

การผลิตไฮโดรจินเตดไปโอดีเซลด้วยปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันบางส่วนแบบต่อเนื่องโดยใช้ตัวเร่ง  
ปฏิกิริยานิกเกิล

นายศุภณัฐ พุ่มประดิษฐ์

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต  
สาขาวิชาเคมีเทคนิค ภาควิชาเคมีเทคนิค  
คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย  
ปีการศึกษา 2561  
ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

บทคัดย่อและแฟ้มข้อมูลฉบับเต็มของวิทยานิพนธ์ตั้งแต่ปีการศึกษา 2554 ที่ให้บริการในคลังปัญญาจุฬาฯ (CUIR)  
เป็นแฟ้มข้อมูลของนิสิตเจ้าของวิทยานิพนธ์ที่ส่งผ่านทางบัณฑิตวิทยาลัย

The abstract and full text of theses from the academic year 2011 in Chulalongkorn University Intellectual Repository (CUIR)  
are the thesis authors' files submitted through the Graduate School.



315137722

CU Thesais 587214923 thesais / recv: 05072562 13:07:21 / seq: 6



587214923\_315137722

HYDROGENATED BIODIESEL PRODUCTION VIA CONTINUOUS PARTIAL HYDROGENATION  
CATALYZED BY NICKEL CATALYSTS

Mr. Supanut Phumpradit

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



315137722

CU Thesisis 587214923 thesis / recv: 05072562 13:07:21 / seq: 6

หัวข้อวิทยานิพนธ์	การผลิตไฮโดรเจนเตตไบโอดีเซลด้วยปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชัน บางส่วนแบบต่อเนื่องโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิล
โดย	นายศุภณัฐ พุ่มประดิษฐ์
สาขาวิชา	เคมีเทคนิค
อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก	รองศาสตราจารย์ ดร.นพิตา หิณชี่ระนันท์

---

คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย อนุมัติให้หัวข้อวิทยานิพนธ์ฉบับนี้เป็นส่วนหนึ่งของ  
การศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต

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

คณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์

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

..... อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก  
(รองศาสตราจารย์ ดร.นพิตา หิณชี่ระนันท์)

..... กรรมการ  
(รองศาสตราจารย์ ดร.ชวลิต งามจรัสศรีวิชัย)

..... กรรมการภายนอกมหาวิทยาลัย  
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.ชนาธิป สามารถ)



315137722

CD IThesis 587214923 thesis / rev: 05072562 13:07:21 / seq: 6

ศุภณัฐ พุ่มประดิษฐ์ : การผลิตไฮโดรจิเนเตดไปโอดีเซลด้วยปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชัน  
 บางส่วนแบบต่อเนื่องโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิล. ( HYDROGENATED BIODIESEL  
 PRODUCTION VIA CONTINUOUS PARTIAL HYDROGENATION CATALYZED BY  
 NICKEL CATALYSTS) อ.ที่ปรึกษาหลัก : รศ. ดร.นพิตา หิณชิตระนนท์

ปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันบางส่วนของเมทิลเอสเทอร์ของกรดไขมัน (fatty acid methyl ester, FAME) ที่ได้จากน้ำมันปาล์ม ถูกศึกษาโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิล (Ni) บนตัวรองรับซิลิกาสองชนิด คือ ซิลิกาแบบเม็ด (silica commercial ball, SB) และซิลิกาแบบเส้นใย (silica fiber, SF) ในเครื่องปฏิกรณ์เบตนิ่งแบบต่อเนื่องที่อุณหภูมิ 100-250 °ซ ภายใต้บรรยากาศไฮโดรเจนที่ความดัน 1-4 บาร์ และอัตราการป้อน FAME ที่ 0.3-0.7 มล./นาที่ เนื่องจากองค์ประกอบของ FAME ได้แก่ เมทิลลิโนเลต (methyl linoleate, C18:3) และเมทิลลิโนเลต (methyl linoleate, C18:2) มีเสถียรภาพต่อปฏิกิริยาออกซิเดชันต่ำ ดังนั้นโครงสร้างแบบเมทิลโอเลต (methyl oleate, *cis*-C18:1) จึงเป็นองค์ประกอบเป้าหมายเพราะมีเสถียรภาพต่อปฏิกิริยาออกซิเดชัน และสมบัติการไหลที่อุณหภูมิต่ำที่ดี จากผลการทดลองแสดงให้เห็นว่าตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลบนตัวรองรับ SB (Ni/SB) และนิกเกิลบนตัวรองรับ SF (Ni/SF) มีช่วงอุณหภูมิรีดักชันของนิกเกิลออกไซด์ (NiO) ที่ 350–450 °ซ โดยปริมาณการดูดซับแก๊สไฮโดรเจน และความสามารถในการรีดักชัน (reducibility) ของตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/SF สูงกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/SB แสดงให้เห็นว่าตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/SF มีความว่องไวในการทำปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันบางส่วนมากกว่า ซึ่งเป็นผลมาจากมีการถ่ายโอนมวลสารที่ดีกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาแบบบรรจุ และพบว่าการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 30%Ni/SF ที่ 200 °ซ ภายใต้บรรยากาศไฮโดรเจนที่ความดัน 1 บาร์ และอัตราการป้อน FAME ที่ 0.5 มล./นาที่ ให้ค่าการเปลี่ยนแปลง C18:2 และองค์ประกอบโครงสร้างแบบ *cis*-C18:1 ที่ 71% และ 41% ตามลำดับ อย่างไรก็ตามพบโครงสร้างเมทิลโอเลต (methyl elaidate, *trans*-C18:1) ที่ 3% เท่ากับการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 30%Ni/SB ที่สภาวะเดียวกัน แต่เมื่อปริมาณ Ni เพิ่มขึ้น 40-50% และอุณหภูมิที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาเพิ่มเป็น 250 °ซ ปริมาณ *trans*-C18:1 ของตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/SF จะมีแนวโน้มเพิ่มขึ้น เมื่อนำตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/SF มาผ่านการฟื้นฟูสภาพพื้นผิว

สาขาวิชา เคมีเทคนิค ลายมือชื่อนิสิต .....  
 ปีการศึกษา 2561 ลายมือชื่อ อ.ที่ปรึกษาหลัก .....



315137722

CU Thesisis 587214923 thesisis / revv: 05072562 13:07:21 / seq: 6

# # 5872149923 : MAJOR CHEMICAL TECHNOLOGY

KEYWORD: PARTIAL HYDROGENATION, FAME, Ni/SiO<sub>2</sub>, SILICA FIBER

Supanut Phumpradit : HYDROGENATED BIODIESEL PRODUCTION VIA  
CONTINUOUS PARTIAL HYDROGENATION CATALYZED BY NICKEL CATALYSTS.

Advisor: Assoc. Prof. Dr. NAPIDA HINCHIRANAN

The partial hydrogenation fatty acid methyl ester (FAME) derived from palm oil catalyzed was examined by using nickel (Ni) catalysts supported on two type of silica: commercial silica ball (SB) and silica fiber (SF) in a continuous fixed-bed reactor in temperature range of 100-250 °C under hydrogen atmosphere at 1-4 bar with FAME flow rate of 0.3-0.7 mL/min. Since the composition in FAME was consisted of methyl linolenate (C18:3) and methyl linoleate (C18:2) having poor oxidation stability, the methyl oleate (*cis*-C18:1) was desired due to its balance in term of oxidation stability and cold flow properties. The results showed that Ni/SB and Ni/SF catalyst had reduction temperature of nikel oxide (NiO) in range of 350-450 °C. It was observed that the H<sub>2</sub> consumption and reducibility of Ni/SF catalyst was higher Ni/SB catalyst indicating that the Ni/SF catalyst had higher hydrogenation activity, due to the lower mass transfer limitation than porous catalysts. Moreover, the use of the 30%Ni/SF catalyst at 200 °C under 1 bar H<sub>2</sub> pressure and the FAME floe rate of 0.5 mL/min provided C18:2 conversion and *cis*-C18:1 selectivity at 71% and 41%, respectively. However, the methyl elaidate (*trans*-C18:1) was found as 3%. This was equal that of the Ni/SB catalyst system at the same reaction condition as 3%. When the spent Ni/SF catalyst was regeneration for 5 times, the hydrogenation activity of this catalyst was decrease 28% possible due to the sintering effect of Ni particles or the lose of Ni particle from the surface of SF.

Field of Study: Chemical Technology                      Student's Signature .....

Academic Year: 2018    Advisor's Signature .....



315137722

CD :Thesis 5872149923 thesis / revv: 05072562 13:07:21 / seq: 6

## กิตติกรรมประกาศ

วิทยานิพนธ์ฉบับนี้สำเร็จลุล่วงไปได้ด้วยดีด้วยความเมตตาและความช่วยเหลืออย่างดียิ่งของ รองศาสตราจารย์ ดร.นพิตา ทิณชีระนันท์ อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ ที่กรุณาให้ความรู้ คำปรึกษา คำแนะนำ ตลอดจนอำนวยความสะดวก ในการดำเนินงานวิจัยให้สำเร็จลุล่วงได้อย่างสมบูรณ์ และ ขอขอบคุณอาจารย์ทุกท่านในภาควิชาเคมีเทคนิคที่ได้มอบความรู้เป็นอย่างดีตลอดมา

ขอขอบคุณรองศาสตราจารย์ ดร.ประเสริฐ เรียบร้อยเจริญ ประธานกรรมการสอบวิทยานิพนธ์ รองศาสตราจารย์ ดร.ชวลิต งามจรัสศรีวิชัย กรรมการสอบวิทยานิพนธ์ และผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. ชนาธิป สามารถ กรรมการภายนอกมหาวิทยาลัยที่กรุณารับเชิญเป็นกรรมการสอบ ตลอดจนให้ คำแนะนำและความคิดเห็น เพื่อปรับปรุงให้วิทยานิพนธ์มีความสมบูรณ์มากยิ่งขึ้น

ขอขอบคุณเจ้าหน้าที่ของภาควิชาเคมีเทคนิคทุกท่านที่ได้ช่วยเหลือและอำนวยความสะดวกใน การดำเนินงานวิจัยทั้งในเรื่องของงานธุรการ อุปกรณ์ประกอบงานวิจัย และเครื่องมือวิเคราะห์ต่างๆ

ขอขอบคุณบิดา มารดา ที่คอยดูแลและเป็นกำลังใจ คอยสนับสนุนในทุกๆ ด้านจนสำเร็จ การศึกษา งานวิจัย “การผลิตไฮโดรเจนเตตไปโอติเซลด้วยปฏิกิริยาไฮโดรเจนชั้นบางส่วนแบบต่อเนื่อง โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิล” จะสำเร็จไม่ได้หากขาดการสนับสนุนงานวิจัยจากสำนักงานนโยบาย และ แผนพลังงาน กระทรวงพลังงาน (สนพ.) และงบวิจัยการศึกษาสำหรับผู้ช่วยวิจัยระดับปริญญาโทจาก ศูนย์ความเป็นเลิศด้านเทคโนโลยีปิโตรเคมีและวัสดุ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย (PETROMAT)

สุดท้ายนี้ ขอมอบความดีความชอบทั้งหมดของวิทยานิพนธ์ฉบับนี้ ให้กับบุคคลดั่งที่กล่าวไว้ ข้างต้น รวมถึงผู้มีพระคุณท่านอื่นที่ยังไม่ได้กล่าวมา ณ โอกาสนี้

ศุภณัฐ พุ่มประดิษฐ์

## สารบัญ

	หน้า
.....	ค
บทคัดย่อภาษาไทย.....	ค
.....	ง
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ.....	ง
กิตติกรรมประกาศ.....	จ
สารบัญ.....	ฉ
สารบัญตาราง.....	ญ
สารบัญรูป.....	ฎ
บทที่ 1 บทนำ.....	1
1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา.....	1
1.3 ขอบเขตของงานวิจัย.....	2
1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย.....	3
1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ.....	3
1.5 วิธีดำเนินการวิจัย.....	3
บทที่ 2 ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	6
2.1 แนวคิดและทฤษฎี.....	6
2.2 ไบโอดีเซล หรือเมทิลเอสเทอร์ของกรดไขมัน (fatty acid methyl ester, FAME).....	6
2.3 วัตถุดิบตั้งต้นที่ใช้ในการผลิต FAME.....	7
2.3.1 น้ำมันพืชหรือไขมันสัตว์.....	7
2.3.2 แอลกอฮอล์.....	8
2.4 กระบวนการผลิตไบโอดีเซล.....	9



315137722

CD IThesis 587214923 thesis / rev: 05072562 13:07:21 / seq: 6

2.4.1	กระบวนการเตรียมและปรับสภาพน้ำมันปาล์มดิบ (pre-treatment process) .....	9
2.4.2	กระบวนการผลิตไบโอดีเซล (Transesterification process) .....	10
2.4.3	กระบวนการนำกลับแอลกอฮอล์ (alcohol recovery) และการปรับสภาพเบื้องต้นของ กลีเซอรอล (glycerol pre-treatment process) .....	11
2.4.4	กระบวนการกลั่นกลีเซอรอล (Glycerol Distillation).....	11
2.4.5	สมบัติของ FAME .....	12
2.4.6	องค์ประกอบของ FAME.....	13
2.5	มาตรฐานไบโอดีเซล .....	14
2.5.1	ปริมาณเอสเทอร์.....	16
2.5.2	ค่าความเป็นกรด.....	16
2.5.3	ความหนาแน่น.....	16
2.5.4	ความหนืด (viscosity).....	17
2.5.5	จุดวาบไฟ (flash point) .....	17
2.5.6	สมบัติการไหลที่อุณหภูมิต่ำ (cold flow) .....	17
2.5.7	ค่าความร้อน.....	19
2.5.8	เลขซีเทน (cetane number).....	19
2.6	การผลิตไฮโดรจิเนเตดไบโอดีเซลหรือไฮโดรจิเนเตดเมทิลเอสเทอร์ของกรดไขมัน (hydrogenated fatty acid methyl ester, H-FAME).....	20
2.7	ปัจจัยที่มีผลต่อกระบวนการไฮโดรจิเนชันบางส่วน .....	20
2.7.1	ชนิดของเครื่องปฏิกรณ์.....	20
2.7.2	ตัวเร่งปฏิกิริยา.....	22
2.7.3	ตัวรองรับ.....	23
2.7.4	ภาวะที่ใช้ในเครื่องปฏิกรณ์ .....	24
2.8	งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	25



315137722



บทที่ 3 วิธีการดำเนินการวิจัย .....	31
3.1 เครื่องมือและอุปกรณ์ที่ใช้ในงานวิจัย .....	31
3.2 สารเคมีที่ใช้ในการทดลอง.....	32
3.3 ขั้นตอนดำเนินงานวิจัย.....	33
3.3.1 การออกแบบและสร้างเครื่องปฏิกรณ์แบบเบตนิ่ง .....	33
3.3.2 การเตรียมตัวรองรับซิลิกาแบบเส้นใย (silica fiber, SF).....	34
3.3.3 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลออกไซด์บนตัวรองรับซิลิกาแบบเม็ด (Ni/SB).....	36
3.3.4 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลออกไซด์บนตัวรองรับซิลิกาเส้นใย (Ni/SF) .....	36
3.3.5 ปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันบางส่วน.....	37
3.3.6 การวิเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา .....	38
บทที่ 4 ผลการทดลองและอภิปราย .....	49
4.1 การวิเคราะห์สมบัติของตัวรองรับ.....	49
4.1.1 พื้นที่ผิวจำเพาะ ปริมาตรรูพรุน และขนาดของรูพรุนของตัวรองรับ.....	49
4.1.2 วัฏภาคของตัวรองรับ .....	51
4.2 การวิเคราะห์สมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิล .....	52
4.2.1 วัฏภาคของโลหะกัมมันต์ ขนาดผลึก การกระจายตัว และปริมาณธาตุองค์ประกอบของ ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิล.....	52
4.2.2 อุณหภูมิที่ใช้ในการรีดักชันของตัวเร่งปฏิกิริยา .....	56
4.3 ผลของปัจจัยต่างๆ ต่อไฮโดรจิเนชันบางส่วนของไบโอดีเซล .....	58
4.3.1 ผลของปริมาณนิกเกิลในตัวเร่งปฏิกิริยา.....	59
4.3.3 ผลของความดันแก๊สไฮโดรเจน.....	66
4.3.4 ผลของอัตราการป้อน FAME .....	68
4.4 ผลของสิ่งปนเปื้อนในแก๊สไฮโดรเจน และ FAME ต่อประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาไฮโดร จิเนชันบางส่วนของ FAME .....	71



315137722

4.5 เสถียรภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาต่อหน่วยเวลา และการฟื้นฟูสภาพพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา (regeneration)..... 73

4.6 สมบัติของ FAME ก่อนและหลังทำปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันบางส่วน ..... 77

บทที่ 5 สรุปผลการทดลองและข้อเสนอแนะ ..... 79

5.1 สรุปผลการทดลอง ..... 79

5.1.1 ผลของชนิดตัวรองรับ..... 79

5.1.2 ผลของปริมาณ Ni บนตัวเร่งปฏิกิริยา ..... 79

5.1.3 ผลของอุณหภูมิที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา..... 80

5.1.4 ผลของความดันแก๊สไฮโดรเจน..... 80

5.1.5 ผลของอัตราการป้อน FAME ..... 80

5.1.6 ผลของสิ่งปนเปื้อนในแก๊สไฮโดรเจน และ FAME ..... 80

5.1.7 เสถียรภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา และการฟื้นฟูสภาพพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา ..... 81

5.2 ข้อเสนอแนะ ..... 81

บรรณานุกรม..... 82

ภาคผนวก ก..... 89

ภาคผนวก ข..... 90

ภาคผนวก ค..... 91

ภาคผนวก ง ..... 93

ภาคผนวก จ..... 94

ภาคผนวก ฉ..... 98

ประวัติผู้เขียน..... 101



315137722

## สารบัญตาราง

	หน้า
ตารางที่ 2.1 รายงานดัชนีผลผลิตสินค้าเกษตรกลุ่มพืชน้ำมัน [17].....	8
ตารางที่ 2.2 รายงานราคาน้ำมันพืชค้าปลีกจากกระทรวงพาณิชย์ [18].....	8
ตารางที่ 2.3 กรดไขมันในน้ำพืชชนิดต่างๆ [27] .....	13
ตารางที่ 2.4 ข้อกำหนดมาตรฐานไบโอดีเซล (B100) ของสหรัฐอเมริกาและยุโรป [27, 28] .....	14
ตารางที่ 2.5 การทดสอบการไหลเย็นสำหรับไบโอดีเซล [27, 28].....	18
ตารางที่ 2.6 ค่าการเปลี่ยนแปลงของ C18:2 ของไฮโดรจิเนเตดไบโอดีเซลผ่านเครื่องปฏิกรณ์แบบถัง กวน (B) และเครื่องปฏิกรณ์แบบเบดนิ่ง (C) [30] .....	21
ตารางที่ 2.7 ร้อยละการเปลี่ยนแปลงของ C18:2 ต่ออัตราการป้อนไบโอดีเซล และเวลาที่สารสัมผัส กับตัวเร่งปฏิกิริยา (contact time) [32].....	25
ตารางที่ 3.1 ข้อมูลที่ได้จากการทำกราฟมาตรฐานของสารละลาย Ni/2%HNO <sub>3</sub> .....	43
ตารางที่ 4.1 สมบัติทางพื้นผิวของตัวรองรับ .....	51
ตารางที่ 4.2 ปริมาณ Ni โดยน้ำหนัก และขนาดผลึกของนิกเกิลในตัวเร่งปฏิกิริยา .....	54
ตารางที่ 4.3 ข้อมูลที่ได้จากการทำ TPR และ %reducibility.....	57
ตารางที่ 4.4 องค์ประกอบหลักของไบโอดีเซลก่อนทำไฮโดรจิเนชันบางส่วน.....	58
ตารางที่ 4.5 ผลของอัตราการป้อน FAME ต่อค่าการเปลี่ยนแปลง C18:2.....	69
ตารางที่ 4.6 ปฏิกิริยาที่ใช้ในการผลิตแก๊สไฮโดรเจนต่อองค์ประกอบของแก๊สผสม.....	71
ตารางที่ 4.7 ผลของปริมาณคาร์บอนไดออกไซด์ที่เจือปนในไฮโดรเจน และปริมาณแอลกอฮอล์ที่เจือ ปนใน FAME ต่อการเปลี่ยนแปลง C18:2.....	73
ตารางที่ 4.8 สมบัติทางกายภาพของ FAME ก่อนและหลังปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันบางส่วนเร่งปฏิกิริยา ด้วย 30%Ni/SB และ 30%Ni/SF .....	78



315137722

CD IThesis 587214923 thesis / rev: 05072562 13:07:21 / seq: 6

## สารบัญรูป

	หน้า
รูปที่ 2.1 ปฏิกริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันของไตรกลีเซอไรด์และแอลกอฮอล์ [13] .....	7
รูปที่ 2.2 กระบวนการเตรียมและปรับสภาพน้ำมันปาล์มดิบ [22] .....	10
รูปที่ 2.3 ปฏิกริยาย่อยของไตรกลีเซอไรด์กับแอลกอฮอล์ [23].....	11
รูปที่ 2.4 กระบวนการนำกลับมาทวนอลและการปรับสภาพเบื้องต้นของกลีเซอรอล และกระบวนการ กลั่นกลีเซอรอล [24] .....	12
รูปที่ 2.5 กรดปาล์มติก (C16:0) กรดโอเลอิก (C18:1) และกรดลิโนเลอิก (C18:2).....	14
รูปที่ 2.6 ไฮโดรจิเนชันบางส่วนผ่านเครื่องปฏิกรณ์ (a) แบบถังกวน (b) แบบเบตนิ่ง [30].....	21
รูปที่ 2.7 ผลของตัวเร่งปฏิกริยาต่างๆ บนตัวรองรับซิลิกาต่อองค์ประกอบของ C18 ใน FAME หลัง ผ่านปฏิกริยาไฮโดรจิเนชันบางส่วน (อุณหภูมิ = 80 °ซ ความดันแก๊สไฮโดรเจน = 4 บาร์ และเวลาใน การทำปฏิกริยา = 4 ชั่วโมง) [11] .....	23
รูปที่ 2.8 องค์ประกอบของ H-FAME (ก) เมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้น และ (ข) เมื่อความดันแก๊สไฮโดรเจน เพิ่มขึ้น [30] .....	25
รูปที่ 2.9 การเกิดปฏิกริยาของ FAME: (a) ตำแหน่งวงไวยเชิงเคมีของFAME (b) ไฮโดรจิเนชัน (c) อี พอกซิเดชัน และ (d) ไฮดรอกซิเลชัน [33].....	27
รูปที่ 2.10 ความสัมพันธ์ระหว่างรูพรุนของตัวรองรับซิลิกาแบบเม็ดและ TOF ขององค์ประกอบ C18 ที่ปฏิกริยา 0.5 ชั่วโมง [7].....	28
รูปที่ 2.11 กลไกการเกิดปฏิกริยาในกระบวนการที่ใช้ไฮโดรเจน (hydro-process) [35].....	29
รูปที่ 2.12 ประสิทธิภาพของการเร่งปฏิกริยาตัวเร่งปฏิกริยานิกเกิลบนตัวรองรับซิลิกาแบบผง (Ni/SiO <sub>2</sub> -C) และนิกเกิลบนตัวรองรับซิลิกาแบบเส้นใย (Ni/SiO <sub>2</sub> -F) [10] .....	30
รูปที่ 3.1 ระบบเครื่องปฏิกรณ์แบบเบตนิ่งสำหรับการผลิต H-FAME .....	34
รูปที่ 3.2 กระบวนการอิเล็กโทรสปินนิงในการเตรียม SF .....	35
รูปที่ 3.3 ตัวตัวรองรับซิลิกาเส้นใย .....	35
รูปที่ 3.4 ลักษณะทางกายภาพของ (ก) Ni/SB และ (ข) Ni/SF ภายหลังจากการทำแคลซิเนชัน .....	36



315137722

CD IThesis 587214923 thesis / rev: 05072562 13:07:21 / seq: 6

รูปที่ 3.5 เครื่องปฏิกรณ์แบบเบตนิ่งสำหรับกระบวนการไฮโดรจิเนชันบางส่วนของ FAME ที่อัตรา  
การไหลของ FAME ต่อปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/SB (weight hourly space velocity, WHSV)  
ในช่วง 8.1-18.9 ชม.<sup>-1</sup> และ WHSV ของตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/SF ในช่วง 40.5-94.5 ชม.<sup>-1</sup> ..... 37

รูปที่ 3.6 เครื่องยี่ห้อ Micromeritics® รุ่น 3Flex surface..... 38

รูปที่ 3.7 เครื่องยี่ห้อ Bruker รุ่น D8 advance ..... 39

รูปที่ 3.8 เครื่องยี่ห้อ Quantachrome® รุ่น ChemBET Pulsar TPR/TPD..... 40

รูปที่ 3.9 เครื่องยี่ห้อ JEOL รุ่น JSM6480LV ..... 41

รูปที่ 3.10 เครื่องยี่ห้อ JEOL รุ่น JEM-2100F ..... 41

รูปที่ 3.11 เครื่องยี่ห้อ SPECTRO รุ่น CIROS VISION ..... 42

รูปที่ 3.12 กราฟมาตรฐานของสารละลาย Ni/2%HNO<sub>3</sub>..... 43

รูปที่ 3.13 เครื่องยี่ห้อ BEL microtracBEL รุ่น BELcat II ..... 44

รูปที่ 3.14 เครื่องแก๊สโครมาโทกราฟียี่ห้อ Agilent รุ่น 7890A ..... 45

รูปที่ 3.15 กราฟมาตรฐานของ (a) C16:0 (b) C18:0 (c) C18:1 และ (d) C18:2 ..... 46

รูปที่ 3.16 เครื่อง bomb calorimeter [35] ..... 46

รูปที่ 3.17 เครื่องยี่ห้อ Metrohm รุ่น 743 Rancimat ..... 47

รูปที่ 3.18 เครื่อง cloud and pour points ยี่ห้อ NORMALAB ..... 48

รูปที่ 4.1 ไอโซเทิร์มของการดูดซับ-คายซับแก๊สไนโตรเจนของตัวรองรับ ..... 50

รูปที่ 4.2 ลักษณะทางสัญญาณวิทยุวิเคราะห์ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดของ SF ที่  
กำลังขยาย x10,000 ..... 51

รูปที่ 4.3 สัญญาณ XRD ของตัวรองรับ (a) SB และ (b) SF ..... 52

รูปที่ 4.4 สัญญาณ XRD ของตัวเร่งปฏิกิริยา (a) Ni/SB และ (b) Ni/SF..... 53

รูปที่ 4.5 ภาพถ่าย SEM ของตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/SB และ Ni/SF (กำลังขยาย x20,000) และภาพถ่าย  
TEM ของตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/SF (กำลังขยาย x40,000) ..... 55



315137722

รูปที่ 4.6 รูปแบบ H<sub>2</sub>-TPR สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยา (a) 10%Ni/SB (b) 20%Ni/SB (c) 30%Ni/SB (d) 40%Ni/SB (e) 50%Ni/SB (f) 10%Ni/SF (g) 20%Ni/SF (h) 30%Ni/SF (i) 40%Ni/SF และ(j) 50%Ni/SF ..... 56

รูปที่ 4.7 โครมาโตแกรมของ (a) FAME ก่อนทำปฏิกิริยา (b) H-FAME ที่ได้จากไฮโดรจีเนชันบางส่วนเร่งปฏิกิริยาด้วย 30%Ni/SB และ (c) H-FAME ที่ได้จากไฮโดรจีเนชันบางส่วนเร่งปฏิกิริยาด้วย 30%Ni/SF (อุณหภูมิ = 200 °ซ ความดันแก๊สไฮโดรเจน = 1 บาร์ และอัตราการป้อน FAME = 0.5 มล./นาที่) ..... 59

รูปที่ 4.8 ผลของปริมาณนิกเกิลในการทำปฏิกิริยาไฮโดรจีเนชันบางส่วนของ FAME เร่งปฏิกิริยาด้วย (a) Ni/SB และ (b) Ni/SF ต่อค่าการเปลี่ยนแปลง C18:2 และองค์ประกอบใน H-FAME ..... 61

รูปที่ 4.9 ผลของอุณหภูมิที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาไฮโดรจีเนชันบางส่วนของ FAME เร่งปฏิกิริยาด้วย (a) Ni/SB และ (b) Ni/SF ต่อค่าการเปลี่ยนแปลง C18:2 และองค์ประกอบของ C18:1 ใน H-FAME ..... 64

รูปที่ 4.10 ผลของความดันแก๊สไฮโดรเจนในการทำปฏิกิริยาไฮโดรจีเนชันบางส่วนของ FAME เร่งปฏิกิริยาด้วย (a) Ni/SB และ (b) Ni/SF ต่อค่าการเปลี่ยนแปลง C18:2 และองค์ประกอบของ C18:1 ใน H-FAME ..... 67

รูปที่ 4.11 ผลของอัตราการป้อน FAME ในการทำปฏิกิริยาไฮโดรจีเนชันบางส่วนของ FAME เร่งปฏิกิริยาด้วย (a) 30%Ni/SB และ (b) 30Ni%/SF ต่อค่าการเปลี่ยนแปลง C18:2 และองค์ประกอบของ C18:1 ใน H-FAME ..... 70

รูปที่ 4.12 ประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา 30%Ni/SB และ 30%Ni/SF ในการทำปฏิกิริยา ไฮโดรจีเนชันบางส่วนของ FAME ต่อการเปลี่ยนแปลง C18:2 (อุณหภูมิ = 200 °ซ ความดัน = 1 บาร์ และอัตราการป้อน FAME = 0.5 มล./นาที่)..... 74

รูปที่ 4.13 ความสามารถในการใช้ซ้ำของตัวเร่งปฏิกิริยา 30%Ni/SB และ 30%Ni/SF ต่อการเปลี่ยนแปลง C18:2 (อุณหภูมิ = 200 °ซ ความดัน = 1 บาร์)..... 75

รูปที่ 4.14 รูปแบบ H<sub>2</sub>-TPR ของตัวเร่งปฏิกิริยา (a) 30%Ni/SB (b) 30%Ni/SB หลังฟื้นฟูสภาพพื้นผิวครั้งที่ 5 (c) 30%Ni/SF และ (d) 30%Ni/SF หลังฟื้นฟูสภาพพื้นผิวครั้งที่ 5 ..... 76



315137722

CU IThesis 587214923 thesis / recv: 05072562 13:07:21 / seq: 6

# บทที่ 1

## บทนำ

### 1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา

ประเทศไทยมีกำลังการผลิตน้ำมันปาล์มเป็นจำนวนมากเมื่อเทียบกับพืชชนิดอื่นๆ จึงมีแนวคิดที่จะนำน้ำมันไบโอดีเซล หรือเมทิลเอสเทอร์ของกรดไขมัน (fatty acid methyl ester, FAME) ที่ได้จากการทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชัน (transesterification) ของน้ำมันปาล์มมาใช้เป็นพลังงานทางเลือก เนื่องจากให้ค่าความร้อนต่อน้ำหนักประมาณ 83-85% ของน้ำมันดีเซล [1, 2] ถือเป็นทางเลือกที่ส่งเสริมการพัฒนาอย่างยั่งยืนเพราะสามารถลดการใช้พลังงานที่มาจากแหล่งปิโตรเลียมได้ การนำ FAME มาใช้ในประเทศไทยอยู่ในรูปของน้ำมันผสมระหว่าง FAME ที่ได้จากน้ำมันปาล์ม และน้ำมันดีเซลในอัตราส่วน 5-10% ตามนโยบายของกรมพัฒนาพลังงานทดแทนและอนุรักษ์พลังงาน (พพ.) กระทรวงพลังงาน และมีความต้องการที่จะเพิ่มสัดส่วนของ FAME เป็น 10-20% ในอนาคตอันใกล้ [3] อย่างไรก็ตามปัญหาหลักของการเพิ่มสัดส่วนของ FAME ในน้ำมันดีเซล คือ การสูญเสียเสถียรภาพต่อการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน (oxidation stability) เนื่องจากน้ำมันปาล์มมีพันธะคู่หรือกรดไขมันไม่อิ่มตัว (unsaturated fatty acid methyl ester) อยู่ในโครงสร้างโมเลกุล ซึ่งว่องไวต่อการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน ทำให้ค่าเสถียรภาพต่อการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันต่ำกว่าเกณฑ์มาตรฐาน การที่ FAME เกิดปฏิกิริยากับออกซิเจนในอากาศจะทำให้ FAME มีความหนืดเพิ่มขึ้น ก่อให้เกิดยางเหนียว (gum) ซึ่งจะก่อให้เกิดการอุดตันที่หัวฉีดและระบบจ่ายเชื้อเพลิง รวมถึงค่าความเป็นกรดที่เพิ่มขึ้นส่งผลให้เกิดความเสียหายต่อถังบรรจุและเนื้อโลหะในเครื่องยนต์จากการกัดกร่อน [4] อีกทั้งในน้ำมันพืชยังพบโครงสร้างของสเตอรอลกลูโคไซด์ (sterol glucosides) ซึ่งในระหว่างการทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชันสเตอรอลกลูโคไซด์จะเปลี่ยนเป็นสเตอริลกลูโคไซด์ (steryl glucoside) ที่มีหมู่ฟังก์ชันไฮดรอกซิล (hydroxyl) จำนวนมาก ทำให้มีความเป็นขี้ผึ้งขึ้น ทำให้ไม่สามารถละลายใน FAME และตกตะกอนสีขาวที่อุณหภูมิห้อง ดังนั้นเมื่อมีการเพิ่มสัดส่วนของ FAME มากขึ้น ก็จะมีตะกอนเพิ่มมากขึ้นด้วยเช่นกัน ซึ่งเป็นสาเหตุหลักของการอุดตันในเครื่องยนต์ [5]



น้ำมันปาล์มประกอบด้วยกรดไขมันไม่อิ่มตัวกว่า 50% ส่งผลทำให้มีเสถียรภาพต่อการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน ณ อุณหภูมิ 110 องศาเซลเซียสน้อยกว่า 6 ชั่วโมง ซึ่งต่ำกว่าเกณฑ์มาตรฐานตามที่กรมธุรกิจพลังงานกำหนดไว้ว่าต้องไม่ต่ำกว่า 10 ชั่วโมงตามวิธีทดสอบ EN15751 [6] ดังนั้นในงานวิจัยนี้มีวัตถุประสงค์ที่จะศึกษาการปรับปรุงคุณภาพของ FAME ผ่านกระบวนการไฮโดรจิเนชันบางส่วน (partial hydrogenation) เร่งปฏิกิริยาด้วยตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลในเครื่องปฏิกรณ์แบบเบดนิ่ง (fixed-bed reactor) โดยผลิตภัณฑ์ที่ได้ คือ ไฮโดรจิเนเตดไบโอดีเซล (hydrogenated bio-diesel, H-FAME)

การคัดเลือกองค์ประกอบที่ใช้ในการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยามีความสำคัญมาก โดยทั่วไปแล้วตัวรองรับที่ใช้ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ (heterogeneous catalyst) มักเป็นวัสดุที่มีรูพรุนขนาดเล็ก ปฏิกิริยาจะเกิดภายในรูพรุนซึ่งเป็นบริเวณที่มีตำแหน่งกัมมันต์ (active sites) อย่างไรก็ตาม FAME มีโมเลกุลขนาดใหญ่ทำให้แพร่เข้าไปภายในรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยาได้ยาก ดังนั้นงานวิจัยนี้จึงศึกษาและเปรียบเทียบประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันบางส่วนของ FAME โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลบนตัวรองรับซิลิกาชนิดเม็ดที่ใช้ในเชิงการค้า (commercial silica ball, SB) และตัวรองรับซิลิกาแบบเส้นใย (silica fiber, SF) ซึ่งการใช้ SF ซึ่งเป็นวัสดุไม่มีรูพรุนจะทำให้ นิกเกิลซึ่งเป็นตำแหน่งกัมมันต์ในการเร่งปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันบางส่วนอยู่บนพื้นผิวภายนอก โดยคาดหวังว่าการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาในรูปแบบเส้นใยจะช่วยลดปัญหาการอุดตันหรือเพิ่มโอกาสในการทำปฏิกิริยาของ FAME กับตำแหน่งกัมมันต์ได้ดีขึ้น เนื่องจากการใช้วัสดุรูพรุนมาเป็นตัวรองรับมักก่อปัญหาด้านการถ่ายโอนมวลสารเข้าไปทำปฏิกิริยากับโลหะกัมมันต์ภายในรูพรุนของตัวรองรับ [7] โดยสามารถพบเห็นการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาลักษณะนี้ผ่านปฏิกิริยาสำคัญอื่นๆ ได้แก่ รีฟอร์มมิง (reforming) [8] และฟิสเชอร์โทรป (Fischer-Tropsch) [9]

### 1.3 ขอบเขตของงานวิจัย

ศึกษาการผลิต H-FAME แบบต่อเนื่องโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิล โดยศึกษาผลของตัวแปรต่างๆ ได้แก่ ชนิดของตัวรองรับซิลิกา (SB และ SF) อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา 100-250 องศาเซลเซียส ความดันแก๊สไฮโดรเจน 1-4 บาร์ อัตราการไหลของ FAME ต่อปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา (weight hourly space velocity, WHSV) ในช่วง 0.13-0.31 นาที<sup>-1</sup> สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/SB และในช่วง 0.66-1.54 นาที<sup>-1</sup> สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/SF ผลของการปนเปื้อนของแก๊สคาร์บอนได

ออกซ์ และแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ในแก๊สไฮโดรเจน การปนเปื้อนเมทานอลและเอทานอลใน FAME รวมถึงประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาภายหลังฟื้นฟูสภาพพื้นผิว (regeneration) ต่อค่าการเปลี่ยนแปลง C18:2 และระดับการเกิดซิส-ทรานส์ไอโซเมโรเซชัน (*cis-trans* isomerization) ระหว่างการทำไฮโดรจิเนชันบางส่วนของ FAME

## 1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย

- 1.2.1 ศึกษาและเปรียบเทียบผลของตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลบนตัวรองรับซิลิกาแบบเม็ดและแบบเส้นใยต่อไฮโดรจิเนชันบางส่วนแบบต่อเนื่องของ FAME
- 1.1.2 ศึกษาผลของภาวะที่ใช้ในปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันบางส่วนต่อสมบัติทางเคมี ภายภาพและความร้อนของ H-FAME ที่ได้

## 1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

ได้ภาวะที่เหมาะสมในการผลิต H-FAME ผ่านไฮโดรจิเนชันบางส่วนเร่งปฏิกิริยาด้วย Ni/SB และ Ni/SF

## 1.5 วิธีดำเนินการวิจัย

- 1.5.1 ออกแบบตัวเร่งปฏิกิริยาและเครื่องปฏิกรณ์แบบเบดนิ่งสำหรับกระบวนการไฮโดรจิเนชันบางส่วนของ FAME
- 1.5.2 สังเคราะห์ SF ผ่านกระบวนการร่วมของโซล-เจล (sol-gel) และกระบวนการอิเล็กโตรสปินนิง (electrospinning) [10, 11]
- 1.5.3 สังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลบนตัวรองรับ SB และ SF โดยใช้เทคนิคการฝังตัวแบบเอิบชุ่ม (incipient wetness impregnation)
- 1.5.4 ศึกษาสมบัติทางกายภาพและเคมีของตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ที่เตรียมได้โดยใช้เทคนิควิเคราะห์ต่างๆ ได้แก่
  - เครื่องวิเคราะห์พื้นที่ผิวจำเพาะและรูพรุน (surface area and porosity analyzer, BET)



315137722

CU Thesisis 5872149923 thesisis / recv: 05072562 13:07:21 / seq: 6

- กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (transmission electron microscope, TEM)
- กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (scanning electron microscopy, SEM)
- เครื่องวิเคราะห์ชนิดและปริมาณธาตุโดยใช้หลักการคายแสงของธาตุจากการกระตุ้นด้วยพลาสมา (inductively coupled plasma-optical emission spectrometry, ICP-OES)
- เครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (X-ray diffractometer, XRD)
- เครื่องตรวจสอบพฤติกรรมเกิดการเกิดปฏิกิริยารีดักชัน (temperature programmed reduction by hydrogen gas, TPR)
- เครื่องตรวจสอบพฤติกรรมดูดซับทางเคมีของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ (CO-pulse chemisorption)

#### 1.5.5 ศึกษาผลของตัวแปรต่างๆ ต่อปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันบางส่วนของ FAME ในเครื่องปฏิกรณ์แบบเบดนิ่ง โดยตัวแปรที่ทำการศึกษา ได้แก่

- ชนิดของตัวรองรับ: SB และ SF
- ปริมาณนิกเกิลในตัวเร่งปฏิกิริยา (%โดยน้ำหนัก): 10-50
- ความดันแก๊สไฮโดรเจนภายในเครื่องปฏิกรณ์ (บาร์): 1-4
- อุณหภูมิที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา (องศาเซลเซียส): 100-250
- อัตราการไหลของ FAME ต่อปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาที่อยู่ในเครื่องปฏิกรณ์ (weight hourly space velocity, WHSV) ( $\text{ชม.}^{-1}$ )
- ปริมาณเมทานอลและเอทานอลเจือปนใน FAME (%โดยปริมาตร): 1-5
- ปริมาณแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ และแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์เจือปนในแก๊สไฮโดรเจน (%โดยปริมาตร): 1-20%



315137722

1.5.6 ศึกษาองค์ประกอบของ FAME และ H-FAME ที่ได้ด้วยเครื่องแก๊สโครมาโตกราฟีโดยใช้ดีเทคเตอร์แบบเฟลมไอออไนเซชัน (gas chromatography-flame ionization detector, GC-FID)

1.5.7 วิเคราะห์สมบัติทางกายภาพและค่าความร้อนของ FAME และ H-FAME ดังนี้

- เสถียรภาพต่อการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน ณ อุณหภูมิ 110 องศาเซลเซียส (oxidation stability)
- จุดไหลเท และจุดขุ่น (pour point and cloud point)
- ค่าความร้อนรวม (gross heat of combustion)

1.5.7 วิเคราะห์ความสามารถในการใช้ซ้ำของตัวเร่งปฏิกิริยาหลังฟื้นฟูสภาพพื้นผิว

1.5.8 วิเคราะห์ สรุปผลการทดลอง และเขียนวิทยานิพนธ์



315137722

## บทที่ 2

### ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

#### 2.1 แนวคิดและทฤษฎี

ในปัจจุบันโลกมีความต้องการใช้พลังงานเชื้อเพลิงเพิ่มขึ้น สวนทางกับปริมาณพลังงานเชื้อเพลิงฟอสซิลที่มีอยู่อย่างจำกัด ส่งผลให้พลังงานเชื้อเพลิงมีราคาเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็ว นอกจากนี้การใช้เชื้อเพลิงฟอสซิลยังก่อให้เกิดผลกระทบต่อสิ่งมีชีวิตและสิ่งแวดล้อมในด้านต่างๆ เช่น มลพิษทางอากาศ รวมทั้งปัญหาของคาร์บอนมอนอกไซด์ที่ได้จากการเผาไหม้ที่ไม่สมบูรณ์ ซึ่งเป็นสาเหตุสำคัญที่ส่งผลให้เกิดภาวะโลกร้อน ดังนั้นเพื่อเป็นการลดปัญหาที่กล่าวมาข้างต้นจึงเป็นแรงผลักดันทำให้เกิดการศึกษาเชื้อเพลิงทางเลือกเพื่อใช้ทดแทนการใช้เชื้อเพลิงฟอสซิล โดยไบโอดีเซล (bio-diesel) หรือเมทิลเอสเทอร์ของกรดไขมัน (fatty acid methyl ester, FAME) เป็นอีกหนึ่งพลังงานทางเลือกที่น่าสนใจ เนื่องจากเป็นเชื้อเพลิงที่มาจากแหล่งทรัพยากรหมุนเวียน อีกทั้งยังเป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อม แม้ว่าที่ผ่านมาจะมีการใช้ FAME เพิ่มมากขึ้น แต่ยังมีข้อจำกัดเนื่องจากน้ำมันปาล์ม หรือน้ำมันพืชที่ใช้ในการผลิต FAME มีพันธะคู่ หรือกรดไขมันไม่อิ่มตัว (unsaturated fatty acid methyl ester) อยู่ในโครงสร้างโมเลกุล ซึ่งว่องไวต่อการเสถียรภาพในการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน และส่งผลเสียต่อเครื่องยนต์ เพื่อแก้ไขปัญหาดังกล่าวจึงมีแนวคิดที่จะนำ FAME มาผ่านกระบวนการไฮโดรจิเนชันบางส่วนเพื่อเพิ่มเสถียรภาพต่อปฏิกิริยาออกซิเดชัน

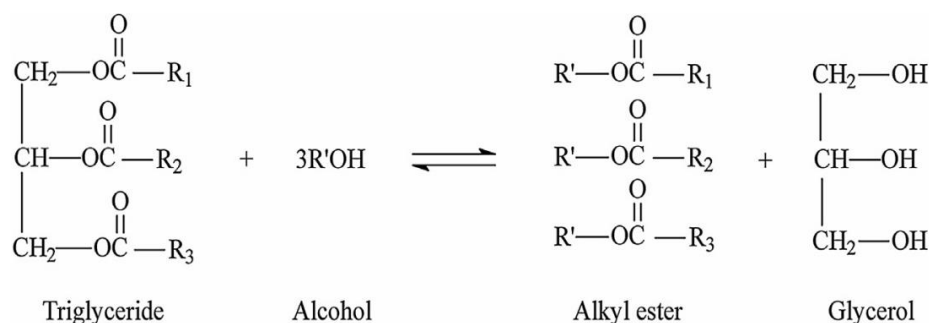
#### 2.2 ไบโอดีเซล หรือเมทิลเอสเทอร์ของกรดไขมัน (fatty acid methyl ester, FAME)

FAME เป็นเชื้อเพลิงดีเซลทางเลือกจากแหล่งพลังงานหมุนเวียนที่ได้จากธรรมชาติแทนเชื้อเพลิงฟอสซิลหรือเชื้อเพลิงที่มาจากแหล่งปิโตรเลียม FAME สามารถผลิตได้จากไขมันพืช (lipid-based biomass) เช่น น้ำมันพืช หรือไขมันสัตว์ [12] ทำปฏิกิริยากับแอลกอฮอล์ เร่งปฏิกิริยาด้วยเบสหรือกรด เช่น โซเดียมไฮดรอกไซด์ (NaOH) โพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ (KOH) และกรดซัลฟิวริก ( $H_2SO_4$ ) ได้ผลิตภัณฑ์เป็น FAME หรือแอลคิลเอสเทอร์ของกรดไขมัน (fatty acid alkyl esters) และผลพลอยได้เป็นกลีเซอรอล (glycerol) ดังแสดงในรูปที่ 2.1 [13]



315137722

CD :Thesis 587214923 thesis / rev: 05072562 13:07:21 / seq: 6



รูปที่ 2.1 ปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชันของไตรกลีเซอไรด์และแอลกอฮอล์ [13]

เมื่อพิจารณาองค์ประกอบใน FAME พบว่ามีออกซิเจนในโครงสร้างประมาณ 10-12% และไม่มีสารประกอบประเภทแอโรมาติก ทำให้การเผาไหม้ของ FAME ปลดปล่อยไอเสีย ฝุ่นละอองขนาดเล็ก และควันดำน้อยกว่าการเผาไหม้ของน้ำมันดีเซลที่มาจากแหล่งปิโตรเลียม อีกทั้ง FAME ไม่มีสารประกอบกำมะถัน ทำให้ไอเสียที่ปล่อยออกมาไม่ก่อให้เกิดภาวะฝนกรด [14] นอกจากนี้ยังช่วยในเรื่องของการหล่อลื่นเครื่องยนต์ ลดการสึกหรอของเครื่องยนต์ได้ดี และยังมีจุดวาบไฟที่สูงกว่าน้ำมันดีเซล จึงมีความปลอดภัยในการจัดเก็บมากกว่าน้ำมันดีเซล ในส่วนของค่าความถ่วงจำเพาะนั้น มีใกล้เคียงกับน้ำมันดีเซล จึงนำมาใช้เป็นเชื้อเพลิงได้โดยไม่ก่อให้เกิดความเสียหายต่อเครื่องยนต์ [15] ในการศึกษาเกี่ยวกับการประเมินวัฏจักรชีวิต (life cycle assessment, LCA) ของการใช้ FAME แทนน้ำมันดีเซลพบว่า สามารถลดควันดำได้มากกว่า 50% ลดฝุ่นละอองได้ 39% สามารถลดวงจรชีวิตของคาร์บอนไดออกไซด์ได้ 76% ลดคาร์บอนมอนนอกไซด์ได้ 20% และลดซัลเฟอร์ไดออกไซด์ได้ 99% ดังนั้นการใช้น้ำมัน FAME แทนน้ำมันดีเซลจึงเป็นการช่วยลดการเกิดภาวะโลกร้อนได้ดีกว่าน้ำมันดีเซล [16]

## 2.3 วัตถุดิบตั้งต้นที่ใช้ในการผลิต FAME

### 2.3.1 น้ำมันพืชหรือไขมันสัตว์

น้ำมันพืชหรือไขมันสัตว์ที่ใช้เป็นวัตถุดิบสำหรับผลิต FAME ได้แก่ น้ำมันปาล์ม มะพร้าว ถั่วเหลือง งา ทานตะวัน ไขมันหมู และไขมันไก่ เป็นต้น โดยน้ำมันพืชเป็นผลผลิตทางการเกษตรที่สามารถผลิตได้ทั้งในและต่างประเทศ จากผลสำรวจของสำนักงานเศรษฐกิจการเกษตร กระทรวงเกษตรและสหกรณ์พบว่าประเทศไทยมีกำลังการผลิตน้ำมันปาล์มมาก

ที่สอดคล้องกับน้ำมันพืชชนิดอื่นๆ [17] ดังแสดงในตารางที่ 2.1 นอกจากนี้ยังพบว่าน้ำมันปาล์มมีราคาสูงกว่าน้ำมันพืชชนิดอื่นๆ [18] ดังแสดงในตารางที่ 2.2

**ตารางที่ 2.1** รายงานดัชนีผลผลิตสินค้าเกษตรกลุ่มพืชน้ำมัน [17]

กลุ่มพืชน้ำมัน	ปี พ.ศ. (%YoY)					
	2555	2556	2557	2558	2559	2560
ปาล์มน้ำมัน	226.13	248.56	248.78	243.12	228.28	284.67
มะพร้าวแห้งใหญ่	54.46	52.05	50.03	46.59	45.58	42.93
ถั่วเหลืองคละ	39.27	30.16	26.20	24.76	19.32	17.36
ถั่วลิสงทั้งเปลือกแห้งคละ	70.92	66.42	58.25	57.18	52.49	53.89

หมายเหตุ : %YoY คือ การเปรียบเทียบกับปีที่ผ่านมา

**ตารางที่ 2.2** รายงานราคาน้ำมันพืชค้าปลีกจากกระทรวงพาณิชย์ [18]

ชนิดน้ำมัน	ราคา (บาท/ลิตร)
น้ำมันปาล์ม	28.00 - 42.00
น้ำมันมะพร้าว	-
น้ำมันถั่วเหลือง	40.00 - 55.00
น้ำมันถั่วลิสง	120.00 - 130.00

### 2.3.2 แอลกอฮอล์

แอลกอฮอล์ที่นิยมใช้ในการผลิต FAME คือ เมทานอล และเอทานอล เนื่องจากโมเลกุลมีขนาดเล็กจึงสามารถเข้าทำปฏิกิริยากับไตรกลีเซอไรด์ได้เร็วและให้ผลได้ของเอสเทอร์สูงเมื่อเทียบกับแอลกอฮอล์ชนิดอื่นๆ เมทานอลนิยมใช้เป็นตัวทำละลายและใช้เป็นเชื้อเพลิง โดยการนำเมทานอลผสมกับแอลพีจีเพื่อใช้ในครัวเรือน เมทานอลสามารถผลิตได้จากปฏิกิริยาระหว่างแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์กับแก๊สไฮโดรเจนภายใต้อุณหภูมิและความดัน

สูงในภาวะที่ปราศจากอากาศ โดยมีโลหะออกไซด์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา เช่น แมกนีไทด์ ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) ซิงค์ออกไซด์ ( $\text{ZnO}$ ) บนตัวรองรับโครเมียมออกไซด์ ( $\text{ZnO}/\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) [19] สำหรับเอทานอลโดยทั่วไปแล้วนิยมใช้เป็นตัวทำละลายอินทรีย์ สารฆ่าเชื้อโรค เครื่องดื่มแอลกอฮอล์ รวมถึงใช้เป็นตัวทำละลายในอุตสาหกรรมยา เครื่องสำอาง น้ำหอม และสามารถใช้เป็นเชื้อเพลิงโดยตรงโดยการนำเอทานอลผสมกับน้ำเบนซินหรือน้ำมันดีเซลในสัดส่วนต่างๆ และใช้เป็นสารเพิ่มค่าออกเทนในน้ำมันเบนซิน โดยทั่วไปแล้วเอทานอลสามารถผลิตได้ 2 วิธี คือ การสังเคราะห์ทางเคมีโดยใช้เอทิลีน (ethylene) เป็นสารตั้งต้น อย่างไรก็ตามเอทานอลที่ผลิตจากวิธีนี้ไม่สามารถนำมาบริโภคได้ และอีกวิธีหนึ่ง คือ การหมักแป้งโดยใช้ยีสต์เพื่อเปลี่ยนแปลงให้เป็นน้ำตาล หลังจากนั้นจึงเปลี่ยนจากน้ำตาลเป็นเอทานอล ซึ่งวัตถุดิบที่สามารถนำมาผลิตเอทานอลแบ่งได้เป็น 3 ประเภท ได้แก่

- วัตถุดิบประเภทน้ำตาล เช่น กากน้ำตาล อ้อย
- วัตถุดิบประเภทแป้ง เช่น ข้าว ข้าวโพด มันสำปะหลัง
- วัตถุดิบประเภทลิกโนเซลลูโลสที่ประกอบด้วยเซลลูโลส เฮมิเซลลูโลส และลิกนิน เช่น ชังข้าวโพด ฟางข้าว กากอ้อย

นอกจากนี้ยังมีการใช้เอนไซม์หรือกรดบางชนิดช่วยย่อยผ่านกระบวนการไกลโคไลซิส (glycolysis) ในภาวะที่ไม่มีออกซิเจน [20, 21]

## 2.4 กระบวนการผลิตไบโอดีเซล

### 2.4.1 กระบวนการเตรียมและปรับสภาพน้ำมันปาล์มดิบ (pre-treatment process)

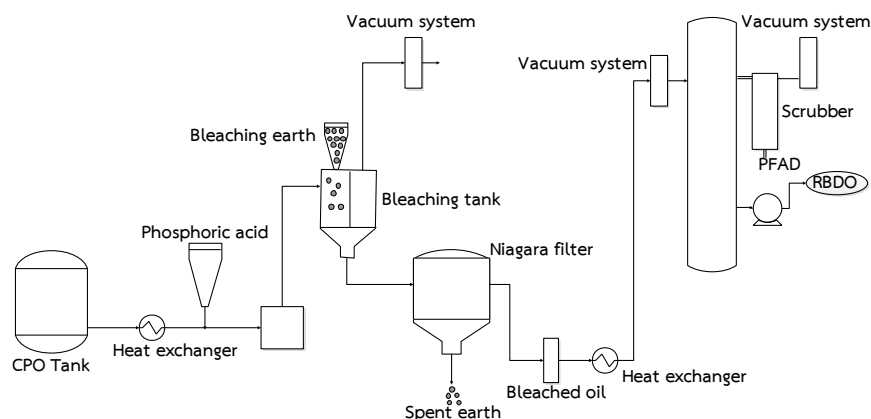
เนื่องจากน้ำมันปาล์มดิบ (crude palm oil, CPO) ที่ได้มาจากโรงงานสกัดประกอบด้วยสารที่ไม่พึงประสงค์ต่อการผลิต FAME เช่น ฟอสโฟลิพิด (phospholipid) กรดไขมันอิสระ (free fatty acid) เป็นต้น อีกทั้งสมบัติทางกายภาพของน้ำมันปาล์มดิบ เช่น ความชื้น ยางเหนียว ไข กลิ่น และสี เป็นปัญหาและอุปสรรคต่อการผลิต FAME ดังนั้นจึงจำเป็นต้องมีการกำจัดออกและปรับสภาพก่อนที่จะนำเข้าสู่กระบวนการผลิตในลำดับต่อไป ยางเหนียวและสีของน้ำมันปาล์มดิบจะถูกแยกจากน้ำมันปาล์มดิบโดยการเติมกรดฟอสฟอริก (phosphoric acid) และดินฟอกสี (bleaching earth) เข้าไปในกระบวนการ และคัดแยก



315137722



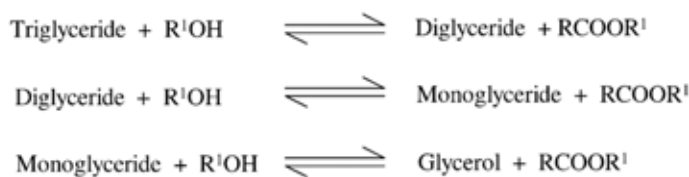
ออกมาโดยเครื่องแยกแรงเหวี่ยงสูง หลังจากนั้นน้ำมันที่ไม่มียางเหนียวแล้วจะถูกนำไปผ่านกระบวนการแยกกรดไขมันอิสระและน้ำที่ปนอยู่ออกไปโดยวิธีการระเหยและควบแน่น เพื่อจะได้กลายเป็นวัตถุดิบตั้งต้นสำหรับกระบวนการผลิต FAME ต่อไปดังแสดงในรูปที่ 2.2 [22]



รูปที่ 2.2 กระบวนการเตรียมและปรับสภาพน้ำมันปาล์มดิบ [22]

#### 2.4.2 กระบวนการผลิตไบโอดีเซล (Transesterification process)

การผลิต FAME ผ่านปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ิฟิเคชัน (transesterification) เป็นปฏิกิริยาการเปลี่ยนหมู่แอลคอกซิล (alkoxyl group, RO-) ของเอสเทอร์ด้วยเมทานอล หรือ เอทานอล ได้ผลิตภัณฑ์หลัก คือ แอลคิลเอสเทอร์ (alkyl ester) และกลีเซอรอลเป็นผลพลอยได้โดย 1 โมลของไตรกลีเซอไรด์ทำปฏิกิริยาพอดีกับ 3 โมลของแอลกอฮอล์โดยสามารถแบ่งเป็นขั้นตอนย่อยๆ ได้เป็นอีก 3 ขั้นตอน โดยขั้นตอนแรกไตรกลีเซอไรด์ทำปฏิกิริยากับแอลกอฮอล์ได้แอลคิลเอสเทอร์กับไดกลีเซอไรด์ จากนั้นไดกลีเซอไรด์จะทำปฏิกิริยากับแอลกอฮอล์ได้แอลคิลเอสเทอร์กับโมโนกลีเซอไรด์ และในขั้นตอนสุดท้ายโมโนกลีเซอไรด์ทำปฏิกิริยากับแอลกอฮอล์เกิดเป็นแอลคิลเอสเทอร์กับกลีเซอรอลดังแสดงในรูปที่ 2.3 น้ำมันปาล์มที่ผ่านกระบวนการปรับสภาพแล้วจะถูกป้อนผ่านเครื่องแลกเปลี่ยนความร้อนเพื่อปรับอุณหภูมิให้เหมาะสมต่อการเกิดปฏิกิริยากับเมทานอลและ



รูปที่ 2.3 ปฏิกิริยาย่อยของไตรกลีเซอไรด์กับแอลกอฮอล์ [23]

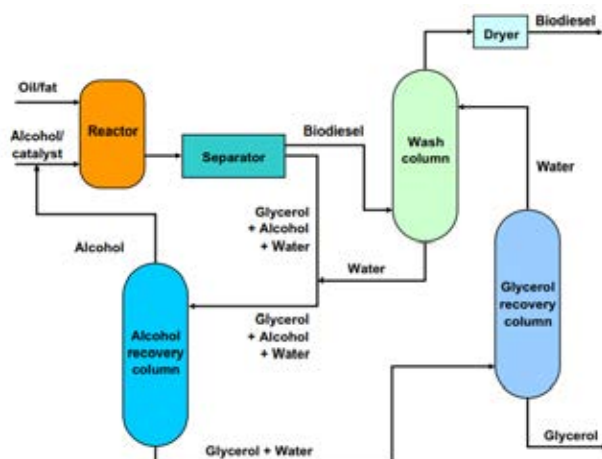
ตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งจะถูกนำมาผสมกันในสัดส่วนที่เหมาะสมตามการออกแบบ หลังจากเกิดปฏิกิริยาเสร็จสิ้นน้ำมันปาล์มจะถูกผสมกับเมทานอลและตัวเร่งปฏิกิริยา ผลผลิตที่ได้จะถูกนำไปเข้าสู่กระบวนการคัดแยกสารต่างๆ ออกจากสารเมทิลเอสเทอร์โดยผ่านเครื่องคัดแยก (separator) เมทิลเอสเทอร์ที่ได้จะถูกนำไปผ่านขั้นตอนของการทำความสะอาดและกำจัดน้ำออก จะได้ FAME ซึ่งมีสมบัติใกล้เคียงกับน้ำมันดีเซลมากขึ้น [23]

#### 2.4.3 กระบวนการนำกลับแอลกอฮอล์ (alcohol recovery) และการปรับสภาพเบื้องต้นของกลีเซอรอล (glycerol pre-treatment process)

เมทานอลหรือเอทานอลที่ผสมกับกลีเซอรอลที่ถูกคัดแยกจากขั้นตอนการผลิต FAME จะถูกนำไปกลั่นแยกองค์ประกอบต่างๆ ออกจากกันโดยการให้ความร้อน แอลกอฮอล์จะถูกนำไปยังหอกลั่นน้ำมันเพื่อแยกเอาแอลกอฮอล์บริสุทธิ์และน้ำออกจากกัน แล้วนำแอลกอฮอล์ไปใช้หมุนเวียนในกระบวนการผลิตซ้ำอีกครั้ง สารที่ผสมระหว่างกลีเซอรอลกับน้ำจะถูกนำไปผ่านกระบวนการระเหย (evaporation) ซึ่งจะทำให้ได้กลีเซอรอลที่มีความบริสุทธิ์ประมาณ 80-88% [24]

#### 2.4.4 กระบวนการกลั่นกลีเซอรอล (Glycerol Distillation)

กลีเซอรอลเป็นผลพลอยได้จากกระบวนการผลิต FAME ซึ่งยังมีมูลค่าและสามารถนำไปใช้เป็นวัตถุดิบในอุตสาหกรรมต่อเนื่องประเภทต่างๆ ได้ เช่น อุตสาหกรรมยาและเครื่องสำอาง ถ้าต้องการเพิ่มมูลค่าผลพลอยได้ของกลีเซอรอล จะต้องนำมาทำให้บริสุทธิ์มากขึ้น โดยผ่านกระบวนการกลั่นเพื่อให้ได้ความบริสุทธิ์ของกลีเซอรอลกว่า 99.5% จากนั้นจะนำไปผ่านการกำจัดสีออกไปโดยผ่านถ่านกัมมันต์ (activated carbon) ดังแสดงในรูปที่ 2.4



รูปที่ 2.4 กระบวนการนำกลับเมทานอลและการปรับปรุงสภาพเบื้องต้นของกลีเซอรอล และ กระบวนการกลั่นกลีเซอรอล [24]

#### 2.4.5 สมบัติของ FAME

FAME ที่ได้จากการกลั่นมีสมบัติใกล้เคียงกับน้ำมันดีเซลมาก แต่เป็นเชื้อเพลิงสะอาด มีจุดวาบไฟสูงถึง 120 องศาเซลเซียส ในขณะที่น้ำมันดีเซลมีจุดวาบไฟที่ 64 องศาเซลเซียส ทำให้ FAME มีความปลอดภัยในการจัดเก็บ การบรรจุ และการขนส่งมากกว่า อีกทั้งมีการสลายตัวตามธรรมชาติ (biodegradable) ได้ง่ายกว่าในกรณีมีการรั่วไหลออกสู่ธรรมชาติและไม่เป็นพิษ รวมทั้งไอเสียจากการเผาไหม้มีมลพิษน้อยกว่าน้ำมันดีเซล โดยมีเขม่ากลิ่นควันและควันทายน้อยกว่ามาก FAME มีค่าซีเทนสูงกว่าน้ำมันดีเซล ช่วยให้ประสิทธิภาพการเผาไหม้ของเครื่องยนต์ดีขึ้น การจุดระเบิดทำได้ดี และเกิดการสันดาปอย่างสมบูรณ์ นอกจากนี้ใช้เป็นเชื้อเพลิงโดยตรงในเครื่องยนต์ดีเซลรอบต่ำแล้ว ยังสามารถนำ FAME มาผสมกับน้ำมันดีเซลในสัดส่วนที่เหมาะสมเพื่อให้สามารถใช้งานกับเครื่องยนต์ดีเซลรอบสูงได้ ในปัจจุบันกรมธุรกิจพลังงาน กระทรวงพลังงานได้กำหนดมาตรฐานคุณภาพของไบโอดีเซล ประเภทเมทิลเอสเทอร์ของกรดไขมัน สำหรับใช้ผสมในน้ำมันดีเซลในอัตราส่วนไม่เกิน 5% โดยปริมาตร ซึ่งเป็นอัตราส่วนที่บริษัทผู้ผลิตรถยนต์ยอมรับว่าสามารถใช้เป็นเชื้อเพลิงในเครื่องยนต์ดีเซลได้โดยไม่ต้องดัดแปลงเครื่องยนต์ [25, 26] แต่มีนโยบายที่จะเพิ่มสัดส่วนของ FAME ในน้ำมันดีเซลเป็น 10-20% ในอนาคตอันใกล้ [2]



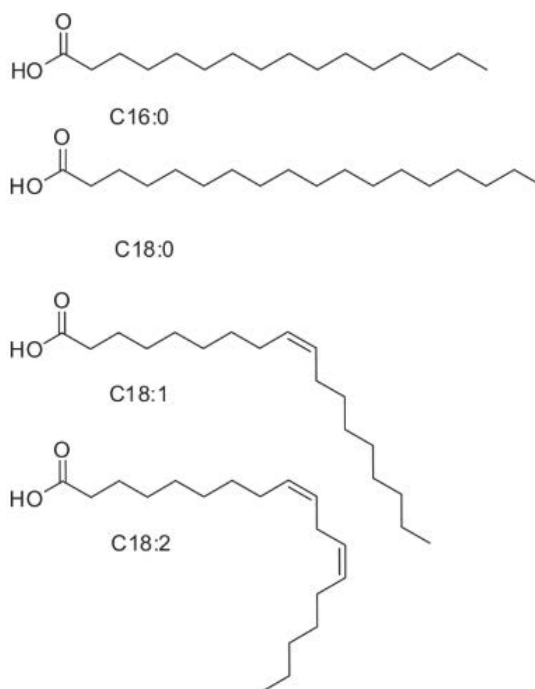
315137722

#### 2.4.6 องค์ประกอบของ FAME

ประเทศไทยมีกำลังการผลิตน้ำมันปาล์มมากและราคาถูก ทำให้น้ำมันปาล์มมีความเหมาะสมที่จะนำมาใช้เป็นสารตั้งต้นเพื่อผลิต FAME น้ำมันปาล์มประกอบด้วยกรดไขมันต่างๆ ได้แก่ กรดปาล์มมิติก (palmitic acid, C16:0) 44.11% กรดสเตียริก (stearic acid, C18:0) 4.36% กรดโอเลอิก (oleic acid , C18:1 ) 38.97% และกรดลิโนเลอิก (Linoleic acid, C18:2) เท่ากับ 11.21% [27] ดังแสดงตามตารางที่ 2.3 และรูปที่ 2.5

ตารางที่ 2.3 กรดไขมันในน้ำพืชชนิดต่างๆ [27]

Fatty acid	Biodiesel fuel form						
	Crude Palm oil	Crude coconut oil	Jatropha oil	Palm stearin	Palm olein	Soybean oil	Sunflower oil
Caproic acid, C8:0	-	7.42	-	-	-	-	-
Capric acid, C10:0	-	5.78	-	-	-	-	-
Lauric acid, C12:0	0.35	49.75	-	0.25	0.37	0.1	-
Myristic acid, C14:0	0.92	18.75	-	1.27	0.91	0.2	0.1
Palmitic acid, C16:0	44.11	8.60	14.85	59.19	38.53	10.7	6.0
Stearic acid, C18:0	4.36	2.65	7.43	4.43	0.08	3.9	4.0
Arachidic acid, C20:0	0.09	0.18	0.08	0.31	0.13	Others=0.2	Others=1.1
<b>Sum of saturated FA</b>	<b>49.83</b>	<b>93.13</b>	<b>22.36</b>	<b>65.45</b>	<b>40.02</b>	<b>15.1</b>	<b>11.2</b>
Palmitoleic acid, C16:1	-	-	-	0.08	-	0.3	<1.0
Oleic acid, C18:1	38.97	5.53	47.65	28.61	58.13	22.8	16.5
Linoleic acid, C18:2	11.21	1.26	29.80	5.86	1.78	50.8	72.4
Linolenic acid, C18:3	-	0.07	0.19	-	0.07	Others=6.8	Others=0.6
<b>Sum of Unsaturated FA</b>	<b>50.18</b>	<b>6.86</b>	<b>77.64</b>	<b>34.55</b>	<b>59.98</b>	<b>80.7</b>	<b>90.5</b>



รูปที่ 2.5 กรดปาล์มิติก (C16:0) กรดโอเลอิก (C18:1) และกรดลิโนเลอิก (C18:2)

## 2.5 มาตรฐานไบโอดีเซล

มาตรฐาน FAME ถูกใช้ในการกำหนดคุณภาพเพื่อไม่ก่อให้เกิดปัญหาเกี่ยวกับเครื่องยนต์และสิ่งแวดล้อม ซึ่งควรมีค่าสมบัติตามค่ามาตรฐานใกล้เคียงกับน้ำมันดีเซลจากแหล่งปิโตรเลียม โดยมีข้อกำหนดและวิธีทดสอบดังแสดงในตารางที่ 2.4 [6, 25-28]

ตารางที่ 2.4 ข้อกำหนดมาตรฐานไบโอดีเซล (B100) ของสหรัฐอเมริกาและยุโรป [27, 28]

สมบัติเชื้อเพลิง	หน่วย	ไบโอดีเซล			
		สหรัฐอเมริกา (ASTM D6751-08)		ยุโรป (EN 14214)	
		ค่าที่ กำหนด	วิธีทดสอบ	ค่าที่กำหนด	วิธีทดสอบ
-น้ำและตะกอน	ร้อยละโดยปริมาตร	0.05	D2709	0.05	EN 12937
-สิ่งปนเปื้อนทั้งหมด	มิลลิกรัมต่อกิโลกรัม	24	ASTM D5452	24	EN 12662
-ความหนืดที่อุณหภูมิ 40 °ซ	เซนติสโตรก	1.9-6.0	ASTM D445	3.5-5.0	
-จุดวาบไฟ	องศาเซลเซียส	120	ASTM D93	120	EN 3679
-ปริมาณเมทานอล	ร้อยละโดยน้ำหนัก	N/R	N/R	0.20	EN 1410

## ตารางที่ 2.4 (ต่อ)

สมบัติเชื้อเพลิง	หน่วย	ไบโอดีเซล			
		สหรัฐอเมริกา		ยุโรป	
		(ASTM D6751-08)		(EN 14214)	
		ค่าที่กำหนด	วิธีทดสอบ	ค่าที่กำหนด	วิธีทดสอบ
-ซีเทนเลข	-	47	ASTM D613	51	EN 5165
-จุดขุ่น	องศาเซลเซียส	16	ASTM D2500	16	EN 23015
-ถ้าซัลเฟต	ร้อยละโดยน้ำหนัก	0.020	ASTM D874	0.020	EN 3987
-โลหะหมู่ 1 โซเดียมและโพแทสเซียม	มิลลิกรัมต่อกิโลกรัม	N/R	N/R	5.0	EN 14108
-โลหะหมู่ 2 แคลเซียมและแมกนีเซียม	มิลลิกรัมต่อกิโลกรัม	N/R	N/R	5.0	EN 14538
-ปริมาณซัลเฟอร์ทั้งหมด	มิลลิกรัมต่อลิตร	0.001	ASTM D5453	N/R	N/R
-ปริมาณฟอสฟอรัส	มิลลิกรัมต่อลิตร	0.001	ASTM D4951	0.001	EN 14107
-ค่าความเป็นกรด	มิลลิกรัมโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ต่อกรัมน้ำมัน	0.50	ASTM D664	0.5	EN 14104
-กากถ่าน	ร้อยละโดยน้ำหนัก	0.30	ASTM D4530	0.30	EN 10370
-กลีเซอรินอิสระ	ร้อยละโดยน้ำหนัก	0.02	D6584	0.02	EN 14105
-กลีเซอรินทั้งหมด	ร้อยละโดยน้ำหนัก	0.24	D6584	0.25	EN 14105
-มอนอกลิเซอไรด์	ร้อยละโดยน้ำหนัก	N/R	N/R	0.80	EN 14105
-ไดกลีเซอไรด์	ร้อยละโดยน้ำหนัก	N/R	N/R	0.20	EN 14105
-ไตรกลีเซอไรด์	ร้อยละโดยน้ำหนัก	N/R	N/R	0.20	EN 14105
-อุณหภูมิการกลั่น เทียบเท่ากับที่ความดันบรรยากาศกลั่นได้ร้อยละ 90	องศาเซลเซียส	36	ASTM D1160	N/R	N/R
-เสถียรภาพต่อการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน ที่อุณหภูมิ 110 °ซ	ชั่วโมง		N/R	6.0	EN 14112
-กรดลิโนเลนิกเมทิลเอสเทอร์	ร้อยละโดยน้ำหนัก	N/R	N/R	12	EN 14103
-กรดไขมันไม่อิ่มตัวเชิงซ้อนเมทิลเอสเทอร์	ร้อยละโดยน้ำหนัก	N/R	N/R	1.0	EN 15799
-ปริมาณเอสเทอร์	ร้อยละโดยน้ำหนัก	N/R	N/R	96.5	EN 14103
-ค่าไอโอดีน	กรัมไอโอดีนต่อหนึ่งร้อยกรัมของน้ำมัน	N/R	N/R	120	EN 14111
-ความหนาแน่น	กิโลกรัมต่อลูกบาศก์เมตร	N/R	N/R	860-900	EN 3675

### 2.5.1 ปริมาณเอสเทอร์

ปริมาณเอสเทอร์ แสดงถึงการเกิดปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันที่สมบูรณ์และความบริสุทธิ์ของ FAME โดยมาตรฐานยุโรป (EN 14103) กำหนดให้มีปริมาณเอสเทอร์มากกว่า 96.50% โดยน้ำหนัก ถ้าปริมาณเอสเทอร์ต่ำกว่าค่าที่กำหนดจะทำให้ความหนืดของ FAME มีค่าสูงขึ้นซึ่งอาจก่อให้เกิดการอุดตันในหัวฉีดหรือกระบอกสูบของเครื่องยนต์ได้

### 2.5.2 ค่าความเป็นกรด

ค่าความเป็นกรด คือ จำนวนมิลลิกรัมของโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ที่ทำปฏิกิริยาพอดีกับกรดไขมันอิสระในน้ำมัน 1 กรัม มาตรฐาน FAME ของทั้งยุโรปและสหรัฐอเมริกาได้กำหนดค่าความเป็นกรดควรน้อยกว่าหรือเท่ากับ 0.5 มิลลิกรัมของโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ ต่อ 1 กรัม น้ำมัน สำหรับค่าความเป็นกรดของ FAME ขึ้นอยู่กับหลายปัจจัย เช่น ชนิดของสารตั้งต้นที่ใช้ผลิต กระบวนการผลิตโดยการเติมกรดที่ใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา หรือจากกรดไขมันอิสระที่เป็นผลมาจากกรดที่เกิดขึ้นจากการเปลี่ยนสบู่ให้เป็นกรดไขมันอิสระเพื่อความง่ายในการล้าง ซึ่งค่าความเป็นกรดสูงจะส่งผลต่อการกัดกร่อนและการเกิดสิ่งเกาะติดภายในเครื่องยนต์

### 2.5.3 ความหนาแน่น

ความหนาแน่น หมายถึง น้ำหนักของเชื้อเพลิงต่อหนึ่งหน่วยปริมาตรที่อุณหภูมิคงที่มีผลต่อประสิทธิภาพของเครื่องยนต์โดยตรง คือ การฉีดเชื้อเพลิงในแต่ละครั้ง เครื่องยนต์จะวัดค่าในรูปของปริมาตร ดังนั้นเครื่องยนต์ที่ใช้น้ำมันที่มีความหนาแน่นมากจะทำให้กำลังและโอกาสที่จะเกิดควันได้มากกว่า เนื่องจากมีมวลของเชื้อเพลิงที่เผาไหม้มากกว่า โดยทั่วไปความหนาแน่นที่ยอมรับได้จะมีค่าระหว่าง 860–900 กิโลกรัม/ลูกบาศก์เมตร โดยมาตรฐานยุโรป EN 3675

#### 2.5.4 ความหนืด (viscosity)

ค่าความหนืด คือ ค่าความต้านทานการไหลของของเหลว เกิดจากแรงเสียดทานในโมเลกุลของเหลวที่เคลื่อนที่ไปมา ดังนั้นน้ำมันที่มีค่าความหนืดสูงจึงมีความต้านทานต่อการไหลมากกว่าน้ำมันที่มีค่าความหนืดต่ำซึ่งส่งผลโดยตรงต่อหัวฉีดของน้ำมันเชื้อเพลิง ทำให้การสลายตัวของเชื้อเพลิงลดลง เนื่องจากเชื้อเพลิงเป็นละอองหรือหยดที่มีขนาดใหญ่ ระเหยกลายเป็นไอได้ไม่เต็มสเปร์ย์แคบทำให้ไม่เกิดการกระจายตัวของน้ำมัน นอกจากนี้ความหนืดของ FAME มักสูงกว่าน้ำมันดีเซลโดยเฉพาะ FAME ที่ผลิตจากน้ำมันพืชจะมีค่าความหนืดสูงกว่า สำหรับความหนืดตามมาตรฐาน ASTM D6751 กำหนดให้ FAME มีค่าความหนืดอยู่ช่วง 1.9–6.0 เซนติสโตรก และตามมาตรฐาน EN 14214 กำหนดให้ FAME มีค่าความหนืดอยู่ช่วง 3.5–5.0 เซนติสโตรก

#### 2.5.5 จุดวาบไฟ (flash point)

จุดวาบไฟ คือ อุณหภูมิที่ FAME ได้รับความร้อนแล้วสามารถติดไฟได้เมื่อมีประกายไฟ ซึ่งเป็นอุณหภูมิต่ำสุดที่สารจะระเหยได้ โดยปกติของแข็งและของเหลวไม่สามารถลุกติดไฟได้ แต่เมื่อได้รับความร้อนแล้วเกิดไอจากสารระเหยผสมกับแหล่งกำเนิดไฟจะสามารถลุกติดไฟได้ นอกจากนี้การปนเปื้อนแอลกอฮอล์ที่ใส่มากเกินไปจากการผลิต FAME อาจทำให้จุดวาบไฟต่ำ จุดวาบไฟมีความสำคัญในด้านการป้องกันอันตรายจากอัคคีภัยและการใช้งาน โดยจุดวาบไฟมาตรฐานของสหรัฐฯ และยุโรปกำหนดไว้ที่อุณหภูมิเท่ากับ 120 องศาเซลเซียส

#### 2.5.6 สมบัติการไหลที่อุณหภูมิต่ำ (cold flow)

สมบัติการไหลเย็น หรือสมบัติการไหลที่อุณหภูมิต่ำมีความสำคัญต่อการใช้ FAME และน้ำมันดีเซล โดยสมบัติการไหลเย็นที่มีค่าไม่ดีจะเกิดไขง่ายที่อุณหภูมิต่ำส่งผลต่อความสามารถของการกรองน้ำมันเครื่อง ทำให้เครื่องยนต์เสียกำลัง และการไหลของเชื้อเพลิงลดลง มาตรฐานของเชื้อเพลิงทั้งในสหรัฐอเมริกาและยุโรปไม่มีข้อกำหนดที่ชัดเจนสำหรับสมบัติการไหลเย็นของน้ำมันดีเซลหรือ FAME อย่างไรก็ตามมีการทดสอบสมบัติการไหลเย็นของน้ำมัน FAME และดีเซลหลายวิธีด้วยกันดังแสดงตารางที่ 2.5



ตารางที่ 2.5 การทดสอบการไหลเย็นสำหรับไบโอดีเซล [27, 28]

สมบัติการไหลเย็น	อักษรย่อ	วิธีที่ใช้ทดสอบ
จุดเกิดหมอก (Cloud point)	CP	EN 23015, ASTM D2500, ASTM D5773
จุดไหลเท (Pour point)	PP	ASTM D97, ASTM D5949
จุดอุดตันไส้กรองที่อุณหภูมิต่ำ (Cold filter plugging point)	CFPP	EN 116, IP 309, ASTM D6371
การทดสอบการไหลที่อุณหภูมิต่ำ (Low temp filterability test)	LTFT	ASTM D4539
จุดที่เริ่มเกิดไข (Wax appearance point)	WAP	ASTM D3117

■ จุดไหลเท (pour point)

จุดไหลเท คือ อุณหภูมิที่ต่ำสุดที่น้ำมันยังเป็นของเหลวพอที่จะไหลได้ ทดสอบตามวิธี ASTM D97 โดยนำน้ำมันบรรจุลงในหลอดแก้ว แล้วลดอุณหภูมิลงจากนั้นสังเกตและบันทึกอุณหภูมิสุดท้ายที่น้ำมันตัวอย่างเริ่มแข็งตัวและไม่สามารถไหลได้ แล้ววางหลอดตามแนวราบเป็นเวลา 5 วินาที จุดไหลเทหรือจุดเริ่มไหลเป็นค่าบ่งชี้ถึงอุณหภูมิที่ต่ำสุดที่น้ำมันตัวอย่างสามารถใช้งานได้ เพราะไขที่เกิดขึ้นจะส่งผลต่อการอุดตันท่อน้ำมันและหม้อกรอง

■ จุดขุ่น (cloud point)

จุดเกิดหมอก คือ อุณหภูมิที่ทำให้ไขของน้ำมันรวมตัวจนสามารถมองเห็นเป็นกลุ่มคล้ายหมอก ซึ่งสามารถอุดตันไส้กรองได้ จุดเกิดหมอกนี้มีความสำคัญมากกับเครื่องยนต์ที่ใช้ในประเทศที่มีอากาศหนาวเย็น สามารถทำการทดสอบได้โดยการใส่น้ำมันไว้ในภาชนะใสแล้วลดอุณหภูมิด้วยอัตราคงที่จนสามารถมองเห็นกลุ่มหมอก อย่างไรก็ตามมีความคลาดเคลื่อนจากผู้ทดลองสูง โดยทั่วไปจุดเกิดหมอกจะมีค่าประมาณ 10 ถึง 20 องศาเซลเซียส

### 2.5.7 ค่าความร้อน

ค่าความร้อน คือ ความร้อนของแก๊สที่เกิดจากการเผาไหม้ของเชื้อเพลิงเมื่อเพิ่มอุณหภูมิจากอุณหภูมิห้อง และคายปริมาณความร้อนออกมาเมื่อมีการเผาไหม้อย่างสมบูรณ์ ค่านี้แสดงถึงพลังงานสูงสุดของเครื่องยนต์ที่สามารถเป็นไปได้ในทางทฤษฎี ในกระบวนการของการเผาไหม้ ไอน้ำที่เกิดขึ้นจากการทำปฏิกิริยาจะดูดซึมความร้อนแฝงของไอน้ำไว้ ผลรวมของค่าความร้อน รวมถึงค่าความร้อนแฝงนี้ เรียกว่า ค่าความร้อนสูง (higher heating value, HHV) และค่าความร้อนที่ไม่รวมกับค่าความร้อนแฝง เรียกว่า ค่าความร้อนต่ำ (lower heating value, LHV)

### 2.5.8 เลขซีเทน (cetane number)

เลขซีเทน คือ ค่าที่บ่งบอกถึงประสิทธิภาพในการติดไฟ (ignition) ของเชื้อเพลิงภายในเครื่องยนต์ดีเซล ซึ่งจะใช้อุณหภูมิติดไฟได้เองของน้ำมันเป็นตัววัด จำนวนค่าซีเทนจะสัมพันธ์กับเวลาหน่วงการจุดติดไฟ (ignition delay time) คือ เวลาที่เชื้อเพลิงฉีดผ่านเข้าสู่ห้องเผาไหม้ถึงจุดติดไฟ เลขซีเทนจะมีค่าเท่ากับร้อยละโดยปริมาตรของผสมระหว่างซีเทนกับแอลฟาเมทิลแนฟทาลีน ( $\alpha$ -methyl-naphthalene) และจะให้สมบัติการเผาไหม้เหมือนกับน้ำมันที่มีเลขซีเทนเท่ากัน สำหรับสารที่มีเลขซีเทนต่ำจะทำให้จุดระเบิดช้า เนื่องจากเชื้อเพลิงต้องดูดความร้อนในปริมาณมากจนสามารถจุดระเบิดได้เอง ทำให้เชื้อเพลิงบางส่วนเผาไหม้ไม่หมด ส่งผลให้เกิดการสะสมของเชื้อเพลิงในการจุดระเบิดเชื้อเพลิงพร้อมกัน ทำให้ความดันภายในกระบอกสูบเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็ว ส่งผลให้เครื่องยนต์หยุดชะงักเนื่องจากเสียดังหวะ ส่วนสารที่มีเลขซีเทนสูงทำให้เครื่องยนต์ใช้กำลังขับเคลื่อนต่ำ เนื่องจากมีเวลาหน่วงการจุดติดไฟสั้น ดังนั้นค่ามาตรฐานของเลขซีเทนจึงมักกำหนดค่าต่ำสุด ซึ่งมีค่าประมาณเท่ากับ 45



315137722

## 2.6 การผลิตไฮโดรจิเนเตดไปโอดีเซลหรือไฮโดรจิเนเตดเมทิลเอสเทอร์ของกรดไขมัน (hydrogenated fatty acid methyl ester, H-FAME)

การสูญเสียเสถียรภาพต่อการเกิดออกซิเดชันเป็นปัญหาที่มักพบในไปโอดีเซล เนื่องจาก FAME มีพันธะคู่หรือกรดไขมันไม่อิ่มตัว (unsaturated fatty acid methyl ester) ซึ่งไวต่อการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน ทำให้เสถียรภาพต่อการเกิดออกซิเดชัน ณ อุณหภูมิ 110 องศาเซลเซียส ต่ำกว่า 6 ชั่วโมง ซึ่งตามมาตรฐานของไปโอดีเซลที่กรมธุรกิจพลังงานกำหนดไว้ตามวิธีทดสอบ EN15751 ต้องไม่ต่ำกว่า 10 ชั่วโมง การปรับปรุงคุณภาพของน้ำมันไปโอดีเซลผ่านกระบวนการไฮโดรจิเนชันบางส่วน (partial hydrogenation) จึงถูกนำมาใช้เพื่อทำให้ไปโอดีเซลมีความอิ่มตัวสูงขึ้น อย่างไรก็ตามการที่โครงสร้างของไปโอดีเซลมีความอิ่มตัวมากขึ้น ส่งผลให้สมบัติการไหลของไปโอดีเซลที่อุณหภูมิต่ำมีค่าด้อยลง เช่น จุดหมอก มีค่าสูงขึ้นตามระดับการไฮโดรจิเนชัน ดังนั้นจึงต้องมีการควบคุมระดับการไฮโดรจิเนชันที่เหมาะสมเพื่อให้ไปโอดีเซลมีความเสถียรต่อการออกซิเดชันมากขึ้น และต้องไม่ทำให้สมบัติการไหลเกิดการเปลี่ยนแปลงมากนัก [29]

## 2.7 ปัจจัยที่มีผลต่อกระบวนการไฮโดรจิเนชันบางส่วน

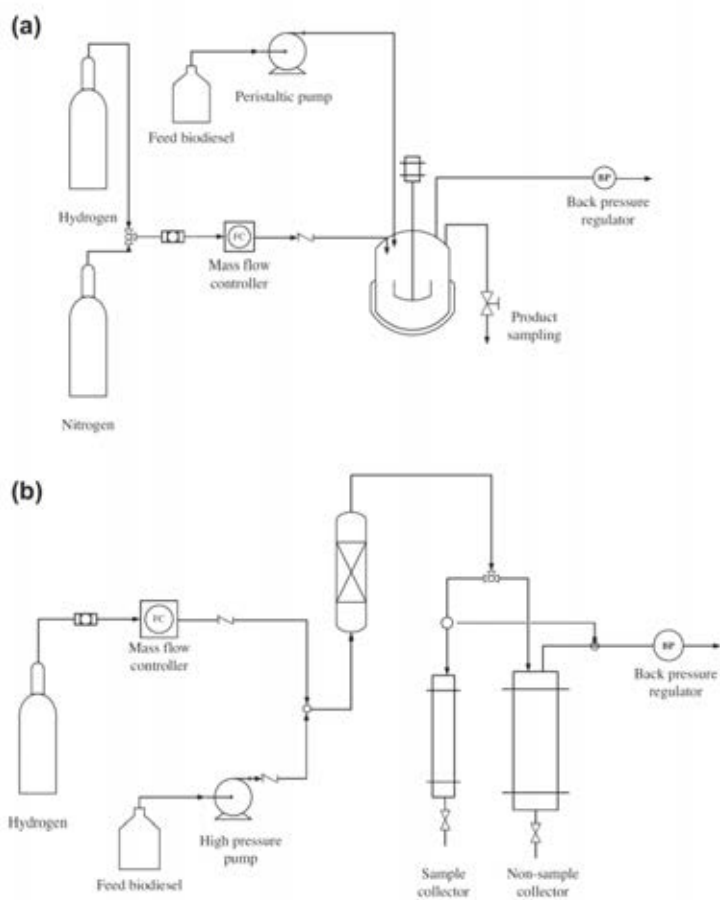
### 2.7.1 ชนิดของเครื่องปฏิกรณ์

Numwong และคณะ [30] ศึกษาไฮโดรจิเนชันบางส่วนของ FAME จากน้ำมันปาล์ม โดยใช้แพลเลเดียมบนตัวรองรับถ่านกัมมันต์ (Pd/C) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา เปรียบเทียบชนิดของเครื่องปฏิกรณ์แบบถังกวนและแบบเบตนิ่ง (รูปที่ 2.6) ที่อุณหภูมิและความดันไฮโดรเจนคงที่เท่ากับ 120 องศาเซลเซียส และ 0.4 เมกะปาสคาล เมื่อศึกษาอัตราการไหลของ FAME ต่อปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาที่อยู่ในเครื่องปฏิกรณ์ (weight hourly space velocity, WHSV) พบว่าที่ค่าการเปลี่ยนแปลงของ C18:2 ประมาณ 58% เครื่องปฏิกรณ์แบบถังกวนมีค่า WHSV เท่ากับ 133 ชั่วโมง<sup>-1</sup> และเครื่องปฏิกรณ์แบบเบตนิ่งมีค่า WHSV เท่ากับ 600 ชั่วโมง<sup>-1</sup> ที่ค่าการเปลี่ยนแปลงของ C18:2 ประมาณ 78% เครื่องปฏิกรณ์แบบถังกวนมีค่า WHSV เท่ากับ 67 ชั่วโมง<sup>-1</sup> และเครื่องปฏิกรณ์แบบเบตนิ่งมีค่า WHSV เท่ากับ 300 ชั่วโมง<sup>-1</sup> ดังแสดงตามตารางที่ 2.6 ดังนั้นเครื่องปฏิกรณ์แบบเบตนิ่งจึงมีกำลังการผลิตของ H-FAME สูงกว่าเครื่องปฏิกรณ์แบบกะ 4-5 เท่า



315137722

CD IThesis 587214923 thesis / rev: 05072562 13:07:21 / seq: 6



รูปที่ 2.6 ไฮโดรจิเนชันบางส่วนผ่านเครื่องปฏิกรณ์ (a) แบบถังกวน (b) แบบเบดนิ่ง [30]

ตารางที่ 2.6 ค่าการเปลี่ยนแปลงของ C18:2 ของไฮโดรจิเนเตดไบโอดีเซลผ่านเครื่องปฏิกรณ์แบบถังกวน (B) และเครื่องปฏิกรณ์แบบเบดนิ่ง (C) [30]

Batch		Continuous-flow		
Reaction time (h)	Conversion (%)	Biodiesel feed flow rate (g/h)	Contact time (h)	Conversion (%)
0.5	58.6	180	0.0011	44.2
1	78.3	120	0.0017	57.2
1.5	94.5	90	0.0022	69.7
2	97.1	60	0.0033	77.5
3	97.9	50	0.0040	88.5
4	98.3	40	0.0050	90.9
		20	0.0100	96.2

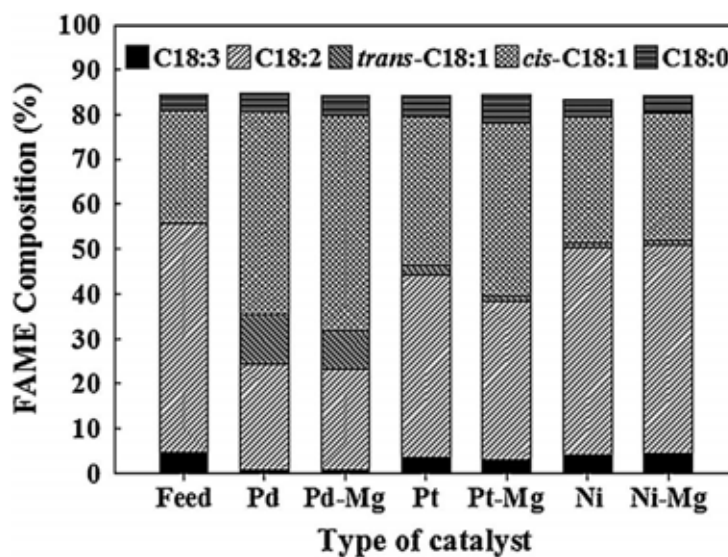
## 2.7.2 ตัวเร่งปฏิกิริยา

หัวใจสำคัญของเทคโนโลยีการผลิต H-FAME ขึ้นอยู่กับการพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยาที่เหมาะสมในการเปลี่ยน FAME ที่ไม่อิ่มตัวให้มีความอิ่มตัวมากขึ้น ซึ่งช่วยลดปัญหาที่เกิดจากการมีเสถียรภาพต่ำต่อการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน ทำให้ FAME ที่ได้มีความเป็นกรดมากขึ้น ซึ่งเป็นปัญหาหลักปัญหาหนึ่งในเครื่องยนต์ดีเซล จากงานวิจัยที่ผ่านมาพบว่าปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของ FAME สามารถเร่งได้โดยการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธ์ (homogeneous catalyst) เช่น ตัวเร่งปฏิกิริยาโรเดียม (Rh) และรูทีเนียม (Ru) แต่ตัวเร่งปฏิกิริยาเหล่านี้ยากต่อการแยกออกจากผลิตภัณฑ์และการฟื้นฟูสภาพ (regeneration) ทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาวีวิธพันธุ์ถูกนิยมใช้มากกว่า เช่น แพลเลเดียม (Pd) แพลตินัม (Pt) หรือนิกเกิล (Ni) บนตัวรองรับ อย่างไรก็ตาม Pd และ Pt มีราคาแพงไม่เหมาะนำไปใช้ในการผลิตเชิงอุตสาหกรรม ในหลายงานวิจัยได้มีการนำนิกเกิลมาใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา เช่น งานวิจัยของ Thunyaratchatanon และคณะ [11] ศึกษาไฮโดรจิเนชันบางส่วนของน้ำมันโปโตติเซลที่ได้จากน้ำมันถั่วเหลือง (soybean methyl esters) ซึ่งมีองค์ประกอบส่วนใหญ่เป็น C18:2 จำนวน 50.93% โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแพลเลเดียมบนตัวรองรับซิลิกา (Pd/SiO<sub>2</sub>) แพลตินัมบนตัวรองรับซิลิกา (Pt/SiO<sub>2</sub>) และนิกเกิลบนตัวรองรับซิลิกา (Ni/SiO<sub>2</sub>) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส ความดันแก๊สไฮโดรเจน 4 บาร์ ในเครื่องปฏิกรณ์แบบกะ ใช้เวลาในการทำปฏิกิริยา 4 ชั่วโมง ที่การปั่นกววน 1,000 รอบ/นาที พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งสามสามารถเร่งปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันบางส่วนได้ โดยที่ Pd/SiO<sub>2</sub> ให้ประสิทธิภาพสูงสุดในการเกิดปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันมากกว่า Pt/SiO<sub>2</sub> และ Ni/SiO<sub>2</sub> ตามลำดับ แต่ข้อดีของ Ni/SiO<sub>2</sub> คือ มีองค์ประกอบของ trans-C18:1 น้อยกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดอื่นดังแสดงในรูปที่ 2.7



315137722

CD :Thesis 587214923 thesis / rev: 05072562 13:07:21 / seq: 6



รูปที่ 2.7 ผลของตัวเร่งปฏิกิริยาต่างๆ บนตัวรองรับซิลิกาต่อองค์ประกอบของ C18 ใน FAME หลังผ่านปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันบางส่วน (อุณหภูมิ = 80 °ซ ความดันแก๊สไฮโดรเจน = 4 บาร์ และเวลาในการทำปฏิกิริยา = 4 ชั่วโมง) [11]

### 2.7.3 ตัวรองรับ

สำหรับปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันบางส่วนนั้นการคัดเลือกองค์ประกอบที่ใช้ในการทำตัวเร่งปฏิกิริยามีความสำคัญมาก โดยทั่วไปแล้วตัวรองรับที่ใช้ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาวีริคัพันธุ์ มักเป็นวัสดุที่มีรูพรุนขนาดเล็ก โดยปฏิกิริยาจะเกิดภายในรูพรุนซึ่งเป็นบริเวณที่มีตำแหน่งกัมมันต์ (active sites) Pecchia และคณะ [31] เปรียบเทียบการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ (Cu) บนตัวรองรับที่แตกต่างกัน ได้แก่ ซิลิกา ( $\text{SiO}_2$ ) และอะลูมินา ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) ในการเร่งปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันบางส่วนของ FAME ที่ได้จากน้ำมันเมล็ดชา (camelina oil) จากผลการทดลองพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์บนตัวรองรับอะลูมินา ( $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ) สามารถลดปริมาณโครงสร้างแบบ C18:3 จาก 37.3% ให้เหลือเพียง 8.6% แต่ตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์บนตัวรองรับซิลิกา ( $\text{Cu}/\text{SiO}_2$ ) สามารถลดปริมาณโครงสร้างแบบ C18:3 จาก 37.3% ให้เหลือน้อยกว่า 1% และเปลี่ยนไปเป็นโครงสร้างแบบ C18:1 จากผลการทดลองจะพบว่าตัวรองรับซิลิกาให้กัมมันตภาพต่อการเกิดไฮโดรจิเนชันดีกว่าตัวรองรับอะลูมินาอย่างชัดเจน

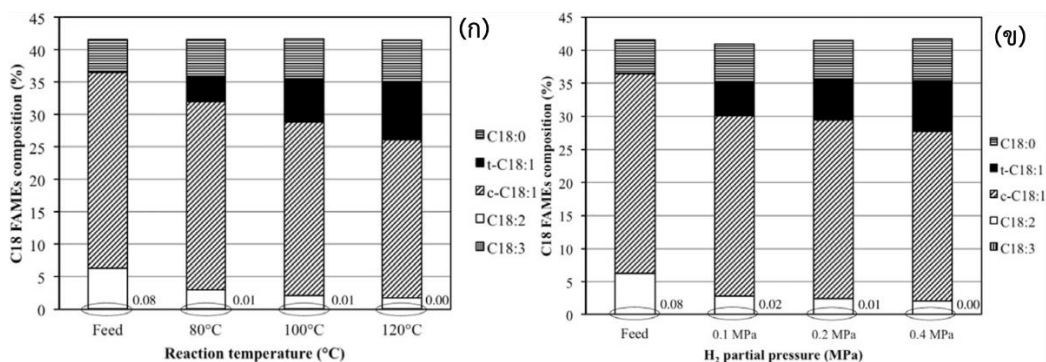


315137722

อย่างไรก็ตามโมเลกุลของ FAME มีขนาดใหญ่ทำให้เกิดการแพร่เข้าไปภายในรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยาได้ยาก ดังนั้นงานวิจัยนี้จึงมีแนวคิดที่จะศึกษาและเปรียบเทียบประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันบางส่วนของ FAME โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลบนตัวรองรับซิลิกาชนิดเม็ด (commercial silica ball, SB) และตัวรองรับซิลิกาเส้นใย (silica fiber, SF) ซึ่งการใช้ซิลิกาแบบเส้นใยนั้นจะทำให้นิกเกิลซึ่งเป็นตำแหน่งกัมมันต์ในการเร่งปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันอยู่บนพื้นผิวภายนอกของซิลิกา ทำให้เพิ่มโอกาสการเข้าทำปฏิกิริยาระหว่างโลหะกัมมันต์กับพันธะคู่ของ FAME และคาดหวังว่าจะช่วยลดปัญหาการอุดตันหรือเพิ่มโอกาสในการทำปฏิกิริยาของ FAME กับนิกเกิลได้ดีขึ้น เนื่องจากการใช้วัสดุรูพรุนมาเป็นตัวรองรับมักก่อปัญหาด้านการถ่ายโอนมวลสารเข้าไปทำปฏิกิริยากับโลหะกัมมันต์ภายในรูพรุนของตัวรองรับ [7] สามารถพบเห็นการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาลักษณะนี้ผ่านปฏิกิริยาสำคัญอื่นๆ ได้แก่ รีฟอร์มมิง (reforming) [8] และฟิสเซอร์โทรป (Fischer-Tropsch) [9]

#### 2.7.4 ภาวะที่ใช้ในเครื่องปฏิกรณ์

Numwong และคณะ [30] ศึกษาปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันบางส่วนของ FAME ที่ได้จากน้ำมันปาล์มในเครื่องปฏิกรณ์แบบเบดนิ่งที่ความดันไฮโดรเจน 0.4 เมกะปาสคาล อัตราการป้อนแก๊สไฮโดรเจน 200 มิลลิลิตร/นาที และอัตราการป้อน FAME 90 กรัม/ชั่วโมง ให้อุณหภูมิที่ตลอดการทดลอง ศึกษาผลของอุณหภูมิที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาในช่วง 80-120 องศาเซลเซียส และความดันแก๊สไฮโดรเจนในช่วง 0.1-0.4 เมกะปาสคาล ที่อุณหภูมิเป็น 120 องศาเซลเซียส อัตราการป้อนแก๊สไฮโดรเจน 200 มิลลิลิตร/นาที จากผลการทดลองพบว่าเมื่ออุณหภูมิและความดันแก๊สไฮโดรเจนเพิ่มขึ้นทำให้โครงสร้างแบบ trans-C18:1 และ C18:0 ในผลิตภัณฑ์มีแนวโน้มเพิ่มขึ้นตามกฎอุณหพลศาสตร์ดังแสดงในรูปที่ 2.8 และพบว่าเมื่อเพิ่มอัตราการป้อน FAME จาก 20 กรัม/ชั่วโมง เป็น 180 กรัม/ชั่วโมง ค่าการเปลี่ยนแปลงของ C18:2 จะมีค่าลดลงจาก 96.2% เป็น 44.2% ทั้งนี้เนื่องจาก FAME มีเวลาอยู่ในเครื่องปฏิกรณ์และสัมผัสกับตำแหน่งกัมมันต์บนตัวเร่งปฏิกิริยา (contact time) ลดลง การเร่งปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันบางส่วนจึงมีค่าลดลงด้วยสอดคล้องกับค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงของ C18:2 ดังแสดงในตารางที่ 2.7



รูปที่ 2.8 องค์ประกอบของ H-FAME (ก) เมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้น และ (ข) เมื่อความดันแก๊สไฮโดรเจนเพิ่มขึ้น [30]

ตารางที่ 2.7 ร้อยละการเปลี่ยนแปลงของ C18:2 ต่ออัตราการป้อนไปโอดีเซล และเวลาที่สารสัมผัสกับตัวเร่งปฏิกิริยา (contact time) [32]

Continuous-flow		
Biodiesel feed flow rate (g/h)	Contact time (h)	Conversion (%)
180	0.0011	44.2
120	0.0017	57.2
90	0.0022	69.7
60	0.0033	77.5
50	0.0040	88.5
40	0.0050	90.9
20	0.0100	96.2

## 2.8 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

Thunyaratchatanon และคณะ [32] ศึกษาการผลิตไฮโดรเจนเตตไบโอดีเซลผ่านกระบวนการไฮโดรจิเนชันบางส่วนผ่านเครื่องปฏิกรณ์แบบกะที่อุณหภูมิ 120 องศาเซลเซียส ความดันแก๊สไฮโดรเจน 4 บาร์ โดยศึกษากัมมันตภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา (catalyst activity) ในปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันบางส่วนแบบเติมและไม่เติมสารประกอบกำมะถันเข้าไปในระบบ โดยในงานวิจัยจะพิจารณากัมมันตภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาผ่านค่าความถี่หมุนเวียน (turnover frequency, TOF) ดังแสดงในสมการที่ 2.1 โดยมี Pd/SiO<sub>2</sub> Pt/SiO<sub>2</sub> และ Ni/SiO<sub>2</sub> เป็นตัวเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา พบว่า Pd/SiO<sub>2</sub> มีค่า TOF สูงที่สุดถึง  $28.5 \times 10^{-3}$  ชม.<sup>-1</sup> แต่เมื่อเติมสารประกอบกำมะถัน 0.64 ppm ลงไป

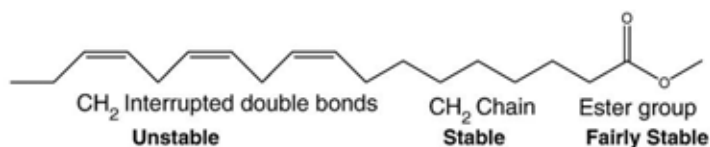


$$TOF(h^{-1}) = \left[ \frac{\frac{\%conversion}{100} \times \text{Amount of biodiesel (g)}}{\frac{\%(w/w)metal}{100} \times \frac{\%metal dispersion}{100} \times W_{catalyst}(g)} \right] \div \text{time} \quad (2.1)$$

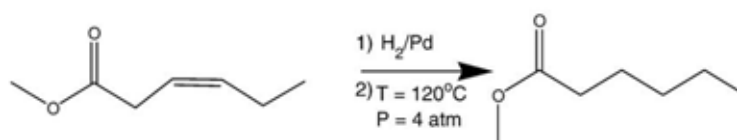
ในระบบ ค่า TOF ลดลงเหลือ  $10.38 \times 10^{-3}$  ชม.<sup>-1</sup> หรือมีกัมมันตภาพลดลงกว่า 62.99% ทั้งนี้อาจเป็นเพราะว่าสารประกอบกำมะถันไปทำปฏิกิริยากับโลหะกัมมันต์ของตัวเร่งปฏิกิริยา ทำให้ตำแหน่งกัมมันต์ที่ใช้เกิดปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันบางส่วนลดลง

Wadumesthrige และคณะ [33] ศึกษาการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแพลเลเดียมบนถ่านกัมมันต์ (Pd/C) ในการเร่งปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันบางส่วน อีพอกซิเดชัน (epoxidation) และไฮดรอกซิเลชัน (hydroxylation) ของไบโอดีเซลจากไขมันสัตว์ปีก (poultry fat) ดังรูปที่ 2.9 จากการศึกษาไม่พบไฮโดรไลซิส (hydrolysis) ของหมู่เอสเทอร์ หรือออกซิเดชันของสายโซ่ขณะเร่งปฏิกิริยา ปริมาณกรดไขมันอิ่มตัว (saturated fatty acid) เพิ่มขึ้นจาก 29.3% ไปเป็น 76.2% ภายในเวลา 2 ชั่วโมง ซึ่ง H-FAME ที่ได้มีความเสถียรต่อการเกิดออกซิเดชันเพิ่มขึ้นจาก 47.3 ชั่วโมง เป็น 58.4 ชั่วโมง นอกจากนี้สมบัติการไหลที่อุณหภูมิต่ำ ได้แก่ จุดขุ่นตามมาตรฐาน ASTM D2500 ก่อนและหลังไฮโดรจิเนชันบางส่วนมีค่าเท่ากับ 2 องศาเซลเซียสไม่เปลี่ยนแปลง ขณะที่จุดไหลเทตามมาตรฐาน ASTM D90 ภายหลังจากทำปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันบางส่วนมีค่าเพิ่มเล็กน้อยจาก -3 องศาเซลเซียส เป็น -1 องศาเซลเซียส

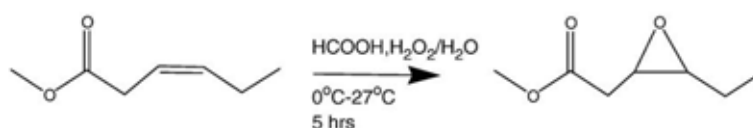
Souza และคณะ [34] ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Pd/C และ Pd/ImS3-12@Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ในการเร่งปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันบางส่วนของ FAME ที่ได้จากน้ำมันถั่วเหลือง พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา Pd/ImS3-12@Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> มีอนุภาคทรงกลมขนาดเล็ก และมีพื้นที่ผิวต่ออะตอมมากกว่า Pd/C ซึ่งประกอบไปด้วยอนุภาคของ Pd ที่มีการรวมกลุ่มและมีขนาดแตกต่างกันอยู่บนพื้นผิวของถ่านกัมมันต์ ดังนั้นตัวเร่งปฏิกิริยา Pd/ImS3-12@Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> จึงมีความว่องไวในการเร่งปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันมากกว่า Pd/C นอกจากนี้ตัวเร่งปฏิกิริยา Pd/ImS3-12@Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ยังสามารถเกิดปฏิกิริยาซิส-ทรานส์ไอโซเมอไรเซชัน (cis-trans isomerization) จากโอเลอิก (oleic, cis-C18:1) เป็นอีไลดิก (elaidic, trans-C18:1) ซึ่งเป็นโครงสร้างที่ไม่ต้องการ เนื่องจากเป็นปัญหาต่อการไหลที่อุณหภูมิต่ำ โดยไฮโดรจิเนตไบโอดีเซลที่ได้จากน้ำมันถั่วเหลืองผ่านการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Pd/ImS3-12@Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> และ Pd/C มี trans-C18:1 เท่ากับ 33% และ 24% ตามลำดับ



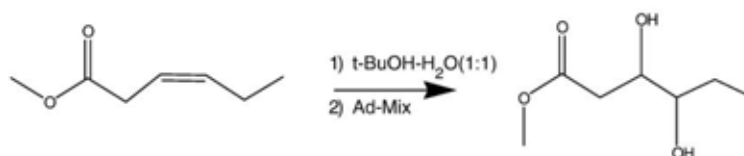
### a. Chemical Reactivity of FAME



### b. Hydrogenation



### c. Epoxidation

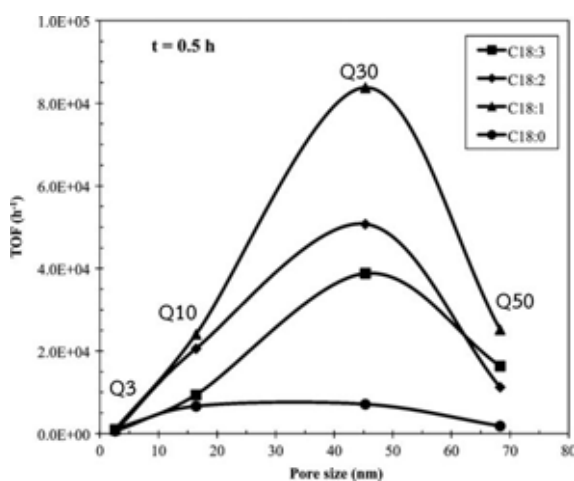


### d. Hydroxylation

รูปที่ 2.9 การเกิดปฏิกิริยาของ FAME: (a) ตำแหน่งวงไวเชิงเคมีของ FAME (b) ไฮโดรจิเนชัน (c) อีพอกซิเดชัน และ (d) ไฮดรอกซิเลชัน [33]

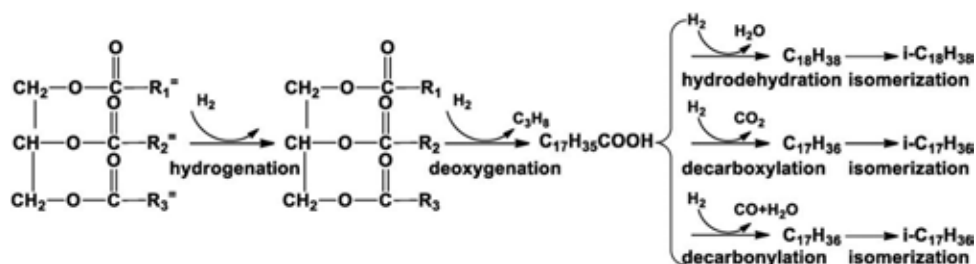
Thunyaratchatanon และคณะ [32] รายงานว่า Pd มักก่อให้เกิดซิส-ทรานส์ ไอโซเมโรเซชัน และทำให้ไฮโดรจิเนเตดไบโอดีเซลที่ได้มีจุดหลอมเหลวสูงกว่าโครงสร้างแบบซิส โดยโครงสร้างของไฮโดรจิเนเตดไบโอดีเซลที่เป็นแบบ trans-C18:1 มีจุดหลอมเหลว 9 องศาเซลเซียส ขณะที่โครงสร้างแบบ cis-C18:1 มีจุดหลอมเหลว -20 องศาเซลเซียส ต่อมา Numwong และคณะ [7] ได้แก้ไขปัญหาการเกิดซิส-ทรานส์ไอโซเมโรเซชัน โดยใช้ตัวรองรับซิลิกาแบบเม็ด ได้แก่ Q3 Q10 Q30 และ Q50 ซึ่งมีขนาดรูพรุนเท่ากับ 2.6 16.4 45.3 และ 68.3 ตามลำดับมาเป็นตัวรองรับบนตัวเร่งปฏิกิริยา Pd เพื่อเร่งปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันบางส่วนของ FAME ที่ได้จากน้ำมันเรพซิด (rapeseed oil) พบว่าสมรรถนะการเลือกเกิดของ C18:1 ของตัวเร่งปฏิกิริยา Pd/Q10 > Pd/Q30 > Pd/Q50 > Pd/Q3 ตามลำดับ ผลการทดลองนี้สอดคล้องกับขนาดของรูพรุนในตัวเร่งปฏิกิริยา Pd กล่าวคือถ้าตัวเร่งปฏิกิริยามีรูพรุนขนาดปานกลาง (Pd/Q10 และ Pd/Q30) จะทำให้โครงสร้างแบบ

ไม่อึมตัวมีความอึมตัวเพิ่มขึ้น โดยความสามารถในการทำปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของตัวเร่งปฏิกิริยา แสดงในรูปของ TOF ตัวเร่งปฏิกิริยา Pd/Q3 มีรูพรุนขนาดเล็กทำให้มีข้อจำกัดของการถ่ายโอนมวลสารของโมเลกุล FAME ที่มีขนาดใหญ่ ทำให้แพร่เข้าไปภายในรูพรุนเป็นไปได้ยาก และทำให้เกิดปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันได้ไม่ดี ส่งผลให้ค่าความถี่ผันเวียนต่ำ ในขณะที่ตัวเร่งปฏิกิริยา Pd/Q50 มีค่า TOF ต่ำกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา Pd/Q30 ทั้งที่มีรูพรุนขนาดใหญ่กว่า เพราะรูพรุนขนาดใหญ่ส่งผลทำให้พื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา (surface area) ลดลง แม้จะมีการถ่ายโอนมวลสารดีกว่าแต่พื้นที่ที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยาลดลงทำให้ค่า TOF มีแนวโน้มลดลงแสดงตามรูปที่ 2.10



รูปที่ 2.10 ความสัมพันธ์ระหว่างรูพรุนของตัวรองรับซิลิกาแบบเม็ดและ TOF ขององค์ประกอบ C18 ที่ปฏิกิริยา 0.5 ชั่วโมง [7]

Horacek และคณะ [35] พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลโมลิบดีนัมบนตัวรองรับอะลูมินา ( $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ) ให้ประสิทธิภาพสูงสุดในการเกิดไฮโดรดีออกซิเจเนชัน (hydrodeoxygenation) ของไตรกลีเซอไรด์ (triglyceride) กลไกการเกิดปฏิกิริยาดังรูปที่ 2.11 พบว่าเมื่อใช้น้ำมันปาล์มเป็นสารตั้งต้น จะได้ผลิตภัณฑ์ที่มีคาร์บอนอยู่ในช่วง 15-18 อะตอม ( $\text{C}_{15}\text{-C}_{18}$ ) ซึ่งเกี่ยวข้องกับสามกลไกหลัก ได้แก่ ไฮโดรดีออกซิเจเนชัน ในการกำจัดอะตอมออกซิเจนให้อยู่ในรูปของน้ำ ดีคาร์บอนิเลชัน (decarbonylation) ในการกำจัดออกซิเจนในรูปของคาร์บอนไดออกไซด์ และดีคาร์บอกซิเลชัน (decarboxylation) ในการกำจัดออกซิเจนในรูปของคาร์บอนมอนอกไซด์และน้ำ อย่างไรก็ตามไม่พบการเกิดขึ้นของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ แสดงว่ากลไกการเกิดปฏิกิริยาชนิดนี้ไม่ผ่านกระบวนการดี



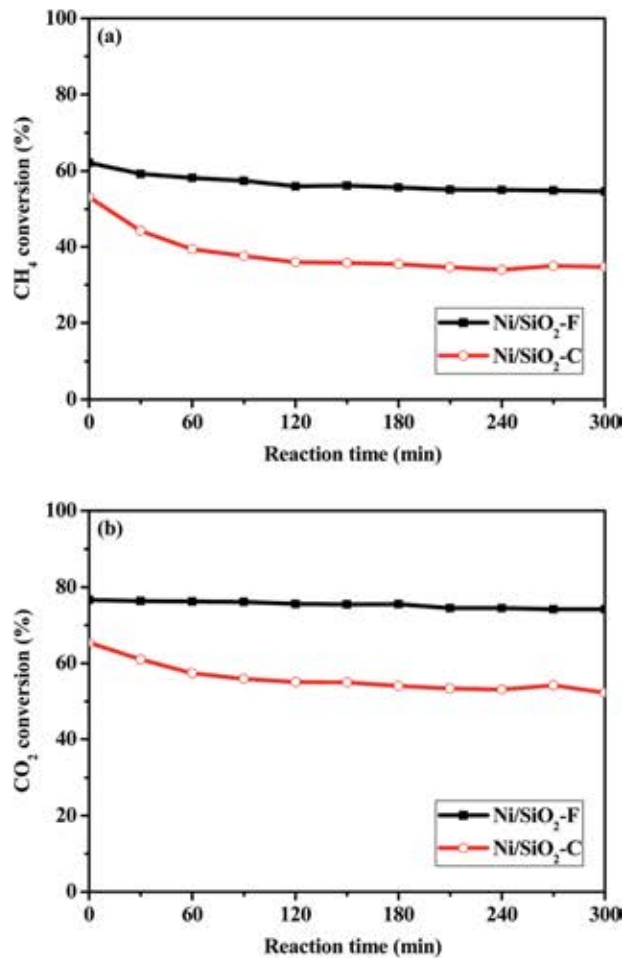
รูปที่ 2.11 กลไกการเกิดปฏิกิริยาในกระบวนการที่ใช้ไฮโดรเจน (hydro-process) [35]

คาร์บอนิลเลชัน กระบวนการการดีคาร์บอกซิเลชันจะทำให้เกิดไฮโดรคาร์บอนที่เป็นเลขคี่ คือ n-C<sub>17</sub> และ n-C<sub>15</sub> ขณะที่ไฮโดรดีออกซิเจเนชันจะทำให้เกิดไฮโดรคาร์บอนที่เป็นเลขคู่ คือ n-C<sub>18</sub> และ n-C<sub>16</sub>

ในการศึกษาผลของตัวรองรับของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ส่งผลต่อกระบวนการไฮโดรจิเนชัน บางส่วนนอกจาก ถ่านกัมมันต์ ซิลิกา และอะลูมินาแล้ว Klai-gaew และคณะ [9] ศึกษาวิธีการเตรียมซิลิกาเส้นใยโดยสังเคราะห์ผ่านกระบวนการร่วมของโซล-เจล (sol-gel) และกระบวนการอิเล็กโตรสปินนิง (electrospinning) โดยการนำเตตระเอทิลออร์โทซิลิเกต (tetraethyl orthosilicate, TEOS) เอทานอล น้ำปราศจากไอออน (de-ionized water) และกรดไฮโดรคลอริก (hydrochloric acid, HCl) มาผสมกันในอัตราส่วนโมล 1:2:2:0.01 ปั่นกวนที่ 55 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 30 นาที จากนั้นนำไปฉีดด้วยกระบวนการอิเล็กโตรสปินนิง พบว่าที่ระยะฉีด 15 เซนติเมตร ที่ 15 - 20 กิโลโวลต์ ให้เส้นใยขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางเท่ากับ 0.83 ไมครอน ซึ่งเหมาะสมสำหรับนำไปเป็นตัวรองรับในปฏิกิริยาฟิสเซอร์โทปโดยใช้โคบอลต์ (Co) เป็นโลหะกัมมันต์ จากผลการทดลองพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์บนตัวรองรับซิลิกาเส้นใย (Co/SF) และตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์บนตัวรองรับซิลิกาแบบเม็ด (Co/SiO<sub>2</sub>) ให้ค่าการเปลี่ยนแปลงของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ (CO) เท่ากับ 80.4% และ 26.8% ตามลำดับ เนื่องจากซิลิกาแบบเส้นใยสามารถลดปัญหาเกี่ยวกับการถ่ายโอนมวลสารของสารตั้งต้นเข้าสู่รูพรุนได้

Wen และคณะ [10] ศึกษาปฏิกิริยาฟอสฟอร์มมิงแก๊สมิเทนด้วยแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ เปรียบเทียบตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลบนตัวรองรับซิลิกาแบบผง (Ni/SiO<sub>2</sub>-C) และนิกเกิลบนตัวรองรับซิลิกาแบบเส้นใย (Ni/SiO<sub>2</sub>-F) จากผลการทดลอง (รูปที่ 2.12) พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งสองมีเสถียรภาพในการเร่งปฏิกิริยาฟอสฟอร์มมิง และมีค่าการเปลี่ยนแปลงสารตั้งต้นที่คงที่ แต่เมื่อพิจารณาความสามารถในการเร่งปฏิกิริยา พบว่านิกเกิลบนตัวรองรับซิลิกาแบบเส้นใยให้ค่าการเปลี่ยนแปลงมีเทน 60% และคาร์บอนไดออกไซด์ 78% ซึ่งมากกว่าตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลบนตัวรองรับซิลิกาแบบผงที่ให้ค่าการ

เปลี่ยนแปลงมีเทน 25% และคาร์บอนไดออกไซด์ 58% เนื่องจากซิลิกาแบบเส้นใยช่วยลดปัญหาการถ่ายโอนมวลสารของสารตั้งต้นเข้าสู่รูพรุน ทำให้นิกเกิลบนตัวรองรับซิลิกาแบบเส้นใยมีความว่องไวในการทำปฏิกิริยามากกว่า



รูปที่ 2.12 ประสิทธิภาพของการเร่งปฏิกิริยาตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลบนตัวรองรับซิลิกาแบบผง (Ni/SiO<sub>2</sub>-C) และนิกเกิลบนตัวรองรับซิลิกาแบบเส้นใย (Ni/SiO<sub>2</sub>-F) [10]

### บทที่ 3

#### วิธีการดำเนินการวิจัย

งานวิจัยนี้มุ่งศึกษาการปรับปรุงไบโอดีเซลหรือเมทิลเอสเทอร์ของกรดไขมัน (fatty acid methyl ester, FAME) ที่ได้จากน้ำมันปาล์มผ่านปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันบางส่วนเพื่อลดปริมาณพันธะคู่หรือความไม่อิ่มตัวของ FAME ในเครื่องปฏิกรณ์แบบเบดนิ่งโดยใช้นิกเกิลบนตัวรองรับซิลิกาแบบเม็ด (Ni/SB) และนิกเกิลบนตัวรองรับแบบเส้นใย (Ni/SF) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ศึกษาปัจจัยที่มีผลต่อระดับการไฮโดรจิเนชันบางส่วน วิเคราะห์สมบัติและองค์ประกอบทางเคมีของ FAME ก่อนและหลังไฮโดรจิเนชันบางส่วน รวมถึงตรวจสอบสมบัติทางกายภาพและความร้อนของไฮโดรจิเนเตดไบโอดีเซล (hydrogenated biodiesel, H-FAME) ที่ได้

#### 3.1 เครื่องมือและอุปกรณ์ที่ใช้ในงานวิจัย

1. เครื่องปฏิกรณ์แบบเบดนิ่ง ทำจากสแตนเลสชนิด 304 (stainless steel 304) ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 1.27 เซนติเมตร ความยาว 30 เซนติเมตร
2. ป้อนดูดจ่ายสารเคมี (HPLC pump) Interchim รุ่น Series I
3. เครื่องควบคุมอัตราการไหลของแก๊ส (mass flow controller) Parker รุ่น CM-400
4. เครื่องระเหยแบบหมุน (rotary evaporator) Heidolph
5. เครื่องทำความเย็นให้กับคอนเดนเซอร์ (cooling) Gongyi city yuxiang instrument รุ่น DLSB 10/20
6. ป้อนสุญญากาศ (vacuum pump) Ilmvac รุ่น MPC 105T
7. เตาเผาอุณหภูมิสูง (muffle furnace) Carbolite รุ่น CWF-1300
8. เครื่องกวนและให้ความร้อนแบบแผ่น (hot plate and stirrer) IKA® C-MAG HS
9. เตาอบ (oven) Binder รุ่น ED115
10. อ่างอัลตราโซนิค (portable ultrasonic cleanser) Tech and time รุ่น NXP 2010
11. หลอดฉีดยา (syringe) ขนาด 3 มิลลิลิตร NIPPO
12. เข็มฉีดยา (needle) ขนาด 27G NIPPO



315137722

CU Thesisis 587214923 thesisis / revv: 05072562 13:07:21 / seq: 6

13. เครื่องควบคุมการให้สารละลายแบบหลอดฉีดยา (syringe pump) <sup>kd</sup>Scientific
14. เครื่องปรับแรงดันไฟฟ้าชนิดแรงดันสูง (high voltage power supply) KEPCO รุ่น SERIES KLR.
15. เครื่องกวนสารแบบใบกวน (overhead stirrer) IKA รุ่น RW20 digital
16. เครื่องไตเตรทแบบอัตโนมัติ METTLER TOLEDO รุ่น G20 compact
17. เครื่องวิเคราะห์ห้องค์ประกอบและโครงสร้างทางเคมีด้วยแก๊สโครมาโตกราฟี (gas chromatography-flame ionization detector, GC-FID) Agilent Technologies รุ่น 7693A
18. เครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (X-ray diffraction, XRD) Bruker รุ่น D8 advance
19. เครื่องวิเคราะห์พื้นที่ผิวจำเพาะและรูพรุน (surface area and porosity analyzer) Micromeritics® รุ่น 3Flex surface
20. เครื่องตรวจสอบพฤติกรรมเกิดการเกิดปฏิกิริยารีดักชัน (temperature programmed reduction by hydrogen gas, TPR) Quantachrome® รุ่น ChemBET Pulsar TPR/TPD
21. เครื่องตรวจสอบพฤติกรรมดูดซับแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ (CO-pulse) MicrotracBEL รุ่น BelcatII
22. กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (scanning electron microscope, SEM) JEOL รุ่น JSM6480LV
23. กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (transmission electron microscope, TEM) JEOL รุ่น JEM-2100F
24. เครื่องวิเคราะห์ชนิดและปริมาณธาตุโดยหลักการคายแสงของธาตุด้วยการกระตุ้นจากพลาสมา (inductively coupled plasma-optical emission spectrometry, ICP-OES) SPECTRO รุ่น CIROS VISION)

### 3.2 สารเคมีที่ใช้ในการทดลอง

1. ตัวรองรับซิลิกาบอลแบบเม็ด (commercial silica ball, SB) CARIACT ชนิด Q10 (ขนาด  $\varnothing=1.18-2.36$  มม. Fuji Silysia Chemical Ltd. Japan)



315137722

CD :Thesis 587214923 thesis / rev: 05072562 13:07:21 / seq: 6

2. นิกเกิลไนเตรตเฮกซะไฮเดรต (nickel nitrate hexahydrate,  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) (AR grade, Ajax Finechem Pty Ltd., Australia)
3. FAME จากน้ำมันปาล์มเกรด CP16 (Bangchak Pub Co., Ltd., Thailand)
4. แก๊สไฮโดรเจน ( $\text{H}_2$ ) (99.999% purity, Bangkok Industrial Gas Co., Ltd., Thailand)
5. อากาศอัด (Air zero) (purity plus zero, Bangkok Industrial Gas Co., Ltd., Thailand)
6. แก๊สไนโตรเจน ( $\text{N}_2$ ) (99.99% purity, Bangkok Industrial Gas Co., Ltd., Thailand)
7. แก๊สฮีเลียม (He) (99% purity, Praxair Co., Ltd., Thailand)
8. แอซิโตน (acetone) (AR grade, MERCK, Germany)
9. กรดแอซิติก (acetic acid) (AR grade, QRëC, New Zealand)
10. ไฮโคลเฮกเซน (cyclohexane) (AR grade, QRëC, New Zealand)
11. โพแทสเซียมไอโอไดน์ (potassium iodine, KI, AR grade, UNIVAR, Australia)
12. โซเดียมไทโอซัลเฟต (sodium thiosulfate,  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ) (AR grade, QRëC, New Zealand)
13. กรดไฮโดรคลอริก (hydrochloric acid, HCl) (AR grade, QRëC, New Zealand)
14. สารละลายวิจส์ (Wijs solution) (AR grade, Panreac, Germany)
15. ไดคลอโรมีเทน (dichloromethane,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) (AR grade, QRëC, New Zealand)

### 3.3 ขั้นตอนดำเนินงานวิจัย

#### 3.3.1 การออกแบบและสร้างเครื่องปฏิกรณ์แบบเบดนิ่ง

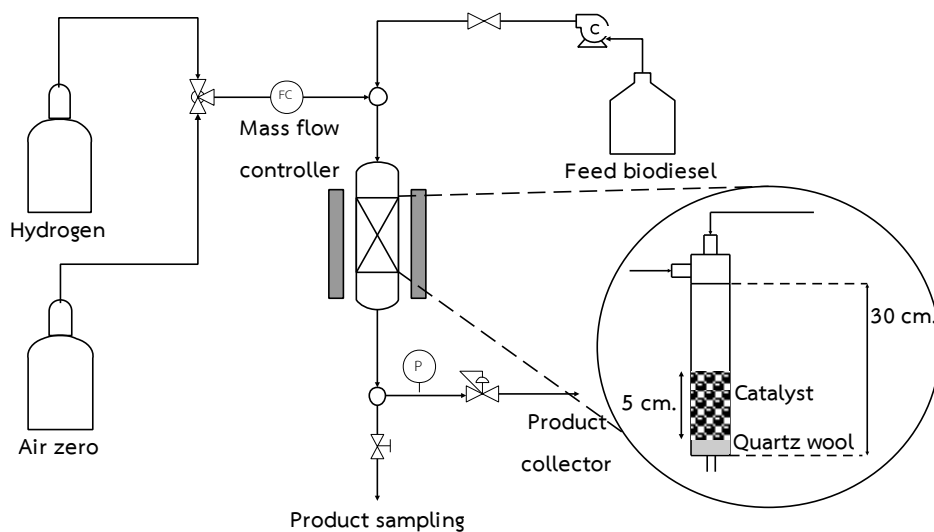
งานวิจัยนี้สนใจการทำปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันบางส่วนของ FAME ในเครื่องปฏิกรณ์แบบเบดนิ่งดังแสดงในรูปที่ 3.1 คอลัมน์ที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาทำมาจากท่อสแตนเลสชนิด 304 ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 1.27 เซนติเมตร ความยาว 30 เซนติเมตร ภายในบรรจุตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมจากกระบวนการฝังตัวแบบเอ็บซุ่มพอดี้ (incipient wetness impregnation) FAME ถูกป้อนเข้าบนของเครื่องปฏิกรณ์พร้อมกันกับแก๊สไฮโดรเจน โดย FAME จะถูกป้อนเข้าเครื่องปฏิกรณ์โดยใช้ปั๊มดูดจ่ายสารเคมี (HPLC pump) ส่วนแก๊สไฮโดรเจนจะถูกป้อนเข้าเครื่องปฏิกรณ์ผ่านมิเตอร์ควบคุมการไหล (mass flow controller)



315137722

CD IThesis 587214923 thesis / rev: 05072562 13:07:21 / seq: 6





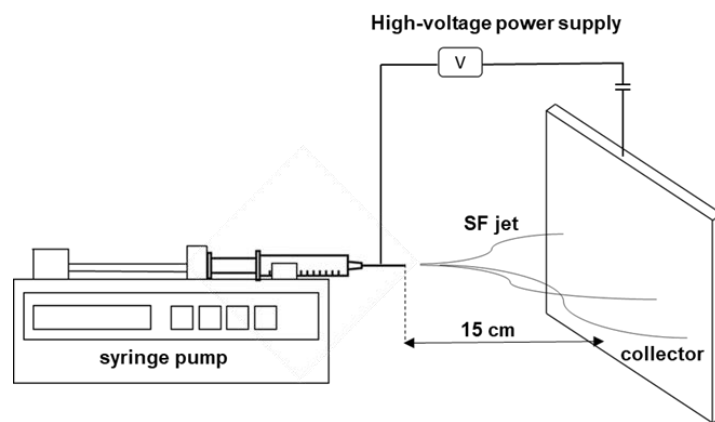
รูปที่ 3.1 ระบบเครื่องปฏิกรณ์แบบเบตนิ่งสำหรับการผลิต H-FAME

อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาอยู่ในช่วง 100-250 องศาเซลเซียส อัตราการป้อน FAME 0.3-0.7 มิลลิลิตร/นาที ที่อัตราการไหลของแก๊สไฮโดรเจน 100 มิลลิลิตร/นาที ความดันแก๊สไฮโดรเจนในเครื่องปฏิกรณ์อยู่ในช่วง 1-4 บาร์ ทำการเก็บตัวอย่างตามเวลาที่กำหนดและนำไปวิเคราะห์เพื่อศึกษาผลของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้ต่อไป

### 3.3.2 การเตรียมตัวรองรับซิลิกาแบบเส้นใย (silica fiber, SF)

SF สังเคราะห์จากกระบวนการร่วมของโซล-เจล (sol-gel) และกระบวนการอิเล็กโตรสปินนิง (electrospinning) ตามวิธีของ Klaigaw และคณะ [9] สารละลายที่ใช้ในการเตรียมตัวรองรับ SF เตรียมจากสารละลายเตตระเอทิลออร์โทซิลิเกต (tetraethyl orthosilicate, TEOS) น้ำปราศจากไอออน (DI water) เอทานอล และกรดไฮโดรคลอริกที่อัตราส่วนโดยโมลเท่ากับ 1:2:2:0.01 นำเตตระเอทิลออร์โทซิลิเกต 18 มิลลิลิตร ผสมกับน้ำปราศจากไอออน 3 มิลลิลิตร ปั่นกวนด้วยแท่งแม่เหล็กกวนสารเป็นเวลา 5 นาที แล้วเติมกรดไฮโดรคลอริก (hydrochloric acid, HCl) เข้มข้น 37% จำนวน 25 ไมโครลิตร ปั่นกวนด้วยแท่งแม่เหล็กกวนสารเป็นเวลา 5 นาที จากนั้นเติมเอทานอล 9.6 มิลลิลิตร และนำสารละลายไปปั่นกวนโดยใช้เครื่องกวนสารแบบใบกวน (overhead stirrer) ที่ความเร็วรอบ 400-500 รอบ/นาที ในอ่างควบคุมอุณหภูมิที่ 55 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 30

นาที่ พักผลิตภัณฑ์ที่เตรียมได้ให้เย็นที่อุณหภูมิห้องแล้วนำไปฉีดด้วยเครื่องอิเล็กทรอนิกส์ป็นนึ่ง ซึ่งประกอบด้วยเครื่องควบคุมการจ่ายสารละลายแบบหลอดฉีดยา (syringe pump) ขนาด 5 มิลลิลิตร เข็มฉีดยาเบอร์ 27G ( $\varnothing = 0.4$  มิลลิเมตร ยาว = 25 มิลลิเมตร) และเครื่องปรับแรงดันไฟฟ้าชนิดแรงดันสูง (high voltage power supply) ที่ความต่างศักย์ 15 กิโลโวลต์ กระแสไฟฟ้า 5จ มิลลิแอมแปร์ กำหนดระยะจากปลายเข็มถึงฉากเก็บเส้นใยเท่ากับ 15 ซม. อัตราการฉีดที่ 5 มิลลิลิตร/ชั่วโมง แผนภาพกระบวนการสังเคราะห์ตัวรองรับ SF ด้วยเทคนิคอิเล็กทรอนิกส์ป็นนึ่งแสดงดังรูปที่ 3.2 นำ SF ที่สังเคราะห์ได้ไปแคลซิเนชัน (calcination) ที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียสโดยใช้อัตราการให้ความร้อน 10 องศาเซลเซียส/นาที่ เป็นเวลา 2 ชั่วโมง จากนั้นปรับสภาพพื้นผิวโดยนำไปแช่สารละลายกรดไฮโดรคลอริกเข้มข้น 3 โมลาร์ 50 มิลลิลิตรต่อ SF 2 กรัม เป็นเวลา 1 ชั่วโมง แล้วล้างด้วยน้ำปราศจากไอออนจนเป็นกลาง จากนั้นนำไปอบไล่ความชื้นและน้ำส่วนเกินออกที่อุณหภูมิ 110 องศาเซลเซียส จะได้ตัวรองรับ SF ดังแสดงในรูปที่ 3.3



รูปที่ 3.2 กระบวนการอิเล็กทรอนิกส์ป็นนึ่งในการเตรียม SF



รูปที่ 3.3 ตัวรองรับซิลิกาเส้นใย

### 3.3.3 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลออกไซด์บนตัวรองรับซิลิกาแบบเม็ด (Ni/SB)

ตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/SB เตรียมด้วยวิธีฝังตัวแบบเอิบชุ่มพอดี (incipient wetness impregnation) โดยนำตัวรองรับซิลิกาแบบเม็ด 2 กรัม มาอบที่อุณหภูมิ 110 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง เพื่อไล่ความชื้นและน้ำที่ถูกดูดซับอยู่ออกให้หมด เตรียมสารละลาย นิกเกิลไนเตรตเฮกซะไฮเดรต ( $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) ในน้ำปราศจากไอออน (deionized water) ตามความเข้มข้นที่ต้องการ จากนั้นนำสารละลายนิกเกิลไนเตรตเฮกซะไฮเดรตที่เตรียมไว้ จำนวน 5 มิลลิลิตร มาหยดบนกับตัวรองรับที่เตรียมไว้ จากนั้นนำผลิตภัณฑ์ที่ได้เข้าเครื่อง กลั่นระเหยสารแบบหมุน (rotary evaporator) ที่อุณหภูมิห้องนาน 2 ชั่วโมง และที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส อีก 2 ชั่วโมง สุดท้ายนำผลิตภัณฑ์ที่ได้ไปเผาที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส ที่อัตราการให้ความร้อน 10 องศาเซลเซียส/นาทีก็นำตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลออกไซด์บนตัวรองรับซิลิกาแบบเม็ด ดังแสดงในรูปที่ 3.4ก ซึ่งมีความหนาแน่นบัลค์ (bulk density) เท่ากับ 0.31 กรัม/ลูกบาศก์เซนติเมตร

### 3.3.4 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลออกไซด์บนตัวรองรับซิลิกาเส้นใย (Ni/SF)

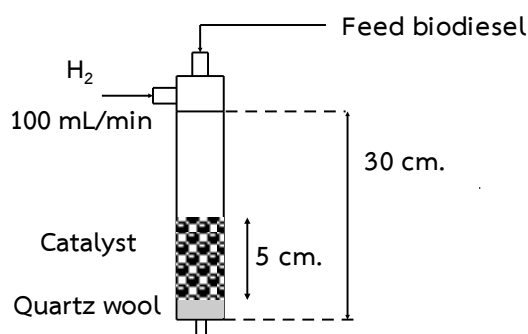
ตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/SF เตรียมด้วยวิธีฝังตัวแบบเอิบชุ่มพอดี โดยการนำสารละลาย นิกเกิลไนเตรตเฮกซะไฮเดรตที่ความเข้มข้นต่างๆ จำนวน 4 มิลลิลิตร หยดลงบนตัวรองรับซิลิกาเส้นใยจำนวน 0.4 กรัม จากนั้นซิลิกาเส้นใยที่ได้ไปฝังไว้บนแผ่นกระจกเป็นเวลา 24 ชั่วโมง อบที่อุณหภูมิ 110 องศาเซลเซียสเพื่อไล่ความชื้นออกให้หมด แล้วนำไปเผาที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 2 ชั่วโมง ที่อัตราการให้ความร้อน 10 องศาเซลเซียส/นาทีก็นำตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลออกไซด์บนตัวรองรับซิลิกาเส้นใยดังแสดงในรูปที่ 3.4ข ซึ่งมีความหนาแน่นบัลค์ (bulk density) เท่ากับ 0.063 กรัม/ลูกบาศก์เซนติเมตร



รูปที่ 3.4 ลักษณะทางกายภาพของ (ก) Ni/SB และ (ข) Ni/SF ภายหลังจากทำแคลซิเนชัน

### 3.3.5 ปฏิกริยาไฮโดรจิเนชันบางส่วน

ในคอลัมน์ที่ใช้ในการทำปฏิกริยาไฮโดรจิเนชันบางส่วนประกอบด้วยใยควอตซ์ (quartz wool) ซึ่งถูกบรรจุไว้ด้านล่างของคอลัมน์เพื่อรองรับตัวเร่งปฏิกริยา จากนั้นจึงบรรจุตัวเร่งปฏิกริยาลงไปดังแสดงในรูปที่ 3.5 โดยความสูงของตัวเร่งปฏิกริยาในคอลัมน์มีผลต่อเวลาที่สารสัมผัสกับตัวเร่งปฏิกริยา (contact time) ดังนั้นจึงบรรจุตัวเร่งปฏิกริยาให้เท่ากับ 5 เซนติเมตร ทำให้ใช้ปริมาณตัวเร่งปฏิกริยา Ni/SB เท่ากับ 1.97 กรัม (ปริมาณตัวเร่งปฏิกริยา Ni = 0.15-0.77 ก.) และ Ni/SF เท่ากับ 0.4 กรัม (ปริมาณตัวเร่งปฏิกริยา Ni = 0.03-0.16 กรัม) ก่อนทำปฏิกริยาไฮโดรจิเนชันบางส่วนตัวเร่งปฏิกริยาจะถูกนำไปรีดักชัน (reduction) ด้วยแก๊สไฮโดรเจนที่อัตราการไหล 100 มิลลิลิตร/นาที ที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง แล้วจึงป้อน FAME เข้ามาในคอลัมน์ด้วยปั๊มดูดจ่ายสารเคมี ศึกษาผลของตัวแปรต่างๆ ต่อปฏิกริยาไฮโดรจิเนชันบางส่วนของ FAME ในเครื่องปฏิกรณ์แบบเบดนิ่ง โดยตัวแปรที่ทำการศึกษา ได้แก่ ชนิดของตัวรองรับซิลิกา (SB และ SF) ปริมาณนิกเกิลในตัวเร่งปฏิกริยา (10-50% โดยน้ำหนัก) ความดันแก๊สไฮโดรเจนภายในเครื่องปฏิกรณ์ (1-4 บาร์) อุณหภูมิที่ใช้ในการทำปฏิกริยา (100-250 องศาเซลเซียส) ปริมาณเมทานอลและเอทานอลที่เจือปนใน FAME (1-10% โดยปริมาตร) และปริมาณคาร์บอนมอนอกไซด์และคาร์บอนไดออกไซด์ที่เจือปนในแก๊สไฮโดรเจน (1-10% โดยปริมาตร) รวมถึงการฟื้นฟูสภาพตัวเร่งปฏิกริยา



**รูปที่ 3.5** เครื่องปฏิกรณ์แบบเบดนิ่งสำหรับกระบวนการไฮโดรจิเนชันบางส่วนของ FAME ที่อัตราการไหลของ FAME ต่อปริมาณตัวเร่งปฏิกริยา Ni/SB (weight hourly space velocity, WHSV) ในช่วง 8.1-18.9 ชม.<sup>-1</sup> และ WHSV ของตัวเร่งปฏิกริยา Ni/SF ในช่วง 40.5-94.5 ชม.<sup>-1</sup>

### 3.3.6 การวิเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา

- พื้นที่ผิวจำเพาะ ปริมาตรรูพรุน และขนาดรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยา

พื้นที่ผิว ปริมาตร และขนาดรูพรุนของตัวรองรับและตัวเร่งปฏิกิริยาสามารถวิเคราะห์ได้จากปริมาณการดูดซับและการคายแก๊สไนโตรเจนที่อุณหภูมิจุดเดือดของแก๊สไนโตรเจนด้วยเครื่อง Micromeritics® รุ่น 3Flex surface แสดงดังรูปที่ 3.6 ถูกนำมาใช้ในการวิเคราะห์พื้นที่ผิว ปริมาตร และขนาดรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยาก่อนการทดสอบนำตัวอย่างประมาณ 0.1 กรัม มาไล่แก๊ส (degas) และความชื้นส่วนเกินออกที่อุณหภูมิ 110 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง แล้วทำการวิเคราะห์การดูดซับแก๊สไนโตรเจนบันทึกไอโซเทิร์มทั้งช่วงดูดซับ (adsorption) และการคาย (desorption) ทำการวิเคราะห์หาพื้นที่ผิวจำเพาะโดยสมการของ Brunauer-Emmett-Teller (BET) ในช่วงความดันสัมพัทธ์ที่ 0.05 – 0.30 ซึ่งจะให้ค่าไอโซเทิร์มเป็นเส้นตรง และการกระจายตัวของขนาดรูพรุน (pore size distribution) จะใช้สมการของ Barrett-Joyner-Halenda (BJH) โดยใช้ไอโซเทิร์มในช่วงการคายในการคำนวณ



รูปที่ 3.6 เครื่องยี่ห้อ Micromeritics® รุ่น 3Flex surface



315137722

- ขนาดผลึกนิกเกิลบนตัวเร่งปฏิกิริยา

ขนาดผลึกของนิกเกิลของตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/SB และ Ni/SF ถูกวิเคราะห์ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ยี่ห้อ Bruker รุ่น D8 advance แสดงดังรูปที่ 3.7 โดยใช้คอปเปอร์ (Cu-K $\alpha$ ) เป็นแหล่งให้กำเนิดรังสีเอ็กซ์ ความเร็วในการสแกนเท่ากับ 10 องศา/วินาที มุมที่ใช้ในการสแกน 10-80 องศา และสามารถคำนวณหาขนาดผลึก (crystallite size, dp) ตามสมการของเชอร์เรอร์ (Scherrer's equation) (สมการที่ 3.1) [34]

$$d_p = \frac{k\alpha}{\beta \cos\theta} \quad (3.1)$$

โดย  $k$  คือ แฟกเตอร์รูปทรง (shape factor) เป็นค่าคงที่ไร้หน่วยเท่ากับ 0.90

$\alpha$  คือ ความยาวคลื่นของรังสีเอ็กซ์ เท่ากับ 1.54 อังสตรอม (Å)

$\beta$  คือ ความกว้างที่ความสูงครึ่งหนึ่งของสัญญาณ (full width at half maximum, FWHM)



รูปที่ 3.7 เครื่องยี่ห้อ Bruker รุ่น D8 advance



315137722

- อุณหภูมิในการเกิดรีดักชันและความสามารถในการเกิดรีดักชัน (reducibility) ของตัวเร่งปฏิกิริยา

อุณหภูมิที่ใช้ในการรีดักชันตัวเร่งปฏิกิริยาถูกวิเคราะห์ด้วยเทคนิค temperature-programmed reduction (TPR) ด้วยเครื่อง Quantachrome® รุ่น ChemBET Pulsar TPR/TPD แสดงดังรูปที่ 3.8 ใช้ตัวอย่างในการวิเคราะห์ประมาณ 0.1 กรัม นำมากำจัดความชื้นที่อุณหภูมิ 200 องศาเซลเซียส อัตราการไหลของแก๊สอาร์กอน (Ar) 30 มิลลิลิตร/นาที่ เริ่มทดสอบที่อุณหภูมิตั้งแต่ 100-600 องศาเซลเซียส อัตราการให้ความร้อน 10 องศาเซลเซียส/นาที่ ภายใต้แก๊สไฮโดรเจนเจือจาง 5% ในแก๊สอาร์กอน ที่อัตราการไหลของแก๊สผสมที่ 25 มิลลิลิตร/นาที่

ความสามารถในการรีดักชันของตัวเร่งปฏิกิริยาคำนวณจากการเปรียบเทียบปริมาณการดูดซับไฮโดรเจน ( $H_2$  consumption) ของตัวเร่งปฏิกิริยาซึ่งวิเคราะห์ได้จากพื้นที่ใต้กราฟ TPR และปริมาณการดูดซับ  $H_2$  ซึ่งคำนวณจากปฏิกิริยารีดักชันของ NiO ซึ่งจะเกิดการรีดักชันจาก Ni(II) ไปเป็น Ni(0) ตามสมการที่ 3.2



สามารถคำนวณความสามารถในการรีดักชันของแต่ละตัวเร่งปฏิกิริยาตามสมการที่ 3.3 ซึ่งต้องทราบปริมาณ NiO ในแต่ละตัวเร่งปฏิกิริยาแล้ว

$$\text{Reducibility}(\%) = \frac{\text{Actual } H_2 \text{ consumption}}{\text{Stoichiometric } H_2 \text{ consumption}} \times 100 \quad (3.3)$$



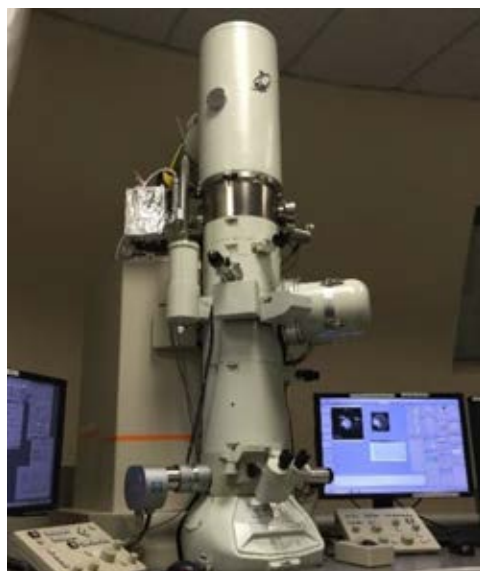
รูปที่ 3.8 เครื่องยี่ห้อ Quantachrome® รุ่น ChemBET Pulsar TPR/TPD

- **สัณฐานวิทยาของตัวเร่งปฏิกิริยา**

สัณฐานวิทยาของตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/SB และ Ni/SF วิเคราะห์ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (scanning electron microscope, SEM) JEOL รุ่น JSM6480LV แสดงดังรูปที่ 3.9 โดยนำตัวเร่งปฏิกิริยาวางบนแท่นวางตัวอย่าง (stub) ติดด้วยเทปคาร์บอนแบบ 2 หน้า แล้วนำมาเคลือบด้วยทองผ่านเครื่อง sputter-coater เพื่อให้ผิวหน้าของตัวอย่างสามารถนำไฟฟ้าได้ นำตัวอย่างที่เตรียมได้ไปวิเคราะห์โดยใช้ศักย์ไฟฟ้า 15 กิโลโวลต์ นอกจากนี้ตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/SF ยังถูกวิเคราะห์ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (transmission electron microscope, TEM) JEOL รุ่น JEM-2100F แสดงดังรูปที่ 3.10



**รูปที่ 3.9** เครื่องยี่ห้อ JEOL รุ่น JSM6480LV



**รูปที่ 3.10** เครื่องยี่ห้อ JEOL รุ่น JEM-2100F



315137722



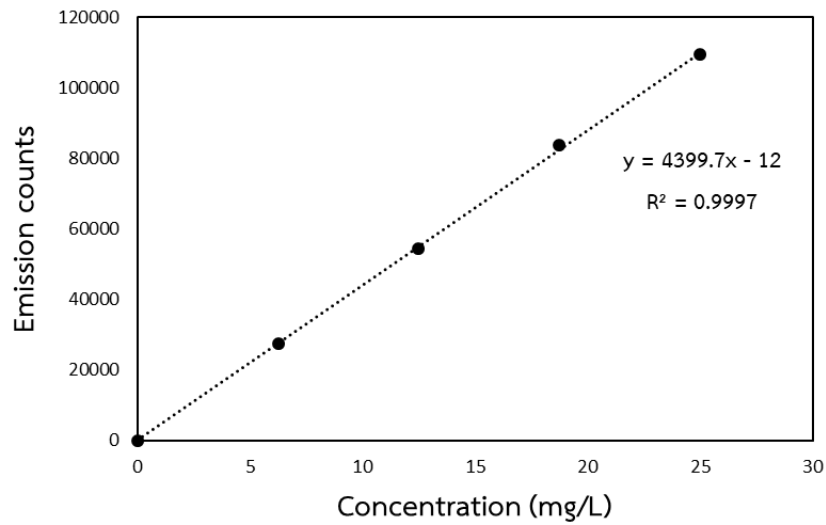
โดยนำตัวเร่งปฏิกิริยาที่บดเป็นผงแล้วประมาณ 30 มิลลิกรัม ผสมกับเมทานอล 2 มิลลิลิตร ผ่านเครื่องสั่นสะเทือนแบบอัลตราโซนิค (ultrasonic vibration) เพื่อให้อนุภาคของตัวเร่งปฏิกิริยากระจายตัวกันอย่างสม่ำเสมอ จากนั้นหยดลงบนคอปเปอร์กริด (copper grid) ทิ้งไว้ให้แห้ง แล้วนำตัวอย่างที่เตรียมได้ไปวิเคราะห์โดยใช้ศักย์ไฟฟ้า 200 กิโลโวลต์

■ ปริมาณนิกเกิลบนตัวเร่งปฏิกิริยา

ปริมาณนิกเกิลบนตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/SB และ Ni/SF วิเคราะห์ด้วยเครื่องวิเคราะห์ชนิดและปริมาณธาตุโดยใช้หลักการคายแสงของธาตุจากการกระตุ้นด้วยพลาสมา (inductively coupled plasma-optical emission spectrometry, ICP-OES) SPECTRO รุ่น CIROS VISION แสดงดังรูปที่ 3.11 โดยอาศัยหลักการของการทำให้ไอเล็กตรอนของสารที่จะวิเคราะห์เปลี่ยนสถานะพื้นไปยังสถานะกระตุ้นด้วยกระบวนการที่เหมาะสม สารที่ทำการวิเคราะห์นั้นจะเปล่งแสงหรือสเปกตรัมออกมาที่เป็นลักษณะเฉพาะของสารตัวนั้น ทำให้ใช้หาปริมาณหรือความเข้มข้นของธาตุนั้นได้ นำตัวเร่งปฏิกิริยา 20 มิลลิกรัมมาย่อยด้วยกรดไนตริก ( $\text{HNO}_3$ ) เข้มข้น 70% โดยน้ำหนักปริมาณ 28.6 มิลลิลิตรเป็นเวลา 24 ชั่วโมง จากนั้นปรับปริมาตรด้วยน้ำปราศจากไอออนจนได้ปริมาตรเป็น 1000 มิลลิลิตร ให้ความเข้มข้นสุดท้ายของสารละลายกรดไนตริกเท่ากับ 2% โดยน้ำหนักก่อนนำไปวิเคราะห์หาปริมาณนิกเกิล วิธีการหาปริมาณของนิกเกิลในตัวเร่งปฏิกิริยาทำได้โดยการเปรียบเทียบจากกราฟมาตรฐาน (calibration curve) ระหว่างความเข้มข้นของแสงที่วัดได้ (emission counts) และความเข้มข้นของสารละลายมาตรฐาน Ni/2% $\text{HNO}_3$  (mg/L) ที่ความเข้มข้นต่างๆ ด้วยวิธี External standard โดยข้อมูลที่ได้จากกราฟมาตรฐานแสดงดังรูปที่ 3.12 และตารางที่ 3.1



รูปที่ 3.11 เครื่องยี่ห้อ SPECTRO รุ่น CIROS VISION



รูปที่ 3.12 กราฟมาตรฐานของสารละลาย Ni/2% $\text{HNO}_3$

ตารางที่ 3.1 ข้อมูลที่ได้จากการทำกราฟมาตรฐานของสารละลาย Ni/2% $\text{HNO}_3$

Ni/2% $\text{HNO}_3$ (mg/L)	Emission count
0	0
6.25	27420
12.5	54420
18.8	83760
25.0	100320

ค่าความเข้มของแสงที่วัดได้จากสารละลายตัวอย่างจะถูกเปลี่ยนให้เป็นค่าปริมาณของธาตุนั้นในหน่วยความเข้มขึ้นจากความสัมพันธ์ของกราฟมาตรฐานโดยสามารถคำนวณกลับเป็น %Ni ได้ดังสมการที่ 3.3

$$\%Ni = \frac{mg_i}{mg_o} \times 100 \quad (3.3)$$

โดยที่  $mg_i$  คือ น้ำหนักของ Ni ที่ได้จากกราฟมาตรฐาน

$mg_o$  คือ น้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยาเริ่มต้นก่อนการย่อยด้วยกรดไนตริก

- การกระจายตัวของนิกเกิลบนตัวเร่งปฏิกิริยา (%Ni dispersion)

การกระจายตัวของนิกเกิลบนตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/SB และ Ni/SF วิเคราะห์ด้วยเทคนิคการดูดซับแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ผ่านเครื่อง CO-pulse chemisorption ยี่ห้อ BEL microtracBEL รุ่น BELcat II แสดงดังรูปที่ 3.13 โดยนำตัวอย่าง 50 มิลลิกรัมมาไล่แก๊ส (degas) และความชื้นส่วนเกินออกที่อุณหภูมิ 150 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง จากนั้นรีดักชันตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยแก๊สไฮโดรเจน 100 มิลลิตร/นาที่ ที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ลดอุณหภูมิลงจนถึง 35 องศาเซลเซียส จากนั้นทำ CO-pulse chemisorption โดยป้อนแก๊สผสม 10% คาร์บอนมอนอกไซด์ในแก๊สฮีเลียม (10% CO ใน He) 50 มิลลิตร/นาที่จำนวนทั้งหมด 4 ครั้ง การกระจายของนิกเกิลบนตัวเร่งปฏิกิริยาสามารถหาได้จากความสัมพันธ์ของพื้นที่ใต้กราฟของปริมาณแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ที่ถูกดูดซับ



รูปที่ 3.13 เครื่องยี่ห้อ BEL microtracBEL รุ่น BELcat II

### 3.3.7 การวิเคราะห์องค์ประกอบของ FAME ก่อนและหลังไฮโดรจิเนชันบางส่วน

องค์ประกอบใน FAME และ H-FAME วิเคราะห์ด้วยเครื่องแก๊สโครมาโตกราฟีโดยใช้ดีเทคเตอร์แบบเฟลมไอออนเซชัน (GC-FID) Agilent Technologies รุ่น 7693A แสดงดังรูปที่ 3.14 คอลัมน์ที่ใช้ในการวิเคราะห์ คือ HP-88 (เส้นผ่านศูนย์กลาง 0.25 มม. ยาว 100 ม.) เป็นคอลัมน์ขนาดเล็กบรรจุด้วยซิลิกา นำ FAME หรือ H-FAME จำนวน 0.1 กรัม ละลายในไดคลอโรมีเทน (dichloromethane, DMC) 1.5 มิลลิตร ควบคุมภาวะของเครื่องแก๊สโครมาโตกราฟีโดยใช้แก๊สฮีเลียม (He) เป็นแก๊สตัวพา (carrier gas) ที่อัตราการไหล 2.4 มิลลิตร/นาที่ อุณหภูมิของหัวฉีด (injector) 200 องศาเซลเซียส และใช้อัตราในการฉีดสาร

(split ratio) 100:1 ในขณะที่อุณหภูมิของตัวตรวจจับ (detector) เท่ากับ 230 องศาเซลเซียส ปริมาณของสารที่ฉีด คือ 1 ไมโครลิตร จะถูกฉีดเข้าตู้อบที่อุณหภูมิเริ่มต้น 130 องศาเซลเซียส จากนั้นจะเพิ่มอุณหภูมิเป็น 220 องศาเซลเซียส ที่อัตราการให้ความร้อน 2 องศาเซลเซียส/นาที

องค์ประกอบของ FAME และ H-FAME ที่เป็นผลิตภัณฑ์หลังจากทำปฏิกิริยา สามารถหาได้จากข้อมูลการเปรียบเทียบกราฟมาตรฐานระหว่างน้ำหนักของ FAME หรือ H-FAME กับพื้นที่ใต้กราฟด้วยวิธี external standard แสดงรูปที่ 3.15

เมื่อทราบปริมาณของ C18:2 ที่เหลืออยู่ในผลิตภัณฑ์จากกราฟมาตรฐาน (รูปที่ 3.15d) แล้วก็สามารถคำนวณหาค่าการเปลี่ยนแปลงของ C18:2 (C18:2 conversion) ได้จากสมการที่ 3.4

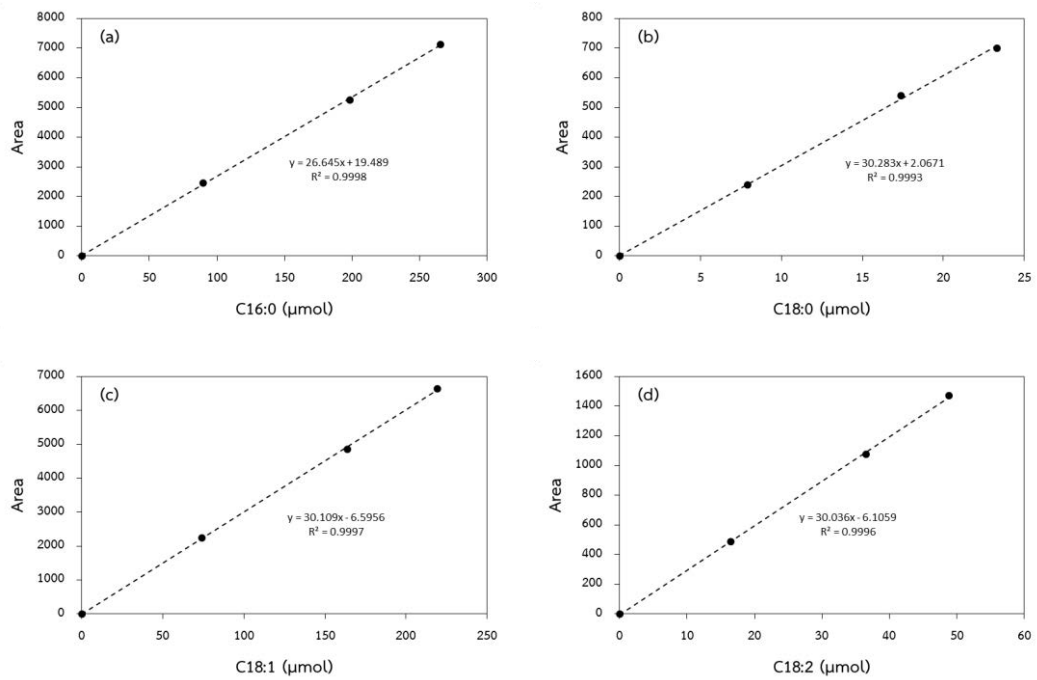
$$\text{C18:2 conversion (\%)} = \left(1 - \frac{n_1}{n_0}\right) \times 100 \quad (3.4)$$

โดยที่  $n_0$  คือ โมลของ C18:2 ของ FAME เริ่มต้น

$n_1$  คือ โมลของ C18:2 หลังจากปฏิกิริยาไฮโดรจีเนชันบางส่วน



รูปที่ 3.14 เครื่องแก๊สโครมาโทกราฟีหั่ว Agilent รุ่น 7890A

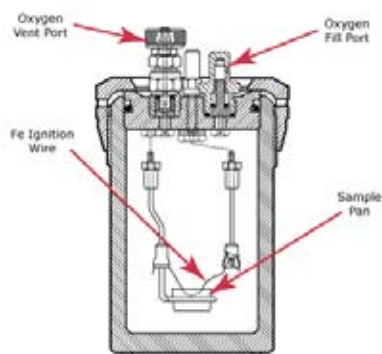


รูปที่ 3.15 กราฟมาตรฐานของ (a) C16:0 (b) C18:0 (c) C18:1 และ (d) C18:2

### 3.3.8 การวิเคราะห์สมบัติของไบโอดีเซลก่อนและหลังไฮโดรจิเนชันบางส่วน

#### ■ ค่าความร้อน (heating value)

ค่าความร้อน คือ ค่าที่ได้จากการวิเคราะห์ด้วยเครื่อง bomb calorimeter ที่อุณหภูมิ 25 องศาเซลเซียส ในความดันบรรยากาศออกซิเจน โดยนำตัวอย่าง FAME หรือ H-FAME 0.1 กรัม หยดลงบนฐานตัวอย่าง (sample pan) โดยให้ตัวอย่างน้ำมันสัมผัสกับลวดสำหรับวัดค่าความร้อน (Fe ignition wire) แสดงดังรูปที่ 3.16



รูปที่ 3.16 เครื่อง bomb calorimeter [35]

- ความเสถียรต่อปฏิกิริยาออกซิเดชัน (oxidative stability)

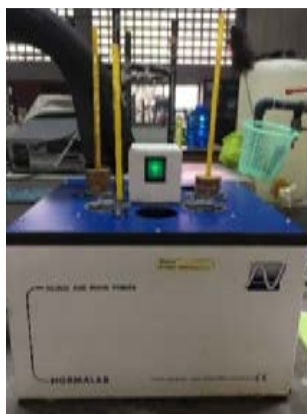
วิเคราะห์สมบัติด้านความเสถียรต่อปฏิกิริยาออกซิเดชัน ตามมาตรฐาน EN 14112 ด้วยเครื่องมือวิเคราะห์ Metrohm 743 Rancimat แสดงดังรูปที่ 3.17 ตัวอย่างจะถูกทำปฏิกิริยาออกซิเดชันภายใต้อุณหภูมิ 110 องศาเซลเซียส ที่อัตราการไหลของอากาศ 10 ลิตร/ชั่วโมง ซึ่งผลที่ได้จะถูกรายงานเป็นความสัมพันธ์ระหว่างค่าการนำไฟฟ้า (electrical conductivity) กับเวลา (time) และรายงานผลความเสถียรภาพต่อปฏิกิริยาออกซิเดชันเป็น Induction Period (IP) หน่วยเป็นชั่วโมง



รูปที่ 3.17 เครื่องยี่ห้อ Metrohm รุ่น 743 Rancimat

- สมบัติด้านการใช้งานที่อุณหภูมิต่ำ (cold flow properties)

วิเคราะห์สมบัติด้านการใช้งานที่อุณหภูมิต่ำ (cold flow properties) ซึ่งแบ่งออกเป็น การวิเคราะห์จุดขุ่นมัว (cloud point) และจุดไหลเท (pour point) ตามมาตรฐาน ASTM 2500 และมาตรฐาน D97 ตามลำดับ โดยนำ FAME หรือ H-FAME จำนวน 40 มิลลิลิตร ใส่หลอดทดลองสำหรับวิเคราะห์สมบัติด้านการใช้งานที่อุณหภูมิต่ำ และให้ความร้อนที่ 40 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 5 นาที จากนั้นทิ้งตัวอย่างให้เย็นที่อุณหภูมิต่ำก่อนนำเข้าเครื่อง cloud and pour points ยี่ห้อ NORMALAB แสดงดังรูปที่ 3.18 บันทึกผลการทดลองขณะอุณหภูมิลดลงทุก 3 องศาเซลเซียส



รูปที่ 3.18 เครื่อง cloud and pour points ยี่ห้อ NORMALAB



## บทที่ 4

### ผลการทดลองและอภิปราย

ในบทนี้จะเป็นการศึกษาเพื่อหาภาวะที่เหมาะสมในการทำปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันบางส่วน ของไบโอดีเซล หรือเมทิลเอสเทอร์ของกรดไขมัน (fatty acid methyl ester, FAME) เปรียบเทียบ กันระหว่างตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลบนตัวรองรับซิลิกาแบบเม็ด (Ni/SB) และตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลบน ตัวรองรับซิลิกาแบบเส้นใย (Ni/SF) และศึกษาผลของปริมาณนิกเกิลในตัวเร่งปฏิกิริยา (10-50% โดย น้ำหนัก) ความดันแก๊สไฮโดรเจนภายในเครื่องปฏิกรณ์ (1-4 บาร์) อุณหภูมิที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา (100-250 องศาเซลเซียส) ปริมาณเมทานอลและเอทานอลที่เจือปนใน FAME (1-10% โดยปริมาตร ) และปริมาณคาร์บอนมอนอกไซด์และคาร์บอนไดออกไซด์ที่เจือปนในแก๊สไฮโดรเจน (1-10% โดย ปริมาตร) รวมถึงการฟื้นฟูสภาพตัวเร่งปฏิกิริยา (regeneration) ต่อความสามารถในการเปลี่ยน C18:2 ใน FAME ให้กลายเป็น C18:1 ภายหลังจากผ่านไฮโดรจิเนชันบางส่วน

#### 4.1 การวิเคราะห์สมบัติของตัวรองรับ

##### 4.1.1 พื้นที่ผิวจำเพาะ ปริมาตรรูพรุน และขนาดของรูพรุนของตัวรองรับ

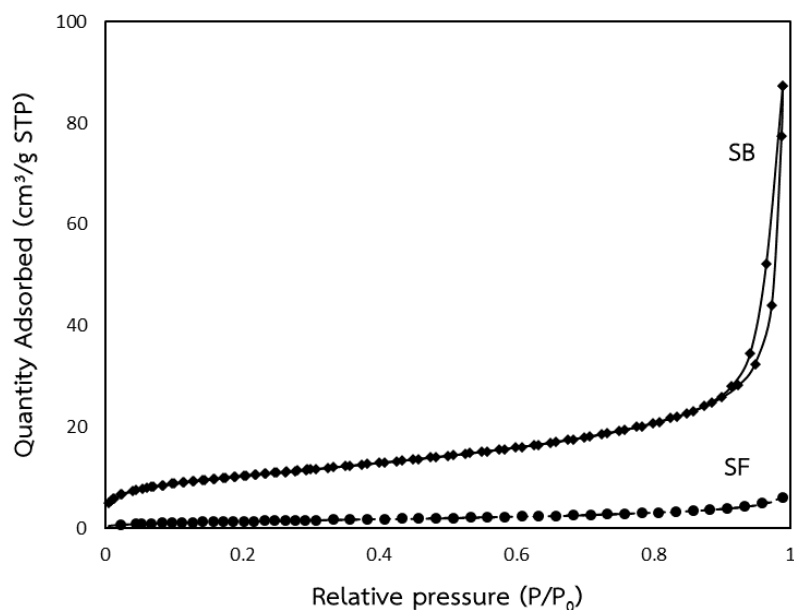
เมื่อนำตัวรองรับซิลิกาแบบเม็ด (silica ball, SB) และซิลิกาแบบเส้นใย (silica fiber, SF) ไปทดสอบสมบัติทางด้านพื้นผิวด้วยเทคนิคการดูดซับ และการคายของแก๊สไนโตรเจน ( $N_2$  adsorption-desorption) ที่อุณหภูมิ -196 องศาเซลเซียส ผลการวิเคราะห์แสดงในรูป ไอโซเทิร์มของการดูดซับตามรูปที่ 4.1 พบว่าไอโซเทิร์มการดูดซับที่จำแนกตาม International Union Pure and Applied Chemist (IUPAC) ของ SB เป็นแบบ Type IV แสดงให้เห็นถึงวงฮีสเทอรีซิส (hysteresis loop) ของรูพรุนขนาดกลาง (mesopore) [36-38] ในขณะที่ไอโซเทิร์มการดูดซับของ SF เป็นแบบ Type II ซึ่งเป็นลักษณะของวัสดุไม่มีรูพรุน (non-porous material) หรือวัสดุแบบ macropore เมื่อพิจารณาไอโซเทิร์มของ การดูดซับ-คายของแก๊สไนโตรเจนพบว่าไม่มีวงฮีสเทอรีซิส และเมื่อความดันสัมพัทธ์เพิ่มขึ้น จะเกิดการดูดซับแก๊สไนโตรเจนที่อย่างช้าๆ ซึ่งเป็นลักษณะเฉพาะของวัสดุที่ไม่มีรูพรุน [36, 38, 39]



315137722

CD IThesis 587214923 thesis / rev: 05072562 13:07:21 / seq: 6





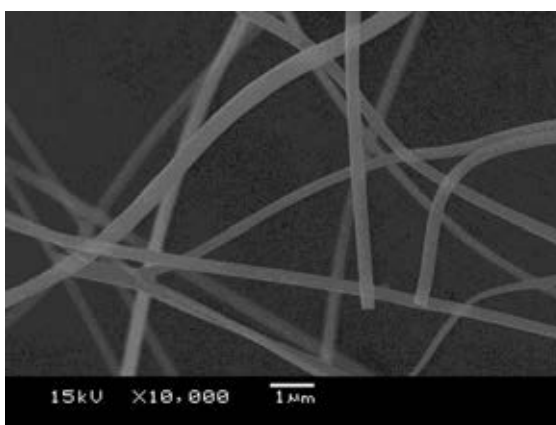
รูปที่ 4.1 ไอโซเทิร์มของการดูดซับ-คายซับแก๊สไนโตรเจนของตัวรองรับ

นำข้อมูลที่ได้ไปคำนวณหาพื้นที่ผิวบีอีที (BET surface area) ขนาดรูพรุน และ ปริมาตรรูพรุนตามวิธีของ Barrret-Joyner-Halenda (BJH pore size distribution) ดังตารางที่ 4.1 พบว่า SB มีพื้นที่ผิวเท่ากับ 36.3 ตร.ม./กรัม ขนาดรูพรุนเท่ากับ 18.1 นาโนเมตร และปริมาตรรูพรุนเท่ากับ 0.13 ลบ.ซม./กรัม ในขณะที่ SF มีพื้นที่ผิวเท่ากับ 5.01 ตร.ม./กรัม ขนาดรูพรุนเท่ากับ 7.41 นาโนเมตร และปริมาตรรูพรุนเท่ากับ 0.01 ลบ.ซม./กรัม แสดงให้เห็นว่า SB มีพื้นที่ผิวเพื่อช่วยในเรื่องของการกระจายตัวของวัฏภาคโลหะ กัมมันต์มากกว่า SF อย่างไรก็ตามการทดสอบด้วยเทคนิคนี้พบว่า SF มีขนาดรูพรุนเท่ากับ 7.41 นาโนเมตร ซึ่งเกิดจากการซ้อนทับกันไปมาของเส้นใย ซึ่งลักษณะทางสัณฐานวิทยาของ SF สามารถวิเคราะห์ด้วยเทคนิคกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (scanning electron microscopy, SEM) สรุปได้ว่า SF เป็นวัสดุที่มีการซ้อนทับกันไปมาของเส้นใย และเป็นวัสดุไม่มีรูพรุนมีลักษณะสัณฐานพื้นที่ผิวแบบเปิดดังแสดงในรูปที่ 4.2



ตารางที่ 4.1 สมบัติทางพื้นผิวของตัวรองรับ

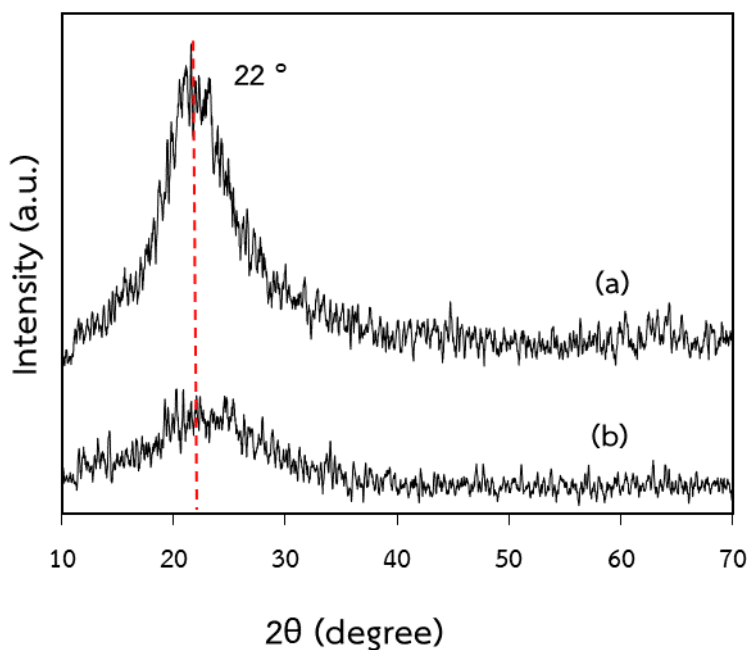
ตัวรองรับ	สมบัติทางพื้นผิว		
	พื้นที่ผิวจำเพาะ (ตร.ม./กรัม)	ขนาดรูพรุน (นาโนเมตร)	ปริมาณรูพรุน (ลบ.ซม./กรัม)
SB	36.3	18.13	0.13
SF	5.01	7.41	0.01



รูปที่ 4.2 ลักษณะทางสัณฐานวิทยาวิเคราะห์ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดของ SF ที่กำลังขยาย  $\times 10,000$

#### 4.1.2 วัฏภาคของตัวรองรับ

การพิสูจน์วัฏภาคของตัวรองรับถูกวิเคราะห์ด้วยเครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (X-ray diffraction, XRD) โดยสัญญาณ XRD ของตัวรองรับ SB และ SF แสดงดังรูปที่ 4.3 เมื่อพิจารณาสัญญาณ XRD ของ SB (รูปที่ 4.3a) และ SF (รูปที่ 4.3b) พบว่าตัวรองรับทั้งสองปรากฏสัญญาณของ SiO<sub>2</sub> ที่มุม 2 $\theta$  ประมาณ 22° และสังเกตได้ว่าสัญญาณของ SB มีความเข้มของสัญญาณที่สูงและแหลมกว่าสัญญาณของ SF แสดงให้เห็นว่า SB มีความเป็นผลึกสูงกว่า SF อย่างไรก็ตามรูปแบบ XRD ของตัวรองรับ SB และ SF มีลักษณะสเปกตรัมกว้างซึ่งเป็นลักษณะเฉพาะของวัสดุแบบอสัณฐาน (amorphous) [40]



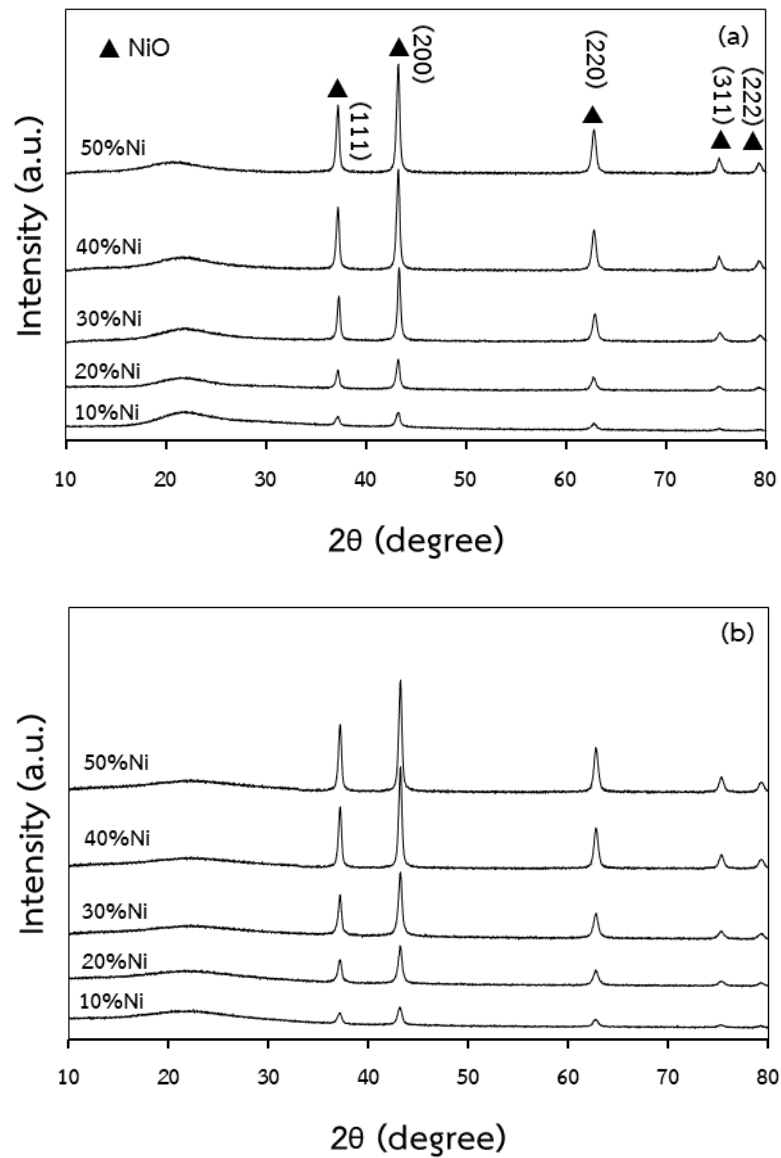
รูปที่ 4.3 สัญญาณ XRD ของตัวรองรับ (a) SB และ (b) SF

## 4.2 การวิเคราะห์สมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิล

### 4.2.1 วัฏภาคของโลหะกัมมันต์ ขนาดผลึก การกระจายตัว และปริมาณธาตุองค์ประกอบของตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิล

วัฏภาคของตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลถูกวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRD แสดงดังรูปที่ 4.4 พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลบนตัวรองรับซิลิกาแบบเม็ด (Ni/SB) และตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลบนตัวรองรับซิลิกาแบบเส้นใย (Ni/SF) ปรากฏสัญญาณของวัฏภาค NiO ที่  $2\theta$  เท่ากับ  $37.3^\circ$  (111)  $43.3^\circ$  (200)  $62.9^\circ$  (220)  $75.4^\circ$  (311) และ  $79.4^\circ$  (222) ตามลำดับ [41-43] พบว่าการเพิ่มปริมาณ Ni ในตัวเร่งปฏิกิริยาทั้ง 2 แบบจาก 10%Ni เป็น 50%Ni ทำให้ความเข้มสัญญาณของ NiO มีแนวโน้มเพิ่มขึ้น โดยสามารถคำนวณหาขนาดผลึกของ NiO ตามสมการเชอร์เรอร์ (Scherrer's equation) [44] นอกจากนี้การกระจายตัวของอนุภาค Ni (Ni distribution) สามารถหาได้จากเทคนิคการดูดซับแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ผ่านเครื่อง CO-pulse chemisorption ดังแสดงในตารางที่ 4.2 พบว่าการเพิ่มปริมาณ Ni ในตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/SB จาก 10% เป็น 50% ผลึกของ NiO มีขนาดเพิ่มขึ้นจาก 21.8 นาโนเมตร

เป็น 36.3 นาโนเมตร และตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/SF ผลึกของ NiO มีขนาดเพิ่มขึ้นจาก 20.8 นาโนเมตร เป็น 24.1 นาโนเมตร โดยที่ค่าการกระจายตัวของ Ni บนตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/SB และ Ni/SF มีค่าลดลงจาก 3.0% เป็น 1.0% และ 3.3% เป็น 1.8% ตามลำดับแสดงดังตารางที่ 4.2



รูปที่ 4.4 สัญญาณ XRD ของตัวเร่งปฏิกิริยา (a) Ni/SB และ (b) Ni/SF



315137722

ตารางที่ 4.2 ปริมาณ Ni โดยน้ำหนัก และขนาดผลึกของนิกเกิลในตัวเร่งปฏิกิริยา

Catalyst	Ni (wt%)		Particle size <sup>b</sup> (nm)	Particle size <sup>c</sup> (nm)	Ni dispersion <sup>d</sup> (%)
	Expected	Actual <sup>a</sup>			
Ni/SB	10	10.2	21.8	33.3	3.0
	20	21.0	23.5	44.7	2.3
	30	30.3	25.9	104.4	1.0
	40	39.3	30.6	106.3	0.9
	50	41.1	36.6	127.1	0.7
Ni/SF	10	9.9	20.8	30.3	3.3
	20	18.8	21.1	34.9	2.9
	30	29.6	20.9	47.7	1.8
	40	41.4	23.6	52.2	1.5
	50	47.4	24.1	55.6	1.2

<sup>a</sup> ได้จากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค ICP-OES

<sup>b</sup> ได้จากการคำนวณด้วยสมการของเชอร์เรอร์ จากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRD

<sup>c,d</sup> ได้จากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค CO-pulse

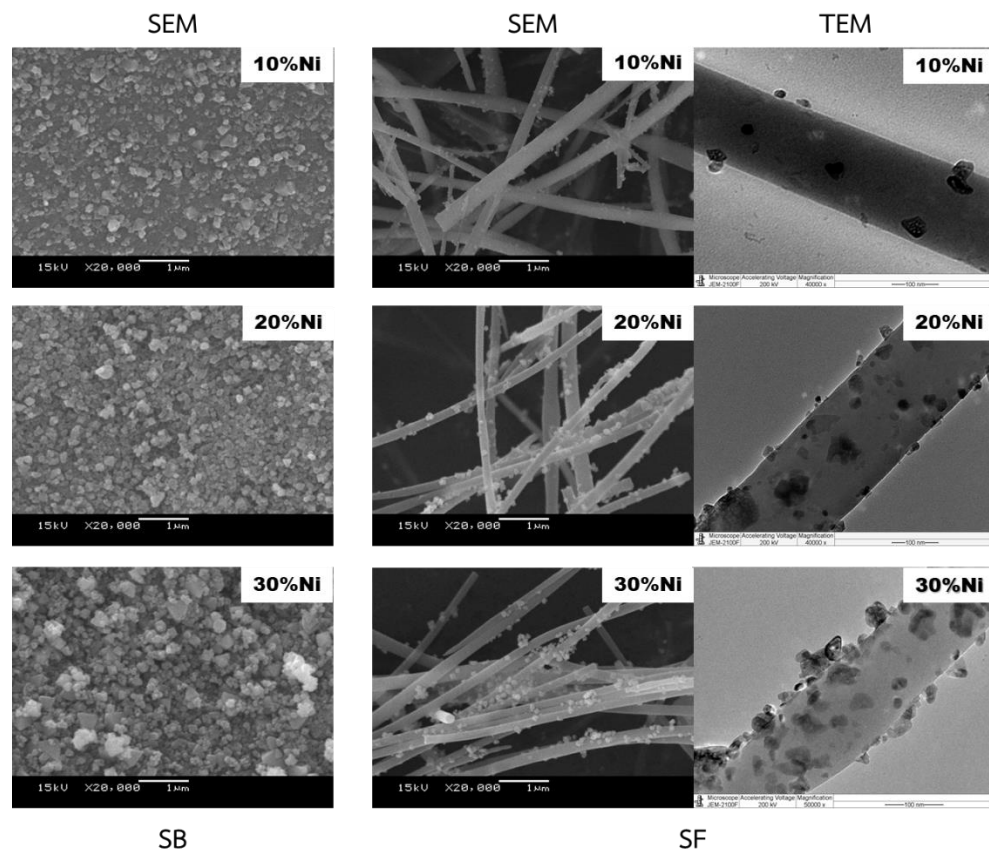
ทั้งนี้เนื่องจากเมื่อปริมาณ Ni เพิ่มขึ้นอนุภาคของ Ni เกิดการรวมกลุ่มกัน (agglomerate) ทำให้อนุภาค Ni มีขนาดใหญ่ขึ้น ซึ่งสอดคล้องกับกระจายตัวของ Ni ที่มีค่าลดลง อีกทั้งอันตรกิริยาระหว่างวัฏภาคของ Ni และ SiO เป็นแรงแบบอ่อน ทำให้การกระจายตัวของ Ni บนตัวรองรับแบบ SiO มีการกระจายตัวที่ต่ำ และทำให้อนุภาคของ Ni ง่ายต่อการสะสมและรวมกลุ่มกัน ทำให้ขนาดอนุภาคของ Ni มีขนาดใหญ่ขึ้น [45-47] เมื่อเปรียบเทียบตัวเร่งปฏิกิริยาระหว่าง Ni/SB และ Ni/SF ที่ปริมาณ Ni เท่ากับ 10-20% พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาทั้ง 2 แบบมีขนาดผลึก NiO ที่ใกล้เคียงกันประมาณ 20 นาโนเมตร แต่เมื่อปริมาณ Ni เพิ่มขึ้น 30-50% พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/SB จะมีขนาดผลึก NiO ใหญ่กว่าตัวเร่งปฏิกิริยาอย่างชัดเจน ทั้งนี้อาจเนื่องมาจาก SB เป็นวัสดุที่มีรูพรุน เมื่อสารละลาย Ni มีความเข้มข้นมากเกินไปทำให้การแพร่เข้าไปในรูพรุนเกิดได้ไม่ดี ทำให้อนุภาค NiO เกิดการเกาะกลุ่มกันบริเวณพื้นผิวภายนอกรูพรุนขนาดผลึกบนพื้นผิวภายนอกจึงมีขนาดใหญ่



315137722

CD :Thesis 587214923 thesis / rev: 05072562 13:07:21 / seq: 6

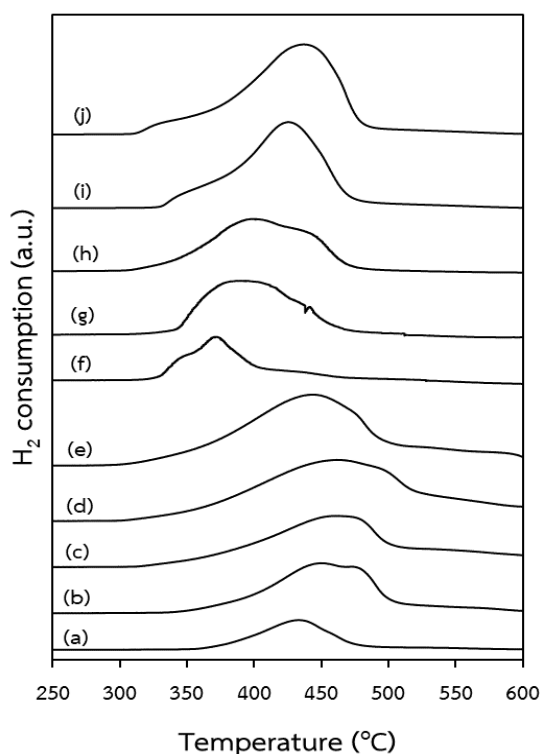
สอดคล้องกับลักษณะทางสัณฐานวิทยาของตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/SB และ Ni/SF ที่ได้จากเทคนิคกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (scanning electron microscopy, SEM) และลักษณะทางสัณฐานวิทยาของตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/SF ด้วยเทคนิคกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (transmission electron microscopy) พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/SB และ Ni/SF มีลักษณะทางสัณฐานวิทยาที่ต่างกันดังแสดงในรูปที่ 4.5 จะเห็นว่าอนุภาคของ NiO จะมีการแทรกตัวและฝังตัวอยู่บนพื้นผิวของตัวรองรับ SB และ SF โดยพบว่าเมื่อปริมาณ Ni ที่ใส่ลงในตัวเร่งปฏิกิริยาเพิ่มขึ้นขนาดของผลึก Ni จะเริ่มรวมกลุ่มกันและมีขนาดใหญ่ขึ้นสอดคล้องกับผลการทดลองด้วยเทคนิค XRD และ CO-pulse



รูปที่ 4.5 ภาพถ่าย SEM ของตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/SB และ Ni/SF (กำลังขยาย x20,000) และภาพถ่าย TEM ของตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/SF (กำลังขยาย x40,000)

#### 4.2.2 อุณหภูมิที่ใช้ในการรีดักชันของตัวเร่งปฏิกิริยา

ตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/SB และ Ni/SF ที่ใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันบางส่วนถูกทดสอบความสามารถในการรีดักชัน (reducibility) ด้วยแก๊สไฮโดรเจนก่อนนำไปใช้งานด้วยเทคนิค H<sub>2</sub>-TPR พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาในรูปออกไซด์ของ Ni/SB และ Ni/SF หลังผ่านการแคลซิเนชัน (calcination) แสดงช่วงของการดูดซับแก๊สไฮโดรเจนในช่วง 100-700 องศาเซลเซียส (รูปที่ 4.6) โดยสามารถคำนวณความสามารถของการรีดักชันจากปริมาณการดูดซับแก๊สไฮโดรเจน (H<sub>2</sub> consumption) ซึ่งวิเคราะห์ได้จากรูปแบบ TPR ดังแสดงในตารางที่ 4.3 พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/SB เมื่อปริมาณเพิ่มขึ้นจาก 10% เป็น 50% โดยน้ำหนัก ความสามารถในการรีดักชันมีแนวโน้มลดลงจาก 63.3% เป็น 22.6% ในขณะที่ตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/SF เมื่อปริมาณ Ni เพิ่มขึ้น ความสามารถในการรีดักชันของมีค่าคงที่ประมาณ 70%



รูปที่ 4.6 รูปแบบ H<sub>2</sub>-TPR สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยา (a) 10%Ni/SB (b) 20%Ni/SB (c) 30%Ni/SB (d) 40%Ni/SB (e) 50%Ni/SB (f) 10%Ni/SF (g) 20%Ni/SF (h) 30%Ni/SF (i) 40%Ni/SF และ(j) 50%Ni/SF

ตารางที่ 4.3 ข้อมูลที่ได้จากการทำ TPR และ %reducibility

Catalyst	%Ni <sup>a</sup>	%Reducibility
10%Ni/SB	10.2	63.3
20%Ni/SB	21.0	38.8
30%Ni/SB	30.3	37.3
40%Ni/SB	39.3	30.9
50%Ni/SB	43.1	22.6
10%Ni/SF	9.9	76.5
20%Ni/SF	18.8	73.1
30%Ni/SF	29.6	74.2
40%Ni/SF	41.4	70.9
50%Ni/SF	47.4	66.7

<sup>a</sup> %Ni ในตัวเร่งปฏิกิริยาหาได้จากเทคนิค ICP-OES

เมื่อพิจารณาขนาดของผลึก Ni และช่วงอุณหภูมิรีดักชันจากงานทดลองอื่นๆ จะพบว่าเมื่ออนุภาค Ni มีขนาดใหญ่ขึ้น ช่วงอุณหภูมิรีดักชันจะมีแนวโน้มลดลงเนื่องจากมีการรวมกลุ่มกันของ Ni อธิบายได้จากอันตรกิริยาระหว่างวัฏภาคของ Ni และ SiO เป็นแรงแบบอ่อน ทำให้อนุภาค Ni เกิดการรวมกลุ่มกันได้ง่าย [45-47] จากผลการทดลองพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/SB มีช่วงอุณหภูมิการรีดักชันของ Ni(II) ไปเป็น Ni(0) อยู่ในช่วง 350-500 องศาเซลเซียส และตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/SF มีช่วงอุณหภูมิการรีดักชันของ Ni(II) ไปเป็น Ni(0) อยู่ในช่วง 300-450 องศาเซลเซียส โดยจะสังเกตเห็นว่าตัวเร่งปฏิกิริยาแบบ Ni/SF มีช่วงอุณหภูมิรีดักชันต่ำกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/SB แม้ว่าจะมีขนาดผลึก Ni ที่เล็กกว่า ทั้งนี้อาจเนื่องมาจากทั้งนี้เนื่องจากตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/SF เป็นวัสดุที่ไม่มีรูพรุน มีลักษณะโครงสร้างผิวแบบเปิดอนุภาค NiO ที่อยู่บนเส้นใยจึงสามารถทำปฏิกิริยากับแก๊สไฮโดรเจนโดยปราศจากความต้านทานการถ่ายโอนมวลสารซึ่งต่างจากตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/SB ที่มีสัณฐานวิทยาเป็นวัสดุแบบมีรูพรุนขนาดกลางทำให้เกิดการต้านทานการแพร่ของแก๊สไฮโดรเจน เข้าไปยังด้านในรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยา [48]

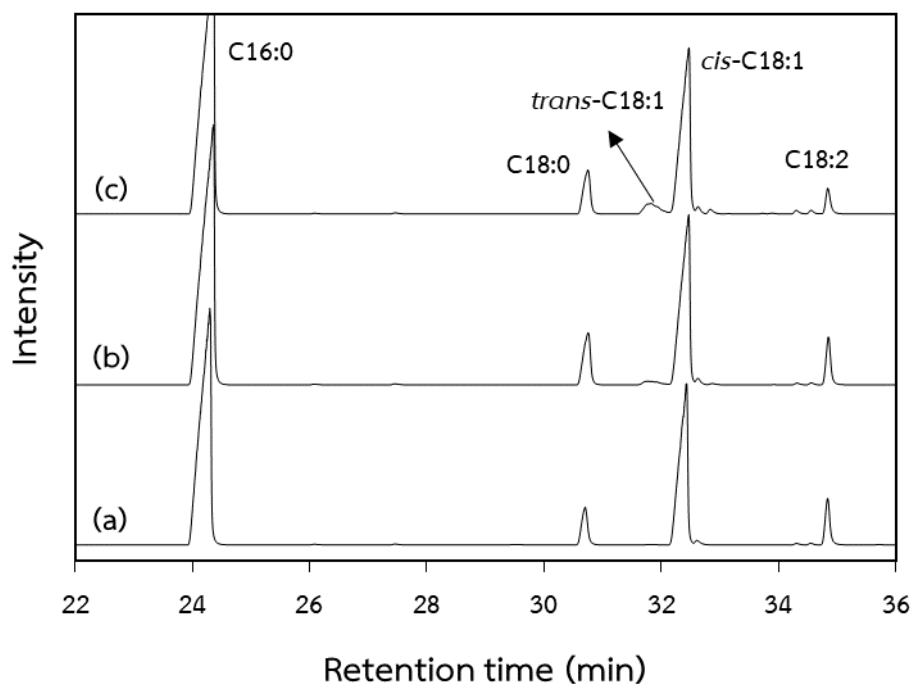


### 4.3 ผลของปัจจัยต่างๆ ต่อไฮโดรจิเนชันบางส่วนของไบโอดีเซล

องค์ประกอบของ FAME ที่ใช้เป็นสารตั้งต้นถูกวิเคราะห์ผ่านเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟีตัวตรวจวัดชนิดเฟลมไอออไนเซชัน (GC-FID) และใช้คอลัมน์ชนิด HP-88 เพื่อตรวจสอบพันธะคู่ชนิดซิส- (*cis*-) และทรานส์- (*trans*-) ที่อยู่ในองค์ประกอบของ FAME ก่อนทำปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันบางส่วนดังแสดงในตารางที่ 4.4 พบว่าองค์ประกอบหลักของไบโอดีเซลประกอบด้วยเมทิลปาลมิเตต (methyl palmitate, C16:0) 43.9% เมทิลสเตียเรต (methyl stearate, C18:0) 4.4% เมทิลโอเลอิต (methyl oleate, *cis*-C18:1) 40.8% และเมทิลลิโนเลอิต (methyl linoleate, C18:2) 9.0% โดยไม่พบโครงสร้างของเมทิลอีไลเดต (methyl elaidate, *trans*-C18:1) และภายหลังทำปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันบางส่วนเร่งปฏิกิริยาด้วย 30%Ni/SB และ 30%Ni/SF โครมาโตแกรมจากการวิเคราะห์โดยแก๊สโครมาโทกราฟี (รูปที่ 4.7) แสดงให้เห็นว่าปริมาณ C18:2 มีแนวโน้มลดลงในขณะที่ปริมาณ *trans*-C18:1 และ C18:0 มีแนวโน้มเพิ่มขึ้นสำหรับการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาทั้ง 2 ชนิด ซึ่งโครงสร้างของ H-FAME ที่ได้จะขึ้นกับผลของปัจจัยต่างๆ ได้แก่ ปริมาณนิกเกิลในตัวเร่งปฏิกิริยา ความดันแก๊สไฮโดรเจนภายในเครื่องปฏิกรณ์ อุณหภูมิที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา ปริมาณเมทานอลและเอทานอลที่เจือปนใน FAME และปริมาณคาร์บอนมอนอกไซด์และคาร์บอนไดออกไซด์ที่เจือปนในแก๊สไฮโดรเจน

ตารางที่ 4.4 องค์ประกอบหลักของไบโอดีเซลก่อนทำไฮโดรจิเนชันบางส่วน

FAME composition	Formula	g/mol	Content (mol%)
methyl palmitate	C16:0	270.46	43.9
methyl stearate	C18:0	298.51	4.40
methyl oleate	<i>cis</i> -C18:1	296.51	40.8
methyl elaidate	<i>trans</i> -C18:1	296.51	0
methyl linoleate	C18:2	294.51	9.00
methyl linolenate	C18:3	292.51	0.40



**รูปที่ 4.7** โครมาโตแกรมของ (a) FAME ก่อนทำปฏิกิริยา (b) H-FAME ที่ได้จากไฮโดรจิเนชันบางส่วน เร่งปฏิกิริยาด้วย 30%Ni/SB และ (c) H-FAME ที่ได้จากไฮโดรจิเนชันบางส่วนเร่งปฏิกิริยา ด้วย 30%Ni/SF (อุณหภูมิ = 200 °ซ ความดันแก๊สไฮโดรเจน = 1 บาร์ และอัตราการป้อน FAME = 0.5 มล./นาที่)

#### 4.3.1 ผลของปริมาณนิกเกิลในตัวเร่งปฏิกิริยา

สำหรับการศึกษาผลของปริมาณนิกเกิลในตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมด้วยกระบวนการฝัง ตัวแบบเอิบซุ่มโดยใช้ภาวะในการทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 200 องศาเซลเซียส ความดันแก๊ส ไฮโดรเจน 1 บาร์ อัตราการป้อนแก๊สไฮโดรเจน 100 มิลลิลิตร/นาที่ อัตราการป้อน FAME เท่ากับ 0.5 มิลลิลิตร/นาที่ เวลาที่ใช้ทำปฏิกิริยาเท่ากับ 4 ชั่วโมง เปรียบเทียบผลของตัวเร่ง ปฏิกิริยา 2 ชนิดที่แตกต่างกัน ได้แก่ Ni/SB และ Ni/SF จากผลการทดลองของ Thunyaratchatanon และคณะ [11] ศึกษาไฮโดรจิเนชันบางส่วนของ FAME ที่ได้จาก น้ำมันถั่วเหลือง โดยใช้เครื่องปฏิกรณ์แบบกะที่อุณหภูมิ 80-120 องศาเซลเซียส เร่งปฏิกิริยา ด้วย Ni/SiO<sub>2</sub> (Ni = 10% โดยน้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยา) ระยะเวลาที่ใช้ทำปฏิกิริยาเท่ากับ 4 ชั่วโมง ภายหลังไฮโดรจิเนชันพบว่ามียอดประกอบของ C18:3 คงที่ และองค์ประกอบของ

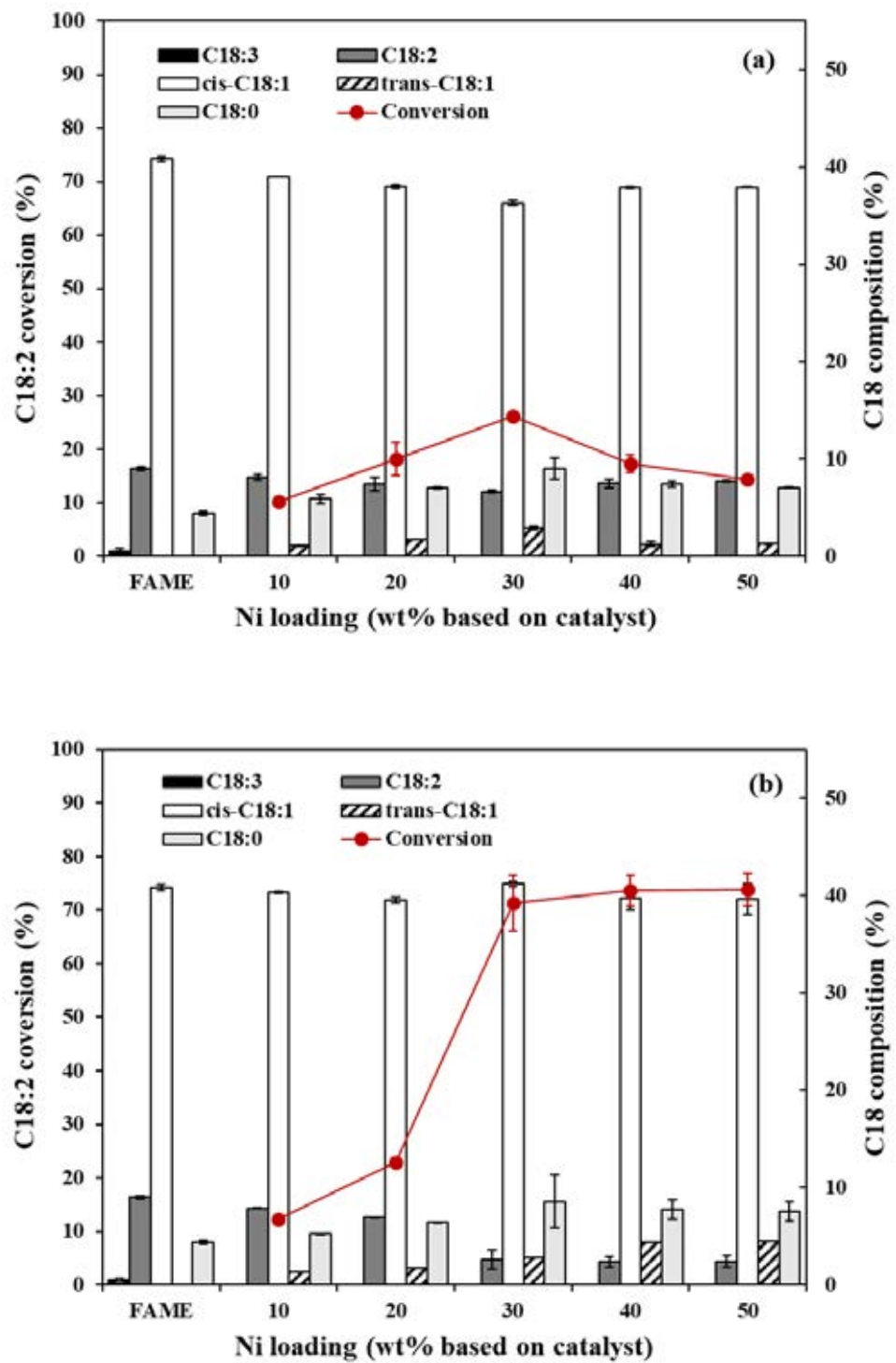
C18:2 ลดลงจาก 50% เหลือ 45% ซึ่งเกิดการไฮโดรจิเนชันได้เพียงเล็กน้อยเท่านั้น [11] ดังนั้นในงานวิจัยนี้จึงศึกษาผลของปริมาณ Ni บนตัวเร่งปฏิกิริยาเท่ากับ 10-50% โดยน้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยาต่อค่าการเปลี่ยนแปลง C18:2

จากรูปที่ 4.8 พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งสองแบบให้ค่าการเปลี่ยนแปลงของ C18:2 สูงสุดเมื่อปริมาณ Ni 30% โดยน้ำหนัก โดยที่ตัวเร่งปฏิกิริยา 30%Ni/SB ให้ค่าการเปลี่ยนแปลง C18:2 เท่ากับ 26.2% ขณะที่ตัวเร่งปฏิกิริยา 30%Ni/SF ให้ค่าการเปลี่ยนแปลง C18:2 เท่ากับ 71.3 แสดงให้เห็นว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีสมบัติทางพื้นผิวของตัวรองรับต่างกัน มีผลต่อการเปลี่ยนแปลง C18:2 ทั้งนี้เนื่องมาจาก SF ไม่มีปัจจัยเกี่ยวกับการถ่ายโอนมวลสารของสารตั้งต้นเข้าสู่รูพรุน ทำให้ Ni/SF มีความว่องไวในการทำปฏิกิริยามากกว่า Ni/SB สอดคล้องกับงานวิจัยของการทดลองของ Wen และคณะ [10] ที่ศึกษาปฏิกิริยาอีพอกซิเดชันของแก๊สมีเทนด้วยแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ เปรียบเทียบตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลบนตัวรองรับซิลิกาแบบผง (Ni/SiO<sub>2</sub>-C) และนิกเกิลบนตัวรองรับซิลิกาแบบเส้นใย (Ni/SiO<sub>2</sub>-F) จากผลการทดลอง พบว่า Ni/SiO<sub>2</sub>-F ให้ค่าการเปลี่ยนแปลงมีเทน 60% และคาร์บอนไดออกไซด์ 78% ซึ่งมากกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/SiO<sub>2</sub>-C ที่ให้ค่าการเปลี่ยนแปลงมีเทน 25% และคาร์บอนไดออกไซด์ 58% อย่างไรก็ตามเมื่อเพิ่มปริมาณ Ni บนตัวรองรับซิลิกาเป็น 40% และ 50% พบว่าค่าการเปลี่ยนแปลง C18:2 ที่ได้จากการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/SB มีแนวโน้มลดลงโดยมีสาเหตุสำคัญมาจากการรวมกลุ่มของผลึก Ni ส่งผลให้เกิดการอุดตันบริเวณรูพรุน ซึ่งจากเทคนิค XRD พบว่าการเพิ่มปริมาณ Ni ในตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/SB ทำให้ผลึกของ Ni มีแนวโน้มเพิ่มขึ้น (หัวข้อ 4.2.1) ก่อให้เกิดการขัดขวางการถ่ายโอนมวลสารภายในรูพรุน ในขณะที่ค่าการเปลี่ยนแปลง C18:2 ที่ได้จากการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/SF ค่อนข้างคงที่ ทั้งนี้เนื่องจากตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/SF เป็นวัสดุที่ไม่มีรูพรุน และ Ni อยู่บนพื้นผิวภายนอกของ SF ทำให้สามารถเร่งปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของ FAME โดยปราศจากปัจจัยเกี่ยวกับถ่ายโอนมวลสารอย่างที่กล่าวไปแล้วข้างต้น ต่างจากตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/SB ที่มีรูพรุนขนาดกลาง (หัวข้อที่ 4.1) ซึ่งการเกิดปฏิกิริยาจะขึ้นอยู่กับความสามารถใน



315137722

CD :Thesis 587214923 thesis / rev: 05072562 13:07:21 / seq: 6



รูปที่ 4.8 ผลของปริมาณนิกเกิลในการทำปฏิกิริยาไฮโดรจีเนชันบางส่วนของ FAME เร่งปฏิกิริยาด้วย (a) Ni/SB และ (b) Ni/SF ต่อค่าการเปลี่ยนแปลง C18:2 และองค์ประกอบใน H-FAME

การถ่ายโอนมวลสารของ FAME เข้าไปทำปฏิกิริยากับตำแหน่งกัมมันต์ที่อยู่ภายในรูพรุน สอดคล้องกับงานวิจัยของ Numwong และคณะ [7] ที่ศึกษาผลของขนาดรูพรุนของ  $\text{SiO}_2$  ต่อการไฮโดรจิเนชันบางส่วนของ FAME ที่ได้จากน้ำมันเรพซีด (rapeseed oil) จากผลการทดลองพบว่าขนาดรูพรุนที่มีขนาดใหญ่ขึ้น สามารถลดปริมาณโครงสร้างแบบไม่อิ่มตัวของ C18:3 และ C18:2 และมีความอิ่มตัว (C18:1 และ C18:0) เพิ่มขึ้น

เมื่อพิจารณาองค์ประกอบของ H-FAME พบว่าเมื่อปริมาณ Ni เพิ่มขึ้นจาก 10% เป็น 30% ตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/SB ปริมาณ C18:2 และ *cis*-C18:1 จะมีแนวโน้มลดลงจาก 40.8% เป็น 36.3% แต่มีปริมาณ C18:0 เพิ่มขึ้นจาก 4% ไปเป็น 9% แสดงว่าโครงสร้างแบบ C18:2 และ *cis*-C18:1 กลายเป็นโครงสร้างแบบ C18:2 มากขึ้น แต่เมื่อเพิ่มปริมาณ Ni เป็น 40-50% กลับทำให้ค่าการเปลี่ยนแปลง C18:2 ลดลงเป็น 12-15% โดยปริมาณโครงสร้างแบบ C18:2 *cis*-C18:1 และ C18:0 มีค่าเท่ากับการใช้ปริมาณ Ni ที่ 20%

เมื่อพิจารณาตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/SF (รูปที่ 4.8b) พบว่าการเพิ่มปริมาณ Ni จาก 10% เป็น 30% จะทำให้ค่าการเปลี่ยนแปลงของ C18:2 เพิ่มขึ้นอย่างชัดเจนจาก 12% เป็น 71% และคงที่ที่จุดนี้แม้ว่าจะเพิ่มปริมาณ Ni ไปถึง 40-50% โดยน้ำหนัก ซึ่งแตกต่างจากการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/SB ซึ่งเป็นการยืนยันว่าความเป็นรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/SB ขัดขวางการถ่ายโอนมวลสารของ FAME ให้ทำปฏิกิริยากับ Ni ที่อยู่ภายในรูพรุนของ SB จึงทำให้ระดับการเปลี่ยนแปลงของ C18:2 ในตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/SB มีค่าต่ำกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/SF และเมื่อพิจารณาองค์ประกอบภายใน H-FAME ที่ได้จากการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/SF จะพบว่าการเพิ่มปริมาณ Ni ไม่ส่งผลในการลดลงของโครงสร้าง *cis*-C18:1 แสดงให้เห็นว่าตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/SF เลือกทำปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันกับโครงสร้างแบบ C18:2 มากกว่า *cis*-C18:1 โดยจะเห็นว่าโครงสร้างแบบ C18:2 มีแนวโน้มลดลงอย่างชัดเจน

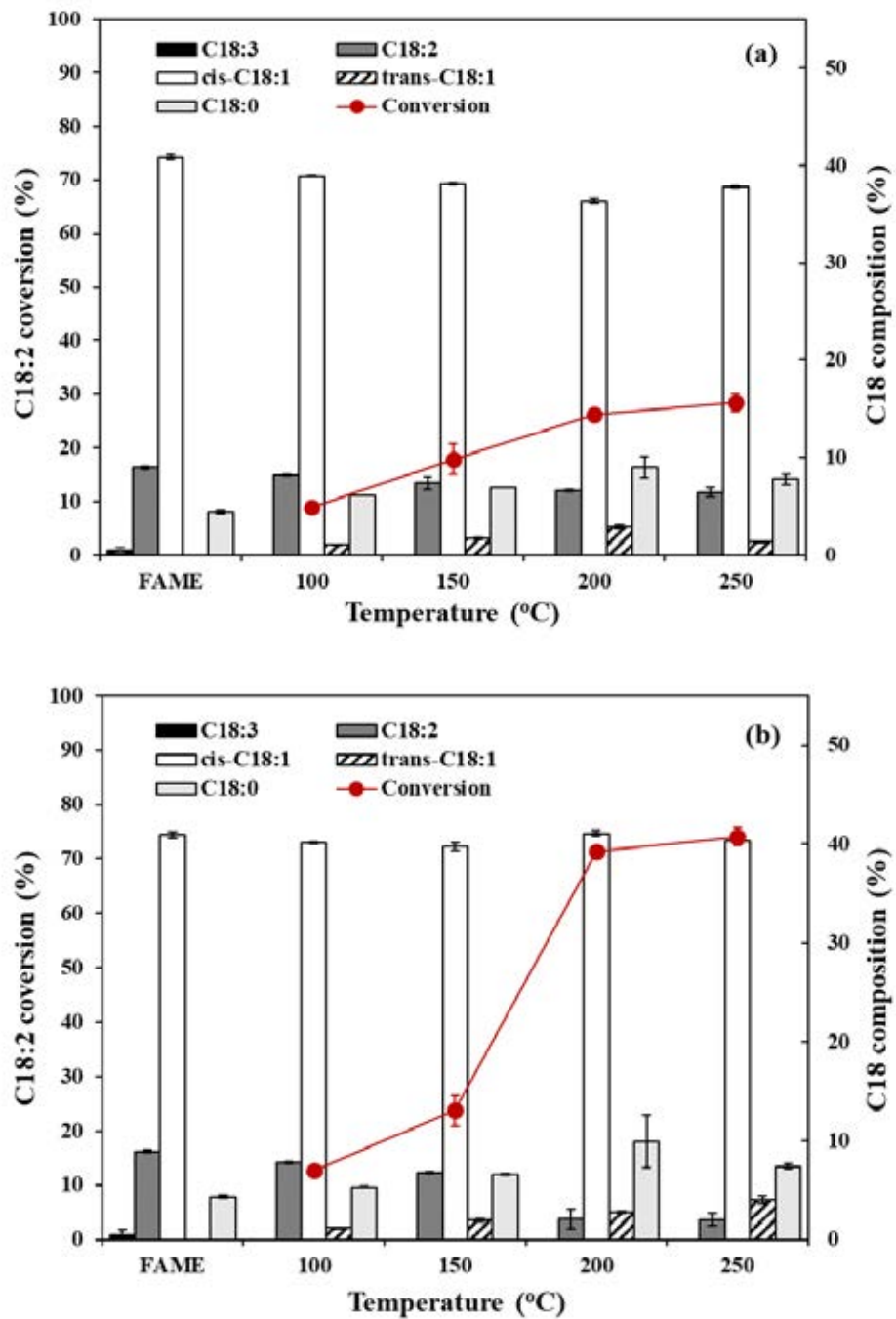
ในกระบวนการไฮโดรจิเนชันสิ่งที่ต้องระวัง คือ การเกิดปฏิกิริยาซิส-ทรานส์ไอโซเมอไรเซชัน (*cis-trans* isomerization) ซึ่งเป็นปฏิกิริยาข้างเคียง ทำให้ได้เป็นผลผลิตภัณฑ์ที่เป็นโครงสร้างแบบทรานส์ซึ่งเป็นโครงสร้างที่ก่อให้เกิดการอุดตันของเครื่องยนต์ และส่งผลเสียต่อสมบัติการไหลที่อุณหภูมิต่ำเพราะมีอุณหภูมิตกผลึก (*crystallization point*) ที่สูง [11] แต่อย่างไรก็ตามในงานวิจัยของ Souza และคณะ [34] ศึกษาปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันบางส่วนของ FAME จากน้ำมันถั่วเหลืองโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแพลาเดียม พบว่ามี

องค์ประกอบของ *trans*-C18:1 หลังปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันกว่า 19% และพบว่าอุณหภูมิตกผลึกของ FAME และ H-FAME มีค่าเท่ากันอยู่ประมาณ -27 ถึง -23 องศาเซลเซียส แสดงว่าโครงสร้างของ C18:2 ที่ลดลงตามการเพิ่มขึ้นของ *cis*-C18:1 และ *trans*-C18:1 หลังปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันบางส่วนไม่ได้ส่งผลต่ออุณหภูมิตกผลึกมากนัก

จากการทดลองพบว่าการเพิ่มปริมาณ Ni มีผลโดยตรงต่อการเร่งปฏิกิริยาซิส-ทรานส์ไอโซเมอไรเซชัน โดยจะเห็นผลอย่างชัดเจนกับตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/SF โดยจะมีปริมาณ *trans*-C18:1 เพิ่มขึ้นจาก 2% เป็น 5% เมื่อปริมาณ Ni ในตัวเร่งปฏิกิริยาเพิ่มขึ้นจาก 10% ไปเป็น 50% สอดคล้องกับงานวิจัยของ Bernas และคณะ [40] ที่ศึกษาปฏิกิริยาไอโซเมอไรเซชัน (isomerization) ของกรดลิโนเลนิก (linolenic acid , C18:2) จากผลการทดลองพบว่าเมื่อปริมาณ Ni บนตัวรองรับอะลูมินา (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) เพิ่มขึ้นจาก 5% เป็น 20% ค่าการเปลี่ยนแปลงของ C18:2 จากเพิ่มขึ้นจาก 7% เป็น 11% และความสามารถในการเกิดปฏิกิริยาไอโซเมอไรเซชันเพิ่มขึ้นจาก 3% เป็น 6% ตามลำดับ จากข้อมูลดังกล่าวตัวเร่งปฏิกิริยา 30%Ni/SB และ 30%Ni/SF ที่ให้ค่าการเปลี่ยนแปลงของ C18:2 สูงสุดจะถูกเลือกใช้เพื่อนำไปศึกษาอุณหภูมิที่เหมาะสมสำหรับปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันบางส่วนต่อไป

#### 4.3.2 ผลของอุณหภูมิที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา

ผลของอุณหภูมิที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันบางส่วนต่อค่าการเปลี่ยนแปลง C18:2 และองค์ประกอบภายใน H-FAME ถูกศึกษาที่ 100 150 200 และ 250 องศาเซลเซียส ภายใต้ความดันแก๊สไฮโดรเจน 1 บาร์ อัตราการป้อนแก๊สไฮโดรเจน 100 มิลลิลิตร/นาที่ อัตราการป้อน FAME เท่ากับ 0.5 มิลลิลิตร/นาที่ และเวลาที่ใช้ทำปฏิกิริยาเท่ากับ 4 ชั่วโมง โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 30%Ni/SB และ 30%Ni/SF ผลการทดลองในรูปที่ 4.9 พบว่า การเพิ่มอุณหภูมิจาก 100-250 องศาเซลเซียส การใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 30%Ni/SB และ 30%Ni/SF ให้ค่าการเปลี่ยนแปลงของ C18:2 เท่ากับ 9% ถึง 28% และ 13% ถึง 74% ตามลำดับ



รูปที่ 4.9 ผลของอุณหภูมิที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาไฮโดรจีเนชันบางส่วนของ FAME เร่งปฏิกิริยาด้วย (a) Ni/SB และ (b) Ni/SF ต่อค่าการเปลี่ยนแปลง C18:2 และองค์ประกอบของ C18:1 ใน H-FAME

เมื่อพิจารณาตัวเร่งปฏิกิริยา 30%Ni/SB พบว่าผลของอุณหภูมิที่เพิ่มขึ้นถึง 200 องศาเซลเซียส จะลดค่าความต้านทานการถ่ายโอนมวลสาร (mass transfer resistance) ของโมเลกุลแก๊สไฮโดรเจนไปยังพื้นที่ผิวภายในตัวเร่งปฏิกิริยา และเพิ่มค่าสัมประสิทธิ์การถ่ายโอนมวลสาร (volumetric mass transfer coefficient) ของ FAME เพิ่มขึ้น [48, 49] ทำให้เกิดปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันและปฏิกิริยาไอโซเมอไรเซชันได้ดี ส่งผลทำให้ค่าการเปลี่ยนแปลงของ C18:2 และ *trans*-C18:1 เพิ่มขึ้นดังแสดงในรูปที่ 4.9a

สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยา 30%Ni/SF ซึ่งเป็นวัสดุไม่มีรูพรุน พบว่าเมื่ออุณหภูมิถึง 200 องศาเซลเซียส มีการรักษาระดับการเกิดไฮโดรจิเนชันที่ดีโดยมีองค์ประกอบของ *cis*-C18:1 ค่อนข้างคงที่ประมาณ 40-41% และจะพบการลดลงของ C18:2 ไปพร้อมๆกับการเพิ่มขึ้นของ C18:0 และ *trans*-C18:1 ค่าการเปลี่ยนแปลงของ C18:2 และ *trans*-C18:1 มีแนวโน้มเพิ่มขึ้นเช่นกัน ซึ่งเป็นไปตามกฎของอุณหพลศาสตร์ (kinetics principle) [30] อย่างไรก็ตาม การเพิ่มอุณหภูมิไปถึง 250 องศาเซลเซียส กลับทำให้ปริมาณ C18:0 และ *cis*-C18:1 ลดลง แต่มีปริมาณ *trans*-C18:1 เพิ่มขึ้นที่อุณหภูมิสูง ซึ่งอาจเป็นไปได้ว่าที่อุณหภูมิสูงอาจเกิดการเกิดซิส-ทรานส์ไอโซเมอไรเซชันได้ดีกว่าไฮโดรจิเนชัน สอดคล้องกับงานวิจัยของ Bernas และคณะ [50] ที่ศึกษาปฏิกิริยาไอโซเมอไรเซชัน (isomerization) ของกรดลิโนเลนิก โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Ru/C จากผลการทดลองพบว่าเมื่อเพิ่มอุณหภูมิที่ใช้ทำปฏิกิริยาจาก 80 องศาเซลเซียส เป็น 120 องศาเซลเซียส ค่าการเปลี่ยนแปลงของกรดลิโนเลนิกเพิ่มขึ้นจาก 46% เป็น 53% โดย %การไฮโดรจิเนชันของกรดลิโนเลนิกเท่าเดิม แต่มีสัดส่วนของโครงสร้างแบบทรานส์มากขึ้น จึงสามารถสรุปได้ว่าผลของอุณหภูมิที่มากเกินไปส่งผลทำให้เกิดซิส-ทรานส์ไอโซเมอไรเซชันได้ดี

ดังนั้นการทำปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันบางส่วนของ FAME ที่ 200 องศาเซลเซียส ที่ 200 องศาเซลเซียส จึงมีความเหมาะสมมากกว่าที่ 250 องศาเซลเซียส เพราะ H-FAME ที่ได้จากตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งสองนอกจากจะมีค่าการเปลี่ยนแปลงของ C18:2 ที่สูงแล้วยังคงมีปริมาณ C18:1 ที่สูง ซึ่งเป็นโครงสร้างที่มีความสมดุลระหว่างค่าเสถียรภาพต่อการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน และสมบัติการไหลที่อุณหภูมิต่ำ [7, 11, 32, 33] และการเลือกใช้อุณหภูมิที่ต่ำกว่าถือเป็นการลดการใช้พลังงานและต้นทุนการผลิต ดังนั้นจึงเลือกใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา



315137722

CT :Thesis 587214923 thesis / rev: 05072562 13:07:21 / seq: 6



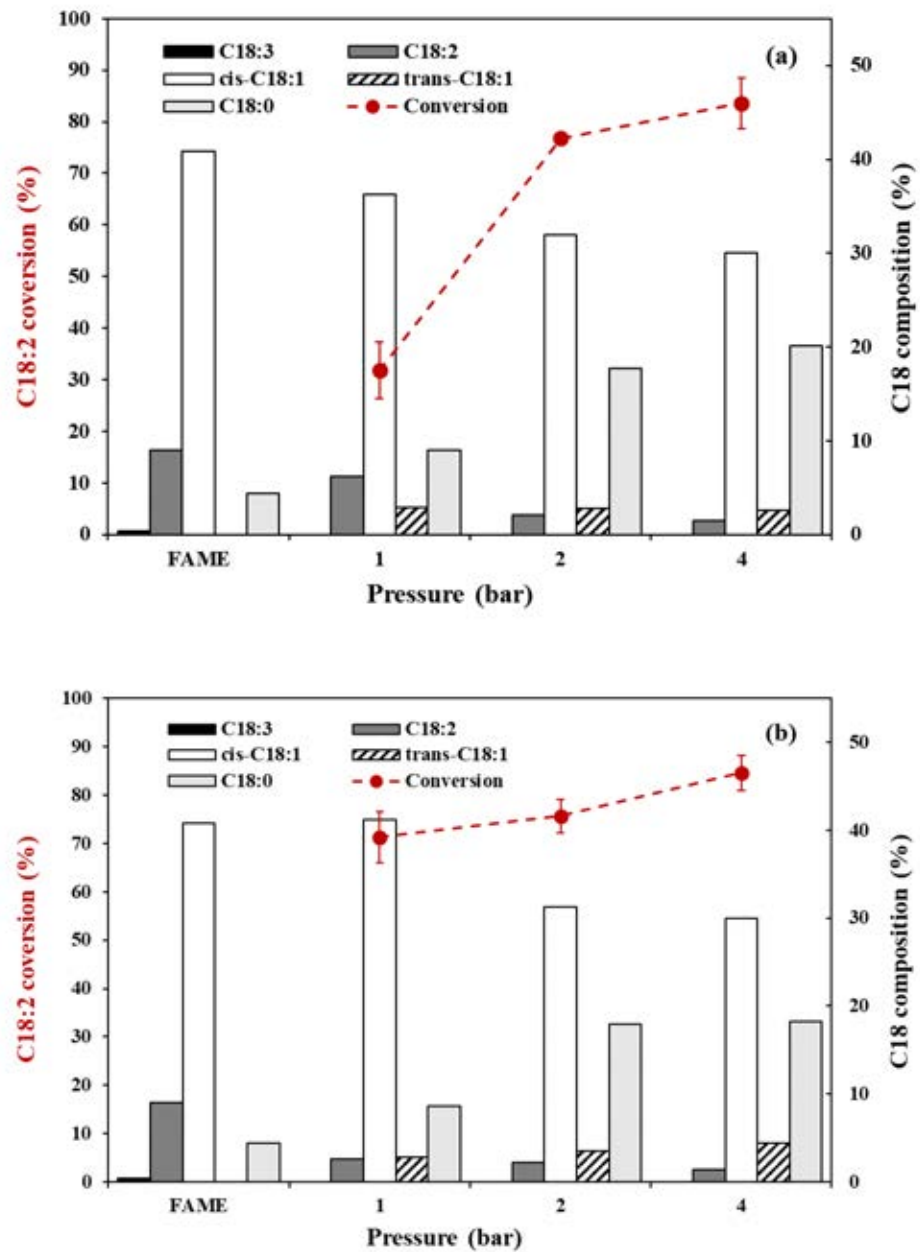
30%Ni/SB และ 30%Ni/SF ที่ 200 องศาเซลเซียส เพื่อนำไปศึกษาหาความดันแก๊สไฮโดรเจนที่เหมาะสมสำหรับปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันบางส่วนของ FAME ต่อไป

#### 4.3.3 ผลของความดันแก๊สไฮโดรเจน

ผลของความดันแก๊สไฮโดรเจนต่อปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันบางส่วนของ FAME ถูกศึกษาผ่านการเปรียบเทียบผลของตัวเร่งปฏิกิริยา 2 ชนิด คือ 30%Ni/SB และ 30%Ni/SF โดยความดันแก๊สไฮโดรเจนที่ใช้ศึกษาได้แก่ 1 2 และ 4 บาร์ ที่อุณหภูมิ 200 องศาเซลเซียส อัตราการป้อน FAME เท่ากับ 0.5 มิลลิลิตร/นาที่ และเวลาที่ใช้ทำปฏิกิริยาเท่ากับ 4 ชั่วโมง จากรูปที่ 4.10 พบว่าการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 30%Ni/SB และ 30%Ni/SF จากการใช้ความดันแก๊สไฮโดรเจน 1 บาร์ ให้ค่าการเปลี่ยนแปลงของ C18:2 เท่ากับ 32% และ 73% ตามลำดับ โดยจะเห็นอย่างชัดเจนว่าตัวเร่งปฏิกิริยา 30%Ni/SF ให้ค่าการเปลี่ยนแปลงของ C18:2 ที่สูงกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา 30%Ni/SB อย่างมีนัยสำคัญ เมื่อเพิ่มความดันแก๊สไฮโดรเจนเป็น 2 และ 4 บาร์ พบค่าการเปลี่ยนแปลงของ C18:2 ของตัวเร่งปฏิกิริยา 30%Ni/SB เพิ่มขึ้นเป็น 76.8% และ 83.6% ตามลำดับ จะสังเกตเห็นว่าค่าการเปลี่ยนแปลง C18:2 เพิ่มขึ้นอย่างชัดเจนเมื่อความดันเพิ่มขึ้น ดังนั้นในการเพิ่มความดันแก๊สไฮโดรเจนจึงเหมือนกับเป็นการเพิ่มความเข้มข้นของแก๊สไฮโดรเจนให้กับปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชัน [30] การเกิดปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันจึงเกิดได้ดีกว่าปฏิกิริยาซิส-ทรานส์ไอโซเมอไรเซชัน ส่งผลทำให้องค์ประกอบของ C18:2 และ *cis*-C18:1 มีแนวโน้มลดลง ในขณะที่ C18:0 เพิ่มขึ้นอย่างชัดเจน โดยที่มีองค์ประกอบของ *trans*-C18:1 คงที่ตลอดการทดลองดังแสดงในรูปที่ 4.10a เช่นเดียวกับระบบที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 30%Ni/SF โดยจะเห็นว่ากลไกการเกิดปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันเมื่อความดันแก๊สไฮโดรเจนเพิ่มขึ้นจะเหมือนกับการที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 30%Ni/SB ต่างกันตรงที่องค์ประกอบของ *trans*-C18:1 อย่างที่กล่าวไปแล้วว่าตัวเร่งปฏิกิริยาแบบเส้นใยที่มีสภาพพื้นผิวแบบเปิดทำให้เกิดการหมุนของพันธะคู่ได้อิสระกว่า จึงเกิดปฏิกิริยาซิส-ทรานส์ไอโซเมอไรเซชันได้ดีกว่า ส่งผลทำให้องค์ประกอบของ *trans*-C18:1 ที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 30%Ni/SF มีมากกว่าการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 30%Ni/SB



315137722



รูปที่ 4.10 ผลของความดันแก๊สไฮโดรเจนในการทำปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันบางส่วนของ FAME เร่งปฏิกิริยาด้วย (a) Ni/SB และ (b) Ni/SF ต่อค่าการเปลี่ยนแปลง C18:2 และองค์ประกอบของ C18:1 ใน H-FAME

นอกจากนี้ยังพบว่าการใช้ความดันแก๊สไฮโดรเจนมากเกินไปจะทำให้เกิดองค์ประกอบแบบ C18:0 มาก ทั้งระบบที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 30%Ni/SB และ 30%Ni/SF ซึ่งส่งผลเสียต่อสมบัติการไหลของ H-FAME ที่อุณหภูมิต่ำ ดังนั้นความดันแก๊สไฮโดรเจนที่เหมาะสมสำหรับปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันบางส่วน คือ ความดันที่ 1 บาร์ เพราะมีองค์ประกอบของ C18:1 ในปริมาณมากที่สุดที่ โดยเฉพาะตัวเร่งปฏิกิริยา 30%Ni/SF เพราะมีปริมาณโครงสร้าง *cis*-C18:1 สูง และมีปริมาณ C18:2 น้อยกว่า H-FAME ที่ได้จากการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 30%Ni/SB

#### 4.3.4 ผลของอัตราการป้อน FAME

การศึกษาผลของอัตราการป้อน FAME ถูกศึกษาผ่านการเปรียบเทียบผลของตัวเร่งปฏิกิริยาได้แก่ 30%Ni/SB และ 30%Ni/SF อัตราการป้อน FAME ที่ใช้ศึกษาได้แก่ 0.3 0.5 และ 0.7 มิลลิลิตร/นาที่ ที่อุณหภูมิ 200 องศาเซลเซียส ความดันแก๊สไฮโดรเจน 1 บาร์ อัตราการป้อนแก๊สไฮโดรเจน 100 มิลลิลิตร/นาที่ และเวลาที่ใช้ทำปฏิกิริยาเท่ากับ 4 ชั่วโมง ซึ่งอัตราการป้อน FAME จะถูกศึกษาอยู่ในรูปของเวลาที่สารสัมผัสกับตัวเร่งปฏิกิริยา (contact time, 1/WHSV) ดังแสดงในตารางที่ 4.4 จากผลการทดลองพบว่าเมื่อเพิ่มอัตราการป้อน FAME เวลาที่สารสัมผัสกับตัวเร่งปฏิกิริยา 30%Ni/SB ลดลงเป็นผลให้ค่าการเปลี่ยนแปลงของ C18:2 มีแนวโน้มลดลงอย่างมาก เมื่อพิจารณาองค์ประกอบของ H-FAME เร่งปฏิกิริยาด้วย 30%Ni/SB (รูปที่ 4.11a) โครงสร้างแบบ C18:2 และ *cis*-C18:1 มีแนวโน้มเพิ่มขึ้นเล็กน้อยโดยมีโครงสร้างแบบ C18:0 ลดลง ในขณะที่โครงสร้างแบบ *trans*-C18:1 ก็มีแนวโน้มลดลงเช่นเดียวกัน แสดงให้เห็นว่าอัตราการป้อน FAME ที่เพิ่มขึ้นส่งผลเสียโดยตรงต่อการเกิดปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันและปฏิกิริยาไอโซเมอไรเซชัน สอดคล้องกับการทดลองของ Numwong และคณะ [30] ที่ศึกษาปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันบางส่วนของ FAME ที่ได้จากน้ำมันปาล์มในเครื่องปฏิกรณ์แบบเบดนิ่งที่ความดันไฮโดรเจน 0.4 เมกะปาสกาล อัตราการป้อนแก๊สไฮโดรเจน 200 มิลลิลิตร/นาที่ ศึกษาผลของอัตราการป้อน FAME จาก 20 กรัม/ชั่วโมง เป็น 180 กรัม/ชั่วโมง ค่าการเปลี่ยนแปลงของ C18:2 จะมีค่าลดลงทั้งนี้เนื่องจากการเพิ่มอัตราการไหลของ FAME ส่งผลให้เวลาที่ FAME อยู่ในเครื่องปฏิกรณ์และสัมผัสกับตำแหน่งกัมมันต์บนตัวเร่งปฏิกิริยา (contact time) ลดลง



315137722

CT :Thesis 587214923 thesis / rev: 05072562 13:07:21 / seq: 6

ตารางที่ 4.5 ผลของอัตราการป้อน FAME ต่อค่าการเปลี่ยนแปลง C18:2

Catalyst	FAME flow rate (mL/min)	Contact time 1/LHSV (h)	C18:2 conversion (%)
30%Ni/SB	0.3	$3.7 \times 10^{-2}$	42.6±6.1
	0.5	$2.2 \times 10^{-2}$	31.7±4.7
	0.7	$1.6 \times 10^{-2}$	11.9±5.5
30%Ni/SF	0.3	$7.4 \times 10^{-3}$	74.2±5.3
	0.5	$4.4 \times 10^{-3}$	71.2±3.4
	0.7	$3.2 \times 10^{-3}$	38.5±3.6

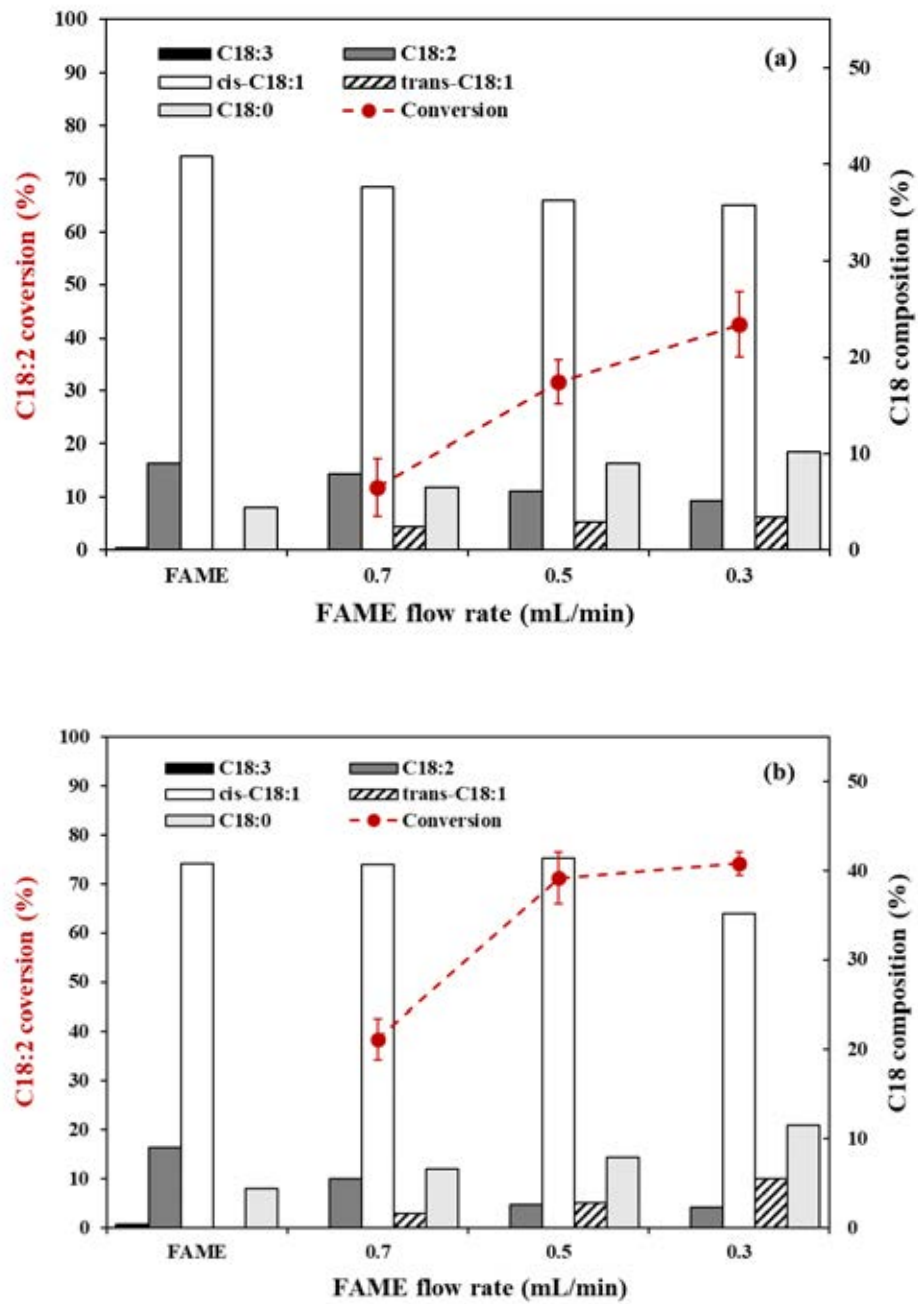
อย่างไรก็ตามพบว่าถ้าเพิ่มอัตราการไหลของ FAME จาก 0.3 เป็น 0.5 มิลลิลิตร/นาที่ ในระบบที่ตัวเร่งปฏิกิริยา 30%Ni/SF (รูปที่ 4.11b) ยังคงรักษาระดับการเปลี่ยนแปลงของ C18:2 แต่เมื่ออัตราการป้อน FAME เพิ่มขึ้นเป็น 0.7 มิลลิลิตร/นาที่ ค่าการเปลี่ยนแปลง C18:2 กลับลดลงอย่างมาก

เมื่อพิจารณาเปรียบเทียบอัตราการป้อน FAME ต่อค่าการเปลี่ยนแปลง C18:2 พบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยา 30%Ni/SB มีค่าการเปลี่ยนแปลงของ C18:2 สูงสุดเท่ากับ 42.6% อัตราการป้อน FAME เท่ากับ 0.3 มิลลิลิตร/นาที่ ตัวเร่งปฏิกิริยา 30%Ni/SF มีค่าการเปลี่ยนแปลง C18:2 เหมาะสมอยู่ที่ 71.2% ที่อัตราการป้อน FAME เท่ากับ 0.5 มิลลิลิตร/นาที่ เมื่อเปรียบเทียบตัวเร่งปฏิกิริยาทั้ง 2 จะเห็นว่าตัวเร่งปฏิกิริยา 30%Ni/SF เหมาะสมในการผลิต H-FAME มากกว่าในแง่ของกำลังการผลิต และเมื่อพิจารณาปริมาณ Ni ที่ใช้ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา 30%Ni/SF ใช้ปริมาณ Ni น้อยกว่า 5 เท่า ซึ่งถือเป็นการลดต้นทุนในการผลิต H-FAME แต่ยังคงความสามารถในเกิดปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชัน และมีค่าการเปลี่ยนแปลง C18:2 มากกว่าส่งผลให้มีเสถียรภาพต่อการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันดีกว่าการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 30%Ni/SB



315137722

CD :Thesis 5872149923 thesis / rev: 05072562 13:07:21 / seq: 6



รูปที่ 4.11 ผลของอัตราการป้อน FAME ในการทำปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันบางส่วนของ FAME เร่งปฏิกิริยาด้วย (a) 30%Ni/SB และ (b) 30Ni%/SF ต่อค่าการเปลี่ยนแปลง C18:2 และองค์ประกอบของ C18:1 ใน H-FAME

#### 4.4 ผลของสิ่งปนเปื้อนในแก๊สไฮโดรเจน และ FAME ต่อประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันบางส่วนของ FAME

กระบวนการไฮโดรจิเนชันบางส่วนจำเป็นต้องใช้แก๊สไฮโดรเจนบริสุทธิ์ที่มีราคาแพง แต่มีงานวิจัยมากมายที่ศึกษาการผลิตแก๊สไฮโดรเจนจากของเหลือใช้ทางการเกษตรผ่านปฏิกิริยารีฟอร์มมิ่ง (reforming) เช่น กระบวนการเปลี่ยนรูปกลีเซอรอลด้วยไอน้ำ (glycerol stream reforming) และกระบวนการเปลี่ยนเมทานอลด้วยไอน้ำ (methanol stream reforming) เป็นต้น [42-45] ซึ่งในแต่ละกระบวนการก็จะมีความสามารถในการผลิตไฮโดรเจนมากน้อยต่างกันโดยขึ้นอยู่กับชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยา สารตั้งต้น รวมถึงปฏิกิริยาและสภาวะที่ใช้ในการผลิตไฮโดรเจนด้วย ซึ่งนอกจากจะสามารถผลิตแก๊สไฮโดรเจนได้แล้ว ยังสามารถผลิตแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ และแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ดังแสดงในตารางที่ 4.6 โดยจะเห็นว่าแอลกอฮอล์ที่ใช้ในการผลิต FAME รวมถึงกลีเซอรอลที่เป็นผลิตภัณฑ์พลอยได้ สามารถนำมาใช้ในการผลิตแก๊สไฮโดรเจนได้โดยมีความบริสุทธิ์ของแก๊สไฮโดรเจนผสมระหว่างแก๊สผสมระหว่างแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ และคาร์บอนมอนอกไซด์เท่ากับ 60-75% ดังนั้นงานวิจัยนี้จึงศึกษาผลของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ และคาร์บอนมอนอกไซด์ ในช่วง 10-20 %โดยปริมาตร ต่อประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาในการเร่งปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันบางส่วนของ FAME มาตรฐานของ FAME ในการกำหนดคุณภาพเพื่อไม่ให้ก่อปัญหาเกี่ยวกับเครื่องยนต์และสิ่งแฉดลื้อม ในส่วนของปริมาณแอสออกซอร์ตามมาตรฐานยุโรป EN 1410 กำหนดให้ปริมาณแอลกอฮอล์สามารถผสมอยู่ใน FAME (B100) ได้ไม่เกิน 0.20 %โดยน้ำหนัก และควรมีสัดส่วน FAME มากกว่า 98% ดังนั้นในงานวิจัยนี้จึงศึกษาผลของปริมาณแอลกอฮอล์ที่เจือปนใน FAME

ตารางที่ 4.6 ปฏิกิริยาที่ใช้ในการผลิตแก๊สไฮโดรเจนต่อองค์ประกอบของแก๊สผสม

Reaction	Gas composition (%)			H <sub>2</sub> purity	Ref.
	H <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	CO	(%)	
Oxidative steam reforming of methanol <sup>a</sup>	17.5	11.0	3.0	55.5	[51]
Chemical looping steam reforming <sup>b</sup>	25.0	4.0	4.0	75.8	[52]
Ethanol steam reforming <sup>c</sup>	74.0	8.0	14.0	77.1	[53]

<sup>a</sup>catalyst = 3 wt%Au/Ce<sub>0.75</sub>Zr<sub>0.25</sub>O<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>:H<sub>2</sub>O:CH<sub>3</sub>OH = 0.6:2:1, T= 400 °C and P= 1 atm

<sup>b</sup>catalyst = 0.6Co18Ni/Fibrous aluminosilicate, steam:CH<sub>4</sub> (S:C) = 3 under N<sub>2</sub> carrier gas at T= 700 °C

<sup>c</sup>catalyst = 20Ni/CeO<sub>2</sub>, molar ratio of CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>OH:H<sub>2</sub>O = 1:3 (25μL/min), at T= 700 °C and P = 1 atm.

ต่อการเร่งปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันบางส่วนอีกด้วยเพื่อให้สอดคล้องกับงานวิจัยอื่นๆ ที่เกี่ยวข้องและมาตรฐานยุโรป EN 1410 [6, 25-28] จะทำการศึกษาผลของปริมาณแอลกอฮอล์ผสมระหว่าง 1-5 % โดยปริมาตร โดยกำหนดอัตราการป้อนแก๊สไฮโดรเจน หรือแก๊สไฮโดรเจนผสมเท่ากับ 100 มิลลิลิตร/นาที่ เร่งปฏิกิริยาด้วย 30%Ni/SB และ 30%Ni/SF ที่อุณหภูมิ 200 องศาเซลเซียส ความดันแก๊สไฮโดรเจน 1 บาร์ อัตราการป้อน FAME เท่ากับ 0.5 มิลลิลิตร/นาที่ และเวลาที่ใช้ทำปฏิกิริยาเท่ากับ 4 ชั่วโมง ผลของปริมาณคาร์บอนไดออกไซด์ที่เจือปนในไฮโดรเจน และปริมาณแอลกอฮอล์ที่เจือปนใน FAME ต่อการเปลี่ยนแปลง C18:2 แสดงดังตารางที่ 4.7 พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา 30%Ni/SB และ 30%Ni/SF ไม่สามารถเร่งปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันบางส่วนได้เมื่อมีแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ในแก๊สไฮโดรเจนผสม 5 %โดยปริมาตร ทั้งนี้อาจเป็นเพราะแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์มีความว่องไวและเกิดอันตรกิริยากับตำแหน่งกัมมันต์ในตัวเร่งปฏิกิริยาได้รวดเร็วและแข็งแรงกว่าแก๊สไฮโดรเจน จึงทำให้ไม่สามารถเร่งปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันได้ สอดคล้องกับงานวิจัยของ Blackmond และคณะ [54] ที่ศึกษาการดูดซับของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์และแก๊สไฮโดรเจนบนตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/SiO<sub>2</sub> ด้วยเทคนิคการหาค่าการประกอบทางโครงสร้างเคมีของสารโดยใช้ความยาวคลื่นช่วงอินฟราเรด (infrared spectroscopy) พบว่าเมื่อมีการป้อนแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์และแก๊สไฮโดรเจนลงไปในระบบที่อุณหภูมิห้องถึง 400 องศาเซลเซียส พบสัญญาณของ Ni(CO)<sub>4</sub> ที่ความถี่เท่ากับ 2090-2050 cm<sup>-1</sup> สรุปได้ว่าอะตอม Ni เกิดอันตรกิริยาอย่างแรงกับแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ การมีแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ในระบบจึงเหมือนเป็นการขัดขวางไม่ให้ Ni เกิดอันตรกิริยากับแก๊สไฮโดรเจนทำให้ไม่สามารถเกิดปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันได้เมื่อมีแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ในระบบ แต่ยังสามารถเร่งปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันบางส่วนได้เมื่อใช้แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ปนเปื้อนในแก๊สไฮโดรเจนผสม 5-20 %โดยปริมาตร โดยที่ค่าการเปลี่ยนแปลง C18:2 ค่อนข้างคงที่ที่ 26% สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยา 30%Ni/SB และ 69-71% สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยา 30%Ni/SF ในขณะที่ผลของปริมาณเอทานอล และเอทานอลที่เจือปนใน FAME เท่ากับ 1-5% โดยปริมาตร พบว่ามีค่าการเปลี่ยนแปลง C18:2 คงที่เท่ากับ 26% และ 71-74% ตามลำดับ ดังนั้นจึงสรุปได้ว่าตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งสอง มีความคงทนต่อแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ และแอลกอฮอล์ที่อาจปนเปื้อนมาจากแก๊สไฮโดรเจน หรือ FAME ตามลำดับได้



315137722

CT :Thesis 587214923 thesis / rev: 05072562 13:07:21 / seq: 6

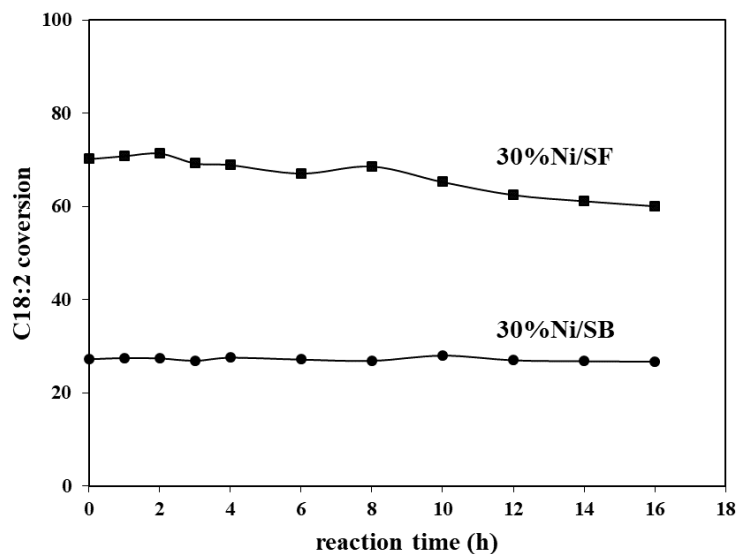
ตารางที่ 4.7 ผลของปริมาณคาร์บอนไดออกไซด์ที่เจือปนในไฮโดรเจน และปริมาณแอลกอฮอล์ที่เจือปนใน FAME ต่อการเปลี่ยนแปลง C18:2

Impurity	Conc. (%vol)	C18:2 conversion (%)	
		30%Ni/SB	30%Ni/SF
No impurity	-	26.2	71.3
CO in H <sub>2</sub> steam	5	0	0
CO <sub>2</sub> in H <sub>2</sub> steam	5	27.4	69.8
	10	25.9	70.1
	20	25.7	68.8
Methanol	1	26.1	71.6
	5	26.6	73.1
Ethanol	1	27.3	74.1
	5	26.7	71.3

#### 4.5 เสถียรภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาต่อหน่วยเวลา และการฟื้นฟูสภาพพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา (regeneration)

ผลของประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา 30%Ni/SB และ 30%Ni/SF ในการทำปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันบางส่วนของ FAME ทำการศึกษาที่อัตราการป้อน FAME เท่ากับ 0.5 มิลลิลิตร/นาที่ อุณหภูมิ 200 องศาเซลเซียส อัตราการป้อนแก๊สไฮโดรเจน 100 มิลลิลิตร/นาที่ ความดันแก๊สไฮโดรเจน 1 บาร์ โดยเก็บตัวอย่าง H-FAME ทุกๆ 1-2 ชั่วโมง เพื่อหาค่าการเปลี่ยนแปลง C18:2 ต่อหน่วยเวลา จากรูปที่ 4.12 การเร่งปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันบางส่วนด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา 30%Ni/SB ให้ค่าการเปลี่ยนแปลง C18:2 ค่อนข้างคงที่ประมาณ 26% โดยยังคงรักษาระดับการไฮโดรจิเนชันได้มากกว่า 16 ชั่วโมง ในขณะที่การเร่งปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันบางส่วนด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา 30%Ni/SF ให้ค่าการเปลี่ยนแปลง C18:2 สูงสุดคงที่เท่ากับ 71% ที่เวลาในการทำปฏิกิริยาเท่ากับ 1-4 ชั่วโมง เมื่อระยะเวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาเพิ่มขึ้นจาก 6 จนถึง 16 ชั่วโมง พบว่าค่าการเปลี่ยนแปลง





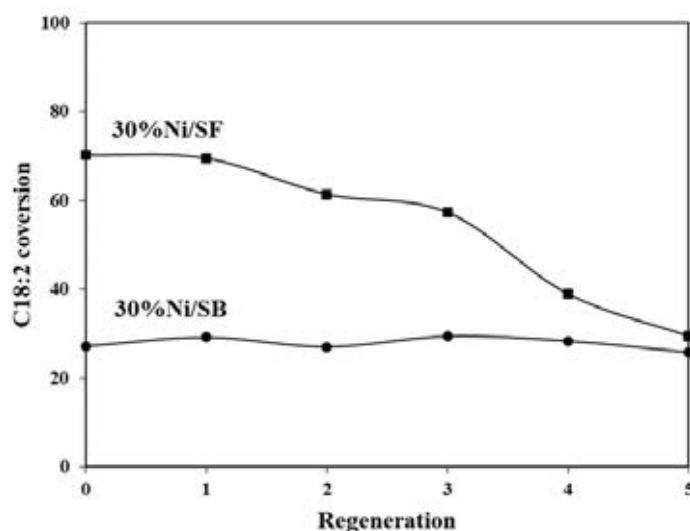
**รูปที่ 4.12** ประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา 30%Ni/SB และ 30%Ni/SF ในการทำปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันบางส่วนของ FAME ต่อการเปลี่ยนแปลง C18:2 (อุณหภูมิ = 200 °C ความดัน = 1 บาร์ และอัตราการป้อน FAME = 0.5 มล./นาที่)

C18:2 มีแนวโน้มลดลง แสดงให้เห็นว่าความสามารถในการรักษาระดับการไฮโดรจิเนชันของตัวเร่งปฏิกิริยา 30%Ni/SF มีแนวโน้มลดลงเมื่อระยะเวลาในการทำปฏิกิริยาเพิ่มขึ้น โดยชั่วโมงที่ 16 พบว่าค่าการเปลี่ยนแปลงของ C18:2 ลดลงเหลือเท่ากับ 60% อย่างไรก็ตามในการเร่งปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันบางส่วน ณ ชั่วโมงที่ 16 ตัวเร่งปฏิกิริยา 30%Ni/SF ยังคงมีประสิทธิภาพเพราะยังคงสามารถลดโครงสร้างแบบ C18:2 ได้มากกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา 30%Ni/SB อย่างไรก็ตามประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันบางส่วนของตัวเร่งปฏิกิริยา 30%Ni/SF อาจมีสาเหตุมาจากลักษณะพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา 30%Ni/SF ที่มีลักษณะเป็นพื้นผิวแบบเปิด ซึ่งง่ายต่อการเสื่อมสภาพจากการหลุดออกของตำแหน่งกัมมันต์ได้ง่ายกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีรูพรุนอย่าง 30%Ni/SB

สำหรับผลการฟื้นฟูสภาพพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา 30%Ni/SB และ 30%Ni/SF ทำการศึกษาที่อัตราการป้อน FAME เท่ากับ 0.5 มิลลิลิตร/นาที่ อุณหภูมิ 200 องศาเซลเซียส อัตราการป้อนแก๊สไฮโดรเจน 100 มิลลิลิตร/นาที่ ความดันแก๊สไฮโดรเจน 1 บาร์ และระยะเวลาในการทำปฏิกิริยาเท่ากับ 2 ชั่วโมง ในส่วนของการฟื้นฟูสภาพพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยานั้นทำหลังจากสิ้นสุดการทำปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันบางส่วนแล้ว โดยป้อนแก๊สอัดอากาศ 100 มิลลิลิตร/นาที่ เป็นเวลา 1 ชั่วโมง เพื่อไล่ H-FAME ที่ค้างอยู่ในระบบและตัวเร่งปฏิกิริยาออกให้หมด แคลซิเนชันตัวเร่งปฏิกิริยา

ที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส 2 ชั่วโมง และทำการรีดักชันตัวเร่งปฏิกิริยาก่อนทำปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันบางส่วนในรอบต่อไป จากรูปที่ 4.13 พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา 30%Ni/SB มีค่าการเปลี่ยนแปลง C18:2 คงที่ประมาณ 26% หลังจากมีการฟื้นฟูสภาพพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาไปแล้ว 5 ครั้ง ในขณะที่ตัวเร่งปฏิกิริยา 30%Ni/SF มีค่าการเปลี่ยนแปลง C18:2 คงที่ประมาณ 71% หลังจากมีการฟื้นฟูสภาพพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาไปแล้ว 1 ครั้ง หลังจากมีการฟื้นฟูสภาพพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาครั้งที่ 2-5 พบว่าค่าการเปลี่ยนแปลง C18:2 มีแนวโน้มลดลงอย่างชัดเจน โดยที่การฟื้นฟูสภาพพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาครั้งที่ 5 ตัวเร่งปฏิกิริยา 30%Ni/SF มีค่าการเปลี่ยนแปลงลดลงจาก 71% เหลือเท่ากับ 27%

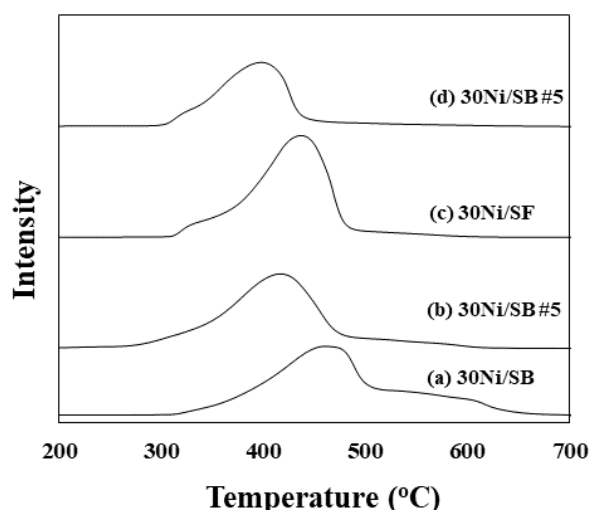
ตรวจสอบตัวเร่งปฏิกิริยา 30%Ni/SB และ 30%Ni/SF และตัวเร่งปฏิกิริยาหลังการฟื้นฟูสภาพพื้นผิวครั้งที่ 5 (30%Ni/SB#5 และ 30%Ni/SF#5) ด้วยเทคนิค H<sub>2</sub>-TPR เพื่อตรวจสอบปริมาณ Ni และปริมาณการดูดซับแก๊สไฮโดรเจนที่เปลี่ยนแปลงไป จากรูปที่ 4.14 พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา 30%Ni/SB ก่อนทำปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันบางส่วนมีช่วงอุณหภูมิรีดักชันเท่ากับ 300-600 องศาเซลเซียส หลังการฟื้นฟูสภาพพื้นผิวครั้งที่ 5 ช่วงอุณหภูมิรีดักชันลดลงเท่ากับ 250-500 องศาเซลเซียส สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยา 30%Ni/SF ก่อนทำปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันบางส่วนมีช่วงอุณหภูมิ



รูปที่ 4.13 ความสามารถในการใช้ซ้ำของตัวเร่งปฏิกิริยา 30%Ni/SB และ 30%Ni/SF ต่อการเปลี่ยนแปลง C18:2 (อุณหภูมิ = 200 °ซ ความดัน = 1 บาร์)

รีดักชันเท่ากับ 300-500 องศาเซลเซียส หลังการฟื้นฟูสภาพพื้นผิวครั้งที่ 5 ช่วงอุณหภูมิรีดักชันลดลงเท่ากับ 300-450 องศาเซลเซียส ซึ่งการลดลงของช่วงอุณหภูมิรีดักชันของตัวเร่งปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยานั้น อาจเนื่องมาจากตัวเร่งปฏิกิริยามีการโดนความร้อนหลายครั้งจากการฟื้นฟูสภาพพื้นผิว ทำให้ตำแหน่งกัมมันต์ในตัวเร่งปฏิกิริยาเกิดการรวมตัวกัน (sintering) ทำให้การกระจายตัวของตำแหน่งกัมมันต์ในตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นลดลงและอนุภาคมีขนาดผลึกใหญ่ขึ้น ซึ่งขนาดของผลึกที่ใหญ่ส่งผลช่วงอุณหภูมิรีดักชันของตัวเร่งปฏิกิริยาของตัวเร่งลดลง [45-47] สอดคล้องกับการทดสอบด้วยเทคนิค XRD พบว่าขนาดของผลึก NiO ของตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งสองมีขนาดใหญ่มากขึ้นหลังจากมีการฟื้นฟูสภาพพื้นผิวครั้งที่ 5 โดยตัวเร่งปฏิกิริยา 30%Ni/SB ขนาดผลึก NiO เพิ่มจาก 25.9 เป็น 30.1 นาโนเมตร และตัวเร่งปฏิกิริยา 30%Ni/SF ขนาดผลึก NiO เพิ่มจาก 20.9 เป็น 25.3 นาโนเมตร

เมื่อพิจารณาปริมาณการดูดซับแก๊สไฮโดรเจนด้วยเทคนิค TPR พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา 30%Ni/SB ก่อนทำปฏิกิริยาไฮโดรเจนชันบางส่วนและหลังฟื้นฟูสภาพพื้นผิวครั้งที่ 5 มีปริมาณการดูดซับแก๊สไฮโดรเจนเท่ากับ  $196 \mu\text{mol.H}_2$  เหลือ  $177 \mu\text{mol.H}_2$  และตัวเร่งปฏิกิริยา 30%Ni/SF มีปริมาณการดูดซับแก๊สไฮโดรเจนเท่ากับ  $195 \mu\text{mol.H}_2$  เหลือ  $172 \mu\text{mol.H}_2$  ซึ่งปริมาณการดูดซับแก๊สไฮโดรเจนที่ลดลงอาจเนื่องมาจากมีการหลุดออกของอนุภาค Ni บนตัวตัวเร่งปฏิกิริยา 30%Ni/SF ที่มีลักษณะเป็นพื้นผิวแบบเปิด มีโอกาสในการเสื่อมสภาพจากการหลุดออกของตำแหน่งกัมมันต์ได้ง่ายกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา 30%Ni/SB



รูปที่ 4.14 รูปแบบ  $\text{H}_2$ -TPR ของตัวเร่งปฏิกิริยา (a) 30%Ni/SB (b) 30%Ni/SB หลังฟื้นฟูสภาพพื้นผิวครั้งที่ 5 (c) 30%Ni/SF และ (d) 30%Ni/SF หลังฟื้นฟูสภาพพื้นผิวครั้งที่ 5

#### 4.6 สมบัติของ FAME ก่อนและหลังทำปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันบางส่วน

สมบัติของ FAME ก่อนและหลังทำปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันบางส่วนเร่งปฏิกิริยาด้วย 30%Ni/SB และ 30%Ni/SF ถูกศึกษาในหลายปัจจัยๆ เช่น ตัวรองรับที่แตกต่างกัน ความดัน เป็นต้น สมบัติทางกายภาพส่วนใหญ่ของ FAME ที่เปลี่ยนแปลงไปหลังจากมีการลดลงของพันธะคู่เนื่องจากปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชัน ได้แก่ เสถียรภาพต่อการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน (oxidation stability) และสมบัติการไหลที่อุณหภูมิต่ำ (cold flow properties) จากตารางที่ 4.8 พบว่า FAME มีเสถียรภาพต่อการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันที่ 16 ชั่วโมง หลังจากทำปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันบางส่วน เสถียรภาพต่อการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันมีแนวโน้มเพิ่มขึ้นตามค่าการเปลี่ยนแปลง C18:2 ที่เพิ่มขึ้น โดยพบว่าที่การเปลี่ยนแปลง C18:2 เท่ากับ 85% มีเสถียรภาพต่อการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันมากกว่า 48 ชั่วโมง ซึ่งตามที่กรมธุรกิจพลังงานกำหนดไว้ตามวิธีทดสอบ EN 15751 ระบุไว้ว่าเสถียรภาพต่อการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันจะต้องไม่ต่ำกว่า 10 ชั่วโมง

เมื่อพิจารณาสมบัติการไหลที่อุณหภูมิต่ำซึ่งแบ่งออกเป็นการวิเคราะห์จุดขุ่นมัว (cloud point) และจุดไหลเท (pour point) ตามมาตรฐาน ASTM 2500 พบว่าค่าการเปลี่ยนแปลง C18:2 ที่เพิ่มขึ้นส่งผลเสียต่อการไหลที่อุณหภูมิต่ำ โดย FAME เริ่มต้นมีสมบัติการไหลที่อุณหภูมิต่ำอยู่ที่ 16 องศาเซลเซียส และเมื่อการเปลี่ยนแปลง C18:2 มีค่าเท่ากับ 85% สมบัติการไหลที่อุณหภูมิต่ำมีค่าเพิ่มขึ้นเป็น 24 องศาเซลเซียส ซึ่งส่งผลเสียอย่างมากเพราะ H-FAME จะไม่สามารถนำมาใช้ที่อุณหภูมิต่ำได้ โดยกรมธุรกิจพลังงานไม่ได้กำหนดค่าของสมบัติการไหลที่อุณหภูมิต่ำไว้อย่างชัดเจนนัก เพราะประเทศไทยเป็นประเทศในเขตร้อน แต่ตามมาตรฐาน ASTM 2500 กำหนดให้สมบัติการไหลที่อุณหภูมิต่ำควรมีค่าน้อยกว่าที่ 16 องศาเซลเซียส [27, 28]

สมบัติอื่นๆของ FAME นอกจากเสถียรภาพต่อการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน และสมบัติการไหลที่อุณหภูมิต่ำที่เห็นว่าเปลี่ยนแปลงไปอย่างชัดเจนหลังปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันแล้ว สมบัติทางกายภาพอื่นๆ เช่น จุดวาบไฟ (flash point) และค่าความร้อน (heating value) ไม่มีการเปลี่ยนแปลงน้อยมาก จากการทดลองพบว่า FAME ก่อนและหลังทำปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันบางส่วนมีจุดวาบไฟใกล้เคียงกันอยู่ในช่วง 180-184 องศาเซลเซียส เช่นเดียวกับค่าความร้อนซึ่งจากสมการของ Dulong อธิบายว่าค่าความร้อนขึ้นกับสัดส่วนโดยตรงกับองค์ประกอบคาร์บอนและไฮโดรเจนในโครงสร้างของ FAME หรือ H-FAME [55] แต่การทำปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันบางส่วนนั้นเป็นการปรับเปลี่ยนโครงสร้างของพันธะคู่จึงทำให้โครงสร้างไม่เปลี่ยนแปลงมากนัก ดังนั้นค่าความร้อนที่ได้จากการวิเคราะห์ด้วย



315137722

CD :Thesis 587214923 thesis / rev: 05072562 13:07:21 / seq: 6

เครื่อง bomb calorimeter ที่อุณหภูมิ 25 องศาเซลเซียส ในบรรยากาศออกซิเจน จึงมีค่าเปลี่ยนแปลงไม่มากนักโดยมีค่าความร้อนคงที่ประมาณ 40 เมกะจูล/กิโลกรัม

**ตารางที่ 4.8** สมบัติทางกายภาพของ FAME ก่อนและหลังปฏิกิริยาไฮโดรจีเนชันบางส่วนเร่งปฏิกิริยาด้วย 30%Ni/SB และ 30%Ni/SF

Catalyst	C18:2 conversion (%)	Oxidation stability (h)	Cold flow properties (°C)	Flash point (°C)	Heating value (MJ/Kg)
FAME	-	16	16	184	39.9
30%Ni/SB	26.2	19	18	182	39.8
30%Ni/SF	71.3	23	20	184	39.7
30%Ni/SF <sup>a</sup>	85	>48	24	180	39.6

Reaction temperature = 200 °C, pressure = 1 bar

<sup>a</sup> pressure = 4 bar



315137722

## บทที่ 5

### สรุปผลการทดลองและข้อเสนอแนะ

#### 5.1 สรุปผลการทดลอง

งานวิจัยนี้มีแนวคิดในการศึกษาสภาวะที่เหมาะสมในการเร่งปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันบางส่วนของไบโอดีเซล หรือเมทิลเอสเทอร์ของกรดไขมัน (fatty acid methyl ester, FAME) ด้วยตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลบนตัวรองรับที่มีลักษณะพื้นผิวแตกต่างกัน คือ ซิลิกาแบบเม็ด (commercial silicaball, SB) ซึ่งเป็นวัสดุที่มีรูพรุน และซิลิกาแบบเส้นใย (silica fiber, SF) โดยศึกษาผลของปริมาณ Ni บนตัวเร่งปฏิกิริยา ความดันแก๊สไฮโดรเจนภายในเครื่องปฏิกรณ์ อุณหภูมิที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา และผลของสิ่งปนเปื้อนในแก๊สไฮโดรเจน และ FAME ต่อประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันบางส่วนของ FAME อีกทั้งยังศึกษาการฟื้นฟูสภาพพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา (regeneration)

##### 5.1.1 ผลของชนิดตัวรองรับ

จากผลการทดลอง พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/SF ใช้ปริมาณ Ni ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาน้อยกว่า 5 เท่าแต่ยังคงความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันบางส่วนได้ โดยมีค่าการเปลี่ยนแปลง C18:2 และองค์ประกอบของโครงสร้าง C18:1 มากกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/SB ตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/SF มีความว่องไวในการทำปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันบางส่วนมากกว่าซึ่งเป็นผลมาจากการถ่ายโอนมวลสารที่ดีกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาแบบรูพรุน

##### 5.1.2 ผลของปริมาณ Ni บนตัวเร่งปฏิกิริยา

จากผลการทดลอง พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาทั้ง 2 แบบ ให้ค่าเปลี่ยนแปลง C18:2 สูงสุดเมื่อปริมาณ Ni เท่ากับ 30 % โดยน้ำหนัก โดยที่ตัวเร่งปฏิกิริยา 30%Ni/SB ให้ค่าการเปลี่ยนแปลง C18:2 เท่ากับ 26.2% ขณะที่ตัวเร่งปฏิกิริยา 30%Ni/SF ให้ค่าการเปลี่ยนแปลง C18:2 เท่ากับ 71.3% แสดงให้เห็นว่าตัวเร่งปฏิกิริยา 30%Ni/SF สามารถลดองค์ประกอบโครงสร้างของ C18:2 ได้ดีกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา 30%Ni/SB เมื่อปริมาณ Ni เพิ่ม



315137722

CD IThesis 587214923 thesis / revv: 05072562 13:07:21 / seq: 6

เป็น 40-50% ตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/SB เกิดปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันและไอโซเมอร์ไรเซชันได้ลดลงเพราะเกิดการอุดตันบริเวณรูพรุน ในขณะที่ตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/SF มีค่าการเปลี่ยนแปลง C18:2 คงที่ แสดงให้เห็นว่าเกิดปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันอย่างคงที่ แต่เกิดปฏิกิริยาไอโซเมอร์ไรเซชันได้ดีขึ้นโดยมีปริมาณ *trans*-C18:1 เพิ่มขึ้นจาก 3% เป็น 7%

#### 5.1.3 ผลของอุณหภูมิที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา

จากผลการทดลอง พบว่าการเพิ่มอุณหภูมิจาก 100-250 องศาเซลเซียส ค่าการเปลี่ยนแปลงของ C18:2 ของตัวเร่งปฏิกิริยา 30%Ni/SB และ 30%Ni/SF เพิ่มขึ้นจาก 9% เป็น 28% และ 13% เป็น 74% ตามลำดับ นอกจากนี้อุณหภูมิที่เพิ่มขึ้น เป็นผลให้องค์ประกอบโครงสร้างแบบ *trans*-C18:1 มีแนวโน้มเพิ่มขึ้นด้วย

#### 5.1.4 ผลของความดันแก๊สไฮโดรเจน

เมื่อความดันแก๊สไฮโดรเจน 1 บาร์ เร่งปฏิกิริยาด้วย 30%Ni/SB และ 30%Ni/SF ให้ค่าการเปลี่ยนแปลง C18:2 เท่ากับ 26% และ 73% และเมื่อเพิ่มความดันแก๊สไฮโดรเจนเป็น 2 และ 4 บาร์ จะให้ระดับการไฮโดรจิเนชันมากขึ้นไป ทำให้เกิดโครงสร้างแบบ C18:0 จำนวนมากส่งผลให้สมบัติการไหลที่อุณหภูมิต่ำมีค่าด้อยลง

#### 5.1.5 ผลของอัตราการป้อน FAME

ตัวเร่งปฏิกิริยา 30%Ni/SB มีค่าการเปลี่ยนแปลง C18:2 สูงสุดที่ 42.6% ที่อัตราการป้อน FAME เท่ากับ 0.3 มิลลิลิตร/นาที่ แต่ตัวเร่งปฏิกิริยา 30%Ni/SF มีค่าการเปลี่ยนแปลง C18:2 ที่อัตราการป้อน FAME 0.5 มิลลิลิตร/นาที่ เท่ากับ 71.2% ทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยา 30%Ni/SF มีกำลังการผลิต H-FAME มากกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา 30%Ni/SB

#### 5.1.6 ผลของสิ่งปนเปื้อนในแก๊สไฮโดรเจน และ FAME

ตัวเร่งปฏิกิริยา 30%Ni/SB และ 30%Ni/SF ไม่สามารถเร่งปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันบางส่วนได้เมื่อมีแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ปนเปื้อนในแก๊สไฮโดรเจน แต่มีความคงทนต่อแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์และแอลกอฮอล์ปนเปื้อนมาในแก๊สไฮโดรเจน และ FAME ได้ โดยตัวเร่งปฏิกิริยา 30%Ni/SB และ 30%Ni/SF มีค่าการเปลี่ยนแปลง C18:2 คงที่เท่ากับ 26% และ



315137722

71% ตามลำดับ เมื่อมีแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ปนเปื้อนในแก๊สไฮโดรเจน 5-20 %โดยปริมาตร และมีแอลกอฮอล์ผสมใน FAME 1-5% โดยปริมาตร

#### 5.1.7 เสถียรภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา และการฟื้นฟูสภาพพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา

จากการทดลอง พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา 30%Ni/SB มีเสถียรภาพต่อปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันได้มากกว่า 16 ชั่วโมง และหลังจากฟื้นฟูสภาพพื้นผิวครั้งที่ 5 ค่าการเปลี่ยนแปลง C18:2 มีค่าคงที่ที่ 26% ในขณะที่ตัวเร่งปฏิกิริยา 30%Ni/SF มีค่าเปลี่ยนแปลง C18:2 ที่ชั่วโมงที่ 16 ลดลงจาก 71% เหลือ 60% ถือว่ามีเสถียรภาพต่อการเร่งปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันมากกว่า 16 ชั่วโมงเช่นกัน หลังจากฟื้นฟูสภาพพื้นผิวครั้งที่ 5 พบว่าค่าการเปลี่ยนแปลง C18:2 มีแนวโน้มลดลงจาก 71% เหลือ 28% เนื่องจากการรวมกลุ่มกันของอนุภาค Ni หรือมีการหลุดออกของ Ni ออกจากตัวรองรับ

## 5.2 ข้อเสนอแนะ

สมบัติทางกายภาพของ FAME ที่ได้จากน้ำมันปาล์มโดยเฉพาะสมบัติการไหลที่อุณหภูมิตำมามีค่าเท่ากับ 16 องศาเซลเซียส ซึ่งเป็นค่าที่สูงที่สุดตามที่มาตรฐาน ASTM 2500 ยอมรับได้ แต่ความอึดตัวของ FAME ที่เพิ่มขึ้นทำให้สมบัติการไหลที่อุณหภูมิตำมามีค่าด้อยลง ซึ่งส่งผลเสียต่อ H-FAME โดยตรง เพราะไม่สามารถนำไปใช้งานที่มีอุณหภูมิตำมาได้ ดังนั้นการทำให้โครงสร้างแบบสายโซ่ตรงของ *cis*-C18:1 ของ FAME ที่ผลิตจากน้ำมันปาล์ม ให้เป็นโครงสร้างแบบโซ่กิ่งด้วยปฏิกิริยาไอโซเมอไรเซชัน (isomerization) หรือปฏิกิริยาแอลคิลเลชัน (alkylation) อาจทำให้ H-FAME ที่ผลิตได้มีสมบัติที่ดีในด้านเสถียรภาพต่อปฏิกิริยาออกซิเดชันและสมบัติการไหลที่อุณหภูมิตำ



315137722



## บรรณานุกรม

1. de Almeida VF, García-Moreno PJ, Guadix A, Guadix EM. Biodiesel production from mixtures of waste fish oil, palm oil and waste frying oil: Optimization of fuel properties. *Fuel Processing Technology*. 2015;133:152-60.
2. Mekhilef S, Siga S, Saidur R. A review on palm oil biodiesel as a source of renewable fuel. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2011;15(4):1937-49.
3. Ahn IY, Lee JH, Kim SK, Moon SH. Three-stage deactivation of Pd/SiO<sub>2</sub> and Pd-Ag/SiO<sub>2</sub> catalysts during the selective hydrogenation of acetylene. *Applied Catalysis A: General*. 2009;360(1):38-42.
4. Dwivedi G, Sharma MP. Investigation of Oxidation stability of Pongamia Biodiesel and its blends with diesel. *Egyptian Journal of Petroleum*. 2016;25(1):15-20.
5. Songtawee S, Ratanawilai S, Tongurai C. Effect of Sterol Glucosides in Biodiesel Production. *Int'l Journal of Advances in Chemical Engg, & Biological Sciences (IJACEBS)*.1(1).
6. กรมธุรกิจพลังงาน. กำหนดลักษณะและคุณภาพของไบโอดีเซลประเภทเมทิลเอสเตอ์ของกรดไขมัน. 2013.
7. Numwong N, Luengnaruemitchai A, Chollacoop N, Yoshimura Y. Effect of SiO<sub>2</sub> pore size on partial hydrogenation of rapeseed oil-derived FAMES. *Applied Catalysis A: General*. 2012;441-442:72-8.
8. Zhou W, Tang Y, Pan M, Wei X, Chen H, Xiang J. A performance study of methanol steam reforming microreactor with porous copper fiber sintered felt as catalyst support for fuel cells. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2009;34(24):9745-53.
9. Klaigaew K, Samart C, Chaiya C, Yoneyama Y, Tsubaki N, Reubroycharoen P. Effect of preparation methods on activation of cobalt catalyst supported on silica fiber for Fischer–Tropsch synthesis. *Chemical Engineering Journal*. 2015;278:166-73.
10. Wen S, Liang M, Zou J, Wang S, Zhu X, Liu L, et al. Synthesis of a SiO<sub>2</sub> nanofibre confined Ni catalyst by electrospinning for the CO<sub>2</sub> reforming of methane. *Journal of Materials Chemistry A*. 2015;3:13299.

11. Thunyaratchatanon C, Jitjamnong J, Luengnaruemitchai A, Numwong N, Chollacoop N, Yoshimura Y. Influence of Mg modifier on *cis-trans* selectivity in partial hydrogenation of biodiesel using different metal types. *Applied Catalysis A: General*. 2016;520:170-7.
12. Dalla Rosa C, Morandim MB, Ninow JL, Oliveira D, Treichel H, Oliveira JV. Continuous lipase-catalyzed production of fatty acid ethyl esters from soybean oil in compressed fluids. *Bioresource Technology*. 2009;100(23):5818-26.
13. Caldas BS, Nunes CS, Souza PR, Rosa FA, Visentainer JV, Júnior OdOS, et al. Supercritical ethanolysis for biodiesel production from edible oil waste using ionic liquid [Im][HSO<sub>4</sub>] as catalyst. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2016;181:289-97.
14. Bournay L, Casanave D, Delfort B, Hillion G, Chodorge JA. New heterogeneous process for biodiesel production: A way to improve the quality and the value of the crude glycerin produced by biodiesel plants. *Catalysis Today*. 2005;106(1):190-2.
15. Rastogi RP, Pandey A, Larroche C, Madamwar D. Algal Green Energy – R&D and technological perspectives for biodiesel production. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2018;82:2946-69.
16. Chen R, Qin Z, Han J, Wang M, Taheripour F, Tyner W, et al. Life cycle energy and greenhouse gas emission effects of biodiesel in the United States with induced land use change impacts. *Bioresource Technology*. 2018;251:249-58.
17. Tamai H, Nobuaki U, Yasuda H. Preparation of Pd supported mesoporous activated carbons and their catalytic activity. *Materials Chemistry and Physics*. 2009;114(1):10-3.
18. Rodríguez JC, Santamaría J, Monzón A. Hydrogenation of 1,3-butadiene on Pd/SiO<sub>2</sub> in the presence of H<sub>2</sub>S: Deactivation and reactivation of the catalyst. *Applied Catalysis A: General*. 1997;165(1-2):147-57.
19. Dalena F, Senatore A, Marino A, Gordano A, Basile M, Basile A. Chapter 1 - Methanol Production and Applications: An Overview. In: Basile A, Dalena F, editors. *Methanol*: Elsevier; 2018. p. 3-28.
20. สมาคมการค้าผู้ผลิตเอทานอลไทย. กระบวนการผลิตเอทานอล [cited Sep 20, 2017], <http://www.thai-ethanol.com/th/2013-04-06-13-53-49/production-process-ethanol>.

21. Ethanol fermentation [cited Sep 20, 2017]. Available from. [http://www.tpa.or.th/writer/read\\_this\\_book\\_topic.php?pageid=6&bookID=1619&read=true&count=true](http://www.tpa.or.th/writer/read_this_book_topic.php?pageid=6&bookID=1619&read=true&count=true).
22. สัตถวิชัยพิชญ์ ศ. เทคโนโลยีการกลั่นน้ำมันปาล์ม. ศูนย์เทคโนโลยีโลหะและวัสดุแห่งชาติ (MTECH). 2558.
23. Meher LC, Vidya Sagar D, Naik SN. Technical aspects of biodiesel production by transesterification—a review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2006 ;10(3): 248-68.
24. Kiss A., Ignat M. Enhanced methanol recovery and glycerol separation in biodiesel production – DWC makes it happen. *Applied Energy*. 2012(99):146–53.
25. สยามไบโอเอ็นเนอจี. คุณสมบัติของไบโอดีเซล. <http://www.siambioenergy.com/bio65/index.php/2012-10-14-08-58-20/-10-14-08-58-40/92--10-13-15-19-47>.
26. LittleOil T. คุณสมบัติของ ไบโอดีเซล. [http://www.barascientific.com/article/Biodiesel2/biodiesel\\_3.php](http://www.barascientific.com/article/Biodiesel2/biodiesel_3.php).
27. An Overview of ASTM D6751: Biodiesel Standards and Testing Methods [internet]. [cited Sep 19, 2017], Available from : <http://www.collectivebiodiesel.org/presentations/2007presentations/pdf/rachelburton-BiodieselFuelQuality.pdf>.
28. Barabás I, Todoru I-A. Biodiesel Quality, Standards and Properties. Technical University of Cluj-Napoca Romania.
29. Ravasio N, Zaccheria F, Gargano M, Recchia S, Fusi A, Poli N, et al. Environmental friendly lubricants through selective hydrogenation of rapeseed oil over supported copper catalysts. *Applied Catalysis A: General*. 2002;233(1):1-6.
30. Numwong N, Luengnaruemitchai A, Chollacoop N, Yoshimura Y. Partial hydrogenation of polyunsaturated fatty acid methyl esters over Pd/activated carbon: Effect of type of reactor. *Chemical Engineering Journal*. 2012;210:173-81.
31. Pecchia P, Galasso I, Mapelli S, Bondioli P, Zaccheria F, Ravasio N. Stabilisation of camelina oil methyl esters through selective hydrogenation. *Industrial Crops and Products*. 2013;51:306-9.
32. Thunyaratchatanon C, Luengnaruemitchai A, Chollacoop N, Yoshimura Y. Catalytic upgrading of soybean oil methyl esters by partial hydrogenation using Pd catalysts. *Fuel*. 2016;163:8-16.



315137722

CU Thesisis 587214923 thesis / recv: 05072562 13:07:21 / seq: 6

33. Wadumesthrige K, Salley SO, Ng KYS. Effects of partial hydrogenation, epoxidation, and hydroxylation on the fuel properties of fatty acid methyl esters. *Fuel Processing Technology*. 2009;90(10):1292-9.
34. Souza BS, Pinho DMM, Leopoldino EC, Suarez PAZ, Nome F. Selective partial biodiesel hydrogenation using highly active supported palladium nanoparticles in imidazolium-based ionic liquid. *Applied Catalysis A: General*. 2012;433-434:109-14.
35. Horáček J, Tišler Z, Rubáš V, Kubička D. HDO catalysts for triglycerides conversion into pyrolysis and isomerization feedstock. *Fuel*. 2014;121:57-64.
36. Xu Y, Du X-h, Li J, Wang P, Zhu J, Ge F-j, et al. A comparison of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and SiO<sub>2</sub> supported Ni-based catalysts in their performance for the dry reforming of methane. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*. 2019;47(2):199-208.
37. Mao X, Si Y, Chen Y, Yang L, Zhao F, Ding B, et al. Silica nanofibrous membranes with robust flexibility and thermal stability for high-efficiency fine particulate filtration2012. 12216-23 p.
38. Thommes M, Kaneko K, V. Neimark A, Olivier J, Rodriguez-Reinoso F, Rouquerol J, et al. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report)2015.
39. Anovitz LM, Cole DR. Characterization and Analysis of Porosity and Pore Structures. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*. 2015;80(1):61-164.
40. Ren Y, Yang B, Wei H, Ding J. Electrospun SiO<sub>2</sub>/C composite fibers as durable anode materials for lithium ion batteries. *Solid State Ionics*. 2016;292:27-31.
41. Aghamiri AR, Alavi SM, Bazyari A, Azizzadeh Fard A. Effects of simultaneous calcination and reduction on performance of promoted Ni/SiO<sub>2</sub> catalyst in steam reforming of propane. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2019;44(18):9307-15.
42. El-Qanni A, Nassar NN, Vitale G. Experimental and computational modeling studies on silica-embedded NiO/MgO nanoparticles for adsorptive removal of organic pollutants from wastewater. *RSC Advances*. 2017;7(23):14021-38.
43. Wang H, Zhang J-f, Bai Y-x, Wang W-f, Tan Y-s, Han Y-z. NiO@SiO<sub>2</sub> core-shell catalyst for low-temperature methanation of syngas in slurry reactor. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*. 2016;44(5):548-56.

44. Le TA, Kang JK, Park ED. Active Ni/SiO<sub>2</sub> catalysts with high Ni content for benzene hydrogenation and CO methanation. *Applied Catalysis A: General*. 2019;581:67-73.
45. Ma L, Yan L, Lu A-H, Ding Y. Effects of Ni particle size on amination of monoethanolamine over Ni-Re/SiO<sub>2</sub> catalysts. *Chinese Journal of Catalysis*. 2019;40(4):567-79.
46. Gao J, Jia C, Zhang M, Gu F, Xu G, Su F. Effect of nickel nanoparticle size in Ni/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> on CO methanation reaction for the production of synthetic natural gas. *Catalysis Science & Technology*. 2013;3(8):2009-15.
47. Chen X, Jiang J, Tian S, Li K. Biogas dry reforming for syngas production: catalytic performance of nickel supported on waste-derived SiO<sub>2</sub>. *Catalysis Science & Technology*. 2015;5(2):860-8.
48. Alsobaai AM, Shaibani AMA, Moustafa T, Derhem A. Effect of hydrogenation temperature on the palm mid-fraction fatty acids composition and conversion. *Journal of King Saud University - Engineering Sciences*. 2012;24(1):45-51.
49. Mowla O, Kennedy E, Stockenhuber M. Mass transfer and kinetic study on BEA zeolite-catalysed oil hydroesterification. *Renewable Energy*. 2019;135:417-25.
50. Bernas A, Kumar N, Mäki-Arvela P, Kul'kova NV, Holmbom B, Salmi T, et al. Isomerization of linoleic acid over supported metal catalysts. *Applied Catalysis A: General*. 2003;245(2):257-75.
51. Luengnaruemitchai A, Pojanavaraphan C, Kumyam A, Thunyaratchatanon C, Gulari E. Hydrogen production from the oxidative steam reforming of methanol over AuCu nanoparticles supported on Ce<sub>1-x</sub>Zr<sub>x</sub>O<sub>2</sub> in a fixed-bed reactor. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2019;44(3):1686-700.
52. Bloom R, Hondow N, Dupont V, Twigg MV, Milne SJ. Fibrous aluminosilicate catalyst support for hydrogen production by chemical looping steam reforming. *Energy Reports*. 2018;4:733-43.
53. Wang F, Zhang L, Deng J, Zhang J, Han B, Wang Y, et al. Embedded Ni catalysts in Ni-O-Ce solid solution for stable hydrogen production from ethanol steam reforming reaction. *Fuel Processing Technology*. 2019;193:94-101.

54. Blackmond D, Ko El. Structural sensitivity of CO adsorption and H<sub>2</sub>/CO coadsorption on Ni/SiO<sub>2</sub> catalysts1985. 210–21 p.
55. Chen y, wu Y, Zhang P, Hua D, Yang M-D, Li C, et al. Direct liquefaction of Dunaliella tertiolecta for bio-oil in sub/supercritical ethanol-water2012. 190-8 p.



315137722

CU IThesis 587214923 thesis / recv: 05072562 13:07:21 / seq: 6

## ภาคผนวก



315137722

CU Theses 587214923 thesis / recv: 05072562 13:07:21 / seq: 6

## ภาคผนวก ก

## การคำนวณการเตรียมตัวรองรับซิลิกาไฟเบอร์

เตรียมตัวรองรับซิลิกาไฟเบอร์ (silica fiber, SF) ในอัตราส่วนโดยโมลของ [9]

$$\text{TEOS} : \text{H}_2\text{O} : \text{EtOH} : \text{HCl} = 1 : 2 : 2 : 0.01$$

ทำการเปลี่ยนอัตราส่วนโดยโมลเป็นอัตราส่วนโดยน้ำหนัก (กรัม) โดยนำมวลโมเลกุลของสารมาคูณ

TEOS	=	208.33 กรัม/โมล × 1	=	208.33 กรัม
H <sub>2</sub> O	=	18 กรัม/โมล × 2	=	36 กรัม
EtOH	=	46.07 กรัม/โมล × 2	=	92.14 กรัม
HCl	=	36.46 กรัม/โมล × 0.01	=	0.3646 กรัม

เพื่อให้ง่ายต่อการเตรียมสารละลายให้นำความหนาแน่นมาหาร จะปริมาตรของสารต่างๆดังนี้

TEOS	=	208.33 กรัม ÷ 1.03 กรัม/มล.	=	202 มล.
H <sub>2</sub> O	=	36 กรัม ÷ 1 กรัม/มล.	=	36 มล.
EtOH	=	92.14 กรัม ÷ 0.79 กรัม/มล.	=	117 มล.
HCl	=	0.3646 กรัม ÷ 1.2 กรัม/มล.	=	0.30 มล.

จะเห็นว่าจะเห็นว่าปริมาตรที่ต้องเตรียมนั้นมีปริมาณมากเกินไปจำเป็นต้องลดทอนส่วนผสมเพื่อให้มีปริมาตรที่เหมาะสมในการเตรียม โดยนำ 12 มาหารปริมาตรทั้งหมดเพื่อหาปริมาตรของสารแต่ละชนิดที่ต้องเตรียม

จะได้	TEOS =	202 มล. ÷ 12	=	17 มล.
	H <sub>2</sub> O =	36 มล. ÷ 12	=	3 มล.
	EtOH =	117 มล. ÷ 12	=	9.8 มล.
	HCl =	0.30 มล. ÷ 12	=	0.025 มล.



## ภาคผนวก ข

### การคำนวณปริมาณสารเคมีเพื่อใช้ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา

การคำนวณการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/SB และ Ni/SF โดยมีปริมาณของ Ni เท่ากับ 10% โดยน้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยา ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา 10%Ni/SB โดยใช้ SB เท่ากับ 6 กรัม สามารถทำได้โดย

**ตัวอย่างการคำนวณ** เตรียมโดยใช้ตัวรองรับ SB 6 กรัม

$$10\% = \frac{x}{x+6} \times 100 ; \text{โดยที่ } X = \text{จำนวนกรัม Ni}$$

$$0.1(X+6) = X$$

$$0.1X+0.6 = X$$

$$0.9X = 0.6$$

$$X = 0.67 \text{ กรัม.Ni}$$

Ni เตรียมจาก  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  มีมวลโมเลกุลเท่ากับ 290.79 g/mol และ Ni มีมวลโมเลกุลเท่ากับ 58.69 g/mol หมายความว่า

Ni 58.69 กรัม มาจาก  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  เท่ากับ 290.79 g

ดังนั้น Ni 0.67 กรัม ต้องชั่ง  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  เท่ากับ

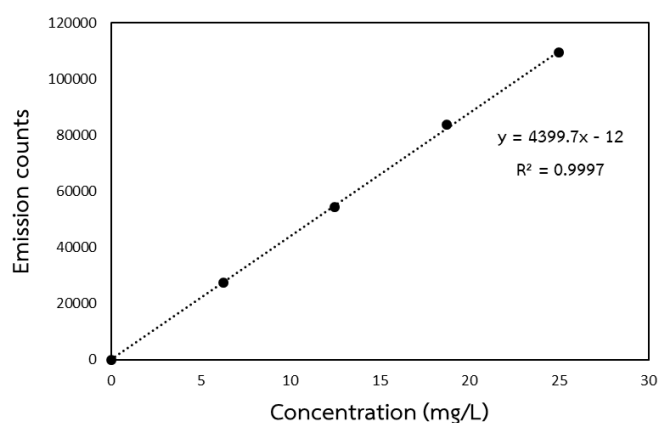
$$(0.67 \times 290.79)/58.69 = 3.3196 \text{ กรัม. } \text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$$

ดังนั้นในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา 10%Ni โดยใช้ SB = 6 กรัม จะต้องชั่ง  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  = 3.3196 กรัม มาละลายในน้ำปราศจากไอออนในปริมาตรที่ตัวรองรับชุ่มพอดี โดยตัวรองรับ SB 6 g ต้องใช้น้ำ 5 มล. และตัวรองรับ SF 2 กรัม ต้องใช้น้ำ 5 มล. ซึ่งปริมาตรที่ทำให้ตัวรองรับชุ่มพอดี

## ภาคผนวก ค

## การหาปริมาณ Ni ที่อยู่บนตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิค ICP-OES

## ตัวอย่างการคำนวณ

รูปที่ ค1 กราฟมาตรฐานของสารละลาย Ni/2%HNO<sub>3</sub>

$$\%Ni = \frac{mg_i}{mg_0} \times 100$$

โดยที่  $mg_i$  คือ น้ำหนักของ Ni ในสารละลาย 2%HNO<sub>3</sub> ที่ได้จากกราฟมาตรฐาน

( $mg_{Ni/L-2\%HNO_3}$ )

$mg_0$  คือ น้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยา ในสารละลาย 2%HNO<sub>3</sub> ( $mg_{Ni/L-2\%HNO_3}$ )

ตาราง ค.1 ข้อมูลน้ำหนักตัวเร่งปฏิกิริยาก่อนย่อยต่อค่าความเข้มแสงที่เปลี่ยนแปลงไป

Catalyst	$mg_0$	Intensity (y-axis)	$mg_i$ (X-axis)	% Ni
<b>10%Ni/SB</b>	<b>22.2</b>	<b>9940</b>	<b>2.3</b>	<b>10.2</b>
20%Ni/SB	21	19380	4.4	21.0
30%Ni/SB	30.3	40380	9.2	30.3
10%Ni/SF	20.7	8980	2.0	9.9
20%Ni/SF	21.9	18080	4.1	18.8
30%Ni/SF	22.1	28760	6.5	29.6

## ตัวอย่างการคำนวณ 10%Ni/SB

จากกราฟมาตรฐานของสารละลายพบความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มแสงและความเข้มข้นเท่ากับ

$$Y = 4399.7X - 12 \text{ โดยที่ค่าที่อ่านได้จากเครื่อง มีความเข้มแสงเท่ากับ 9940}$$

ดังนั้นแทนแทน  $Y = 9940$  ในสมการ

$$Y = 4399.7X - 12$$

แก้สมการได้  $X = (9940 + 12)/4399.7 = 2.3 \text{ มก./ลิตร}$

$$\text{ดังนั้น} \quad \%Ni = \frac{mg_i}{mg_o} \times 100 = \frac{2.3}{22.2} \times 100 = 10.2 \%$$



315137722

## ภาคผนวก ง

## ความสามารถในการรีดักชันของตัวเร่งปฏิกิริยา

หาความสามารถในการรีดักชันของตัวเร่งปฏิกิริยา ได้จากสมการ

$$\text{Reducibility}(\%) = \frac{\text{Actual H}_2 \text{ consumption}}{\text{Stoichiometric H}_2 \text{ consumption}} \times 100$$

ตาราง ค.2 ข้อมูลสำหรับความสามารถในการรีดักชันของตัวเร่ง

catalyst	g.cat (sample)	%Ni (ICP)	Area ( $\mu\text{mol.H}_2/\text{g.cat}$ )	Stoi H <sub>2</sub> $\mu\text{mol}$	Actul H <sub>2</sub> $\mu\text{mol}$	%reducibility
10Ni/SB	0.1117	10.2	1100	194.2314	122.87	63.3
20Ni/SB	0.1026	21.0	1390	367.1788	142.614	38.8
30Ni/SB	0.1018	30.3	1926	525.6758	196.0668	37.3
40Ni/SB	0.1196	39.4	2073	802.9034	247.9308	30.9
50Ni/SB	0.1146	43.1	1658	841.5846	190.0068	22.6
10Ni/SF	0.0514	9.9	1290	86.62466	66.306	76.5
20Ni/SF	0.0573	18.8	2339	183.4649	134.0247	73.1
30Ni/SF	0.0521	29.6	3745	262.7914	195.1145	74.2
40Ni/SF	0.0561	41.4	5002	395.7301	280.6122	70.9
50Ni/SF	0.0605	47.4	5387	488.6182	325.9135	66.7

ตัวอย่างการคำนวณ ; มวลโมเลกุลของ Ni = 58.69 g/mol และ  $\text{NiO} + \text{H}_2 \rightarrow \text{Ni} + \text{H}_2\text{O}$

- ตัวเร่งปฏิกิริยา 10.2%Ni/SB จำนวน 0.1117 g มีปริมาณการดูดซับแก๊สไฮโดรเจน (Theory H<sub>2</sub>) เท่ากับ

$$\text{NiO} = \frac{10.2}{100} \times 0.1117 \text{ g. Ni} \times \frac{1 \text{ mol.Ni}}{58.59 \text{ g.Ni}} \times \frac{1 \text{ mol.H}_2}{1 \text{ mol.Ni}} = 194.2 \mu\text{mol.H}_2$$

- ตัวเร่งปฏิกิริยา 10.2%Ni/SB จำนวน 0.1117 g เมื่อผ่านการวิเคราะห์แล้วให้ปริมาณการดูดซับแก๊สไฮโดรเจน (Stoichiometric H<sub>2</sub>) เท่ากับ

$$(1110 \mu\text{mol.H}_2/\text{g.cat})(0.1117\text{g}) = 123.9 \mu\text{mol.H}_2$$

$$\% \text{reducibility} = (123.9 \mu\text{mol.H}_2)(100) / (194.2 \mu\text{mol.H}_2) = 63.8\%$$



315137722

CU Thesisis 587214923 thesis / rev: 05072562 13:07:21 / seq: 6

## ภาคผนวก จ.

## การคำนวณองค์ประกอบของ FAME

## 1. การสร้างกราฟมาตรฐาน

## ตารางที่ ค.3 ข้อมูลที่ได้จากการทำกราฟมาตรฐานของ FAME

FAME* (g)	composition	retention time (min)	Area	%wt	Mw	mol	%mol
0.0511	C16:0	24.3	2418	45.0	256.43	$8.97 \times 10^{-5}$	47.4
	C18:0	30.7	236	4.4	284.484	$0.79 \times 10^{-5}$	4.2
	C18:1	32.4	2200	41.0	282.468	$7.41 \times 10^{-5}$	39.1
	C18:2	34.3	487	9.1	280.45	$1.65 \times 10^{-5}$	8.7
	<b>SUM</b>			<b>5370</b>		<b>SUM</b>	<b><math>18.82 \times 10^{-5}</math></b>
0.1129	C16:0	24.3	5338	45.0	256.43	$19.8 \times 10^{-5}$	
	C18:0	30.7	520	4.4	284.484	$1.74 \times 10^{-5}$	
	C18:1	32.4	4858	41.0	282.468	$16.4 \times 10^{-5}$	
	C18:2	34.3	1075	9.1	280.45	$3.65 \times 10^{-5}$	
	<b>SUM</b>			<b>11853</b>		<b>SUM</b>	<b><math>41.81 \times 10^{-5}</math></b>
0.1512	C16:0	24.3	7150	45.1	256.43	$26.6 \times 10^{-5}$	
	C18:0	30.7	696	4.4	284.484	$2.33 \times 10^{-5}$	
	C18:1	32.4	6502	41.0	282.468	$21.9 \times 10^{-5}$	
	C18:2	34.3	1437	9.1	280.45	$4.88 \times 10^{-5}$	
	<b>SUM</b>			<b>15871</b>		<b>SUM</b>	<b><math>56.0 \times 10^{-5}</math></b>

\*FAME ถูกละลายในไดคลอโรมีเทน 2 มล

ตัวอย่างการคำนวณ : FAME และ H-FAME ประกอบด้วยองค์ประกอบดังนี้ C16:0 C18:0 C18:1 และ C18:2 โดยที่แต่ละตัวมีพื้นที่ใต้กราฟเท่ากับ

$$\text{C16:0 มีพื้นที่ใต้กราฟ} = 2418$$

$$\text{C18:0 มีพื้นที่ใต้กราฟ} = 236$$

$$\text{C18:1 มีพื้นที่ใต้กราฟ} = 2200$$

$$\text{C18:2 มีพื้นที่ใต้กราฟ} = 487$$

หา composition (%wt) ของ FAME โดยนำพื้นที่ใต้กราฟของแต่ละตัวหารด้วยพื้นที่ใต้กราฟรวมแล้ว

$$\text{C16:0} = 2418 \times 100 / 5370 = 45.0$$

$$\text{C18:0} = 236 \times 100 / 5370 = 4.4$$

$$\text{C18:1} = 2200 \times 100 / 5370 = 41.0$$

$$\text{C18:2} = 487 \times 100 / 5370 = 9.1$$

หาจำนวนโมลของแต่ละตัวโดยใช้น้ำหนักขององค์ประกอบ FAME แต่ละตัวหารด้วยมวลโมเลกุลขององค์ประกอบแต่ละตัว จะได้จำนวนโมลออกมา

เริ่มต้น FAME = 0.0511 g มีองค์ประกอบดังนี้

$$\text{C16:0} = (0.0511\text{g})(0.45)/(256.43 \text{ g/mol}) = 89.7 \mu\text{mol}$$

$$\text{C18:0} = (0.0511\text{g})(0.044)/(284.484 \text{ g/mol}) = 7.9 \mu\text{mol}$$

$$\text{C18:1} = (0.0511\text{g})(0.41)/(282.468 \text{ g/mol}) = 74.1 \mu\text{mol}$$

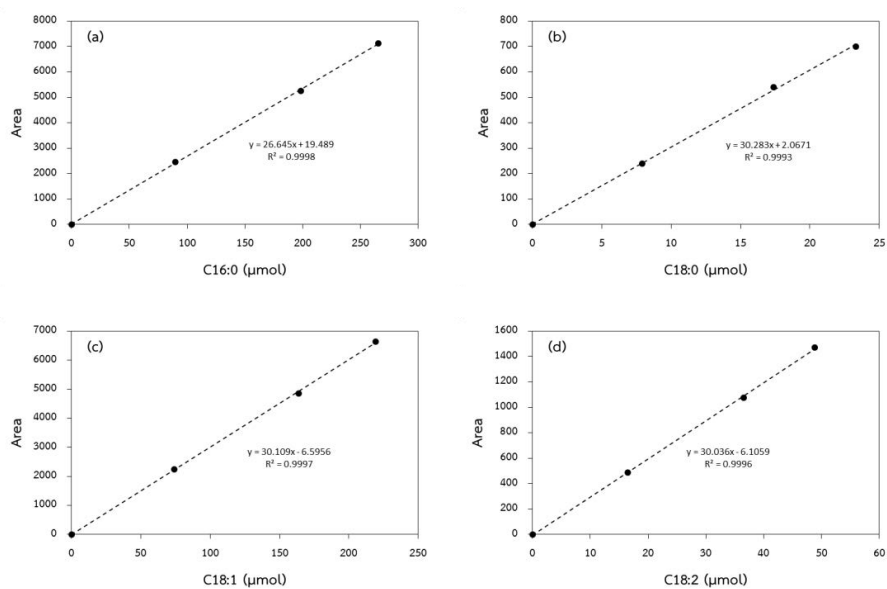
$$\text{C18:2} = (0.0511\text{g})(0.091)/(280.45 \text{ g/mol}) = 16.5 \mu\text{mol}$$

$$\text{FAME} = 188.2 \mu\text{mol}$$



315137722

สร้างกราฟมาตรฐานโดยใช้ความสัมพันธ์ระหว่างจำนวนโมลของ C16:0 C18:0 C18:1 และ C18:2 และพื้นที่ใต้กราฟ



รูป ค.2 กราฟมาตรฐานของ (a) C16:0 (b) C18:0 (c) C18:1 และ (d) C18:2

2. ร้อยละองค์ประกอบโดยโมลของ C18 โดยที่โมลรวมเท่ากับ 188.2  $\mu\text{mol}$

จาก องค์ประกอบ =  $\frac{n_i}{\sum n} \times 100$  โดยที่  $n_i$  คือ โมลขององค์ประกอบที่ต้องการจะรู้  
 $\sum n$  คือ โมลรวมขององค์ประกอบทั้งหมด

ดังนั้น

$$\text{C18:0} = (7.9 \mu\text{mol})(100)/188.2 \mu\text{mol} = 4.2\%$$

$$\text{C18:1} = (74.1 \mu\text{mol})(100)/188.2 \mu\text{mol} = 39.1\%$$

$$\text{C18:2} = (16.5 \mu\text{mol})(100)/188.2 \mu\text{mol} = 8.7\%$$

### 3. หาค่าการเปลี่ยนแปลง C18:2

เมื่อรู้ปริมาณโมลของ C18:2 ที่เหลืออยู่ในผลิตภัณฑ์จากกราฟมาตรฐานแล้วจึงสามารถคำนวณหาร้อยละการเปลี่ยนแปลง C18:2

$$X_{C18:2} = \left(1 - \frac{n_{C18:2}^1}{n_{C18:2}^0}\right) \times 100$$

โดยที่  $n^0$  คือ โมลของ C18:2 ของ FAME เริ่มต้น

$n^1$  คือ โมลของ C18:2 หลังจากปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันบางส่วน



315137722



## ภาคผนวก ฉ.

## ข้อมูลการทดลอง

ตาราง ง1 ผลของชนิดตัวรองรับ ปริมาณนิกเกิล อุณหภูมิ ความดันแก๊สไฮโดรเจนในปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันบางส่วนต่อ องค์ประกอบ C18 และค่าการเปลี่ยนแปลง C18:2 ที่ได้จากปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันบางส่วนของ FAME

catalyst	Temp. (°C)	Pressure (bar)	C18 composition (%)					C18:2 conersion (%)
			C18:3	C18:2	<i>cis</i> -C18:1	<i>trans</i> -C18:1	C18:0	
FAME	-	-	0.4	9.0	42.5	0	4.6	-
FAME	-	-	0.5	9.0	40.8	0	4.4	-
FAME	-	-	0.5	9.2	42.7	0.0	4.5	-
10%Ni/SB	200	1	0	8.1	40.6	1.1	6.2	10.1
20%Ni/SB	200	1	0	7.4	39.5	1.8	7.3	18.1
30%Ni/SB	200	1	0	6.6	37.8	3.0	9.4	26.2
40%Ni/SB	200	1	0	7.4	39.5	1.3	7.7	17.2
50%Ni/SB	200	1	0	7.7	39.5	1.4	7.4	14.3
10%Ni/SF	200	1	0	8.2	42.0	1.3	5.5	12.3
20%Ni/SF	200	1	0	7.2	41.2	1.8	6.7	23.0
30%Ni/SF	200	1	0	2.7	42.9	2.9	9.0	71.3
40%Ni/SF	200	1	0	2.5	41.4	4.6	8.1	73.7
50%Ni/SF	200	1	0	2.4	41.3	4.6	7.9	73.8
10%Ni/SB	200	1	0	8.2	40.6	1.1	5.9	11.0
20%Ni/SB	200	1	0	7.3	39.4	1.8	7.4	21.2
30%Ni/SB	200	1	0	6.8	37.6	3.1	10.0	26.1
40%Ni/SB	200	1	0	7.5	39.5	1.1	7.6	18.8
50%Ni/SB	200	1	0	7.9	39.5	1.4	7.3	14.0
10%Ni/SF	200	1	0	8.2	42.0	1.4	5.5	11.6
20%Ni/SF	200	1	0	7.2	41.3	1.7	6.7	22.1
30%Ni/SF	200	1	0	2.2	42.7	2.9	10.4	76.6
40%Ni/SF	200	1	0	2.2	40.8	4.6	8.6	76.6
50%Ni/SF	200	1	0	2.1	40.5	4.7	8.4	76.9

ตาราง ง1 (ต่อ)

catalyst	Temp. (°C)	Pressure (bar)	C18 composition (%)					C18:2 conersion (%)
			C18:3	C18:2	<i>cis</i> -C18:1	<i>trans</i> -C18:1	C18:0	
30%Ni/SB	100	1	0	8.2	38.9	1.1	6.1	9.2
30%Ni/SB	150	1	0	7.7	38.0	1.7	6.9	15.1
30%Ni/SB	200	1	0	6.7	36.4	2.8	8.4	26.3
30%Ni/SB	250	1	0	6.7	37.8	1.3	8.5	26.7
30%Ni/SF	100	1	0	7.9	40.2	1.1	5.2	13.0
30%Ni/SF	150	1	0	6.9	39.4	1.8	6.4	23.8
30%Ni/SF	200	1	0	3.1	41.3	2.9	7.2	66.0
30%Ni/SF	250	1	0	2.7	40.3	4.3	7.2	70.8
30%Ni/SB	100	1	0	8.2	38.9	1.1	6.1	10.2
30%Ni/SB	150	1	0	7.1	38.1	1.6	6.9	22.1
30%Ni/SB	200	1	0	6.6	36.2	3.0	9.6	27.4
30%Ni/SB	250	1	0	6.2	37.7	1.4	9.0	31.3
30%Ni/SF	100	1	0	7.8	40.1	1.2	5.3	14.1
30%Ni/SF	150	1	0	6.8	39.7	1.9	6.5	25.1
30%Ni/SF	200	1	0	2.1	41.1	2.8	9.9	77.0
30%Ni/SF	250	1	0	2.0	40.4	4.0	7.4	77.8
30%Ni/SB	200	1	0	6.7	36.4	2.8	8.4	26.3
30%Ni/SB	200	2	0	2.0	32.0	2.7	17.7	77.5
30%Ni/SB	200	4	0	1.9	29.4	2.8	20.4	78.7
30%Ni/SF	200	1	0	3.1	41.3	2.9	7.2	66.0
30%Ni/SF	200	2	0	1.9	31.4	3.8	17.4	79.0
30%Ni/SF	200	4	0	1.1	30.5	4.7	18.2	88.2
30%Ni/SB	200	1	0	5.6	36.2	3.0	9.6	38.4
30%Ni/SB	200	2	0	2.1	31.9	2.8	17.7	76.5
30%Ni/SB	200	4	0	1.0	30.6	2.2	19.8	88.6
30%Ni/SF	200	1	0	2.1	41.1	2.8	9.9	77.0
30%Ni/SF	200	2	0	2.5	31.3	3.4	18.4	72.8
30%Ni/SF	200	4	0	1.7	29.4	4.1	18.3	81.3

ตาราง ง1 (ต่อ)

catalyst	FAME flow rate (mL/min)	C18 composition (%)					C18:2 conversion (%)
		C18:3	C18:2	<i>cis</i> -C18:1	<i>trans</i> -C18:1	C18:0	
30%Ni/SB	0.7	0	7.9	37.7	2.4	6.5	11.9
30%Ni/SB	0.5	0	6.1	36.3	2.9	9.0	31.7
30%Ni/SB	0.3	0	5.2	35.8	3.4	10.2	42.6
30%Ni/SF	0.7	0	5.5	40.7	1.6	6.7	38.5
30%Ni/SF	0.5	0	2.6	41.3	2.8	7.9	71.2
30%Ni/SF	0.3	0	2.3	35.1	5.5	11.5	74.2
30%Ni/SB	0.7	0	7.7	36.9	3.2	6.3	15.2
30%Ni/SB	0.5	0	6.1	36.7	2.2	9.1	32.8
30%Ni/SB	0.3	0	5.8	35.1	2.4	10.2	36.1
30%Ni/SF	0.7	0	7.1	40.8	1.5	5.2	21.9
30%Ni/SF	0.5	0	2.9	41.0	2.2	7.3	67.9
30%Ni/SF	0.3	0	2.5	35.3	5.4	11.0	72.5

reaction temperature = 200 °C, reaction time = 4 h



315137722

## ประวัติผู้เขียน

ชื่อ-สกุล	ศุภณัฐ พุ่มประดิษฐ์
วัน เดือน ปี เกิด	10 ตุลาคม 2535
สถานที่เกิด	นครสวรรค์
วุฒิการศึกษา	ภาควิชาวิทยาการและวิศวกรรมวัสดุ เอกปีโทเรเคมีและวัสดุพอลิเมอร์ คณะ วิศวกรรมศาสตร์และเทคโนโลยีอุตสาหกรรม มหาวิทยาลัยศิลปากร
ที่อยู่ปัจจุบัน	300/64 กุลพันธ์วิลล์ ตำบลรอบเวียง อำเภอเมือง จังหวัดเชียงราย 57000



315137722

CD IThesis 587214923 thesis / rev: 05072562 13:07:21 / seq: 6



315137722

CU IThesis 587214923 thesis / recv: 05072562 13:07:21 / seq: 6