

ตัวเร่งปฏิกิริยา Ni-Mo แบบไม่มีตัวรองรับและมีตัวรองรับสำหรับไฮโดรทรีตติงของน้ำมันปาล์มเป็น  
เชื้อเพลิงชีวภาพ : สมรรถนะและการนำมาใช้ซ้ำ



วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต  
สาขาวิชาเคมีเทคนิค ภาควิชาเคมีเทคนิค  
คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย  
ปีการศึกษา 2563  
ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

UNSUPPORTED AND SUPPORTED Ni-Mo CATALYSTS FOR HYDROTREATING OF PALM  
OIL TO BIOFUEL : PERFORMANCE AND REUSABILITY



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 2020

Copyright of Chulalongkorn University

หัวข้อวิทยานิพนธ์	ตัวเร่งปฏิกิริยา Ni-Mo แบบไม่มีตัวรองรับและมีตัวรองรับสำหรับไฮโดรทรีตติงของน้ำมันปาล์มเป็นเชื้อเพลิงชีวภาพ : สมรรถนะและการนำมาใช้ซ้ำ
โดย	น.ส.พจวรรณ เอี่ยมศิริ
สาขาวิชา	เคมีเทคนิค
อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก	ศาสตราจารย์ ดร.ชวลิต งามจรัสศรีวิชัย
อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม	ศาสตราจารย์ ดร.ภัทรพรรณ ประศาสน์สารกิจ

---

คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย อนุมัติให้วิทยานิพนธ์ฉบับนี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต

..... คณบดีคณะวิทยาศาสตร์  
(ศาสตราจารย์ ดร.พลกฤษณ์ แสงวนิช)

คณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์

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

..... อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก  
(ศาสตราจารย์ ดร.ชวลิต งามจรัสศรีวิชัย)

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

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

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

พจวรรณ เอี่ยมศิริ : ตัวเร่งปฏิกิริยา Ni-Mo แบบไม่มีตัวรองรับและมีตัวรองรับสำหรับไฮโดรทรีตติงของน้ำมันปาล์มเป็นเชื้อเพลิงชีวภาพ : สมรรถนะและการนำมาใช้ซ้ำ. (UNSUPPORTED AND SUPPORTED Ni-Mo CATALYSTS FOR HYDROTREATING OF PALM OIL TO BIOFUEL : PERFORMANCE AND REUSABILITY) อ.ที่ปรึกษาหลัก : ศ. ดร.ชวลิต งามจรัสศรีวิชัย, อ.ที่ปรึกษาร่วม : ศ. ดร.ภัทรพรพรณ ประศาสน์สารกิจ

งานวิจัยนี้เป็นการศึกษาไฮโดรทรีตติงของน้ำมันปาล์มบนตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลโมลิบดีนัมแบบไม่มีตัวรองรับและมีตัวรองรับ ตัวแปรที่ศึกษาคือ ชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยา ความเข้มข้นของสารตั้งต้น และระยะเวลาในการทำปฏิกิริยา จากการทดลองพบว่า ผลิตภัณฑ์หลักคือสารประกอบนอร์มัลแอลเคน  $n-C_{14}$ ,  $n-C_{15}$ ,  $n-C_{16}$ ,  $n-C_{17}$  และ  $n-C_{18}$  การเพิ่มความเข้มข้นของสารตั้งต้นส่งผลให้ปฏิกิริยาไปทางดีคาร์บอกซิเลชันและดีคาร์บอนิลเลชัน การเพิ่มเวลาส่งผลให้ปฏิกิริยาไปทางไฮโดรดีออกซิเจเนชันมากกว่าดีคาร์บอกซิเลชันและดีคาร์บอนิลเลชัน ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลโมลิบดีนัมแบบไม่มีตัวรองรับ ( $0.2-NiMoS_2$ ) ซึ่งเตรียมจากการสลายตัวด้วยความร้อนมีประสิทธิภาพสูงสุด ภายใต้สภาวะที่เหมาะสม คือ อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส ความดันไฮโดรเจนเริ่มต้น 40 บาร์ เวลา 3 ชั่วโมง ความเข้มข้นของสารตั้งต้นร้อยละ 10 โดยน้ำหนักของสารละลาย และอัตราส่วนของตัวเร่งปฏิกิริยาต่อสารตั้งต้นที่ 0.1 (w/w) ให้ร้อยละผลได้ของแอลเคนทั้งหมด ( $n-C_{14}-C_{18}$ ) สูงสุดที่ 67.0 โดยน้ำหนัก ในส่วนของตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลโมลิบดีนัมแบบมีตัวรองรับแกมมาอะลูมินา ( $NiMoS_2/Al_2O_3$ ) ที่เตรียมจากการสลายตัวด้วยความร้อน; ( $H-NiMoS_2/Al_2O_3$ ) ที่ปริมาณ  $Al_2O_3$  ร้อยละ 20 มี HDO แยกที่วิดีดี ภายใต้สภาวะที่เหมาะสม คือ อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส ความดันไฮโดรเจนเริ่มต้น 50 บาร์ เวลา 3 ชั่วโมง ความเข้มข้นของสารตั้งต้นร้อยละ 5 โดยน้ำหนักของสารละลาย และอัตราส่วนของตัวเร่งปฏิกิริยาต่อสารตั้งต้นที่ 0.15 (w/w) ให้ร้อยละผลได้ของแอลเคน  $C_{14}-C_{18}$  ร้อยละ 55.4 สูงที่สุด นอกจากนี้ตัวเร่งปฏิกิริยา  $0.2-NiMoS_2$  และ  $H-NiMoS_2/Al_2O_3-0.2$  สามารถนำกลับมาใช้ซ้ำในไฮโดรทรีตติงของน้ำมันปาล์มได้อย่างน้อย 3 รอบ แสดงให้เห็นว่าตัวเร่งปฏิกิริยายังมีประสิทธิภาพในการใช้งานได้นาน

สาขาวิชา เคมีเทคนิค

ปีการศึกษา 2563

ลายมือชื่อนิสิต .....

ลายมือชื่อ อ.ที่ปรึกษาหลัก .....

ลายมือชื่อ อ.ที่ปรึกษาร่วม .....

# # 6172010923 : MAJOR CHEMICAL TECHNOLOGY

KEYWORD: Bio-hydrogenated diesel, Hydrodeoxygenation, Palm oil, n-alkane

Pojawan Aiamsiri : UNSUPPORTED AND SUPPORTED Ni-Mo CATALYSTS FOR HYDROTREATING OF PALM OIL TO BIOFUEL : PERFORMANCE AND REUSABILITY. Advisor: Prof. Chawalit Ngamcharussrivichai, Ph.D. Co-advisor: Prof. PATTARAPAN PRASASSARAKICH, Ph.D.

This research work is to investigate the hydrotreating of palm oil over unsupported and supported Ni-Mo catalysts. The parameters of study were catalysts, palm oil concentration and reaction time. Experimental results show that the main products were n-alkanes n-C<sub>14</sub>, n-C<sub>15</sub>, n-C<sub>16</sub>, n-C<sub>17</sub> and n-C<sub>18</sub>. Increasing palm oil concentration enhanced decarbonylation (DCO) and decarboxylation (DCO<sub>2</sub>) pathways. Increasing the reaction time led to an increased relative rate of the hydrodeoxygenation (HDO) rather than DCO and DCO<sub>2</sub> reactions. The 0.2-NiMoS<sub>2</sub> unsupported catalyst prepared by hydrothermal method was most efficient for HDO. The appropriate conditions of HDO were temperature of 300 °C, initial H<sub>2</sub> pressure of 40 bar, time of 3 h, 10 wt% palm oil and catalyst/palm oil ratio of 0.1 under which the highest yield of n-alkane (total C<sub>14-18</sub> alkane yield = 67.0 wt%). The H-NiMoS<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> supported catalyst at 20% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> loading (H-NiMoS<sub>2</sub>/ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-0.2) prepared by hydrothermal method also had good HDO activity. The appropriate conditions of HDO at temperature of 300 °C, initial H<sub>2</sub> pressure of 50 bar, time of 3 h, 5 wt% palm oil and catalyst/palm oil ratio of 0.15 gave the sufficiently high yield of n-alkane (total C<sub>14-18</sub> alkane yield = 55.4 wt%). For the catalyst stability, 0.2-NiMoS<sub>2</sub> and H-NiMoS<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-0.2 catalysts could be reused for 3 cycles of HDO process with good performance.

Field of Study: Chemical Technology

Student's Signature .....

Academic Year: 2020

Advisor's Signature .....

Co-advisor's Signature .....

## กิตติกรรมประกาศ

ขอกราบขอบพระคุณ ศาสตราจารย์ ดร.ภัทรพรรณ ประศาสน์สารกิจ และ ศาสตราจารย์ ดร.ชวลิต งามจรัสศรีวิชัย ที่ได้คำปรึกษา แนะนำการทำวิจัย ตลอดจนให้ความเห็นเพื่อปรับปรุงแก้ไขการทำวิจัยให้มีความสมบูรณ์สำเร็จลุล่วงไปด้วยดี รวมทั้งคณาจารย์ทุกท่านในภาควิชาเคมีเทคนิคที่ได้ให้คำแนะนำ

งานวิจัยเรื่อง “ตัวเร่งปฏิกิริยา Ni-Mo แบบไม่มีตัวรองรับและมีตัวรองรับสำหรับไฮโดรทรีตติงของน้ำมันปาล์มเป็นเชื้อเพลิงชีวภาพ : สมรรถนะและการนำมาใช้ซ้ำ” สำเร็จลุล่วงได้ด้วยดีโดยได้รับการสนับสนุนอุปกรณ์และเงินทุนจากภาคเคมีเทคนิค คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ศูนย์ความเป็นเลิศด้านเทคโนโลยีและวัสดุ (Center of Excellence on Petrochemical and Materials Technology: PETROMAT) และศูนย์เทคโนโลยีและวัสดุแห่งชาติ (National Metal and Materials Technology Center: MTEC) นอกจากนี้ขอขอบคุณพี่ๆที่ศูนย์เทคโนโลยีและวัสดุแห่งชาติที่ได้ให้คำแนะนำ ความช่วยเหลือและอำนวยความสะดวกในการใช้เครื่องมือ

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

ขอขอบคุณบุคลากรในภาควิชาเคมีเทคนิคทุกท่านที่ได้อำนวยความสะดวกในการใช้ห้องปฏิบัติการ และให้การช่วยเหลือในการใช้เครื่องมือวิเคราะห์ต่างๆ พี่ๆเพื่อนๆ ในภาควิชาเคมีเทคนิคที่ได้ให้คำปรึกษา ให้ความช่วยเหลือและเป็นกำลังใจในการทำวิทยานิพนธ์ให้สำเร็จลุล่วงไปด้วยดี

สุดท้ายนี้ขอกราบขอบพระคุณบิดา มารดา และครอบครัว รวมถึงผู้มีพระคุณทุกท่านที่อยู่เบื้องหลัง ที่ให้กำลังใจให้คำปรึกษา คำแนะนำ และสนับสนุนด้านต่างๆ เสมอมาจนสำเร็จการศึกษา

พจวรรณ เอี่ยมศิริ

## สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย.....	ค
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ.....	ง
กิตติกรรมประกาศ.....	จ
สารบัญ.....	ฉ
สารบัญรูป.....	ช
สารบัญตาราง.....	ญ
บทที่ 1 บทนำ .....	1
1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา.....	1
1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย .....	1
1.3 ขอบเขตของการวิจัย.....	2
1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับจากงานวิจัย .....	2
บทที่ 2 ทฤษฎีและวารสารปริทรรศน์ .....	3
2.1 น้ำมันดีเซล (Diesel Fuel) [1, 2].....	3
2.2 กระบวนการแปรรูปชีวมวลให้เป็นเชื้อเพลิง.....	5
2.3 น้ำมันพืช.....	8
2.4 ปาล์มน้ำมัน (Oil palm) .....	11
2.5 กระบวนการไฮโดรทรีตติง.....	15
2.6 ตัวเร่งปฏิกิริยาของกระบวนการไฮโดรทรีตติง .....	17
2.7 ตัวเร่งปฏิกิริยาโมลิบดีนัมซัลไฟด์ (MoS <sub>2</sub> ).....	17
2.8 ตัวรองรับ (Support).....	19
2.9 ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบไม่มีตัวรองรับ (Unsupported catalyst) .....	22

2.10 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง .....	24
บทที่ 3 วิธีดำเนินงานวิจัย.....	31
3.1 สารเคมีที่ใช้ในงานวิจัย.....	31
3.2 อุปกรณ์และเครื่องมือวิเคราะห์ .....	32
3.3 ขั้นตอนดำเนินการทดลอง.....	33
บทที่ 4 ผลการทดลองและวิเคราะห์ผลการทดลอง.....	43
4.1 ผลของเวลาต่อไฮโดรดีออกซิเจนชั้น .....	44
4.2 ผลของความเข้มข้นของสารตั้งต้นต่อไฮโดรดีออกซิเจนชั้น .....	47
4.3 ผลของตัวเร่งปฏิกิริยา NiMoS <sub>2</sub> แบบไม่มีตัวรองรับ (0.2-NiMoS <sub>2</sub> ) และแบบมีตัวรองรับแกมมา อะลูมินา (NiMoS <sub>2</sub> / $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ).....	49
4.4 การวิเคราะห์องค์ประกอบผลิตภัณฑ์ของเหลว .....	58
4.5 การใช้ซ้ำของตัวเร่งปฏิกิริยา NiMoS <sub>2</sub> และแบบมีตัวรองรับ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	64
4.6 การวิเคราะห์ลักษณะเฉพาะของตัวเร่งปฏิกิริยา .....	68
บทที่ 5 สรุปผลการทดลอง และข้อเสนอแนะ .....	84
5.1 สรุปผลการทดลอง .....	84
5.2 ข้อเสนอแนะ .....	86
ภาคผนวก.....	87
บรรณานุกรม.....	103
ประวัติผู้เขียน .....	111



## สารบัญรูป

หน้า

รูปที่ 2.1 กระบวนการต่าง ๆ ในการแปรรูปพลังงานจากชีวมวล.....	5
รูปที่ 2.2 ปฏิกิริยาทรานเอสเทอร์ฟิเคชันของไตรกลีเซอไรด์.....	7
รูปที่ 2.3 แผนผังปฏิกิริยาไฮโดรทรีตติงของน้ำมันพืชภายใต้ตัวเร่งปฏิกิริยา.....	8
รูปที่ 2.4 ปฏิกิริยาการรวมตัวของกลีเซอรอลและกรดไขมัน.....	9
รูปที่ 2.5 องค์ประกอบของผลปาล์มน้ำมัน.....	11
รูปที่ 2.6 แผนภาพกระบวนการกลั่นน้ำมันปาล์มโดยวิธีทางกายภาพและทางเคมี.....	13
รูปที่ 2.7 โครงสร้างของ MoS <sub>2</sub> แบบแซนวิชระหว่าง S-Mo-S และช่องว่างระหว่างชั้น.....	18
รูปที่ 2.8 โมเดลของโมเลกุลแสดงตำแหน่งว่างของซัลเฟอร์ใน Stack ของโมลิบดีนัมซัลไฟด์และการดูดซับไดเบนโซไทโอเฟน.....	18
รูปที่ 2.9 โมเดล Rim-Edge ของอนุภาค MoS <sub>2</sub> .....	19
รูปที่ 2.10 การเปลี่ยนโครงสร้างของอะลูมินา.....	20
รูปที่ 3.1 เครื่องปฏิกรณ์ PARR Reactor Model 4848.....	32
รูปที่ 4.1 กลไกการเกิดไฮโดรต็อกซิเจนชั้นของไตรกลีเซอไรด์.....	43
รูปที่ 4.2 ผลของเวลาต่อร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์.....	46
รูปที่ 4.3 ผลของความเข้มข้นของสารตั้งต้นต่อร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์.....	48
รูปที่ 4. 4 กลไกอัตราการแพร่ของน้ำมันปาล์ม.....	48
รูปที่ 4.5 ผลของการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา NiMoS <sub>2</sub> แบบมีตัวรองรับ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	56
รูปที่ 4.6 ผลของการเปรียบเทียบตัวเร่งปฏิกิริยา NiMoS <sub>2</sub> แบบไม่มีตัวรองรับและแบบมีตัวรองรับ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	57
รูปที่ 4.7 โครมาโตแกรมของผลิตภัณฑ์ของเหลวจากเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟแบบแมสสเปกโทรสโกปี.....	60
รูปที่ 4.8 โครมาโตแกรมของผลิตภัณฑ์ของเหลวจากเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟแบบแมสสเปกโทรสโกปี.....	61

รูปที่ 4.9 กลไกการเกิดปฏิกิริยาไฮโดรทรีตติงของน้ำมันปาล์ม..... 62

รูปที่ 4.10 การใช้ซ้ำของตัวเร่งปฏิกิริยา NiMoS<sub>2</sub> แบบไม่มีตัวรองรับและแบบมีตัวรองรับ  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.67

รูปที่ 4.11 รูปแบบ XRD ของตัวเร่งปฏิกิริยา..... 70

รูปที่ 4.12 รูปแบบ XRD ของตัวเร่งปฏิกิริยา..... 71

รูปที่ 4.13 ไอโซเทิร์มการดูดซับและการคายซับของไนโตรเจน ..... 75

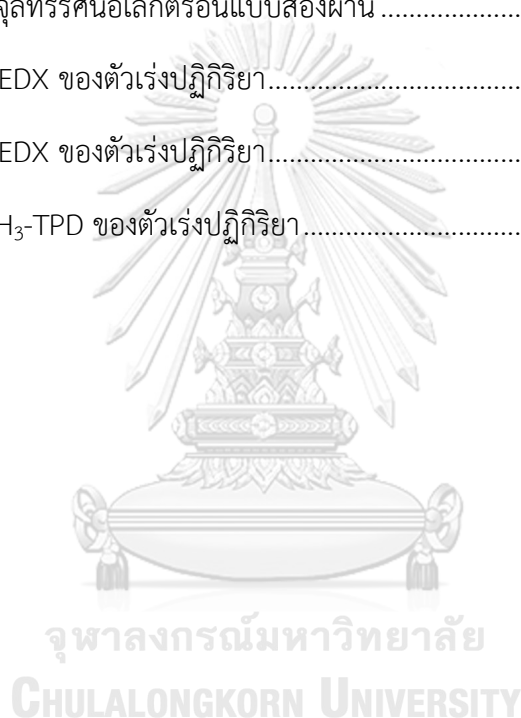
รูปที่ 4.14 ไอโซเทิร์มการดูดซับและการคายซับของไนโตรเจน ..... 76

รูปที่ 4.15 ภาพกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน ..... 79

รูปที่ 4.16 สเปกตรัม EDX ของตัวเร่งปฏิกิริยา..... 80

รูปที่ 4.17 สเปกตรัม EDX ของตัวเร่งปฏิกิริยา..... 81

รูปที่ 4.18 รูปแบบ NH<sub>3</sub>-TPD ของตัวเร่งปฏิกิริยา..... 83



## สารบัญตาราง

หน้า

ตารางที่ 2.1 ลักษณะและคุณภาพของน้ำมันดีเซลในประเทศไทย.....	4
ตารางที่ 2.2 การเปรียบเทียบเปอร์เซ็นต์ของกรดไขมันในน้ำมันพืชแต่ละชนิด.....	10
ตารางที่ 2.3 องค์ประกอบของกรดไขมันในน้ำมันพืชแต่ละชนิด.....	11
ตารางที่ 2.4 ข้อมูลผลผลิตของปาล์มน้ำมันปี 2561.....	12
ตารางที่ 2.5 สรุปงานวิจัยผลของตัวเร่งปฏิกิริยาและภาวะการทดลอง.....	29
ตารางที่ 2.6 สรุปงานวิจัยวิธีการนำตัวเร่งปฏิกิริยากลับมาใช้ซ้ำ.....	30
ตารางที่ 4.1 ผลของความเข้มข้นของสารตั้งต้นและเวลาต่อไฮโดรดีออกซิเจนชั้นของน้ำมันปาล์ม....	45
ตารางที่ 4.2 ผลการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา NiMoS <sub>2</sub> แบบมีตัวรองรับ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ที่เตรียมจากการสลายตัว จากความร้อน (H-NiMoS <sub>2</sub> / $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ).....	52
ตารางที่ 4.3 ผลการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา NiMoS <sub>2</sub> แบบมีตัวรองรับ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ที่เตรียมจากการผสมเชิง กายภาพ (P-NiMoS <sub>2</sub> / $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ).....	53
ตารางที่ 4.4 ผลการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา NiMoS <sub>2</sub> แบบมีตัวรองรับ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ที่เตรียมจากการอิมเพกเน ชันแบบลำดับชั้น (I-NiMo/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ).....	54
ตารางที่ 4.5 การเปรียบเทียบตัวเร่งปฏิกิริยา NiMoS <sub>2</sub> แบบไม่มีตัวรองรับและแบบมีตัวรองรับ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	55
ตารางที่ 4.6 องค์ประกอบผลิตภัณฑ์ที่ได้จากไฮโดรดีออกซิเจนชั้นของน้ำมันปาล์มด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา NiMoS <sub>2</sub> แบบไม่มีตัวรองรับและแบบมีตัวรองรับ.....	63
ตารางที่ 4.7 การใช้ซ้ำของตัวเร่งปฏิกิริยา NiMoS <sub>2</sub> แบบไม่มีตัวรองรับและแบบมีตัวรองรับ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	66
ตารางที่ 4.8 พื้นที่ผิว ขนาดรูพรุน ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางรูพรุนและความเป็นกรดของตัวเร่ง ปฏิกิริยาแบบต่าง ๆ.....	74
ตารางที่ 4.9 สมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยาแบบต่าง ๆ.....	78

## บทที่ 1

### บทนำ

#### 1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา

ปัจจุบันเชื้อเพลิงปิโตรเลียมถูกนำมาใช้เป็นแหล่งพลังงานหลักและเป็นสารตั้งต้นในการผลิตสารเคมีชนิดต่าง ๆ ส่งผลให้เชื้อเพลิงปิโตรเลียมลดลงอย่างต่อเนื่อง เมื่อเชื้อเพลิงปิโตรเลียมเกิดการเผาไหม้ส่งผลให้เกิดปัญหาสิ่งแวดล้อม เช่น สภาวะโลกร้อนจากการปล่อยก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ ทำให้ต้องหาแหล่งพลังงานทดแทนในรูปแบบต่าง ๆ เช่น พลังงานชีวมวลซึ่งเป็นตัวเลือกหนึ่งที่ได้รับคามนิยม เนื่องจากเป็นแหล่งพลังงานที่มาจากกระบวนการแปรรูปสารอินทรีย์หรือเป็นวัสดุเหลือทิ้งทางการเกษตร ซึ่งสามารถปลูกทดแทนได้และเป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อม ดังนั้นน้ำมันดีเซลชีวภาพไฮโดรจิเนต (Bio-Hydrogenated Diesel: BHD) จึงเป็นเชื้อเพลิงทางเลือกหนึ่งที่น่าสนใจ เนื่องจากน้ำมันดีเซลชีวภาพไฮโดรจิเนตมีโครงสร้างโมเลกุลคล้ายกับน้ำมันดีเซลปิโตรเลียม มีเสถียรภาพทางความร้อนและการเกิดออกซิเดชัน มีเลขซีเทนสูง และมีปริมาณกำมะถันต่ำ จึงถือได้ว่าน้ำมันดีเซลชีวภาพไฮโดรจิเนตเป็นพลังงานสะอาด เมื่อเกิดการเผาไหม้แล้วปล่อยแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ในปริมาณที่น้อยกว่าการเผาไหม้เชื้อเพลิงปิโตรเลียม น้ำมันดีเซลชีวภาพไฮโดรจิเนตสามารถผลิตได้โดยกระบวนการไฮโดรทรีตติง (Hydrotreating) น้ำมันชีวภาพ เช่น น้ำมันปาล์มโดยเกิดผ่านปฏิกิริยาหลักที่สำคัญคือ ไฮโดรดีออกซิจีเนชัน (Hydrodeoxygenation) เป็นปฏิกิริยาที่ใช้แก๊สไฮโดรเจนความดันสูงเข้าไปดึงออกซิเจนออกจากโมเลกุลน้ำมันชีวภาพที่มีออกซิเจนเป็นองค์ประกอบ ทำให้กรดไขมันในไตรกลีเซอไรด์ที่เป็นสารตั้งต้นในน้ำมันพืชกลายเป็นผลิตภัณฑ์ในรูปของนอร์อัลเคน (n-alkane) ที่มีจำนวนอะตอมของคาร์บอนในช่วง 15-18 อะตอม ตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับปฏิกิริยาไฮโดรดีออกซิจีเนชันในกระบวนการไฮโดรทรีตติงนิยมใช้โลหะในรูปของซัลไฟด์ ดังนั้นงานวิจัยนี้จึงมุ่งเน้นไปที่การศึกษาการผลิตน้ำมันดีเซลชีวภาพสังเคราะห์จากน้ำมันปาล์มผ่านปฏิกิริยาไฮโดรดีออกซิจีเนชัน โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลโมลิบดีนัมซัลไฟด์ ( $\text{NiMoS}_2$ ) แบบไม่มีตัวรองรับ และนิกเกิลโมลิบดีนัมซัลไฟด์บนตัวรองรับแกมมาอะลูมินา ( $\text{NiMoS}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ )

#### 1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย

1. ศึกษาไฮโดรดีออกซิจีเนชันของน้ำมันปาล์มบนตัวเร่งปฏิกิริยาซัลไฟด์ของนิกเกิลโมลิบดีนัม ( $\text{NiMoS}_2$ ) แบบไม่มีตัวรองรับ และซัลไฟด์ของนิกเกิลโมลิบดีนัมบนตัวรองรับแกมมาอะลูมินา ( $\text{NiMoS}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ )
2. ศึกษาประสิทธิภาพในการนำตัวเร่งปฏิกิริยากลับมาใช้ซ้ำ

### 1.3 ขอบเขตของการวิจัย

1. ศึกษาปฏิกิริยาไฮโดรไดออกซิเจเนชันของน้ำมันปาล์มบนตัวเร่งปฏิกิริยาซัลไฟด์ของ Ni-Mo แบบไม่มีตัวรองรับและแบบมีตัวรองรับ และวิเคราะห์ผลิตภัณฑ์ของเหลว
2. ศึกษาผลของตัวแปรต่อปฏิกิริยาไฮโดรไดออกซิเจเนชันของน้ำมันปาล์มของตัวเร่งปฏิกิริยาในรูปของซัลไฟด์ Ni-Mo แบบไม่มีตัวรองรับและแบบมีตัวรองรับ คือ ร้อยละการเลือกเกิดของผลิตภัณฑ์ (Selectivity) และร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์ (Yield)
3. วิเคราะห์ลักษณะเฉพาะของตัวเร่งปฏิกิริยาซัลไฟด์ของ Ni-Mo แบบไม่มีตัวรองรับและแบบมีตัวรองรับ
4. ศึกษาประสิทธิภาพการนำตัวเร่งปฏิกิริยา Ni-Mo แบบไม่มีตัวรองรับและแบบมีตัวรองรับกลับมาใช้ซ้ำ

### 1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับจากงานวิจัย

ได้ภาวะที่เหมาะสมสำหรับไฮโดรไดออกซิเจเนชันของน้ำมันปาล์มด้วยตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลโมลิบดีนัมซัลไฟด์ ( $\text{NiMoS}_2$ ) แบบไม่มีตัวรองรับ และนิกเกิลโมลิบดีนัมซัลไฟด์บนตัวรองรับแกมมาอะลูมินา ( $\text{NiMoS}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) เพื่อผลิตน้ำมันดีเซลชีวภาพไฮโดรเจนที่มีคุณภาพสูงสำหรับการนำไปประยุกต์ใช้ในอนาคต

## บทที่ 2

### ทฤษฎีและวารสารปริทรรศน์

#### 2.1 น้ำมันดีเซล (Diesel Fuel) [1, 2]

น้ำมันดีเซล คือ ผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการกลั่นน้ำมันดิบ (Crude oil) ที่ความดันบรรยากาศ ในช่วงอุณหภูมิ 200-350 องศาเซลเซียส ใช้เป็นเชื้อเพลิงของเครื่องยนต์ดีเซล น้ำมันดีเซล ประกอบด้วยสารประกอบไฮโดรคาร์บอนพวกพาราฟิน แนฟทีน และอะโรมาติก ที่มีจำนวนคาร์บอนอะตอมตั้งแต่ 10 ถึง 20 อะตอม ช่วงของจุดเดือดของน้ำมันดีเซลมีค่าสูงกว่าน้ำมันเบนซิน เนื่องจากเครื่องยนต์ดีเซลเป็น เครื่องยนต์ที่มีแรงอัดสูงสามารถจุดระเบิดได้เอง สำหรับประเทศไทยนั้นน้ำมันดีเซลแบ่งเป็น 2 ประเภท ได้แก่ น้ำมันดีเซลสำหรับเครื่องยนต์ดีเซลรถบรรทุก (Automotive Diesel Oil) หรือน้ำมันโซล่า เครื่องยนต์ที่ใช้ น้ำมันดีเซลประเภทหมุนเร็วนี้ต้องใช้ น้ำมันที่มีค่าซีเทนสูง (อย่างต่ำ 47) และมีการระเหยเร็ว เพื่อทำให้เครื่องยนต์เดินสะดวก เครื่องยนต์ที่ใช้ดีเซลรถบรรทุกเร็ว เช่น เครื่องยนต์ของรถยนต์, รถบรรทุก, เรือโดยสาร หรือเครื่องจักรกลหนัก ที่มีรอบหมุนเร็วเกิน 1,000 รอบต่อนาที และน้ำมันดีเซลสำหรับเครื่องยนต์ดีเซลรถบรรทุกปานกลางหรือหมุนช้า (Industrial Diesel Oil) หรือน้ำมันซีไล้ เหมาะสำหรับเครื่องยนต์ดีเซลที่ติดตั้งอยู่กับที่ตามโรงงานต่าง ๆ ซึ่งมีรอบการทำงานที่ต่ำ ประมาณ 500-1,000 รอบต่อนาที เครื่องยนต์ประเภทนี้จึงไม่ต้องใช้น้ำมันดีเซลที่มีค่าซีเทนสูงมากนักและการระเหยอาจช้ากว่าได้

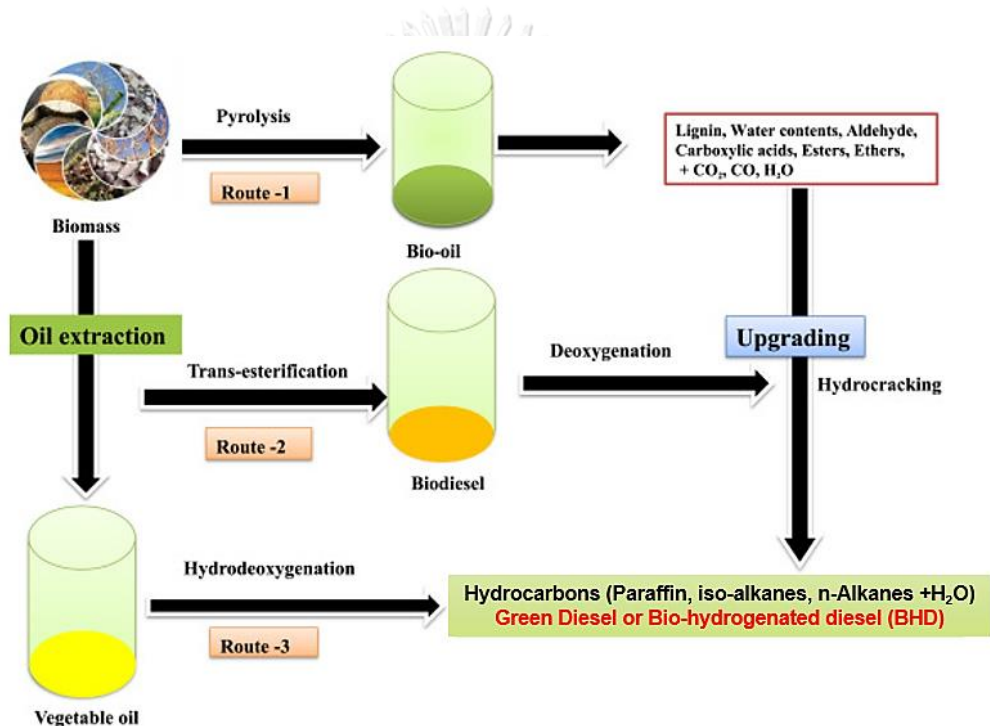
สมบัติทั่วไปของน้ำมันดีเซลตามประกาศกรมธุรกิจพลังงาน เรื่อง กำหนดลักษณะและคุณภาพของน้ำมันดีเซล พ.ศ. 2562 แสดงดังตารางที่ 2.1 ซึ่งสมบัติของน้ำมันดีเซลแต่ละประเทศขึ้นอยู่กับภูมิประเทศ และสภาพอากาศที่ใช้งาน

ตารางที่ 2.1 ลักษณะและคุณภาพของน้ำมันดีเซลในประเทศไทย [3]

สมบัติ	น้ำมันดีเซลหมุนเร็ว		น้ำมันดีเซลหมุนช้า	
	ไม่ต่ำกว่า	ไม่สูงกว่า	ไม่ต่ำกว่า	ไม่สูงกว่า
1. ความถ่วงจำเพาะ ณ อุณหภูมิ 15.6 °C	0.81	0.87	-	0.92
2. ค่าซีเทน	50	-	45	-
3. ค่า ความหนืด ณ อุณหภูมิ 40 °C (cSt)	1.8	4.1	-	-
4. จุดเทไหล (°C)	-	10	-	16
5. กำมะถัน (% wt)	-	0.005	-	1.5
6. เสถียรภาพต่อการเกิดออกซิเดชัน (g/m <sup>3</sup> )	35	25	-	-
7. กากถ่าน (% wt)	-	0.3	-	-
8. น้ำและตะกอน (% vol)	-	-	-	0.3
9. น้ำ (mg/L)	-	300	-	300
10. สิ่งปนเปื้อน (mg/kg)	-	24	-	-
11. เถ้า (% wt)	-	0.01	-	0.02
12. จุดวาบไฟ (°C)	52	-	52	-
13. การกลั่น (90% Recovered) (°C)	-	357	-	-
14. โพลีไซคลิก อะโรมาติก ไฮโดรคาร์บอน (% wt)	-	11	-	-
15. สี				
ชนิดสี		เหลือง		แดง
ความเข้มของสี	-	4.0	4.5	7.5

## 2.2 กระบวนการแปรรูปชีวมวลให้เป็นเชื้อเพลิง

ชีวมวล (Biomass) คือ วัสดุอินทรีย์ที่เป็นแหล่งกักเก็บพลังงานทางธรรมชาติสามารถแปลงเป็นพลังงานได้ ประเทศไทยนั้นเป็นประเทศเกษตรกรรมมีผลผลิตทางการเกษตรหลากหลายชนิด เช่น ข้าว อ้อย ข้าวโพด มันสำปะหลัง ยางพารา และปาล์มน้ำมัน เป็นต้น ซึ่งในระหว่างเก็บเกี่ยวและแปรรูปผลผลิตทางการเกษตรเหล่านี้ก่อให้เกิดชีวมวลที่เป็นวัสดุเหลือทิ้งจากการเกษตร เช่น ชังข้าวโพด ชานอ้อย เศษไม้ยางพารา แกลบ ฟางข้าว และทะลายปาล์ม เป็นต้น ซึ่งสามารถนำชีวมวลและของเหลือทิ้งจากการเกษตรเหล่านี้มาแปรรูปไปเป็นพลังงานได้หลายกระบวนการซึ่งการแปรรูปเป็นน้ำมัน สามารถทำได้ 3 กระบวนการแสดงดังรูปที่ 2.1



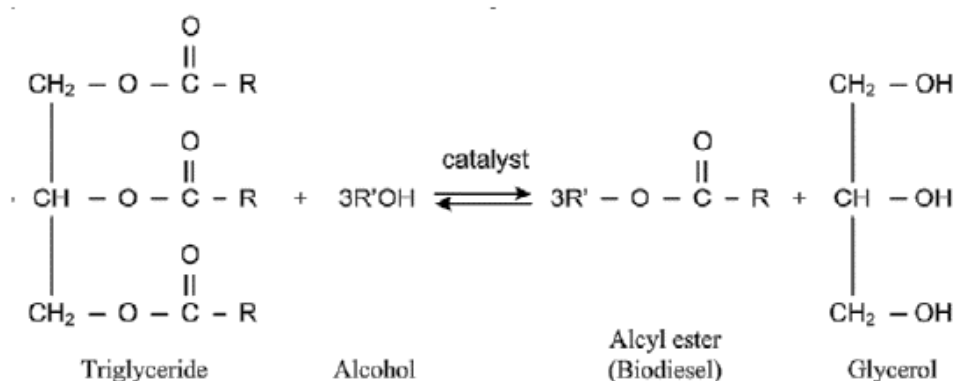
รูปที่ 2.1 กระบวนการต่าง ๆ ในการแปรรูปพลังงานจากชีวมวล [4]

กระบวนการไพโรไลซิส (Pyrolysis) หรือการเผาในสภาวะไร้ออกซิเจนหรือออกซิเจน เป็นกระบวนการแปรรูปเชิงความร้อน เป็นการสลายวัตถุดิบที่มีองค์ประกอบของคาร์บอนโดยใช้อุณหภูมิที่สูงระหว่าง 400-800 องศาเซลเซียส โดยไม่เกิดการออกซิไดซ์ ผลิตภัณฑ์ที่ได้จากไพโรไลซิสจะมีทั้งส่วนที่เป็นของแข็ง ของเหลว และแก๊ส ซึ่งกระบวนการไพโรไลซิสสามารถควบคุมให้เกิดผลิตภัณฑ์ตามสถานะที่ต้องการได้ โดยการควบคุมปัจจัยต่าง ๆ เช่น อุณหภูมิ เวลาในการเกิดปฏิกิริยา อัตราการให้ความร้อน เป็นต้น หากต้องการให้เกิดผลิตภัณฑ์ของเหลวมาก ๆ ต้องควบคุมกระบวนการให้เกิดขึ้นที่อุณหภูมิสูงและใช้ระยะเวลาที่สั้น ซึ่งผลิตภัณฑ์ของแข็งเรียกว่าชาร์ ส่วนของเหลวเรียกว่า



น้ำมันชีวภาพ ซึ่งนำมาใช้ทดแทนน้ำมันดีเซล เป็นผลิตภัณฑ์ที่มีองค์ประกอบหลัก คือ กรดคาร์บอกซิลิก แอลดีไฮด์ เอสเทอร์ ฯลฯ ซึ่งเป็นน้ำมันที่มีลักษณะสีน้ำตาลดำคล้ายน้ำมันดิบ มีองค์ประกอบออกซิเจนที่มากทำให้มีประสิทธิภาพไม่เหมาะสมสำหรับการใช้งาน ส่งผลต่อการกัดกร่อนของเครื่องยนต์ น้ำมันชีวภาพมีความไม่เสถียร สมบัติมีการเปลี่ยนแปลงตามเวลาซึ่งความไม่เสถียรจะเพิ่มขึ้น เมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น ในการใช้งานจึงต้องเก็บในอุณหภูมิต่ำ [2]

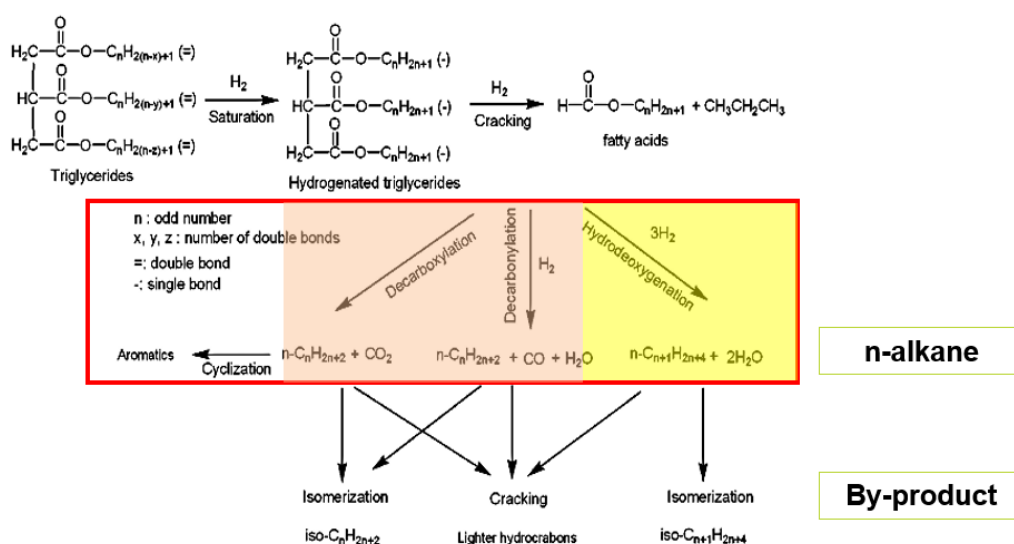
กระบวนการทรานเอสเทอร์ริฟิเคชัน (Transesterification) เป็นปฏิกิริยาที่ไตรกลีเซอไรด์หรือกรดไขมันทำปฏิกิริยากับเมทานอลได้ผลิตภัณฑ์เป็นเมทิลเอสเทอร์ของกรดไขมัน (fatty acid methyl esters: FAME) และกลีเซอรอลดังรูปที่ 2.2 กระบวนการทรานเอสเทอร์ริฟิเคชัน เป็นกระบวนการผลิตน้ำมันดีเซลชีวภาพ (Biodiesel) ซึ่งเป็นน้ำมันไบโอดีเซลรุ่นแรก (1<sup>st</sup> generation biodiesel) สำหรับประเทศไทยผลิต FAME จากน้ำมันปาล์มเป็นหลัก ในยุโรปใช้น้ำมันเรพซีด และในสหรัฐอเมริกาใช้น้ำมันถั่วเหลือง [5] อย่างไรก็ตาม FAME และดีเซลปิโตรเลียม มีองค์ประกอบและโครงสร้างที่ต่างกัน ทำให้ FAME มีทั้งสมบัติที่ได้เปรียบและเสียเปรียบเมื่อเทียบกับดีเซลปิโตรเลียม ข้อได้เปรียบของ FAME คือ เป็นเชื้อเพลิงสะอาดที่ไม่มีกำมะถันเป็นองค์ประกอบ ไอเสียที่ปล่อยจากเครื่องยนต์ไม่ก่อให้เกิดมลพิษทางอากาศ และไม่มีสารประกอบอะโรมาติก ไอเสียที่เกิดขึ้นจึงมีฝุ่นละอองขนาดเล็กมากและมีควันดำต่ำกว่าการใช้ดีเซลดีเซลปิโตรเลียม FAME มีสมบัติการหล่อลื่นที่ดีกว่าซึ่งช่วยลดการสึกหรอของเครื่องยนต์ FAME มีจุดวาบไฟที่สูงกว่าปลอดภัยในการจัดเก็บและขนส่งมากกว่าดีเซลดีเซลปิโตรเลียม ส่วนข้อจำกัดในการใช้งาน FAME คือ องค์ประกอบของออกซิเจนที่สูง มีความหนืดสูงไม่เหมาะแก่การใช้งานในสภาพอากาศเย็น ให้ค่าความร้อนต่ำกว่าน้ำมันดีเซลและ มีความเสถียรต่อการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน (Oxidation stability) ที่ต่ำ เมื่อ FAME สัมผัสกับอากาศ อาจทำให้เกิดของแข็งที่ไม่ละลายในน้ำมันไปอุดตันตามส่วนต่าง ๆ ของเครื่องยนต์ เช่น หัวฉีด กระจุกสูบ FAME มีจุดขุ่นและจุดเทโหลที่สูง ทำให้เกิดปัญหาในการสตาร์ทเครื่องยนต์และการไหลของน้ำมันภายในเครื่องยนต์ เมื่อนำไปใช้ในประเทศที่มีอากาศเย็น และปริมาณเมทานอลมีผลต่อการกัดกร่อนหรือของขึ้นส่วนต่าง ๆ ภายในเครื่องยนต์ [2, 6]



รูปที่ 2.2 ปฏิกิริยาทรานเอสเทอริฟิเคชันของไตรกลีเซอไรด์ [7]

กระบวนการไฮโดรดีออกซิจีเนชัน (Hydrodeoxygenation) เป็นเทคโนโลยีการผลิตที่พัฒนาขึ้นมาเพื่อผลิตน้ำมันไบโอดีเซลรุ่นที่ 2 (2<sup>nd</sup> generation biodiesel) ซึ่งเป็นเชื้อเพลิงทดแทนที่มีสมบัติดีกว่าน้ำมันดีเซลชีวภาพ (FAME) ที่มีข้อจำกัดบางประการที่ได้กล่าวข้างต้น และมีสมบัติใกล้เคียงน้ำมันดีเซลจากปิโตรเลียมมากที่สุด โดยการใช้ น้ำมันพืชชนิดต่าง ๆ ผ่านปฏิกิริยาไฮโดรทรีตติง การเปลี่ยนโมเลกุลของไตรกลีเซอไรด์ให้เป็นน้ำมันดีเซลประกอบด้วย 3 ปฏิกิริยาหลักดังรูปที่ 2.3 ได้แก่ ไฮโดรจีเนชัน (Hydrogenation, HDA) ขั้นตอนนี้พันธะไม่อิ่มตัวของไตรกลีเซอไรด์จะถูกทำให้อิ่มตัวด้วยไฮโดรเจน จากนั้นโครงสร้างของไตรกลีเซอไรด์จะถูกทำลายเป็นกรดไขมันและแก๊สโพรเพน ซึ่งปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นในขั้นตอนนี้เรียกว่า ไฮโดรแครกกิง (Hydrocracking) และขั้นตอนนี้ทำให้น้ำมันไม่อิ่มตัวที่มีองค์ประกอบของออกซิเจนสูงจะถูกกำจัดออกซิเจนด้วยปฏิกิริยาไฮโดรดีออกซิจีเนชัน นอกจากปฏิกิริยาหลักทั้ง 3 ที่ได้กล่าวมาข้างต้นแล้ว ยังมีปฏิกิริยาข้างเคียงที่เกิดขึ้น ได้แก่ ดีคาร์บอนิลเลชัน (Decarbonylation: DCO) ดีคาร์บอกซิเลชัน (Decarboxylation: DCO<sub>2</sub>) ซึ่งไฮโดรดีออกซิจีเนชัน ดีคาร์บอนิลเลชัน และดีคาร์บอกซิเลชัน เป็นปฏิกิริยาที่ใช้แก๊สไฮโดรเจนความดันสูงเข้าไปดึงออกซิเจนออกจากโมเลกุลที่มีออกซิเจนเป็นองค์ประกอบของน้ำมันพืช ทำให้กรดไขมันกลายเป็นผลิตภัณฑ์ในรูปแบบของนอร์มัลแอลเคน (n-alkane) ที่มีจำนวนอะตอมของคาร์บอนในช่วง 16-18 อะตอม ซึ่งน้ำมันที่ได้จากกระบวนการนี้เรียกว่า น้ำมันดีเซลชีวภาพไฮโดรจีเนต (Bio-hydrogenated diesel: BHD) หรือกรีนดีเซล (Green diesel) ซึ่งมีปริมาณออกซิเจนต่ำ มีโครงสร้างโมเลกุลคล้ายกับน้ำมันดีเซลปิโตรเลียม และมีค่าซีเทนสูงกว่า 98 นอกจากนอร์มัลแอลเคนที่เป็นผลิตภัณฑ์หลักที่ต้องการแล้ว ยังเกิดผลิตภัณฑ์ข้างเคียงที่เกิดขึ้นต่างกัน ทำให้ระบุได้ว่านอร์มัลแอลเคนที่เกิดขึ้นมาจากปฏิกิริยาไหน หากนอร์มัลแอลเคนที่มาจากไฮโดรดีออกซิจีเนชันจะมีจำนวนคาร์บอนเท่ากับจำนวนคาร์บอนอะตอมของกรดไขมันในสารตั้งต้น แต่นอร์มัลแอลเคนที่มาจากดีคาร์บอนิลเลชันหรือ

ดีคาร์บอกซิเลชัน จะมีจำนวนคาร์บอนน้อยกว่าจำนวนคาร์บอนอะตอมของกรดไขมันในสารตั้งต้นหนึ่งอะตอม เนื่องจากการสูญเสียคาร์บอนไปกับผลิตภัณฑ์ข้างเคียง ได้แก่ คาร์บอนมอนอกไซด์และคาร์บอนไดออกไซด์ แต่ผลิตภัณฑ์ข้างเคียงอย่าง คาร์บอนมอนอกไซด์ คาร์บอนไดออกไซด์และน้ำไม่สามารถระบุเส้นทางการเกิดปฏิกิริยาได้ เพราะมีปฏิกิริยามีเทนชันของคาร์บอนมอนอกไซด์และคาร์บอนไดออกไซด์และปฏิกิริยาวอเตอร์แก๊สชิฟต์ ทำให้ไม่สามารถระบุได้ว่าคาร์บอนมอนอกไซด์ คาร์บอนไดออกไซด์และน้ำมาจากปฏิกิริยาใด และยังมีปฏิกิริยาร่วมของไอโซเมอไรเซชัน (Isomerization) และไฮโดรแครกกิง (Hydrocracking) ของผลิตภัณฑ์ ซึ่งปฏิกิริยาร่วมทั้ง 2 นี้ทำให้เกิดผลิตภัณฑ์ข้างเคียงในรูปของไอโซแอลเคนและนอร์มัลแอลเคนขนาดเล็ก [4, 8-10]ซึ่งปฏิกิริยาทั้งหมดที่กล่าวมาข้างต้นนั้นนักวิจัยนำเสนอแผนผังกระบวนการไฮโดรทรिटติงของน้ำมันพืชภายใต้ตัวเร่งปฏิกิริยาดังรูปที่ 2.3

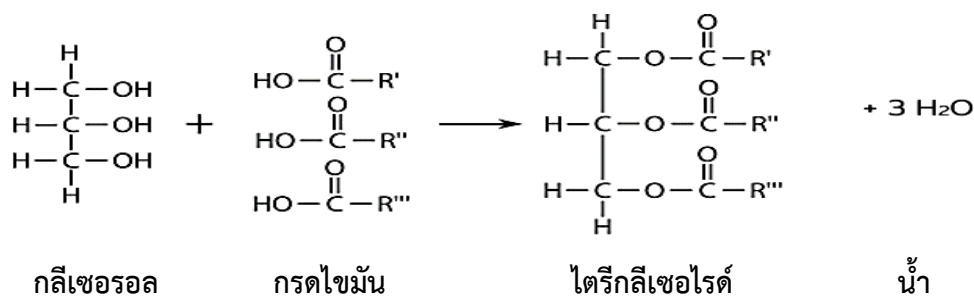


รูปที่ 2.3 แผนผังปฏิกิริยาไฮโดรทรिटติงของน้ำมันพืชภายใต้ตัวเร่งปฏิกิริยา [9]

## 2.3 น้ำมันพืช

น้ำมันพืชมีจุดหลอมเหลวต่ำและเป็นของเหลวที่อุณหภูมิห้อง น้ำมันพืชถูกนำไปใช้ประโยชน์ในหลายด้าน เช่น มีการใช้น้ำมันละหุ่งเป็นยาระบาย ใช้น้ำมันข้าวโพดและน้ำมันถั่วเหลืองเป็นตัวทำละลายสำหรับยาฉีด ใช้น้ำมันมะกอกเป็นสารให้ความชุ่มชื้นในเครื่องสำอาง ใช้สำหรับการทำสบู่และน้ำมันไบโอดีเซล ส่วนใหญ่น้ำมันพืชนิยมใช้ในการประกอบอาหาร องค์ประกอบของน้ำมันพืชโดยทั่วไปเป็นสารประกอบไตรกลีเซอไรด์ที่เกิดจากการรวมตัวของกรดไขมันที่มีคาร์บอนอะตอม 14-22 อะตอมตามชนิดของกรดไขมัน 3 โมเลกุล และกลีเซอรอล 1 โมเลกุล แสดงดังรูปที่ 2.4 กรดไขมัน

เป็นสารอินทรีย์ประเภทกรดคาร์บอกซิลิก (Carboxylic acid) ซึ่งมีหางเป็นโซ่แบบอะลิฟาติก (Aliphatic) ยาวมีทั้งกรดไขมันอิ่มตัว (Saturated fatty acids) และกรดไขมันไม่อิ่มตัว (Unsaturated fatty acids)



รูปที่ 2.4 ปฏิกิริยาการรวมตัวของกลีเซอรอลและกรดไขมัน [11]

กรดไขมันอิ่มตัว (Saturated fatty acid : SFA) เป็นกรดไขมันชนิดที่ไม่มีพันธะคู่อยู่ในโมเลกุล ทำให้ไฮโดรเจนไม่สามารถเข้าไปจับได้อีก จึงอยู่ตัวไม่ถูกออกซิไดซ์ และไม่เกิดอนุมูลอิสระ จะมีจุดหลอมเหลวที่สูงกว่าอุณหภูมิห้อง กรดไขมันชนิดนี้มีสูตรทั่วไป คือ  $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{COOH}$  เมื่อ  $n$  เป็นเลขคี่ที่มีตั้งแต่ 10 อะตอมขึ้นไป เช่น กรดปาล์มิติก (Palmitic acid), กรดลอริก (Lauric acid) และกรดสเตียริก (Stearic acid) เป็นต้น

ส่วนกรดไขมันไม่อิ่มตัว เป็นกรดไขมันที่มีพันธะคู่อย่างน้อย 1 ตำแหน่งอยู่ในโมเลกุล มีสูตรทั่วไป คือ  $\text{C}_n\text{H}_x\text{COOH}$  เมื่อ  $n$  เป็นจำนวนเต็ม และ  $x$  มีค่าน้อยกว่า  $2n+1$  กรดไขมันไม่อิ่มตัวสามารถแบ่งได้เป็น 2 ชนิด ได้แก่ กรดไขมันไม่อิ่มตัวเชิงเดี่ยว (Monounsaturated fatty acid : MUFA) ซึ่งเป็นกรดไขมันชนิดที่มีพันธะคู่ 1 ตำแหน่งอยู่ในโมเลกุล สามารถรับไฮโดรเจนเข้าไปในโมเลกุลได้อีก เนื่องจากมีไฮโดรเจนจับเกาะไม่เต็มที่ เช่น กรดโอเลอิก (Oleic acid), กรดกาโดเลอิก (Gadoleic acid) และกรดอีรูซิก (Erucic acid) เป็นต้น และกรดไขมันไม่อิ่มตัวเชิงซ้อน (Polyunsaturated fatty acid : PUFA) ซึ่งเป็นกรดไขมันชนิดที่มีพันธะคู่มากกว่า 1 ตำแหน่งขึ้นไปอยู่ในโมเลกุลอะตอมของคาร์บอนมีไฮโดรเจนจับเกาะไม่เต็มที่ จึงสามารถรับไฮโดรเจนเข้าไปในโมเลกุลได้อีก ซึ่งพันธะคู่จะถูกออกซิไดซ์และเกิดอนุมูลอิสระได้ง่าย ๆ เช่น กรดลิโนเลอิก (Linoleic acid) และกรดลิโนเลนิก (Linolenic acid) เป็นต้น

ในน้ำมันพืชแต่ละชนิดมีกรดไขมันอิ่มตัว และกรดไขมันไม่อิ่มตัว อยู่ในสัดส่วนที่ต่างกัน ทำให้สมบัติของน้ำมันพืชแต่ละชนิดแตกต่างกัน ดังตารางที่ 2.2

ตารางที่ 2.2 การเปรียบเทียบเปอร์เซ็นต์ของกรดไขมันในน้ำมันพืชแต่ละชนิด [12]

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

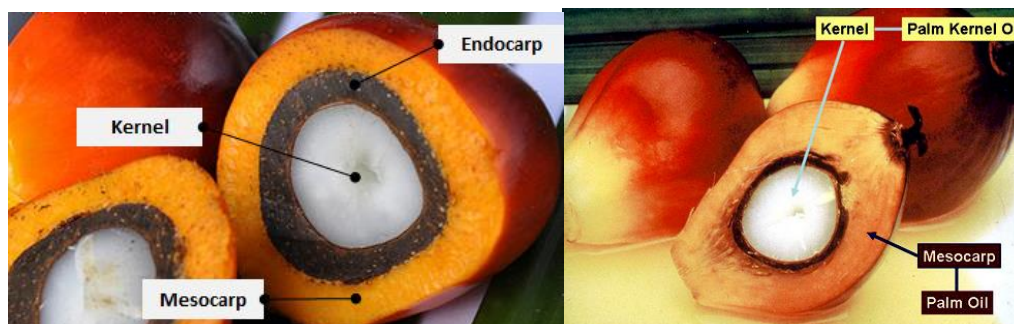
กรดไขมันที่พบในธรรมชาติส่วนใหญ่มีเลขคาร์บอนอะตอมเป็นเลขคู่ ที่พบมากเป็นกรดไขมันที่มีคาร์บอนอะตอม 16 และ 18 ซึ่งกรดไขมันที่มีคาร์บอนอะตอม 16 และ 18 ส่วนใหญ่เป็นสารตั้งต้นสำหรับผลิตเชื้อเพลิงทดแทน สำหรับประเทศไทยน้ำมันปาล์มเป็นทางเลือกที่ดีที่สามารถนำมาใช้เป็นสารตั้งต้น เนื่องจากในน้ำมันปาล์มพบกรดไขมันที่มีคาร์บอน 16 และ 18 อะตอมมากที่สุด มีปริมาณมากและมีราคาถูก กรดไขมันอิ่มตัวที่พบมากที่สุด คือ กรดปาล์มติก (Palmitic acid) และกรดสเตียริก (Stearic acid) ส่วนกรดไขมันไม่อิ่มตัวที่พบมากที่สุด คือ กรดโอเลอิก (Oleic Acid) ซึ่งน้ำมันพืชชนิดต่าง ๆ ก็มีกรดไขมันที่เป็นองค์ประกอบที่แตกต่างกันไป ดังตารางที่ 2.3

ตารางที่ 2.3 องค์ประกอบของกรดไขมันในน้ำมันพืชแต่ละชนิด [13, 14]

กรดไขมัน	โครงสร้าง	ปริมาณกรดไขมัน (ร้อยละโดยมวล)					
		น้ำมัน สบู่ดำ	น้ำมัน ปาล์ม	น้ำมัน คาโนลา	น้ำมัน ถั่วเหลือง	น้ำมัน เมล็ด ทานตะวัน	น้ำมัน เมล็ด ยางพารา
ไมตริก	C14:0	0.0	2.5	0.1	0.0	0.0	0.0
ปาล์มติก	C16:0	15.9	40.8	5.1	11.5	6.5	10.2
ปาล์มโทเล อิก	C16:1	0.9	0.0	0.0	0.0	0.2	0.0
สเตียริก	C18:0	6.9	3.6	20.1	4.0	5.8	8.7
โอเลอิก	C18:1	41.1	45.2	57.9	24.5	27.0	24.6
ลิโนเลอิก	C18:2	34.7	7.9	24.7	53.0	60.0	39.6
ลิโนเลนิก	C18:3	0.3	0.0	7.9	7.0	0.2	16.3

## 2.4 ปาล์มน้ำมัน (Oil palm)

ปาล์มน้ำมันถือเป็นพืชพลังงานของโลก และเป็นพืชเศรษฐกิจที่สำคัญ มีถิ่นกำเนิดในแอฟริกาตะวันตก มีการปลูกมากทางภาคใต้ของประเทศไทย เนื่องจากมีสภาพอากาศร้อนชื้นทำให้ปาล์มน้ำมันเติบโตได้ดี โดยมีกำลังผลิตเป็นอันดับ 3 ของโลก ปาล์มน้ำมันสามารถให้ปริมาณน้ำมันสูง และมีราคาต่ำ เมื่อเปรียบเทียบกับพืชน้ำมันชนิดอื่น ปัจจุบันประเทศไทยมีการเพาะปลูกปาล์มน้ำมันดังตารางที่ 2.4



รูปที่ 2.5 องค์ประกอบของผลปาล์มน้ำมัน [15]

**ตารางที่ 2.4** ข้อมูลผลผลิตของปาล์มน้ำมันปี 2561 [16]

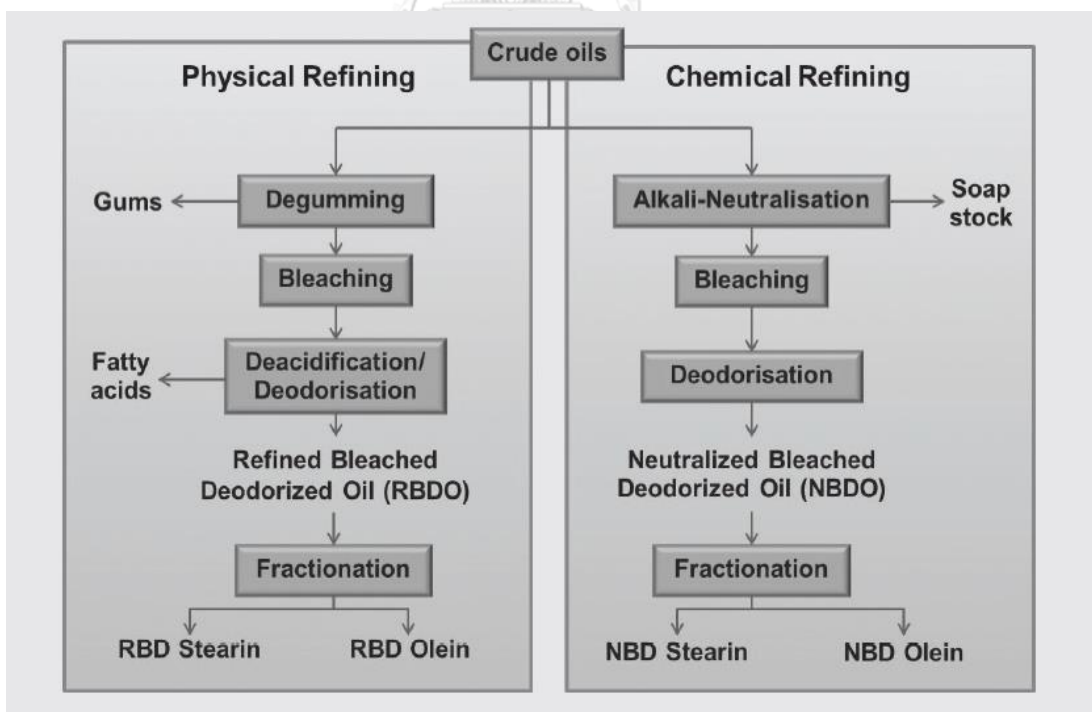
พื้นที่	เนื้อที่ยืนต้น (ไร่)	เนื้อที่ให้ผล (ไร่)	ผลผลิต (ตัน)	ผลผลิตต่อไร่ (กก.)
ภาคเหนือ	88,753	75,975	97,353	1,281
ภาคตะวันออกเฉียงเหนือ				
ภาคกลาง	516,691	487,720	1,218,748	2,499
ภาคใต้	5,068,989	4,621,699	13,960,917	3,021
รวมทั้งประเทศ	5,878,127	5,352,641	15,534,984	2,902

ปาล์มน้ำมัน มีชื่อวิทยาศาสตร์ *Elaeis guineensis* Jacq เป็นพืชใบเลี้ยงเดี่ยว ตระกูลปาล์ม อยู่ในวงศ์ Palmae หรือ Arecaceae สกุล *Elaeis* เป็นพืชยืนต้นสามารถให้ทะลายสดได้ตลอดปี ปาล์มน้ำมันที่มีอายุได้ประมาณ 2.5 ปีหลังจากปลูกสามารถเก็บเกี่ยวทะลายปาล์มได้ และสามารถเก็บเกี่ยวผลผลิตได้นานกว่า 20 ปี น้ำมันปาล์มเกิดขึ้นจากผลปาล์ม 2 ส่วน คือจากเปลือกหุ้มภายนอกและจากเมล็ดในปาล์มโดยผลปาล์มน้ำมันที่มีลักษณะเปลือกนอกบางและมีกะลาหนา จะให้ปริมาณน้ำมันที่ต่ำ ส่วนผลปาล์มน้ำมันที่มีลักษณะเปลือกหนาลึกกะลาที่บางจะให้ปริมาณน้ำมันที่สูง [17] รูปที่ 2.5 แสดงผลปาล์มประกอบด้วยประกอบไปด้วยเปลือกชั้นนอก (exocarp) มีลักษณะของผิวที่เป็นมันและแข็ง ถัดไปเป็นส่วนของเปลือกชั้นกลางหรือกาบ (mesocarp) มีลักษณะเป็นเส้นใย ซึ่งเป็นส่วนที่มีน้ำมันสูงจึงนำไปสกัดเป็นน้ำมันปาล์ม (palm oil) ซึ่งเปลือกชั้นนอกและเปลือกชั้นกลางเป็นส่วนที่มีน้ำมันอยู่ทั้ง 2 ส่วน โดยเรียกรวมกันว่า pericarp และมีชั้นในสุดเป็นกะลา (endocarp, shell) มีลักษณะเป็นเปลือกแข็งสีดำ ถัดไปเป็นส่วนของเมล็ดที่ประกอบไปด้วยเมล็ดใน (kernel หรือ endosperm) ซึ่งมีน้ำมันเป็นส่วนประกอบ และส่วนของเอ็มบริโอ (embryo) จะพบบริเวณตาของผล (germ pore) เมื่อสกัดน้ำมันจากเปลือกชั้นกลางจะเหลือเพียงกะลาที่ห่อหุ้มเมล็ด ซึ่งจะถูส่งไปสกัดเป็นน้ำมันเมล็ดใน (palm kernel oil) [18] น้ำมันจากเมล็ดในปาล์ม มีลักษณะกึ่งของเหลว สีเหลืองอมน้ำตาล หน อุดมหมู่มีปกติ มีกรดไขมันที่มีคาร์บอน 12 อะตอมเป็นองค์ประกอบหลัก ได้แก่ กรดลอริก (Lauric acid) ซึ่งเป็นกรดไขมันอิ่มตัวสูงถึง 85-90% ซึ่งไม่เหมาะแก่การ

บริโภค นิยมนำไปใช้ในการทำสบู่ ผงซักฟอก และเครื่องสำอาง และ เรซินในอุตสาหกรรมสี และมีกรดไขมันไม่อิ่มตัวในปริมาณน้อย

ส่วนน้ำมันจากเปลือกของปาล์มหรือน้ำมันปาล์มดิบ ซึ่งเป็นน้ำมันที่ได้จากการทีบผลปาล์มสด มีลักษณะเป็นของเหลวขุ่นสีแดงส้ม ประกอบด้วยของเหลวและของแข็ง มีองค์ประกอบของกรดไขมันที่อิ่มตัว 50% เช่น กรดปาล์มมิติก และกรดสเตียริก กรดไขมันไม่อิ่มตัว 40% วิตามินเอและอี เมื่อนำน้ำมันปาล์มดิบผ่านกระบวนการทำบริสุทธิ์ กำจัดกรด สี และกลิ่นแล้ว จากนั้นทำการแยกของเหลวและของแข็ง ของเหลวด้านบนเรียกว่า ปาล์มโอเลอิน (Palm olein) มีลักษณะสีเหลืองใส ที่ใช้ในการบริโภคเป็นหลัก ด้านล่างที่เป็นของแข็งชั้น เรียกว่า ปาล์มสเตียรีน (Palm sterin) ใช้ในการผลิตเนยเทียม [19, 20]

กระบวนการกลั่นน้ำมันปาล์มหลังจากที่ทีบ เป็นกระบวนการกำจัดสิ่งเจือปนและองค์ประกอบอื่น ๆ ที่ไม่ต้องการออกไป เพื่อให้ได้น้ำมันปาล์มที่มีคุณภาพ รสชาติ สี กลิ่น และอายุการเก็บรักษาตามที่ต้องการ ซึ่งกระบวนการกลั่นน้ำมันปาล์ม แบ่งเป็น 2 วิธี ได้แก่ วิธีทางกายภาพ และวิธีทางเคมีดังรูปที่ 2.6 วิธีการทั้งสองนี้แตกต่างกันที่กระบวนการกำจัดกรดไขมันอิสระ (free fatty acid)



รูปที่ 2.6 แผนภาพกระบวนการกลั่นน้ำมันปาล์มโดยวิธีทางกายภาพและทางเคมี [21]



การกลั่นด้วยวิธีทางกายภาพ (Physical refining) เป็นการกลั่นด้วยไอน้ำที่อุณหภูมิสูงภายใต้สุญญากาศกำจัดกรดไขมันอิสระ ประกอบไปด้วย 3 กระบวนการ ได้แก่ กระบวนการกำจัดยาง (Degumming) หรือฟอสโฟลิพิด (Phospholipids) ที่เป็นสารประกอบฟอสฟอรัสในน้ำมัน สำหรับน้ำมันปาล์มที่มีองค์ประกอบของฟอสโฟลิพิดน้อย ต้องใช้วิธีแบบแห้ง (Dry degumming) คือใช้กรดฟอสฟอริก หรือซिटริกเข้มข้น 80-85% เติมน้ำมันปาล์มดิบและให้ความร้อน 90 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 15-30 นาที เพื่อทำให้ยางเหนียวเกิดการตกตะกอนแล้วกรองออก ก่อนเข้าสู่กระบวนการฟอกสี (Bleaching) ซึ่งกระบวนการฟอกสีของน้ำมันปาล์มใช้สารดูดซับ ได้แก่ ดินฟอกสี (acid activated bleaching earth หรือ bleaching clay) เป็นสารที่มีองค์ประกอบของไฮเดรตอะลูมิเนียมซิลิเกต (hydrated aluminum-silicates) ซึ่งมีสมบัติในการดูดซับที่ดี สามารถดูดซับสารคลอโรฟิลล์และสารมีสีอื่น ๆ รวมถึงฟอสโฟลิพิดและกรดไขมันอิสระที่อาจเกิดระหว่างกระบวนการฟอกสีออก โดยเติมดินฟอกสีลงในน้ำมันปาล์มดิบประมาณ 0.8-2.0% ของปริมาณน้ำมันปาล์มดิบ และกวนผสมกันเป็นเวลา 30-45 นาที จากนั้นนำน้ำมันที่ได้ผ่านเข้าสู่เครื่องกรองก่อนเข้าสู่ กระบวนการกำจัดกลิ่น (Deodorization) ซึ่งเป็นกระบวนการกำจัดกรดไขมันอิสระ สารระเหยอื่น ๆ ที่เป็นสิ่งเจือปนที่มีจุดเดือดต่ำกว่าไตรกลีเซอไรด์ที่ทำให้เกิดกลิ่น รวมถึงสีของน้ำมันบางส่วนที่ไม่สามารถกำจัดได้ในกระบวนการฟอกสี ซึ่งกระบวนการกำจัดกลิ่นนี้มีวิธีการ คือกลั่นด้วยไอน้ำที่อุณหภูมิสูงภายใต้สุญญากาศ ซึ่งช่วงอุณหภูมิของการกลั่นที่เหมาะสมคือ 240-270 องศาเซลเซียส ความดันไม่เกิน 10 มิลลิเมตรปรอท เป็นเวลา 1-2 ชั่วโมง จะได้น้ำมันปาล์มบริสุทธิ์ (Refined Bleached and Deodorized Palm Oil, RBDPO) เป็นผลิตภัณฑ์หลัก และกรดไขมันอิสระที่ได้ออกมาในรูปของกรดไขมันปาล์ม (Palm Fatty Acid Distillate, PFAD) ซึ่งเป็นผลิตภัณฑ์พลอยได้ (by-product) ซึ่งการกลั่นด้วยวิธีทางกายภาพมีจุดเด่นที่ให้ผลผลิตที่สูงและผลิตภัณฑ์พลอยได้เช่น กรดไขมันปาล์ม (PFAD) ที่ใช้ในอุตสาหกรรมผลิตสบู่ ไบโอดีเซล และจารบี เป็นต้น ซึ่งสามารถสร้างมูลค่าได้ น้ำมันปาล์มที่ได้มีความคงตัวเมื่อนำมาใช้ในอุณหภูมิสูงและมีความต้านทานการเกิดออกซิเดชันกับความชื้นในอากาศ ทำให้เหม็นหืนช้า การกลั่นด้วยวิธีทางกายภาพนั้นมีขั้นตอนน้อยกว่าการกลั่นด้วยวิธีทางเคมี และการกลั่นด้วยวิธีทางกายภาพมีค่าใช้จ่ายในการดำเนินงานน้อยกว่าการกลั่นด้วยวิธีทางเคมี แต่ต้นทุนด้านเครื่องจักรจะสูงกว่าการกลั่นด้วยวิธีทางเคมี

การกลั่นด้วยวิธีทางเคมี (Chemical Refining) เป็นกระบวนการที่มีมาก่อนการกลั่นด้วยวิธีทางกายภาพ การกลั่นด้วยวิธีทางเคมีเป็นการกำจัดกรดไขมันอิสระโดยใช้สารเคมี ประกอบด้วย 3 กระบวนการหลัก ได้แก่ กระบวนการกำจัดยางเหนียวและการทำน้ำมันให้เป็นกลาง (Degumming and Neutralisation) เป็นกระบวนการกำจัดยางเหนียวเช่นเดียวกับวิธีทางกายภาพ โดยการเติมกรด

ฟอสฟอริกหรือซิงค์ จากนั้นทำปฏิกิริยาสaponification เค้นกับกรดไขมันอิสระเกิดเป็นสบู่ โดยการเติม โซเดียมไฮดรอกไซด์ หรือโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ แล้วแยกสบู่ด้วยเครื่องปั่นเหวี่ยง ก่อนเข้าสู่ กระบวนการฟอกสี (Bleaching) การเติมดินฟอกสีลงในน้ำมันปาล์มที่แยกสบู่แล้ว ที่มีอุณหภูมิ ประมาณ 90 องศาเซลเซียส กระบวนการกำจัดกลิ่น (Deodorization) น้ำมันปาล์มที่ฟอกสีแล้วจะ เข้าสู่เครื่องกำจัดกลิ่น (deodorizer) เพื่อกำจัดกลิ่นและสารเจือปนอื่น ๆ โดยการกลั่นด้วยไอน้ำที่ อุณหภูมิประมาณ 200 องศาเซลเซียส ภายใต้สุญญากาศ จากนั้นจะผ่านเข้าสู่เครื่องกรองได้เป็น น้ำมันปาล์มบริสุทธิ์ (Neutralized Bleached and Deodorized Palm oil, NBD PO) การกลั่น ด้วยวิธีทางเคมีนั้นมีจุดเด่นที่อุณหภูมิที่ใช้ต่ำกว่าวิธีทางกายภาพ เหมาะกับน้ำมันที่มีพอสโพลิตสูง และน้ำมันปาล์มที่มีองค์ประกอบของกรดไขมันอิสระไม่คงที่ การกลั่นด้วยวิธีทางเคมีนี้สามารถปรับ สภาวะของแต่ละขั้นตอนได้ง่าย โดยการเพิ่มหรือลดปริมาณสารเคมีที่ใช้ [21]

## 2.5 กระบวนการไฮโดรทรีตติง [9, 22, 23]

กระบวนการไฮโดรทรีตติง (Hydrotreating) เดิมเป็นกระบวนการที่ใช้ในโรงกลั่นน้ำมัน ปิโตรเลียมเพื่อปรับปรุงสมบัติน้ำมันให้มีความเหมาะสม วัตถุประสงค์หลักในการนำไปใช้งานนั้นคือ ทำให้พันธะอิ่มตัว และเพื่อกำจัดองค์ประกอบบางอย่างที่ไม่ต้องการออกจากโมเลกุลของน้ำมัน เช่น ไนโตรเจน ซัลเฟอร์ ออกซิเจน และโลหะ โดยการไฮโดรเจนและตัวเร่งปฏิกิริยาที่ความดันและ อุณหภูมิสูงเข้าไปช่วยในกระบวนการ กระบวนการไฮโดรทรีตติงประกอบด้วยปฏิกิริยาย่อย ดังต่อไปนี้ ไฮโดรจิเนชัน (Hydrogenation, HDA) ไฮโดรดีไนโตรจิเนชัน (Hydrodenitrogenation, HDN) ไฮโดรดีซัลฟิวไรเซชัน (Hydrodesulfurization, HDS) ไฮโดรดีเมทัลเลชัน (Hydrodemetallation, HDM) และไฮโดรดีออกซิเจเนชัน (Hydrodeoxygenation, HDO) โดยรายละเอียดของแต่ละปฏิกิริยา แสดงดังนี้

### ก. ไฮโดรจิเนชัน (Hydrogenation, HDA)

ไฮโดรจิเนชัน คือ ปฏิกิริยาที่เติมไฮโดรเจนเข้าไปทำปฏิกิริยาบริเวณพันธะไม่อิ่มตัว ทำให้ สารประกอบอินทรีย์ไม่อิ่มตัว เปลี่ยนเป็นสารประกอบอินทรีย์อิ่มตัว เป็นปฏิกิริยาคายความร้อนแบบ ผันกลับได้ ในอุตสาหกรรมการกลั่นน้ำมันใช้เพื่อกำจัดสารโพลีอะโรมาติกส์ที่เป็นสารที่ละลายตัวเป็น คาร์บอนได้ง่ายซึ่งจะไปเกาะบนพื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยาทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาเสื่อมสภาพ ดังสมการที่ 2.1



### ข. ไฮโดรดีไนโตรจีเนชัน (Hydrodenitrogenation, HDN)

ไฮโดรดีไนโตรจีเนชัน คือ ปฏิกิริยาที่เติมไฮโดรเจนเข้าไปทำปฏิกิริยาเพื่อกำจัดไนโตรเจนที่เป็นส่วนประกอบที่ไม่ต้องการในน้ำมันปิโตรเลียมในรูปของแก๊สแอมโมเนีย ซึ่งเป็นการช่วยลดการปลดปล่อยไนโตรเจนออกไซด์ (NOx) หลังจากการเผาไหม้ของน้ำมันเชื้อเพลิง ดังสมการที่ 2.2



### ค. ไฮโดรดีซัลฟูไรเซชัน (Hydrodesulfurization, HDS)

ไฮโดรดีซัลฟูไรเซชัน คือ ปฏิกิริยาที่เติมไฮโดรเจนเข้าไปทำปฏิกิริยาเพื่อกำจัดซัลเฟอร์ที่เป็นส่วนประกอบที่ไม่ต้องการในน้ำมันปิโตรเลียม ซึ่งเป็นการช่วยลดการปลดปล่อยซัลเฟอร์ไดออกไซด์ที่เกิดจากการเผาไหม้ของเชื้อเพลิงจากโรงงานอุตสาหกรรม หรือจากไอเสียของเครื่องยนต์ในยานพาหนะต่าง ๆ เป็นการช่วยลดมลพิษที่ปล่อยสู่บรรยากาศดังสมการที่ 2.3



### ง. ไฮโดรดีเมทัลเลชัน (Hydrodemetallation, HDM)

ไฮโดรดีเมทัลเลชัน คือ ปฏิกิริยาที่เติมไฮโดรเจนเข้าไปทำปฏิกิริยาเพื่อกำจัดโลหะหนักบางชนิดที่เจือปนที่ในน้ำมันปิโตรเลียม เพื่อป้องกันไม่ให้ตัวเร่งปฏิกิริยาเสื่อมสภาพ ดังสมการที่ 2.4



### จ. ไฮโดรดีออกซิจีเนชัน (Hydrodeoxygenation, HDO)

ไฮโดรดีออกซิจีเนชัน คือ ปฏิกิริยาที่เติมไฮโดรเจนเข้าไปทำปฏิกิริยาเพื่อกำจัดออกซิเจนที่เป็นส่วนประกอบที่ไม่ต้องการในน้ำมันปิโตรเลียมและน้ำมันเชื้อเพลิงชีวภาพในรูปของน้ำ สำหรับน้ำมันปิโตรเลียมมีองค์ประกอบของออกซิเจนน้อย ปฏิกิริยานี้จึงไม่สำคัญ แต่ในน้ำมันเชื้อเพลิงชีวภาพมีส่วนประกอบของออกซิเจนมากจึงต้องกำจัดออกซิเจนออก ทำให้ผลิตภัณฑ์ที่ได้มีสมบัติคล้ายกับน้ำมันที่ได้จากการกลั่นปิโตรเลียม ดังสมการที่ 2.5



## 2.6 ตัวเร่งปฏิกิริยาของกระบวนการไฮโดรทรีตติง [8, 24, 25]

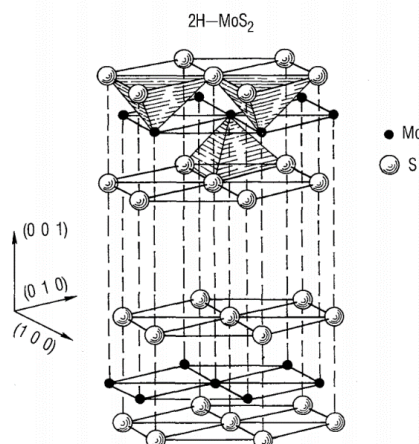
ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในกระบวนการไฮโดรทรีตติง ได้แก่ ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะ (Metal catalyst) ซึ่งตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดนี้จะเร่งปฏิกิริยาดีคาร์บอนิเลชัน และดีคาร์บอกซิเลชันได้ดีกว่าไฮโดรไดออกซิเจเนชัน ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะ เช่น นิกเกิล แพลทินัม โรเดียม แพลเลเดียม และรูทีเนียม เป็นต้น ตัวเร่งปฏิกิริยาสองโลหะ (Bimetallic catalyst) คือตัวเร่งที่มีโลหะที่เป็นวัฏภาคก่อกัมมันต์มากกว่าหนึ่งชนิด ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดนี้จะช่วยเร่งปฏิกิริยาไฮโดรไดออกซิเจเนชันได้ดีกว่าดีคาร์บอนิเลชันและดีคาร์บอกซิเลชัน เนื่องจากการเติมตัวส่งเสริม (Promoter) จะช่วยเร่งปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของแอลคีนให้เป็นแอลเคน ตัวเร่งปฏิกิริยาสองโลหะ เช่น โคบอลต์โมลิบดีนัม (CoMo) และนิกเกิลโมลิบดีนัม (NiMo) ปริมาณโลหะที่โหลดโดยทั่วไป คือ โคบอลต์และนิกเกิล 1-4 % โดยน้ำหนัก และโมลิบดีนัม 8-16% โดยน้ำหนัก ตัวรองรับที่นิยมใช้ ได้แก่ อะลูมินา ซิลิกา-อะลูมินา ซิลิกา และซีโอไลต์

การเลือกใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาขึ้นอยู่กับการใช้งาน ความว่องไวและการเลือกเกิด ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีความสำคัญกับสารที่ป้อนเข้าในกระบวนการและผลิตภัณฑ์ที่ได้ ตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์โมลิบดีนัมนิยมใช้ในการกำจัดกำมะถัน (Desulfurization) และตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลโมลิบดีนัมนิยมใช้ในการกำจัดไนโตรเจน (Denitrification) และในภายหลังได้พบว่าทั้งสองตัวเร่งปฏิกิริยานี้สามารถใช้กำจัดออกซิเจนได้ด้วย ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในกระบวนการไฮโดรทรีตติงนั้นสามารถเตรียมได้ทั้งในรูปซัลไฟด์และออกไซด์ การเตรียมในรูปของซัลไฟด์จะมีความว่องไวในการทำปฏิกิริยาสูง แต่ในรูปออกไซด์จะมีความว่องไวต่ำและเสื่อมสภาพได้ง่าย ดังนั้นจึงต้องมีการซัลไฟด์ตัวเร่งปฏิกิริยาก่อนที่จะนำไปใช้งาน การทำซัลไฟด์จะทำได้โดยการป้อนสารที่มีซัลเฟอร์เจือปน เช่น คาร์บอนไดซัลไฟด์ ( $CS_2$ ) ไดมัททิลซัลไฟด์ (DMS) หรือไดเมททิลไดซัลไฟด์ (DMDS) และการใช้แก๊สไฮโดรเจนซัลไฟด์ ( $H_2S$ ) ร่วมกับแก๊สไฮโดรเจน ซึ่งการซัลไฟด์ตัวเร่งปฏิกิริยาจะส่งผลต่อความว่องไวและเสถียรภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา

## 2.7 ตัวเร่งปฏิกิริยาโมลิบดีนัมซัลไฟด์ ( $MoS_2$ ) [26, 27]

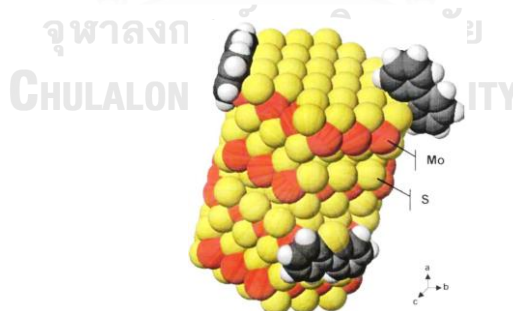
ตัวเร่งปฏิกิริยาโมลิบดีนัมซัลไฟด์ ( $MoS_2$ ) ซึ่งเป็นวัฏภาคหลักในปฏิกิริยาไฮโดรทรีตติง มีโครงสร้างเป็นชั้น มีลักษณะเหมือนแซนวิช มีโลหะแทรกอยู่ระหว่างชั้นของซัลเฟอร์สองชั้น ดังรูปที่ 2.7 ส่วนประกอบของแต่ละชั้นประกอบด้วย Stack ซึ่งเป็น Slab ของ S-Mo-S ยึดอยู่ด้วยแรงแวนเดอร์วาล์ว ส่วนประกอบของแต่ละ Slab ประกอบด้วยระนาบหกเหลี่ยม (Hexagonal plane) ของอะตอมซัลเฟอร์ 2 ระนาบ และระนาบหกเหลี่ยมของอะตอมโมลิบดีนัมแทรกอยู่ตรงกลาง ซึ่งแต่ละส่วนประกอบกันในลักษณะเป็นแท่งปริซึมเชื่อมต่อกันที่อะตอมซัลเฟอร์ รูปแบบและโครงสร้างของ

กลุ่มโมลิบดีนัมซัลไฟด์กำหนดโดย Edge termination สองชนิด คือ S-edge และ Mo-edge โมลิบดีนัมแคตไอออนอยู่ที่มุม และ Edge termination ของชั้นโมลิบดีนัมซัลไฟด์แสดงกัมมันตภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา



รูปที่ 2.7 โครงสร้างของ  $\text{MoS}_2$  แบบแซนวิชระหว่าง S-Mo-S และช่องว่างระหว่างชั้น [28]

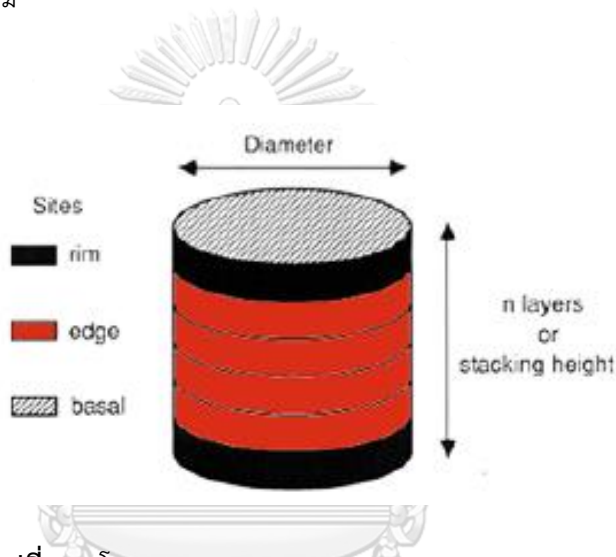
ความสำคัญของขอบ (Edge) และมุมของโมลิบดีนัมซัลไฟด์ กล่าวโดย Voorhoeve [29] และ Farragher [30] ว่าซัลเฟอร์ไอออนในระนาบฐาน (Basal plane) ของ  $\text{MoS}_2$  ถูกจำกัดได้ยากกว่าส่วนขอบ และมุม เนื่องจากที่ขอบและมุมนั้นมี Degree of coordination ที่ต่ำ ดังนั้นที่บริเวณขอบและมุมของโครงสร้าง  $\text{MoS}_2$  ที่มีลักษณะแบบแซนวิชจึงมีตำแหน่งว่างของซัลเฟอร์และโมลิบดีนัมไอออนที่เปิดออกอยู่ โดยตำแหน่งที่ว่างของซัลเฟอร์เหล่านี้เป็นตำแหน่งกัมมันต์ (Active site) ที่ใช้ในการกระตุ้นสารประกอบซัลเฟอร์ในปฏิกิริยาดิซัลเฟอร์ไรเซชัน รูปที่ 2.8 แสดงโมเดลของโมเลกุลชี้ให้เห็นถึงตำแหน่งที่ว่างของซัลเฟอร์ใน Stack ของโมลิบดีนัมซัลไฟด์และการดูดซับไคเบนโซไทโอฟีน [31]



รูปที่ 2.8 โมเดลของโมเลกุลแสดงตำแหน่งว่างของซัลเฟอร์ใน Stack ของโมลิบดีนัมซัลไฟด์และการดูดซับไคเบนโซไทโอฟีน [31]

Daage และ Chianelli [32] เสนอโมเดลแรกและได้รับความนิยมนิยมนแสดงความสัมพันธ์ของโครงสร้าง  $\text{MoS}_2$  กับ Reactivity ของสารประกอบพอลิอะโรแมติกซัลเฟอร์ขนาดใหญ่ (PASCs) เรียกว่า Rim-Edge-Model โมเดลนี้อธิบายพื้นฐานเพื่อให้เข้าใจปฏิกิริยาดิซัลเฟอร์ไรเซชันของน้ำมันดีเซลโดยตัวเร่งปฏิกิริยาโมลิบดีนัมซัลไฟด์มีลักษณะเหมือนแผ่นดิสก์เรียงซ้อนกันเป็น Stack ด้านบนและ

ด้านล่างของแผ่นดิสก์เปรียบเสมือน Rim site แผ่นดิสก์ที่อยู่ระหว่างด้านบนและด้านล่างของแผ่นดิสก์เปรียบเสมือน Edge site แสดงดังรูปที่ 2.9 จากโมเดลนี้มีเพียง Rim layer (ด้านบนและด้านล่างของ Slab) ที่เป็น Active site เกิดปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชัน ซึ่งปฏิกิริยานี้ไม่เกิดขึ้นบริเวณ Edge plane เพราะวงอะโรมาติกไม่สามารถดูดซับผ่าน  $\pi$  coordination เนื่องจากการขัดขวางของขนาด ส่วนปฏิกิริยาไฮโดรจิโนไลซิสของซัลไฟด์เกิดได้ทั้ง Rim และ Edge site ดังนั้น โมเดล Rim-Edge ทำนายว่า Rim site มีอิทธิพลต่อปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันและการเลือกเกิดของปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันขึ้นอยู่กับอัตราส่วนของ Rim และ Edge site นอกจากนี้โมเดลดังกล่าวทำให้เข้าใจปฏิกิริยาของ PASCs ด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาโมลิบดีนัมซัลไฟด์และสังเกตได้ว่าไม่มีการกล่าวถึงตัวส่งเสริมที่เติมลงบนตัวเร่งปฏิกิริยา



รูปที่ 2.9 โมเดล Rim-Edge ของอนุภาค  $\text{MoS}_2$  [32]

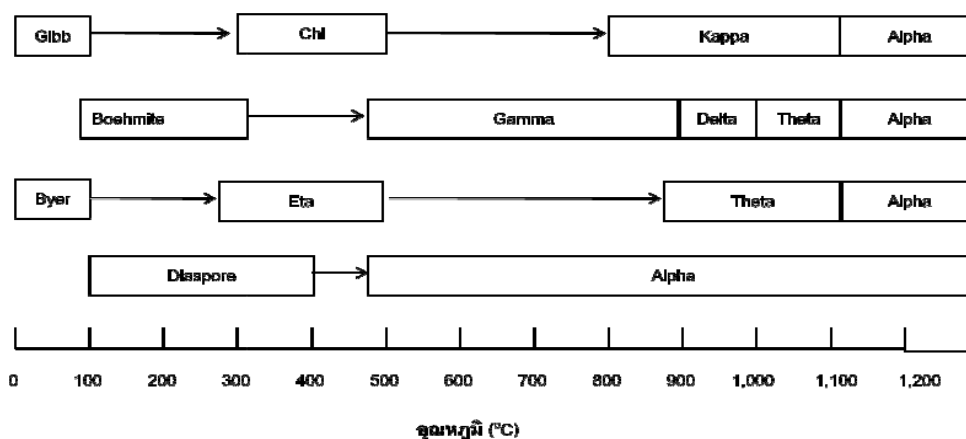
สำหรับการเติมตัวสนับสนุน (promoter) ช่วยเพิ่มกัมมันตภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา ในกระบวนการไฮโดรทรีตติงจะนิยมเติมโคบอลต์ (Co) หรือนิกเกิล (Ni) ลงบนตัวเร่งปฏิกิริยา เพื่อช่วยส่งเสริมการเร่งปฏิกิริยาไฮโดรต็อกซิเจเนชันได้ดีขึ้น ซึ่งข้อควรระวังคือ หากเติมตัวสนับสนุนมากเกินไปอาจทำให้ตัวสนับสนุนไปบดบังบริเวณตำแหน่งกัมมันต์ (active site) ของโมลิบดีนัมได้ ดังนั้นการเติมตัวสนับสนุนจึงต้องเติมในปริมาณที่เหมาะสม [33]

## 2.8 ตัวรองรับ (Support)

ตัวรองรับเป็นสารที่เฉื่อยทำหน้าที่ในการกระจายตัวของโลหะกัมมันต์ เพื่อเพิ่มพื้นที่ผิวกัมมันต์ในการเร่งปฏิกิริยา อีกทั้งเพิ่มเสถียรภาพในการใช้งานโดยการลดการเกิดซินเทอริง (sintering) เมื่อใช้งานที่อุณหภูมิสูง ตัวรองรับมีหลายชนิด เช่น โลหะออกไซด์ ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{TiO}_2$ ) ซีโอไลต์ และ activated carbon การเลือกตัวรองรับต้องพิจารณาจากลักษณะที่ต้องการใช้งาน

สมบัติทางกายภาพ สมบัติทางเคมีของตัวรองรับ ได้แก่ การเฉื่อยต่อปฏิกิริยาที่ไม่ต้องการ มีความแข็งทนต่อแรงกดและการเสียดสี มีความเสถียรต่อภาวะที่ใช้งานและภาวะที่นำตัวเร่งปฏิกิริยากลับมาใช้ซ้ำ มีพื้นที่ผิวสูงและมีความพรุนซึ่งขึ้นอยู่กับลักษณะการใช้งาน ซึ่งการมีพื้นที่ผิวที่สูงจะทำให้มีรูพรุนขนาดเล็ก ซึ่งถ้ารูพรุนเล็กเกินไปจะทำให้เกิดการอุดตันได้ [34]

อะลูมินา ( $Al_2O_3$ ) มีชื่อทางเคมีคือ Aluminium oxide พบในธรรมชาติในรูปของแร่คอร์ันดัม (Corundum) หรือได้จากการสังเคราะห์สารประกอบอะลูมิเนียมไฮดรอกไซด์ที่เป็นสารประกอบของแร่บอกไซต์ (Bauxite) โดยกระบวนการเบเยอร์ (Bayer process) ซึ่งอะลูมินามีโครงสร้างแบบ ออสันฐานและแบบผลึกได้หลายรูปแบบ เช่น เฟสแกมมา เฟสเดลตา และเฟสแอลฟา ซึ่งขึ้นอยู่กับขั้นตอนและสภาวะการเตรียม [35] แสดงดังรูปที่ 2.10 มีพื้นที่ผิวประมาณ 0.5-600 ตารางเมตรต่อกรัม โมลาร์แมส 101.96 g/mol ความหนาแน่น 3.95-4.1 g/cm<sup>3</sup> จุดหลอมเหลว 2072 องศาเซลเซียส จุดเดือด 2977 องศาเซลเซียส ไม่ติดไฟ ไม่ละลายน้ำ ซึ่งความเป็นกรดและสมบัติต่าง ๆ ของอะลูมินานั้นขึ้นอยู่กับวิธีการสังเคราะห์ การคายน้ำ การบำบัดด้วยความร้อนและความบริสุทธิ์ เป็นต้น [36]



รูปที่ 2.10 การเปลี่ยนโครงสร้างของอะลูมินา [35]

อะลูมินาเป็นตัวรองรับที่นิยมใช้กันมาก เนื่องจากมีราคาถูก มีเสถียรภาพทางความร้อนสูง มีพื้นที่ผิวสูง มีรูพรุน มีความแข็งแรง ความหนาแน่นสูง ความต้านทานต่อการสึกกร่อนและการขัดสี ความคงทนต่อสารเคมี และเป็นฉนวนกันไฟฟ้าที่อุณหภูมิสูงได้ดี

แกมมาอะลูมินา ( $\gamma-Al_2O_3$ ) เป็นเฟสที่มีพื้นที่ผิวและรูพรุนสูงมาก ซึ่งมีพื้นที่ผิวประมาณ 200-300 ตารางเมตรต่อกรัม มีเสถียรภาพในช่วงอุณหภูมิที่สูง ซึ่งเหมาะสำหรับการนำมาใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาหรือตัวรองรับ ซึ่งเตรียมได้จากการเผาโบห์ไมต์ (boehmite,  $\gamma-Al(OH)_3$ ) ที่ 500-800°C โครงสร้างนี้ ออกไซด์ไอออนจะเรียงตัวเป็นแบบ Face Center Cubic มีอะลูมินาไอออน

กระจายอยู่ใน Tetrahedral Hole และ Octahedral Hole เมื่อให้ความร้อนเพิ่มขึ้นจะทำให้เปลี่ยนเฟสเป็นเดลตาและเตตา ที่มีพื้นที่ผิวประมาณ 50-120 ตารางเมตรต่อกรัม เนื่องจากที่อุณหภูมิสูงขึ้นไปทำให้อะลูมินาเกิดการเปลี่ยนแปลงโครงสร้าง การพังของโครงสร้าง สูญเสียหมู่ไฮดรอกซิล หรือตำแหน่งกรดบรอนสเตด [36]

จากงานวิจัยพบว่า แกมมาอะลูมินา ( $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) เป็นตัวรองรับที่นิยมใช้กันมากในปฏิกิริยาไฮโดรต็อกซิเจนชัน เนื่องจากมีเสถียรภาพทางความร้อน มีพื้นที่ผิวสูงจึงช่วยเพิ่มการกระจายตัวของโลหะกัมมันต์ มีสมบัติเชิงกลที่ดี แต่ตัวรองรับ  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  ไม่ทนต่อภาวะที่มีน้ำ  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  ทำปฏิกิริยากับน้ำเกิดเป็นโบห์ไมต์ ทำให้เกิดออกซิเดชันของโลหะกัมมันต์กลายเป็นโลหะออกไซด์และเกิดการสะสมตัวของคาร์บอนบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา (carbon deposition) เนื่องจากอะลูมินามีสภาพความเป็นกรดสูง ทำให้แอกทิวิตีของตัวเร่งปฏิกิริยาลดลง [37]

เซอร์โคเนีย ( $\text{ZrO}_2$ ) เป็นตัวรองรับอีกชนิดที่นิยมเอามาใช้ในกระบวนการไฮโดรทรีตติง เนื่องจากมีการสะสมตัวของคาร์บอนบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาน้อยกว่าแกมมาอะลูมินา ซึ่งเป็นผลดีต่อปฏิกิริยาไฮโดรต็อกซิเจนชัน [38] เซอร์โคเนียมีความเป็นกรดต่ำ เนื่องจากเซอร์โคเนียเป็นได้ทั้งกรดและเบส [39] แต่เนื่องจากเซอร์โคเนียมีพื้นที่ผิวกัมมันต์ต่อกรัมของตัวเร่งปฏิกิริยาที่น้อย จึงเป็นสาเหตุให้เซอร์โคเนียมีกัมมันต์ภาพสู้อะลูมินาไม่ได้ [40]

ซิลิกา ( $\text{SiO}_2$ ) เป็นตัวรองรับที่มีสมบัติเป็นกลาง เป็นสาเหตุให้เกิดคาร์บอนบนพื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยาน้อยกว่าอะลูมินา [38] แต่เนื่องจากซิลิกามีอันตรกิริยาที่ไม่แข็งแรงกับออกซิเจนเมื่อเทียบกับอะลูมินา โดยอะตอมของออกซิเจนในหมู่ไฮดรอกซิลจะมีอันตรกิริยากับพันธะไฮโดรเจนจากซิลิกาเท่านั้น [37]

ถ่านกัมมันต์ (Activated carbon, AC) เป็นตัวรองรับที่มีความเป็นกรดน้อยกว่าอะลูมินา ทำให้เกิดคาร์บอนบนพื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยาน้อยกว่า [41] ถ่านกัมมันต์มีพื้นที่ผิวทำให้เกิดการกระจายตัวของโลหะกัมมันต์ที่ดี แต่การเพิ่มปริมาณโลหะกัมมันต์บนถ่านกัมมันต์ ทำให้เกิดการเกาะติดกันของโลหะ (sintering) ด้วยสาเหตุจากโลหะกัมมันต์มีอันตรกิริยาที่ไม่แข็งแรงกับถ่านกัมมันต์ ทำให้โลหะกัมมันต์เกิดการรวมตัวกันมากกว่าจะกระจายตัวบนตัวรองรับ และทำให้เกิด micropore blocking [40]



การพอกพูนโลหะกัมมันต์บนตัวรองรับประกอบด้วย การฝังตัว การแลกเปลี่ยนไอออน การตกตะกอนและ การตกตะกอนร่วม ซึ่งเป็นวิธีที่ง่ายสามารถทำได้ในห้องปฏิบัติการและใช้เครื่องมือราคาไม่แพง ในที่นี้จะขอยกตัวอย่างวิธีการแบบฝังตัว

วิธีการแบบฝังตัวหรืออิมเพรกเนชัน (Impregnation method) เป็นวิธีที่ง่ายและสะดวกที่สุด นิยมใช้กันมากทั้งภาคอุตสาหกรรมและห้องปฏิบัติการในการกระจายวัฏภาคกัมมันต์ (Active phase) บนพื้นผิวของตัวรองรับ เนื่องจากไม่มีการกรองและการล้าง ซึ่งทำได้โดยการเติมตัวรองรับลงในสารละลายเกลือของโลหะ เกลือโลหะจะแพร่เข้าสู่ตัวรองรับ หลังจากนั้นทำให้เกลือโลหะร้อนเพื่อให้เกลือโลหะที่อยู่บนตัวรองรับสลายตัวให้ออกไซด์เกาะบนตัวรองรับ การฝังตัวแบบเปียก (Wet Impregnation) เป็นวิธีการที่ไม่สะดวกนัก เป็นวิธีเติมตัวรองรับลงในสารละลายเกลือโลหะที่มีปริมาณมากเกินไป ซึ่งจะทราบปริมาณเกลือที่เกาะอยู่บนตัวรองรับได้ก็ต่อเมื่อทราบเกลือโลหะก่อนและหลังเตรียม

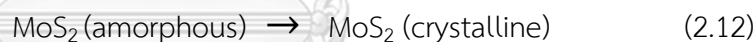
การฝังตัวแบบแห้ง (Dry Impregnation) เป็นวิธีการที่นิยมใช้ในอุตสาหกรรม เป็นวิธีที่ตัวรองรับจะถูกทำให้กระจายตัวและพ่นด้วยสารละลายที่ความเข้มข้นเหมาะสม วิธีการนี้จะใช้ปริมาตรของสารละลายที่มีปริมาณเท่ากับหรือน้อยกว่าเล็กน้อยเมื่อเทียบกับปริมาตรรูพรุนทั้งหมดของตัวรองรับ ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้จะถูกนำไปทำให้แห้งและนำไปเผาที่อุณหภูมิสูง ซึ่งปริมาณสูงสุดของการเกาะในแต่ละครั้งขึ้นอยู่กับความสามารถในการละลายของสาร วิธีการนี้เป็นการควบคุมปริมาณองค์ประกอบที่ว่องไวที่เกาะบนตัวรองรับได้อย่างถูกต้อง อัตราการอบแห้ง (drying rate) ส่งผลต่อการกระจายตัวของโลหะกัมมันต์ภายในรูพรุน อัตราการอบแห้งต่ำ การระเหยของน้ำหรือตัวทำละลายจะเกิดขึ้นอย่างช้า ๆ บนผิวหน้าของเหลวที่อยู่ภายในรูพรุน โลหะกัมมันต์จะพอกพูนอยู่ในส่วนลึกของรูพรุน อัตราการอบแห้งสูง ทำให้ของเหลวภายในรูพรุนเดือด ดันสารโลหะออกมาด้านนอก ทำให้เกิดการพอกพูนโลหะกัมมันต์ช่วงบริเวณปากรูพรุนตัวรองรับ [34]

## 2.9 ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบไม่มีตัวรองรับ (Unsupported catalyst)

ปัจจุบันมีการศึกษาตัวเร่งปฏิกิริยาเพื่อใช้ในปฏิกิริยาไฮโดรดีออกซิเจเนชันอย่างกว้างขวาง การใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{MoS}_2$  แบบไม่มีตัวรองรับนั้นค่อนข้างมีประสิทธิภาพดีกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาแบบมีตัวรองรับ เนื่องจากตัวเร่งปฏิกิริยาแบบไม่มีตัวรองรับมีตำแหน่งกัมมันต์ที่มากกว่า และสามารถปรับปรุงสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยาโดยการเติมตัวส่งเสริมเพื่อเพิ่มสมบัติในการใช้งานได้ตามต้องการ ในส่วนนี้จะกล่าวถึงการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาแบบไม่มีตัวรองรับ เมื่อพิจารณาตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{MoS}_2$

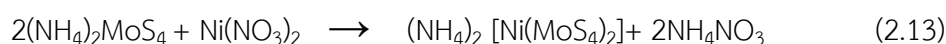
แบบไม่มีตัวรองรับนั้นมีการเตรียมที่แตกต่างกันหลายวิธี ซึ่งส่งผลต่อโครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยา ในที่นี้ขอกล่าวถึงการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{MoS}_2$  จากการสลายตัวของแอมโมเนียมเตตระไทโอโมลิบเดต (ATTM:  $(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4$ ) ซึ่งการสลายตัวด้วยความร้อน (Hydrothermal) เป็นวิธีการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีประสิทธิภาพ เป็นวิธีการทำให้เกิดผลึกในภาวะที่ใช้ความดันและอุณหภูมิสูงในตัวทำละลายที่เป็นน้ำ วิธีการสลายตัวด้วยความร้อนยังสามารถใช้ในการสังเคราะห์สารที่ละลายได้ยากในภาวะปกติ เช่น โลหะออกไซด์บางชนิด ซิลิเกตซัลไฟด์ ข้อดีของการสังเคราะห์ด้วยการสลายตัวด้วยความร้อน คือ สามารถสังเคราะห์สารที่ผลึกไม่มีเสถียรภาพที่จุดหลอมเหลว ผลึกของวัสดุที่มีความดันไอใกล้เคียงจุดหลอมเหลว สามารถควบคุมขนาดผลึกให้เล็กหรือใหญ่ได้โดยการปรับอัตราส่วนของสารเคมีที่เป็นส่วนประกอบ และได้ผลึกที่มีคุณภาพที่ดี [42]

การสลายตัวของแอมโมเนียมเตตระไทโอโมลิบเดต (ATTM:  $(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4$ ) ซึ่งเป็นการเตรียมด้วยการสลายตัวของไทโอซอล เป็นการเตรียมที่ไม่ยุ่งยาก ยิ่งไปกว่านั้นกัมมันต์และอะตอมของโลหะในไทโอซอลเกาะกันในลักษณะโคออดิเนชันแบบเตตระฮีดรอล [43] ซึ่งปฏิกิริยาเกิดขึ้นดังสมการต่อไปนี้ [44, 45]

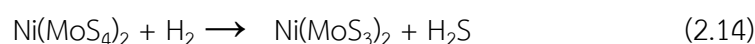


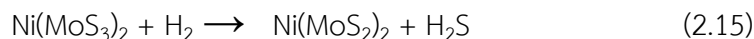
$\text{MoS}_3$  เกิดขึ้นและเปลี่ยนไปอยู่ในรูปโมลิบดินิมซัลไฟด์ซึ่งไม่เป็นระเบียบอย่างมาก (ความเป็นผลึกต่ำ) และมีการหลุดออกมาของซัลเฟอร์ (ไฮโดรเจนซัลไฟด์ ถ้ามีไฮโดรเจนเพียงพอ) และการเกิดการจัดเรียงตัวใหม่ของโมลิบดินิมซัลไฟด์ที่เป็นผลึกที่มีความเป็นระเบียบมากขึ้น

สำหรับการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยแอมโมเนียมเตตระไทโอโมลิบเดตทำปฏิกิริยากับตัวส่งเสริม (นิกเกิล) ภายใต้บรรยากาศแก๊สไฮโดรเจนเพื่อให้รวมตัวเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาซัลไฟด์ของ Bimetallic ดังสมการที่ (2.13)



จากนั้นมีการสร้างพันธะระหว่างไทโอไอออนและตัวส่งเสริมแคตไอออนในขั้นตอนนี้ โดยเติมแก๊สไฮโดรเจนตัวเร่งปฏิกิริยาซัลไฟด์ของ Bimetallic เกิดการรวมตัวดังสมการต่อไปนี้





อันตรกิริยาเคมีระหว่างตัวส่งเสริมและอะตอมโมลิบดีนัมแสดงถึงการกระจายตัวที่ดีของตัวส่งเสริมในโมลิบดีนัมซัลไฟด์ส่งผลให้เกิดตำแหน่งกัมมันต์ของ NiMo เป็นจำนวนมาก

## 2.10 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

### ก. งานวิจัยด้านการใช้น้ำมันจำลองในการทำปฏิกิริยา

Yoosuk และคณะ [33] ศึกษาไฮโดรไดออกซิเจนชั้นของกรดโอเลอิกและกรดปาล์มิติกด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา Ni-Mo และ Co-Mo ซัลไฟด์แบบไม่มีตัวรองรับ โดยทำปฏิกิริยาในเครื่องปฏิกรณ์ (Parr reactor) โดยศึกษาตัวแปรต่าง ๆ ได้แก่ อุณหภูมิ ความดัน อัตราส่วนโดยอะตอมของ Ni/(Ni+Mo) เป็นต้น พบว่าผลิตภัณฑ์ที่ได้เป็นนอร์มัลแอลเคน (ส่วนมากประกอบด้วย n-C<sub>15</sub> ถึง n-C<sub>18</sub>) และตัวเร่งปฏิกิริยา NiMoS<sub>2</sub> ที่อัตราส่วนอะตอม (Ni/(Ni+Mo)) เท่ากับ 0.2 เร่งปฏิกิริยาไฮโดรไดออกซิเจนชั้นได้ดีที่ความดันสูงและที่อุณหภูมิสูง กรณีของกรดโอเลอิกได้ร้อยละการเปลี่ยน (conversion) เท่ากับ 100 ร้อยละการเลือกเกิด (selectivity) ของ n-C<sub>18</sub> เท่ากับ 78.8 และให้ปริมาณร้อยละผลได้ (yield) n-C<sub>18</sub> เท่ากับ 70.3 ขณะที่กรณีของกรดปาล์มิติกได้ร้อยละการเปลี่ยน เท่ากับ 95.2 ร้อยละการเลือกเกิดของ n-C<sub>16</sub> เท่ากับ 78.5 และร้อยละผลได้ n-C<sub>16</sub> เท่ากับ 65.6

Hongloi และคณะ [10] ศึกษาไฮโดรจิเนชันของกรดปาล์มิติก โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Ni บนตัวรองรับที่ต่างกัน ได้แก่ ZrO<sub>2</sub>, H-ZSM-5 และ AC ที่เตรียมด้วยการฝังตัวแบบเปียกพอดี้ (incipient wetness impregnation) ในกระบวนการแบบ semi-batch จากการทดลองพบว่า Ni/AC มีตำแหน่งกรด (acid sites) สูงสุด, มีขนาดอนุภาคเล็กสุดและมีพื้นที่ผิวสูงสุด ขนาดคลัสเตอร์ของ Ni ลดลงดังนี้ Ni/H-ZSM-5 > Ni/ZrO<sub>2</sub> > Ni/AC และมีการกระจายตัวสูงทุกตัวรองรับ จากการศึกษาไฮโดรจิเนชันที่ความดันไฮโดรเจน 10 บาร์ อุณหภูมิ 260 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 6 ชม. พบว่า Ni/ZrO<sub>2</sub> และ Ni/H-ZSM-5 ให้ร้อยละการเปลี่ยนเท่ากับ 98.3 และ 86.2 ตามลำดับ และมีร้อยละการเลือกเกิดของ n-C<sub>15</sub> เป็น 75.5 และ 76.3 ตามลำดับ

Pongsiriyakul และคณะ [46] ศึกษากระบวนการผลิตดีเซลชีวภาพไฮโดรจิเนต (BHD) จากกรดไขมันปาล์ม (PFAD) โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Pd/C จากผลการทดลองพบว่าการใช้แก๊สสังเคราะห์ (70% H<sub>2</sub> + 30% CO) สามารถให้ร้อยละผลได้ต่ำกว่าร้อยละผลได้จากการใช้ไฮโดรเจนบริสุทธิ์เพียงเล็กน้อย และผลิตภัณฑ์ของเหลวที่ได้ประกอบด้วย n-C<sub>15</sub> และ n-C<sub>17</sub> เป็นหลัก โดยเกิดดีคาร์บอนิลเลชันเป็นวิถีปฏิกิริยาหลัก และได้ศึกษาความสามารถในการใช้ซ้ำของตัวเร่งปฏิกิริยา Pd/C ที่ผ่านและไม่ผ่านการฟื้นฟูสภาพ สำหรับการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ไม่ผ่านการฟื้นฟูสภาพ ร้อยละการเปลี่ยน

และร้อยละผลได้การใช้ครั้งที่ 2 ลดลงจากการใช้ครั้งแรก แสดงให้เห็นว่าสารอินทรีย์ที่เป็นสิ่งเจือปนเกาะติดบนตำแหน่งกัมมันต์ของตัวเร่งปฏิกิริยา ทำให้เกิดการอิมตัวหลังจากใช้รอบแรก สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านการฟื้นฟูสภาพ ตัวเร่งปฏิกิริยายังคงมีความว่องไวในการทำปฏิกิริยา และสามารถนำมาใช้ซ้ำได้อย่างน้อย 4 รอบ

Cao และคณะ [47] ได้ศึกษาการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาสองฟังก์ชัน Ni/H-ZSM-22 ในการเร่งไฮโดรดีออกซิจีเนชันของกรดปาล์มติก ตัวเร่งปฏิกิริยาเตรียมจากการหลอมเหลว (Melt infiltration) จุ่มซุบ (Incipient wetness impregnation) และเปียกซุบ (Wet impregnation) เมื่อเปรียบเทียบกับซีโอไลต์เริ่มต้น ตัวเร่งปฏิกิริยามีความเป็นผลึกลดลง รูพรุนมีขนาดเล็กซึ่งเกิดจากการอุดตัน และมีความพรุนลดลงหลังจากเติมนิกเกิล จากการศึกษพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมขึ้นโดยใช้วิธีการหลอมเหลวมีการกระจายตัวของนิกเกิลที่สูงกว่า ซึ่งส่งผลต่อการเปลี่ยนของกรดปาล์มติก และความเลือกสรรต่อการเกิดผลิตภัณฑ์ ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมด้วยวิธีนี้มีแนวโน้มเกิดปฏิกิริยาไฮโดรดีออกซิเจเนชันได้ดีกว่า และผลิตไอโซแอลเคนมากกว่า (อัตราส่วนโมลของไอโซแอลเคนต่ออนอร์มัลแอลเคนเท่ากับ 0.8) ตัวเร่งปฏิกิริยาสองฟังก์ชัน Ni/H-ZSM-22 ที่เตรียมขึ้นด้วย 3 วิธีนี้ ล้วนมีความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาที่ดีเยี่ยม สามารถเกิดการเปลี่ยนและการเลือกจำเพาะต่อแอลเคนเท่ากับ 100% แม้กระทั่งเมื่อทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิต่ำ (200 องศาเซลเซียส) และไม่พบการเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาในการทำปฏิกิริยาซ้ำ 5 รอบ ซึ่งแสดงให้เห็นว่าตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/H-ZSM-22 มีประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาที่ดีเยี่ยมและมีความเสถียรสูง เมื่อทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิสูง (240-260 องศาเซลเซียส) พบการเกิด ไอโซแอลเคนต่ออนอร์มัลแอลเคนมากขึ้น ในขณะที่การทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิต่ำ (200 – 220 องศาเซลเซียส) จะเอื้อต่อการเกิดปฏิกิริยาไฮโดรดีออกซิเจเนชัน ซึ่งทำให้อัตราส่วนของ  $C_{16}/C_{15}$  สูงขึ้น

Miao และคณะ [48] ได้ศึกษาปฏิกิริยาไฮโดรเทอร์มัล ดีออกซิจีเนชัน (Hydrothermal deoxygenation) ของกรดปาล์มติก เพื่อผลิตพาราฟินด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/ZrO<sub>2</sub> ที่สภาวะไม่มีความดันและความดันต่ำ (100 psi) โดยใช้แก๊สไฮโดรเจนภายนอก พบว่าการมีน้ำในปฏิกิริยาช่วยปรับปรุงการเปลี่ยนของกรดปาล์มติกและเพิ่มผลิตภัณฑ์พาราฟินเนื่องจากมีไฮโดรเจนอิซิทู (In situ-H<sub>2</sub>) เกิดขึ้น สำหรับระบบที่ไม่ใช้แก๊สไฮโดรเจนพบว่าร้อยละการเปลี่ยนของกรดปาล์มติกเมื่อมีน้ำในปฏิกิริยา คือ 64.2 ในขณะที่ร้อยละการเปลี่ยนของกรดปาล์มติกเมื่อไม่มีน้ำในปฏิกิริยา คือ 17.2 แสดงให้เห็นว่าการมีน้ำในปฏิกิริยาจะช่วยลดปฏิกิริยาข้างเคียง ได้แก่ ปฏิกิริยาคีโตนเซชัน (Ketonization) และ ปฏิกิริยาเอสเทอริฟิเคชัน (Esterification) ซึ่งสามารถสรุปได้ว่าปฏิกิริยาดีคาร์

บอนิเลชัน เป็นปฏิกิริยาหลักสำหรับการกำจัดออกซิเจนจากกรดปาล์มติดด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/ZrO<sub>2</sub> และเกิดพาราฟินสายสั้น (C<sub>8</sub>-C<sub>14</sub>) ผ่านปฏิกิริยาไฮโดรจีโนไลซิส (Hydrogenolysis)

### ข. งานวิจัยด้านการใช้น้ำมันจริงในการทำปฏิกิริยา

Itthibenchapong และคณะ [49] ศึกษาไฮโดรต็อกซิเจนชั้นของน้ำมันเมล็ดปาล์ม (palm kernel oil) โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Ni-MoS<sub>2</sub>/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> โดยใช้แก๊สไฮโดรเจนที่ความดัน 50 บาร์ อุณหภูมิ 330 องศาเซลเซียส LHSV = 1 ชม<sup>-1</sup> ใน trickle-bed reactor พบว่า ด้ร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์เท่ากับ 92 โดยได้ผลิตภัณฑ์จากปฏิกิริยาไฮโดรต็อกซิเจนชั้นเป็นหลัก ร้อยละผลได้ C<sub>10</sub> ถึง C<sub>12</sub> เท่ากับ 60 และให้ร้อยละการเลือกเกิดของ C<sub>10</sub> ถึง C<sub>12</sub> เท่ากับ 58 ซึ่งสามารถใช้เป็นเชื้อเพลิงไฮโดรคาร์บอนสำหรับเครื่องบินไอพ่น และพบว่าโครงสร้างของ MoS<sub>2</sub> มีลักษณะซ้อนกันเล็กน้อย และ Ni มีการแทนที่ในโครงสร้างของ MoS<sub>2</sub> และมีอันตรกิริยาต่อตัวรองรับ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ด้วยเทคนิค Ni K-edge XANES และ EXAFS

Liu และคณะ [50] ศึกษาการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/SAPO-11 ในปฏิกิริยาไฮโดรต็อกซิเจนชั้นของน้ำมันปาล์ม ตัวรองรับ SAPO-11 มีสภาพกรดที่อ่อนจนถึงปานกลางและเป็นวัสดุที่มีรูพรุนขนาดกลาง ส่วนนิกเกิลสามารถลดแรงกดดันของนอร์มัลแอลเคนได้ การเตรียม SAPO-11 ใช้วิธีไฮโดรเทอร์มัลและเติมโลหะนิกเกิลในสัดส่วนต่าง ๆ ร้อยละผลได้นอร์มัลแอลเคน เท่ากับ 70 และมีอัตราส่วนโดยโมลของไอโซเมอไรเซชันมากกว่า 80 เมื่อนำตัวเร่งปฏิกิริยามาใช้อย่างต่อเนื่อง พบว่ามีเสถียรภาพที่ดี สามารถใช้ทำปฏิกิริยาได้หลายชั่วโมง

Wang และคณะ [51] พัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยา Ni-Mo-W/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZSM-5 สำหรับไฮโดรจีเนชันของน้ำมันปาล์ม ตัวเร่งปฏิกิริยาเตรียมโดยวิธีการอัดรีด (extrusion) พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา Ni-Mo-W (ร้อยละโดยมวลเท่ากับ 5:5:15 ตามลำดับ)/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZSM-5 (ร้อยละโดยมวลเท่ากับ 85:15 ตามลำดับ) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่เหมาะสม สำหรับร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์ไฮโดรคาร์บอนที่ได้คือ นอร์มัลแอลเคนที่ช่วง n-C<sub>15</sub> ถึง n-C<sub>18</sub> โดยเป็นโซ่ตรงและไอโซแอลเคนที่ปริมาณ 82.9 และ 13 ตามลำดับ

Gong และคณะ [52] ศึกษาไฮโดรต็อกซิเจนชั้นและไอโซเมอไรเซชันของน้ำมันสบู่ดำ ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมพาราเดียม และนิกเกิลโมลิบดีนัมฟอสฟอรัสบนตัวรองรับอะลูมินาที่อุณหภูมิ 330-390 องศาเซลเซียส ความดัน 30 บาร์ ความเร็วเชิงสเปซ (LHSV) ของของเหลว เท่ากับ 2 ต่อชั่วโมง อัตราส่วนก๊าซไฮโดรเจนต่อน้ำมัน 600:1 ลูกบาศก์เมตร จากผลการทดลองพบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลโมลิบดีนัมฟอสฟอรัสเร่งไฮโดรต็อกซิเจนชั้นและไอโซเมอไรเซชันได้ดีกว่าตัวเร่ง

ปฏิกิริยาแพลทินัมพาราเดียม เนื่องจากมีปริมาณสารประกอบแอลเคนรวมและสัดส่วนของสารประกอบไอโซแอลเคนต่อสารประกอบนอร์มัลแอลเคนสูงกว่า และการเพิ่มปริมาณฟอสฟอรัสยิ่งทำให้ทั้งสองปฏิกิริยาเกิดได้ดี

Krar และคณะ [53] ศึกษาไฮโดรดีออกซิจีเนชันและไอโซเมอไรเซชันของน้ำมันดอกทานตะวันใช้ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลโมลิบดีนัมและโคบอลต์โมลิบดีนัมบนตัวรองรับอะลูมินา จากการทดลองในสภาวะการทดลองเดียวกันพบว่า อุณหภูมิส่งผลต่อไฮโดรดีออกซิจีเนชันและไอโซเมอไรเซชัน เมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นไฮโดรดีออกซิจีเนชันและไอโซเมอไรเซชันเกิดได้ดีขึ้น ไฮโดรดีออกซิจีเนชันเกิดได้ดีที่อุณหภูมิ 330-350 องศาเซลเซียส และไอโซเมอไรเซชันเกิดได้ดีที่อุณหภูมิ 350-380 องศาเซลเซียส เมื่อความดันสูงไฮโดรดีออกซิจีเนชันเกิดได้ดี แต่ไอโซเมอไรเซชันเกิดลดลง ความเร็วเชิงสเปซของของเหลวมีค่าต่ำทั้งไฮโดรดีออกซิจีเนชันและไอโซเมอไรเซชันเกิดได้ดี ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลโมลิบดีนัมสามารถเร่งปฏิกิริยาไฮโดรดีออกซิจีเนชันได้ดี เนื่องจากผลิตภัณฑ์มีสารประกอบแอลเคนรวมที่สูงกว่า แต่ตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์โมลิบดีนัมเร่งปฏิกิริยาไอโซเมอไรเซชันได้ดีกว่าเพราะมีอัตราส่วนของสารประกอบไอโซแอลเคนต่อสารประกอบนอร์มัลแอลเคนที่สูงกว่า

Toba และคณะ [54] ศึกษาไฮโดรดีออกซิจีเนชันของน้ำมันพืชใช้แล้ว (Waste vegetable oil) ด้วยตัวเร่งตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$  และ  $\text{NiW}/\text{Al}_2\text{O}_3$  ในรูปซัลไฟด์ พบว่าน้ำมันพืชใช้แล้วถูกเปลี่ยนเป็นไฮโดรคาร์บอนอย่างสมบูรณ์ที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียสขึ้นไป ซึ่งส่วนประกอบหลักในผลิตภัณฑ์คือ นอร์มัลพาราฟิน (n-paraffin) และในผลิตภัณฑ์มีปริมาณไอโซพาราฟิน (isoparaffin) เพิ่มมากขึ้น เมื่อเพิ่มอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา เนื่องจากเมื่ออุณหภูมิสูงทำให้เกิดไอโซเมอไรเซชันได้ดี โดยพบว่าที่อุณหภูมิ 350 องศาเซลเซียสเป็นอุณหภูมิที่เกิดไฮโดรดีออกซิจีเนชันได้ดี และไม่พบสารประกอบไฮโดรคาร์บอนจำพวกโอเลฟินส์เมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$  และ  $\text{NiW}/\text{Al}_2\text{O}_3$  แต่พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$  มีความว่องไวในการทำปฏิกิริยาไฮโดรจีเนชันน้อยกว่า แสดงว่าตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$  และ  $\text{NiW}/\text{Al}_2\text{O}_3$  เหมาะสำหรับการใช้ในปฏิกิริยาไฮโดรดีออกซิจีเนชัน

Veriansyah และคณะ [9] ศึกษาไฮโดรดีออกซิจีเนชันของน้ำมันถั่วเหลืองโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาและตัวรองรับชนิดต่าง ๆ พบว่าค่าการเปลี่ยน (Conversion) ของสารตั้งต้นเมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแต่ละชนิดเรียงลำดับจากมากไปน้อย คือ sulfide  $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$  (92.9%) > 4.29 wt%  $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$  (91.9%) > sulfide  $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$  (78.9%) > 57.6 wt%  $\text{Ni}/\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$  (60.8%) > 4.95 wt%  $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$  (50.8%) > 3.06 wt%  $\text{Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3$  (39.7%) ที่อัตราส่วนของตัวเร่งปฏิกิริยาต่อน้ำมันเท่ากับ 0.044 โดยน้ำหนัก นอกจากนี้ยังพบว่าเมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Ni หรือ Pd ผลิตภัณฑ์ที่

เกิดขึ้นส่วนใหญ่ คือ n-C<sub>17</sub> และ n-C<sub>15</sub> เมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> และ CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> พบว่าปริมาณกรดไขมันอิสระมีค่าน้อยกว่า 0.6 % แสดงให้เห็นว่าตัวเร่งปฏิกิริยาทั้ง 2 ชนิดมีความว่องไวสูงสำหรับการทำปฏิกิริยาไฮโดรดีออกซิจีเนชัน

Hancsók และคณะ [55] ศึกษาไฮโดรดีออกซิจีเนชันของน้ำมันดอกทานตะวันโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> และ NiW/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ในรูปรีดิวซ์ พบว่าค่าการเปลี่ยนของไตรกลีเซอไรด์เพิ่มขึ้นเมื่ออุณหภูมิและความดันแก๊สไฮโดรเจนเพิ่มขึ้นและความเร็วเชิงสเปซของเหลวลดลง สำหรับผลของตัวเร่งปฏิกิริยาพบว่าค่าการเปลี่ยนของสารตั้งต้นเมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแต่ละตัวเรียงลำดับจากมากไปน้อย คือ CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> > NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> > NiW/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> และพบว่าที่อุณหภูมิ 360 - 380 องศาเซลเซียส ความดันแก๊สไฮโดรเจน 60 - 80 บาร์ ความเร็วเชิงสเปซของเหลว 1.0 - 1.2 ต่อชั่วโมง และอัตราส่วนแก๊สไฮโดรเจนต่อน้ำมัน 450 ลูกบาศก์เมตรต่อลูกบาศก์เมตรคือสภาวะที่ดีที่สุด



ตารางที่ 2.5 สรุปงานวิจัยผลของตัวเร่งปฏิกิริยาและภาวะการทดลอง

Ref	Reactant	Reactor type	Optimum Conditions	Catalysts	Products
[8]	Refined palm oil (PA 37.4%, OA 45.8%)	Fixed-bed reactor	T = 330 °C, P = 50 bar LHSV = 1 h <sup>-1</sup>	NiMoS <sub>2</sub> /γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	- Product yield = 90% - n-alkane content >95.5% - Conversion = 100%
[33]	- Palmitic acid - Oleic acid	Batch reactor	<b>For Palmitic acid</b> T = 320 °C, P = 70 bar <b>For Oleic acid</b> T = 280 °C, P = 60 bar	- MoS <sub>2</sub> - NiMoS <sub>2</sub> - CoMoS <sub>2</sub>	- NiMoS <sub>2</sub> <b>For Palmitic acid HDO</b> - n-C16 yield = 65.6% <b>For Oleic acid HDO</b> - n-C18 yield = 70.3%
[49]	Palm kernel oil	Trickle-bed reactor	T = 330 °C, P = 50 bar LHSV = 1 h <sup>-1</sup>	NiMoS <sub>2</sub> /γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	- Main product = C <sub>10</sub> -C <sub>12</sub> - Product yield = 92% - Selectivity C <sub>10</sub> -C <sub>12</sub> = 58%
[50]	Commercial Palm oil	Fixed bed reactor	T = 360 °C, P = 40 bar LHSV = 1.0 h <sup>-1</sup>	Ni/SAPO-11	- liquid alkane yield = 70% - Isomerization selectivity > 80%
[48]	Palm fatty acid distillate (PFAD)	Batch reactor	T = 375 - 400 °C P = 40 bar Time = 3 h	Pd/C	- Main products = n-C15, n-C17 - Diesel yield = 57.8%
[10]	Palmitic acid	Semi-batch	T = 260 °C P = 10 bar Time = 3 h	- Ni/ZrO <sub>2</sub> - Ni/H-ZSM-5	- Main products = n-C <sub>15</sub> - Conversion = 98.3% (Ni/ZrO <sub>2</sub> ), 86.2% (Ni/H-ZSM-5)



ตารางที่ 2.6 สรุปงานวิจัยวิธีการนำตัวเร่งปฏิกิริยากลับมาใช้ซ้ำ

Ref	Reactant	Catalysts	Regeneration	Cycle	% Regeneration
[48]	Palm fatty acid distillate (PFAD)	Pd/C	<b>Method 1 without</b> - wash with acetone 5 times - dry at 100 °C, 24 h. <b>Method 2</b> - burning with inert atmosphere at 150 °C, 1.5 h - reactivation under H <sub>2</sub> at 200 °C for 2 h	4	- Main products = n-C <sub>15</sub> , n-C <sub>17</sub> Method 1 - Cycle 1 = 45% - Cycle 2 = 38% - Cycle 3 = 41% - Cycle 4 = 39% Method 2 - Cycle 1 = 51% - Cycle 2 = 48% - Cycle 3 = 49% - Cycle 4 = 49%
[56]	Oleic acid (OA)	Mo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	- burning with air - reduction	2	- Cycle 1 = 92% - Cycle 2 = 70%
[57]	Guaiacol	MoS <sub>2</sub> /C	- wash with ethanol - dry at 50 °C overnight - adding a fresh catalyst	4	- Main products = phenol - 56% after cycle 1 to 39% after cycle 4
[19]	Palm oil	0.2-NiMoS <sub>2</sub>	- wash with toluene	4	- Main products = n-C <sub>15</sub> -n-C <sub>18</sub> - Cycle 1 = 75.5% - Cycle 2 = 57.3% - Cycle 3 = 53.9% - Cycle 4 = 50.8%

### บทที่ 3

#### วิธีดำเนินงานวิจัย

การทดลองนี้เป็นการศึกษาไฮโดรไดออกซิเจนชั้นของน้ำมันปาล์มด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาซัลไฟด์ของ Ni-Mo แบบไม่มีตัวรองรับ และแบบมีตัวรองรับ เพื่อหาเวลาในการทำปฏิกิริยา และความเข้มข้นของสารตั้งต้น ที่เหมาะสมสำหรับปฏิกิริยาไฮโดรไดออกซิเจนชั้น โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลโมลิบดีนัมซัลไฟด์ แบบไม่มีตัวรองรับที่อัตราส่วนโดยอะตอมของ Ni/(Mo+Ni) เท่ากับ 0.2 (0.2-NiMoS<sub>2</sub>) พร้อมทั้งเปรียบเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลโมลิบดีนัมซัลไฟด์บนตัวรองรับแกมมาอะลูมินา (NiMoS<sub>2</sub>/  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) ที่เตรียมแตกต่างกัน 3 วิธีคือ จากการสลายตัวด้วยความร้อนของแอมโมเนียมเตตระไทโอโมลิบเดต (ATTM), อิมเพรกเนชันแบบลำดับขั้น (Sequential impregnation) และ แบบการผสมเชิงกายภาพ Physical Mixing ผลผลิตของเหลวจากไฮโดรไดออกซิเจนชั้นของน้ำมันปาล์มนำมาวิเคราะห์หาปริมาณนอร์มัลแอลเคน C<sub>14</sub>, C<sub>15</sub>, C<sub>16</sub>, C<sub>17</sub> และ C<sub>18</sub> ส่วนตัวเร่งปฏิกิริยาถูกตรวจสอบสมบัติต่าง ๆ

#### 3.1 สารเคมีที่ใช้ในงานวิจัย

1. แก๊สไฮโดรเจน 99.99% จาก บริษัทแพร็กซ์แอร์ประเทศไทย จำกัด
2. น้ำปราศจากไอออน
3. เตคะไฮโดรเนฟทาลีน 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
10. เอทานอล จาก บริษัท Merck
11. โทลูอีน จาก บริษัท Merck
12. แกมมาอะลูมินา ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 0.063-0.200 มม. จาก บริษัท Merck

### 3.2 อุปกรณ์และเครื่องมือวิเคราะห์

1. เครื่องปฏิกรณ์ (Reactor) Model 4848 ผลิตโดย Parr Instrument Company (รูปที่ 3.1) ปริมาตร 250 มิลลิลิตร ทำจากเหล็กกล้าเหนียวไร้สนิม SUS 316 อุปกรณ์ประกอบด้วย เทอร์โมคัปเปิลพร้อมชุดควบคุมอุณหภูมิ (Temperature Controller) มาตรฐานวัดความดันและ Pressure Transducer อุปกรณ์การกวนประกอบด้วยใบกวนพร้อมชุดกำหนดและวัดความเร็วรอบของใบกวน 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. เครื่องแก๊สโครมาโทกราฟีแบบแมสสเปกโทรสโกปี (Gas Chromatography-Spectroscopy) รุ่น QP2010MS ยี่ห้อ Shimadzu
6. เครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี (Gas Chromatography: GC) รุ่น GC2010 ยี่ห้อ Shimadzu
7. เครื่องเอกซเรย์ดิฟแฟรคโทมิเตอร์ (X-ray diffractometer: XRD) รุ่น D8 Discover ยี่ห้อ Bruker
8. เครื่องวัดพื้นที่ผิวและขนาดรูพรุนโดยวิธีบีอีที ( $N_2$  adsorption desorption Measurement: BET) เครื่อง Micromeritics รุ่น ASAP 2020

9. กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (Transmission electron microscope: TEM) รุ่น JEM2100Plus ยี่ห้อ JEOL
10. เครื่องวิเคราะห์ค่าการดูดซับทางเคมี (Chemisorption analyzer) รุ่น BASIC ยี่ห้อ BELCAT (Temperature programmed desorption of  $\text{NH}_3$ :  $\text{NH}_3$ -TPD)
11. เครื่องวิเคราะห์ค่าการดูดซับทางเคมี (Chemisorption analyzer) รุ่น METAL-3 ยี่ห้อ BELCAT (NO Pulse Chemisorption)

### 3.3 ขั้นตอนดำเนินการทดลอง

#### 3.3.1 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา

##### ก. การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาแบบไม่มีตัวรองรับ

การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลโมลิบดีนัมซัลไฟด์แบบไม่มีตัวรองรับที่อัตราส่วนโดยอะตอมของ Ni/Mo+Ni ที่ 0.2 ( $0.2\text{-NiMoS}_2$ ) ซึ่งเตรียมจากการสลายตัวด้วยความร้อนของแอมโมเนียมเตตระไทโอโมลิบเดต (ATTM)

1. ชั่งแอมโมเนียมเตตระไทโอโมลิบเดต 0.3 กรัม และนิกเกิลไนเตรต 0.0838 กรัมละลายในน้ำปราศจากไอออน 50 กรัม ใส่ในเครื่องปฏิกรณ์และเติมเดคะไฮโดรแนฟทาลิน 5 กรัม เพื่อช่วยในการกระจายตัวของแอมโมเนียมเตตระไทโอโมลิบเดต และนิกเกิลไนเตรต
2. ประกอบเครื่องปฏิกรณ์พร้อมกับทดสอบรอยรั่วและอัดความดันแก๊สไฮโดรเจนเริ่มต้น 28 บาร์ ในเครื่องปฏิกรณ์ จากนั้นตั้งค่าอุณหภูมิ 350 องศาเซลเซียส โดยตั้งค่าความเร็วรอบของใบกวน 150 รอบต่อนาที เวลาของปฏิกิริยา 60 นาที โดยเริ่มจับเวลาตั้งแต่อุณหภูมิถึงค่าอุณหภูมิที่กำหนด
3. เมื่อครบเวลาในการทำปฏิกิริยา ลดอุณหภูมิของเครื่องปฏิกรณ์จนต่ำกว่า 100 องศาเซลเซียส จากนั้นยกเครื่องปฏิกรณ์ออกจากอุปกรณ์ให้ความร้อนแล้วนำมาแช่น้ำที่ใส่น้ำแข็งจนอุณหภูมิลดถึงอุณหภูมิต่ำ
4. ปลดปล่อยแก๊สภายในเครื่องปฏิกรณ์ในตู้ดูดควัน
5. กรองแยกตัวเร่งปฏิกิริยาออกจากสารละลายด้วยการกรองแบบสุญญากาศ ได้ตัวเร่งปฏิกิริยา  $0.2\text{-NiMoS}_2$  ประมาณ 2.5 กรัม
6. จัดเก็บตัวเร่งปฏิกิริยาในสารละลายเดคะไฮโดรแนฟทาลินเพื่อป้องกันการเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา

ข. การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลโมลิบดีนัมซัลไฟด์บนตัวรองรับแกมมาอะลูมินา จากการสลายตัวด้วยความร้อนของแอมโมเนียมเตตระไทโอโมลิบเดต (ATTM) ที่อัตราส่วนโดยอะตอมของ Ni/Mo+Ni ที่ 0.2 ( $\text{H-0.2 NiMoS}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ )

1. ชั่งแอมโมเนียมเตตระไทโอโมลิบเดต 0.3 กรัม และนิกเกิลไนเตรต 0.0838 กรัมละลายในน้ำปราศจากไอออน 50 กรัม ใส่ในบีกเกอร์และเติมสารละลายเดคะไฮโดรแนฟทาไลน์ 5 กรัม (ได้ตัวเร่งปฏิกิริยา  $0.2\text{-NiMoS}_2$  ประมาณ 2.5 กรัม) กวนที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 30 นาที จากนั้นเติมแกมมาอะลูมินา 0.2769 กรัม ( $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  เท่ากับร้อยละ 10 โดยน้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยา)\* กวนต่ออีก 5 นาที จากนั้นนำสารละลายใส่ในเครื่องปฏิกรณ์
2. ประกอบเครื่องปฏิกรณ์พร้อมกับทดสอบรอยรั่วและอัดความดันแก๊สไฮโดรเจนเริ่มต้น 28 บาร์ ในเครื่องปฏิกรณ์ จากนั้นตั้งค่าอุณหภูมิ 350 องศาเซลเซียส โดยตั้งค่าความเร็วรอบของใบกวน 150 รอบต่อนาที เวลาของปฏิกิริยา 60 นาที โดยเริ่มจับเวลาตั้งแต่อุณหภูมิถึงค่าอุณหภูมิที่กำหนด
3. เมื่อครบเวลาในการทำปฏิกิริยา ลดอุณหภูมิของเครื่องปฏิกรณ์จนต่ำกว่า 100 องศาเซลเซียสจากนั้นยกเครื่องปฏิกรณ์ออกจากอุปกรณ์ให้ความร้อนแล้วนำมาแช่น้ำที่ใส่น้ำแข็งจนอุณหภูมิลดถึงอุณหภูมิต่ำ
4. ปลดปล่อยแก๊สภายในเครื่องปฏิกรณ์ในตู้ดูดควัน
5. กรองแยกตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{H-NiMoS}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  ที่  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  ร้อยละ 10 โดยน้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยา ( $\text{H-NiMoS}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-0.1}$ ) ออกจากสารละลายด้วยการกรองแบบสุญญากาศ
6. จัดเก็บตัวเร่งปฏิกิริยาในสารละลายเดคะไฮโดรแนฟทาไลน์เพื่อป้องกันการเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา
7. สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{H-NiMoS}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-0.2}$ ,  $\text{H-NiMoS}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-0.3}$  และ  $\text{H-NiMoS}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-0.4}$  จากการสลายตัวด้วยความร้อนของแอมโมเนียมเตตระไทโอโมลิบเดต ที่  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  เท่ากับ ร้อยละ 20, 30 และ 40 โดยน้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยาตามลำดับ ดำเนินการตามขั้นตอนที่กล่าวมาข้างต้น โดยใช้แกมมาอะลูมินา 0.625, 1.0708, 1.6667 กรัมตามลำดับ\*

\*หมายเหตุ ภาคผนวก ข.

ค. การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลโมลิบดีนัมซัลไฟด์บนตัวรองรับแกมมาอะลูมินา (I-0.2 NiMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) จากอิมเพรกเนชันแบบลำดับขั้น (Sequential impregnation) ที่อัตราส่วนโดยอะตอมของ Ni/Mo+Ni ที่ 0.2

1. เตรียมสารละลายแอมโมเนียมเตตระไทโอโมลิบเดต และนิกเกิลไนเตรต ที่ความเข้มข้น 16.6% โดยน้ำหนัก และ 2.5% โดยน้ำหนักตามลำดับในน้ำปราศจากไอออน โดยเริ่มจากการชั่งแอมโมเนียมเตตระไทโอโมลิบเดต 0.8998 กรัม ละลายในน้ำปราศจากไอออน
2. หยดสารละลายแอมโมเนียมเตตระไทโอโมลิบเดตที่เตรียมไว้บนแกมมาอะลูมินา 2 กรัม  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> เท่ากับ ร้อยละ 80 โดยน้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยา
3. นำไปอบไล่ความชื้นออกที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 12 ชั่วโมง
4. จากนั้นนำไปเผาที่อุณหภูมิ 250 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 3 ชั่วโมง โดยใช้อัตราการให้ความร้อน 10 องศาเซลเซียสต่อนาที รออุณหภูมิลดลงมาที่อุณหภูมิห้อง
5. จากนั้นเตรียมสารละลายนิกเกิลไนเตรต 0.2506 กรัม ละลายในน้ำปราศจากไอออน หยดสารละลายนิกเกิลไนเตรตที่เตรียมไว้บนตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้
6. นำไปอบไล่ความชื้นออกที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 12 ชั่วโมง
7. จากนั้นนำไปเผาที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 3 ชั่วโมง โดยใช้อัตราการให้ความร้อน 10 องศาเซลเซียสต่อนาที รออุณหภูมิลดลงมาที่อุณหภูมิห้อง
8. นำตัวเร่งปฏิกิริยา I-NiMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-0.8 เก็บไว้ในตู้ดูดความชื้น สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยา I-NiMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-0.7, I-NiMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-0.6 และ I-NiMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-0.3 ที่  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> เท่ากับ ร้อยละ 70, 60 และ 30 โดยน้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยา ตามลำดับ\* โดยมีความเข้มข้นของสารละลายแอมโมเนียมเตตระไทโอโมลิบเดต 22.1, 33.2 และ 60.8 ร้อยละโดยน้ำหนัก และสารละลายนิกเกิลไนเตรตที่ความเข้มข้น 3.4, 5.0 และ 9.3 ร้อยละโดยน้ำหนักตามลำดับ จากนั้นดำเนินการตามขั้นตอนที่กล่าวมาข้างต้น

\*หมายเหตุ ภาคผนวก ข.

ง. การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลโมลิบดีนัมซัลไฟด์บนตัวรองรับแกมมาอะลูมินา (P-0.2 NiMoS<sub>2</sub>/  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) จากการผสมเชิงกายภาพ (Physical Mixing) ที่อัตราส่วนโดยอะตอมของ Ni/Mo+Ni ที่ 0.2

1. นำแกมมาอะลูมินา 0.0176 กรัม ละลายในน้ำปราศจากไอออน 10 กรัม เพื่อเพิ่มการกระจายตัว กวนด้วย magnetic bar
2. จากนั้นนำตัวเร่งปฏิกิริยา 0.2-NiMoS<sub>2</sub> แบบไม่มีตัวรองรับ 0.1589 กรัม ละลายในน้ำปราศจากไอออน 5 กรัม เติมน้ำสารละลายเดคะไฮโดรเนฟทาไลน์ 5 กรัม กวนด้วย magnetic bar
3. ค่อย ๆ หยดตัวเร่งปฏิกิริยา 0.2-NiMoS<sub>2</sub> แบบไม่มีตัวรองรับที่เตรียมไว้ลงในอะลูมินาที่เตรียมไว้ในข้อที่ 1 จนหมด
4. จากนั้นใช้น้ำปราศจากไอออน ชะตัวเร่งปฏิกิริยา 0.2-NiMoS<sub>2</sub> แบบไม่มีตัวรองรับให้หมดปิกเกอร์ กวนต่อด้วย magnetic bar 5-10 นาที
5. กรองแยกตัวเร่งปฏิกิริยา P-NiMoS<sub>2</sub>/  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ที่  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> เท่ากับ ร้อยละ 10 โดยน้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยา ออกจากสารละลายด้วยการกรองแบบสุญญากาศ
6. จัดเก็บตัวเร่งปฏิกิริยา P-NiMoS<sub>2</sub>/  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-0.1 ในสารละลายเดคะไฮโดรเนฟทาไลน์ เพื่อป้องกันการเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา
7. สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยา P-NiMoS<sub>2</sub>/  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-0.2 ที่  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> เท่ากับ ร้อยละ 20 โดยน้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยา เริ่มจากการชั่งแกมมาอะลูมินา 0.0353 กรัม และตัวเร่งปฏิกิริยา 0.2-NiMoS<sub>2</sub> แบบไม่มีตัวรองรับ 0.1411 กรัม จากนั้นดำเนินการตามขั้นตอนที่กล่าวมาข้างต้น

### 3.3.2 การทดลองไฮโดรดีออกซิจีเนชัน

1. ชั่งน้ำมันปาล์ม 2 กรัม ละลายในนอร์มัลเดกเคน 18 กรัม (ความเข้มข้นของสารตั้งต้น ร้อยละ 10 โดยน้ำหนักของสารละลาย) และชั่งตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้ที่อัตราส่วนของตัวเร่งปฏิกิริยาต่อน้ำมันปาล์มที่ 0.1 (w/w) สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยา 0.2 NiMoS<sub>2</sub> แบบไม่มีตัวรองรับ คือชั่งตัวเร่งปฏิกิริยา 0.2222 กรัม (คำนวณดังภาคผนวก ข.) และ

- อัตราส่วนของตัวเร่งปฏิกิริยาต่อน้ำมันปาล์มที่ 0.15 (w/w) สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยา 0.2-NiMoS<sub>2</sub>/  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ทั้งสามชนิด คือซังตัวเร่งปฏิกิริยา 0.3529 กรัมใส่ในเครื่องปฏิกรณ์
2. ประกอบเครื่องปฏิกรณ์พร้อมกับทดสอบรอยรั่วและอัดความดันแก๊สไฮโดรเจนเริ่มต้น 40 บาร์ ในเครื่องปฏิกรณ์ จากนั้นตั้งค่าอุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส โดยตั้งค่าความเร็วรอบของใบกวนที่ 150 รอบต่อนาที ใช้เวลาในการทำปฏิกิริยาเป็นเวลา 3 ชั่วโมง โดยเริ่มจับเวลาตั้งแต่อุณหภูมิถึงค่าที่กำหนด
  3. เมื่อครบเวลาในการทำปฏิกิริยา ลดอุณหภูมิของเครื่องปฏิกรณ์จนต่ำกว่า 100 องศาเซลเซียสจากนั้นยกเครื่องปฏิกรณ์ออกจากอุปกรณ์ให้ความร้อนแล้วนำมาแช่น้ำที่ใส่น้ำแข็งจนอุณหภูมิลดถึงอุณหภูมิต้อง
  4. ปลดปล่อยแก๊สภายในเครื่องปฏิกรณ์ในตู้ดูดควัน
  5. นำผลิตภัณฑ์ของเหลวที่ได้ไปปั่นเหวี่ยง (Centrifuge) ตัวเร่งปฏิกิริยาออกจากสารละลายพร้อมทั้งเก็บผลิตภัณฑ์ของเหลวดังกล่าวไปวิเคราะห์หาองค์ประกอบต่อไป

ในการศึกษาปฏิกิริยาไฮโดรดีออกซิเจเนชันของน้ำมันปาล์มด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาแบบไม่มีตัวรองรับ (0.2-NiMoS<sub>2</sub>) ได้แบ่งการศึกษาผลของตัวแปรต่าง ๆ ดังนี้

#### ก. ผลของเวลาในการทำปฏิกิริยา

ทำการทดลองที่ภาวะอุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส ความดันไฮโดรเจนเริ่มต้น 40 บาร์ ความเข้มข้นของสารตั้งต้นร้อยละ 10-30 โดยน้ำหนักของสารละลาย (น้ำมันปาล์มในนอร์มัลเดกเคน) อัตราส่วนของตัวเร่งปฏิกิริยาต่อน้ำมันปาล์มที่ 0.1 (w/w) เวลา 1-3 ชั่วโมง

#### ข. ผลของความเข้มข้นของสารตั้งต้น

ทำการทดลองที่ภาวะอุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส ความดันไฮโดรเจนเริ่มต้น 40 บาร์ ความเข้มข้นของสารตั้งต้นร้อยละ 10-30 โดยน้ำหนักของสารละลาย (น้ำมันปาล์มในนอร์มัลเดกเคน) อัตราส่วนของตัวเร่งปฏิกิริยาต่อน้ำมันปาล์มที่ 0.1 (w/w) เวลา 1-3 ชั่วโมง

สำหรับการศึกษาปฏิกิริยาไฮโดรดีออกซิเจเนชันของน้ำมันปาล์มด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาแบบมีตัวรองรับแกมมาอะลูมินา H-NiMoS<sub>2</sub>/  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, P-NiMoS<sub>2</sub>/  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> และ I-NiMo/  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ได้แบ่งการศึกษาผลของตัวแปรดังนี้



### ก. ผลของความเข้มข้นของสารตั้งต้น

ทำการทดลองที่ภาวะอุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส แต่ปรับเพิ่มความดันไฮโดรเจนเริ่มต้น เป็น 50 บาร์ เนื่องจากตัวเร่งปฏิกิริยาแบบมีตัวรองรับแอมมาอะลูมินามีประสิทธิภาพเทียบ กับตัวเร่งปฏิกิริยาแบบไม่มีตัวรองรับไม่ได้ จึงได้ทำการเพิ่มความดันไฮโดรเจนเพื่อเพิ่มร้อยละ ผลได้ของผลิตภัณฑ์ ความเข้มข้นของสารตั้งต้นร้อยละ 5-10 โดยน้ำหนักของสารละลาย (น้ำมันปาล์มในนอร์มัลเดกเคน) อัตราส่วนของตัวเร่งปฏิกิริยาต่อน้ำมันปาล์มที่ 0.15 (w/w) เวลา 3 ชั่วโมง

### 3.3.3 การทดลองการใช้ซ้ำของตัวเร่งปฏิกิริยา

สำหรับการศึกษาการใช้ซ้ำของตัวเร่งปฏิกิริยาแบบไม่มีตัวรองรับ ( $0.2\text{-NiMoS}_2$ ) ทำการทดลองที่ภาวะอุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส ความดันไฮโดรเจนเริ่มต้น 50 บาร์ เวลา 3 ชั่วโมง ความเข้มข้นของสารตั้งต้นร้อยละ 10 โดยน้ำหนักของสารละลาย (น้ำมันปาล์มในนอร์มัลเดกเคน) อัตราส่วนของตัวเร่งปฏิกิริยาต่อน้ำมันปาล์มที่ 0.1 (w/w) ตัวเร่งปฏิกิริยาจะถูกกรองแยกออกมาและนำกลับมาใช้ซ้ำ 3 รอบ โดยใช้ภาวะเดิม ซึ่งการนำตัวเร่งปฏิกิริยากลับมาใช้ซ้ำจะทำให้ การล้างตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยโทลูอีนและเอทานอลและเติมตัวเร่งปฏิกิริยาใหม่ที่ร้อยละ 10 ของตัวเร่งปฏิกิริยาเดิม ก่อนนำมาใช้งานในรอบถัดไป

ในการศึกษาการใช้ซ้ำของตัวเร่งปฏิกิริยาแบบมีตัวรองรับแอมมาอะลูมินา ( $\text{H-NiMoS}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) ทำการทดลองที่ภาวะอุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส ความดันไฮโดรเจนเริ่มต้น 50 บาร์ เวลา 3 ชั่วโมง ความเข้มข้นของสารตั้งต้นร้อยละ 5 โดยน้ำหนักของสารละลาย (น้ำมันปาล์มในนอร์มัลเดกเคน) อัตราส่วนของตัวเร่งปฏิกิริยาต่อน้ำมันปาล์มที่ 0.15 (w/w) ตัวเร่งปฏิกิริยาจะถูกกรองแยกออกมาและนำกลับมาใช้ซ้ำ 3 รอบ ซึ่งใช้ภาวะเดิม โดยการนำตัวเร่งปฏิกิริยา กลับมาใช้ซ้ำนั้นจะทำให้การล้างตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเอทานอลและเติมตัวเร่งปฏิกิริยาใหม่ที่ร้อยละ 10 ของตัวเร่งปฏิกิริยาเดิม ก่อนนำมาใช้งานในรอบถัดไป

### 3.3.4 การวิเคราะห์องค์ประกอบของผลิตภัณฑ์ของเหลว

#### ก. การวิเคราะห์องค์ประกอบผลิตภัณฑ์ของเหลวด้วยเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟีแมสสเปกโทรสโกปี

การวิเคราะห์เริ่มด้วยการนำผลิตภัณฑ์ของเหลว วิเคราะห์ด้วยเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟีแมสสเปกโทรสโกปี Shimadzu QP2010MS โดยมีข้อมูลดังนี้

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

#### ข. การวิเคราะห์องค์ประกอบผลิตภัณฑ์ของเหลวด้วยเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟฟี

การวิเคราะห์เริ่มด้วยการนำผลิตภัณฑ์ของเหลวผสมเมทิลเฮปตะเดคาโนเอต (internal standard) วิเคราะห์ด้วยเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟ Shimadzu GC2010 โดยมีข้อมูลดังนี้

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

#### 3.3.5 การวิเคราะห์สมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยา

- ก. การวิเคราะห์โดยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X-ray diffraction, XRD) : เครื่อง Bruker รุ่น AXS-D8 Discover โดยวิเคราะห์ในช่วง  $2\theta$  เท่ากับ 10.00-100.00°, Scanning step เท่ากับ 0.0197,  $\lambda$  เท่ากับ 1.5406 Å, X-ray power เท่ากับ 40 kv, 40 mA โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่อบไล่ความชื้นข้ามคืนที่ 80 °C บดด้วยโกร่งบดตัวอย่างให้มีลักษณะเป็นผงละเอียดปริมาณ 1 กรัม แล้วใส่ตัวอย่างในภาชนะใส่ตัวอย่าง (sample holder) เกลี่ยให้ผิว

ตัวอย่างเรียบเสมอขอบแผ่นบรรจุด้วยกระจกสไลด์ จากนั้นนำตัวอย่างไปใส่แทนวางตัวอย่างของเครื่อง XRD

- ข. การวิเคราะห์พื้นที่ผิวและขนาดรูพรุนด้วยเครื่องวัดพื้นที่ผิวและขนาดรูพรุนโดยวิธีบีอีที (N<sub>2</sub> adsorption-desorption measurement, BET) : เครื่อง Micromeritics รุ่น ASAP 2020 ramp rate: 10 °C/min, Hold temp: 300°C, Hold time: 120 min โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่อบไล่ความชื้นข้ามคืนที่ 80 °C บดด้วยโกร่งบดตัวอย่างให้มีลักษณะเป็นผงละเอียดปริมาณ 0.06-0.1 กรัมบรรจุใส่หลอดตัวอย่าง ขั้นตอนแรกจะเพิ่มอุณหภูมิ 300 °C ภายใต้สุญญากาศ เป็นเวลา 120 นาที ด้วยอัตราการเพิ่มอุณหภูมิ 10 °C เพื่อไล่ความชื้นและสิ่งเจือปนที่ถูกดูดซับบนพื้นผิว จากนั้นจึงทำการวิเคราะห์ที่อุณหภูมิ -196 °C
- ค. การวิเคราะห์ขนาดและโครงสร้างด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (Transmission Electron Microscope/ Energy Dispersive X-ray Spectroscopy, TEM/EDX) : เครื่อง JEOL รุ่น JEM 2100 Plus Energy: 200 kv และกำลังขยาย 300,000 เท่า โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่อบไล่ความชื้นข้ามคืนที่ 80 °C ปริมาณ 0.3 กรัม กระจายตัวในเอทานอล เขย่าเป็นเวลา 15 นาที หยดตัวอย่างที่อุณหภูมิกระจายตัวดีแล้วลงบนแผ่นรองรับตัวอย่าง (grid) ทิ้งไว้ให้แห้งจากนั้นจึงนำเข้าเครื่องวิเคราะห์
- ง. การวิเคราะห์ความเป็นกรดของตัวเร่งปฏิกิริยา (Temperature programmed desorption, NH<sub>3</sub>-TPD) : เครื่อง BELCAT pretreat: 120 °C, 60 min, 10 °C/min, 10 vol%-NH<sub>3</sub>/He, 50 ml/min ภาวะ Final temperature 600 °C, Heating rate : 10 °C/min, 60 min

### 3.3.6. การคำนวณผลลัพธ์จากการทดลอง

- ก. การคำนวณค่าแฟกเตอร์ตอบสนอง (Response Factor, Rx)

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

โดย i คือ สารมาตรฐาน

M<sub>i</sub> คือ ปริมาณสารมาตรฐานที่ใช้ในการวิเคราะห์ด้วย GC-FID (กรัม)

M<sub>int</sub> คือ ปริมาณของ internal standard (กรัม)

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

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

โดย  $i$  คือ สารตั้งต้นหรือผลิตภัณฑ์

$W_{int}$  คือ น้ำหนักของ internal standard (กรัม)

$W_{sample}$  คือ น้ำหนักของตัวอย่าง (กรัม)

- ค. การคำนวณหาค่าร้อยละการเลือกเกิดของผลิตภัณฑ์ (Selectivity, %)

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

โดย  $x_i$  คือ ปริมาณของผลิตภัณฑ์หลังทำปฏิกิริยา (%โดยน้ำหนัก)

$\sum x_i$  คือ ผลรวมปริมาณของผลิตภัณฑ์ทั้งหมดที่เกิดขึ้น (%โดยน้ำหนัก)

- ง. การคำนวณหาค่าร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์ (Yield, %โดยน้ำหนัก)

$$\text{Yield} = \frac{X_i}{\text{Concentration of reactant}} \times 100$$

โดย  $x_i$  คือ ปริมาณของผลิตภัณฑ์หลังทำปฏิกิริยา (%โดยน้ำหนัก)

- จ. การคำนวณหาค่าสัมประสิทธิ์ของ  $C_{16}/C_{15}$

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

ฉ. การคำนวณหาค่าสัมประสิทธิ์ของ  $C_{18}/C_{17}$

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

ช. การคำนวณหาค่าปริมาณรวมของสารของผลิตภัณฑ์ (n-alkane contents, %)

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

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

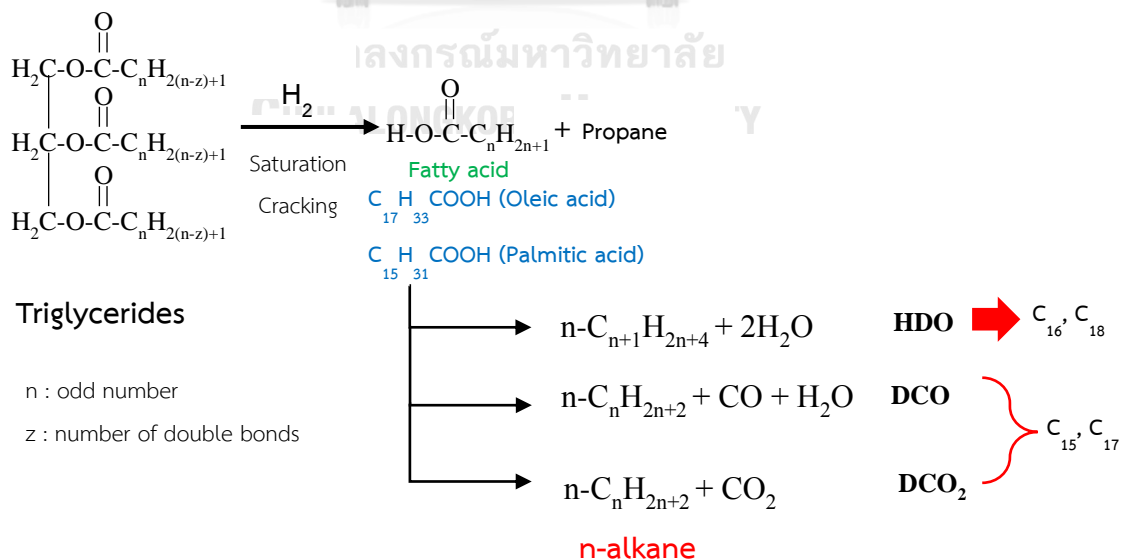


## บทที่ 4

### ผลการทดลองและวิเคราะห์ผลการทดลอง

งานวิจัยนี้เป็นการศึกษาไฮโดรทรีตติงของน้ำมันปาล์ม โดยศึกษาผลของปัจจัย คือ เวลาในการทำปฏิกิริยา และความเข้มข้นของสารตั้งต้น โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา NiMoS<sub>2</sub> แบบไม่มีตัวรองรับที่อัตราส่วนโดยอะตอมของ Ni/(Mo+Ni) เท่ากับ 0.2 (0.2-NiMoS<sub>2</sub>) พร้อมทั้งเปรียบเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยา NiMoS<sub>2</sub> บนตัวรองรับแกมมาอะลูมินา (NiMoS<sub>2</sub>/  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) ที่เตรียมแตกต่างกัน 3 วิธีคือ จากการสลายตัวด้วยความร้อนของแอมโมเนียมเตตระไทโอโมลิบเดต (ATTM); (H-NiMoS<sub>2</sub>/  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), อิมเพรเกนชันแบบลำดับขั้น (Sequential impregnation); (I-NiMo/  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) และการผสมเชิงกายภาพ (Physical Mixing); (P-NiMoS<sub>2</sub>/  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)

กลไกการเกิดปฏิกิริยาไฮโดรทรีตติงของน้ำมันปาล์ม ไตรกลีเซอไรด์ไม่อิ่มตัวถูกไฮโดรจีเนตเป็นไตรกลีเซอไรด์อิ่มตัว และแตกกิ่งเป็นกรดไขมัน (กรดปาล์มิติก และกรดโอเลอิก) แสดงดังรูปที่ 1 กรดไขมันเกิดไฮโดรดีออกซิเจเนชัน (Hydrodeoxygenation) ต่อไปได้ผลิตภัณฑ์หลัก คือ C<sub>16</sub> และ C<sub>18</sub> ซึ่งเป็นผลิตภัณฑ์จากไฮโดรดีออกซิเจเนชันของกรดปาล์มิติกและกรดโอเลอิกตามลำดับ โดยกำจัดออกซิเจนออกในรูปของน้ำซึ่งเป็นผลิตภัณฑ์ข้างเคียง ส่วน C<sub>15</sub> และ C<sub>17</sub> เป็นผลิตภัณฑ์ที่เกิดจากดีคาร์บอนิเลชัน (Decarbonylation) และดีคาร์บอกซิเลชัน (Decarboxylation) ของกรดปาล์มิติกและกรดโอเลอิกตามลำดับ โดยกำจัดออกซิเจนอะตอมออกอยู่ในรูปของน้ำ คาร์บอนมอนอกไซด์ และคาร์บอนไดออกไซด์ ทำให้สูญเสียคาร์บอนหนึ่งอะตอมไประหว่างทำปฏิกิริยา



รูปที่ 4.1 กลไกการเกิดไฮโดรดีออกซิเจเนชันของไตรกลีเซอไรด์

#### 4.1 ผลของเวลาต่อไฮโดรต็อกซิเจนชั้น

เวลาในการทำปฏิกิริยาเป็นตัวแปรที่ส่งผลต่อร้อยละผลได้และร้อยละการเลือกเกิดของผลิตภัณฑ์ แสดงดังตารางที่ 4.1 และรูปที่ 4.2

การทดลองนี้เป็นการศึกษาผลของเวลาต่อไฮโดรต็อกซิเจนชั้นของน้ำมันปาล์มต่อ ร้อยละผลได้และร้อยละการเลือกเกิด  $C_{14}-C_{18}$  ที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส ความดันไฮโดรเจนเริ่มต้น 40 บาร์ เวลา 1-3 ชั่วโมง ความเข้มข้นสารตั้งต้นร้อยละ 10-30 โดยน้ำหนักของสารละลาย (น้ำมันปาล์มในนอร์มัลเดเคน) อัตราส่วนของตัวเร่งปฏิกิริยาต่อสารตั้งต้นที่ 0.1 (w/w) ตัวเร่งปฏิกิริยา  $0.2-NiMoS_2$

จากผลการทดลองที่ ความเข้มข้นสารตั้งต้นร้อยละ 10 โดยน้ำหนักของสารละลาย พบว่าค่าร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์ทั้งหมด ( $n-C_{14}-C_{18}$ ) มีค่าประมาณร้อยละ 46.5 ซึ่งค่อนข้างสูง เมื่อมีการใช้เวลาเพียง 1 ชั่วโมง แสดงให้เห็นว่าตัวเร่งปฏิกิริยา  $NiMoS_2$  ที่เตรียมจากการสลายตัวด้วยความร้อนของ ATTM นั้นมีประสิทธิภาพดีในการทำไฮโดรต็อกซิเจนชั้นของน้ำมันปาล์ม เมื่อเวลาเพิ่มขึ้นจาก 1 ชั่วโมง จนถึง 2 ชั่วโมง ร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์ทั้งหมด ( $n-C_{14}-C_{18}$ ) เพิ่มขึ้น จนกระทั่งเวลาเพิ่มขึ้นถึง 3 ชั่วโมงให้ร้อยละผลได้ของแอลเคนทั้งหมด ( $n-C_{14}-C_{18}$ ) สูงสุดที่ 67.0 โดยน้ำหนักเมื่อเข้าสู่สมดุล และร้อยละการเลือกเกิดของผลิตภัณฑ์  $C_{15}$ ,  $C_{16}$ ,  $C_{17}$  และ  $C_{18}$  คือ ร้อยละ 19.6, 20.2, 26.8 และ 33.0 ตามลำดับ แสดงให้เห็นว่าเวลาในช่วงแรกนั้น (1 ชม.) ตัวเร่งปฏิกิริยามีอัตราเร็วปฏิกิริยาสูง หลังจากนั้นอัตราเร็วปฏิกิริยาลดลงช่วง 1-3 ชม. และเริ่มเข้าสู่ภาวะสมดุล โดยเวลาที่เหมาะสมที่สุดในการทำไฮโดรต็อกซิเจนชั้นของน้ำมันปาล์ม คือ 3 ชั่วโมง เนื่องจากให้ร้อยละการเลือกเกิดและร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์  $C_{15}$ ,  $C_{16}$ ,  $C_{17}$ ,  $C_{18}$  สูงที่สุด นอกจากนี้อัตราส่วนของ  $C_{16}/C_{15}$  และ  $C_{18}/C_{17}$  มีค่า 0.9 - 1.2 ทุกเวลาของการทดลอง (1-3 ชม.) แสดงให้เห็นว่าปฏิกิริยาไปทางไฮโดรต็อกซิเจนชั้น (HDO) มากกว่า ดีคาร์บอนิลเลชัน (DCO) และดีคาร์บอกซิเลชัน ( $DCO_2$ )

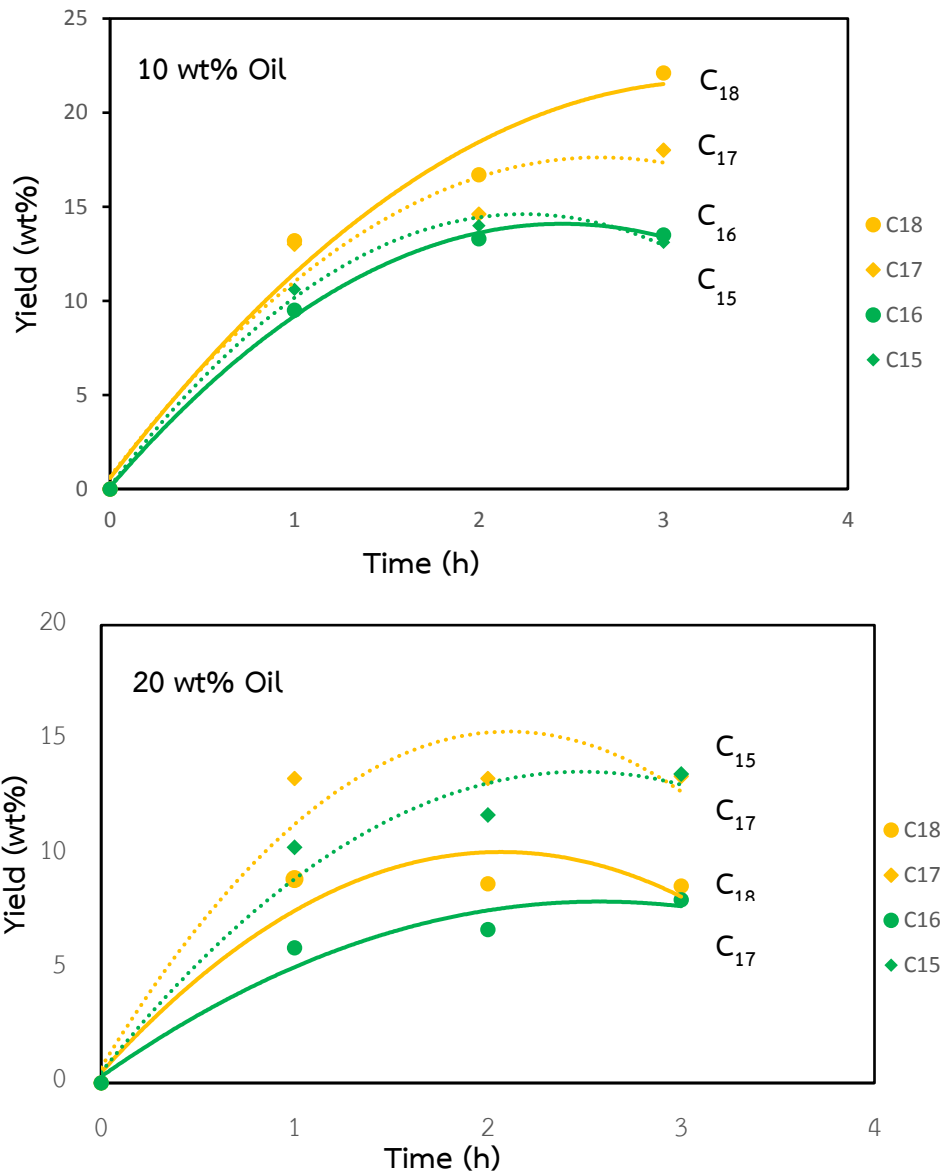
สำหรับความเข้มข้นสารตั้งต้นร้อยละ 20 โดยน้ำหนักของสารละลาย พบว่าค่าร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์ทั้งหมด ( $n-C_{14}-C_{18}$ ) เปลี่ยนตามเวลา คล้ายกับที่ความเข้มข้นสารตั้งต้นร้อยละ 10 โดยน้ำหนักของสารละลาย ดังกล่าวข้างต้น ที่ 3 ชม. ให้ค่าร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์  $C_{14}-C_{18}$  ที่ 44.0 ความแตกต่างคือ อัตราส่วนของ  $C_{16}/C_{15}$  และ  $C_{18}/C_{17}$  มีค่า 0.6 - 0.7 ทุกเวลาของการทดลอง (1-3 ชม.) แสดงให้เห็นว่าปฏิกิริยาไปทาง DCO และ  $DCO_2$  มากกว่า HDO

ตารางที่ 4.1 ผลของความเข้มข้นของสารตั้งต้นและเวลาต่อไฮโดรดีออกซิเจนชั้นของน้ำมันปาล์ม

Oil concentration (wt%)	10% Oil			20% Oil			30% Oil		
Time (h)	1	2	3	1	2	3	1	2	3
n-alkane content (wt%)	46.5	58.8	67.0	38.5	40.5	44.0	19.7	24.0	31.6
Selectivity (wt%)									
C <sub>14</sub>	0.3	0.4	0.5	0.3	0.2	1.1	0.2	0.2	0.9
C <sub>15</sub>	23.0	23.8	19.6	26.7	28.9	30.8	23.8	28.8	34.2
C <sub>16</sub>	20.4	22.6	20.2	15.4	16.6	18.0	17.3	14.4	11.7
C <sub>17</sub>	27.8	24.9	26.8	34.6	32.9	30.5	31.5	35.3	38.8
C <sub>18</sub>	28.5	28.3	33.0	22.9	21.4	19.6	27.2	21.3	14.4
Yield (wt%)									
C <sub>14</sub>	0.2	0.2	0.3	0.1	0.1	0.5	0.0	0.0	0.3
C <sub>15</sub>	10.6	14.0	13.1	10.3	11.7	13.5	4.7	6.9	10.8
C <sub>16</sub>	9.5	13.3	13.5	5.9	6.7	8.0	3.4	3.5	3.7
C <sub>17</sub>	13.0	14.6	18.0	13.3	13.3	13.4	6.2	8.5	12.2
C <sub>18</sub>	13.2	16.7	22.1	8.9	8.7	8.6	5.4	5.1	4.6
C <sub>16</sub> /C <sub>15</sub>	0.9	0.9	1.0	0.6	0.6	0.6	0.7	0.5	0.3
C <sub>18</sub> /C <sub>17</sub>	1.0	1.1	1.2	0.7	0.7	0.6	0.9	0.6	0.4

ภาวะการทดลอง : อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส ความดันไฮโดรเจนเริ่มต้น 40 บาร์ เวลา 1-3 ชั่วโมง ความเข้มข้นของสารตั้งต้นร้อยละ 10-30 โดยน้ำหนักของสารละลาย ตัวเร่งปฏิกิริยา 0.2-NiMoS<sub>2</sub> อัตราส่วนของตัวเร่งปฏิกิริยาต่อสารตั้งต้นที่ 0.1 (w/w)





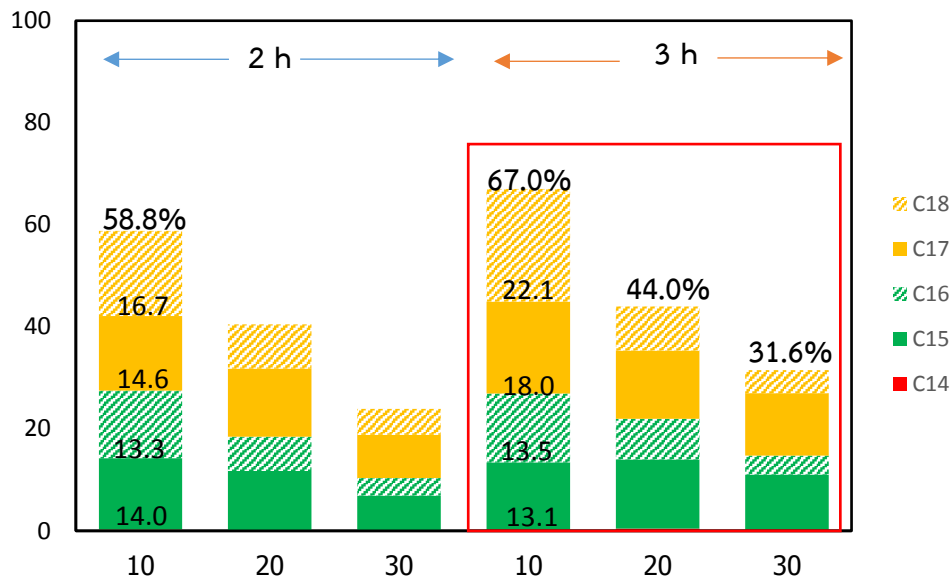
รูปที่ 4.2 ผลของเวลาต่อร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์ ก.) ความเข้มข้นของสารตั้งต้นร้อยละ 10 โดยน้ำหนักของสารละลาย ข.) ความเข้มข้นของสารตั้งต้นร้อยละ 20 โดยน้ำหนักของสารละลาย  
 ภาวะการทดลอง : ความเข้มข้นของสารตั้งต้นร้อยละ 10 โดยน้ำหนักของสารละลาย อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส ความดันไฮโดรเจนเริ่มต้น 40 บาร์ เวลา 1-3 ชั่วโมง ตัวเร่งปฏิกิริยา 0.2-NiMoS<sub>2</sub> อัตราส่วนของตัวเร่งปฏิกิริยาต่อสารตั้งต้นที่ 0.1 (w/w)

#### 4.2 ผลของความเข้มข้นของสารตั้งต้นต่อไฮโดรไดออกซิเจนชั้น

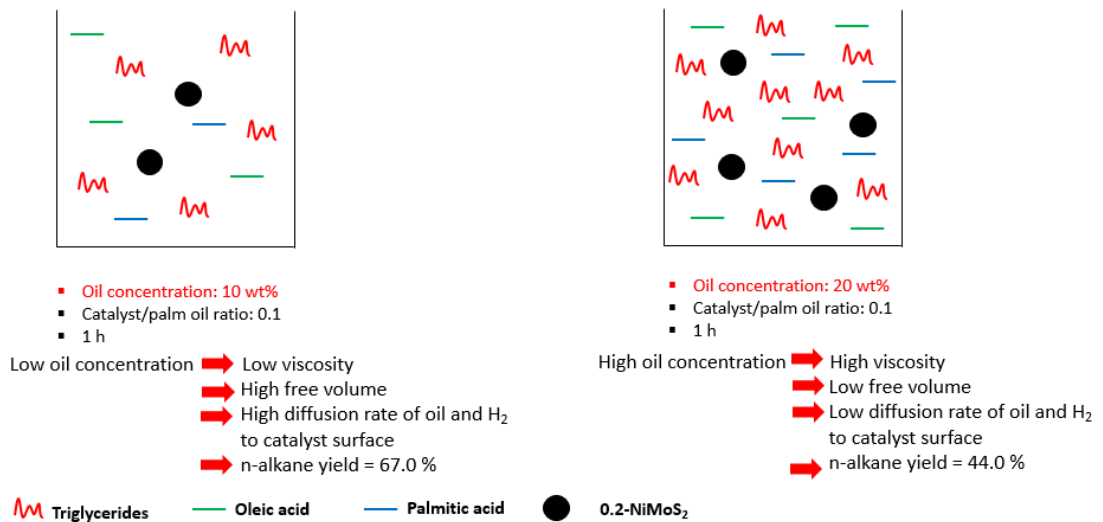
ความเข้มข้นของสารตั้งต้นเป็นอีกตัวแปรที่ส่งผลต่อปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นในกระบวนการไฮโดรทรีตติง ได้แก่ ไฮโดรไดออกซิเจนชั้น ดีคาร์บอนิลเลชัน ดีคาร์บอกซิเลชัน ไอโซเมอไรเซชันและไฮโดรแครกกิง

การทดลองนี้เป็นการศึกษาผลของความเข้มข้นของสารตั้งต้นต่อไฮโดรไดออกซิเจนชั้นของน้ำมันปาล์มต่อ ร้อยละการเลือกเกิดของผลิตภัณฑ์และร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์ n-C<sub>14</sub>-C<sub>18</sub> ที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส ความดันไฮโดรเจนเริ่มต้น 40 บาร์ เวลา 1-3 ชั่วโมง ความเข้มข้นสารตั้งต้นร้อยละ 10-30 โดยน้ำหนักของสารละลาย (น้ำมันปาล์มในนอร์มัลเดคเคน) ตัวเร่งปฏิกิริยา 0.2-NiMoS<sub>2</sub> อัตราส่วนของตัวเร่งปฏิกิริยาต่อสารตั้งต้นที่ 0.1 (w/w)

จากตารางที่ 4.1 และรูปที่ 4.3 พบว่าเมื่อเพิ่มความเข้มข้นของสารตั้งต้นจากร้อยละ 10, 20 และ 30 โดยน้ำหนัก ร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์ C<sub>14</sub>-C<sub>18</sub> แอลเคนทั้งหมดลดลง (ร้อยละ 67.0, 44.0, 31.6, ตามลำดับ) โดยร้อยละการเลือกเกิดและร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์ C<sub>16</sub> และ C<sub>18</sub> มีแนวโน้มลดลง เนื่องจากความเข้มข้นของสารตั้งต้นที่มากขึ้นทำให้ 1) มีความหนืดมากขึ้น 2) Low free volume 3) อัตราการแพร่ (Diffusion) ของไฮโดรเจนและสารตั้งต้นที่พื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาลดลง ดังรูปที่ 4.4 ทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยามีประสิทธิภาพลดลงในการเร่งปฏิกิริยาและ อัตราการเกิดปฏิกิริยาไฮโดรไดออกซิเจนชั้นลดลง โดยพบว่าที่ความเข้มข้นสารตั้งต้นร้อยละ 10 โดยน้ำหนัก ที่เวลา 3 ชั่วโมง มีร้อยละผลได้ของแอลเคนทั้งหมด (ร้อยละ 67.0) สูงที่สุด ดังนั้นการใช้ความเข้มข้นสารตั้งต้นที่เหมาะสมจะช่วยส่งเสริมการกำจัดออกซิเจนออกจากน้ำมันปาล์มในเส้นทางไฮโดรไดออกซิเจนชั้นได้ดีขึ้น สำหรับอัตราส่วนระหว่าง C<sub>16</sub>/C<sub>15</sub> และ C<sub>18</sub>/C<sub>17</sub> มีค่ามากกว่า 1 (ตารางที่ 4.1) แสดงว่าปฏิกิริยาไปทาง HDO มากกว่า DCO และ DCO<sub>2</sub> ขณะที่ความเข้มข้นของสารตั้งต้นจากร้อยละ 20-30 โดยน้ำหนัก อัตราส่วนระหว่าง C<sub>16</sub>/C<sub>15</sub> และ C<sub>18</sub>/C<sub>17</sub> มีค่า 0.3-0.6 (3 ซม.) แสดงให้เห็นว่าปฏิกิริยาไปทาง DCO และ DCO<sub>2</sub> มากกว่า HDO



รูปที่ 4.3 ผลของความเข้มข้นของสารตั้งต้นต่อร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์ ภาวะการทดลอง : อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส ความดันไฮโดรเจนเริ่มต้น 40 บาร์ เวลา 2-3 ชั่วโมง ความเข้มข้นของสารตั้งต้นร้อยละ 10-30 โดยน้ำหนักของสารละลาย ตัวเร่งปฏิกิริยา 0.2-NiMoS<sub>2</sub> อัตราส่วนของตัวเร่งปฏิกิริยาต่อสารตั้งต้นที่ 0.1 (w/w)



รูปที่ 4.4 กลไกอัตราการแพร่ของน้ำมันปาล์ม

### 4.3 ผลของตัวเร่งปฏิกิริยา NiMoS<sub>2</sub> แบบไม่มีตัวรองรับ (0.2-NiMoS<sub>2</sub>) และแบบมีตัวรองรับ แกมมาอะลูมินา (NiMoS<sub>2</sub>/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)

การทดลองนี้เป็นการเปรียบเทียบตัวเร่งปฏิกิริยา NiMoS<sub>2</sub> แบบไม่มีตัวรองรับ (0.2-NiMoS<sub>2</sub>) แบบมีตัวรองรับแกมมาอะลูมินา (NiMoS<sub>2</sub>/  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) ที่เตรียมแตกต่างกัน 3 วิธี ได้แก่ H-NiMoS<sub>2</sub>/  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, I-NiMo/  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> และ P-NiMoS<sub>2</sub>/  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ตัวเร่งปฏิกิริยาที่แตกต่างกันส่งผลต่อการกำจัดออกซิเจนออกจากกรดไขมันในน้ำมันปาล์ม เมื่อเปรียบเทียบการทดลองที่ภาวะเดียวกันโดยการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีการเติม  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ซึ่งมีพื้นที่ผิวสูงในการเพิ่มการกระจายตัวของโลหะกัมมันต์ ผลของตัวเร่งปฏิกิริยาแบบมีตัวรองรับทั้งสามวิธีที่ต่างกันมีผลต่อร้อยละผลได้และร้อยละการเลือกเกิดของผลิตภัณฑ์ ในไฮโดรดีออกซิเจเนชันของน้ำมันปาล์ม ที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส ความดันไฮโดรเจนเริ่มต้น 50 บาร์ เวลา 3 ชั่วโมง ความเข้มข้นของสารตั้งต้นร้อยละ 5-10 โดยน้ำหนักของสารละลาย อัตราส่วนของตัวเร่งปฏิกิริยาต่อสารตั้งต้นที่ 0.15 (w/w) และอัตราส่วนโดยอะตอมของ Ni/(Mo+Ni) = 0.20

การเปรียบเทียบตัวเร่งปฏิกิริยา NiMoS<sub>2</sub> แบบไม่มีตัวรองรับและแบบมีตัวรองรับแกมมาอะลูมินา ให้ผลต่อไฮโดรดีออกซิเจเนชันของน้ำมันปาล์มที่ต่างกัน แสดงดังตารางที่ 4.2-4.5 และรูปที่ 4.5

การใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา NiMoS<sub>2</sub> แบบมีตัวรองรับแกมมาอะลูมินาที่เตรียมจากการสลายตัวจากความร้อน (H-NiMoS<sub>2</sub>/  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) ในไฮโดรดีออกซิเจเนชันของน้ำมันปาล์ม จากตารางที่ 4.2 พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา NiMoS<sub>2</sub> แบบมีตัวรองรับแกมมาอะลูมินาที่ปริมาณ  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ร้อยละ 20 โดยน้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยา (H-NiMoS<sub>2</sub>/  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-0.2) ให้ร้อยละผลได้ของ C<sub>14</sub>-C<sub>18</sub> แอลเคนร้อยละ 55.4 สูงที่สุด ที่ความเข้มข้นของสารตั้งต้นร้อยละ 5 โดยน้ำหนักของสารละลาย ซึ่งอธิบายได้ว่าการเติม  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ในปริมาณที่เหมาะสมช่วยเพิ่มอัตราการเกิดไฮโดรดีออกซิเจเนชันของน้ำมันปาล์ม แต่เมื่อเติมตัวรองรับ  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ที่ ร้อยละ 30-40 โดยน้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยา คือ H-NiMoS<sub>2</sub>/  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-0.3 และ H-NiMoS<sub>2</sub>/  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-0.4 ร้อยละผลได้ของ C<sub>14</sub>-C<sub>18</sub> แอลเคนทั้งหมดมีแนวโน้มที่ลดลง เนื่องจากการเติม  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ในปริมาณมากเกินไป ทำให้เกิดแทรกกึ่งผลิตภัณฑ์หลักที่ต้องการศึกษา (C<sub>14</sub>-C<sub>18</sub>) ต่อไปกลายเป็นผลิตภัณฑ์ข้างเคียงมากขึ้น (C<sub>5</sub>-C<sub>13</sub>) หรือไปขัดขวางการเกิดไฮโดรดีออกซิเจเนชันของน้ำมันปาล์ม สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยา H-NiMoS<sub>2</sub>/  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-0.1 ที่ปริมาณ  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ร้อยละ 10 โดยน้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยา ให้ร้อยละผลได้ของ C<sub>14</sub>-C<sub>18</sub> แอลเคนลดลง ร้อยละ 44.8 ซึ่งต่ำกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา H-NiMoS<sub>2</sub>/  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-0.2 แสดงให้เห็นว่าการเติมแกมมาอะลูมินาช่วยเพิ่มอัตราการเกิดไฮโดรดีออกซิเจเนชันของน้ำมันปาล์ม ในทำนองเดียวกันที่ความเข้มข้นของสารตั้งต้นร้อยละ 10

โดยน้ำหนักของสารละลาย ตัวเร่งปฏิกิริยา H-NiMoS<sub>2</sub>/  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-0.2 พบว่ามีร้อยละผลได้ของ C<sub>14</sub>-C<sub>18</sub> แอลเคน ร้อยละ 50.0 สูงที่สุด

จากตารางที่ 4.3 การใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา NiMoS<sub>2</sub> แบบมีตัวรองรับ  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ที่เตรียมจากการผสมเชิงกายภาพ (P-NiMoS<sub>2</sub>/  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) พบว่ามีแนวโน้มในทำนองเดียวกันกับตัวเร่งปฏิกิริยา H-NiMoS<sub>2</sub>/  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> คือที่ปริมาณ  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ร้อยละ 20 โดยน้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยา (P-NiMoS<sub>2</sub>/  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-0.2) มีร้อยละผลได้ของ C<sub>14</sub>-C<sub>18</sub> แอลเคน ร้อยละ 50.4 สูงที่สุดที่ความเข้มข้นของสารตั้งต้นร้อยละ 5 โดยน้ำหนักของสารละลาย ส่วนที่ความเข้มข้นของสารตั้งต้นร้อยละ 10 โดยน้ำหนักของสารละลายก็มีแนวโน้มเช่นเดียวกัน คือ ตัวเร่งปฏิกิริยา P-NiMoS<sub>2</sub>/  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-0.2 มีร้อยละผลได้ของ C<sub>14</sub>-C<sub>18</sub> แอลเคนที่ ร้อยละ 47.4 สูงที่สุด ดังนั้นตัวเร่งปฏิกิริยามีประสิทธิภาพ ตามลำดับดังต่อไปนี้

5% Oil; 0.2-NiMoS<sub>2</sub> > H-NiMoS<sub>2</sub>/  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-0.2 > H-NiMoS<sub>2</sub>/  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-0.1 > H-NiMoS<sub>2</sub>/  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-0.3 > H-NiMoS<sub>2</sub>/  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-0.4

5% Oil; 0.2-NiMoS<sub>2</sub> > P-NiMoS<sub>2</sub>/  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-0.2 > P-NiMoS<sub>2</sub>/  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-0.1

10% Oil; 0.2-NiMoS<sub>2</sub> > H-NiMoS<sub>2</sub>/  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-0.2 > H-NiMoS<sub>2</sub>/  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-0.1 > H-NiMoS<sub>2</sub>/  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-0.3

10% Oil; 0.2-NiMoS<sub>2</sub> > P-NiMoS<sub>2</sub>/  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-0.2 > P-NiMoS<sub>2</sub>/  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-0.1

สำหรับการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา NiMo แบบมีตัวรองรับ  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ที่เตรียมจากอิมเพกเนชันแบบลำดับขั้น (I-NiMo/  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) แสดงดังตารางที่ 4.4 พบว่าสำหรับความเข้มข้นของสารตั้งต้นร้อยละ 5 โดยน้ำหนักของสารละลาย ตัวเร่งปฏิกิริยา I-NiMo/  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ที่ปริมาณ  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ร้อยละ 30 โดยน้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยา เมื่อนำไปใช้ในไฮโดรดีออกซิเจนเนชันของน้ำมันปาล์ม ให้ร้อยละผลได้ของ C<sub>14</sub>-C<sub>18</sub> แอลเคน ร้อยละ 40.8 สูงที่สุด และที่ปริมาณ  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ร้อยละ 60 โดยน้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยา ให้ร้อยละผลได้ของ C<sub>14</sub>-C<sub>18</sub> แอลเคน ร้อยละ 37.2 สำหรับที่ความเข้มข้นของสารตั้งต้นร้อยละ 10 โดยน้ำหนักของสารละลาย การเร่งปฏิกิริยาไฮโดรดีออกซิเจนเนชันเกิดโดยมีแนวโน้มเช่นเดียวกัน คือ ตัวเร่งปฏิกิริยา I-NiMo/  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-0.6 มีร้อยละผลได้ของ C<sub>14</sub>-C<sub>18</sub> แอลเคนที่ ร้อยละ 28.9 ดังนั้นตัวเร่งปฏิกิริยามีประสิทธิภาพ ตามลำดับดังต่อไปนี้

5% Oil; 0.2-NiMoS<sub>2</sub> > I-NiMo/  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-0.3 > I-NiMo/  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-0.6 > I-NiMo/  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-0.7 > I-NiMo/  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-0.8

10% Oil; 0.2-NiMoS<sub>2</sub> > I-NiMo/  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-0.6 > I-NiMo/  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-0.7 > I-NiMo/  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-0.8

จากการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา NiMoS<sub>2</sub> แบบมีตัวรองรับ  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ที่เตรียมด้วยวิธีการที่แตกต่างกัน ได้แก่ จากการสลายตัวด้วยความร้อนของแอมโมเนียมเตตระไทโอโมลิบเดต (H-NiMoS<sub>2</sub>/  $\gamma$ -

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), อิมเพรกเนชันแบบลำดับชั้น (I-NiMo/  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) และแบบผสมเชิงกายภาพ (P-NiMoS<sub>2</sub>/  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) และเปรียบเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยา 0.2-NiMoS<sub>2</sub> ที่ความเข้มข้นของสารตั้งต้นร้อยละ 5 พบว่าการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 0.2-NiMoS<sub>2</sub> ให้ร้อยละผลได้ของ C<sub>14</sub>-C<sub>18</sub> แอลเคน สูงกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา NiMoS<sub>2</sub> แบบมีตัวรองรับ  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ตามลำดับต่อไปนี้

5% Oil; 0.2-NiMoS<sub>2</sub> > H-NiMoS<sub>2</sub>/  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-0.2 > P-NiMoS<sub>2</sub>/  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-0.2 > I-NiMo/  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-0.3

จากการทดลองทั้งหมดแสดงว่าตัวเร่งปฏิกิริยา 0.2-NiMoS<sub>2</sub> แบบไม่มีตัวรองรับ มีประสิทธิภาพและเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่มี activity สูง [45] ตัวเร่งปฏิกิริยา NiMoS<sub>2</sub> แบบมีตัวรองรับ  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ที่ให้ร้อยละผลได้ C<sub>14</sub>-C<sub>18</sub> แอลเคนต่ำกว่า เนื่องจากการเกิด deactivation หรือเกิดสูญเสีย active sites และมีการเปลี่ยนแปลงทางสัณฐานวิทยาโดยมีการสะสมของโค้กในรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยา สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยา NiMoS<sub>2</sub> แบบมีตัวรองรับ  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> การเตรียมด้วยการสลายตัวด้วยความร้อนของแอมโมเนียมเตตระไฮโอโมลิบเดต (H-NiMoS<sub>2</sub>/  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) นั้นให้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เสถียรและมีประสิทธิภาพในการกำจัดออกซิเจนออกจากกรดไขมันในน้ำมันปาล์มที่ดีกว่าการเตรียมด้วยวิธีอิมเพรกเนชันแบบลำดับชั้น (I-NiMo/  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) และแบบการผสมเชิงกายภาพ (P-NiMoS<sub>2</sub>/  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) ตัวเร่งปฏิกิริยา NiMoS<sub>2</sub> แบบมีตัวรองรับ  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> นั้น มีตำแหน่งกรด (acid sites) ซึ่งสามารถเหนี่ยวนำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาเกิดการเสื่อมสภาพเร็วขึ้น เนื่องจากเกิดการสะสมโค้กขึ้นในกระบวนการไฮโดรทรีตติง [58, 59] จากร้อยละผลได้ C<sub>14</sub>-C<sub>18</sub> แอลเคนที่ลดลงของตัวเร่งปฏิกิริยา NiMoS<sub>2</sub> แบบมีตัวรองรับ  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ทำให้ต้องมีการปรับภาวะที่เหมาะสม เช่น ลดอุณหภูมิ และลดเวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา เพื่อให้ได้ร้อยละผลได้ C<sub>14</sub>-C<sub>18</sub> แอลเคนที่สูงขึ้น และเพื่อลดการเกิดปฏิกิริยาไฮโดรแครกกิงของ C<sub>14</sub>-C<sub>18</sub> แอลเคนกลายเป็นผลิตภัณฑ์ข้างเคียง (C<sub>5</sub>-C<sub>13</sub>)

ตารางที่ 4.2 ผลการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา NiMoS<sub>2</sub> แบบมีตัวรองรับ  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ที่เตรียมจากการสลายตัวจากความร้อน (H-NiMoS<sub>2</sub>/  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)

Catalyst	0.2-NiMoS <sub>2</sub>		H-NiMoS <sub>2</sub> / Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -0.1		H-NiMoS <sub>2</sub> / Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -0.2		H-NiMoS <sub>2</sub> / Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -0.3		H-NiMoS <sub>2</sub> / Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -0.4
Oil Conc.	5	10	5	10	5	10	5	10	5
	wt%	wt%	wt%	wt%	wt%	wt%	wt%	wt%	wt%
n-alkane content (wt%)	70.8	67.0	46.5	44.8	55.4	50.0	46.4	43.4	40.2
Selectivity (wt%)									
C <sub>14</sub>	2.9	0.5	2.9	3.4	4.5	3.0	2.9	3.4	3.1
C <sub>15</sub>	16.8	19.6	13.6	19.2	14.1	14.6	12.3	18.1	15.5
C <sub>16</sub>	22.2	20.2	24.5	21.4	25.3	24.2	25.6	21.9	24.4
C <sub>17</sub>	21.3	26.8	18.0	23.9	19.7	19.6	16.8	23.2	20.4
C <sub>18</sub>	36.8	33.0	40.9	32.2	36.3	38.6	42.4	33.4	36.6
Yield (wt%)									
C <sub>14</sub>	2.0	0.3	1.4	1.5	2.5	1.5	1.3	1.5	1.2
C <sub>15</sub>	11.9	13.1	6.3	8.6	7.8	7.3	5.7	7.8	6.3
C <sub>16</sub>	15.7	13.5	11.4	9.6	14.0	12.1	11.9	9.5	9.8
C <sub>17</sub>	15.1	18.0	8.4	10.7	10.9	9.8	7.8	10.1	8.2
C <sub>18</sub>	26.1	22.1	19.0	14.4	20.1	19.3	19.7	14.5	14.7
C <sub>16</sub> / C <sub>15</sub>	1.3	1.0	1.8	1.1	1.8	1.7	2.1	1.2	1.6
C <sub>18</sub> / C <sub>17</sub>	1.7	1.2	2.3	1.3	1.8	1.9	2.5	1.4	1.8

ภาวะการทดลอง : อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส ความดันไฮโดรเจนเริ่มต้น 50 บาร์ เวลา 3 ชั่วโมง ความเข้มข้นของสารตั้งต้นร้อยละ 5-10 โดยน้ำหนักของสารละลาย อัตราส่วนของตัวเร่งปฏิกิริยาต่อสารตั้งต้นที่ 0.15 (w/w) อัตราส่วนโดยอะตอมของ Ni/(Mo+Ni) = 0.20

ตารางที่ 4.3 ผลการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา NiMoS<sub>2</sub> แบบมีตัวรองรับ  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ที่เตรียมจากการผสมเชิงกายภาพ (P-NiMoS<sub>2</sub>/  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)

Catalyst	0.2-NiMoS <sub>2</sub>		P-NiMoS <sub>2</sub> / Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -0.1		P-NiMoS <sub>2</sub> / Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -0.2		
	Oil Conc.	5 wt%	10 wt%	5 wt%	10 wt%	5 wt%	10 wt%
n-alkane content (wt%)		70.8	67.0	44.2	42.8	50.4	47.4
Selectivity (wt%)							
C <sub>14</sub>		2.9	0.5	3.7	3.5	3.0	2.9
C <sub>15</sub>		16.8	19.6	18.0	20.7	15.3	20.2
C <sub>16</sub>		22.2	20.2	23.9	21.2	24.5	20.1
C <sub>17</sub>		21.3	26.8	22.2	24.9	20.3	26.4
C <sub>18</sub>		36.8	33.0	32.3	29.7	36.9	30.4
Yield (wt%)							
C <sub>14</sub>		2.0	0.3	1.6	1.5	1.5	1.4
C <sub>15</sub>		11.9	13.1	7.9	8.8	7.7	9.6
C <sub>16</sub>		15.7	13.5	10.5	9.1	12.3	9.6
C <sub>17</sub>		15.1	18.0	9.8	10.7	10.2	12.5
C <sub>18</sub>		26.1	22.1	14.3	12.7	18.6	14.4
C <sub>16</sub> / C <sub>15</sub>		1.3	1.0	1.3	1.0	1.6	1.0
C <sub>18</sub> / C <sub>17</sub>		1.7	1.2	1.5	1.2	1.8	1.2

ภาวะการทดลอง : อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส ความดันไฮโดรเจนเริ่มต้น 50 บาร์ เวลา 3 ชั่วโมง ความเข้มข้นของสารตั้งต้นร้อยละ 5-10 โดยน้ำหนักของสารละลาย อัตราส่วนของตัวเร่งปฏิกิริยาต่อสารตั้งต้นที่ 0.15 (w/w) อัตราส่วนโดยอะตอมของ Ni/(Mo+Ni) = 0.20



ตารางที่ 4.4 ผลการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา NiMoS<sub>2</sub> แบบมีตัวรองรับ  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ที่เตรียมจากการอิมเพรกเนชันแบบลำดับขั้น (I-NiMo/  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)

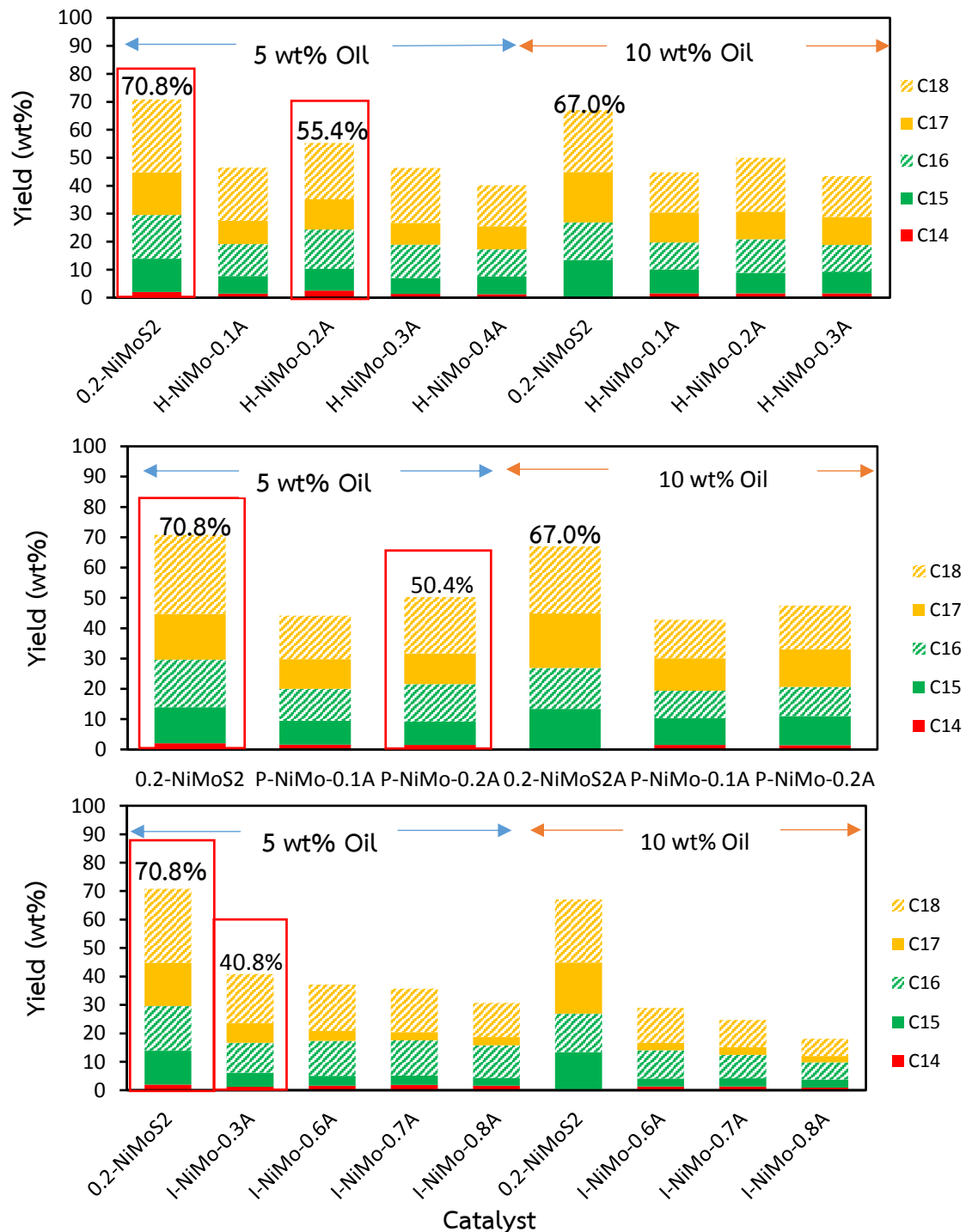
Catalyst	I-NiMo/ Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -0.3	I-NiMo/ Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -0.6	I-NiMo/ Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -0.7	I-NiMo/ Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -0.8			
Oil Conc.	5 wt%	5 wt%	10 wt%	5 wt%	10 wt%	5 wt%	10 wt%
n-alkane content (wt%)	40.8	37.2	28.9	35.7	24.7	30.7	18.1
Selectivity (wt%)							
C <sub>14</sub>	2.9	4.4	4.6	5.2	5.3	5.1	5.1
C <sub>15</sub>	12.2	9.3	9.6	9.2	11.7	8.7	15.5
C <sub>16</sub>	25.7	32.8	34.7	34.4	33.1	37.3	33.8
C <sub>17</sub>	17.0	9.5	8.9	8.3	10.8	9.6	12.2
C <sub>18</sub>	42.2	44.0	42.1	42.8	39.1	39.2	33.4
Yield (wt%)							
C <sub>14</sub>	1.2	1.6	1.3	1.9	1.3	1.6	0.9
C <sub>15</sub>	5.0	3.5	2.8	3.3	2.9	2.7	2.8
C <sub>16</sub>	10.5	12.2	10.0	12.3	8.2	11.5	6.1
C <sub>17</sub>	6.9	3.5	2.6	2.9	2.7	2.9	2.2
C <sub>18</sub>	17.2	16.4	12.2	15.3	9.6	12.0	6.1
C <sub>16</sub> /C <sub>15</sub>	2.1	3.5	3.6	3.7	2.8	4.2	2.2
C <sub>18</sub> /C <sub>17</sub>	2.5	4.7	4.7	5.3	3.6	4.1	2.7

ภาวะการทดลอง : อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส ความดันไฮโดรเจนเริ่มต้น 50 บาร์ เวลา 3 ชั่วโมง ความเข้มข้นของสารตั้งต้นร้อยละ 5-10 โดยน้ำหนักของสารละลาย อัตราส่วนของตัวเร่งปฏิกิริยาต่อสารตั้งต้นที่ 0.15 (w/w) อัตราส่วนโดยอะตอมของ Ni/(Mo+Ni) = 0.20

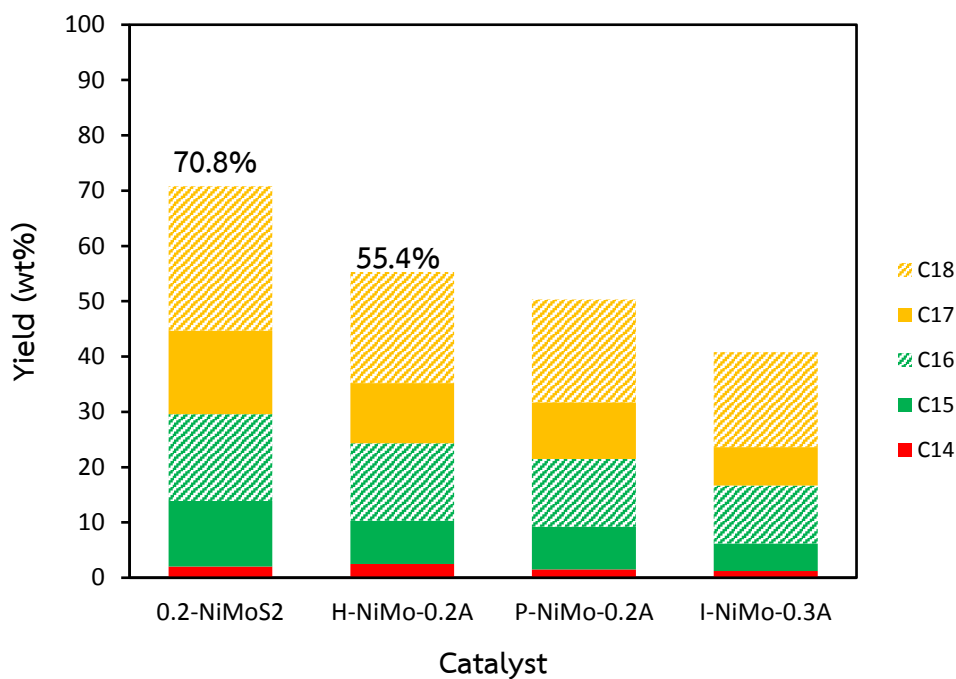
ตารางที่ 4.5 การเปรียบเทียบตัวเร่งปฏิกิริยา NiMoS<sub>2</sub> แบบไม่มีตัวรองรับและแบบมีตัวรองรับ  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Catalyst	0.2-NiMoS <sub>2</sub>	H-NiMoS <sub>2</sub> / Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -0.2	P-NiMoS <sub>2</sub> / Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -0.2	I-NiMo/ Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -0.3
n-alkane content (wt%)	70.8	55.4	50.4	40.8
Selectivity (wt%)				
C <sub>14</sub>	2.9	4.5	3.0	2.9
C <sub>15</sub>	16.8	14.1	15.3	12.2
C <sub>16</sub>	22.2	25.3	24.5	25.7
C <sub>17</sub>	21.3	19.7	20.3	17.0
C <sub>18</sub>	36.8	36.3	36.9	42.2
Yield (wt%)				
C <sub>14</sub>	2.0	2.5	1.5	1.2
C <sub>15</sub>	11.9	7.8	7.7	5.0
C <sub>16</sub>	15.7	14.0	12.3	10.5
C <sub>17</sub>	15.1	10.9	10.2	6.9
C <sub>18</sub>	26.1	20.1	18.6	17.2
C <sub>16</sub> / C <sub>15</sub>	1.3	1.8	1.6	2.1
C <sub>18</sub> / C <sub>17</sub>	1.7	1.8	1.8	2.5

ภาวะการทดลอง : อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส ความดันไฮโดรเจนเริ่มต้น 50 บาร์ เวลา 3 ชั่วโมง ความเข้มข้นของสารตั้งต้นร้อยละ 5 โดยน้ำหนักของสารละลาย อัตราส่วนของตัวเร่งปฏิกิริยาต่อสารตั้งต้นที่ 0.15 (w/w) อัตราส่วนโดยอะตอมของ Ni/(Mo+Ni) = 0.20



**รูปที่ 4.5** ผลของการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา NiMoS<sub>2</sub> แบบมีตัวรองรับ  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ก.) จากการสลายตัวของ ความร้อน (H-NiMoS<sub>2</sub>/  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) ข.) จากการผสมเชิงกายภาพ (P-NiMoS<sub>2</sub>/  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) ค.) จากอิมเพรกเนชันแบบลำดับขั้น (I-NiMo/  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) ภาวะการทดลอง : อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส ความดันไฮโดรเจนเริ่มต้น 50 บาร์ ความเข้มข้นของสารตั้งต้นร้อยละ 5-10 โดยน้ำหนักของสารละลาย เวลา 3 ชั่วโมง อัตราส่วนของตัวเร่งปฏิกิริยาต่อสารตั้งต้นที่ 0.15 (w/w)



รูปที่ 4.6 ผลของการเปรียบเทียบตัวเร่งปฏิกิริยา NiMoS<sub>2</sub> แบบไม่มีตัวรองรับและแบบมีตัวรองรับ  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ภาวะการทดลอง : อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส ความดันไฮโดรเจนเริ่มต้น 50 บาร์ เวลา 3 ชั่วโมง ความเข้มข้นของสารตั้งต้นร้อยละ 5 โดยน้ำหนักของสารละลาย สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาแบบไม่มีตัวรองรับ (0.2-NiMoS<sub>2</sub>) และแบบมีตัวรองรับแกมมาอะลูมินา (NiMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) และอัตราส่วนของตัวเร่งปฏิกิริยาต่อสารตั้งต้นที่ 0.1 และ 0.15 (w/w) ตามลำดับ

#### 4.4 การวิเคราะห์องค์ประกอบผลิตภัณฑ์ของเหลว

การวิเคราะห์องค์ประกอบของของเหลวด้วยเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟแบบแมสสเปกโทรสโกปี ผลการวิเคราะห์ด้วยแก๊สโครมาโทกราฟแบบแมสสเปกโทรสโกปี แสดงตัวอย่างโครมาโตแกรมดังรูปที่ 4.7-4.8 จากผลการวิเคราะห์ทำให้ระบุได้ว่าสารในผลิตภัณฑ์ คือ  $C_{15}-C_{18}$  นอร์มัลแอลเคน และมีผลิตภัณฑ์ข้างเคียงประเภทแอลกอฮอล์ ซึ่งเกิดจากปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของแอลดีไฮด์ เอสเทอร์ซึ่งเกิดจากปฏิกิริยาระหว่างกรดไขมันและแอลกอฮอล์โซ่ยาว และนอร์มัลแอลเคนที่มีมวลโมเลกุลน้อย ( $n-C_5-C_{13}$ ) ซึ่งเกิดจากการแตกกิ่งของนอร์มัลแอลเคนมวลโมเลสูง ซึ่งผลการทดลองที่ได้นี้สอดคล้องกับการทดลองของ Guzman และคณะ [60] และ Ameen และคณะ [61] ผลการวิเคราะห์สอดคล้องกับกลไกของปฏิกิริยาไฮโดรทรีตติงของน้ำมันปาล์มดังแสดงในรูปที่ 4.9

เมื่อปฏิกิริยาไฮโดรทรีตติงของน้ำมันปาล์มสิ้นสุดที่การกำจัดออกซิเจนออกจากกรดไขมันผ่าน 3 ปฏิกิริยาได้แก่ HDO, DCO และ  $DCO_2$  ผลิตภัณฑ์ที่ได้ควรเป็น  $C_{15}-C_{18}$  นอร์มัลแอลเคนเท่านั้น แต่ผลิตภัณฑ์ที่ตรวจพบมีนอร์มัลแอลเคนมวลโมเลกุลน้อย ( $n-C_5-C_{13}$ ) ด้วย แสดงว่านอร์มัลแอลเคนบางส่วนยังทำปฏิกิริยาต่อได้ ซึ่งได้แก่อไฮโดรแตกกิ่งเปลี่ยนนอร์มัลแอลเคนโมเลกุลใหญ่ให้แตกตัวกลายเป็นนอร์มัลแอลเคนโมเลกุลที่เล็กลง โดยปริมาณของผลิตภัณฑ์หลักและผลิตภัณฑ์ข้างเคียงแสดงในรูปของร้อยละพื้นที่ใต้กราฟดังตาราง 4.6 เมื่อเปรียบเทียบการทดลองที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา  $NiMoS_2$  แบบไม่มีตัวรองรับ ความดันเริ่มต้นที่ 40 bar กับการทดลองที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา  $NiMoS_2$  แบบมีตัวรองรับ  $\gamma-Al_2O_3$  ความดันเริ่มต้นที่ 50 bar ซึ่งแสดงให้เห็นว่าเมื่อเพิ่มความดันส่งผลต่อไฮโดรแตกกิ่ง เนื่องจากไฮโดรแตกกิ่งต้องใช้ไฮโดรเจนในการเข้าทำปฏิกิริยา การเพิ่มความดันเหมือนเป็นการเพิ่มค่าการละลายและความสามารถไฮโดรเจนในการเข้าทำปฏิกิริยาทำให้ไฮโดรแตกกิ่งเกิดได้ดีขึ้น และอีกเหตุผลอาจมาจากตัวรองรับ  $\gamma-Al_2O_3$  มีความเป็นกรดซึ่งช่วยในการแตกตัว จึงทำให้พบนอร์มัลแอลเคนที่มีมวลโมเลกุลน้อย ( $n-C_5-C_{13}$ ) มากกว่าการทดลองที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา  $NiMoS_2$  แบบไม่มีตัวรองรับ นอกจากนี้ยังพบผลิตภัณฑ์ข้างเคียงประเภทแอลกอฮอล์ และแอลดีไฮด์ ซึ่งอาจเกิดจากการใช้สารตั้งต้นที่มากเกินไปทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาไม่เพียงพอทำให้เกิดเป็น  $C_{15}-C_{18}$  นอร์มัลแอลเคน

จากข้อมูลการทดลองทุกภาวะไม่พบสารประเภทไขมัน กรดปาล์มิติก และกรดโอเลอิก ซึ่งเป็นกรดไขมันหลักของน้ำมันปาล์มเหลือในผลิตภัณฑ์ของเหลว จึงยืนยันได้ว่าร้อยละการเปลี่ยนของไตรกลีเซอไรด์ เป็นร้อยละเปอร์เซ็นต์

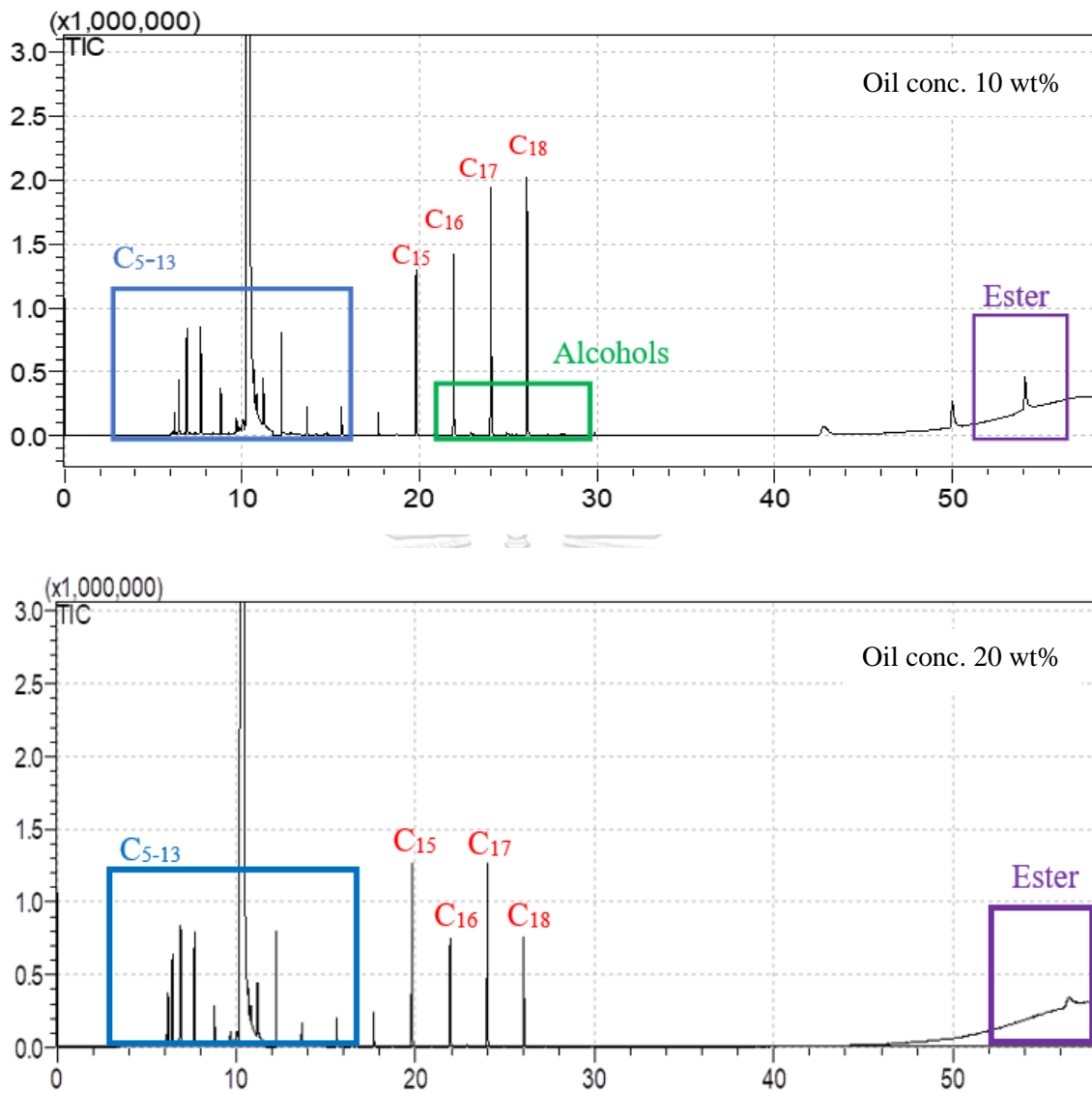
จากรูปที่ 4.7 ตัวเร่งปฏิกิริยา  $0.2-NiMoS_2$  เมื่อเปรียบเทียบที่ความเข้มข้นของสารตั้งต้นพบว่าเมื่อความเข้มข้นของน้ำมันปาล์มเพิ่มขึ้น (10-30 %wt) พบผลิตภัณฑ์ข้างเคียง เช่น แอลกอฮอล์ มีปริมาณเพิ่มขึ้น เนื่องจากปริมาณสารตั้งต้นสูงขึ้น ทำให้อัตราการแพร่ (Diffusion rate) ของไฮโดรเจนและสารตั้งต้นที่พื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา  $0.2-NiMoS_2$  ลดลง เนื่องจากความเข้มข้นสูงส่งผลให้

มีความหนืดสูง ตัวเร่งปฏิกิริยา  $0.2\text{-NiMoS}_2$  จึงมีประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาลดลง ทำให้อัตราการเกิดปฏิกิริยาไฮโดรดีออกซิเจนซันลดลง จึงต้องปรับสภาวะให้เหมาะสมเพื่อเปลี่ยนสารมัธยันต์ (แอลกอฮอล์) ให้เป็นผลิตภัณฑ์ต่อไป

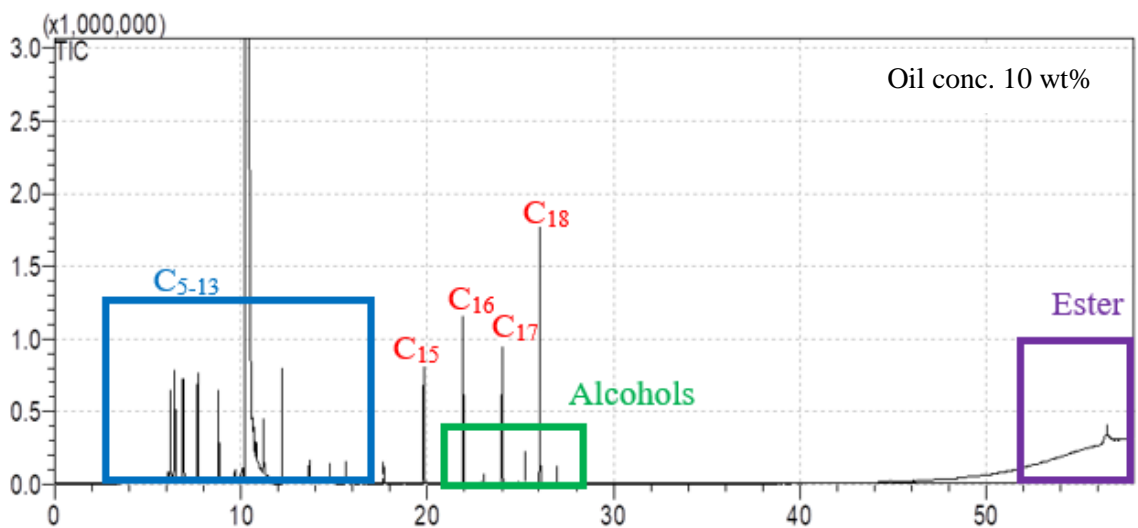
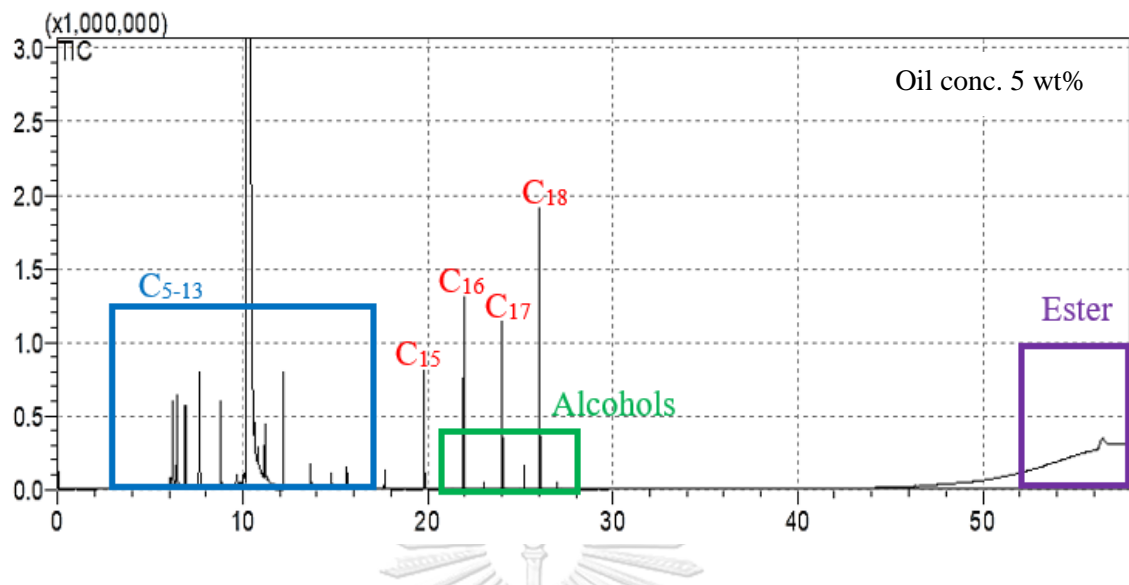
สำหรับผลเวลาในการทำปฏิกิริยา เมื่อใช้เวลา 2 ชั่วโมงในภาวะการทดลองเดียวกัน พบผลิตภัณฑ์ที่เป็น แอลกอฮอล์ แอลดีไฮด์ และนอร์มัลแอลเคนที่มีมวลโมเลกุลน้อย มีปริมาณมากกว่าเมื่อเทียบกับที่เวลา 3 ชั่วโมง เนื่องจากเวลาไม่เพียงพอที่จะเร่งปฏิกิริยาไปข้างหน้าซึ่งสังเกตได้จากการพบแอลกอฮอล์ ซึ่งเป็นสารมัธยันต์ก่อนที่จะเปลี่ยนเป็นนอร์มัลแอลเคน

สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{NiMoS}_2$  แบบมีตัวรองรับ  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  ที่เตรียมจากการสลายตัวจากความร้อน ( $\text{H-NiMoS}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) และจากอิมเพรกเนชันแบบลำดับขั้น ( $\text{I-NiMoS}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) จากปฏิกิริยาไฮโดรดีออกซิเจนซันที่ความเข้มข้นของสารตั้งต้นร้อยละ 5 โดยน้ำหนักของสารละลาย พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{H-NiMoS}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  ที่  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  ร้อยละ 20 โดยน้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยา พบ  $\text{C}_{15}\text{-C}_{18}$  นอร์มัลแอลเคน และผลิตภัณฑ์ข้างเคียงอย่าง แอลกอฮอล์, แอลดีไฮด์, เอสเทอร์ และนอร์มัลแอลเคนที่มีมวลโมเลกุลน้อย ( $n\text{-C}_5\text{-C}_{13}$ ) น้อยที่สุด ซึ่งน่าจะมาจากการปริมาณ  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  ที่เหมาะสม และสำหรับตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{NiMoS}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  ที่ปริมาณ  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  เพิ่มขึ้น (ร้อยละ 30-60 โดยน้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยา) พบว่าผลิตภัณฑ์ข้างเคียงเช่น แอลกอฮอล์, แอลดีไฮด์, เอสเทอร์ และนอร์มัลแอลเคนที่มีมวลโมเลกุลน้อย ( $n\text{-C}_5\text{-C}_{13}$ ) สูงขึ้น เนื่องจากการเติม  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  ปริมาณที่สูงทำให้เกิดแครกกิงได้ดี

จากตารางที่ 4.6 และรูปที่ 4.8 ตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{H-NiMoS}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-}0.2$  เมื่อเปรียบเทียบกับความเข้มข้นของสารตั้งต้นร้อยละ 5-10 โดยน้ำหนักของสารละลายพบว่า ที่ความเข้มข้นน้ำมันปาล์มร้อยละ 10 โดยน้ำหนักของสารละลาย มีผลิตภัณฑ์ข้างเคียงเช่น แอลกอฮอล์, แอลดีไฮด์, เอสเทอร์ และนอร์มัลแอลเคนที่มีมวลโมเลกุลน้อย ( $n\text{-C}_5\text{-C}_{13}$ ) มากกว่าที่ความเข้มข้นของสารตั้งต้นที่ต่ำ เนื่องจากปริมาณสารตั้งต้นสูง ทำให้อัตราการแพร่ (Diffusion rate) ของไฮโดรเจนและสารตั้งต้นที่พื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาลดลง ดังนั้นจึงต้องปรับสภาวะให้เหมาะสมเพื่อเปลี่ยนสารมัธยันต์ให้เป็นผลิตภัณฑ์หลัก และเพื่อลดปริมาณนอร์มัลแอลเคนที่มีมวลโมเลกุลน้อย ( $n\text{-C}_5\text{-C}_{13}$ ) อย่างไรก็ตาม สำหรับการใช้ประโยชน์ผลิตภัณฑ์นอร์มัลแอลเคนที่มีมวลโมเลกุลน้อย ( $n\text{-C}_5\text{-C}_{13}$ ) เป็นเชื้อเพลิงสามารถกลั่นแยกในกระบวนการกลั่นน้ำมัน โดยช่วง  $\text{C}_6\text{-C}_{12}$  มีจุดเดือดที่ 65-170 องศาเซลเซียส อยู่ในช่วงน้ำมันเบนซิน (Gasoline) ผสมกับน้ำมันเบนซินจากปิโตรเลียมได้ ใช้ทำเป็นเชื้อเพลิงในรถยนต์. ช่วง  $\text{C}_{10}\text{-C}_{14}$  อยู่ในช่วงน้ำมันก๊าด มีจุดเดือดที่ 170-250 องศาเซลเซียส ใช้เป็นเชื้อเพลิงในเครื่องบิน ไอพ่น ส่วน  $\text{C}_5\text{-C}_7$  มีจุดเดือดในช่วง 30-110 องศาเซลเซียส สามารถใช้เป็นตัวทำละลายและสารเคมีในอุตสาหกรรมเคมี

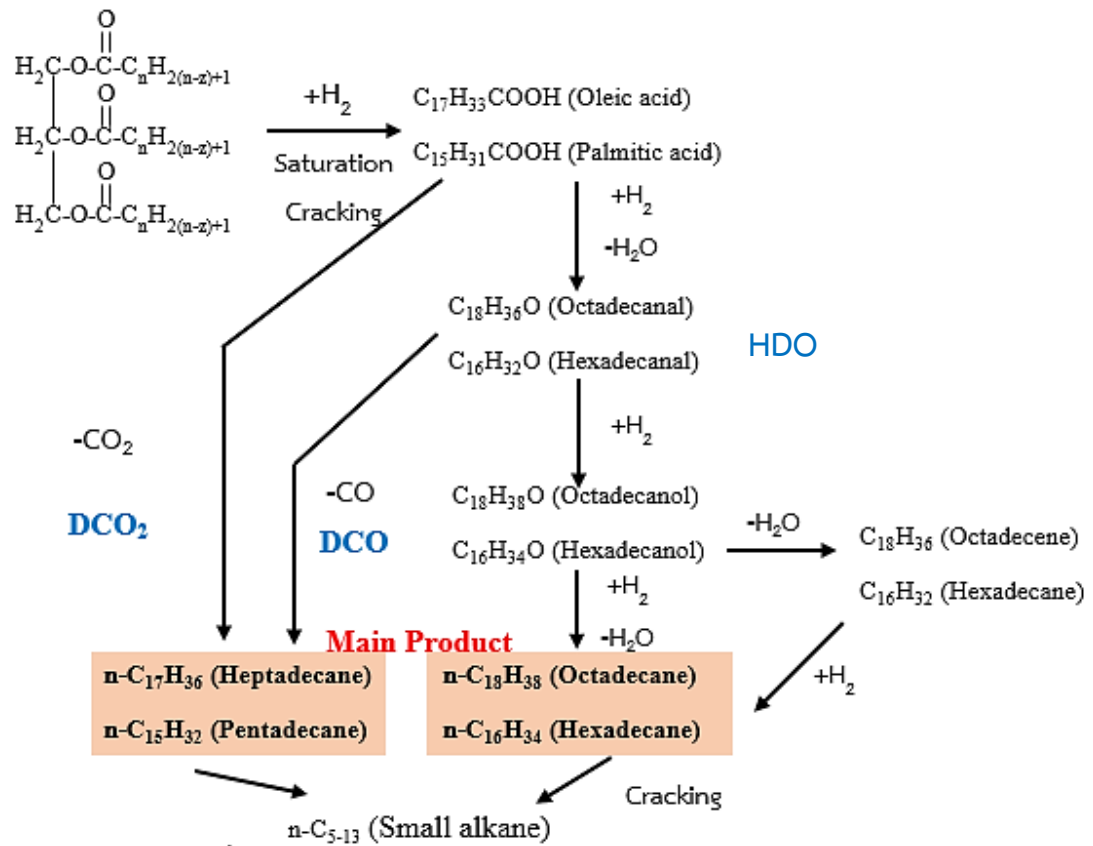


รูปที่ 4.7 โครมาโตแกรมของผลิตภัณฑ์ของเหลวจากเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟแบบแมสสเปกโทรสโกปี ภาวะของไฮโดรไดออกซิเจนชั้น : อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส ความดันไฮโดรเจนเริ่มต้น 40 บาร์ เวลา 3 ชั่วโมง ตัวเร่งปฏิกิริยา 0.2-NiMoS<sub>2</sub> อัตราส่วนของตัวเร่งปฏิกิริยาต่อสารตั้งต้นที่ 0.1 (w/w)



รูปที่ 4.8 โครมาโตแกรมของผลิตภัณฑ์ของเหลวจากเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟแบบแมสสเปกโทรสโกปี ภาวะของไฮโดรไดออกซิเจนชั้น: อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส ความดันไฮโดรเจนเริ่มต้น 50 บาร์ เวลา 3 ชั่วโมง ตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{H-NiMoS}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ -0.2 อัตราส่วนของตัวเร่งปฏิกิริยาต่อสารตั้งต้นที่ 0.15 (w/w)





รูปที่ 4.9 กลไกการเกิดปฏิกิริยาไฮโดรทรีตติงของน้ำมันปาล์ม

ตารางที่ 4.6 องค์ประกอบผลิตภัณฑ์ที่ได้จากไฮโดรดีออกซิเจเนชันของน้ำมันปาล์มด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา NiMoS<sub>2</sub> แบบไม่มีตัวรองรับและแบบมีตัวรองรับ

Catalyst	0.2-NiMoS <sub>2</sub>				H-NiMoS <sub>2</sub> / Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -0.2	H-NiMoS <sub>2</sub> / Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -0.3	I-NiMo/ Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -0.6	
Time	3 h,	2 h,	3 h,	3 h,	3 h,	3 h,	3 h,	
Oil Conc. (%wt)	10 wt%	10 wt%	20 wt%	30 wt%	5 wt%	10 wt%	5 wt%	
Area (%)								
<b>Alkane*</b>								
Pentane	0.3	2.6	0.2	0.6	3.2	3.4	4.1	4.8
Hexane	0.9	0.9	0.8	1.4	3.9	4.6	6.5	5.7
Heptane	1.8	4.0	2.0	1.9	3.5	4.3	4.5	8.3
Octane	1.8	7.1	2.3	1.9	4.3	4.5	5.6	6.7
Nonane	0.8	5.7	1.4	1.6	3.7	3.5	3.9	9.5
Undecane	0.5	2.0	1.2	1.9	2.0	2.1	2.8	4.3
Dodecane	0.5	0.7	0.1	1.5	0.6	1.3	1.6	2.1
Tridecane	1.1	0.1	1.2	1.7	1.0	1.1	1.4	1.9
Tetradecane	1.3	0.9	2.2	1.2	1.6	1.5	1.4	1.2
Pentadecane	6.9	5.8	6.7	5.3	4.1	3.5	3.2	2.1
Hexadecane	7.7	5.7	4.1	1.9	6.9	5.6	6.0	6.2
Heptadecane	10.7	6.5	6.7	6.1	5.5	4.4	4.2	2.1
Octadecane	11.3	6.9	4.2	2.2	10.8	9.8	9.6	8.1
<b>Alcohols</b>								
Hexadecanol	0.1	0.15	-	1.7	1.9	2.7	4.3	3.1
Octadecanol	0.08	0.1	-	-	0.1	1.3	2.3	2.6
<b>Ester</b>								
Hexadecyl	0.15	0.9	0.1	1.0	0.1	0.2	0.8	0.2
Hexadecanoate								
<b>Aldehyde</b>								
Hexadecanal	0.03	0.1	0.05	0.7	0.1	0.5	0.3	0.7

ภาวะการทดลอง : อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส ความดันไฮโดรเจนเริ่มต้น 40 บาร์ ความเข้มข้นของสารตั้งต้นร้อยละ 5-30 โดยน้ำหนักของสารละลาย ตัวเร่งปฏิกิริยา 0.2-NiMoS<sub>2</sub> อัตราส่วนของตัวเร่งปฏิกิริยาต่อสารตั้งต้นที่ 0.1 ตัวเร่งปฏิกิริยา H-NiMoS<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> และ I-NiMoS<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> อัตราส่วนของตัวเร่งปฏิกิริยาต่อสารตั้งต้นที่ 0.15 (w/w) ความดันไฮโดรเจนเริ่มต้น 50 บาร์

\*สารละลาย n-decane เป็นตัวทำละลาย มีพื้นที่ประมาณ 30.4-67.4% ไม่ได้แสดงในตารางที่ 4.6

#### 4.5 การใช้ซ้ำของตัวเร่งปฏิกิริยา NiMoS<sub>2</sub> และแบบมีตัวรองรับ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

การศึกษาประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาสามารถทำได้โดย การทดสอบการใช้ซ้ำของตัวเร่งปฏิกิริยา สามารถบอกถึงร้อยละผลได้และร้อยละการเลือกเกิดของผลิตภัณฑ์ แสดงดังตารางที่ 4.7 และรูปที่ 4.10

สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยา NiMoS<sub>2</sub> แบบไม่มีตัวรองรับ (0.2-NiMoS<sub>2</sub>) การทดลองนี้เป็นการศึกษาผลของการนำตัวเร่งปฏิกิริยาของไฮโดรไดออกซิเจนชั้นของน้ำมันปาล์มกลับมาใช้ 3 รอบ ต่อ ร้อยละผลได้และร้อยละการเลือกเกิดของผลิตภัณฑ์ ที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส ความดันไฮโดรเจนเริ่มต้น 50 บาร์ เวลา 3 ชั่วโมง ความเข้มข้นของสารตั้งต้นร้อยละ 10 โดยน้ำหนักของสารละลาย อัตราส่วนของตัวเร่งปฏิกิริยาต่อสารตั้งต้นที่ 0.1 โดยมีการนำตัวเร่งปฏิกิริยามาล้างด้วยโทลูอีนและเอทานอล แล้วจึงนำกลับมาใช้ซ้ำในไฮโดรไดออกซิเจนชั้นของน้ำมันปาล์มครั้งถัดไป และมีการเติมตัวเร่งปฏิกิริยาที่ยังไม่ผ่านการใช้งานร้อยละ 10 ของตัวเร่งปฏิกิริยาเริ่มต้น (fresh 0.2-NiMoS<sub>2</sub>) ในรอบที่ 2-3

ในส่วนของการทดสอบการใช้ซ้ำของตัวเร่งปฏิกิริยา NiMoS<sub>2</sub> แบบมีตัวรองรับ  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ที่เตรียมจากการสลายตัวด้วยความร้อนของแอมโมเนียมเตตระไทโอโมลิบเดต (ATTM) ที่ปริมาณ  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ร้อยละ 20 โดยน้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยา (H-NiMoS<sub>2</sub>/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-0.2) ความเข้มข้นของสารตั้งต้นร้อยละ 5 โดยน้ำหนักของสารละลาย อัตราส่วนของตัวเร่งปฏิกิริยาต่อสารตั้งต้นที่ 0.15 (w/w) โดยมีการนำตัวเร่งปฏิกิริยามาล้างด้วยเอทานอล แล้วจึงนำกลับมาใช้ซ้ำในไฮโดรไดออกซิเจนชั้นของน้ำมันปาล์มครั้งถัดไป และมีการเติมตัวเร่งปฏิกิริยาที่ยังไม่ผ่านการใช้งานร้อยละ 10 ของตัวเร่งปฏิกิริยาเริ่มต้น (fresh H-NiMoS<sub>2</sub>/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-0.2) ในรอบที่ 2-3

จากผลการทดลองการนำตัวเร่งปฏิกิริยา 0.2-NiMoS<sub>2</sub> กลับมาใช้ซ้ำที่ล้างด้วยโทลูอีนพบว่า ร้อยละผลได้ของ C<sub>14</sub>-C<sub>18</sub> แอลเคน มีแนวโน้มลดลงอย่างต่อเนื่องจากวัฏจักรที่ 1 ร้อยละ 68.2 โดยน้ำหนัก ไปยัง วัฏจักรที่ 2 เป็นร้อยละ 52.7 โดยน้ำหนัก และวัฏจักรที่ 3 เป็นร้อยละ 39.9 โดยน้ำหนัก ในทางเดียวกันสำหรับการทดลองการนำตัวเร่งปฏิกิริยากลับมาใช้ซ้ำที่ล้างด้วยเอทานอลพบว่า ร้อยละผลได้ของ C<sub>14</sub>-C<sub>18</sub> แอลเคน มีแนวโน้มลดลงอย่างต่อเนื่องจากวัฏจักรที่ 1 ร้อยละ 68.2 โดยน้ำหนัก ไปยัง วัฏจักรที่ 2 เป็นร้อยละ 49.3 โดยน้ำหนัก และร้อยละ 46.5 โดยน้ำหนักหลังจากผ่านการใช้งานในวัฏจักรที่ 3 สำหรับอัตราส่วนของ C<sub>16</sub>/C<sub>15</sub> และ C<sub>18</sub>/C<sub>17</sub> มีค่ามากกว่า 1 ที่ล้างตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยโทลูอีน และอัตราส่วนของ C<sub>16</sub>/C<sub>15</sub> และ C<sub>18</sub>/C<sub>17</sub> มีค่า 0.8 – 1.7 สำหรับการล้างตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเอทานอล เนื่องจากการล้างตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยโทลูอีนและเอทานอลอาจเป็นการชะล้างโค้กบางส่วนที่สะสมบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาออกไป ถึงแม้จะมีการเติมตัวเร่งปฏิกิริยาที่ยังไม่ผ่านการใช้งานร้อยละ 10 ของตัวเร่งปฏิกิริยาเริ่มต้น แต่ก็ยังมีการสูญเสียตัวเร่งปฏิกิริยาระหว่างการนำตัวเร่งปฏิกิริยากลับมาใช้ซ้ำ 1) สูญเสียตัวเร่งปฏิกิริยาขนาด Nano (High active site)

2) ตัวเร่งปฏิกิริยาติดกับผนังเครื่องปฏิกรณ์/ ภาชนะใช้ล้าง ซึ่งส่งผลให้ร้อยละผลได้ของ  $C_{14}$ - $C_{18}$  แอลเคนลดลง จากการใช้ซ้ำของตัวเร่งปฏิกิริยา 3 ครั้ง แสดงให้เห็นว่าตัวเร่งปฏิกิริยายังมีประสิทธิภาพในการใช้งานได้นาน

สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยา  $H-NiMoS_2/\gamma-Al_2O_3-0.2$  จากผลการทดลองการนำตัวเร่งปฏิกิริยากลับมาใช้ซ้ำที่ล้างด้วยเอทานอลพบว่า ร้อยละผลได้ของ  $C_{14}$ - $C_{18}$  แอลเคน มีแนวโน้มลดลงอย่างต่อเนื่องจากวัฏจักรที่ 1 ร้อยละ 54.1 โดยน้ำหนัก ไปยัง วัฏจักรที่ 2 เป็นร้อยละ 43.5 โดยน้ำหนัก และวัฏจักรที่ 3 เป็นร้อยละ 39.4 โดยน้ำหนัก สำหรับอัตราส่วนของ  $C_{16}/C_{15}$  และ  $C_{18}/C_{17}$  มีค่ามากกว่า 1 ซึ่งมีแนวโน้มเช่นเดียวกับการใช้ซ้ำของตัวเร่งปฏิกิริยา  $0.2-NiMoS_2$

การใช้ซ้ำของตัวเร่งปฏิกิริยา  $0.2-NiMoS_2$  และ  $H-NiMoS_2/\gamma-Al_2O_3-0.2$  สอดคล้องกับงานวิจัยของ Mukundan และคณะ [57] ได้นำตัวเร่งปฏิกิริยา  $MoS_2/C$  มาทำการทดสอบความสามารถในการนำกลับมาใช้ซ้ำโดยการนำตัวเร่งปฏิกิริยาเดิมมาใช้ในไฮโดรไดออกซิเจนชันของ guaiacol ต่อเนื่องกัน 4 รอบ เมื่อสิ้นสุดปฏิกิริยาแต่ละรอบ ตัวเร่งปฏิกิริยาจะถูกกรองและล้างด้วยเอทานอล จากนั้นถูกทำแห้งข้ามคืนที่อุณหภูมิ  $50\text{ }^{\circ}C$  ซึ่งมีการสูญเสียตัวเร่งปฏิกิริยาประมาณ 2 – 4% ระหว่างการกรอง การสูญเสียตัวเร่งปฏิกิริยาได้รับการชดเชยโดยการเติมตัวเร่งปฏิกิริยาใหม่ ผลของการทดสอบความสามารถในการนำตัวเร่งปฏิกิริยากลับมาใช้ซ้ำพบว่าอัตราการเปลี่ยน guaiacol ลดลงอย่างต่อเนื่องเมื่อผ่านการทำปฏิกิริยาแต่ละรอบ จาก 56% หลังทำปฏิกิริยารอบที่ 1 เป็น 39% หลังทำปฏิกิริยารอบที่ 4 guaiacol เกิดปฏิกิริยา hydrogenation และ hydrogenolysis ลดลง ซึ่งชี้ให้เห็นว่าบริเวณ active site ถูกปกคลุมด้วยโค้กหรือสารมัธยันตร์ที่เป็นสารตั้งต้นของโค้ก

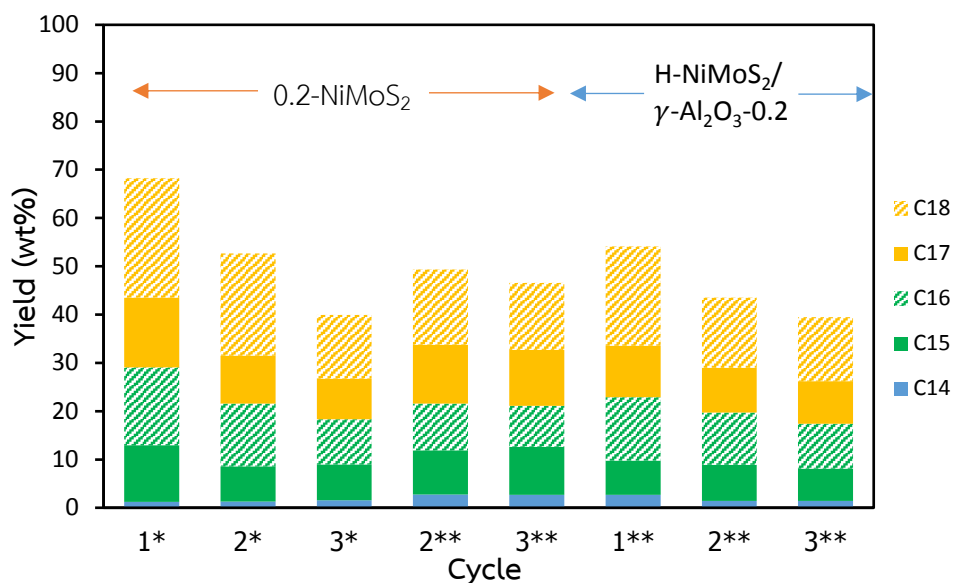
ตารางที่ 4.7 การใช้ซ้ำของตัวเร่งปฏิกิริยา NiMoS<sub>2</sub> แบบไม่มีตัวรองรับและแบบมีตัวรองรับ  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Catalyst	0.2-NiMoS <sub>2</sub> *			0.2-NiMoS <sub>2</sub> **		H-NiMoS <sub>2</sub> / $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -0.2**		
Cycle	Cycle-1	Cycle-2	Cycle-3	Cycle-2	Cycle-3	Cycle-1	Cycle-2	Cycle-3
n-alkane content (wt%)	68.2	52.7	39.9	49.3	46.5	54.1	43.5	39.4
Selectivity (wt%)								
C <sub>14</sub>	1.8	2.4	3.9	5.5	5.8	5.0	3.2	3.5
C <sub>15</sub>	17.2	13.8	18.6	18.6	21.4	13.0	17.3	16.9
C <sub>16</sub>	23.5	24.7	23.5	19.7	18.2	24.3	24.8	23.6
C <sub>17</sub>	21.2	18.9	21.1	24.6	24.8	19.8	21.5	22.2
C <sub>18</sub>	36.2	40.1	33.0	31.6	29.8	37.9	33.3	33.8
Yield (wt%)								
C <sub>14</sub>	1.2	1.3	1.6	2.7	2.7	2.7	1.4	1.4
C <sub>15</sub>	11.7	7.3	7.4	9.2	10.0	7.1	7.5	6.7
C <sub>16</sub>	16.1	13.0	9.4	9.7	8.5	13.1	10.8	9.3
C <sub>17</sub>	14.5	9.9	8.4	12.1	11.6	10.7	9.3	8.8
C <sub>18</sub>	24.7	21.1	13.2	15.6	13.9	20.5	14.5	13.3
C <sub>16</sub> /C <sub>15</sub>	1.4	1.8	1.3	1.1	0.8	1.8	1.4	1.3
C <sub>18</sub> /C <sub>17</sub>	1.7	2.1	1.6	1.3	1.2	1.9	1.6	1.5

ภาวะการทดลอง : อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส ความดันไฮโดรเจนเริ่มต้น 50 บาร์ เวลา 3 ชั่วโมง สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยา 0.2-NiMoS<sub>2</sub> และ H-NiMoS<sub>2</sub>/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-0.2 ความเข้มข้นของสารตั้งต้นร้อยละ 10 และ 5 โดยน้ำหนักของสารละลาย และอัตราส่วนของตัวเร่งปฏิกิริยาต่อสารตั้งต้นที่ 0.1 และ 0.15 (w/w) ตามลำดับ

\* ตัวเร่งปฏิกิริยาถูกล้างด้วยโทลูอีน

\*\*ตัวเร่งปฏิกิริยาถูกล้างด้วยเอทานอล



**รูปที่ 4.10** การใช้ซ้ำของตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{NiMoS}_2$  แบบไม่มีตัวรองรับและแบบมีตัวรองรับ  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  ภาวะการทดลอง : อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส ความดันไฮโดรเจนเริ่มต้น 50 บาร์ เวลา 3 ชั่วโมง สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยา  $0.2\text{-NiMoS}_2$  และ  $\text{H-NiMoS}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-0.2}$  ความเข้มข้นของสารตั้งต้นร้อยละ 10 และ 5 โดยน้ำหนักของสารละลาย และอัตราส่วนของตัวเร่งปฏิกิริยาต่อสารตั้งต้นที่ 0.1 และ 0.15 (w/w) ตามลำดับ

\* ตัวเร่งปฏิกิริยาถูกล้างด้วยโทลูอีน

\*\*ตัวเร่งปฏิกิริยาถูกล้างด้วยเอทานอล

#### 4.6 การวิเคราะห์ลักษณะเฉพาะของตัวเร่งปฏิกิริยา

ในส่วนนี้เป็นการวิเคราะห์ลักษณะเฉพาะของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ (X-ray diffraction: XRD) การวัดพื้นที่ผิวและขนาดรูพรุนโดยวิธีบีอีที (N<sub>2</sub> adsorption-desorption measurement: BET) การวิเคราะห์ขนาดและโครงสร้างด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (Transmission electron microscopy: TEM) และการคายแอมโมเนียตามอุณหภูมิที่กำหนด (Temperature programmed desorption of NH<sub>3</sub>: NH<sub>3</sub>-TPD)

##### 4.6.1 เทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X-ray diffraction: XRD)

การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์เป็นเทคนิคที่นิยมวิเคราะห์โครงสร้างหรือวัฏภาคของตัวเร่งปฏิกิริยาในรูปแบบ XRD (XRD pattern) แสดงดังรูปที่ 4.10-4.12

เมื่อพิจารณารูปแบบ XRD ของตัวเร่งปฏิกิริยา 0.2-NiMoS<sub>2</sub> และ H-NiMoS<sub>2</sub>/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> แสดงดังรูปที่ 4.11 ก) พบว่าที่  $2\theta$  เท่ากับ 14.4° เป็น basal plane (0 0 2) ซึ่งตำแหน่งนี้เป็นพีคของ MoS<sub>2</sub> พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา 0.2-NiMoS<sub>2</sub> มีความเข้มพีคลดลง พีคมีการกระจายตัวที่กว้าง ส่งผลให้ตัวเร่งปฏิกิริยา 0.2-NiMoS<sub>2</sub> มีความเป็นอสัณฐานสูง (Amorphous) เนื่องจากความเป็นผลึกลดลง ตัวเร่งปฏิกิริยา 0.2-NiMoS<sub>2</sub> และ H-NiMoS<sub>2</sub>/  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ไม่พบโครงสร้างของ Ni-Mo-S เนื่องจากว่าโครงสร้างมีผลึกที่เล็กมากจึงไม่สามารถตรวจสอบได้ด้วยวิธีนี้ แต่พบนิเกิลในโครงสร้าง Ni<sub>3</sub>S<sub>4</sub> และ NiS ซึ่งมีผลสอดคล้องกับงานวิจัยของ Burimsitthigul และคณะ [19] อย่างไรก็ตามตัวเร่งปฏิกิริยา H-NiMoS<sub>2</sub>/  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> มีโครงสร้างของอะลูมินาในรูปโบห์ไมต์ (boehmite,  $\gamma$ -AlO(OH)) เนื่องจาก  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ไม่ทนต่อภาวะที่มีน้ำ  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ทำปฏิกิริยากับน้ำเกิดเป็นโบห์ไมต์ ซึ่งเป็นผลมาจากการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยวิธีการสลายตัวความร้อน ATTM นอกจากนี้ ที่  $2\theta$  เท่ากับ 14.4° และ 38° คาดว่ามีการซ้อนทับกันระหว่างพีคของ AlO(OH) และ พีคของ MoS<sub>2</sub>

สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยา 0.2-NiMoS<sub>2</sub> และ H-NiMoS<sub>2</sub>/  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ที่ผ่านการใช้งานแล้ว เมื่อเปรียบเทียบความเข้มของพีค พบว่าที่ระนาบ (0 0 2), (1 0 0) และ (1 1 0) โครงสร้างมีความเป็นผลึกสูงขึ้น เนื่องจากตัวเร่งปฏิกิริยาเมื่อผ่านการใช้งานแล้ว 1) เกิดอันตรกิริยาระหว่างตัวเร่งปฏิกิริยาและสารตั้งต้น จึงส่งผลให้ความเข้มของพีคสูงขึ้น และ/หรือ 2) เกิดซินเทอริง เกิดการรวมตัวกันของโลหะและ Stack มีการแตกออก ทำให้ส่วนของพีค NiS และ Ni<sub>3</sub>S<sub>4</sub> พบว่ามีความเข้มพีคสูงขึ้น อาจเป็นผลมาจากการเกิดซินเทอริงและ Stack มีการแตกออก

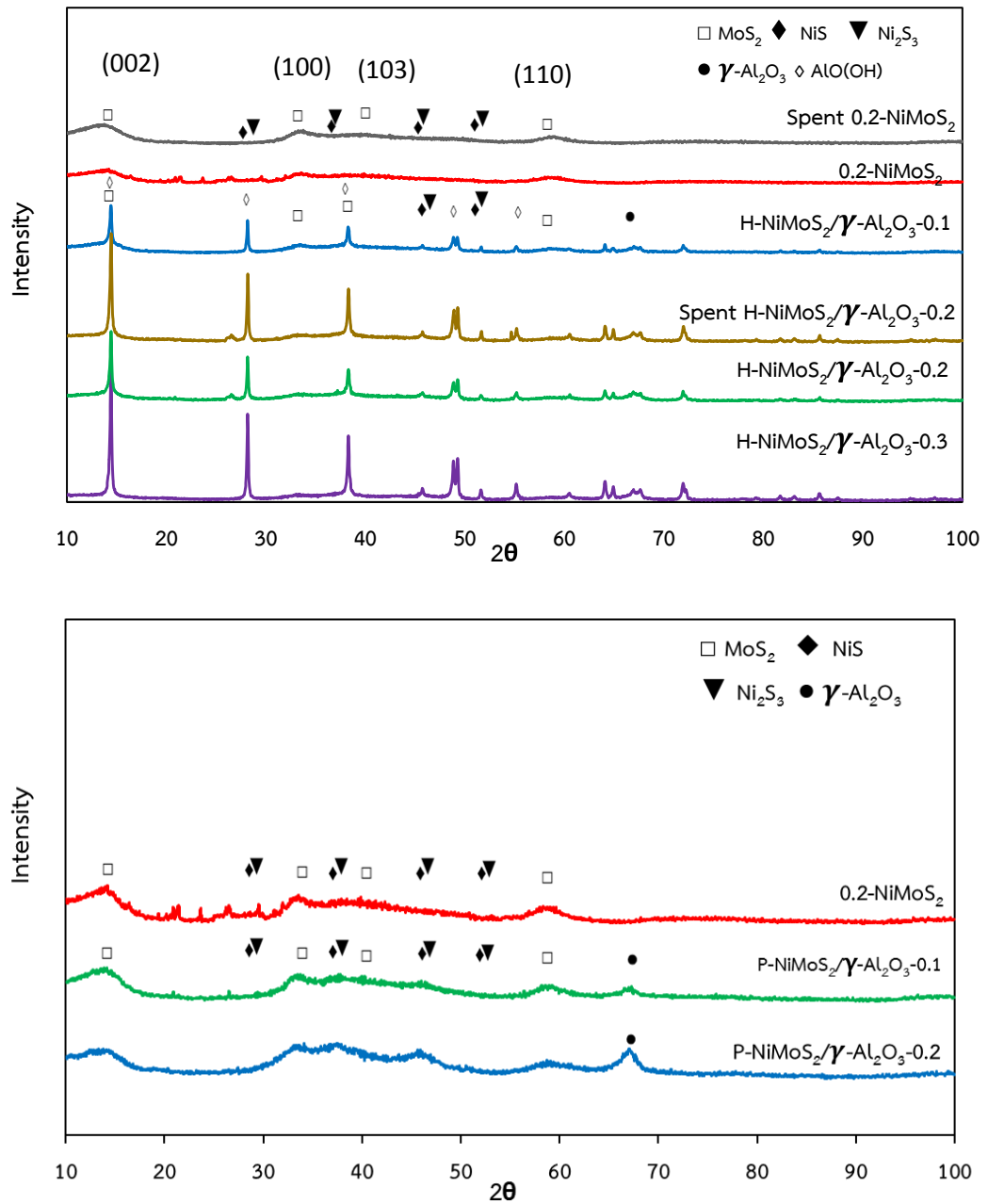
รูปที่ 4.11 ข) พบว่าที่  $2\theta$  เท่ากับ 14.4° เป็นตำแหน่งนี้เป็นพีคของ MoS<sub>2</sub> ตัวเร่งปฏิกิริยา P-NiMoS<sub>2</sub>/  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> มีความเข้มพีคลดลง พีคมีการกระจายตัวที่กว้าง อาจกล่าวได้ว่า NiMoS<sub>2</sub> ส่งผลให้มีความเป็นอสัณฐานสูง (Amorphous) แต่ยังคงพบนิเกิลใน

โครงสร้าง  $\text{Ni}_3\text{S}_4$  และ  $\text{NiS}$  นอกจากนี้ยังพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{P-NiMoS}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  ยังรักษาโครงสร้างของอะลูมินาในรูป  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

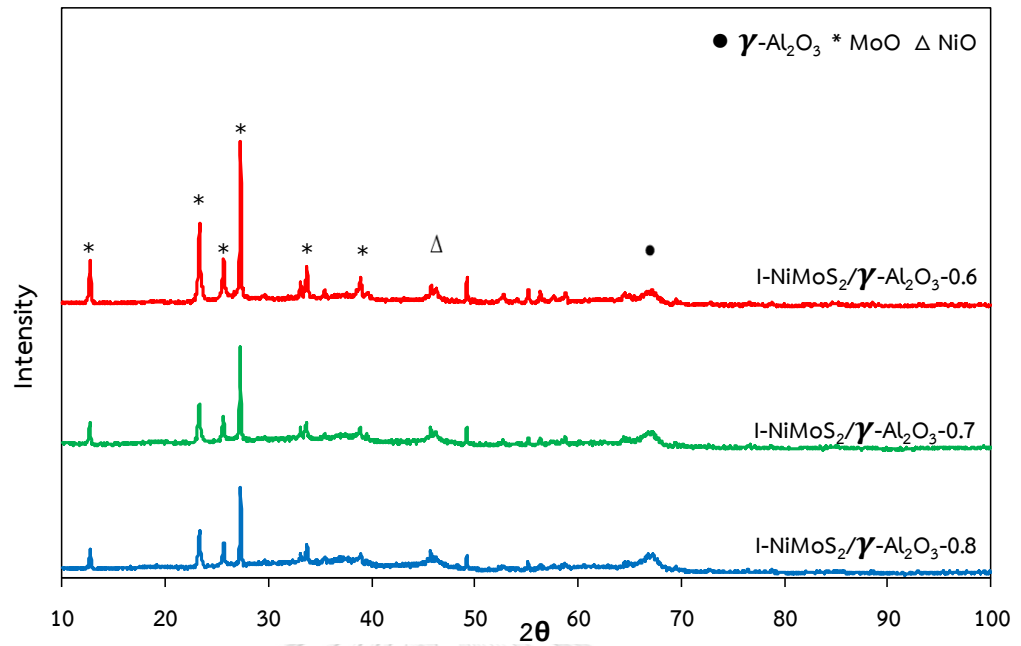
จากรูปที่ 4.12 ตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{I-NiMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  แสดงโครงสร้างของโมลิบดีนัมและนิกเกิลในรูปของ  $\text{MoO}_3$  และ  $\text{NiO}$  เป็นผลมาจากการเผาในขั้นตอนการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาแบบอิมเพรกเนชัน และสอดคล้องกับผลของ TEM/EDX (กล่าวต่อไปในส่วน 4.8.3) พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดนี้ มีปริมาณซัลเฟอร์ที่ ร้อยละ 3.9 โดยน้ำหนัก ซึ่งมีการสูญเสียซัลเฟอร์ในรูปของ  $\text{SO}_2$  ระหว่างการเผาตัวเร่งปฏิกิริยา ดังนั้นงานวิจัยนี้ให้ผลสอดคล้องกับ Jantaraksa และคณะ [62] นอกจากนี้ยังพบโครงสร้างของอะลูมินาในรูป  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$







รูปที่ 4.11 รูปแบบ XRD ของตัวเร่งปฏิกิริยา NiMoS<sub>2</sub> ก) แบบไม่มีตัวรองรับและแบบมีตัวรองรับ  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ที่เตรียมจากการสลายตัวจากความร้อน (H-NiMoS<sub>2</sub>/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) ข) แบบไม่มีตัวรองรับและแบบมีตัวรองรับ  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ที่เตรียมจากการผสมเชิงกายภาพ (P-NiMoS<sub>2</sub>/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)



รูปที่ 4.12 รูปแบบ XRD ของตัวเร่งปฏิกิริยา NiMo แบบมีตัวรองรับ  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  ที่เตรียมจากการอิมเพรอกเนชันแบบลำดับขั้น (I-NiMo/  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ )

#### 4.6.2 การวิเคราะห์พื้นที่ผิวและขนาดรูพรุนโดยวิธีบีอีที (N<sub>2</sub> adsorption-desorption measurement: BET)

พื้นที่ผิว และขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของตัวเร่งปฏิกิริยา NiMoS<sub>2</sub> แบบไม่มีตัวรองรับ (0.2-NiMoS<sub>2</sub>) และแบบมีตัวรองรับ  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (NiMoS<sub>2</sub>/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) สำหรับไฮโดรทรिटติงของน้ำมันปาล์ม แสดงดังตารางที่ 4.8 พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา NiMoS<sub>2</sub> แบบไม่มีตัวรองรับ (0.2-NiMoS<sub>2</sub>) และแบบมีตัวรองรับ  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (NiMoS<sub>2</sub>/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) ทั้งแบบยังไม่ใช้งานและผ่านการใช้งานแล้วมีขนาดรูพรุนอยู่ในช่วง 4.2-8.8 นาโนเมตร ซึ่งเป็นรูพรุนขนาดกลาง ตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งหมดมีลักษณะของไอโซเทิร์มแบบ IV ยืนยันรูพรุนขนาดกลาง (mesopores) ของตัวเร่งปฏิกิริยา

จากรูปที่ 4.13-4.14 พบว่า Hysteresis Loop ของตัวเร่งปฏิกิริยา NiMoS<sub>2</sub> แบบไม่มีตัวรองรับ (0.2-NiMoS<sub>2</sub>) และแบบมีตัวรองรับ  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> เป็นไอโซเทิร์มแบบแท่งรูเข็มปลายเปิด คือมีการดูดซับแบบแลงเมียร์จากความดันต่ำและไปสู่ความดันสูง ทิศทางการเพิ่มและลดความดันให้กราฟที่มีค่าการดูดซับไม่เท่ากันและบรรจบกันที่ความดันต่ำ [63] ซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัยของ Devers และคณะ [64] แสดงลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยา MoS<sub>2</sub> ที่เตรียมจากการสลายตัวด้วยความร้อนของ ATTM

จากตารางที่ 4.8 พบว่า เมื่อเปรียบเทียบตัวเร่งปฏิกิริยา NiMoS<sub>2</sub> แบบไม่มีตัวรองรับ (0.2-NiMoS<sub>2</sub>) ก่อนใช้งานและผ่านการใช้งานแล้ว พบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยา 0.2-NiMoS<sub>2</sub> ก่อนใช้งานมีพื้นที่ผิวน้อย (145.45 m<sup>2</sup>/g) มีลักษณะเกาะกลุ่มกันแน่นส่งผลให้ตัวเร่งปฏิกิริยามีความหนาแน่นสูง จึงทำให้มีพื้นที่ผิวและขนาดรูพรุนที่น้อยกว่า ส่วนตัวเร่งปฏิกิริยา 0.2-NiMoS<sub>2</sub> ที่ผ่านการใช้งานแล้วมีพื้นที่ผิว (174.99 m<sup>2</sup>/g) และรูพรุนที่สูงกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา 0.2-NiMoS<sub>2</sub> ก่อนการใช้งาน อาจเป็นไปได้ว่าตัวเร่งปฏิกิริยา 1) เกิดอันตรกิริยากับสารตั้งต้นหรือผลิตภัณฑ์ที่เข้าทำปฏิกิริยาที่พื้นที่ผิว หรือ 2) ตัวเร่งปฏิกิริยาเกิดอันตรกิริยาต่อกัน ทำให้ stack เกิดการแตกออก และเกิดซินเทอริงของตำแหน่งโลหะ ทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาผ่านการใช้งานมีลักษณะฟู มีความหนาแน่นน้อยลง ส่งผลให้พื้นที่ผิวและขนาดรูพรุนมีขนาดเพิ่มขึ้น ดังนั้นงานวิจัยนี้มีผลสอดคล้องกับ Burimsitthigul และคณะ [19] ซึ่งศึกษาไฮโดรดีออกซิเจนชันของน้ำมันปาล์มบนตัวเร่งปฏิกิริยา 0.2-NiMoS<sub>2</sub> แบบไม่มีตัวรองรับ อย่างไรก็ตามจากการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา NiMoS<sub>2</sub> แบบไม่มีตัวรองรับ (0.2-NiMoS<sub>2</sub>) ก่อนใช้งานและผ่านการใช้งานแล้วให้ร้อยละผลได้ C<sub>14</sub>-C<sub>18</sub> แอลเคน ร้อยละ 68.2 และ 46.5 โดยน้ำหนักตามลำดับ แสดงว่าพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาไม่ส่งผลต่อร้อยละผลได้ C<sub>14</sub>-C<sub>18</sub> แอลเคน

จากตารางที่ 4.8 พบว่าตัวรองรับ  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> มีพื้นที่ผิว 122.2 m<sup>2</sup>/g ปริมาตรรูพรุน 0.23 cm<sup>3</sup>/g และมีขนาดรูพรุน 7.40 nm สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยา I-NiMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-0.6 พบว่าพื้นที่ผิว, ปริมาตรรูพรุน และมีขนาดรูพรุนลดลง (79.18 m<sup>2</sup>/g, 0.12 cm<sup>3</sup>/g, 6.14 nm ตามลำดับ) เป็นผลมาจากอิมเพรก NiMo และการเผาในขั้นตอนการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา และแสดงให้เห็นว่า NiMo เกาะ

อยู่บน  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  จึงส่งผลต่อพื้นที่ผิวและขนาดรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยา I-NiMo/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -0.6 อย่างไรก็ตามงานวิจัยนี้ให้ผลสอดคล้องกับ Jantaraksa และคณะ [62] เมื่อพิจารณาจากผลของร้อยละผลได้  $\text{C}_{14}\text{-C}_{18}$  แอลเคน มีค่าต่ำอยู่ในช่วงร้อยละ 28.9-37.2 โดยน้ำหนัก กล่าวได้ว่าพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ต่ำทำให้สารตั้งต้นสามารถเข้าทำปฏิกิริยาได้ยากสอดคล้องกับผลของร้อยละผลได้  $\text{C}_{14}\text{-C}_{18}$  แอลเคนที่ลดลง

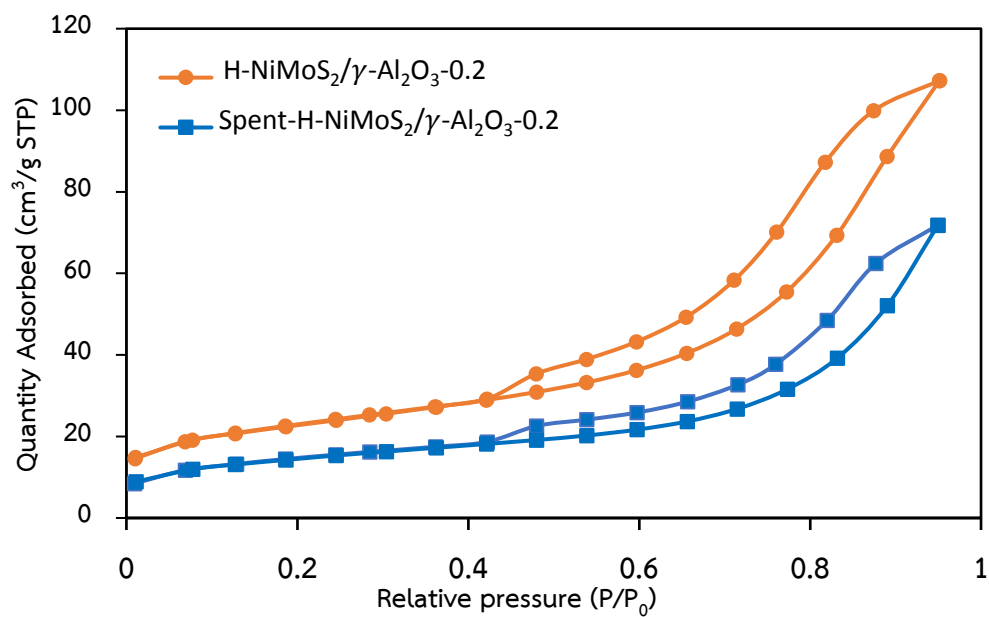
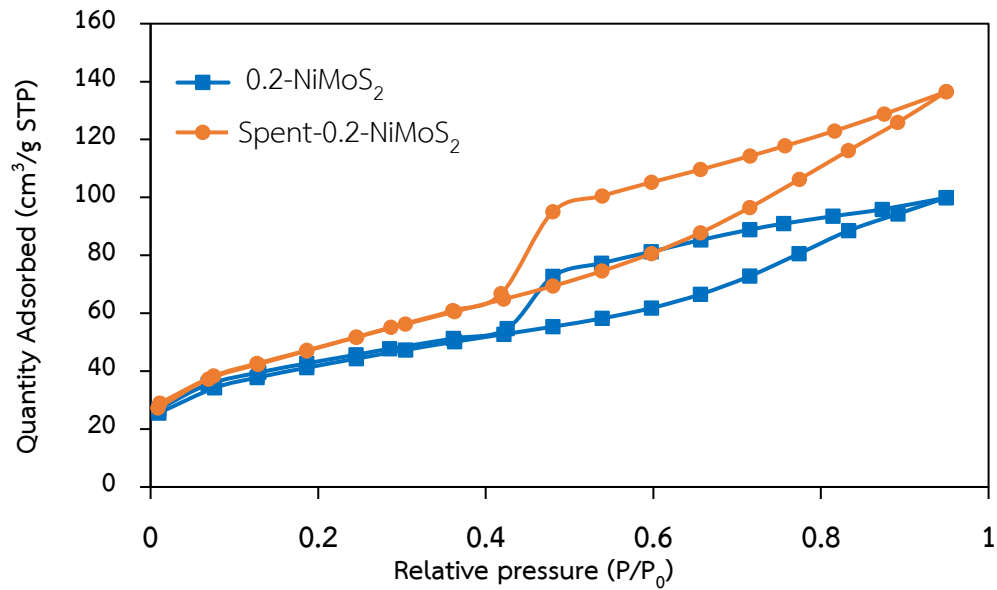
สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยา P-NiMoS<sub>2</sub>/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -0.2 ที่เตรียมด้วยการผสมเชิงกายภาพมีพื้นที่ผิวมากที่สุด (167.04 m<sup>2</sup>/g) อาจเป็นผลมาจากมีแรงยึดเกาะกันแบบอ่อน ๆ จึงทำให้มีความหนาแน่นน้อยลง ส่งผลให้พื้นที่ผิวเพิ่มขึ้น ส่วนขนาดรูพรุนที่ลดลงแสดงให้เห็นว่า NiMo เกาะอยู่บน  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  จึงส่งผลต่อขนาดรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยา เมื่อพิจารณาจากผลของร้อยละผลได้  $\text{C}_{14}\text{-C}_{18}$  แอลเคน มีค่าอยู่ที่ร้อยละ 47.4-50.4 โดยน้ำหนัก กล่าวได้ว่าพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาที่สูงทำให้สารตั้งต้นสามารถเข้าทำปฏิกิริยาได้ง่ายสอดคล้องกับผลของร้อยละผลได้  $\text{C}_{14}\text{-C}_{18}$  แอลเคนที่เพิ่มขึ้น

ตัวเร่งปฏิกิริยา H-NiMoS<sub>2</sub>/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -0.2 ที่เตรียมด้วยการสลายตัวทางความร้อนมีขนาดรูพรุนสูงที่สุด (8.51 nm) แสดงว่าสารตั้งต้นสามารถเข้าทำปฏิกิริยาได้ง่ายกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา NiMoS<sub>2</sub> แบบมีตัวรองรับ  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  ที่เตรียมจากวิธีต่าง ๆ ซึ่งสอดคล้องกับผลของร้อยละผลได้  $\text{C}_{14}\text{-C}_{18}$  แอลเคนที่สูง มีค่าอยู่ในช่วงร้อยละ 50.0-55.4 โดยน้ำหนัก

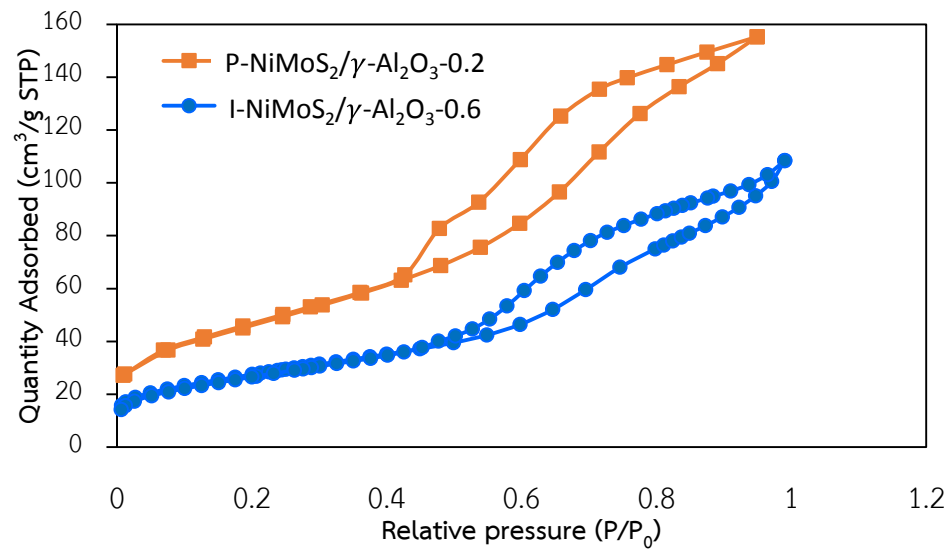
ตัวเร่งปฏิกิริยา H-NiMoS<sub>2</sub>/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -0.2 ก่อนใช้งานและผ่านการใช้งานแล้ว พบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยา H-NiMoS<sub>2</sub>/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -0.2 ที่ใช้งานแล้วมีพื้นที่ผิว (49.97 m<sup>2</sup>/g) น้อยกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาก่อนใช้งาน (77.96 m<sup>2</sup>/g) มีลักษณะเกาะกลุ่มกันแน่นส่งผลให้ตัวเร่งปฏิกิริยามีความหนาแน่นสูง ทำให้มีพื้นที่ผิวและขนาดรูพรุนที่น้อยกว่า เนื่องจากตัวเร่งปฏิกิริยา 1) เกิดอันตรกิริยากับสารตั้งต้นหรือผลิตภัณฑ์ที่เข้าทำปฏิกิริยาที่พื้นที่ผิว หรือ 2) ตัวเร่งปฏิกิริยาอาจเกิดอันตรกิริยาต่อกัน หรือ 3) ตำแหน่งกรด (acid sites) บนตัวรองรับอะลูมินาเหนี่ยวนำให้เกิดโค้กในกระบวนการไฮโดรทรินดิ้งของน้ำมันปาล์ม อย่างไรก็ตามจากการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา H-NiMoS<sub>2</sub>/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -0.2 ก่อนใช้งานและผ่านการใช้งานแล้วให้ร้อยละผลได้  $\text{C}_{14}\text{-C}_{18}$  แอลเคนลดลง ร้อยละ 55.4 และ 39.4 โดยน้ำหนักตามลำดับ แสดงว่าพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาส่งผลต่อร้อยละผลได้  $\text{C}_{14}\text{-C}_{18}$  แอลเคน ซึ่งงานวิจัยนี้มีผลสอดคล้องกับ Mukundan และคณะ [57] ซึ่งใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา MoS<sub>2</sub>/C และทดสอบความสามารถการนำกลับมาใช้ซ้ำในไฮโดรไดออกซิเจนชั้นของ guaiacol ต่อเนื่องกัน 4 รอบ พบว่าพื้นที่ผิวและปริมาตรรูพรุนลดลงอย่างมีนัยสำคัญหลังจากใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาอย่างต่อเนื่อง ซึ่งอาจเป็นผลจากการสะสมโค้กบนพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา ในทำนองเดียวกัน Leyva และคณะ [65] พบว่าพื้นที่ผิวและปริมาตรรูพรุนลดลงหลังจากใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา เนื่องจากมีการสะสมโค้กบนพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> ในระหว่างกระบวนการ hydroprocessing ของไฮโดรคาร์บอน

ตารางที่ 4.8 พื้นที่ผิว ขนาดรูพรุน ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางรูพรุนและความเป็นกรดของตัวเร่งปฏิกิริยาแบบต่าง ๆ

Catalyst	Surface area (m <sup>2</sup> /g)	Pore volume (cm <sup>3</sup> /g)	Pore diameter (nm)	Total acidity (mmol/g)
0.2-NiMoS <sub>2</sub>	145.45	0.15	4.25	0.051
Spent 0.2-NiMoS <sub>2</sub>	174.99	0.21	4.83	0.022
H-NiMoS <sub>2</sub> /γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -0.2	77.96	0.17	8.51	0.105
Spent H-NiMoS <sub>2</sub> /γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -0.2	49.97	0.11	8.89	0.089
P-NiMoS <sub>2</sub> /γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -0.2	167.04	0.25	5.75	0.140
I-NiMo/γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -0.6	79.18	0.12	6.14	0.278
γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	122.2	0.23	7.40	n.a.



รูปที่ 4.13 ไอโซเทอรัมการดูดซับและการคายซับของไนโตรเจนของ ก) ตัวเร่งปฏิกิริยา 0.2-NiMoS<sub>2</sub> และ Spent-0.2-NiMoS<sub>2</sub> ข) ตัวเร่งปฏิกิริยา H-NiMoS<sub>2</sub>/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-0.2 และ Spent- H-NiMoS<sub>2</sub>/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-0.2



รูปที่ 4.14 ไอโซเทิร์มการดูดซับและการคายซับของไนโตรเจนของตัวเร่งปฏิกิริยา P-NiMoS<sub>2</sub>/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-0.2 และ I-NiMo/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-0.6



#### 4.6.3 การวิเคราะห์ขนาดและโครงสร้างด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (Transmission Electron Microscope/ Energy Dispersive X-ray Spectroscopy: TEM/EDX)

ผลจากการวิเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา NiMoS<sub>2</sub> แบบไม่มีตัวรองรับและแบบมีตัวรองรับ  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ทั้งแบบก่อนนำไปใช้งานและหลังจากนำไปใช้เร่งปฏิกิริยา ดังตารางที่ 4.9 และรูปที่ 4.15 ก.) จากตารางจะเห็นได้ว่าความยาว Slab ของตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งหมด มีความแตกต่างกันไม่มากนัก (10.9-13.2 nm) ดังนั้นตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีจำนวน stack และจำนวนชั้นของ MoS<sub>2</sub> (2-7 ชั้น) ที่มากจึงส่งผลให้สารตั้งต้นมีโอกาสเข้าทำปฏิกิริยาและเกิดเป็นผลิตภัณฑ์ได้มากกว่า

ตัวเร่งปฏิกิริยา NiMoS<sub>2</sub> แบบไม่มีตัวรองรับ (เตรียมจากการสลายด้วยความร้อนของ ATTM) ที่ยังไม่ผ่านการใช้งาน มีความยาวของ Slab 13.2 นาโนเมตร มีจำนวนชั้น 7 ชั้น เมื่อเทียบกับตัวเร่ง NiMoS<sub>2</sub> แบบไม่มีตัวรองรับที่ผ่านการใช้งานแล้ว มีความยาวของ Slab 11.9 นาโนเมตร มีจำนวนชั้น 5 ชั้น (รูปที่ 4.15 ข.) แสดงให้เห็นว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านการใช้งาน Stack มีการแตกตัวออกจากกันทำให้มีจำนวน Stack มากขึ้น จึงทำให้ความยาว Slab ลดลง และจำนวนชั้นของ MoS<sub>2</sub> ลดลง ส่งผลให้ลดตำแหน่งมุม (edge) และขอบ (rim) ที่สารตั้งต้นเข้าไปทำปฏิกิริยาได้ จึงส่งผลให้เมื่อนำตัวเร่งปฏิกิริยากลับมาใช้ซ้ำทำให้ได้ปริมาณผลิตภัณฑ์ลดลง (วัฏจักรที่ 3 ร้อยละผลได้ของ C<sub>14</sub>-C<sub>18</sub> แอลเคน เท่ากับ 39.9 โดยน้ำหนัก จากวัฏจักรที่ 1 ร้อยละผลได้ของ C<sub>14</sub>-C<sub>18</sub> แอลเคน เท่ากับ 68.2 โดยน้ำหนัก) ซึ่งสอดคล้องกับผลของ BET และ XRD คือตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านการใช้งานแล้วมีพื้นที่ผิวและรูพรุนเพิ่มขึ้น เนื่องจากการรวมตัวกันของโลหะและตำแหน่งกัมมันต์ และการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์มีความเข้มของพีคสูงขึ้น ซึ่งคล้ายคลึงกับงานวิจัยของ Burimsitthigul และคณะ [19] ซึ่งศึกษาไฮโดรต็อกซิเจนชันของน้ำมันปาล์มบนตัวเร่งปฏิกิริยา 0.2-NiMoS<sub>2</sub> แบบไม่มีตัวรองรับ

เมื่อทำการเติม  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ลงไป สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยา H-NiMoS<sub>2</sub>/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-0.2 พบว่าความยาว Slab ไม่เปลี่ยนแปลงมากนัก และจำนวน stack เพิ่มขึ้นไม่มากนัก มีความยาวของ Slab 12.3 นาโนเมตร มีจำนวนชั้น 7 ชั้น (รูปที่ 4.15 ค.) ตัวเร่งปฏิกิริยา H-NiMoS<sub>2</sub>/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-0.2 ที่ผ่านการใช้งานแล้ว มีความยาวของ Slab 10.9 นาโนเมตร มีจำนวนชั้น 5 ชั้น (รูปที่ 4.15 ง.) เมื่อเปรียบเทียบตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านการใช้งาน มีจำนวน stack ลดลง ส่งผลให้ลดตำแหน่งมุมและขอบที่สารตั้งต้นจะเข้าไปทำปฏิกิริยาได้ จึงส่งผลให้ถ้านำกลับมาใช้ซ้ำ ทำให้ได้ปริมาณผลิตภัณฑ์ลดลง (วัฏจักรที่ 3 ร้อยละผลได้ของ C<sub>14</sub>-C<sub>18</sub> แอลเคน เท่ากับ 39.4 โดยน้ำหนัก จากวัฏจักรที่ 1 ร้อยละผลได้ของ C<sub>14</sub>-C<sub>18</sub> แอลเคน เท่ากับ 54.1 โดยน้ำหนัก)

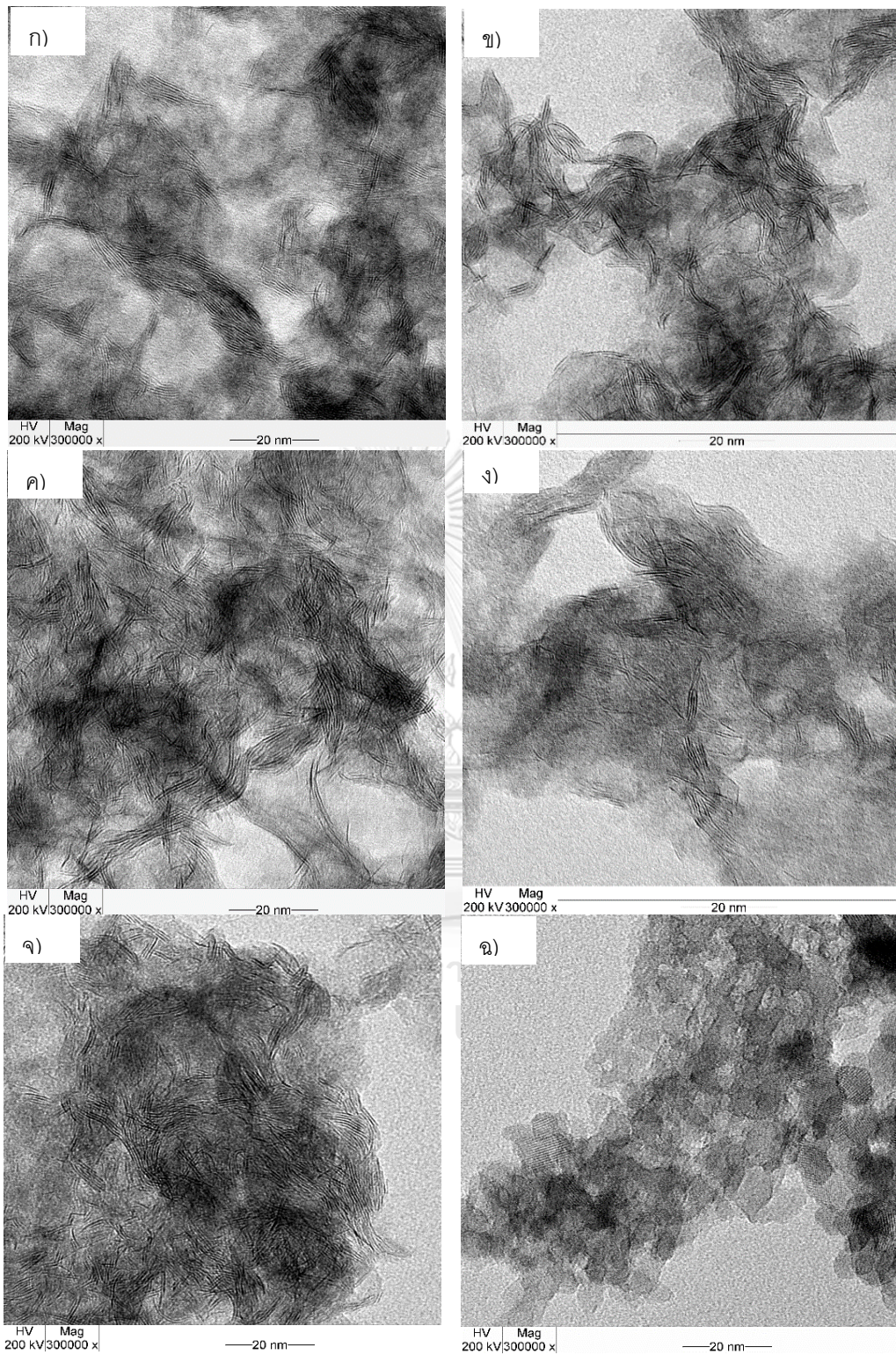
ตัวเร่งปฏิกิริยา P-NiMoS<sub>2</sub>/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-0.2 (รูปที่ 4.15 จ) ที่เตรียมจากการผสมเชิงกายภาพ มีความยาวของ Slab 11.7 นาโนเมตร มีจำนวนชั้น 5 ชั้น คล้ายคลึงกับตัวเร่งปฏิกิริยา H-



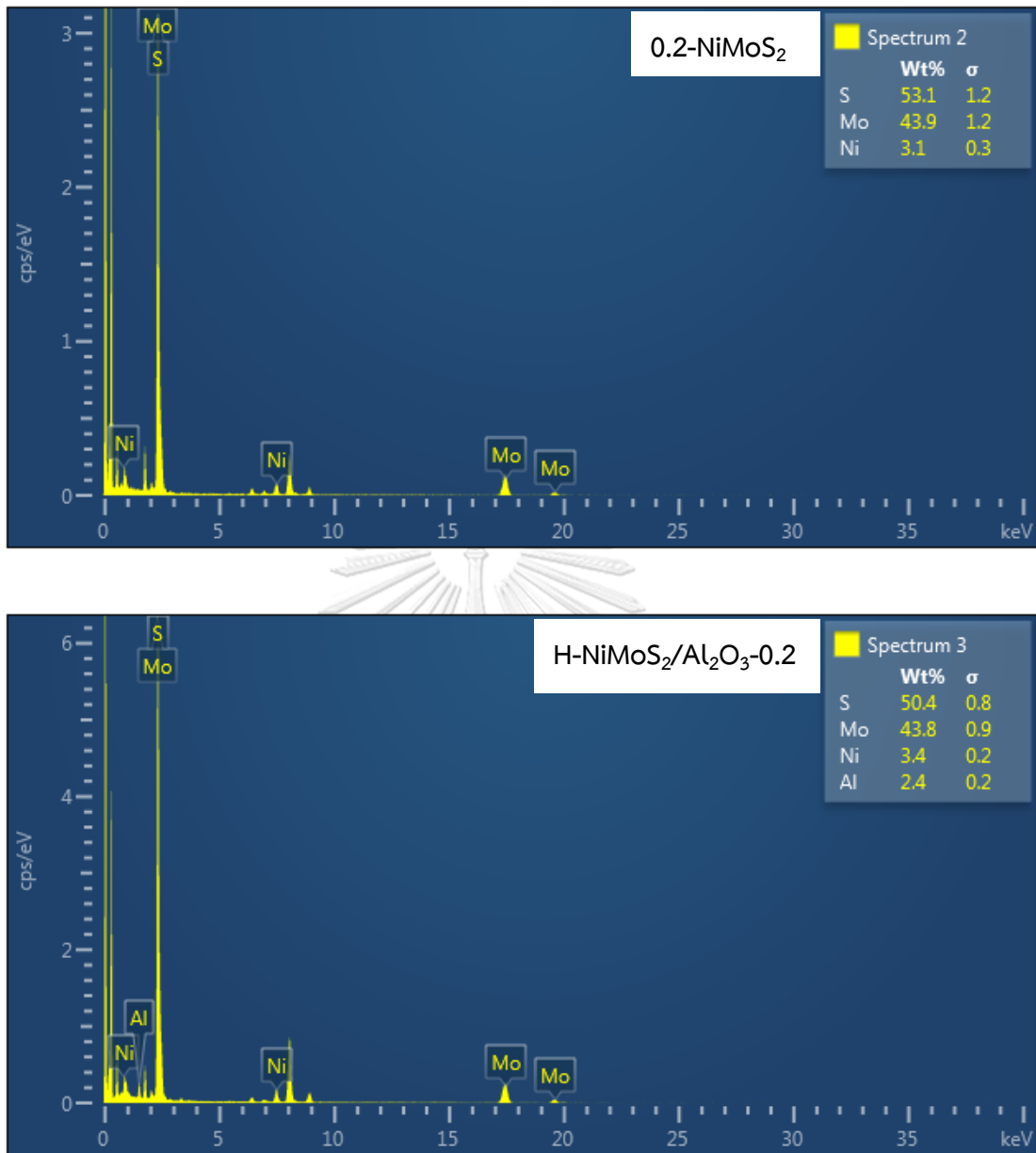
NiMoS<sub>2</sub>/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-0.2 สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยา I-NiMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-0.6 (รูปที่ 4.15 ฉ)) ที่เตรียมด้วยวิธีอิมเพรกเนชันแบบลำดับขั้น ไม่สามารถวัดความยาวของ Slab และนับจำนวนชั้นได้ เนื่องจากเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่อยู่ในรูปโลหะออกไซด์ (ไม่อยู่ในรูปโลหะซัลไฟด์) ซึ่งตัวเร่งปฏิกิริยาในรูปโลหะซัลไฟด์มีความว่องไวในการเร่งปฏิกิริยาที่ดีกว่าและให้ร้อยละผลได้ผลิตภัณฑ์ที่สูงกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่อยู่ในรูปโลหะออกไซด์ (ตัวเร่งปฏิกิริยา H-NiMoS<sub>2</sub>/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-0.2 ให้ร้อยละผลได้ของ C<sub>14</sub>-C<sub>18</sub> แอลเคน 55.4 ขณะที่ตัวเร่งปฏิกิริยา I-NiMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-0.3 ให้ร้อยละผลได้ของ C<sub>14</sub>-C<sub>18</sub> แอลเคน 40.8) ซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัยของ Senol และคณะ [23] ที่ศึกษาไฮโดรดีออกซิเจนเนชันของเมทิลเอสเทอร์โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา NiMo และ CoMo ในรูปของโลหะออกไซด์และซัลไฟด์บนตัวรองรับอะลูมินา พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาในรูปโลหะซัลไฟด์จะมีความว่องไวในการทำปฏิกิริยาที่สูงกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาในรูปโลหะออกไซด์ นอกจากนี้ตัวเร่งปฏิกิริยา NiMo บนตัวรองรับอะลูมินามีความว่องไวกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา CoMo บนตัวรองรับอะลูมินา โดยตัวเร่งปฏิกิริยา NiMo ในรูปของซัลไฟด์บนตัวรองรับอะลูมินา มีค่าร้อยละผลได้ของไฮโดรคาร์บอน เท่ากับ 100 ส่วนตัวเร่งปฏิกิริยา NiMo ในรูปของออกไซด์บนตัวรองรับอะลูมินามีค่าร้อยละผลได้ของไฮโดรคาร์บอน เท่ากับ 10.5

ตารางที่ 4.9 สมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยาแบบต่าง ๆ

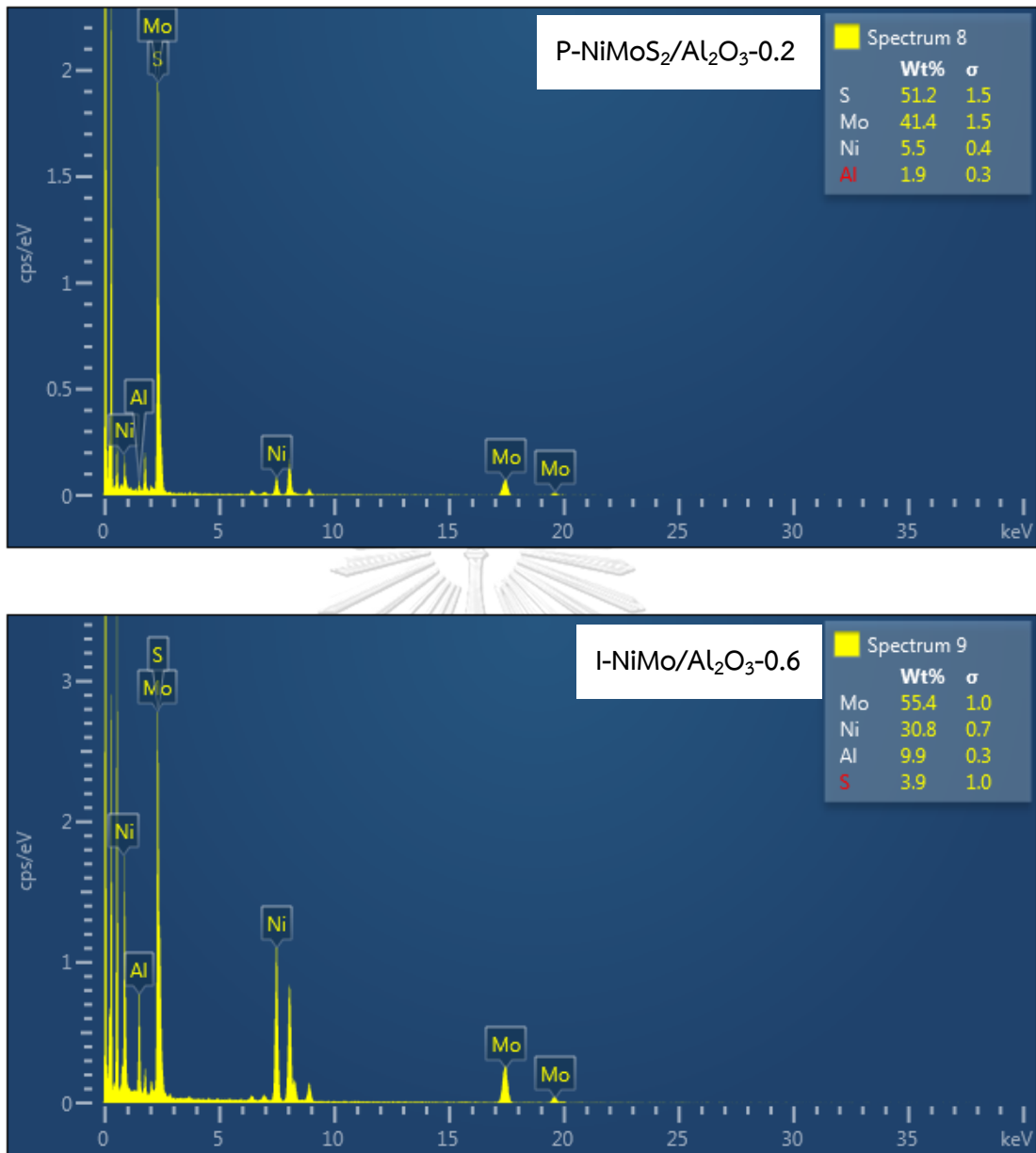
Catalysts	Slab length (nm)	Number of stacks	Number of layer	Element (wt%)			
				Mo	Ni	S	Al
0.2-NiMoS <sub>2</sub>	13.2	15	6-7	43.9	3.1	53.1	n.a
Spent-0.2-NiMoS <sub>2</sub>	11.9	18	3-5	n.a	n.a	n.a	n.a
H-NiMoS <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -0.2	12.3	18	3-7	43.8	3.4	50.4	2.4
Spent-H-NiMoS <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -0.2	10.9	7	2-5	n.a	n.a	n.a	n.a
P-NiMoS <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -0.2	11.7	17	3-5	41.4	5.55	51.2	1.9
I-NiMo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -0.6	← not measurable →			55.4	30.8	3.9	9.9



**รูปที่ 4.15** ภาพกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน ก) 0.2-NiMoS<sub>2</sub> ข) Spent 0.2-NiMoS<sub>2</sub> ค) H-NiMoS<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-0.2 ง) Spent H-NiMoS<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-0.2 จ) P-NiMoS<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-0.2 ฉ) I-NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-0.6



รูปที่ 4.16 สเปกตรัม EDX ของตัวเร่งปฏิกิริยา 0.2-NiMoS<sub>2</sub> และตัวเร่งปฏิกิริยา H-NiMoS<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-0.2



รูปที่ 4.17 สเปกตรัม EDX ของตัวเร่งปฏิกิริยา P-NiMoS<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-0.2 และตัวเร่งปฏิกิริยา I-NiMoS<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-0.2



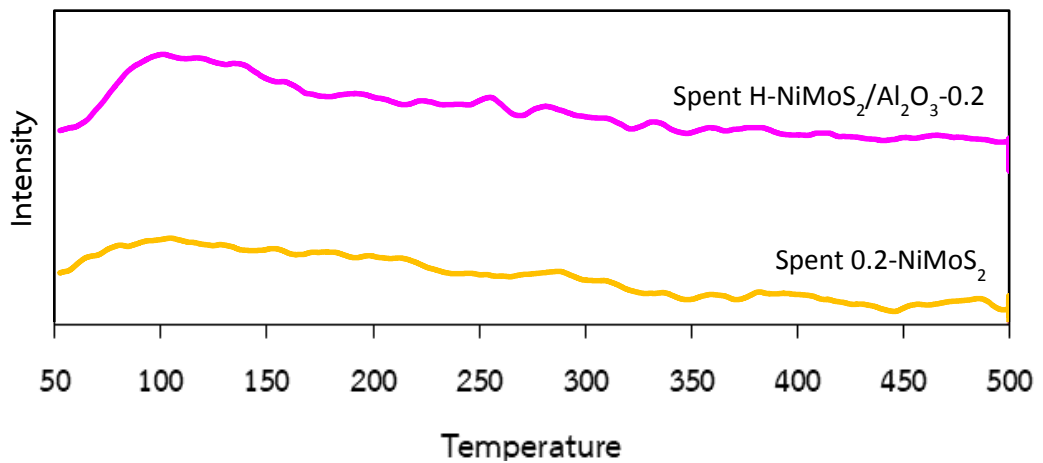
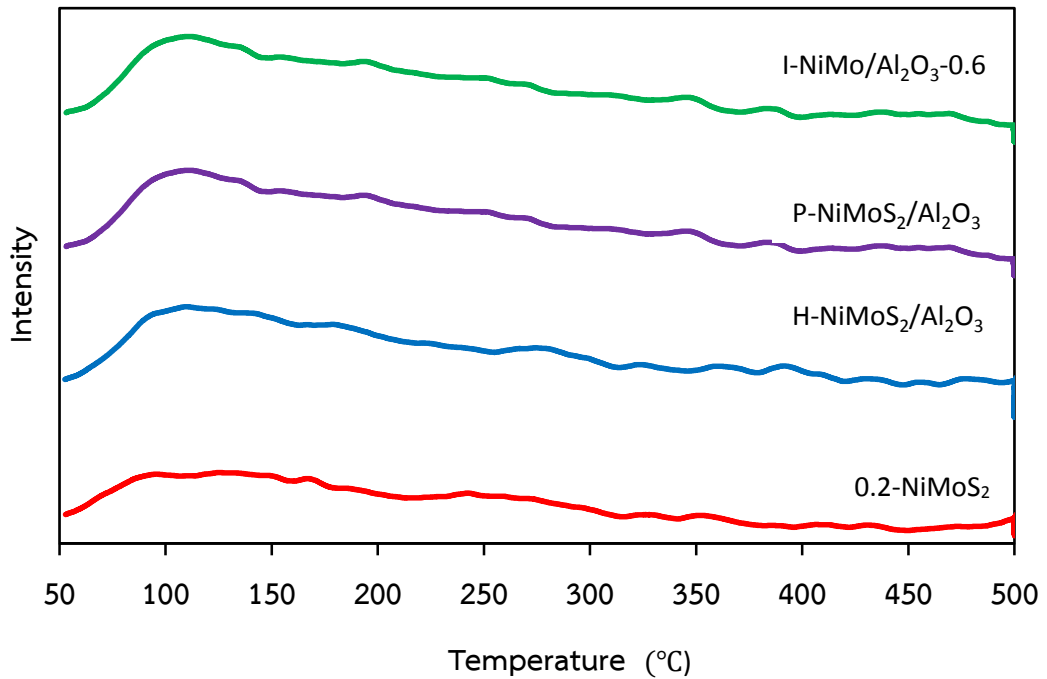
#### 4.6.4 การวิเคราะห์ความเป็นกรดของตัวเร่งปฏิกิริยา (Temperature programmed desorption: NH<sub>3</sub>-TPD)

การวิเคราะห์ความเป็นกรด (Acidity) ของตัวเร่งปฏิกิริยา 0.2-NiMoS<sub>2</sub>, H-NiMoS<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-0.2, P-NiMoS<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-0.2 และ I-NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-0.6 แสดงผลดังรูปที่ 4.18 และตารางที่ 4.8 งานวิจัยนี้ได้แบ่งความแรงของตำแหน่งกรดเป็น 3 ช่วง ได้แก่ ตำแหน่งกรดอ่อน (Weak acid site) อยู่ในช่วงอุณหภูมิ 50-150 องศาเซลเซียส ตำแหน่งกรดกลาง (Medium acid site) อยู่ในช่วงอุณหภูมิ 150-300 องศาเซลเซียส และตำแหน่งกรดแรง (Strong acid site) อยู่ในช่วงอุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียสขึ้นไป

จากผลการทดลองพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา 0.2-NiMoS<sub>2</sub> แบบไม่มีตัวรองรับมีปริมาณกรดทั้งหมดน้อยที่สุด (0.051 mmol/g) ในขณะที่ตัวเร่งปฏิกิริยา NiMoS<sub>2</sub> แบบมีตัวรองรับ  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ที่เตรียมจากวิธีต่างๆ มีปริมาณความเป็นกรดที่สูงขึ้น ตัวเร่งปฏิกิริยา H-NiMoS<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-0.2 มีปริมาณกรดทั้งหมด 0.105 mmol/g ตัวเร่งปฏิกิริยา P-NiMoS<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-0.2 มีปริมาณกรดทั้งหมด 0.150 mmol/g ตัวเร่งปฏิกิริยา I-NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-0.6 มีปริมาณกรดทั้งหมด 0.278 mmol/g เนื่องจากอะลูมินามีสภาพความเป็นกรดลิวอิสทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยา NiMoS<sub>2</sub> แบบมีตัวรองรับ  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> มีตำแหน่งกรดอ่อนและกรดกลางสูงขึ้น ซึ่งอ้างอิงจากงานวิจัยของ Mortensen และคณะ [66] ได้ศึกษาความแข็งแรงของพันธะโลหะกับออกซิเจนของตัวรองรับ พบว่า Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> มีพลังงานพันธะระหว่างโลหะกับออกซิเจนน้อย แสดงให้เห็นว่า Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> นั้นมีกรดลิวอิสอยู่มาก

การที่ตัวเร่งปฏิกิริยาที่กล่าวมาข้างต้นมีความเป็นกรดสูงชันสามารถเร่งปฏิกิริยาไฮโดรแครกกิงได้ทำร้อยละผลได้ C<sub>14</sub>-C<sub>18</sub> แอลเคนลดลง จากร้อยละ 70.8 โดยน้ำหนัก เป็นร้อยละ 37.2 โดยน้ำหนัก เมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 0.2-NiMoS<sub>2</sub> (กรดอ่อนร้อยละ 37.1, กรดกลางร้อยละ 43.4) และ I-NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-0.6 (กรดอ่อนร้อยละ 40.3, กรดกลางร้อยละ 44.3) ตามลำดับที่สภาวะเดียวกัน และสอดคล้องกับผลของแก๊สโครมาโทกราฟีแบบแมสสเปกโทรสโกปีที่พบผลิตภัณฑ์เป็นนอร์มัลแอลเคนมวลโมเลกุลน้อย (C<sub>5</sub>-C<sub>13</sub>) ปริมาณมาก ซึ่งเป็นผลิตภัณฑ์ข้างเคียงอยู่ในช่วงน้ำมันเบนซิน เนื่องจากตัวเร่งปฏิกิริยามีปริมาณความเป็นกรดสูง ซึ่งลักษณะของฟิคที่ได้มีความคล้ายคลึงกับงานวิจัยของ Burimsitthigul และคณะ [19] ซึ่งศึกษาไฮโดรดีออกซิเจนชันของน้ำมันปาล์มบนตัวเร่งปฏิกิริยา 0.2-NiMoS<sub>2</sub> แบบไม่มีตัวรองรับ ในทำนองเดียวกัน Lei และคณะ [67] ซึ่งศึกษาตัวเร่งปฏิกิริยา NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, NiW/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> และ NiW/SiO<sub>2</sub>, ได้พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งสามมีตำแหน่งกรดอ่อนร้อยละ 74 และตำแหน่งกรดกลางร้อยละ 14 ในที่นี้ความเป็นกรดของตัวเร่งปฏิกิริยาเรียงลำดับจากน้อยไปมากดังนี้ 0.2-NiMoS<sub>2</sub> < H-NiMoS<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-0.2 < P-NiMoS<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-0.2 < I-NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-0.6 ซึ่งเมื่อเติมตัวรองรับอะลูมินาทำให้ความเป็นกรดสูงชัน ความเป็นกรดนั้นส่งผลต่อปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันและไฮโดรแครกกิง ในส่วนของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านการใช้งานแล้ว พบว่าความเป็นกรดลดลง

เนื่องจาก Stack มีการแตกออกทำให้หนักเกิลหลุดไปบางส่วน จึงส่งผลให้ความเป็นกรดลดลง ส่งผลต่อการนำตัวเร่งปฏิกิริยากลับมาใช้ซ้ำทำให้ได้ร้อยละผลได้  $C_{14}$ - $C_{18}$  แอลเคนลดลง



รูปที่ 4.18 รูปแบบ NH<sub>3</sub>-TPD ของตัวเร่งปฏิกิริยา Ni-Mo แบบไม่มีตัวรองรับและแบบมีตัวรองรับ  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

## บทที่ 5

### สรุปผลการทดลอง และข้อเสนอแนะ

#### 5.1 สรุปผลการทดลอง

งานวิจัยนี้เป็นการศึกษาไฮโดรทรีตติงของน้ำมันปาล์ม โดยศึกษาผลของปัจจัย คือ เวลาในการทำปฏิกิริยา และความเข้มข้นของสารตั้งต้น โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา NiMoS<sub>2</sub> แบบไม่มีตัวรองรับที่อัตราส่วนโดยอะตอมของ Ni/(Mo+Ni) เท่ากับ 0.2 (0.2-NiMoS<sub>2</sub>) พร้อมทั้งเปรียบเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยา NiMoS<sub>2</sub> บนตัวรองรับแกมมาอะลูมินา (NiMoS<sub>2</sub>/  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) ที่เตรียมแตกต่างกัน 3 วิธีคือ จากการสลายตัวด้วยความร้อนของแอมโมเนียมเตตระไทโอโมลิบเดต (ATTM); (H-NiMoS<sub>2</sub>/  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), อิมเพรกเนชันแบบลำดับขั้น (Sequential impregnation); (I-NiMo/  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) และการผสมเชิงกายภาพ (Physical Mixing); (P-NiMoS<sub>2</sub>/  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)

#### ก) ผลของเวลา และความเข้มข้นของสารตั้งต้น

การเพิ่มเวลาในช่วงแรก (1 ชม.) ตัวเร่งปฏิกิริยามีอัตราเร็วปฏิกิริยาสูง หลังจากนั้นอัตราเร็วปฏิกิริยาลดลงช่วง 1-3 ชม. และเริ่มเข้าสู่ภาวะสมดุล พบว่าเวลาที่เหมาะสมที่สุดในการทำของไฮโดรต็อกซิเจนชั้นของน้ำมันปาล์ม คือ 3 ชั่วโมง เนื่องจากให้ร้อยละการเลือกเกิดและร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์ C<sub>14</sub>-C<sub>18</sub> สูงที่สุด (ร้อยละ 67.0 โดยน้ำหนัก) อัตราส่วนของ C<sub>16</sub>/C<sub>15</sub> และ C<sub>18</sub>/C<sub>17</sub> มีค่า 0.9 - 1.2 ทุกเวลาของการทดลอง (1-3 ชม. ที่ความเข้มข้นของสารตั้งต้นร้อยละ 10) แสดงให้เห็นว่าปฏิกิริยาไปทางไฮโดรต็อกซิเจนชั้น (HDO) มากกว่า ดีคาร์บอนิลเลชัน (DCO) และดีคาร์บอกซิเลชัน (DCO<sub>2</sub>) ที่ความเข้มข้นของสารตั้งต้นต่ำ (ร้อยละ 5-10) การเพิ่มเวลาเป็นการทำให้การกำจัดออกซิเจนผ่าน HDO มากขึ้น แต่ที่ความเข้มข้นของสารตั้งต้นสูง (ร้อยละ 20-30) การเพิ่มเวลาเป็นการทำให้การกำจัดออกซิเจนผ่าน HDO ลดลงแต่เกิดผ่าน DCO และ DCO<sub>2</sub> มากขึ้น เนื่องจากการเพิ่มความเข้มข้นของสารตั้งต้นที่มากเกินไปเหมือนเป็นการลดอัตราการแพร่ (Diffusion) ของไฮโดรเจนและสารตั้งต้นที่พื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา ทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยามีประสิทธิภาพลดลงในการเร่งปฏิกิริยา ทำให้อัตราการเกิด HDO ลดลง แต่จะเกิดผ่าน DCO และ DCO<sub>2</sub> มากขึ้น

#### ข) การเปรียบเทียบตัวเร่งปฏิกิริยา NiMoS<sub>2</sub> แบบไม่มีตัวรองรับและแบบมีตัวรองรับ

การใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา H-NiMoS<sub>2</sub>/  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ที่เตรียมจากการสลายตัวจากความร้อน ในไฮโดรต็อกซิเจนชั้นของน้ำมันปาล์ม จากผลร้อยละผลได้ของ C<sub>14</sub>-C<sub>18</sub> แอลเคน โดยเรียงลำดับจากมากไปน้อยได้นี้ H-NiMoS<sub>2</sub>/  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-0.2 > H-NiMoS<sub>2</sub>/  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-0.1 > H-NiMoS<sub>2</sub>/  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-0.3 > H-NiMoS<sub>2</sub>/  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-0.4 แสดงให้เห็นว่าการเติม  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ในปริมาณที่เหมาะสมช่วยเพิ่มอัตราการเกิดไฮโดรต็อกซิเจนชั้นของน้ำมันปาล์ม โดยปริมาณ  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ที่เหมาะสม คือ ร้อยละ 20 โดย

น้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยา (H-NiMoS<sub>2</sub>/  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-0.2) เนื่องจากให้ร้อยละผลได้ของ C<sub>14</sub>-C<sub>18</sub> แอลเคนร้อยละ 55.4 สูง

การใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา P-NiMoS<sub>2</sub>/  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ที่เตรียมจากการผสมเชิงกายภาพ พบว่ามีแนวโน้มในการทำงานเดียวกันกับตัวเร่งปฏิกิริยา H-NiMoS<sub>2</sub>/  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> คือที่ปริมาณ  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ร้อยละ 20 โดยน้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยา (P-NiMoS<sub>2</sub>/  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-0.2) มีร้อยละผลได้ของ C<sub>14</sub>-C<sub>18</sub> แอลเคน ร้อยละ 50.4 จากผลร้อยละผลได้ของ C<sub>14</sub>-C<sub>18</sub> แอลเคน โดยเรียงลำดับจากมากไปน้อยดังนี้ P-NiMoS<sub>2</sub>/  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-0.2 > P-NiMoS<sub>2</sub>/  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-0.1

การใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา I-NiMo/  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ที่เตรียมจากอิมเพรกเนชันแบบลำดับขั้น ตัวเร่งปฏิกิริยามีประสิทธิภาพ ตามลำดับดังต่อไปนี้ จากร้อยละผลได้ของ C<sub>14</sub>-C<sub>18</sub> แอลเคน I-NiMo/  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0.3 > I-NiMo/  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> -0.6 > I-NiMo/  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> -0.7 > I-NiMo/  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> -0.8 ตัวเร่งปฏิกิริยา I-NiMo/  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ที่ปริมาณ  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ร้อยละ 30 โดยน้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยา เมื่อนำไปใช้ในไฮโดรดีออกซิเจนชั้นของน้ำมันปาล์ม ให้ร้อยละผลได้ของ C<sub>14</sub>-C<sub>18</sub> แอลเคน ร้อยละ 40.8 สูง

จากการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา NiMoS<sub>2</sub> แบบมีตัวรองรับ  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ที่เตรียมด้วยวิธีการที่แตกต่างกัน ได้แก่ H-NiMoS<sub>2</sub>/  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, I-NiMo/  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> และ P-NiMoS<sub>2</sub>/  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> เมื่อเปรียบเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยา 0.2-NiMoS<sub>2</sub> พบว่าการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 0.2-NiMoS<sub>2</sub> ให้ร้อยละผลได้ของ C<sub>14</sub>-C<sub>18</sub> แอลเคน สูงกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา NiMoS<sub>2</sub> แบบมีตัวรองรับ  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ตามลำดับต่อไปนี้ 0.2-NiMoS<sub>2</sub> > H-NiMoS<sub>2</sub>/  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-0.2 > P-NiMoS<sub>2</sub>/  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-0.2 > I-NiMo/  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-0.3 แสดงว่าตัวเร่งปฏิกิริยา 0.2-NiMoS<sub>2</sub> แบบไม่มีตัวรองรับ มีประสิทธิภาพและเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีความว่องไวสูง สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยา NiMoS<sub>2</sub> แบบมีตัวรองรับ  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ที่ให้ร้อยละผลได้ C<sub>14</sub>-C<sub>18</sub> แอลเคนต่ำกว่า เนื่องจากมีสภาพกรดที่สูงกว่าซึ่งสามารถเหนี่ยวนำให้เกิดการสะสมโค้กขึ้นในกระบวนการไฮโดรทรีตติง ตัวเร่งปฏิกิริยาจึงเกิดการเสื่อมสภาพเร็ว และส่งผลทำให้เกิดการแครก C<sub>14</sub>-C<sub>18</sub> เป็น C<sub>5</sub>-C<sub>13</sub> มากขึ้น ซึ่งต้องปรับภาวะของกระบวนการเพื่อให้ได้ร้อยละผลได้ C<sub>14</sub>-C<sub>18</sub> แอลเคนที่สูงขึ้น

### ค) การใช้ซ้ำของตัวเร่งปฏิกิริยา

การนำตัวเร่งปฏิกิริยา 0.2-NiMoS<sub>2</sub> และ H-NiMoS<sub>2</sub>/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-0.2 กลับมาใช้ซ้ำพบว่าร้อยละผลได้ของ C<sub>14</sub>-C<sub>18</sub> แอลเคน มีแนวโน้มลดลงอย่างต่อเนื่องจากวัฏจักรที่ 1 ไปยัง วัฏจักรที่ 3 เนื่องจากตัวเร่งปฏิกิริยามีการสูญเสียตำแหน่งกัมมันต์ การล้างตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยโทลูอีนหรือเอทานอลอาจเป็นการชะล้างบริเวณก่อกัมมันต์ (Active sites) บางส่วนออกไป จากการใช้ซ้ำของตัวเร่งปฏิกิริยา 3 ครั้ง แสดงให้เห็นว่าตัวเร่งปฏิกิริยายังมีประสิทธิภาพในการทำงานได้นาน



### ง) การวิเคราะห์ลักษณะเฉพาะของตัวเร่งปฏิกิริยา

จากเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ ตัวเร่งปฏิกิริยา  $0.2\text{-NiMoS}_2$  และ  $\text{P-NiMoS}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  มีความเป็นอสัณฐานสูง ตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{H-NiMoS}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  คาดว่ามีการซ้อนทับกันระหว่างพีคของ  $\text{AlO}(\text{OH})$  และ พีคของ  $\text{MoS}_2$  ตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{H-NiMoS}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  มีโครงสร้างของอะลูมินาในรูปโบห์ไมต์ (boehmite,  $\gamma\text{-AlO}(\text{OH})$ ) เนื่องจาก  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  ไม่ทนต่อภาวะที่มีน้ำ  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  ทำปฏิกิริยากับน้ำเกิดเป็นโบห์ไมต์ ส่วนตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{P-NiMoS}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  มีโครงสร้างของอะลูมินาในรูป  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  และตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{I-NiMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  พบโครงสร้างของโมลิบดีนัมและนิกเกิลในรูปของ  $\text{MoO}_3$  และ  $\text{NiO}$  เป็นผลมาจากการเผาในขั้นตอนการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา

จากการวิเคราะห์พื้นที่ผิวและขนาดรูพรุนโดยวิธีบีที พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา  $0.2\text{-NiMoS}_2$ ,  $\text{H-NiMoS}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{P-NiMoS}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  และ  $\text{I-NiMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  ทั้งแบบยังไม่ใช้งานและผ่านการใช้งานแล้วทั้งหมดมีลักษณะของไอโซเทอรัมแบบ IV ยืนยันรูพรุนขนาดกลาง (mesopores) ของตัวเร่งปฏิกิริยา และผลฮิสเทอริซิสของตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งหมดแสดงถึงรูปร่างเป็นแบบแท่งรูเข็มปลายเปิด

จากการวิเคราะห์ขนาดและโครงสร้างด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา  $0.2\text{-NiMoS}_2$ ,  $\text{H-NiMoS}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{P-NiMoS}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  และ  $\text{I-NiMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  มีความยาวและจำนวนชั้นที่ต่างกันซึ่งช่วยส่งเสริมปฏิกิริยาแตกต่างกัน โดยตัวเร่งปฏิกิริยา  $0.2\text{-NiMoS}_2$  มีความยาวและจำนวนชั้นมากที่สุด ส่งผลให้เกิดปฏิกิริยาไฮโดรดีออกซิเจนชั้นได้ดีที่สุด และจากการวิเคราะห์ความเป็นกรดของตัวเร่งปฏิกิริยาเมื่อเติมตัวรองรับ  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  ทำให้ความเป็นกรดสูงขึ้นและส่งผลกระทบต่อปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันและไฮโดรแครกกิง

## 5.2 ข้อเสนอแนะ

1. ศึกษาการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา  $0.2\text{-NiMoS}_2$  ที่เตรียมได้สำหรับไฮโดรดีออกซิเจนชั้นของน้ำมันปาล์มใช้แล้วและน้ำมันปาล์มดิบ
2. ศึกษาการปรับปรุงสมบัติตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{NiMoS}_2$  แบบมีตัวรองรับโดยลดความเป็นกรดของตัวเร่งปฏิกิริยาเพื่อลดปริมาณโค้กที่เกิดขึ้น
3. ศึกษาวิธีการใช้ฟื้นฟูสภาพตัวเร่งปฏิกิริยาเพื่อนำกลับมาใช้ซ้ำ

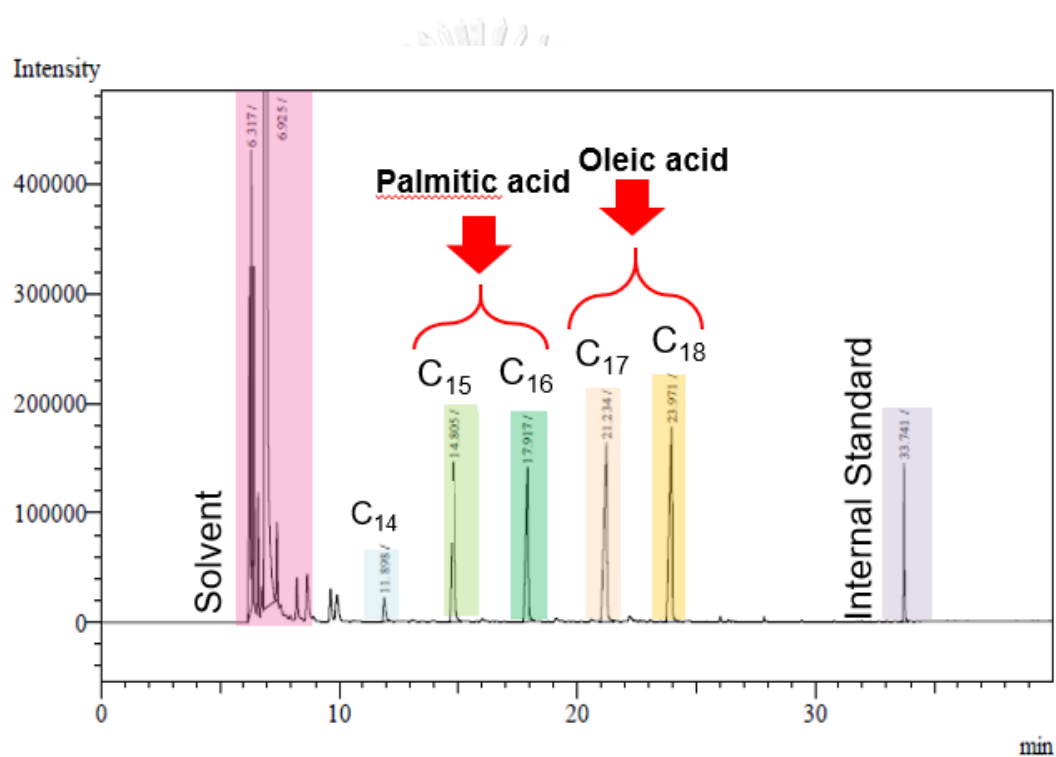


## ภาคผนวก ก

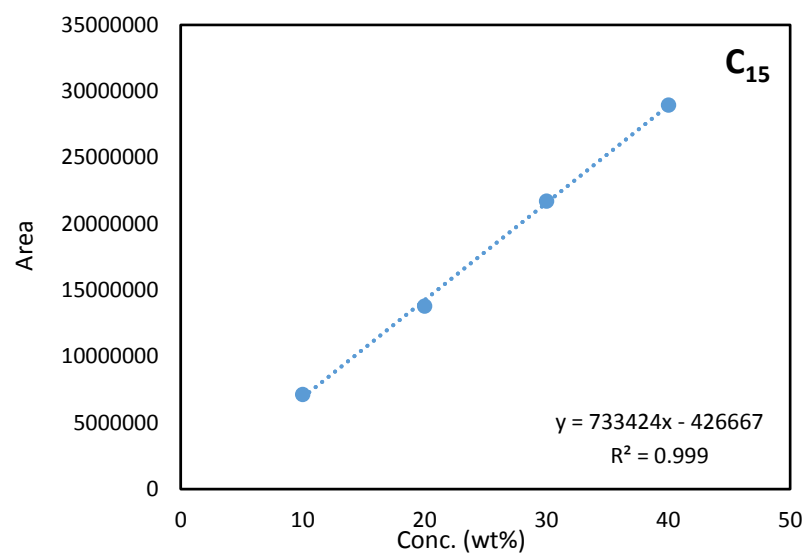
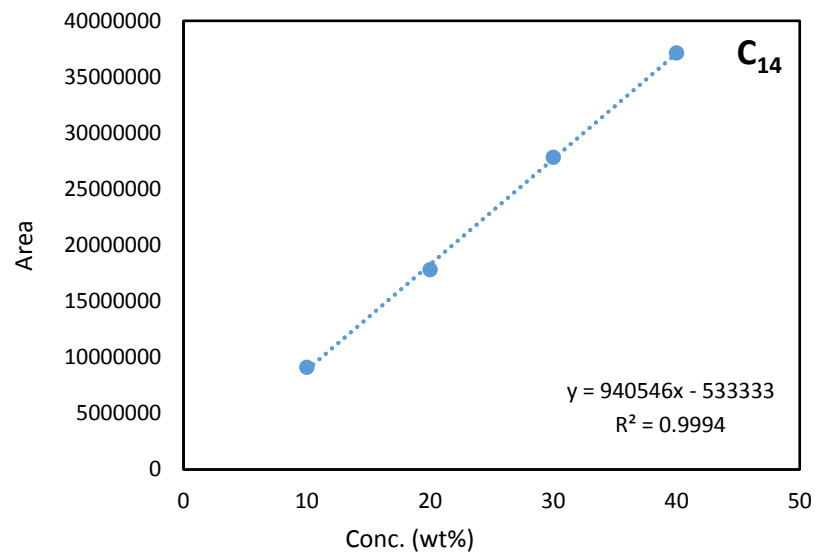
### การวิเคราะห์ผลิตภัณฑ์ของเหลว

#### โครมาโตแกรมแสดงผลองค์ประกอบผลิตภัณฑ์ของเหลว

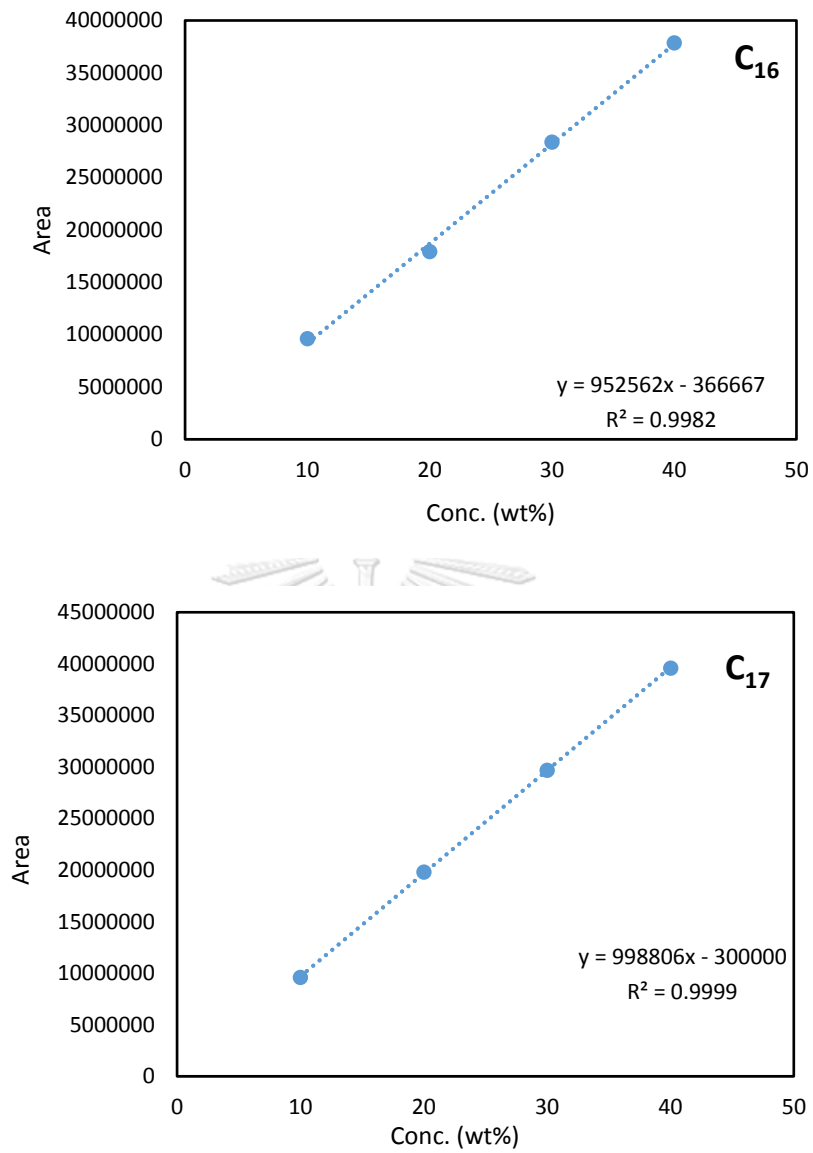
งานวิจัยนี้ใช้เครื่องแก๊สโครมาโทกราฟีแบบ Flame ionization detector (GC-FID) รุ่น GC2010 ของ Shimadzu โดยใช้คอลัมน์ HP-88 ภาวะที่ใช้งานดังแสดงในหัวข้อ 3.3.4 แสดงผลวิเคราะห์ดังรูปที่ ก.1



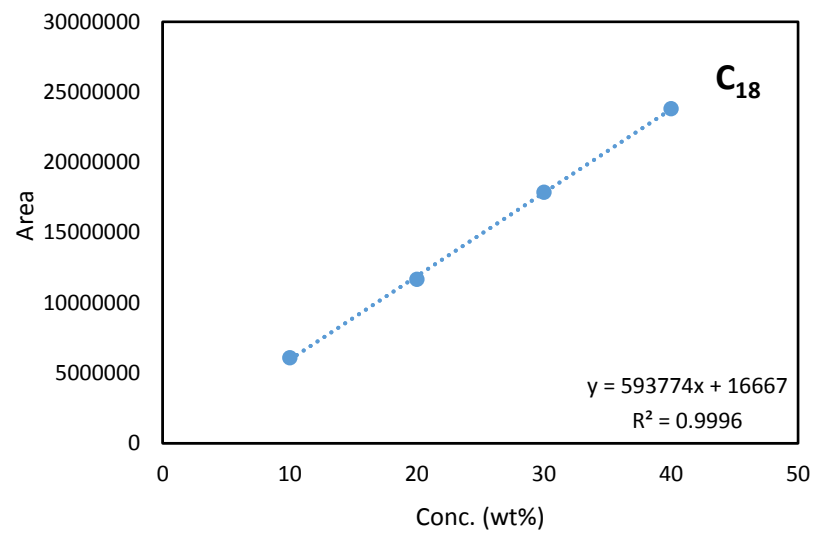
รูปที่ ก.1 ผลโครมาโตแกรมของผลิตภัณฑ์ของเหลวหลังจากทำปฏิกิริยาด้วยเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟีแบบ GC-FID ด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา 0.2-NiMoS<sub>2</sub> ภาวะการทดลอง: อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส ความดันไฮโดรเจนเริ่มต้น 40 บาร์ เวลา 3 ชั่วโมง ความเข้มข้นของสารตั้งต้นร้อยละ 10 โดยน้ำหนักของสารละลาย อัตราส่วนของตัวเร่งปฏิกิริยาต่อสารตั้งต้นที่ 0.1 (w/w)



รูปที่ ก.2 เส้นเทียบมาตรฐานของ  $C_{14}$  และ  $C_{15}$

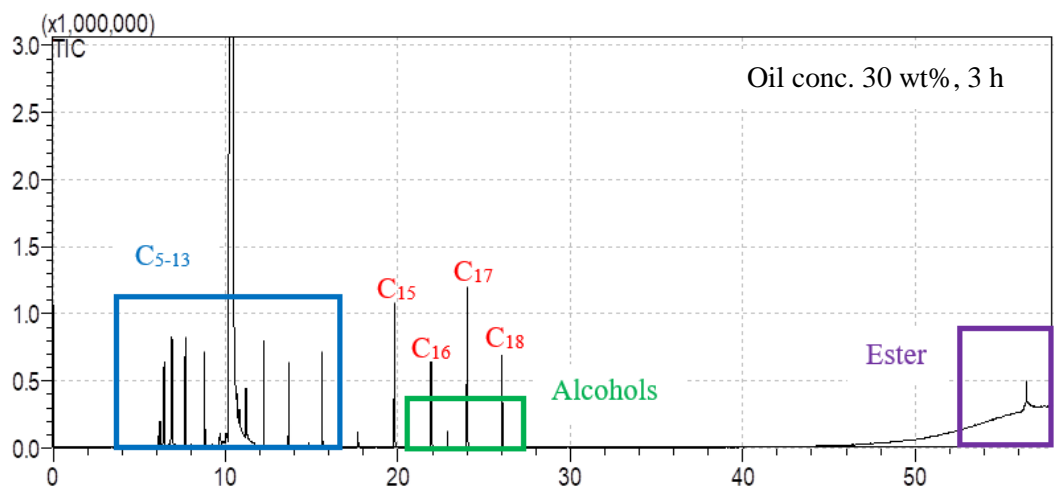
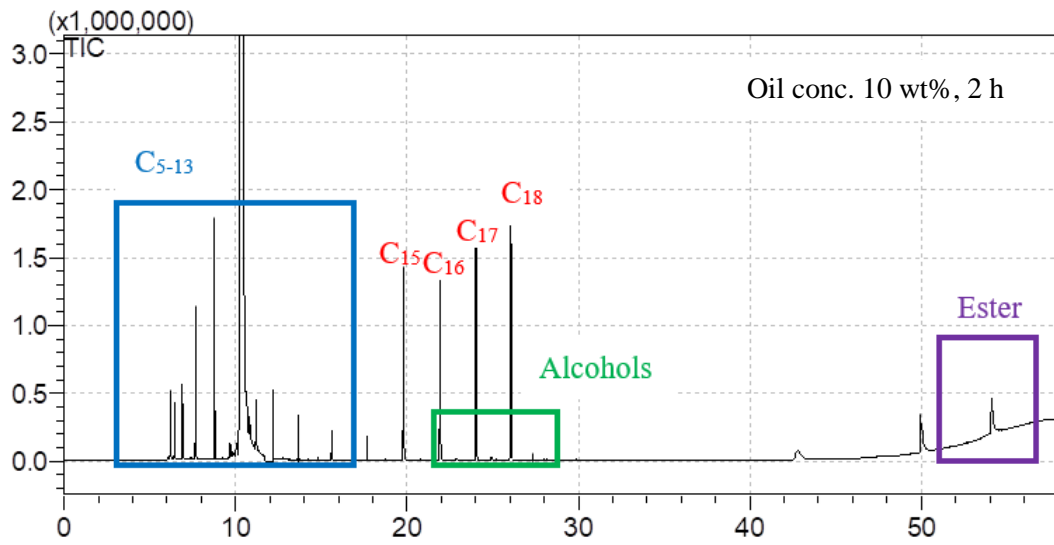


รูปที่ ก.3 เส้นเทียบมาตรฐานของ C<sub>16</sub> และ C<sub>17</sub>

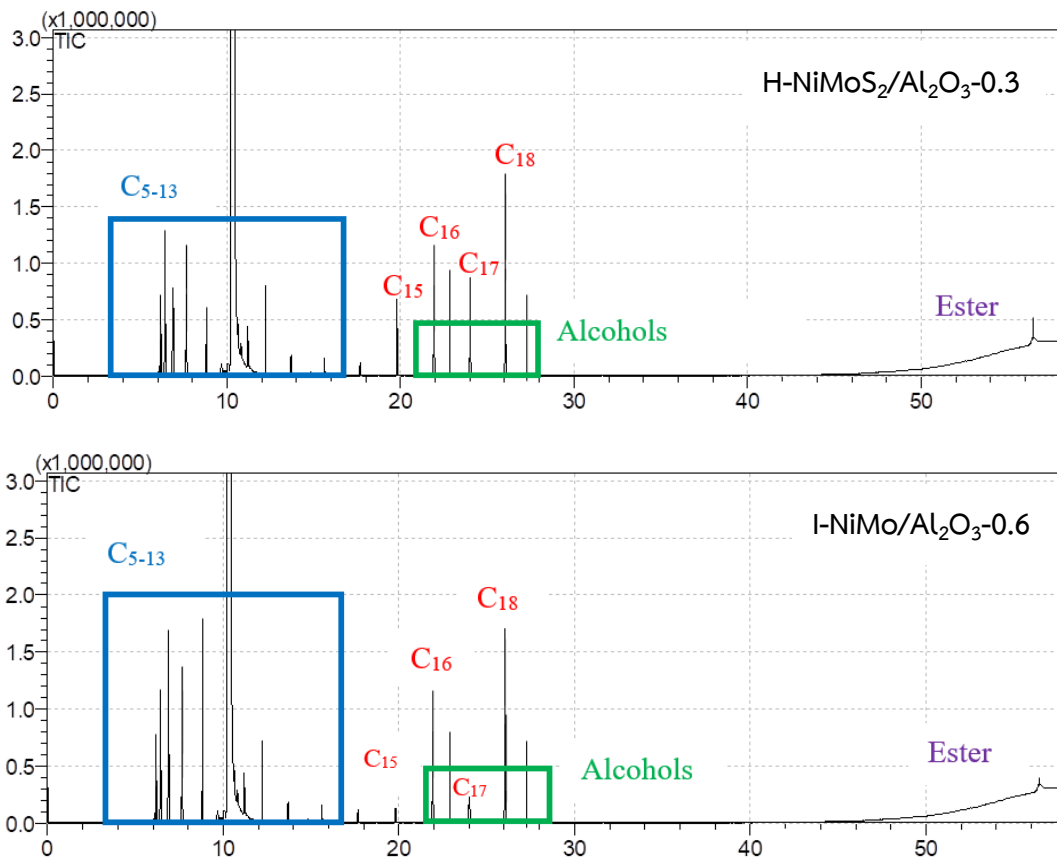


รูปที่ ก.4 เส้นเทียบมาตรฐานของ C<sub>18</sub>



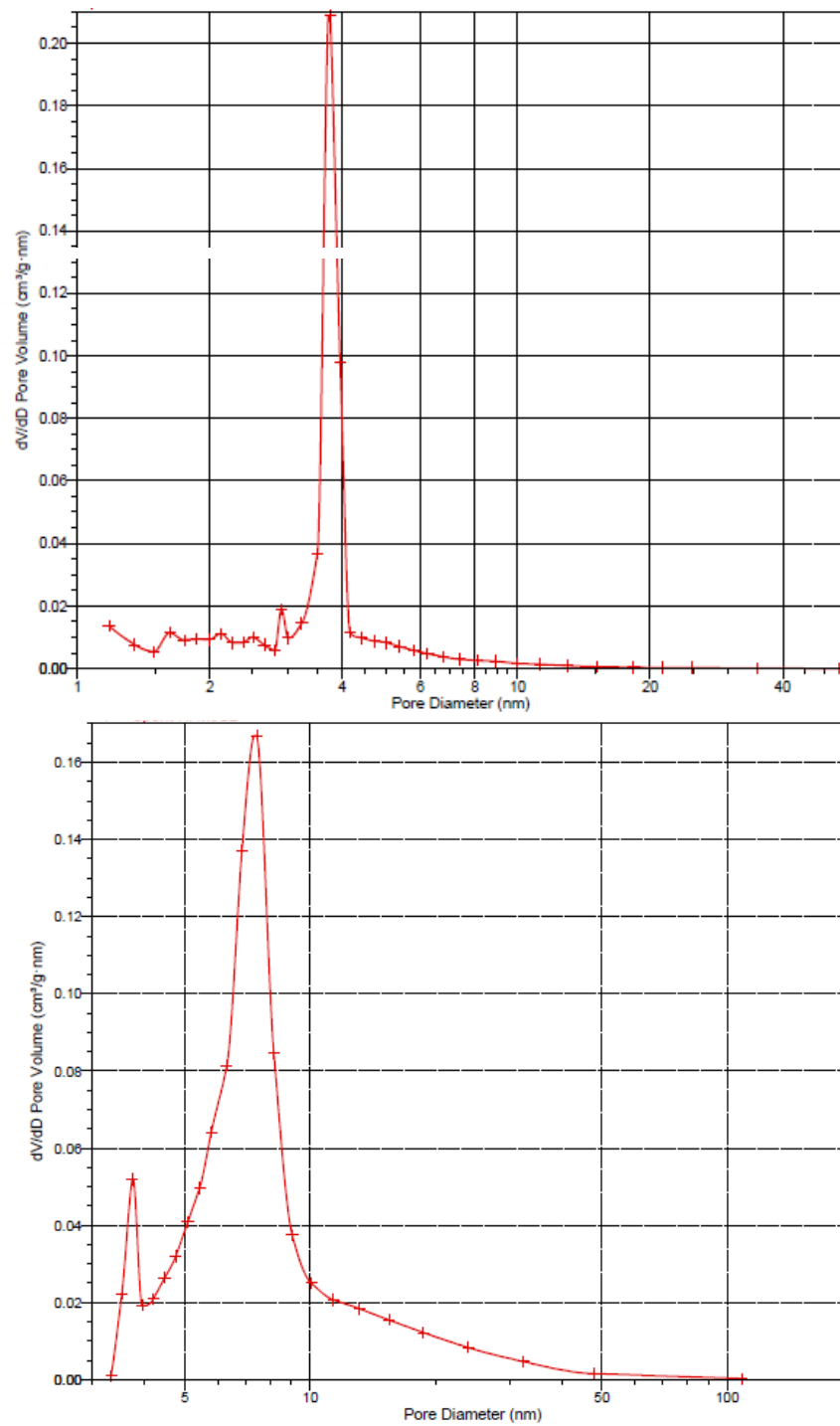


รูปที่ ก.5 โครมาโตแกรมของผลิตภัณฑ์ของเหลวจากเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟแบบแมสสเปกโทรสโกปี ภาวะของไฮโดรต็อกซิเจนชั้น : อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส ความดันไฮโดรเจนเริ่มต้น 40 บาร์ ตัวเร่งปฏิกิริยา 0.2-NiMoS<sub>2</sub> อัตราส่วนของตัวเร่งปฏิกิริยาต่อสารตั้งต้นที่ 0.1 (w/w)

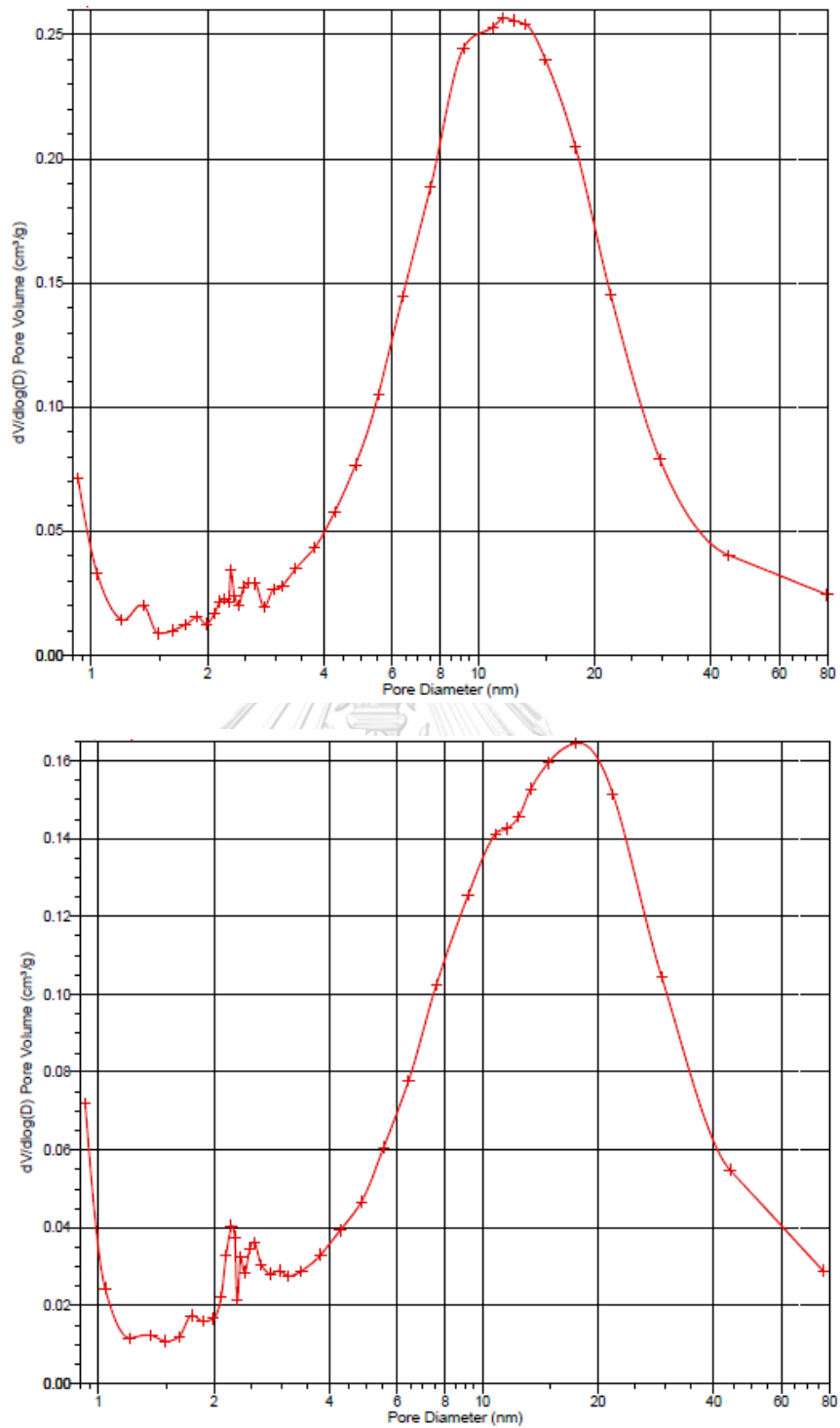


รูปที่ ก.6 โครมาโตแกรมของผลิตภัณฑ์ของเหลวจากเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟแบบแมสสเปกโทรสโกปี ภาวะของไฮโดรดีออกซิเจเนชัน : อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส ความดันไฮโดรเจนเริ่มต้น 50 บาร์ ความเข้มข้นของสารตั้งต้นร้อยละ 5 โดยน้ำหนักของสารละลาย อัตราส่วนของตัวเร่งปฏิกิริยาต่อสารตั้งต้นที่ 0.1 (w/w) CHULALONGKORN UNIVERSITY

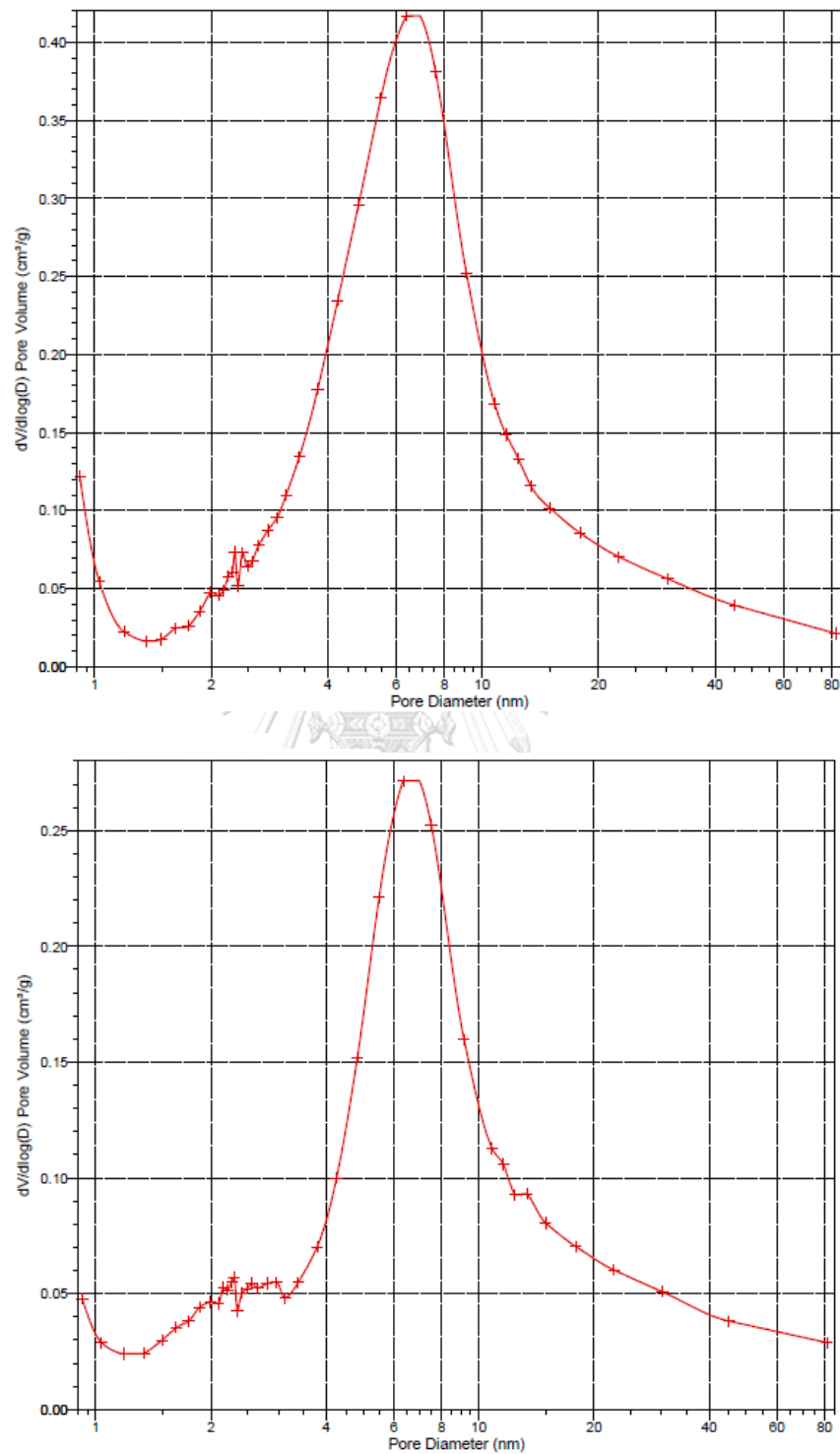




รูปที่ ๓.๗ Pore size distribution ของตัวเร่งปฏิกิริยา  $0.2\text{-NiMoS}_2$  และ Spent  $0.2\text{-NiMoS}_2$



รูปที่ ๓.๘ Pore size distribution ของตัวเร่งปฏิกิริยา H-NiMoS<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-0.2 และ Spent H-NiMoS<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-0.2



รูปที่ ก.9 Pore size distribution ของตัวเร่งปฏิกิริยา P-NiMoS<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-0.2 และ I-NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-0.6

## ภาคผนวก ข

### การคำนวณ

1. การคำนวณปริมาณการเติมตัวเร่งปฏิกิริยา

ร้อยละโดยน้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยา

$$= \frac{\text{น้ำหนักตัวเร่งปฏิกิริยา}}{(\text{น้ำหนักน้ำมันปาล์ม} + \text{น้ำหนักตัวเร่งปฏิกิริยา})}$$

2. การคำนวณค่าแฟกเตอร์ตอบสนอง (Response Factor, Rx)

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

โดย i คือ สารมาตรฐาน

$M_i$  คือ ปริมาณสารมาตรฐานที่ใช้ในการวิเคราะห์ด้วย GC-FID (กรัม)

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

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

$$X_i = \frac{1}{Rx} \times \frac{W_{int}}{W_{sample}} \times \frac{\text{Peak area of } i}{\text{Peak area of internal standard}} \times 100$$

โดย i คือ สารตั้งต้นหรือผลิตภัณฑ์

$W_{int}$  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)

$$\text{Yield} = \frac{X_i}{\text{Concentration of reactant}} \times 100$$

6. การคำนวณหาความสัมพันธ์ของ  $C_{16}/C_{15}$

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

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 (%)

การคำนวณปริมาณการเติมอะลูมินาร้อยละ 20 โดยน้ำหนักในตัวเร่งปฏิกิริยา H-NiMoS<sub>2</sub>/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-0.2

$$\frac{\text{Catalyst (g)}}{\text{Oil (g) + Catalyst (g)}} = 0.15$$

$$\frac{x}{1 \text{ g} + x} = 0.15$$

$$X = 0.1764 \text{ g}$$

อะลูมินาร้อยละ 20 โดยน้ำหนัก =  $0.1764 \times 0.2 = 0.0353 \text{ g}$

$$0.2\text{-NiMoS}_2 = 0.1764 - 0.0353 = 0.1411 \text{ g}$$

0.2-NiMoS<sub>2</sub> 0.1411 g ใช้อะลูมินา 0.0353 g

0.2-NiMoS<sub>2</sub> 2.5 g ใช้อะลูมินา 0.625 g

ตัวเร่งปฏิกิริยา	ATTM (g)	Ni(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (g)	$\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (g)	หมายเหตุ
H-NiMoS <sub>2</sub> / $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -0.1	0.3	0.0838	0.2769	ATTM 0.3, Ni(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> 0.0838 ได้ 0.2-NiMoS <sub>2</sub> 2.5 g
H-NiMoS <sub>2</sub> / $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -0.2	0.3	0.0838	0.6250	ATTM 0.3, Ni(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> 0.0838 ได้ 0.2-NiMoS <sub>2</sub> 2.5 g
H-NiMoS <sub>2</sub> / $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -0.3	0.3	0.0838	1.0708	ATTM 0.3, Ni(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> 0.0838 ได้ 0.2-NiMoS <sub>2</sub> 2.5 g
H-NiMoS <sub>2</sub> / $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -0.4	0.3	0.0838	1.6667	ATTM 0.3, Ni(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> 0.0838 ได้ 0.2-NiMoS <sub>2</sub> 2.5 g

การคำนวณการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลโมลิบดีนัมซัลไฟด์บนตัวรองรับแกมาอะลูมินา ด้วยวิธีอิมเพกเนชัน

การคำนวณการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา I-NiMo/  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-0.8 โดยมีปริมาณของ Mo และ Ni 16.59% และ 2.529% โดยน้ำหนักของตัวรองรับ ตามลำดับ

Mo; อะลูมินา 100 g มี Mo 16.6 g

อะลูมินา 1 g มี Mo 0.1659 g

โดย Mo เตรียมจาก ATTM มีมวลโมเลกุล 260.28 g และ Mo มีมวลโมเลกุลเท่ากับ 95.98 g  
หมายความว่า

ต้องการ Mo 95.98 g ตั้งชั่ง ATTM 260.28 g

ดังนั้น Mo 0.1659 g ตั้งชั่ง ATTM 0.4499 g

Ni; อะลูมินา 100 g มี Ni 2.529 g

อะลูมินา 1 g มี Ni 0.02529 g

โดย Ni เตรียมจาก  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$  มีมวลโมเลกุล 290.79 g และ Ni มีมวลโมเลกุลเท่ากับ 58.69 g  
หมายความว่า

ต้องการ Ni 58.69 g ตั้งชั่ง  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$  290.79 g

ดังนั้น Ni 0.02529 g ตั้งชั่ง  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$  0.1253 g

ตัวเร่งปฏิกิริยา	ATTM (g)	$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ (g)	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (g)	หมายเหตุ
I-NiMo/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -0.3	3.2992	0.9188	2.0	Mo 60.83 wt%, Ni 9.273 wt%, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 29.897 wt%
I-NiMo/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -0.6	1.7994	0.5012	2.0	Mo 33.18 wt%, Ni 5.058 wt%, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 61.762 wt%
I-NiMo/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -0.7	1.1996	0.3340	2.0	Mo 22.12 wt%, Ni 3.372 wt%, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 74.508 wt%
I-NiMo/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -0.8	0.8998	0.2506	2.0	Mo 16.59 wt%, Ni 2.529 wt%, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 80.881 wt%

#### การคำนวณปริมาณการเติมตัวเร่งปฏิกิริยา

**ภาวะการทดลอง:** อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส ความดันไฮโดรเจนเริ่มต้น 40 บาร์ เวลา 3 ชั่วโมง ความเข้มข้นของสารตั้งต้นร้อยละ 10 โดยน้ำหนัก (น้ำมันปาล์มในนอร์มัลเดคเคน) อัตราส่วนของตัวเร่งปฏิกิริยา 0.2-NiMoS<sub>2</sub> ต่อน้ำมันปาล์ม 0.1 (ร้อยละ 10 โดยน้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยา)

ร้อยละโดยน้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยา

= น้ำหนักตัวเร่งปฏิกิริยา / (น้ำหนักน้ำมันปาล์ม + น้ำหนักตัวเร่งปฏิกิริยา)

$$10 \text{ \%wt} = \frac{X}{2 \text{ gm} + X}$$

$$0.1 = \frac{X}{2 \text{ gm} + X} = 0.2222 \text{ g}$$

ดังนั้น ต้องเติมตัวเร่งปฏิกิริยา เท่ากับ 0.2222 กรัม

#### การวิเคราะห์สารผลิตภัณฑ์ด้วย GC-FID

ในการนำสารผลิตภัณฑ์มาวิเคราะห์ด้วย GC-FID จะต้องนำมาผสมกับ Internal standard

ซึ่งในงานวิจัยนี้ใช้ เมทิลเฮปตะเดคาโนเอต (Methyl heptadecanoate) ซึ่งมีสถานะเป็นของแข็งจึงต้องละลายด้วยไอโซโพรพานอล โดยจะละลายเมทิลเฮปตะเดคาโนเอตในไอโซโพรพานอลให้มีความเข้มข้น 0.5% หลังจากนั้นนำสารขึ้นมา 1 ไมโครลิตร แล้วทำการฉีดเข้าเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี

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

Component	Weight (g)	Retention time (min)	Peak area	R <sub>x</sub>
C <sub>14</sub>	4.2500	11.898	32045302.5	0.971144335
C <sub>15</sub>	4.2000	14.805	32236105.1	0.986911904
C <sub>16</sub>	4.2003	17.917	33601715.0	1.030361137
C <sub>17</sub>	4.2041	21.234	34666068.3	1.062037584
C <sub>18</sub>	4.2088	23.9971	28958288.0	0.886182011
Methyl heptadecanoate	0.1039	33.741	806691.0	1

จากตารางที่ ข-1 สามารถคำนวณหาค่าแฟกเตอร์ตอบสนอง (R<sub>x</sub>) และค่าต่าง ๆ ได้ดังสมการ

สมการคำนวณค่าแฟกเตอร์ตอบสนอง (Response Factor, R<sub>x</sub>)

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

โดย i คือ สารมาตรฐาน

M<sub>i</sub> คือ ปริมาณสารมาตรฐานที่ใช้ในการวิเคราะห์ด้วย GC-FID (กรัม)

M<sub>int</sub> คือ ปริมาณของ internal standard (กรัม)

ตัวอย่างการคำนวณค่า Response Factor (R<sub>x</sub>) ของเตตระเดเคน (C<sub>14</sub>) และเฮกซะเดเคน (C<sub>16</sub>)

$$R_{x_{C_{14}}} = \frac{0.1039}{4.2500} \times \frac{32045302.5}{806691.0} = 0.971144335$$

$$R_{x_{C_{16}}} = \frac{0.1039}{4.2003} \times \frac{33601715.0}{806691.0} = 1.030361137$$

**ตัวอย่างการคำนวณ** ความเข้มข้นของสารตั้งต้นหรือผลิตภัณฑ์ที่เหลือหลังปฏิกิริยา (Wi), ร้อยละการเลือกเกิดของผลิตภัณฑ์ (Selectivity), ร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์ (Yield), C<sub>16</sub>/C<sub>15</sub>, C<sub>18</sub>/C<sub>17</sub> และ ปริมาณรวมของผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้น (n-alkane content)

**ภาวะการทดลอง:** อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส ความดันไฮโดรเจนเริ่มต้น 40 บาร์ เวลา 3 ชั่วโมง ความเข้มข้นของสารตั้งต้นร้อยละ 10 โดยน้ำหนัก (น้ำมันปาล์มในนอร์มัลเดคเคน) อัตราส่วนของตัวเร่งปฏิกิริยา 0.2-NiMoS<sub>2</sub> ต่อน้ำมันปาล์ม 0.1

**การคำนวณหาค่าปริมาณของผลิตภัณฑ์**

$$X_{C_{14}} = \frac{1}{R_{x_{C_{14}}}} \times \frac{W_{int}}{W_{sample}} \times \frac{\text{Peak area of } C_{14}}{\text{Peak area of internal standard}} \times 100$$

$$= \frac{1}{0.971144335} \times \frac{0.0020}{0.3279} \times \frac{25511}{486579} \times 100 = 0.033$$

$$X_{C_{15}} = \frac{1}{R_{x_{C_{15}}}} \times \frac{W_{int}}{W_{sample}} \times \frac{\text{Peak area of } C_{15}}{\text{Peak area of internal standard}} \times 100$$

$$= \frac{1}{0.986911904} \times \frac{0.0020}{0.3279} \times \frac{1034503}{486579} \times 100 = 1.314$$

$$X_{C_{16}} = \frac{1}{R_{x_{C_{16}}}} \times \frac{W_{int}}{W_{sample}} \times \frac{\text{Peak area of } C_{16}}{\text{Peak area of internal standard}} \times 100$$

$$= \frac{1}{1.030361137} \times \frac{0.0020}{0.3279} \times \frac{1112621}{486579} \times 100 = 1.354$$

$$X_{C_{17}} = \frac{1}{R_{x_{C_{17}}}} \times \frac{W_{int}}{W_{sample}} \times \frac{\text{Peak area of } C_{17}}{\text{Peak area of internal standard}} \times 100$$



$$= \frac{1}{1.062037584} \times \frac{0.0020}{0.3279} \times \frac{1523017}{486579} \times 100 = 1.798$$

$$X_{C_{18}} = \frac{1}{R_{X_{C_{18}}}} \times \frac{W_{int}}{W_{sample}} \times \frac{\text{Peak area of } C_{18}}{\text{Peak area of internal standard}} \times 100$$

$$= \frac{1}{0.886182011} \times \frac{0.0020}{0.3279} \times \frac{1560007}{486579} \times 100 = 2.206$$

การคำนวณหาค่าร้อยละการเลือกเกิดของผลิตภัณฑ์ (Selectivity, %)

$$\text{Selectivity}_{C_{14}} = \frac{X_{C_{14}}}{\sum X_i} \times 100$$

$$= \frac{0.033}{6.705} \times 100 = 0.49$$

$$\text{Selectivity}_{C_{15}} = \frac{X_{C_{15}}}{\sum X_i} \times 100$$

$$= \frac{1.314}{6.705} \times 100 = 19.59$$

$$\text{Selectivity}_{C_{16}} = \frac{X_{C_{16}}}{\sum X_i} \times 100$$

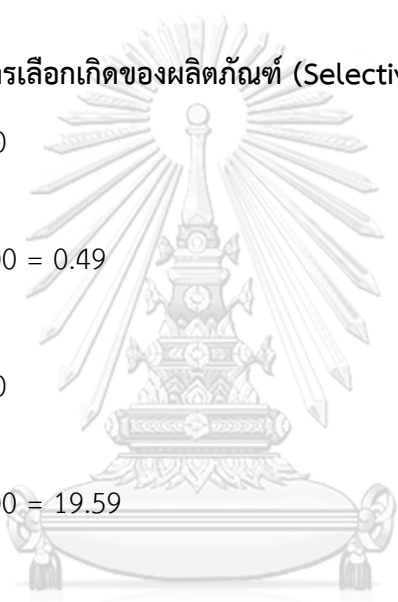
$$= \frac{1.354}{6.705} \times 100 = 20.19$$

$$\text{Selectivity}_{C_{17}} = \frac{X_{C_{17}}}{\sum X_i} \times 100$$

$$= \frac{1.798}{6.705} \times 100 = 26.81$$

$$\text{Selectivity}_{C_{18}} = \frac{X_{C_{18}}}{\sum X_i} \times 100$$

$$= \frac{2.206}{6.705} \times 100 = 32.90$$



จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย  
CHULALONGKORN UNIVERSITY

การคำนวณหาค่าร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์ (Yield, %โดยน้ำหนัก)

$$\begin{aligned} \text{Yield}_{C_{14}} &= \frac{x_{C_{14}}}{\text{Concentration of reactant}} \times 100 \\ &= \frac{0.033}{9.998} \times 100 = 0.33 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{Yield}_{C_{15}} &= \frac{x_{C_{15}}}{\text{Concentration of reactant}} \times 100 \\ &= \frac{1.314}{9.998} \times 100 = 13.14 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{Yield}_{C_{16}} &= \frac{x_{C_{16}}}{\text{Concentration of reactant}} \times 100 \\ &= \frac{1.354}{9.998} \times 100 = 13.54 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{Yield}_{C_{17}} &= \frac{x_{C_{17}}}{\text{Concentration of reactant}} \times 100 \\ &= \frac{1.798}{9.998} \times 100 = 17.98 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{Yield}_{C_{18}} &= \frac{x_{C_{18}}}{\text{Concentration of reactant}} \times 100 \\ &= \frac{2.206}{9.998} \times 100 = 22.06 \end{aligned}$$

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย  
CHULALONGKORN UNIVERSITY

การคำนวณอัตราส่วน  $C_{16}/C_{15}$

$$\begin{aligned} C_{16}/C_{15} &= \frac{\text{Yield } C_{16}}{\text{Yield } C_{15}} \\ &= \frac{13.54}{13.14} = 1.03 \end{aligned}$$

การคำนวณอัตราส่วน  $C_{18}/C_{17}$

$$\begin{aligned} C_{18}/C_{17} &= \frac{\text{Yield } C_{18}}{\text{Yield } C_{17}} \\ &= \frac{22.06}{17.98} = 1.23 \end{aligned}$$

การคำนวณปริมาณรวมของสารของผลิตภัณฑ์ (n-alkane contents, %)

n-alkane contents =  $\Sigma$ Yield

$$= 0.33+13.14+13.54+17.98+22.06 = 67.05$$



## ภาคผนวก ค

## ข้อมูลดิบจากแก๊สโครมาโทกราฟ

Catalyst	Reaction Condition			Compounds Area						
	P <sub>H<sub>2</sub></sub> (bar)	Time (h)	Oil conc. (wt%)	catalyst/ palm oil ratio	C <sub>14</sub>	C <sub>15</sub>	C <sub>16</sub>	C <sub>17</sub>	C <sub>18</sub>	Internal std.
fresh 0.2-NiMoS <sub>2</sub>	40	1	10	0.1	21459	1513834	1406044	1974196	1686638	393169
fresh 0.2-NiMoS <sub>2</sub>	40	1	20	0.1	32027	2629036	1576508	3663438	2027812	743149
fresh 0.2-NiMoS <sub>2</sub>	40	1	30	0.1	27351	3322410	2529114	4740395	3407316	1486579
fresh 0.2-NiMoS <sub>2</sub>	40	2	10	0.1	12997	770137	762819	866868	822546	393149
fresh 0.2-NiMoS <sub>2</sub>	40	2	20	0.1	15405	2729816	1631570	3346938	1812632	429149
fresh 0.2-NiMoS <sub>2</sub>	40	2	30	0.1	22377	4273303	2240488	5645541	2842870	793149
fresh 0.2-NiMoS <sub>2</sub>	40	3	10	0.1	25511	1034503	1112621	1523017	1560007	486579
fresh 0.2-NiMoS <sub>2</sub>	40	3	20	0.1	67082	1944682	1188747	2068950	1112533	455525
fresh 0.2-NiMoS <sub>2</sub>	40	3	30	0.1	75704	2821217	1011609	3447209	1069403	373149
fresh 0.2-NiMoS <sub>2</sub> (Cycle-1) Toluene	50	3	10	0.1	58336	560090	799946	744490	1059152	558717

Catalyst	Reaction Condition				Compounds Area								
	P <sub>H<sub>2</sub></sub> (bar)	Time (h)	Oil conc. (wt%)	catalyst/p alm oil ratio	C <sub>14</sub>	C <sub>15</sub>	C <sub>16</sub>	C <sub>17</sub>	C <sub>18</sub>	Internal std.			
spent 0.2-NiMoS <sub>2</sub> (Cycle-2)	50	3	10	0.1	140587	810685	1511351	1191065	2111289	754587			
Toluene													
spent 0.2-NiMoS <sub>2</sub> (Cycle-3)	50	3	10	0.1	235341	1131650	1493923	1385021	1805491	621187			
Toluene													
spent 0.2-NiMoS <sub>2</sub> (Cycle-2)	50	3	10	0.1	261678	896372	994410	1279374	1371401	541822			
Ethanol													
spent 0.2-NiMoS <sub>2</sub> (Cycle-3)	50	3	10	0.1	211714	800999	709517	999324	999887	530009			
Ethanol													
fresh 0.2-NiMoS <sub>2</sub>	50	3	5	0.1	120530	717142	985899	977745	1409810	530798			
fresh H-NiMoS <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -0.1	50	3	5	0.15	74695	352565	661543	502338	949582	694997			
fresh H-NiMoS <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -0.2	50	3	5	0.15	117432	371986	694544	559378	858570	664938			
fresh H-NiMoS <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -0.3	50	3	5	0.15	83057	355895	776386	524989	1104709	699084			
fresh H-NiMoS <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -0.4	50	3	5	0.15	84688	434660	713176	612723	919632	666478			
fresh I-NiMo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -0.6	50	3	5	0.15	130192	278227	1028068	307431	1186780	528006			
fresh I-NiMo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -0.7	50	3	5	0.15	141212	250908	984533	245524	1055732	570504			

Catalyst	Reaction Condition				Compounds Area								
	P <sub>H<sub>2</sub></sub> (bar)	Time (h)	Oil conc. (wt%)	catalyst/p alm oil ratio	C <sub>14</sub>	C <sub>15</sub>	C <sub>16</sub>	C <sub>17</sub>	C <sub>18</sub>	Internal std.			
fresh I-NiMo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -0.8	50	3	5	0.15	102598	177026	791516	210661	714459	643519			
fresh P-NiMoS <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -0.1	50	3	5	0.15	100214	490424	680172	652083	791517	769037			
fresh P-NiMoS <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -0.2	50	3	5	0.15	110637	566604	949699	812557	1230433	626957			
fresh H-NiMoS <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -0.1	50	3	10	0.15	176107	1005814	1169406	1346662	1514176	630102			
fresh H-NiMoS <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -0.2	50	3	10	0.15	113006	556141	958471	799455	1317551	712672			
fresh H-NiMoS <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -0.3	50	3	10	0.15	198754	1067632	1349553	1479244	1776129	638619			
fresh P-NiMoS <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -0.1	50	3	10	0.15	194186	1179314	1262334	1528235	1519840	694064			
fresh P-NiMoS <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -0.2	50	3	10	0.15	192297	1338957	1389121	1881076	1811098	664304			
fresh I-NiMo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -0.6	50	3	10	0.15	160029	337096	1276042	340298	1331904	739772			
fresh I-NiMo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -0.7	50	3	10	0.15	136666	306693	904154	303650	917148	784600			
fresh I-NiMo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -0.8	50	3	10	0.15	127544	394062	901356	335819	763503	607812			
fresh 0.2-NiMoS <sub>2</sub>	50	0.5	5	0.10	130660	575099	865001	733249	1058792	745347			
fresh 0.2-NiMoS <sub>2</sub>	50	1	5	0.10	117369	599854	884481	787806	1122164	741535			
fresh H-NiMoS <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -0.2 (Cycle-1) Ethanol	50	3	5	0.15	180055	479910	931727	784238	1251260	723263			

Catalyst	Reaction Condition				Compounds Area							
	P <sub>H<sub>2</sub></sub> (bar)	Time (h)	Oil conc. (wt%)	catalyst/p alm oil ratio	C <sub>14</sub>	C <sub>15</sub>	C <sub>16</sub>	C <sub>17</sub>	C <sub>18</sub>	Internal std.		
spent H-NiMoS <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -0.2 (Cycle-2) Ethanol	50	3	5	0.15	110203	607454	905749	809167	1047164	714576		
spent H-NiMoS <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -0.2 (Cycle-3) Ethanol	50	3	5	0.15	100794	500777	729862	709896	900739	543411		
fresh I-NiMo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -0.30	50	3	5	0.15	83157	356096	780386	530989	1104909	699084		

## บรรณานุกรม

- [1] lenergyguru. DIESEL FUEL น้ำมัน ดีเซล . [cited 2020 10 April]; Available from: <https://ienergyguru.com/knowledgebase/diesel-fuel/>
- [2] สวราชย์ ด้านพิทักษ์กุล, การทดสอบปฏิกิริยาดีออกซิจีเนชันบนตัวเร่งปฏิกิริยา, วิทยานิพนธ์มหาบัณฑิต ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์. 2554, มหาวิทยาลัยธรรมศาสตร์.
- [3] ราชกิจจานุเบกษา. ประกาศกรมธุรกิจพลังงาน กำหนดลักษณะและคุณภาพของน้ำมันดีเซล พ . ศ . 2 5 6 2 [ cited 2 0 2 0 1 0 April]; Available from: <http://www.ratchakitcha.soc.go.th>
- [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] Bezergianni S., Dimitriadis A., Comparison between different types of renewable diesel. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2013. 21: p. 110-116.
- [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] Widayat W., Wibowo A.D.K, and Hadiyanto H., Study on production process of biodiesel from rubber seed (hevea brasiliensis) by in situ (trans) esterification method with acid catalyst. *Energy Procedia*, 2013. 32: p. 64-73.
- [8] Srifa A., Faungnawakij K., Itthibenchapong V., Viriya-empikul N., Charinpanitkul T., Assabumrungrat S. Production of bio-hydrotreating diesel by catalytic hydrotreating of palm oil over NiMoS<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst. *Bioresource Technology*, 2014. 158: p. 81-90
- [9] 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
- [10] Hongloi N., Prapainainar P., Seubsai A., Sudsakorn K., Prapainainar C. Nickel catalyst with different supports for green diesel production. *Energy*, 2019. 182:



p.306-320.

- [11] ปฏิบัติการรวมตัวของกลีเซอรอลและกรดไขมัน. [cited 2020 10 April]; Available from: <http://www.geocities.ws/eevee.sari/p10liandoil.html>
- [12] สิริวัฒนา จิตตรีพล, น้ำมันมะพร้าวบริสุทธิ์ กินได้ ทำได้ ไม่ร้ายอย่างที่ถกกล่าวหา. ข่าวสารเกษตรศาสตร์, 2009. 2: p. 38-51.
- [13] 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.
- [14] 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.
- [15] Malaysian Palm Oil Council. องค์ประกอบของผลปาล์มน้ำมัน. [cited 2020 10 April]; Available from: <http://mpoegypt.com/faqs/>
- [16] สำนักงานเศรษฐกิจการเกษตร. ข้อมูลการผลิตสินค้าเกษตร. [cited 2020 10 April]; Available from: <http://www.oae.go.th/>
- [17] ชีระพงศ์ จันทรมนิยม, การเก็บเกี่ยวปาล์มน้ำมันและคุณภาพทะเลลายปาล์ม, เอกสารเผยแพร่ของศูนย์วิจัยและพัฒนาการผลิตปาล์มน้ำมัน คณะทรัพยากรธรรมชาติ. 2553, มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์.
- [18] นงเยาว์ เมืองดี, การออกแบบและสร้างเครื่องแยกเนื้อผลปาล์มออกจากเมล็ดปาล์ม, รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์. 2558, มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์. [cited 2020 10 April]; Available from: <http://kb.psu.ac.th/psukb/handle/2016/11247>
- [19] Burimsitthigul T., Yoosuk B., Ngamcharussrivichai C., Prasassarakich P., Hydrocarbon biofuel from hydrotreating of palm oil over unsupported Ni-Mo sulfide catalysts. Renewable Energy, 2021. 163: p.1648-1659.
- [20] วีรพล สือร่วมรุ่งเรือง, การผลิตไบโอดีเซลจากปาล์มสเตียรีน, วิทยานิพนธ์มหาบัณฑิต ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์. 2008, จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย.
- [21] ศิริกานต์ สัตถวิชัยพิชญ์, เทคโนโลยีการกลั่นน้ำมันปาล์มบริโภค. [cited 2020 10 April]; Available from: <https://www2.mtec.or.th/>
- [22] 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.

- [23] Senol O., Viljava T.R. and Krause A.O.I., Hydrodeoxygenation of methyl esters on sulphided NiMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and CoMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts. *Catalysis Today*, 2005. 100: p. 331-335.
- [24] 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: p.240-255
- [25] สุทธิชัย สุรสมภาพ, ปฏิบัติการไฮโดรดีออกซิเจนชันของกลีเซอรอลโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา นิกเกิลโมลิบดีนัมและตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์โมลิบดีนัม, วิทยานิพนธ์มหาบัณฑิต ภาควิชา วิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์, จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย, 2014.
- [26] Chianelli R.R., Fundamental-studies of transition-metal sulfide hydrodesulfurization catalysts. *Catalysis Reviews-Science and Engineering*, 1984. 26: p. 361-393.
- [27] Ratnasamy P. and Sivansanker S., Structural chemistry of Co-Mo-alumina catalysts. *Catalysis Reviews-Science and Engineering*, 1980. 22: p. 401-429.
- [28] Hilton M.R. and Fleischauer P.D., TEM lattice imaging of the nanostructure of early-growth sputter-deposited MoS<sub>2</sub> solid lubricant films. *Journal of Materials Research*, 1990. 5: p.406-421
- [29] Voorhoev R.J. and Stuiver J.C.M., Mechanism of hydrogenation of cyclohexene and benzene on nickel-tungsten sulfide catalysts. *Journal of Catalysis*, 1971. 23:p. 243-252.
- [30] 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.
- [31] Inamura K. and Prins R., Co-Mo sulfides in the hydrodesulfurization of thiophene. *Journal of Catalysis*, 1994. 147: p. 515-524.
- [32] 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.
- [33] 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.
- [34] นพิตา หิณูชีระนันท์ และ ชวลิต งามจรัสศรีวิชัย, เทคโนโลยีตัวเร่งปฏิกิริยา CATALYST TECHNOLOGY. กรุงเทพฯ : ภาควิชาเคมีเทคนิค คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย, 2557. 364 หน้า
- [35] อัญรัตน์ กันตอก, ผลของแกมมาอะลูมินาต่อคาร์บอนในเซชันกะลาปาล์มน้ำมัน, วิทยานิพนธ์มหาบัณฑิต ภาควิชาเคมีเทคนิค คณะวิทยาศาสตร์. 2013, จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย.
- [36] ฉัตรพร ทับสาร, ผลของบรรยากาศในการแคล์ไซน์ต่อตัวเร่งปฏิกิริยาแกมมาอะลูมินา สำหรับปฏิกิริยาการขจัดน้ำของเอทานอล, วิทยานิพนธ์มหาบัณฑิต ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์. 2013, จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย.
- [37] He Z., Wang X., Hydrodeoxygenation of model compounds and catalytic systems for pyrolysis bio-oils upgrading. *Catalysis for Sustainable Energy*, 2013. 1: p. 28-52.
- [38] Mortensen P.M., Grunwaldt J.D., Jensen P.A., Knudsen K.G., Jensen A.D., A review of catalytic upgrading of bio-oil to engine fuels. *Applied Catalysis A: General*, 2011. 407(1-2): p. 1-19.
- [39] Bui V.N., Laurenti D., Delichere P., Geantet C., Hydrodeoxygenation of guaiacol Part II: Support effect for CoMoS catalysts on HDO activity and selectivity. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2011. 101(3-4): p. 246-255.
- [40] Jia M., Afanasiev P., Vrinat M., The influence of preparation method on the properties of NiMo sulfide catalysts supported on ZrO<sub>2</sub>. *Applied Catalysis A: General*, 2005. 278(2): p. 213-221.
- [41] Figueiredo J.L., Pereira M.F.R., The role of surface chemistry in catalysis with carbons. *Catalysis Today*, 2010. 150(1-2): p. 2-7.
- [42] Glassware Chemical. Hydrothermal [cited 2020 19 Jun]; Available from: <http://glasswarechemical.com/tag/hydrothermal-synthesis/>.
- [43] Alonso G., Berhault G., Aguilar A., Collins V., Ornelas C. and Fuentes S.R.R., Characterization and HDS activity of mesoporous MoS<sub>2</sub> catalysts prepared by In situ activation of tetraalkylammonium thiomolybdates. *Journal of Catalysis*, 2002. 208: p. 359-369.
- [44] Yoneyama Y. and Song C.S., A new method for preparing highly active unsupported Mo sulfide: Catalytic activity for hydrogenolysis of 4-(1-

- naphthylmethyl) bibenzyl. *Catalysis Today*, 1999. 50: p. 19-27.
- [45] Yoosuk B., Kim J.H., Song C.S., Ngamcharussrivichai C. and Prasassarakich P., High active  $\text{MoS}_2$ ,  $\text{CoMoS}_2$  and  $\text{NiMoS}_2$  unsupported catalysts prepared by hydrothermal synthesis for hydrodesulfurization of 4,6 dimethyldibenzothiophene. *Catalysis Today*, 2008. 130: p. 14-23.
- [46] 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.
- [47] Cao Y., Shi Y., Liang J., Wu Y., Huang S., Wang J., Yang M. and Hu H., High isoalkanes production from palmitic acid over bi-functional Ni/HZSM-22 catalysts. *Chemical Engineering Science*, 2017. 158: p. 188-195.
- [48] Miao C., Marin-Flores O., Davidson S., Li T., Dong T., Gao D., Wang Y., Garcia-Perez M., Chen S., Hydrothermal catalytic deoxygenation of palmitic acid over nickel catalyst. *Fuel*, 2016. 166: p. 302-308.
- [49] Itthibenchapong V., Srifa A., Kaewmeesri R., Kidkhunthod P., Faungnawakij K., Deoxygenation of palm kernel oil to jet fuel-like hydrocarbons using Ni-MoS<sub>2</sub>/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts. *Energy Conversion and Management*, 2017. 134: p. 188-196.
- [50] Liu Q., Zuo H., Zhang Q., Wang T., Ma L. Hydrodeoxygenation of palm oil to hydrocarbon fuels over Ni/SAPO-11 catalysts. *Chinese Journal of Catalysis*, 2014. 35: p. 748-756
- [51] Wang H.Y., Jiao T.T., Li Z.X., Li C.S., Zhang S.J., Zhang J.L. Study on palm oil hydrogenation for clean fuel over Ni-Mo-W/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZSM-5 catalyst. *Fuel Processing Technology*, 2015. 139: p. 91-99.
- [52] Gong S., Chen N., Nakayama S., Qian E. Isomerization of n-alkanes derived from jatropha oil over bifunctional catalysts. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2013. 370: p. 14- 21
- [53] Krár M., Kovacs S., Kallo D. and Hancsok J., Fuel purpose hydrotreating of sunflower oil on CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst. *Bioresource Technology*, 2010. 101: p. 9287-9293.
- [54] Toba M., Abe Y., Yosimura Y., Hydrodeoxygenation of waste vegetable oil over

- sulfide catalysts. *Catalysis Today*, 2010. 164: p. 533-537.
- [55] Hancsok J., Kasza T., Kovacs S., Solymosi P., Hollo A., Production of bioparaffins by the catalytic hydrogenation of natural triglycerides. *Cleaner Production*, 2012. 34: p.76–81.
- [56] Hossain Z., Chowdhury M., Jhavar A., Xu W., Biesinger M., Charpentier P., Continuous Hydrothermal decarboxylation of fatty acids and their derivatives into liquid hydrocarbons using Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalyst. *ACS Omega*, 2018. 3: p. 7046-7060.
- [57] Mukundan S., Konarova M., Atanda L, Ma Q., Beltramini J., Guaiacol hydrodeoxygenation reaction catalyzed by highly dispersed, single layered MoS<sub>2</sub>/C. *Catalysis Science & Technology*, 2015. 5: p. 4422-4432.
- [58] Yoosuk B., Tumnantong D., Prasassarakich P., Amorphous unsupported Ni-Mo sulfide prepared by one step hydrothermal method for phenol hydrodeoxygenation. *Fuel*, 2011. 91: p. 246-252..
- [59] Yoosuk B., Tumnantong D., Prasassarakich P. Unsupported MoS<sub>2</sub> and CoMoS<sub>2</sub> catalysts for hydrodeoxygenation of phenol, *Chemical Engineering Science*. 2012. 79: p. 1-7.
- [60] 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.
- [61] Ameen M., Azizan T.M., Ramli A., Yusup S., and Abdullah B., The effect of metal loading over Ni/  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Mo/  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts on reaction routes of hydrodeoxygenation of rubber seed oil for green diesel production. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2019.03.028>
- [62] Jantaraksa N., Prasassarakich P., Reubroycharoen P., Hinchiranan N., Cleaner alternative liquid fuels derived from the hydrodesulfurization of waste tire pyrolysis oil. *Energy Conversion and Management*, 2015. 95: p.424-434.
- [63] วิทยา เรืองพรสุทธิ, ปฏิบัติการเร่งเคมีเกี่ยวกับผิวและปิโตรเคมี. 2547, กรุงเทพฯ : สมาคมส่งเสริมเทคโนโลยี (ไทย-ญี่ปุ่น).
- [64] Devers E., Afanasiev P., Jouguet B., Vrinat M., Hydrothermal syntheses and catalytic properties of dispersed molybdenum sulfides. *Catalysis Letters*, 2002. 82: p. 13-17.

- [65] Leyva C., Rana M., Trejo F., Ancheyta J., NiMo supported acidic catalysts for heavy oil hydroprocessing. *Catalysis Today*, 2009. 141: p. 168-175.
- [66] Mortensen P.M., Grunwaldt J.D., Jensen P.A., Jensen A.D., Screening of catalysts for hydrodeoxygenation of phenol as a model compound for bio-oil. *ACS Catalysis*, 2013. 8: p. 1774-1785.
- [67] Lei Z.-P., Gao L.-J., Shui H.-F., Ren S., Wang Z.-C., 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.





จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย  
**CHULALONGKORN UNIVERSITY**

## ประวัติผู้เขียน

ชื่อ-สกุล	นางสาวพจวรรณ เอี่ยมศิริ
วัน เดือน ปี เกิด	15 สิงหาคม 2537
สถานที่เกิด	เพชรบุรี
วุฒิการศึกษา	ปริญญาตรี สาขาวิศวกรรมเคมี หลักสูตรวิศวกรรมศาสตรบัณฑิต สำนักวิศวกรรมศาสตร์และทรัพยากร
ที่อยู่ปัจจุบัน	35 หมู่ 14 ตำบลหัวสะพาน อำเภอเมือง จังหวัดเพชรบุรี 76000
ผลงานตีพิมพ์	นำเสนอผลงานการประชุมวิชาการ The 26th PPC Symposium on Petroleum, Petrochemicals, and Polymers and The 11th Research Symposium on Petrochemical and Materials Technology (PPC & PETROMAT Symposium 2020) ณ วันที่ 23 กรกฎาคม 2563