร้อยละ 5 โดยน้ำหนักของสารละลาย (น้ำมันปาล์มในนอร์มัลเดคเคน) ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา NiMoS₂, MoS₂-C และ MoS₂-A ร้อยละ 0.375 โดยน้ำหนักของสารละลาย อัตราส่วนโดยอะตอมของ Ni/(Mo+Ni) = 0.2

ภาวะสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา : อุณหภูมิ 350 องศาเซลเซียส ความดันไฮโดรเจนเริ่มต้น 28 บาร์ และเวลา 60 นาที

<i>0.2-NiMoS₂</i>			<i>MoS₂-A</i>		
Compounds	Area	W _i (wt%)	Compounds	Area	W _i (wt%)
C ₁₄	20251.2	0.029	C ₁₄	5394.6	0.010
C ₁₅	708108.8	0.999	C ₁₅	235250	0.422
C ₁₆	540666.9	0.762	C ₁₆	411128.8	0.737
C ₁₇	1066630.3	1.354	C ₁₇	280759	0.453
C ₁₈	757400.8	1.083	C ₁₈	462739.2	0.841
Internal std.	516956.7	-	Internal std.	502918	-

MoS₂-C

Compounds	Area	W _i (wt%)
C ₁₄	4952	0.009
C ₁₅	150946.6	0.277
C ₁₆	181713.8	0.333
C ₁₇	174908.9	0.288
C ₁₈	225495.8	0.419
Internal std.	430677.2	-

บรรณานุกรม

1. สุรเชษฐ ย่านวารี, ชีวมวล. cited 2019 1 June]; Available from: <https://ienergyguru.com/>.
2. มูลนิธิพลังงานเพื่อสิ่งแวดล้อม. ชีวมวล. [cited 2019 1 June]; Available from: www.apecthai.org.
3. Kirsten J., Top 20 Biomass Energy Pros and Cons. Available from: <https://www.bioexplorer.net/biomass-energy-pros-cons.html/>.
4. Ameen A., Azizan M.A., Yusup S. and Yasir M., Catalytic hydrodeoxygenation of triglycerides: An approach to clean diesel fuel production. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2017. **80**: p. 1072-1088.
5. Dutton J.A. The Reaction of Biodiesel: Transesterification. [cited 2019 2 June]; Available from: <https://www.e-education.psu.edu/>.
6. Rashid U., Yusup S., Taiwo T.G. and Ahmad M.M., Blending study of palm oil methyl esters with Jatropha oil methyl esters to improve fuel properties. International Journal of BIOMASS & RENEWABLES, 2012. **1**: p. 27-31.
7. Satyarthi J., Chiranjeevi T., Gokak D. and Viswanathan P., An overview of catalytic conversion of vegetable oils/fats into middle distillates. Catalysis Science & Technology, 2013. **3**: p. 70-80.
8. สิริวัฒนา จิตตรีพล, น้ำมันมะพร้าวบริสุทธิ์ กินได้ ทาได้ ไม้รัยอย่างที่ถูกต้องกว่าหา. ข่าวสารเกษตรศาสตร์, 2009. **2**: p. 38-51.
9. Lee D-S, N.B.-S., Bae S-Y and Kim K., Characterization of fatty acids composition in vegetable oils by gas chromatography and chemometrics. Analytica Chimica Acta, 1998. **358**: p. 163-175.
10. ซีพีไอ อะโกรเทค, ปาล์มน้ำมัน ..นั่นมีลักษณะทางพฤกษศาสตร์เป็นอย่างไร? [cited 2019 10 June]; Available from: <http://www.cpiagrotech.com/knowledge-084/>.
11. สหกรณ์การเกษตรเวียงสา จำกัด, [cited 2019 10 June]; Available from: <http://www.coopwiangsa.com/>.
12. ณรงค์ฤทธิ์ อุดลย์ฐานานุกัณฑ์ และ ลัดดา ธรรมวิทย์สกุล อุตสาหกรรมปาล์มน้ำมันไทย : ในบริบทใหม่ที่ท้าทาย. [cited 2019 4 June]; Available from: <https://www.bot.or.th/>.

13. สำนักงานเศรษฐกิจการเกษตร. ข้อมูลการผลิตสินค้าเกษตร. [cited 2019 7 June]; Available from: <http://www.oae.go.th/>.
14. ศิริกานต์ สัตถวิชัยพิชญ์, เทคโนโลยีการกลั่นน้ำมันปาล์มบริโภค. [cited 2019 4 June]; Available from: <https://www2.mtec.or.th/>.
15. พิมพ์เพ็ญ พรเฉลิมพงศ์ และ นิธิยา รัตนานนท์, น้ำมันปาล์ม. [cited 2019 4 June]; Available from: <http://www.foodnetworksolution.com/>.
16. Veriansyah B., Han J.H., Kim S. K., Hong S. A., Kim Y. J., Lim J. S., Shu Y. W., Oh S. G. and Kim J. , Production of renewable diesel by hydroprocessing of soybean oil: Effect of catalysts. Fuel, 2012. **94**: p. 578-585.
17. Senol O., Viljava T.R. and Krause A.O.I., Hydrodeoxygenation of methyl esters on sulphided NiMo/ γ -Al₂O₃ and CoMo/ γ -Al₂O₃ catalysts. Catalysis Today, 2005. **100**: p. 331-335.
18. Chen N., Gong S. and Qian E.W., Single-step Hydroconversion of Jatropha Oil to High Quality Fuel over Reduced Nickel-Molybdenum Catalysts. Journal of Japan Petroleum Institute, 2013. **56**: p. 249-252.
19. Arun N., Sharma R.V. and Dalai A.K., Green diesel synthesis by hydrodeoxygenation of bio-based feedstocks: Strategies for catalyst design and development. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2015. **48**.
20. Chianelli R.R., Fundamental-studies of transition-metal sulfide hydrodesulfurization catalysts. Catalysis Reviews-Science and Engineering, 1984. **26**: p. 361-393.
21. Ratnasamy P. and Sivansanker S., Structural chemistry of Co-Mo-alumina catalysts. Catalysis Reviews-Science and Engineering, 1980. **22**: p. 401-429.
22. Voorhoev, R.J. and Stuver J.C.M., Mechanism of hydrogenation of cyclohexene and benzene on nickel-tungsten sulfide catalysts. Journal of Catalysis, 1971. **23**: p. 243-252.
23. Farragher A.L. and Cossee P., Catalytic chemistry of molybdenum and tungsten sulfides and related ternary compounds. Proceeding of the Fifth International Congress on Catalysis, 1973. **2**: p. 1301-1318.

24. Inamura K. and Prins R., Co-Mo sulfides in the hydrodesulfurization of thiophene. *Journal of Catalysis*, 1994. **147**: p. 515-524.
25. Daage M. and Chianelli R.R., Structure-function relations in molybdenum sulfide catalysts - the rim-edge model. *Journal of Catalysis*, 1994. **149**: p. 414-427.
26. Yoosuk B., Sanggam P., Wiengket S. and Prasassarakich P., Hydrodeoxygenation of oleic acid and palmitic acid to hydrocarbon-like biofuel over unsupported Ni-Mo and Co-Mo sulfide catalysts. *Renewable Energy*, 2019. **139**: p. 1391-1399.
27. Schuit G.C.A. and Gates B.C., Chemistry and Engineering of catalytic hydrodesulfurization. *AIChE Journal*, 1973. **19**: p. 417-438.
28. Voorhoev R.J., Electron spin resonance study of active centers in nickel-tungsten sulfide hydrogenation. *Journal of Catalysis*, 1971. **23**: p. 236-242.
29. Voorhoev R.J. and Stuiver J.C.M., Kinetics of hydrogenation on supported and bulk nickel-tungsten sulfide catalysts. *Journal of Catalysis*, 1971. **23**: p. 228-235.
30. Alonso G., Berhault G., Aguilar A., Collins V., Ornelas C. and Fuentes S.R.R., Characterization and HDS activity of mesoporous MoS₂ catalysts prepared by In situ activation of tetraalkylammonium thiomolybdates. *Journal of Catalysis*, 2002. **208**: p. 359-369.
31. Yoosuk B., Kim J.H., Song C.S., Ngamcharussrivichai C. and Prasassarakich P., High active MoS₂, CoMoS₂ and NiMoS₂ unsupported catalysts prepared by hydrothermal synthesis for hydrodesulfurization of 4,6 dimethyldibenzothiophene. *Catalysis Today*, 2008. **130**: p. 14-23.
32. Yoneyama Y. and Song C.S., A new method for preparing highly active unsupported Mo sulfide: Catalytic activity for hydrogenolysis of 4-(1-naphthylmethyl)bibenzyl. *Catalysis Today*, 1999. **50**: p. 19-27.
33. Cao Y., Shi Y., Liang J., Wu Y., Huang S., Wang J., Yang M. and Hu H., High iso-alkanes production from palmitic acid over bi-functional Ni/HZSM-22 catalysts. *Chemical Engineering Science*, 2017. **158**: p. 188-195.
34. Ayodele O.B., Togunwa O.S., Abbas H.F. and Daud W., Preparation and characterization of alumina supported nickel-oxalate catalyst for the hydrodeoxygenation of oleic acid into normal and iso-octadecane biofuel. *Energy Conversion and Management*, 2014. **88**: p. 1104-1110.

35. Hachemi I., Kumar N., Mäki-Arvela P., Roine J., Peurla M., Hemming J., Salonen J. and Murzin D.Y., Sulfur-free Ni catalyst for production of green diesel by hydrodeoxygenation. *Journal of Catalysis*, 2017. **347**: p. 205-221.
36. Wang H.Y., Jiao T.T., Li Z.X., Li C.S., Zhang S.J. and Zhang J.L., Study on palm oil hydrogenation for clean fuel over Ni-Mo-W/ γ -Al₂O₃-ZSM-5 catalyst. *Fuel Processing Technology* 2015. **139**: p. 91-99.
37. Itthibenchapong V., Srifa A., Kaewmeesri R., Kidkhuntod P. and Faungnawakij K., Deoxygenation of palm kernel oil to jet fuel-like hydrocarbons using Ni-MoS₂/ γ -Al₂O₃ catalysts. *Energy Conversion and Management*, 2017. **134**: p. 188-196.
38. Liu Q., Zuo H., Zhang Q., Wang T. and Ma L., Hydrodeoxygenation of palm oil to hydrocarbon fuels over Ni/SAPO-11 catalysts. *Chinese Journal of Catalysis*, 2014. **35**: p. 748-756.
39. Kiatkittipong W., Phimsen S., Kiatkittipong K., Wongsakulphasatch S., Laosiripojana N. and Assabumrungrat S., Diesel-like hydrocarbon production from hydroprocessing of relevant refining palm oil. *Fuel Processing Technology*, 2013. **116**: p. 16-26.
40. Srifa A., Fuangnawakij K., Itthibenchapong V., Viriya-empikul N., Charinpanitkul T., Assabumrungrat S., Production of bio-hydrogenated diesel by catalytic hydrotreating of palm oil over NiMoS₂/ γ -Al₂O₃ catalyst. *Bioresource Technology* 2014. **158**: p. 81-90.
41. Pongsiriyakul K., Kiatkittipong W., Kiatkittipong K., Laosiripojana N., Faungnawakij K., Adhikari S. and Assabumrungrat S., Alternative Hydrocarbon Biofuel Production via Hydrotreating under a Synthesis Gas Atmosphere. *Energy Fuels* 2017. **31**: p. 12256-12262.
42. Alexander F.H., Telser T., Schober S. and Mittelbach M., Hydrotreating of non-food feedstocks over Raney nickel for the production of synthetic diesel fuel. *Biofuel*, 2016. **3**: p. 279-287.
43. Kubicka D. and Kaluza L., Deoxygenation of vegetable oils over sulfided Ni, Mo and NiMo catalysts. *Applied Catalysis A: General*, 2010. **372**: p. 199-208.

44. Choi H., Hwang K.R., Han J.S., Lee K.H., Yun J.S. and Lee J.S., The direct production of jet-fuel from non-edible oil in a single-step process. *Fuel*, 2015: p. 98–104.
45. Krár, M., Kovacs S., Kallo D. and Hancsok J., Fuel purpose hydrotreating of sunflower oil on CoMo/Al₂O₃ catalyst. *Bioresource Technology*, 2010. **101**: p. 9287-9293.
46. Toba M., Abe Y., Kuramochi H., Osako M., Mochizui T. and Yoshimura Y., Hydrodeoxygenation of waste vegetable oil over sulfide catalysts. *Catalysis Today*, 2011. **164**: p. 533-537.
47. Subsadsana M., Sangdara P. and Ruangviriyachai C., Effect of bimetallic NiW modified crystalline ZSM-5 zeolite on catalytic conversion of crude palm oil and identification of biofuel products. *Asia-Pacific Journal of Chemical Engineering* 2017. **12**: p. 147-158.
48. Guzman A., Torres E.J., Prada L.P. and Nunez M.L., Hydroprocessing of crude palm oil at pilot plant scale. *Catalysis Today*, 2010. **156**: p. 38-43.
49. Thongkumkoon S., Kiatkittipong W., Hartley U.W., Laosiripojana N. and Daorattanachai P., Catalytic activity of trimetallic sulfided Re-Ni-Mo/ γ -Al₂O₃ toward deoxygenation of palm feedstocks. *Renewable Energy*, 2019. **140**: p. 111-123.
50. Bezergianni S. and Kovacs S., Catalyst evaluation for waste cooking oil hydroprocessing. *Fuel*, 2012. **93**: p. 559-562.
51. Yang Y., Zhang X. and Wang L., Hydrotreating of C18 fatty acids to hydrocarbons on sulphided NiW/SiO₂-Al₂O₃. *Fuel Processing Technology*, 2013. **116**: p. 165-174.
52. Olivas A., Zepeda T.A., Villalpando I. and Fuentes S., Performance of unsupported Ni(Co,Fe)/MoS₂ catalysts in hydrotreating reactions. *Catalysis Communications*, 2008. **9**: p. 1317-1328.
53. Devers E., Afanasiev P., Jouguet B. and Virinat M., Hydrothermal synthesis and catalytic properties of dispersed molybdenum sulfides. *Catalysis Letters*, 2002. **82**: p. 13-17.

54. วิทยา เรืองพรสุทธิ, ปฏิกริยาเร่งเคมีเกี่ยวกับผิวและปิโตรเคมี. 2547, กรุงเทพฯ : สมาคมส่งเสริมเทคโนโลยี (ไทย-ญี่ปุ่น).
55. ศักดิ์พัฒน์ เวียงเกตุ, ไฮโดรดีออกซิเจนชั้นของกรดปาล์มติดบนตัวเร่งปฏิกริยาซัลไฟด์ของ Ni-Mo และ Co-Mo แบบไม่มีตัวรองรับ, วิทยานิพนธ์มหาบัณฑิต ภาควิชาเคมีเทคนิค คณะวิทยาศาสตร์. 2016, จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย.
56. Pham, L.K.H., Tran T.T.V., Kongparakul S., Reubruycharoen P., Karnjanakom S., Guan G. and Samart C., Formation and activity of activated carbon supported Ni₂P catalysts for atmospheric deoxygenation of waste cooking oil. Fuel Processing Technology, 2019. **185**: p. 117-125.
57. Lei Z.P., Gao L.J., Shui H.F., Ren S.B., Wang Z.C. and Gang K.S., Hydrotreatment of Heavy Oil from Coal Liquefaction on Sulfided Ni-W Catalysts. Journal of the Brazilian Chemical Society, 2011. **22**: p. 1118-1124.
58. Chen S.Y., Nishi M., Mochizuki T., Takagi H., Takatsuki A., Roschat W., Toba M. and Yoshimura Y., Co-Processing of Jatropha-Derived Bio-Oil with Petroleum Distillates over Mesoporous CoMo and NiMo Sulfide Catalysts. Catalysts, 2018. **8**: p. 1-16.



จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
CHULALONGKORN UNIVERSITY

ประวัติผู้เขียน

ชื่อ-สกุล	นางสาวทิมพร บุริมสิทธิกุล
วัน เดือน ปี เกิด	30 มกราคม 2537
สถานที่เกิด	นครราชสีมา
วุฒิการศึกษา	ปริญญาตรี สาขาเคมีวิศวกรรม ภาควิชาเคมีเทคนิค คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
ที่อยู่ปัจจุบัน	199/60 Aspire วุฒากาศ ถนนวุฒากาศ แขวงตลาดพลู เขตธนบุรี กรุงเทพฯ 10600
ผลงานตีพิมพ์	"Hydrodeoxygenation of palm oil to hydrocarbon biofuel over unsupported Ni-Mo sulfide catalyst" in The 25th PPC Symposium on Petroleum, Petrochemicals, and Polymers and The 10th Research Symposium on Petrochemical and Materials Technology, Bangkok, May 30, 2019.