ไฮโดรทรีตติงของน้ำมันปรุงอาหารใช้แล้วเป็นเชื้อเพลิงชีวภาพบนตัวเร่งปฏิกิริยา Ni-Mo แบบไม่มีตัวรองรับและมีตัวรองรับ

นายเดชพล แปรงกลาง

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
CHULALONGKORN UNIVERSITY

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต
สาขาวิชาเทคโนโลยีเชื้อเพลิง ภาควิชาเคมีเทคนิค
คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
ปีการศึกษา 2564
ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

HYDROTREATING OF WASTE USED COOKING OIL TO BIOFUEL OVER UNSUPPORTED AND SUPPORTED Ni-Mo CATALYSTS

Mr. Dechpol Prangklang

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
CHULALONGKORN UNIVERSITY

A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements
for the Degree of Master of Science in Fuel Technology
Department of Chemical Technology
FACULTY OF SCIENCE
Chulalongkorn University
Academic Year 2021
Copyright of Chulalongkorn University

หัวข้อวิทยานิพนธ์	ไฮโดรทรีตติงของน้ำมันปรุงอาหารใช้แล้วเป็นเชื้อเพลิงชีวภาพบนตัวเร่งปฏิกิริยา Ni-Mo แบบไม่มีตัวรองรับและมีตัวรองรับ
โดย	นายเดชพล แปรงกลาง
สาขาวิชา	เทคโนโลยีเชื้อเพลิง
อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก	ศาสตราจารย์ ดร.ชวลิต งามจรัสศรีวิชัย
อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม	ศาสตราจารย์ ดร.ภัทรพรรณ ประศาสน์สารกิจ

คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย อนุมัติให้นับวิทยานิพนธ์ฉบับนี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต

.... คณบดีคณะวิทยาศาสตร์

(ศาสตราจารย์ ดร.พลกฤษณ์ แสงวณิช)

คณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์

.... ประธานกรรมการ

(รองศาสตราจารย์ ดร.ประเสริฐ เรียบร้อยเจริญ)

.... อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก

(ศาสตราจารย์ ดร.ชวลิต งามจรัสศรีวิชัย)

.... อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม

(ศาสตราจารย์ ดร.ภัทรพรรณ ประศาสน์สารกิจ)

.... กรรมการ

(รองศาสตราจารย์ ดร.ประพันธ์ คูชลธารา)

.... กรรมการภายนอกมหาวิทยาลัย

(ดร.บุญญาวัณย์ อยู่สุข)

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
Chulalongkorn University

เดชพล แปรงกลาง : ไฮโดรทรีตติงของน้ำมันปรุงอาหารใช้แล้วเป็นเชื้อเพลิงชีวภาพบนตัวเร่งปฏิกิริยา Ni-Mo แบบไม่มีตัวรองรับและมีตัวรองรับ . (HYDROTREATING OF WASTE USED COOKING OIL TO BIOFUEL OVER UNSUPPORTED AND SUPPORTED Ni-Mo CATALYSTS) อ.ที่ปรึกษาหลัก : ศ. ดร.ชวลิต งามจรัสศรีวิชัย, อ.ที่ปรึกษาร่วม : ศ. ดร.ภัทรพรรณ ประศาสน์สารกิจ

งานวิจันนี้มุ่งเน้นการศึกษาไฮโดรทรีตติง (hydrotreating) ของน้ำมันปรุงอาหารใช้แล้วบนตัวเร่งปฏิกิริยาซัลไฟด์ของนิกเกิลโมลิบดินัม ($NiMoS_2$) แบบไม่มีตัวรองรับและมีตัวรองรับ เตรียมโดยวิธีการสลายตัวด้วยความร้อน (hydrothermal) ตัวแปรของการศึกษานี้คือ ความเข้มข้นของสารตั้งต้น เวลาและอัตราส่วนอะตอม Ni/(Ni+Mo) ที่มีผลต่อผลได้และการเลือกเกิดอัลเคน จากผลการวิจัยพบว่า ผลิตภัณฑ์หลักที่ได้จากไฮโดรทรีตติงคือสารประกอบนอร์มัลอัลเคน n-C_{15}, n-C_{16}, n-C_{17} และn-C_{18} การเพิ่มความเข้มข้นของน้ำมันปรุงอาหารใช้แล้วมีผลทำให้ปฏิกิริยาเกิดไปทางดีคาร์บอกซิเลชันและดีคาร์บอนิลเลชันได้มากกว่าไฮโดรดีออกซีจีเนชัน ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีประสิทธิภาพสูงสุดให้ร้อยละผลได้ของ n-C_{15-18} คือ 0.2-$NiMoS_2/\gamma$-Al_2O_3 ที่เตรียมด้วยวิธีการสลายตัวด้วยความร้อนสำหรับไฮโดรดีออกซิจีเนชัน ภายใต้สภาวะที่เหมาะสม คือที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส ความดันไฮโดรเจนเริ่มต้น 40 บาร์ เวลาของปฏิกิริยา 3 ชั่วโมง ความเข้มข้นของสารตั้งต้นร้อยละ 5 โดยน้ำหนัก อัตราส่วนของตัวเร่งปฏิกิริยาต่อสารตั้งต้นคือ 0.15 (w/w) สำหรับไฮโดรทรีตติงของน้ำมันปาล์มใช้แล้วให้ร้อยละผลได้ของ n-C_{15-18} คือ ร้อยละ 55.1 โดยมวล (n-C_{15} = 6.7% n-C_{16} = 14.5% n-C_{17} = 11.8% และn-C_{18} = 22.1%) สำหรับไฮโดรทรีตติงน้ำมันถั่วเหลืองใช้แล้วให้ร้อยละผลได้ของ n-C_{15-18} คือ ร้อยละ 56.9 โดยมวล (n-C_{15} = 3.8% n-C_{16} = 6.7% n-C_{17} = 17.2% และn-C_{18} = 29.2%)

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
Chulalongkorn University

สาขาวิชา	เทคโนโลยีเชื้อเพลิง	ลายมือชื่อนิสิต	....
ปีการศึกษา	2564	ลายมือชื่อ อ.ที่ปรึกษาหลัก	....
		ลายมือชื่อ อ.ที่ปรึกษาร่วม	....

6270138423 : MAJOR FUEL TECHNOLOGY
KEYWORD: Bio-hydrogenated diesel, Hydrotreating, Hydrodeoxygenation, Waste cooking oil, n-alkane

Dechpol Prangklang : HYDROTREATING OF WASTE USED COOKING OIL TO BIOFUEL OVER UNSUPPORTED AND SUPPORTED Ni-Mo CATALYSTS. Advisor: Prof. Dr. Chawalit Ngamcharussrivichai Co-advisor: Prof. Dr. PATTARAPAN PRASASSARAKICH

This work focuses on the study of hydrotreating of waste used cooking oil on a nickel molybdenum sulfide ($NiMoS_2$) unsupported and supported catalyst prepared by hydrothermal method. The variables in this study are the reactant concentration, time and Ni/(Ni+Mo) atomic ratio affecting the alkane yield and selectivity. From the results, it was found that the main products obtained from the hydrotreating experiment were normal alkane compounds n-C_{15}, n-C_{16}, n-C_{17} and n-C_{18}. Increasing the waste oil concentration resulted in decarboxylation and decarbonylation rather than hydrodeoxygenation. The most efficient catalyst that gave the high percentage yield of n-C_{15-18} was 0.2-$NiMoS_2$/γ-Al_2O_3 catalyst prepared by hydrothermal for HDO at the appropriate conditions, temperature of 300°C, initial hydrogen pressure of 40 bar, reaction time of 3 hours and the substrate concentration of 5% by weight. The ratio of catalyst to reactant was 0.15 (w/w). For used palm oil hydrotreating yield of n-C15-18 was 55.1% (w/w) (n-C_{15} = 6.7% n-C_{16} = 14.5% n-C_{17} = 11.8% and n-C_{18} = 22.1%). For used soybean oil hydrotreating the percentage yield of n-C_{15-18} was 56.9% (w/w) (n-C_{15} = 3.8% n-C_{16} = 6.7% n-C_{17} = 17.2% and n-C_{18} = 29.2%).

Field of Study: Fuel Technology
Academic Year: 2021

Student's Signature ....
Advisor's Signature ....
Co-advisor's Signature ....

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
Chulalongkorn University

กิตติกรรมประกาศ

ขอกราบขอบพระคุณ ศาสตราจารย์ ดร.ภัทรพรรณ ประศาสน์สารกิจ และ ศาสตราจารย์ ดร.ชวลิต งามจรัสศรีวิชัย ที่ได้ให้คำปรึกษา แนะนำการทำวิจัย ตลอดจนให้ความเห็นเพื่อปรับปรุงแก้ไขการทำวิจัยให้มีความสมบูรณ์สำเร็จลุล่วงไปด้วยดียิ่ง รวมทั้งคณาจารย์ทุกท่านในภาควิชาเคมีเทคนิคที่ได้ให้คำแนะนำ

งานวิจัยเรื่อง ‘‘ไฮโดรทรีตติงของน้ำมันปรุงอาหารใช้แล้วเป็นเชื้อเพลิงชีวภาพบนตัวเร่งปฏิกิริยา Ni-Mo แบบไม่มีตัวรองรับและมีตัวรองรับ’’ สำเร็จลุล่วงได้ด้วยดีโดยได้รับการสนับสนุนอุปกรณ์และเงินทุนจากภาควิชาเคมีเทคนิค คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ศูนย์ความเป็นเลิศด้านเทคโนโลยีและวัสดุ (Center of Excellence on Petrochemical and Materials Technology: PETROMAT) และศูนย์เครื่องมือวัสดุแห่งชาติ (Nation Metal and Materials Technology Center: MTEC) นอกจากนี้ขอขอบพระคุณพี่ๆที่ศูนย์เทคโนโลยีและวัสดุศาสตร์แห่งชาติที่ได้ให้ความช่วยเหลือในการใช้เครื่องมือ รวมถึงคำแนะนำและข้อคิดดีๆที่เป็นประโยชน์ในการทำงานวิจัย

ขอขอบพระคุณ รองศาสตราจารย์ ดร.ประเสริฐ เรียบร้อยเจริญ ประธานกรรมการสอบวิทยานิพนธ์ รองศาสตราจารย์ ดร.ประพันธ์ คูชลธารา กรรมการสอบวิทยานิพนธ์ และ ดร.บุญญาวัณย์ อยู่สุข กรรมการภายนอกมหาวิทยาลัย ที่กรุณารับเชิญเป็นกรรมการสอบ ตลอดจนให้คำแนะนำ ข้อเสนอแนะและความคิดเห็นที่เป็นประโยชน์ต่อการทำวิทยานิพนธ์ให้สมบูรณ์

ขอขอบคุณบุคลากรในภาควิชาเคมีเทคนิคทุกท่านที่ได้อำนวยความสะดวกในการใช้ห้องปฏิบัติการ และให้การช่วยเหลือในการใช้เครื่องมือวิเคราะห์ต่างๆ พี่ๆเพื่อนๆ ในภาควิชาเคมีเทคนิคที่ได้ให้คำปรึกษา ให้ความช่วยเหลือและเป็นกำลังใจในการทำวิทยานิพนธ์ให้สำเร็จลุล่วงไปด้วยดี

สุดท้ายนี้ขอกราบขอบพระคุณบิดา มารดา และครอบครัว รวมถึงผู้มีพระคุณทุกท่านที่อยู่เบื้องหลัง ที่ให้กำลังใจให้คำปรึกษา คำแนะนำ และสนับสนุนด้านต่างๆ เสมอมาจนสำเร็จการศึกษา

เดชพล แปรงกลาง

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
Chulalongkorn University

สารบัญ

หน้า

บทคัดย่อภาษาไทย ..... ค

บทคัดย่อภาษาอังกฤษ ..... ง

กิตติกรรมประกาศ ..... จ

สารบัญ ..... ฉ

สารบัญตาราง ..... ซ

สารบัญรูป ..... ฌ

บทที่ 1 บทนำ 1

1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา 1

1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย 2

1.3 ขอบเขตของการวิจัย 2

1.4 ประโยชน์คาดว่าที่จะได้รับ 2

บทที่ 2 ทฤษฎีและวารสารปริทรรศน์ 3

2.1 น้ำมันดีเซล 3

2.2 ชีวมวล 5

2.4 น้ำมันพืช 8

2.5 ปาล์มน้ำมันและถั่วเหลือง 11

2.6 กระบวนการกลั่นน้ำมันพืช 12

2.7 กระบวนการบำบัดน้ำมันปรุงอาหารที่ใช้แล้ว 14

2.8 กระบวนการไฮโดรทรีตติง 15

2.9 ตัวเร่งปฏิกิริยาในกระบวนการไฮโดรทรีตติง 18

2.10 ตัวเร่งปฏิกิริยาโมลิบดินัมซัลไฟด์ 18

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
Chulalongkorn University

2.11 ตัวรองรับ 21
2.12 ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบไม่มีตัวรองรับ 23
2.13 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง 24
บทที่ 3 วิธีดำเนินงานวิจัย 29
3.1 สารเคมีที่ใช้ในงานวิจัย 29
3.2 อุปกรณ์และเครื่องมือวิเคราะห์ 30
3.3 ขั้นตอนดำเนินการทดลอง 31
บทที่ 4 ผลการทดลองและวิเคราะห์ผลการทดลอง 39
4.1 ผลของความเข้มข้นของสารตั้งต้นต่อไฮโดรดีออกซิจีเนชัน 40
4.2 ผลของเวลาต่อไฮโดรดีออกซิจีเนชัน 44
4.3 ผลของตัวเร่งปฏิกิริยา $NiMoS_2$ แบบไม่มีตัวรองรับ ($NiMoS_2$) และแบบมีตัวรองรับแกมมาอะลูมินา ($NiMoS_2/\gamma\text{-}Al_2O_3$) 46
4.4 การวิเคราะห์องค์ประกอบผลิตภัณฑ์ของเหลว 52
4.5 การวิเคราะห์ลักษณะเฉพาะของตัวเร่งปฏิกิริยา 60
บทที่ 5 สรุปผลการทดลองและข้อเสนอแนะ 68
5.1 สรุปผลการทดลอง 68
5.2 ข้อเสนอแนะ 70
ภาคผนวก 71
บรรณานุกรม 88
ประวัติผู้เขียน 94

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
Chulalongkorn University

สารบัญตาราง

หน้า

ตารางที่ 2.1 เปรียบเทียบปริมาณเปอร์เซ็นต์ของกรดไขมันในน้ำมันพืชแต่ละชนิด 9

ตารางที่ 2.2 การเปรียบเทียบร้อยละโดยมวลขององค์ประกอบกรดไขมันในน้ำมันพืชแต่ละชนิด..... 10

ตารางที่ 2.3 สรุปงานวิจัยผลของตัวเร่งปฏิกิริยาและภาวะการณ์ทดลอง 28

ตารางที่ 4.1 ผลของเวลาและความเข้มข้นต่อไฮโดรดีออกซิจีเนชันของน้ำมันปรุงอาหารใช้แล้ว 42

ตารางที่ 4.2 การเปรียบเทียบตัวเร่งปฏิกิริยา $NiMoS_2$แบบไม่มีตัวรองรับและมีตัวรองรับ γ-Al_2O_3 ของน้ำมันปาล์ม.. 48

ตารางที่ 4.3 การเปรียบเทียบตัวเร่งปฏิกิริยา $NiMoS_2$แบบไม่มีตัวรองรับและมีตัวรองรับ γ-Al_2O_3 ของน้ำมันถั่วเหลืองน้ำมันถั่วเหลือง 50

ตารางที่ 4.4 องค์ประกอบผลิตภัณฑ์ที่ได้จากไฮโดรทรีตติงของน้ำมันปาล์มด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา $NiMoS_2$ แบบไม่มีตัวรองรับและแบบมีตัวรองรับ 58

ตารางที่ 4.5 องค์ประกอบผลิตภัณฑ์ที่ได้จากไฮโดรทรีตติงของน้ำมันถั่วเหลืองด้วยตัวเร่ง ปฏิกิริยา $NiMoS_2$ แบบไม่มีตัวรองรับและแบบมีตัวรองรับ 59

ตารางที่ 4.6 พื้นที่ ขนาดรูพรุน ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางรูพรุนและความเป็นกรดของตัวเร่งปฏิกิริยาแบบต่างๆ.. 63

ตารางที่ 4.7 สมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยาแบบต่างๆ 65

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
Chulalongkorn University

สารบัญรูป

หน้า

รูปที่ 2.1 วัฏจักรคาร์บอนแบบปิดของเชื้อเพลิงชีวมวล 6

รูปที่ 2.2 ทางเลือกกระบวนการต่างๆในการแปรรูปชีวมวลให้เป็นเชื้อเพลิง 6

รูปที่ 2.3 ปฏิกิริยาทรานเอสเทอริฟิเคชันของไตรกลีเซอไรด์จากน้ำมันพืช 8

รูปที่ 2.4 ปฏิกิริยาการรวมตัวของกลีเซอรอลและกรดไขมัน 8

รูปที่ 2.5 องค์ประกอบของผลปาล์มน้ำมัน 11

รูปที่ 2.6 องค์ประกอบของเมล็ดถั่วเหลือง 12

รูปที่ 2.7 แผนภาพกระบวนการกลั่นน้ำมันพืชโดยวิธีทางกายภาพและทางเคมี 12

รูปที่ 2.8 การบำบัดน้ำมันปรุงอาหารที่ใช้แล้วด้วยวิธี bubble washing technique 15

รูปที่ 2.9 แผนผังแสดงการเกิดปฏิกิริยาไฮโดรทรีตติงของน้ำมันพืช 17

รูปที่ 2.10 โครงสร้างของ MoS_2 แบบแซนวิชระหว่างตัวเร่งปฏิกิริยา S-Mo-S และช่องว่างระหว่างชั้น 19

รูปที่ 2.11 แบบจำลองโครงสร้างของโมเลกุลแสดงตำแหน่งว่างของซัลเฟอร์ใน Stack ของ MoS_2 และการดูดซับเบนโซไทโอฟีน 19

รูปที่ 2.12 แบบจำลองโครงสร้างของ Rim-Edge ของอนุภาคโมลิบดินัมซัลไฟด์ 20

รูปที่ 2.13 การเปลี่ยนแปลงโครงสร้างของอะลูมินา 22

รูปที่ 3.1 เครื่องปฏิกรณ์ PARR Reactor Model 4848X 30

รูปที่ 3.2 น้ำมันปรุงอาหารที่ยังไม่ผ่านการใช้งาน, น้ำมันปรุงอาหารใช้แล้วและน้ำมันปรุงอาหารใช้แล้วหลังปรับสภาพ 34

รูปที่ 4.1 กลไกการเกิดไฮโดรดีออกซิจีเนชันของไตรกลีเซอไรด์จากน้ำมันปรุงอาหารใช้แล้ว ก) น้ำมันปาล์ม ข) น้ำมันถั่วเหลือง 39

รูปที่ 4.2 ผลของเวลาและความเข้มข้นต่อร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์ความเข้มข้นของน้ำมันปาล์มและน้ำมันถั่วเหลืองใช้แล้วร้อยละ 5-10 โดยน้ำหนักของสารละลาย 43

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
CHULALONGKORN UNIVERSITY

รูปที่ 4.3 แบบจำลองผลของความเข้มข้นน้ำมันปรุงอาหารใช้แล้วร้อยละ 5-10 โดยน้ำหนักของสารละลายต่อร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์ 44

รูปที่ 4.4 ผลของเวลาต่อร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์ความเข้มข้นของน้ำมันถั่วเหลืองที่ใช้แล้วร้อยละ 5 โดยน้ำหนักของสารละลาย 46

รูปที่ 4.5 การเปรียบเทียบตัวเร่งปฏิกิริยา $NiMoS_2$แบบไม่มีตัวรองรับและมีตัวรองรับ γ-Al_2O_3ของน้ำมันปาล์ม 49

รูปที่ 4.6 การเปรียบเทียบตัวเร่งปฏิกิริยา $NiMoS_2$แบบไม่มีตัวรองรับและมีตัวรองรับ γ-Al_2O_3ของน้ำมันถั่วเหลือง 51

รูปที่ 4.7 โครมาโตแกรมของผลิตภัณฑ์ของเหลวน้ำมันปาล์มจากเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟแบบแมสสเปกโทรสโกปี 54

รูปที่ 4.8 โครมาโตแกรมของผลิตภัณฑ์ของเหลวน้ำมันถั่วเหลืองจากเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟแบบแมสสเปกโทรสโกปี 55

รูปที่ 4.9 โครมาโตแกรมของผลิตภัณฑ์ของเหลวน้ำมันใช้แล้วจากเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟแบบแมสสเปกโทรสโกปี 56

รูปที่ 4.10 กลไกการเกิดปฏิกิริยาไฮโดรทรีตติงของน้ำมันปาล์ม 57

รูปที่ 4.11 รูปแบบ XRD ของตัวเร่งปฏิกิริยา $NiMoS_2$ แบบมีตัวรองรับ γ-Al_2O_3 ที่เตรียมจากการสลายตัวด้วยความร้อน($NiMoS_2$/ γ-Al_2O_3) 61

รูปที่ 4.12 ไอโซเทิร์มการดูดซับและการคายซับของN_2ของตัวเร่งปฏิกิริยา $NiMoS_2$ แบบมีตัวรองรับ γ-Al_2O_3 ที่เตรียมจากการสลายตัวด้วยความร้อน($NiMoS_2$/ γ-Al_2O_3) 63

รูปที่ 4.13 ภาพจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่านกำลังขยาย 600,000เท่า ก) 0.2-$NiMoS_2$ ข) 0.2-$NiMoS_2$/ γ-Al_2O_3ค.) 0.3-$NiMoS_2$และ ง) 0.3-$NiMoS_2$/ γ-Al_2O_3 65

รูปที่ 4.14 รูปแบบ NH_3-TPD ของตัวเร่งปฏิกิริยา Ni-Mo แบบไม่มีตัวรองรับและแบบมีตัวรองรับ γ-Al_2O_3 67

บทที่ 1

บทนำ

1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา

ปัจจุบันเชื้อเพลิงปิโตรเลียมถูกนำมาใช้เป็นแหล่งพลังงานหลักตั้งแต่อดีตตลอดจนถึงปัจจุบัน ส่งผลทำให้ปริมาณเชื้อเพลิงปิโตรเลียมมีจำนวนลดน้อยลงไม่เพียงพอต่อความต้องการ ดังนั้นน้ำมันดีเซลชีวภาพไฮโดรจีเนต (bio-hydrogenated diesel: BHD) จึงเป็นเชื้อเพลิงทางเลือกหนึ่งที่น่าสนใจ งานวิจัยนี้เป็นการศึกษาการนำน้ำมันปรุงอาหารที่ผ่านการใช้งานได้แก่ น้ำมันปาล์มและน้ำมันถั่วเหลือง มาผลิตเป็นน้ำมันเชื้อเพลิง เนื่องจากน้ำมันปรุงอาหารมีการนำไปใช้มากมายในครัวเรือน, อุตสาหกรรมอาหาร เป็นต้น ดังนั้นของเสียของน้ำมันปรุงอาหารที่ผ่านการใช้งานแล้วสามารถนำมาใช้เป็นสารตั้งต้นในการผลิตน้ำมันเชื้อเพลิงเพราะมีองค์ประกอบของคาร์บอน 16, 18 อะตอมจำนวนมากเหมาะในการนำไปเป็นสารตั้งต้นในการผลิตเป็นน้ำมันไบโอดีเซล น้ำมันดีเซลชีวภาพไฮโดรจีเนตมีลักษณะโครงสร้างโมเลกุลคล้ายกับน้ำมันดีเซลปิโตรเลียม มีเสถียรภาพทางความร้อนและการเกิดออกซิเดชัน มีเลขซีเทนสูง และนอกจากนี้ยังมีปริมาณกำมะถันต่ำ จึงถือได้ว่าน้ำมันดีเซลชีวภาพไฮโดรจีเนตเป็นพลังงานสะอาดเผาไหม้แล้วปล่อยแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ในปริมาณที่น้อยกว่าการเผาไหม้เชื้อเพลิงปิโตรเลียม น้ำมันดีเซลชีวภาพไฮโดรจีเนตสามารถผลิตได้โดยผ่านกระบวนการไฮโดรทรีตติง (hydrotreating) โดยเกิดผ่านปฏิกิริยาหลักที่สำคัญคือ ไฮโดรดีออกซิจิเนชัน (hydrodeoxygenation) เป็นปฏิกิริยาที่ใช้แก๊สไฮโดรเจนความดันสูงเข้าไปเพื่อดึงออกซิเจนออกจากโมเลกุลที่มีออกซิเจนเป็นองค์ประกอบ ทำให้กรดไขมันในไตรกลีเซอไรด์ที่เป็นสารตั้งต้นในน้ำมันพืชกลายไปเป็นผลิตภัณฑ์ในรูปของนอร์มัลแอลเคน (n-alkane) ที่มีจำนวนอะตอมของคาร์บอนในช่วง 15-18 อะตอม ตัวเร่งปฏิกิริยาที่นิยมใช้สำหรับไฮโดรดีออกซิจีเนชันในกระบวนการไฮโดรทรีตติงคือโลหะในรูปซัลไฟด์ของนิกเกิลโมลิบดีนัม เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ที่ได้รับความนิยมในอุตสาหกรรมปิโตรเลียมเพื่อกำจัดสารประกอบกำมะถัน(Desulfurization) ในน้ำมัน นอกจากนี้ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดนี้ยังมีความสามารถในกำจัดออกซิเจน และมีราคาที่ไม่สูงเมื่อเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดอื่น ดังนั้นงานวิจัยนี้จึงมุ่งเน้นไปที่การศึกษาการผลิตน้ำมันดีเซลชีวภาพไฮโดรจีเนตจากน้ำมันปรุงอาหารที่ใช้แล้วทำทำปฏิกิริยาไฮโดรดีออกซิจีเนชัน โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลโมลิบดีนัมซัลไฟด์ ($NiMoS_2$) แบบไม่มีตัวรองรับ และนิกเกิลโมลิบดีนัมซัลไฟด์บนตัวรองรับอะลูมินา ($NiMoS_2$/ γ-Al_2O_3) เพื่อให้ได้น้ำมันสังเคราะห์ที่คุณภาพสูงเพื่อใช้สำหรับการนำไปประยุกต์ใช้ในอนาคต

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
CHULALONGKORN UNIVERSITY

1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย

ศึกษาไฮโดรทรีตติงของน้ำมันปรุงอาหารใช้แล้วบนตัวเร่งปฏิกิริยาซัลไฟด์ของนิกเกิลโมลิบดีนัม (NiMoS_2) แบบไม่มีตัวรองรับ และซัลไฟด์ของนิกเกิลโมลิบดีนัมบนตัวรองรับอะลูมินา (NiMoS_2/γ -Al_2O_3)

1.3 ขอบเขตของการวิจัย

1. ศึกษาปฏิกิริยาไฮโดรดีออกซิจีเนชันของน้ำมันปรุงอาหารใช้แล้ว (น้ำมันปาล์ม, น้ำมันถั่วเหลือง) บนตัวเร่งปฏิกิริยาซัลไฟด์ของ Ni-Mo แบบไม่มีตัวรองรับ (NiMoS_2) และที่มีตัวรองรับเป็นตัวแกมมาอะลูมินา (NiMoS_2/ γ -Al_2O_3)

2. ศึกษาผลของตัวแปรที่มีผลต่อค่าร้อยละการเลือกเกิดของผลิตภัณฑ์ (%Selectivity) และร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์ (%Yield) ได้แก่ ความเข้มข้นของสารตั้งต้น ชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยา และเวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา

3. วิเคราะห์ลักษณะเฉพาะของตัวเร่งปฏิกิริยาซัลไฟด์ของ Ni-Mo

1.4 ประโยชน์คาดว่าที่จะได้รับ

ได้ภาวะที่เหมาะสมสำหรับไฮโดรดีออกซิจีเนชันของน้ำมันปรุงอาหารใช้แล้วด้วยตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลโมลิบดีนัมซัลไฟด์แบบไม่มีตัวรองรับ (NiMoS_2) และนิกเกิลโมลิบดีนัมซัลไฟด์บนตัวรองรับแกมมาอะลูมินา (NiMoS_2/ γ -Al_2O_3)

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
CHULALONGKORN UNIVERSITY

บทที่ 2
ทฤษฎีและวารสารปริทรรศน์

2.1 น้ำมันดีเซล [1]

น้ำมันดีเซลเป็นเชื้อเพลิงชนิดหนึ่งที่ได้จากกระบวณการการกลั่นน้ำมันดิบ โดยมีช่วงจุดเดือดอยู่ระหว่าง 150-300 องศาเซลเซียส ใช้สำหรับเครื่องยนต์ดีเซลที่มีการทำงานที่แตกต่างจากเครื่องยนต์เบนซิน ลักษณะทางเคมีของน้ำมันดีเซลมีจำนวนอะตอม C_{12}-C_{20} ประกอบด้วยสายไฮโดรคาร์บอนที่มีแขนตรงและองค์ประกอบอื่นๆ ได้แก่ กำมะถัน ออกซิเจน และไนโตรเจน น้ำมันดีเซลที่ใช้อยู่ในประเทศไทยแบ่งออกเป็น 2 ประเภท คือ 1. น้ำมันดีเซลหมุนเร็ว (High Speed Diesel) เรียกทั่วไปว่า น้ำมันโซล่า เป็นน้ำมันที่มีการกำหนดให้มีค่าซีเทนอย่างต่ำ 47 ใช้สำหรับเครื่องยนต์ที่มีรอบหมุนมากกว่า 1000 รอบ/นาที ถือเป็นชนิดน้ำมันดีเซลที่มีจำหน่ายมากในปัจจุบันตามปั๊มน้ำมันต่างๆ สำหรับใช้ในรถกระบะ รถบรรทุก รถโดยสารเครื่องปั่นไฟขนาดเล็ก เป็นต้น 2. น้ำมันดีเซลหมุนช้า (Low Speed Diesel) บางครั้งเรียก น้ำมันขี้โล้ เป็นน้ำมันที่มีค่าซีเทนอย่างต่ำ 45 ใช้สำหรับเครื่องยนต์ที่มีรอบหมุน 300- 1000 รอบ/นาที มีจำหน่ายเฉพาะสำหรับเครื่องยนต์บางประเภทเท่านั้น เช่น รถไฟ เรือยนต์ เครื่องปั่นไฟขนาดใหญ่ เป็นต้นกระบวนการผลิตน้ำมันดีเซล

น้ำมันดีเซลเป็นสารไฮโดรคาร์บอน ได้จากน้ำมันดิบมากลั่นแยกส่วนในหอกลั่นบรรยากาศหรือส่วนกลั่นตรง (Crude Distillation Unit) โดยอาศัยความแตกต่างของจุดเดือด ซึ่งจุดเดือดน้ำมันดีเซลอยู่ในช่วงอุณหภูมิระหว่าง 150-360°C แต่เนื่องจากปริมาณความต้องการใช้น้ำมันดีเซลมีปริมาณสูงมาก ดังนั้นเพื่อให้สามารถผลิตน้ำมันที่มีคุณภาพและเพียงพอต่อความต้องการ จึงมีการปรับปรุงคุณภาพโดยการแตกตัวโมเลกุลของน้ำมันหนักให้เป็นน้ำมันที่เบาขึ้น ซึ่งกระบวนการที่ใช้โดยทั่ว ๆ ไปมีหลายแบบด้วยกัน ขึ้นอยู่กับความเหมาะสมของแต่ละโรงกลั่น กระบวนการต่าง ๆ เหล่านี้ได้แก่

1. การแตกตัวโดยใช้ความร้อน (Thermal Cracking)
2. การแตกตัวโดยใช้สารเร่งปฏิกิริยา (Catalytic Cracking)
3. การแตกตัวโดยใช้ไฮโดรเจน (Hydro Cracking)

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
CHULALONGKORN UNIVERSITY

สมบัติสำคัญของน้ำมันดีเซล

การติดไฟ (Ignition Quality) สมบัติในการติดไฟของน้ำมันดีเซลสามารถในการติดเครื่องยนต์ที่อุณหภูมิต่ำ การป้องกันการน๊อคในเครื่องยนต์ระหว่างการเผาไหม้เชื้อเพลิงภายในกระบอกสูบ การเผาไหม้อย่างรวดเร็วจะมีประสิทธิภาพการเผาไหม้สูง สมบัติต่างๆเหล่านี้อาจแสดงออกมาเป็นดัชนีซีเทน (Cetane number) ถ้าน้ำมันมีค่าซีเทนที่สูงเกินไป อาจทำให้เกิดการเผาไหม้ที่ไม่สมบูรณ์ และเกิดควันที่ท่อไอเสียด้วย โดยทั่วไปน้ำมันดีเซลในท้องตลาดมีค่าซีเทนไม่ต่ำกว่า 47 ส่วนน้ำมันที่มีค่าซีเทนต่ำแสดงว่าน้ำมันมีระยะเวลาล่าช้าในการจุดระเบิดยาว ทำให้เครื่องยนต์มีโอกาสสะดุดได้ง่าย

ความสะอาด (Cleanliness) เป็นสมบัติที่สำคัญอย่างหนึ่งน้ำมันดีเซลต้องมีตะกอนน้ำ กากถ่าน หรือเขม่าน้อยที่สุด เนื่องจากระบบเครื่องยนต์ดีเซลต้องใช้ปั๊มและฉีดน้ำมันเชื้อเพลิงเพื่อช่วยในการเผาไหม้

การกระจายตัวเป็นฝอย (Fluidity-atomization) ต้องมีความหนืดที่พอเหมาะทำให้การกระจายเป็นฝอยได้ดี ความหนืดของน้ำมันดีเซลยังมีผลต่อระบบการปั๊มน้ำมัน เพราะในขณะที่ปั๊มน้ำมันเชื้อเพลิงเข้าสู่ห้องเผาไม้ตัวน้ำมันก็ทำหน้าที่หล่อลื่นลูกสูบปั๊มไปในตัว

ความหนาแน่นและความข้นใส ความข้นใสมีอิทธิพลต่อรูปร่างของละอองน้ำมันที่ฉีดออกจากหัวฉีด ถ้าน้ำมันมีความข้นใสสูง จะทำให้การฉีดเป็นฝอยละอองไม่ดีเท่าที่ควร เพราะละอองน้ำมันมีขนาดใหญ่และพุ่งเป็นสายไปไกล แทนที่กระจายพุ่งเป็นแบบฝอยเล็กๆ ทำให้น้ำมันรวมตัวกับอากาศไม่ดี การเผาไหม้จึงไม่สมบูรณ์และประสิทธิภาพของเครื่องยนต์ลดน้อยลง แต่ถ้าน้ำมันดีเซลมีความเข้มข้นใสต่ำเกินไปทำให้การฉีดฝอยน้ำมันละเอียด แต่จะไม่พุ่งไปไกลเท่าที่ควร การเผาไหม้ก็จะไม่ดีและอาจทำให้เกิดมีการรั่วกลับในตัวปั๊มหัวฉีด ด้วยเหตุผลเช่นนี้เอง น้ำมันดีเซลหมุนเร็วโดยทั่วไปมีกำหนดค่าความข้นใสอยู่ระหว่าง 1.8-4.1 เซนติสโตก ที่อุณหภูมิ 40 องศาเซลเซียส

การระเหยตัว (Volatility) ความสามารถในการระเหยตัวของน้ำมันจะมีผลต่อจุดเดือด (Boiling Point) จุดวาบไฟ (Flash Point) และจุดติดไฟ (Fire Point) ของน้ำมันดีเซล ช่วงจุดเดือดของน้ำมันดีเซลทั่วไปมีค่าประมาณ 150-350 องศาเซลเซียส

สีของน้ำมันดีเซล โดยปกติน้ำมันดีเซลมีสีชาอ่อนแต่บางครั้งสีอาจเปลี่ยนไปบ้างเนื่องจากในกระบวนการกลั่นน้ำมันอาจใช้น้ำมันดิบจากแหล่งต่างกัน แต่สมบัติในการเผาไหม้ยังคงเหมือนเดิม ทั้งนี้สีไม่ได้เป็นตัวสำคัญที่กำหนดคุณภาพน้ำมัน ผู้ประกอบการได้กำหนดมาตรฐานสีที่มีค่าไม่เกิน 3

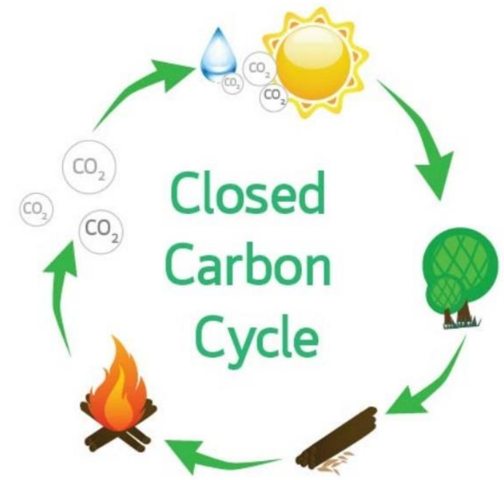
ซึ่งเป็นสีคล้ายสีชา สีของน้ำมันดีเซลอาจเข้มขึ้น หากเก็บไว้นานๆ แต่ในกรณีที่สีเปลี่ยนแปลงไปมาก เช่น เป็นสีเขียว หรือสีดำคล้ำ และควรตั้งข้อสังเกตว่าอาจมีการปลอมปนของน้ำมันก๊าด น้ำมันเตา หรือน้ำมันเครื่องที่ใช้แล้ว

ปริมาณกำมะถัน (Sulphur) กำมะถันในน้ำมันดีเซลเมื่อเผาไหม้กับอากาศกลายเป็นก๊าซซัลเฟอร์ไดออกไซด์ (SO_2) และซัลเฟอร์ไตรออกไซด์ (SO_3) ซึ่งทำปฏิกิริยากับน้ำหรือความชื้นกลายเป็นกรดกำมะถัน ทำให้เกิดการกัดกร่อนชิ้นส่วนต่างๆของเครื่องยนต์ การกัดกร่อนของกำมะถันในน้ำมันมีด้วยกัน 2 ลักษณะ ลักษณะแรกเกิดจากการกัดกร่อนภายหลังการเผาไหม้ เมื่อถูกเผาไหม้ก็เกิดก๊าซซัลเฟอร์ออกไซด์ ซึ่งเมื่อรวมกับน้ำกลายเป็นสารละลายที่มีฤทธิ์เป็นกรด และทำการกัดกร่อนชิ้นส่วนต่าง ๆ ของเครื่องยนต์ได้ ลักษณะที่สอง เกิดจากกำมะถันในน้ำมันเชื้อเพลิงโดยตรงคือเมื่อน้ำมันกัดกร่อนชิ้นส่วนต่าง ๆ ของระบบหัวฉีดเครื่องยนต์ดีเซล กำมะถันในน้ำมันดีเซลจะมีมากหรือน้อยนั้นขึ้นอยู่กับชนิดของน้ำมันดิบและกระบวนการกลั่นที่ใช้ สารประกอบกำมะถันที่มีคุณสมบัติ กัดกร่อนอยู่ในรูปแบบต่างๆ เช่น เมอร์แคปแทนไดซัลไฟด์หรือสารประกอบเฮเตอร์โรไซคลิก เช่น ไธโอเฟน (thiophen) ฉะนั้นจึงต้องมีไส้กรองน้ำมันดีเซลที่สะอาดเพื่อกรองสิ่งปรกต่างๆออกไป

2.2 ชีวมวล

ชีวมวล (Biomass) เป็นแหล่งเชื้อเพลิงที่มีการใช้กันมานานแล้วตั้งแต่สมัยดึกดำบรรพ์ เช่น การนำเศษกิ่งไม้แห้งมาก่อเป็นกองแล้วจุดไฟเพื่อให้ความร้อนและแสงสว่างของมนุษย์ในสมัยที่ไม่มีพลังงานไฟฟ้า เป็นต้น ซึ่งเศษกิ่งไม้แห้งนี้ถือเป็นเชื้อเพลิงชีวมวลชนิดหนึ่ง ชีวมวลนั้นยังนับเป็นพลังงานหมุนเวียนชนิดหนึ่งด้วยเนื่องจากเชื้อเพลิงชีวมวลเป็นแหล่งพลังงานที่สามารถหาได้และเกิดทดแทนขึ้นในธรรมชาติและสิ่งแวดล้อมเป็นวัฏจักรไปเรื่อย ๆ จากการใช้งานและเกิดขึ้นเป็นวัฏจักรของเชื้อเพลิงชีวมวลนั้นทำให้วัฏจักรการปล่อยก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ที่เกิดขึ้นจากปฏิกิริยาความร้อนเนื่องจากการใช้ เชื้อเพลิงชีวมวลนั้นเป็นระบบปิด (Closed Carbon Cycle or Zero Carbon Emission Cycle) ดังแสดงในรูปที่ 2.1

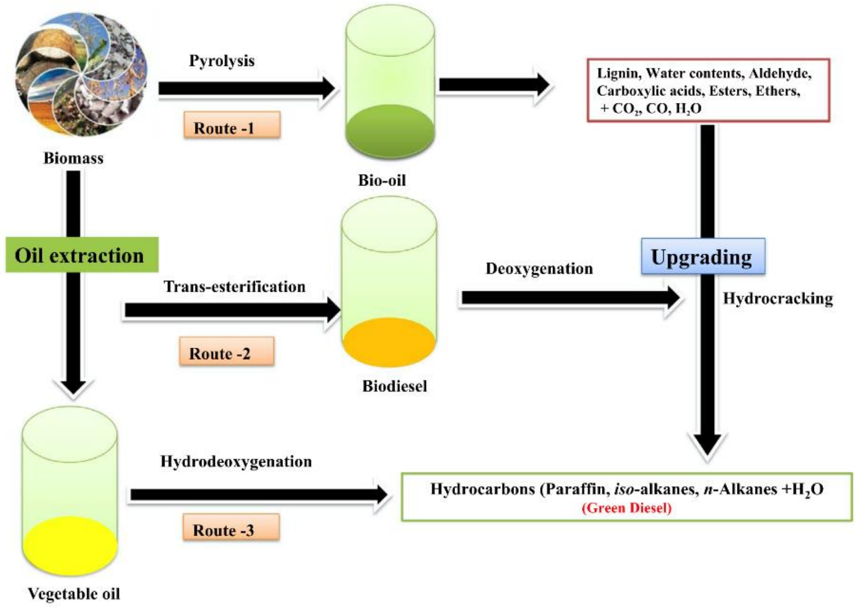
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
Chulalongkorn University



รูปที่ 2.1 วัฏจักรคาร์บอนแบบปิดของเชื้อเพลิงชีวมวล [2]

การแปรรูปชีวมวลให้เป็นเชื้อเพลิง

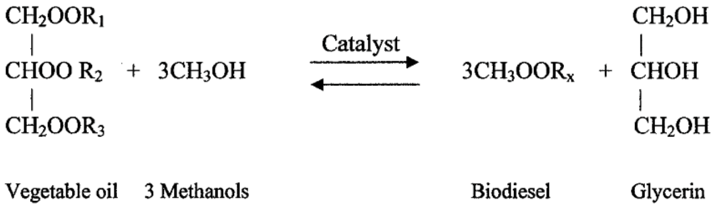
ในปัจจุบันมีการศึกษาการแปรรูปชีวมวลเพื่อใช้เป็นเชื้อเพลิงมีทางเลือกหลากหลายวิธี โดยหนึ่งในวิธีการแปรรูปเป็นน้ำมันซึ่งสามารถทำได้ 3 วิธี ดังแสดงรูปที่ 2.2



รูปที่ 2.2 ทางเลือกกระบวนการต่างๆในการแปรรูปชีวมวลให้เป็นเชื้อเพลิง [3]

2.3.1. กระบวนการไพโรไลซิส (Pyrolysis) คือ กระบวนการทางเคมีความร้อนที่เปลี่ยนรูปของชีวมวลพลาสติกรวมถึงยางที่ใช้แล้วเป็นเชื้อเพลิงที่มีค่าทางความร้อนสูงขึ้น ได้แก่ ถ่าน (charcoal) น้ำมัน (bio-oil) และ ก๊าซไม่กลั่นตัว (non-condensable gas) โดยให้ความร้อนที่อุณหภูมิปานกลาง 500-800 องศาเซลเซียส ในสภาวะที่ไม่มีออกซิเจน โดย สัดส่วนของผลิตภัณฑ์จากกระบวนการไพโรไลซิสขึ้นอยู่กับปัจจัย หลายประการ ได้แก่ สภาวะในการทำปฏิกิริยา ลักษณะของวัตถุดิบ ที่ใช้เป็นสารตั้งต้น ชนิดของเครื่องปฏิกรณ์ เป็นต้นข้อดีของกระบวนการไพโรไลซิส คือ สามารถเปลี่ยนชีวมวล และของเหลือทิ้งที่มีคาร์บอนและไฮโดรเจนเป็นองค์ประกอบใน สถานะของแข็งให้อยู่ในรูปเชื้อเพลิงในสถานะของเหลวได้ ทำให้ สามารถจัดเก็บและขนส่งได้ง่ายกว่าเชื้อเพลิงในสถานะอื่นๆ [4]

2.3.2. กระบวนการทรานเอสเทอริฟิเคชัน (Transesterification) ซึ่งเป็นน้ำมันไบโอดีเซลรุ่นแรก (1st generation biodiesel) เป็นปฏิกิริยาเคลื่อนย้ายหมู่เอสเทอร์ (Ester) คือการทำปฏิกิริยาทางเคมีระหว่างไตรกลีเซอไรด์ในน้ำมันพืชหรือไขมันสัตว์กับแอลกอฮอล์ เพื่อให้เกิดเป็นเอสเทอร์ตัวใหม่ การนำเอาน้ำมันพืชหรือไขมันสัตว์มาทำปฏิกิริยากับแอลกอฮอล์โดยใช้ด่างหรือกรดเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาทำให้ได้เอสเทอร์ โดยเรียกชนิดของไบโอดีเซลแบบเอสเทอร์ตามชนิดของแอลกอฮอล์ที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา เช่น ถ้าใช้เมทานอลเป็นแอลกอฮอล์ในการทำปฏิกิริยาเรียกว่าเมทิลเอสเทอร์แต่ถ้าใช้เอทานอลเป็นแอลกอฮอล์ในการทำปฏิกิริยาเรียกว่าเอทิลเอสเทอร์ ปฏิกิริยาแบบทรานส์เอสเทอริฟิเคชันนี้นิยมใช้อย่าง กว้างขวาง เพื่อการปรับปรุงคุณภาพทางเชื้อเพลิงที่พัฒนาจากไตรกลีเซอไรด์ให้ดีขึ้น โดยเฉพาะการลดค่าความหนืดของน้ำมันเชื้อเพลิงลงเนื่องจากโดยธรรมชาติแล้วปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชัน ของไตรกลีเซอร์ไรด์เป็นปฏิกิริยาทางเคมีที่เกิดขึ้นได้ค่อนข้างช้า และสามารถผันกลับได้ดังนั้นจึงต้องใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา เพื่อส่งเสริมให้มีอัตราเร็วของปฏิกิริยาไปข้าง (Forward Reaction Rate) และผลผลิต (Yield) สูงขึ้น และควรเพิ่มปริมาณของแอลกอฮล์ตั้งต้นให้เกินพอเพื่อทำให้สมดุลของปฏิกิริยาเลื่อนไปในทิศทางการสังเคราะห์ผลิตภัณฑ์มากที่สุดจึงทำให้ได้สัดส่วนของผลิตภัณฑ์ที่ต้องการสูง [5]

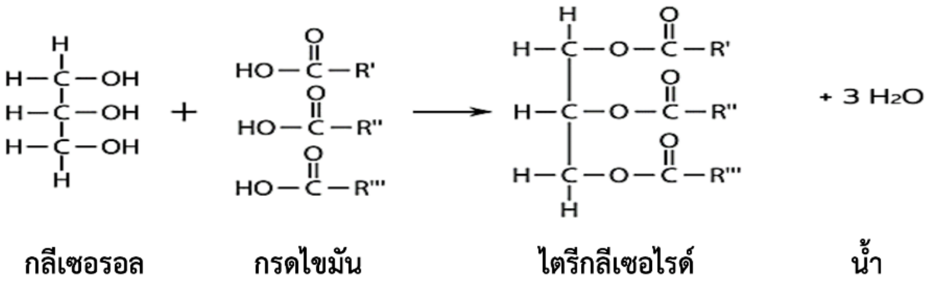


รูปที่ 2.3 ปฏิกิริยาทรานเอสเทอริฟิเคชันของไตรกลีเซอไรด์จากน้ำมันพืช

2.3.3. กระบวนการไฮโดรดีออกซิจีเนชัน (Hydrodeoxygenation) เป็นน้ำมันไบโอดีเซลรุ่นสอง (2^{nd} generation biodiesel) คือการใช้น้ำมันพืชหรือน้ำมันเหลือใช้ชนิดต่างๆ มาผ่านกระบวนการไฮโดรทรีทติงโดยการกำจัดเอาออกซิเจนออกจากกรดไขมันในน้ำมันพืชโดยผ่านปฏิกิริยา 3 ปฏิกิริยา ได้แก่ ไฮโดรดีออกซิจีเนชัน (Hydrodeoxygenation) ดีคาร์บอนิเลชัน (Decarbonytation) และดีคาร์บอกซิเลชัน (Decarboxylation) เป็นต้น ได้ผลิตภัณฑ์เป็นสารประกอบนอร์มัลแอลเคนที่มีจำนวนอะตอมของคาร์บอนอยู่ระหว่าง C15-18 และเรียกน้ำมันไบโอดีเซลชนิดนี้ว่า น้ำมันดีเซลชีวภาพสังเคราะห์ (Bio hydrogenated diesel: BHD) ซึ่งมีคุณสมบัติเหมือนกับน้ำมันดีเซลที่ผลิตจากเชื้อเพลิงปิโตรเลียม [6]

2.4 น้ำมันพืช

น้ำมันพืชเป็นสารประกอบไตรกลีเซอไรด์ที่ประกอบด้วย กรดไขมัน 3 โมเลกุล และกลีเซอรอล 1 โมเลกุล แสดงดังรูปที่ 2.4



รูปที่ 2.4 ปฏิกิริยาการรวมตัวของกลีเซอรอลและกรดไขมัน

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
CHULALONGKORN UNIVERSITY

ซึ่งสามารถแบ่งประเภทของกรดไขมันได้เป็น 2 ประเภท คือ กรดไขมันอิ่มตัว และกรดไขมันไม่อิ่มตัว สัดส่วนของกรดไขมันทั้งสองชนิดต่างกันส่งผลทำให้สมบัติของน้ำมันพืชที่แตกต่างกัน ดังตารางที่ 2.1 หากน้ำมันพืชที่มีสัดส่วนของกรดไขมันอิ่มตัวมากเหมาะแก่การทอดอาหารและไม่เหม็นหืนได้ง่าย ในขณะที่น้ำมันพืชที่มีสัดส่วนของกรดไขมันไม่อิ่มตัวสูงกว่าเหมาะแก่การประกอบอาหารแต่ไม่ควรใช้อุณหภูมิสูงเกินกว่า 180 องศาเซลเซียสในการประกอบอาหาร เพื่อป้องกันสารอนุมูลอิสระที่เป็นสาเหตุหนึ่งในการเกิดมะเร็ง [7]

ตารางที่ 2.1 เปรียบเทียบปริมาณเปอร์เซ็นต์ของกรดไขมันในน้ำมันพืชแต่ละชนิด [8]

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

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
CHULALONGKORN UNIVERSITY

กรดไขมันชนิดอิ่มตัว (saturated fatty acid) คือ กรดไขมัน (fatty acid) ที่พันธะระหว่างคาร์บอนอะตอมในโมเลกุลเป็นพันธะเดี่ยว และไม่สามารถรับไฮโดรเจนได้อีก มีสูตรทั่ว ไปเป็น $C_nH_{2n}O_2$ มีความเสถียร ไม่ทำปฏิกิริยากับออกซิเจนทำให้ไม่เกิดการเหม็นหืนจากออกซิเจน (lipid oxidation) มีจุดหลอมเหลว (melting point) สูง เมื่อเปรียบเทียบกับกรดไขมันชนิดไม่อิ่มตัว (unsaturated fatty acid) ที่มีจำนวนคาร์บอนเท่ากัน

กรดไขมันชนิดไม่อิ่มตัว หมายถึงกรดไขมัน (fatty acid) ที่มีพันธะคู่ระหว่างคาร์บอนอะตอมในโมเลกุล 1 พันธะหรือมากกว่า มีจุดหลอมเหลว (melting point) ต่ำกว่าเมื่อเปรียบเทียบกับกรดไขมันชนิดอิ่มตัว (saturated fatty acid) ที่มีจำนวนคาร์บอนเท่ากัน ประเภทของกรดไขมันชนิดไม่อิ่มตัวMonounsaturated fatty acid เป็นกรดไขมันชนิดไม่อิ่มตัวที่มีพันธะคู่ 1 ตำแหน่ง ได้แก่ กรดโอลิอิก (oleic acid) Polyunsaturated fatty acid เป็นกรดไขมันชนิดไม่อิ่มตัวที่มีพันธะคู่ ตั้งแต่ 2 ตำแหน่ง ขึ้นไป

กรดไขมันชนิดไม่อิ่มตัวที่มีพันธะคู่ 2 ตำแหน่ง ได้แก่ กรดลิโนเลอิก (Linoleic acid)

กรดไขมันชนิดไม่อิ่มตัวที่มีพันธะคู่ 3 ตำแหน่ง ได้แก่ กรดลิโนเลนิก (Linolenic acid)

กรดไขมันชนิดไม่อิ่มตัวที่มีพันธะคู่ 4 ตำแหน่ง ได้แก่ กรดอะราคิโดนิก (Arachidonic acid)

ในน้ำมันพืชแต่ละชนิดมีกรดไขมันอิ่มตัว และกรดไขมันไม่อิ่มตัวอยู่ในสัดส่วนที่แตกต่างกันทำให้คุณสมบัติของน้ำมันพืชแต่ละชนิดแตกต่างกัน ตังตารางที่ 2.2

ตารางที่ 2.2 การเปรียบเทียบร้อยละโดยมวลขององค์ประกอบกรดไขมันในน้ำมันพืชแต่ละชนิด [9, 10]

กรดไขมัน	โครงสร้าง	ปริมาณของกรดไขมัน (ร้อยละโดยมวล)					
		น้ำมันสบู่ดำ	น้ำมันปาล์ม	น้ำมันคาโนลา	น้ำมันถั่วเหลือง	น้ำมันเมล็ดทานตะวัน	น้ำมันเมล็ดยางพารา
ไมตริก	C14:0	0	2.5	0.1	0	0	0
ปาลมิติก	C16:0	15.9	40.8	5.1	11.5	6.5	10.2
ปาลมิโตเลอิก	C16:1	0.9	0	0	0	0.2	0
สเตียริก	C18:0	6.9	3.6	4	4	5.8	8.7
โอเลอิก	C18:1	41.1	45.2	24.5	24.5	27	24.6
ลิโนเลอิก	C18:2	34.7	7.9	53	53	60	39.6
ลิโนเลนิก	C18:3	0.3	0	7	7	0.2	16.3

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
CHULALONGKORN UNIVERSITY

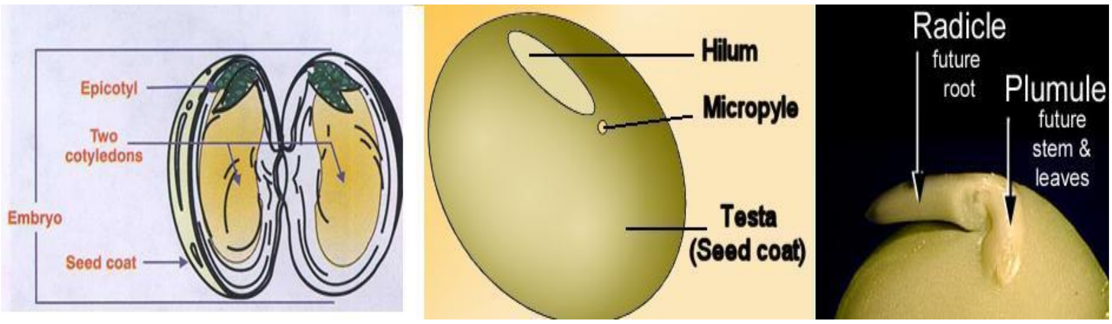
2.5 ปาล์มน้ำมันและถั่วเหลือง

ปาล์มน้ำมัน เป็นพืชน้ำมัน (oil crop) มีชื่อทางวิทยาศาสตร์ว่า อีเลอิส กีนีเอ็นซิส (Elaeis guineensis) ปาล์มน้ำมันออกผลเป็นทะลาย ทะลายหนึ่งมีผลปาล์ม 1,000 - 2,000 ผลและมีน้ำหนักทะลายละ 10-15 กิโลกรัม ผลปาล์มน้ำมันมีลักษณะเป็นรูปเรียวรีหรือรูปไข่ มีขนาดกว้าง 3 เซนติเมตร และยาว 5 เซนติเมตร มีน้ำหนักผลละ 10-15 กรัม เปลือกผิวนอกของผลปาล์มเป็นสีเขียวหรือดำเมื่อผลอ่อน และเปลี่ยนเป็นสีส้มแดงเมื่อผลแก่และสุก ภายใต้เปลือกเป็นเมล็ด ประกอบด้วยกะลาและเนื้อในซึ่งมีต้นอ่อนฝังอยู่ น้ำมันปาล์ม (palm oil) จะได้จากผลปาล์ม 2 ส่วนคือ จากส่วนที่เป็นเปลือกหุ้มภายนอก (mesocarp) และจากเนื้อในของเมล็ด (kernel) เรียกว่า palm kernel oil ดังรูปที่ 2.5

รูปที่ 2.5 องค์ประกอบของผลปาล์มน้ำมัน [11]

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
Chulalongkorn University

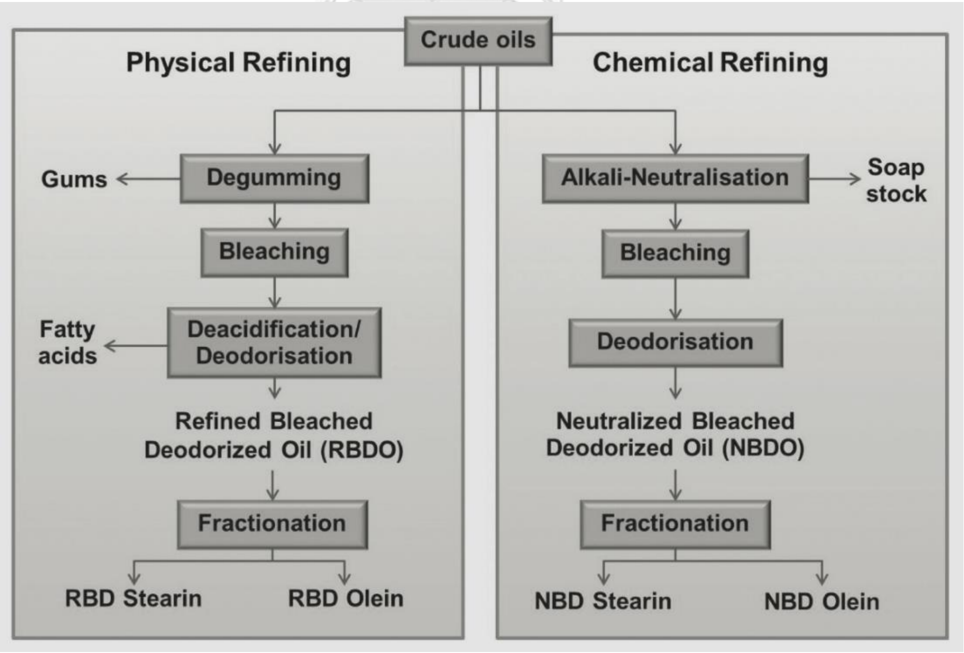
ถั่วเหลือง เป็นพืชล้มลุก มีชื่อวิทยาศาสตร์คือ Glycine max (L.) Merrill เป็นพืชตระกูลถั่ว (Leguminosae) เมล็ดแห้งจากถั่วเหลืองจัดเป็นถั่วเมล็ดแห้ง (legume) ซึ่งอยู่ในกลุ่มพืชน้ำมัน (oil crop) นำไปใช้เป็นวัตถุดิบ เพื่อการสกัดเป็นน้ำมันถั่วเหลือง เมล็ดถั่วเหลืองมีรูปร่างค่อนข้างกลมรี มีลักษณะเว้าทางด้านของเมล็ดที่มี hilum ขนาดของเมล็ดแตกต่างกันตามพันธุ์ ฤดูกาลปลูก ความอุดมสมบูรณ์ของดิน และปริมาณน้ำที่ได้รับ โดยทั่วไปมีขนาดเมล็ด 100 เมล็ดมีน้ำหนัก 5-20 กรัม โครงสร้างของเมล็ดถั่วเหลืองเมล็ดถั่วเหลืองมีโครงสร้างแบบถั่วเมล็ดแห้ง โดยมีส่วนประกอบหลักดังรูป 2.6 เปลือกนอกเมล็ด (seed coat หรือ testa) ต้นอ่อนขณะอยู่ในเมล็ด (embryo) เป็นเนื้อเยื่อทั้งหมดที่อยู่ในเมล็ด ประกอบด้วย ใบเลี้ยง (cotyledon) จำนวน 2 ใบ ซึ่งเป็นส่วนที่อยู่ถัดจากเปลือกนอกเข้าไปมีขนาดใหญ่ทำหน้าที่ในการสะสมอาหารซึ่งอุดมไปด้วย โปรตีน คาร์โบไฮเดรตและมีน้ำมันสูง ทำให้ถั่วเหลืองเป็นพืชน้ำมัน



รูปที่ 2.6 องค์ประกอบของเมล็ดถั่วเหลือง [12]

2.6 กระบวนการกลั่นน้ำมันพืช

กระบวนการกลั่นน้ำมันพืชหลังจากหีบ เป็นกระบวนการกำจัดสิ่งแปลกปลอมเจือปนและองค์ประกอบอื่นๆที่ไม่ต้องการให้ออกไป เพื่อให้ได้น้ำมันพืชที่มีคุณภาพสูงที่สุดยอกตัวอย่างเช่น รสชาติ กลิ่น สี และอายุในการเก็บรักษาที่ยาวนานตามที่ต้องการ ซึ่งกระบวนการมี 2 วิธี วิธีทางกายภาพ และวิธีทางเคมี ดังรูปที่ 2.7 ทั้งสองวิธีการนี้มีความแตกต่างกันในกระบวนการกำจัดกรดไขมันอิสระ (free fatty acid)



รูปที่ 2.7 แผนภาพกระบวนการกลั่นน้ำมันพืชโดยวิธีทางกายภาพและทางเคมี [13]

2.6.1 การกลั่นด้วยวิธีทางกายภาพ (Physical Refining) การกลั่นด้วยวิธีทางกายภาพนิยมใช้กันอย่างแพร่หลายที่สุดในปัจจุบัน (ประเทศไทยก็ใช้กระบวนนี้) วิธีนี้คือใช้ไอน้ำภายใต้สภาวะสุญญากาศที่มีอุณหภูมิสูงเพื่อกำจัดกรดไขมันอิสระลโดยประกอบด้วย 3 กระบวนการ ได้แก่

กระบวนการกำจัดยาง (Degumming) เป็นการกำจัดยางเหนียวหรือฟอสโฟลิพิด (Phospholipids) ซึ่งเป็นสารประกอบอินทรีย์ของฟอสฟอรัสในน้ำมัน กระบวนการกำจัดยางมีด้วย 6 วิธี ดังนี้

(1) แบบแห้ง (dry degumming)

(2) แบบเปียก (water degumming)

(3) แบบกรด (acid degumming)

(4) แบบใช้เอนไซม์ (enzymatic degumming)

(5) แบบ EDTA (EDTA-degumming)

(6) แบบเมมเบรน (membrane degumming)

โดยแต่ละวิธีแตกต่างกันขึ้นอยู่กับปริมาณของฟอสโฟลิพิดที่มีอยู่ในน้ำมันพืชนั้นๆ น้ำมันพืชที่มีฟอสโฟลิพิดอยู่ปริมาณน้อยๆใช้วิธีแบบแห้งซึ่งใช้กรดฟอสฟอริกหรือซิตริกเข้มข้น 80-85% ใส่ในน้ำมันพืชดิบและให้ความร้อน 90 องศาเซลเซียสเป็นเวลานาน 15-30 นาที เพื่อทำให้ยางเหนียวเกิดการตกตะกอนจากนั้นทำการกรองออกโดยไม่จำเป็นต้องใช้การแยกแบบหมุนเหวี่ยง (centrifugal separation) ก่อนเข้าสู่กระบวนการฟอกสีต่อไป

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
Chulalongkorn University

กระบวนการฟอกสี (Bleaching) เป็นการฟอกสีน้ำมันปาล์มโดยใช้สารดูดซับ ได้แก่ ดินฟอกสี (acid activated bleaching earth หรือ bleaching clay) ดินฟอกสีธรรมชาติ (natural bleaching earth) ถ่านกัมมันต์ (activated carbon)ซิลิเกตสังเคราะห์ (Synthetic silicates) และเรซิน สังเคราะห์ (Synthetic resins) ดูดซับสารที่ทำให้เกิดสี ในน้ำมัน การฟอกสีของน้ำมันปาล์มมักใช้ดินฟอกสี สารนี้มีองค์ประกอบเป็นไฮเดรตอะลูมินัมซิลิเกต (hydrated aluminum-silicates) มีสมบัติในการดูดซับ ที่ดีสามารถดูดซับสารคลอโรฟิลด์และสารมีสีอื่นๆ รวม ถึงฟอสโฟลิพิดและกรดไขมันอิสระที่อาจเกิดระหว่าง กระบวนการฟอกสีออกได้ วิธีการคือ เติมดินฟอกสีลงไปในน้ำมันดิบประมาณ 0.8-2.0% ของปริมาณน้ำมัน และกวนให้ผสมกันเป็นเวลา 30-45 นาที จากนั้นจึงนำน้ำมันที่ได้ผ่านเข้าสู่เครื่องกรองก่อนเข้าสู่ขั้นตอนต่อไป

กระบวนการกำจัดกลิ่น (Deodorization) เป็นกระบวนการที่สำคัญในการกำจัดกรดไขมันอิสระ สารระเหยอื่นๆที่เป็นสิ่งเจือปนที่มีจุดเดือดต่ำกว่าไตรกลีเซอไรด์ที่ทำให้เกิดกลิ่น รวมถึงสีของน้ำมันบางส่วนที่กำจัดไม่ได้ในกระบวนการก่อนหน้าวิธีการคือกลั่นด้วยไอน้ำที่อุณหภูมิสูงภายใต้สภาวะสุญญากาศโดยมีอุณหภูมิเป็นตัวแปรสำคัญในการกลั่นผลของอุณหภูมิกับความดันไอขององค์ประกอบบางชนิดในน้ำมัน เมื่ออุณหภูมิสูงมากกว่า 270 องศาเซลเซียสน้ำมันจะระเหยออกไป ดังนั้นการกลั่นช่วงอุณหภูมิของที่เหมาะสมคือ 240-270 องศาเซลเซียส โดยใช้เวลา 1-2 ชั่วโมงและความดันไม่เกิน 10 มิลลิเมตรปรอทก็จะได้น้ำมันพืชบริสุทธิ์

2.6.2 การกลั่นด้วยวิธีทางเคมี (Chemical Refining) การกลั่นน้ำมันพืชด้วยวิธีการนี้กำจัดกรดไขมันอิสระโดยใช้สารเคมีวิธีนี้มีมาก่อนวิธีทางกายภาพ ประกอบด้วย 3 กระบวนการหลัก ได้แก่

กระบวนการกำจัดยางเหนียวและการทำน้ำมันให้มีคุณสมบัติเป็นกลาง (Degumming and Neutralisation) เริ่มกระบวนด้วยการกำจัดยางเหนียวโดยเติมกรดฟอสฟอริกหรือซิตริกเช่นเดียวกับวิธีทาง กายภาพแต่แต่มีการเพิ่มเติมตรงที่หลังจากนั้นมีการเติมโซเดียมไฮดรอกไซด์ (NaOH) หรือโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ (KOH) เพิ่มเพื่อลงไปทำปฏิกิริยาสปอนนิฟิเคชันกับกรดไขมันอิสระเกิดเป็นสบู่แล้วจึงแยกสบู่ออกด้วยเครื่องหมุนเหวี่ยง (centrifugal separator) ก่อนเข้าสู่กระบวนการต่อไป

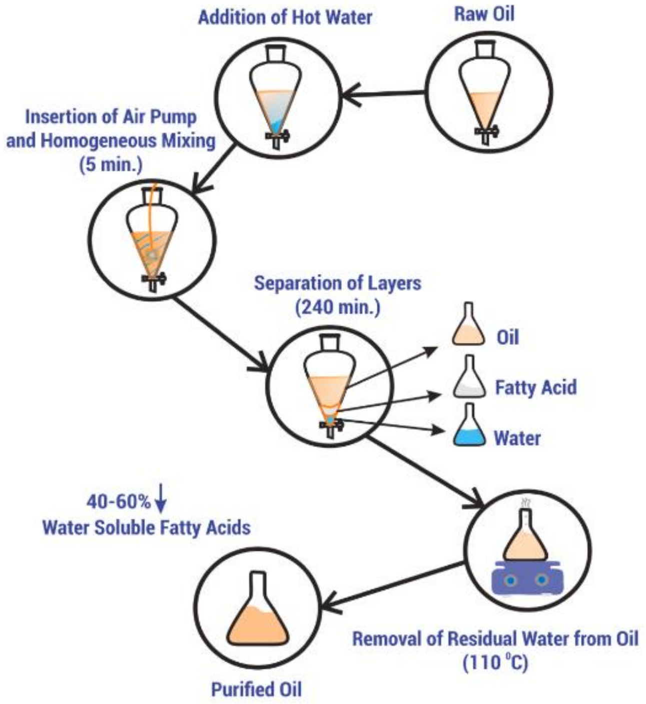
กระบวนการฟอกสี (Bleaching) น้ำมันพืชที่ผ่านการแยกเอาสบู่ออกแล้วจะทำการฟอกสีโดยเติมดินฟอกสีลงในน้ำมันที่มีอุณหภูมิ ประมาณ 90 องศาเซลเซียส เช่นเดียวกับวิธีทางกายภาพ

กระบวนการกำจัดกลิ่น (Deodorization)น้ำมันที่ผ่านกระบวนการฟอกสีแล้วจะเข้าสู่เครื่องกำจัดกลิ่น (deodorizer) เพื่อกำจัดกลิ่นและสารเจือปนอื่นๆ โดยการกลั่นด้วยไอน้ำที่อุณหภูมิสูงประมาณ 200 องศาเซลเซียส ภายใต้สภาวะสุญญากาศแล้วจึงผ่านเข้าสู่เครื่องกรองจะได้น้ำมันพืชบริสุทธิ์ [13]

2.7 กระบวนการบำบัดน้ำมันปรุงอาหารที่ใช้แล้ว

ของเสียจากน้ำมันปรุงอาหารที่ผ่านการใช้งานแล้วสามารถนำมาใช้เป็นสารตั้งต้นในการผลิตน้ำมันเชื้อเพลิงเพราะมีองค์ประกอบของคาร์บอน 16,18 อะตอมจำนวนมากเหมาะในการนำไปผลิตเป็นน้ำมันไบโอดีเซล น้ำมันดีเซลชีวภาพไฮโดรจีเนตมีโครงสร้างโมเลกุลคล้ายกับน้ำมันดีเซลปิโตรเลียม ก่อนนำน้ำมันปรุงอาหารที่ใช้แล้วมาผ่านกระบวนการ hydrotreating ต้องมีการนำไปบำบัดกำจัดสิ่งเจือปนออกก่อนไม่ว่าจะเป็นกากของเสีย น้ำ กรดไขมันอิสระที่ละลายน้ำได้ ด้วย

กระบวนการ bubble washing techniqe เป็นการกำจัด free fatty acid ที่สามารถละลายน้ำได้ออกจากน้ำมันเทคนิคนี้เป็นการกำจัดออกได้ประมาณ 50% ก่อนทำ bubble washing techniqe ต้องทำการกรองกำจัดกากของเสียก่อนและนำไป centrifuge เพื่อให้แยกได้แต่ชั้นของน้ำมัน ขั้นตอนการทำ bubble wash techniqe แสดงดังรูปที่ 2.8 เริ่มต้นจากนำน้ำมันมาสกัดด้วยน้ำร้อน นำอากาศเข้าไปในสารสกัดด้วยปั๊มอากาศเป็นเวลา 5 นาที จากนั้นตั้งทิ้งไว้ 240 นาทีเพื่อให้น้ำมัน, กรดไขมัน และน้ำแยกชั้นกัน นำชั้นน้ำมันไปกำจัดน้ำออกด้วยการให้ความร้อนที่ 110 องศาเซลเซียส จะได้น้ำมันที่พร้อมทำปฏิกิริยา hydrotreating ในขั้นต่อไป [14]



รูปที่ 2.8 การบำบัดน้ำมันปรุงอาหารที่ใช้แล้วด้วยวิธี bubble washing technique [14]

2.8 กระบวนการไฮโดรทรีตติง [15-17]

ไฮโดรทรีตติง เป็นกระบวนการเพื่อปรับปรุงสมบัติน้ำมันให้เหมาะสมที่นิยมใช้ในอุตสาหกรรมกลั่นน้ำมันปิโตรเลียม วัตถุประสงค์หลักในการนำไปใช้งานมี 2 ประเภท คือ ต้องการทำให้โครงสร้างโมเลกุลของไฮโดรคาร์บอนมีพันธะอิ่มตัว และกำจัดองค์ประกอบธาตุที่ไม่ต้องการในน้ำมัน เช่น ซัลเฟอร์ ออกซิเจน ไนโตรเจน และโลหะ โดยการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาและเติมไฮโดรเจน ไฮโดรทรีตติงประกอบด้วยปฏิกิริยา ดังนี้

ไฮโดรจีเนชัน (hydrogenation)

ไฮโดรดีออกซิจีเนชัน (hydrodeoxygenation)

ไฮโดรดีซัลเฟอไรเซชัน (hydrodesulfurization)

ไฮโดรดีไนโตรจีเนชัน (hydrodenitrogenation)

ไฮโดรดีเมทัลเลชัน (hydrodemetallation)

ปฏิกิริยาไฮโดรทรีตติงของน้ำมันปิโตรเลียมมีความแตกต่างจากปฏิกิริยาไฮโดรทรีตติงของน้ำมันพืชเป็นผลอันเนื่องมาจากสารตั้งต้นมีองค์ประกอบที่แตกต่างกัน น้ำมันปิโตรเลียมที่มีอะตอมของออกซิเจนอยู่เพียงเล็กน้อยในขณะที่น้ำมันพืชมีอะตอมของออกซิเจนอยู่มาก ดังนั้นปฏิกิริยาไฮโดรดีออกซิจีเนชันจึงมีความสำคัญมากในการไฮโดรทรีตติงของน้ำมันพืชโดยจากงานวิจัยที่ผ่านมาตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาไฮโดรดีออกซิจีเนชันได้ดีที่สุดคือตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลโมลิบดีนัม [2,4,5] งานวิจัยนี้ใช้น้ำมันปาล์มเป็นสารต้นในการผลิตน้ำมันดีเซลชีวภาพไฮโดรจีเนตโดยปฏิกิริยาในไฮโดรทรีตติง เกิดผ่าน 3 ปฏิกิริยา ได้แก่

1. ปฏิกิริยาไฮโดรดีออกซิจีเนชัน (hydrodeoxygenation: HDO) เป็นปฏิกิริยาคายความร้อน (exothermic reaction) กรดไขมันหรือไตรกลีเซอไรด์ถูกเติมไฮโดรเจนเข้าไปเพื่อกำจัดออกซิเจนจากกรดไขมันหรือไตรกลีเซอไรด์ในรูปของน้ำ ได้ผลิตภัณฑ์เป็นสารประกอบนอร์มัลแอลเคนที่มีจำนวนคาร์บอนอะตอมเท่ากับจำนวนคาร์บอนอะตอมที่อยู่ในกรดไขมันหรือไตรกลีเซอไรด์ก่อนทำปฏิกิริยา ดังสมการ 2.1

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
Chulalongkorn University

$$R\text{-}CH_2\text{-}COOH + 3H_2 \rightarrow R\text{-}CH_2\text{-}CH_3 + 2H_2O \qquad (2.1)$$

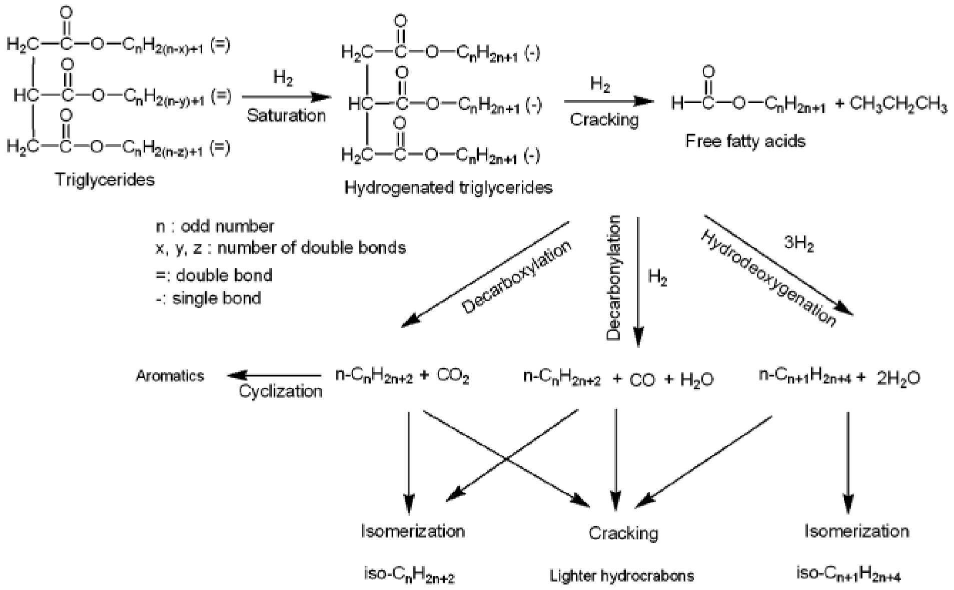
2. ปฏิกิริยาดีคาร์บอนิลเลชัน (decarbonylation: DCO) เป็นปฏิกิริยาดูดความร้อน (endothermic reaction) ของกรดไขมันที่เป็นองค์ประกอบในไตรกลีเซอไรด์ถูกดึงออกซิเจนออกจากโครงสร้างของกรดไขมันที่เป็นองค์ประกอบในไตรกลีเซอไรด์โดยออกไปในรูปของแก๊สคาร์บอนมอนนอกไซด์และน้ำ ทำได้ให้ผลิตภัณฑ์เป็นสารประกอบนอร์มัลแอลเคนที่มีจำนวนคาร์บอนอะตอมน้อยกว่ากรดไขมันหรือไตรกลีเซอไรด์ที่ทำปฏิกิริยา 1 อะตอม ดังสมการ 2.2

$$R\text{-}CH_2\text{-}COOH + H_2 \rightarrow R\text{-}CH_3 + CO + H_2O \qquad (2.2)$$

3. ปฏิกิริยาดีคาร์บอกซีเลชัน (decarboxylation: DCO2) เป็นปฏิกิริยาดูดความร้อน (endothermic reaction) เป็นการแตกตัวของหมู่คาร์บอกซิลในโครงสร้างของกรดไขมันที่เป็นองค์ประกอบในไตรกลีเซอไรด์โดยไม่ใช้ไฮโดรเจนในการทำปฏิกิริยาในรูปของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ ทำได้ให้ผลิตภัณฑ์เป็นสารประกอบนอร์มัลแอลเคนที่มีจำนวนคาร์บอนอะตอมน้อยกว่าที่ทำปฏิกิริยา 1 อะตอม ดังสมการ 2.3

$$R\text{-}CH_2\text{-}COOH \rightarrow R\text{-}CH_3 + CO_2 \qquad (2.3)$$

จากปฏิกิริยาทั้งหมดที่กล่าวมามีกลุ่มนักวิจัยได้นำเสนอแผนผังการเกิดปฏิกิริยาไฮโดรทรีตติงของน้ำมันพืชที่มีความน่าเชื่อถือเป็นอย่างมาก [3, 7, 15, 17] เสนอปฏิกิริยาที่เกี่ยวข้องซึ่งถูกอ้างอิงจากผลิตภัณฑ์หลักที่เกิดขึ้นและผลิตภัณฑ์ร่วมจาก 3 ปฏิกิริยา คือ 1.ปฏิกิริยาไฮโดรดีออกซิจีเนชัน 2. ปฏิกิริยาดีคาร์บอนิลเลชัน 3.ปฏิกิริยาดีคาร์บอกซีเลชัน แสดงเป็นแผนผังดังรูปที่ 2.9



รูปที่ 2.9 แผนผังแสดงการเกิดปฏิกิริยาไฮโดรทรีตติงของน้ำมันพืช [15]

2.9 ตัวเร่งปฏิกิริยาในกระบวนการไฮโดรทรีตติง [7, 18, 19]

ตัวเร่งปฏิกิริยามีหลากหลายชนิดในกระบวนการไฮโดรทรีตติงจำแนกได้ 2 ประเภทดังนี้

2.9.1 ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะ

ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะนิยมใช้โลหะเป็นวัฏภาคก่อกัมมันต์ เช่น รูทีเนียม โรเดียม แพลทินัม แพลเลเดียม และ นิกเกิล เป็นต้น โดยตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะเร่งไฮโดรดีออกซิเนชันน้อยกว่าปฏิกิริยาดีคาร์บอนิลเลชันและดีคาร์บอกซิเลชัน นอกจากนี้โลหะบางชนิด เช่นแพลทินัม แพลเลเดียม และนิกเกิล สามารถเร่งการเกิดปฏิกิริยาเมทาเนชั่นซึ่งส่งผลทำให้มีการใช้ปริมาณแก๊สไฮโดรเจนที่มาก จึงทำให้ไม่เหมาะสมแก่การใช้งาน

2.9.2 ตัวเร่งปฏิกิริยาสองโลหะ

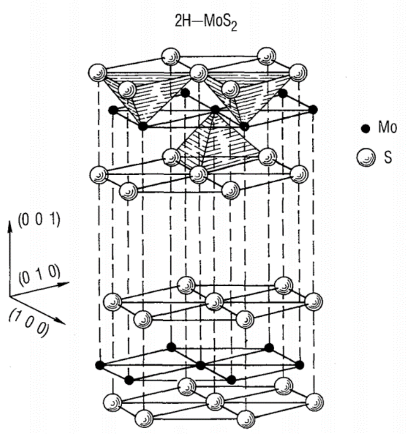
ตัวเร่งปฏิกิริยาสองโลหะที่เป็นวัฏภาคก่อกัมมันต์มากกว่าหนึ่งชนิด เช่น โคบอลต์โมลิบดินัมซัลไฟด์ ($CoMoS_2$) นิกเกิลโมลิบดินัมซัลไฟด์ ($NiMoS_2$) โดยตัวเร่งปฏิกิริยาเหล่านี้ สามารถช่วยเร่งปฏิกิริยาไฮโดรดีออกซิจีเนชันได้ดีกว่าปฏิกิริยาคาร์บอนิลเลชันและดีคาร์บอกซิเลชัน สาเหตุเป็นเพราะเมื่อมีการเติมตัวส่งเสริมเข้าไปจะช่วยเร่งปฏิกิริยาไฮโดรจีเนชันของสารประกอบแอลคีนให้กลายเป็นสารประกอบแอลเคน

2.10 ตัวเร่งปฏิกิริยาโมลิบดินัมซัลไฟด์ [20, 21]

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
Chulalongkorn University

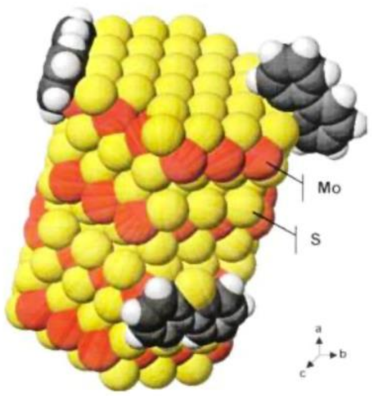
2.10.1 โครงสร้าง

ตัวเร่งปฏิกิริยาโมลิบดินัมซัลไฟด์ (MoS_2) มีลักษณะโครงสร้างเหมือนแซนวิชจะเห็นได้ว่ามีโลหะโมลิบดินัมแทรกอยู่ระหว่างชั้นของซัลเฟอร์ ดังรูปที่ 2.10 ส่วนประกอบของแต่ละชั้นประกอบไปด้วย Stack ซึ่งเป็น Slab ของ S-Mo-S ถูกยึดอยู่ด้วยแรงแวนเดอวาล์ว ส่วนประกอบ Slab ประกอบด้วยระนาบหกเหลี่ยม (Hexagonal plane) ของอะตอมซัลเฟอร์ 2 ระนาบ และระนาบหกเหลี่ยมของอะตอมโมลิบดินัมแทรกอยู่ในตรงกลาง ซึ่งแต่ละส่วนประกอบกันในลักษณะเชื่อมต่อกันที่อะตอมซัลเฟอร์ กำหนดโดย Edge termination สองชนิด คือ Mo-edge และ S-edge มีความสำคัญมากในการแสดงกัมมันตภาพ (activity) ของตัวเร่งปฏิกิริยา [20, 21]



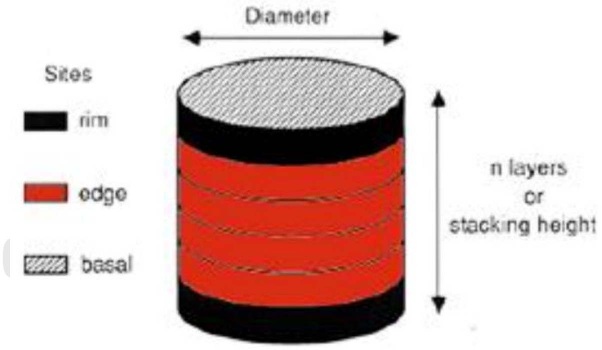
รูปที่ 2.10 โครงสร้างของ MoS_2 แบบแซนวิชระหว่างตัวเร่งปฏิกิริยา S-Mo-S และช่องว่างระหว่างชั้น [22]

งานวิจัยของ Voorhoeve [23] และ Farragher [24] ได้อธิบายถึงความสำคัญของขอบ (Edge) และมุมของโมลิบดินัมซัลไฟด์ พูดถึงซัลเฟอร์ไอออนในระนาบฐาน (Basal plane) ของ MoS2 นั้นถูกกำจัดได้ยากมากกว่าส่วนขอบ และมุม เป็นเพราะว่าที่ขอบและมุมนั้นมี Degree of coordination ที่ต่ำ ดังนั้นที่บริเวณขอบและมุมของโครงสร้างโมลิบดินัมซัลไฟด์ ที่มีลักษณะแบบแซนวิชจึงมีตำแหน่งว่างของซัลเฟอร์และโมลิบดินัม ไอออนที่เปิดออกอยู่โดยตำแหน่งที่ว่างของซัลเฟอร์เหล่านี้เป็นตำแหน่งกัมมันต์ (Active site) ที่ใช้ใน การกระตุ้นสารประกอบซัลเฟอร์ในปฏิกิริยาดีซัลเฟอไรเซชัน รูปที่ 2.11 แสดงโมเดลของโมเลกุล ชี้ให้เห็นถึงตำแหน่งที่ว่างของซัลเฟอร์ใน Stack MoS_2 และการดูดซับไดเบนโซไทโอฟีน



รูปที่ 2.11 แบบจำลองโครงสร้างของโมเลกุลแสดงตำแหน่งว่างของซัลเฟอร์ใน Stack ของ MoS_2 และการดูดซับเบนโซไทโอฟีน [25]

งานวิจัยของ Daage และ Chianelli [26] ได้มีการนำเสนอโมเดลแรกในการแสดงความสัมพันธ์ของโครงสร้าง MoS_2 กับ Reactivity ของสารประกอบพอลิอะโรมาติกซัลเฟอร์ขนาดใหญ่ (PASCs) มีชื่อเรียกว่า Rim-Edge-Model และยังได้รับความนิยมอย่างมาก โมเดลนี้ได้ถูกอธิบายตั้งแต่พื้นฐานเพื่อให้ง่ายต่อการเข้าใจปฏิกิริยาดีซัลเฟอไรเซชันของน้ำมันดีเซลโดยตัวเร่งปฏิกิริยาโมลิบดินัมซัลไฟด์มีลักษณะเหมือนกับแผ่นดิสก์เรียงซ้อนกันเป็น Stack ด้านบนและด้านล่างของแผ่นดิสก์เปรียบเหมือน Rim site แผ่นดิสก์ที่อยู่ระหว่างด้านบนและด้านล่างของแผ่นดิสก์เปรียบเหมือน Edge site แสดงดังรูปที่ 2.12 จากโมเดลนี้มีแค่เพียง Rim layer (ด้านบนและ ด้านล่างของ Slab) ที่เป็น Active site เกิดปฏิกิริยาไฮโดรจีเนชัน ซึ่งปฏิกิริยานี้จะไม่สามารถเกิดขึ้นบริเวณของ Edge plane เพราะวงอะโรมาติกไม่สามารถดูดซับผ่าน π Coordination เนื่องจากการขัดขวางของขนาดส่วนปฏิกิริยาไฮโดรจีโนไลซิสของซัลไฟด์เกิดได้ทั้ง Rim และ Edge site ดังนั้น โมเดล Rim Edge ได้มีการทำนายว่า Rim site มีอิทธิพลต่อปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันและการเลือกเกิดของปฏิกิริยาไฮโดรจีเนชันขึ้นอยู่กับอัตราส่วนของ Edge site และ Rim นอกจากนี้โมเดลดังกล่าวทำให้เราสามารถเข้าใจปฏิกิริยา ของ PASCs ด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา MoS_2 และสังเกตได้ว่าไม่มีการกล่าวถึงตัวส่งเสริมที่เติมลงบนตัวเร่งฏิกิริยา



รูปที่ 2.12 แบบจำลองโครงสร้างของ Rim-Edge ของอนุภาคโมลิบดินัมซัลไฟด์ [26]

2.10.2 ตัวสนับสนุน (Promoter)

นอกจากนี้การเติมตัวสนับสนุน (promoter) เพื่อเป็นการเพิ่มกัมมันตภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา นิยมเติมโคบอลต์หรือนิกเกิลลงบนตัวเร่งปฏิกิริยาในกระบวนการไฮโดรทรีตติงซึ่งสามารถส่งเสริมการเร่งปฏิกิริยาไฮโดรดีออกซิจีเนชันได้ดีขึ้น แต่ถ้าหากเติมตัวสนับสนุนมากเกินไปอาจทำให้

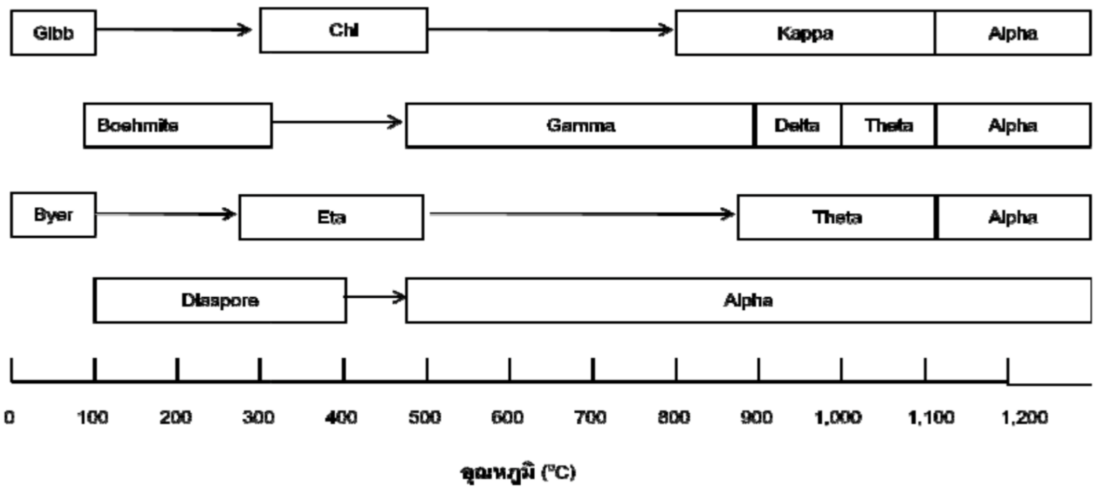
ตัวสนับสนุนเข้าไปบดบังบริเวณตำแหน่งกัมมันต์ (active site) ของโมลิบดินัมได้ ดังนั้นสรุปได้ว่าการเติมตัวสนับสนุนจึงต้องเติมในปริมาณที่เหมาะสม [27]

2.11 ตัวรองรับ

ตัวรองรับเป็นสารเฉื่อยทำหน้าที่ในการกระจายตัวของโลหะกัมมันต์ เพื่อเพิ่มเสถียรภาพในการใช้งานโดยการลดการเกิดซินเทอริง (sintering)เมื่อใช้งานที่อุณหภูมิสูง อีกทั้งยังเพิ่มพื้นที่ผิวกัมมันต์ในการเร่งปฏิกิริยา ตัวรองรับมีหลายชนิด เช่น โลหะออกไซด์ (Al_2O_3, SiO_2, MgO, TiO_2) ซีโอไลต์ และ activated carbon การเลือกตัวรองรับต้องพิจารณาจากลักษณะที่ต้องการใช้งานสมบัติทางกายภาพสมบัติทางเคมีของตัวรองรับ ได้แก่ มีความแข็งทนต่อแรงกดและการเสียดสี มีพื้นที่ผิวสูงและมีความพรุนซึ่งขึ้นอยู่กับลักษณะการใช้งาน การเฉื่อยต่อปฏิกิริยาที่ไม่ต้องการ มีความเสถียรต่อภาวะที่ใช้งานและภาวะที่นำตัวเร่งปฏิกิริยากลับมาใช้ซ้ำ ซึ่งการมีพื้นที่ผิวที่สูงทำให้มีรูพรุนขนาดเล็กซึ่งถ้ารูพรุนเล็กเกินไปจะทำให้เกิดการอุดตันได้ [28]

อะลูมินา (Al_2O_3) มีชื่อทางเคมีคือ Aluminium oxide พบในธรรมชาติในรูปของแร่คอรันดัม (Corundum) หรือได้จากการสังเคราะห์โดยกระบวนการเบเยอร์ (Bayer process) ของสารประกอบอะลูมิเนียมไฮดรอกไซด์ที่เป็นสารประกอบของแร่บอกไซด์ (Bauxite) ซึ่งอะลูมินามีโครงสร้างแบบอสัณฐานและแบบผลึกได้หลายรูปแบบ เช่น เฟสแกมมา เฟสเดลตา และเฟสแอลฟา โครงสร้างแต่ละอันขึ้นอยู่กับขั้นตอนและสภาวะการเตรียม [29] แสดงดังรูปที่ 2.13 โมลาร์แมส 101.96 g/mol จุดหลอมเหลว 2072 องศาเซลเซียส จุดเดือด 2977 องศาเซลเซียส มีพื้นที่ผิวประมาณ 0.5-600 ตารางเมตรต่อกรัม ความหนาแน่น 3.95-4.1 g/cm3 ไม่ติดไฟ ไม่ละลายน้ำ ซึ่งความเป็นกรดและสมบัติต่าง ๆ ของอะลูมินานั้นขึ้นอยู่กับการสังเคราะห์ การคายน้ำ การบำบัดด้วยความร้อนและความบริสุทธิ์เป็นต้น [30]

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
Chulalongkorn University



รูปที่ 2.13 การเปลี่ยนแปลงโครงสร้างของอะลูมินา [29]

อะลูมินาเป็นตัวรองรับที่นิยมใช้กันอย่างแพร่หลายมาก มีพื้นที่ผิวสูง มีรูพรุน มีความแข็งแรง ความหนาแน่นสูง เนื่องจากมีราคาถูกมีเสถียรภาพทางความร้อนสูง ความต้านทานต่อการสึกกร่อน และการขัดสี เป็นฉนวนกันไฟฟ้าที่อุณหภูมิสูงได้ดี และความคงทนต่อสารเคมี แกมมาอะลูมินา (γ-Al_2O_3) มีพื้นที่ผิวประมาณ 200-300 ตารางเมตรต่อกรัมซึ่งเป็นเฟสที่มีพื้นที่ผิวและรูพรุนสูงมากมีเสถียรภาพในช่วงอุณหภูมิที่สูง ซึ่งเหมาะสำหรับการนำมาใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาหรือตัวรองรับ โดยเตรียมได้จากการเผาโบห์ไมต์ (boehmite, γ–AlO(OH)) ที่ 500 - 800°C โครงสร้างนี้ออกไซด์ไอออนจะเรียงตัวเป็นแบบ Face Center Cubic มีอะลูมินาไอออนกระจายอยู่ใน Tetrahedral Hole และ Octahedral Hole เมื่อให้ความร้อนเพิ่มขึ้นทำให้เปลี่ยน เฟสเป็นเดลตาและเตตา ที่มีพื้นที่ผิวประมาณ 50-120 ตารางเมตรต่อกรัม เนื่องจากที่อุณหภูมิสูงขึ้น ทำให้อะลูมินาเกิดการพังของโครงสร้างมีการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างหมู่ไฮดรอกซิลสูญเสียหรือตำแหน่งกรดบรอนสเตด [30]

จากงานวิจัยพบว่า แกมมาอะลูมินา (γ-Al_2O_3) มีความเสถียรภาพทางความร้อนมีพื้นที่ผิวสูง จึงช่วยเพิ่มการกระจายตัวของโลหะกัมมันต์ มีสมบัติเชิงกลที่ดี จึงเป็นตัวรองรับที่นิยมใช้กันมากในปฏิกิริยาไฮโดรดีออกซิจีเนชันแต่ตัวรองรับ γ-Al_2O_3 ไม่ทนต่อภาวะที่มีน้ำ γ-Al_2O_3 ทำปฏิกิริยากับน้ำเกิดเป็นโบห์ไมต์ ทำให้เกิดออกซิเดชันของโลหะกัมมันต์กลายเป็นโลหะออกไซด์และเกิดการสะสมตัวของคาร์บอนบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา (carbon deposition) เนื่องจากอะลูมินามีสภาพความเป็นกรดสูงทำให้แอกทีวิตีของตัวเร่งปฏิกิริยาลดลง [31]

2.12 ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบไม่มีตัวรองรับ

ปัจจุบันมีการศึกษาตัวเร่งปฏิกิริยาเพื่อใช้ในปฏิกิริยาไฮโดรดีออกซิจิเนชันอย่างกว้างขวางการเลือกใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา MoS_2 สามารถปรับปรุงสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยาโดยการเติมตัวส่งเสริมเพื่อเพิ่มสมบัติในการใช้งานได้ตามต้องการในส่วนนี้จะกล่าวถึงการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาแบบไม่มีตัวรองรับ เมื่อพิจารณาตัวเร่งปฏิกิริยา MoS_2 แบบไม่มีตัวรองรับนั้นมีหลากหลายวิธีการเตรียมที่แตกต่างกันซึ่งส่งผลต่อโครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยา ในที่นี้ขอกล่าวถึงการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา MoS_2 จากการสลายตัวของแอมโมเนียมเตตระไทโอโมลิบเดต (ATTM: $(NH_4)_2MoS_4$) ซึ่งการสลายตัวด้วยความร้อน (Hydrothermal) เป็นวิธีการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีประสิทธิภาพเป็นวิธีการทำให้เกิดผลึกในภาวะที่ใช้ความดันและอุณหภูมิสูงในตัวทำละลายที่เป็นน้ำ วิธีการสลายตัวด้วยความร้อนยังสามารถใช้ในการสังเคราะห์สารที่ละลายได้ยากในภาวะปกติ เช่น โลหะออกไซด์บางชนิด ซิลิเกต ซัลไฟด์ ข้อดีของการสังเคราะห์ด้วยการสลายตัวด้วยความร้อนคือสามารถสังเคราะห์สารที่ผลึกไม่มีเสถียรภาพที่จุดหลอมเหลว ผลึกของวัสดุที่มีความดันไอใกล้เคียงจุดหลอมเหลว สามารถควบคุมขนาดผลึกให้เล็กหรือใหญ่ได้โดยการปรับอัตราส่วนของสารเคมีที่เป็นส่วนประกอบ และได้ผลึกที่มีคุณภาพที่ดี [32]

การสลายตัวของแอมโมเนียมเตตระไทโอโมลิบเดต (ATTM: $(NH_4)_2MoS_4$) ซึ่งเป็นการเตรียมด้วยการสลายตัวของไทโอซอลเป็นการเตรียมที่ไม่ซับซ้อน ยิ่งไปกว่านั้นกำมะถันและอะตอมของโลหะในโทโอซอลเกาะกันในลักษณะโคออดิเนชันแบบเตตระฮีดรอล [33] ซึ่งปฏิกิริยาเกิดขึ้นดังสมการต่อไปนี้ [34, 35]

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
CHULALONGKORN UNIVERSITY

$$(NH_4)_2MoS_4 \longrightarrow MoS_3 + (NH)_2S \qquad (2.10)$$

$$MoS_3 \longrightarrow MoS_2 \text{ (amorphous)} + 1/xSx \qquad (2.11)$$

$$MoS_2 \text{ (amorphous)} \longrightarrow MoS_2 \text{ (crystalline)} \qquad (2.12)$$

MoS_2เกิดขึ้นและเปลี่ยนไปอยู่ในรูปโมลิบดินัมซัลไฟด์ซึ่งมีความเป็นผลึกต่ำหมายถึงไม่เป็นระเบียบอย่างมากและมีการหลุดออกมาของซัลเฟอร์ (ไฮโดรเจนซัลไฟด์ (H_2S) ถ้ามีไฮโดรเจนเพียงพอ) และการเกิดการจัดเรียงตัวใหม่ของโมลิบดินัมซัลไฟด์ที่เป็นผลึกที่มีความเป็นระเบียบมากขึ้น

สำหรับการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยแอมโมเนียมเตตระไทโอโมลิบเดตทำปฏิกิริยากับตัวส่งเสริม (นิกเกิล) ภายใต้บรรยากาศแก๊สไฮโดรเจนเพื่อให้รวมตัวเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาซัลไฟด์ของ Bimetallic (ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะสองชนิด) ดังสมการที่ (2.13)

$$(NH_4)_2MoS_4 + Ni(NO_3)_2 \longrightarrow (NH_4)_2[NH_4(MoS_4)] + 2NH_4NO_3 \qquad (2.13)$$

ในขั้นตอนต่อไปมีการสร้างพันธะระหว่างไทโอไอออนและตัวส่งเสริมแคตไอออนในขั้นตอนนี้โดยการเติมแก๊สไฮโดรเจนตัวเร่งปฏิกิริยาซัลไฟด์ของ Bimetallic เกิดการรวมตัวดังสมการต่อไปนี้

$$Ni(MoS_4)_2 + H_2 \longrightarrow Ni(MoS_3)_2 + H_2S \qquad (2.14)$$

$$Ni(MoS_3)_2 + H_2 \longrightarrow Ni(MoS_2)_2 + H_2 \qquad (2.15)$$

อันตรกิริยาเคมีระหว่างตัวส่งเสริมและอะตอมโมลิบดินัมแสดงถึงการกระจายตัวที่ดีของตัวส่งเสริมในโมลิบดินัมซัลไฟด์ส่งผลข้อดีทำให้เกิดตำแหน่งกัมมันต์ของ NiMo เป็นจำนวนมาก

2.13 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

Yoosuk และคณะ [27] ศึกษาปฏิกิริยาไฮโดรดีออกซิจีเนชันของกรดโอเลอิกและกรดปาลมิติกด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา Ni-Mo และ Co-Mo ซัลไฟด์แบบไม่มีตัวรองรับ ในเครื่องปฏิกรณ์ (parr reactor) โดยศึกษาผลของตัวแปร ได้แก่ อุณหภูมิ ความดัน อัตราส่วนอะตอม Ni/(Ni+Mo) ของตัวเร่งปฏิกิริยา เป็นต้น พบว่าผลิตภัณฑ์ที่ได้เป็นนอร์มัลแอลเคน (ส่วนมากประกอบด้วย n-$C_{15\text{-}18}$) และตัวเร่งปฏิกิริยา $NiMoS_2$ ที่อัตราส่วนอะตอม Ni/(Ni+Mo) เท่ากับ 0.2 เร่งปฏิกิริยาไฮโดรดีออกซิจิเนชันได้ดีที่ความดันสูงและที่อุณหภูมิสูง กรณีของกรดโอเลอิกได้ร้อยละการเปลี่ยน (conversion) เท่ากับ 100 ร้อยละการเลือกเกิด (selectivity) n-C_{18} เท่ากับ 78.8 และให้ปริมาณร้อยละผลได้ (yield) n-C_{18} เท่ากับ 70.3 ขณะที่กรณีของกรดปาล์มิติกได้ร้อยละการเปลี่ยนเท่ากับ 95.2 ร้อยละการเลือกเกิด n-C_{16} เท่ากับ 78.5 และร้อยละผลได้ n-C_{16} เท่ากับ 65.6

Hongloi และคณะ [17] ศึกษาไฮโดรจิเนชันของกรดปาล์มิติก โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Ni บนตัวรองรับที่ต่างกันได้แก่ ZrO_2, H-ZSM-5 และ AC ที่เตรียมด้วยการฝังตัวแบบเปียกพอดี (incipient wetness impregnation) ในกระบวนการแบบ semi-batch จากการทดลองพบว่า Ni/AC มีตำแหน่งกรด (acid sites) สูงสุด, มีขนาดอนุภาคเล็กสุดและมีพื้นที่ผิวสูงสุด ขนาดคลัสเตอร์ของ Ni

ลดลงดังนี้ Ni/H-ZSM-5 > Ni/ ZrO_2 > Ni/AC และมีการกระจายตัวสูงทุกตัวรองรับ จากการศึกษาไฮโดรจิเนชันที่ความดันไฮโดรเจน 10 บาร์ อุณหภูมิ 260 °C เป็นเวลา 6 ชั่วโมง พบว่า Ni/ZrO_2 และ Ni/H-ZSM-5 ให้ร้อยละการเปลี่ยนเท่ากับ 98.3 และ 86.2 ตามลำดับ และมีร้อยละการเลือกเกิดต่อ n-C_{15} ,n-C_{16} เป็น 75.5 และ 76.3 ตามลำดับ

Itthibenchapong และคณะ [36] ศึกษาไฮโดรดีออกซิจิเนชันของน้ำมันปาล์ม โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Ni-MoS_2/γ-Al_2O_3 โดยใช้แก๊สไฮโดรเจนที่ความดัน 50 บาร์ อุณหภูมิ 330 °C LHSV = 1 ชม-1 ใน trickle-bed reactor พบว่า ได้ร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์เท่ากับ 92 โดยได้ผลิตภัณฑ์จากปฏิกิริยาไฮโดรดีออกซิจีเนชันเป็นหลัก ร้อยละผลได้ C_{10} ถึง C_{12} เท่ากับ 60 และให้ร้อยละการเลือกเกิดต่อ C_{10} ถึง C_{12} เท่ากับ 58 ซึ่งสามารถใช้เป็นเชื้อเพลิงไฮโดรคาร์บอนสำหรับเครื่องบินไอพ่น และพบว่าโครงสร้างของ MoS_2 มีลักษณะซ้อนกันเล็กน้อย และ Ni มีการแทนที่ในโครงสร้างของ MoS_2 และมีอันตรกิริยาต่อตัวรองรับ Al_2O_3 ด้วยเทคนิค Ni K-edge XANES และ EXAFS

Pongsiriyakul และคณะ [37] ศึกษากระบวนการผลิตดีเซลชีวภาพไฮโดรจีเนต (BHD) จากกรดน้ำมันปาล์ม (PFAD) โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Pd/C จากการทดลองพบว่าการใช้แก๊สสังเคราะห์ให้ร้อยละผลได้ต่ำกว่าร้อยละผลได้จากการใช้ไฮโดรเจนบริสุทธิ์เพียงเล็กน้อย และผลิตภัณฑ์ของเหลวที่ได้ประกอบด้วย n-C_{15} และ n-C_{17} เป็นหลัก โดยเกิดดีคาร์บอนิลเลชันเป็นวิถีปฏิกิริยาหลัก และได้ศึกษาความสามารถในการใช้ซ้ำของตัวเร่งปฏิกิริยา Pd/C ที่ผ่านและไม่ผ่านการฟื้นฟูสภาพ สำหรับการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ไม่ผ่านการฟื้นฟูสภาวะ ร้อยละการเปลี่ยนและร้อยละผลได้การใช้ครั้งที่ 2 ลดลงจากการใช้ครั้งแรก แสดงให้เห็นว่าสารอินทรีย์ที่เป็นสิ่งเจือปนเกาะติดบนตำแหน่งกัมมันต์ของตัวเร่งปฏิกิริยา ทำให้เกิดการอิ่มตัวหลังจากใช้รอบแรก สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านการฟื้นฟูสภาพตัวเร่งปฏิกิริยายังคงมีความว่องไวในการทำปฏิกิริยา และสามารถนำมาใช้ซ้ำได้อย่างน้อย 4 รอบ

Burimsitthigul และคณะ [38] ศึกษาการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดไม่มีตัวรองรับ Ni–Mo sulfide เพื่อผลิตน้ำมันผลิตดีเซลชีวภาพไฮโดรจีเนตจากน้ำมันปาล์ม ภายใต้สภาวะที่เหมาะสม (300 °C, 2 ชั่วโมง. และความดัน H2 เริ่มต้น 30 บาร์) ผลผลิตของ C_{14}-C_{18} แอลเคนเท่ากับ 75.3 wt% ในขณะที่การเลือกจำเพาะ n-C_{15}, n-C_{16}, n-C_{17} และ n-C_{18} แอลเคนเท่ากับ 21.8, 19.7, 29.6 และ 28.1% ตามลำดับ การวิเคราะห์ด้วยแก๊สโครมาโทกราฟี แมสสเปกโตรมิเตอร์ พบว่า แอลเคน, แอลกอฮอล์และเอสเทอร์เป็นผลพลอยได้ 0.2-NiMoS_2 เร่งปฏิกิริยาได้อย่างมีประสิทธิภาพ ตัวเร่งปฏิกิริยาสามารถนำกลับมาใช้ใหม่ได้อย่างน้อย 4 รอบของไฮโดรดีออกซิจีเนชันในน้ำมันปาล์มโดยคง

ประสิทธิภาพที่ดีไว้ได้โดยให้ผลผลิตแอลเคนลดลง 17-25% รอบที่ 2 ถึง 4 โดยให้ผลผลิต 50.8–57.3% n-$C_{14–18}$

Liu และคณะ [39] ศึกษาการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/SAPO-11 ในปฏิกิริยาไฮโดรดีออกซิจิเนชันของน้ำมันปาล์ม ตัวรองรับ SAPO-11 มีสภาพกรดที่อ่อนจนถึงปานกลางและเป็นวัสดุที่มีรูพรุนขนาดกลาง ส่วนนิกเกิลสามารถลดแครกกิ้งของนอร์มัลแอลเคนได้ การเตรียม SAPO-11 ใช้วิธีไฮโดรเทอร์มัลและเติมโลหะนิกเกิลในสัดส่วนต่างๆ ให้ผลคือ ร้อยละผลได้นอร์มัลแอลเคน เท่ากับ 70 และมีอัตราส่วนโดยโมลของไอโซเมอไรเซชันมากกว่า 80 เมื่อนำตัวเร่งปฏิกิริยามาใช้อย่างต่อเนื่อง พบว่ามีเสถียรภาพที่ดี สามารถใช้ทำปฏิกิริยาได้หลายชั่วโมง

Wang และคณะ [40] ได้พัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยา Ni-Mo-W/γ-Al_2O_3-ZSM-5 สำหรับการนำมาใช้ในไฮโดรจิเนชันของน้ำมันปาล์ม ตัวเร่งปฏิกิริยาเตรียมโดยวิธีการอัดรีด (extrusion) พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา Ni-Mo-W (ร้อยละโดยมวลเท่ากับ 5-5-15 ตามลำดับ) Ni-Mo-W /γ-Al_2O_3-ZSM-5 (ร้อยละโดยมวลเท่ากับ 85-15 ตามลำดับ) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่เหมาะสม สำหรับร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์ไฮโดรคาร์บอนที่ได้คือ นอร์มัลแอลเคน ในช่วง n-C_{15} ถึง n-C_{18} โดยเป็นโซ่ตรงและไอโซแอลเคนในปริมาณ 82.9 และ 13 ตามลำดับ

Zhixia และคณะ [41] ศึกษาการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา NiMo/ γ-Al_2O_3-β-zeolite และผลของตัวทำละลายในการเปลี่ยนน้ำมันปรุงอาหารที่ใช้แล้วเป็นน้ำมันเชื้อเพลิง สมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยาถูกปรับโดยการเปลี่ยนสัดส่วนรองรับและส่วนประกอบโลหะ มีการศึกษาผลของตัวทำละลาย (tetralin, dodecane) ต่อประสิทธิภาพการเร่งปฏิกิริยา การเพิ่มปริมาณซีโอไลต์ช่วยเพิ่มความเป็นกรดและพื้นที่กรดแก่ของตัวเร่งปฏิกิริยา แต่ลดปริมาตรรูพรุนและการกระจายตัวของ Mo สิ่งนี้สามารถยับยั้งการเปลี่ยนแปลง WCO (waste cooking oil) และการก่อตัวของอัลเคน นอกจากนี้การเพิ่มเศษส่วนมวลของโลหะออกไซด์ทั้งหมด (m) ทำให้มีsiteที่ใช้งานโลหะมากขึ้นและsiteของกรดบนตัวเร่งปฏิกิริยา การเพิ่มเศษโมลาร์ Ni (y) ช่วยเพิ่มการกระจายตัวของMoไซต์และความสามารถของตัวเร่งปฏิกิริยาลดลง ผลการทดลองหาถาวะที่เหมาะสมพบว่าอุณหภูมิที่สูงขึ้นและความดัน H_2 และต้องใช้เวลาในการทำปฏิกิริยานานขึ้นเพื่อการทำงานของตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีประสิทธิภาพ การแปลง WCO ที่เกือบสมบูรณ์ทำได้ที่ 350 ° C ภายใต้ H_2 ที่ 4-5 MPa เป็นเวลา 3 ชั่วโมง ปริมาณไฮโดรคาร์บอน C_{15}-C_{18} ทั้งหมดในผลิตภัณฑ์สูงกว่า 90% สารประกอบไอโซเมอไรส์มีสัดส่วนน้อยกว่า 10 wt% ซึ่ง

น่าจะเกิดจากความเป็นกรดของตัวเร่งปฏิกิริยาที่อ่อนลงและผลของตัวทำละลาย ความดัน H_2 ที่ต่ำกว่าเหมาะสำหรับ tetralin ที่มีผลจากการให้ไฮโดรเจน

Tao และคณะ [42] ศึกษาตัวเร่งปฏิกิริยา zeolites (meso-Y, SAPO-34, and HY) ที่มีการเติม nickel ในการเปลี่ยนน้ำมันปรุงอาหารที่ใช้แล้วเป็นน้ำมันเครื่องบิน จากการศึกษาพบว่า ซีโอไลต์ Y แบบ mesoporous แสดงให้เห็นการเลือกเกิดแอลเคนในช่วงน้ำมันเจ็ตสูงถึง 53% ภายใต้ภาวะอุณหภูมิ 400 °C ,H_2 3 MPa, 3 ชั่วโมง พบว่าน้ำมันปรุงอาหารที่ใช้แล้วส่วนใหญ่เกิดดีออกซิจีเนชันให้ heptadecane ($C_{17}H_{36}$) และ pentadecane ($C_{15}H_{30}$) แอลเคนโซ่ยาวและแตกหักเป็นอัลเคน (C_8 – C_{16}) รวมทั้งไซโคลแอลเคนและอะโรมาติกไฮโดรคาร์บอนถูกผลิตขึ้นโดยการผ่านไซโคลไลเซชันและดีไฮโดรจีเนชัน

Aiamsiri และคณะ [43] ศึกษาไฮโดรทรีตติงของน้ำมันปาล์มบนตัวเร่งปฏิกิริยา $NiMoS_2$ แบบไม่มีตัวรองรับและมีตัวรองรับตัวแปรที่ศึกษาคือ ชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยา ความเข้มข้นของสารตั้งต้น และระยะเวลาในการทำปฏิกิริยาจากการทดลองพบว่า ผลิตภัณฑ์หลักคือ สารประกอบนอร์มัลอัลเคน n-C_{14}, n-C_{15}, n-C_{16}, n-C_{17} และ n-C_{18} การเพิ่มความเข้มข้นของสารตั้งต้นส่งผลให้ปฏิกิริยาไปทางดีคาร์บอกซิเลชันและดีคาร์บอนิลเลชัน การเพิ่มเวลาส่งผลให้ปฏิกิริยาไปทางไฮโดรดีออกซิจิเนชันมากกว่าดีคาร์บอกซิเลชันและดีคาร์บอนิลเลชัน ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลโมลิบดีนัมแบบไม่มีตัวรองรับ (0.2-$NiMoS_2$) ซึ่งเตรียมจากการสลายตัวด้วยความร้อนมีประสิทธิภาพสูงสุด ภายใต้สภาวะที่เหมาะสมคือ อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส ความดันไฮโดรเจนเริ่มต้น 40 บาร์ เวลา 3 ชั่วโมง ความเข้มข้นของสารตั้งต้นร้อยละ 10 โดยน้ำหนักของ สารละลาย และอัตราส่วนของตัวเร่งปฏิกิริยาต่อสารตั้งต้นที่ 0.1 (w/w) ให้ร้อยละผลได้ของแอลเคนทั้งหมด (n-C_{14}-C_{18}) สูงสุดที่ 67.0 โดยน้ำหนัก

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
Chulalongkorn University

ตารางที่ 2.3 สรุปงานวิจัยผลของตัวเร่งปฏิกิริยาและภาวะการณ์ทดลอง

Ref	Reactant	Reactor type	Optimun Condition	Catalysts	Products
[39]	Palm oil	Fixed-bed reactor	T=633^{o}C, P=40 bar, LHSV = 1h-1, TOS = 6h.	Ni/SAPO-11	Liquid alkane yield = 70% Isomerization selectivity > 80%
[7]	Refined palm oil	Custom-made down-flow fixed-bed reactor	T=300-330^{o}C, P=30-50 bar, LHSV = 1-2h^{-1}, H2/oil = 750-1000N(cm3/cm3)	$NiMoS_2/\gamma$-Al_2O_3	Product yield = 90% n-alkane content > 95.5% n-C_{18} = 76.4% n-C_{16} = 79.1%
[44]	Waste cooking oil, Trapped grease	Batch reactor Fixed-bed reactor	Batch reactor P = 7 Mpa T = 250-350^{o}C Time = 3 h Fixed-bed reactor P = 5MPa T = 350 ^{o}C WHSV = 2.8 h^{-1} H2/feed ratio = 666Nm^3/m^3	$NiMoS_2/Al_2O_3$ CoMo/ Al_2O_3 NiW/Al_2O_3	Conversion 96-99% Yields of isoparrafin at 350^{o}C > 300^{o}C
[40]	Palm oil	Fixed-bed reactor	T=300^{o}C, P=50 bar, LHSV = 1h^{-1}, H2/oil = 1000N(cm^3/cm^3)	Ni-Mo-W/ γ-Al_2O_3-ZSM-5	n-alkane = 62%wt main products = n-C_{15-18}
[15]	Soybean oil	Batch reactor	T=400^{o}C, P=9.2MPa, Time = 2h., Catalysts/ oil ratio = 0.044,0.088(w/w)	$NiMoS_2$/ γ-Al_2O_3 Pd/ γ-Al_2O_3 Sulfide CoMo/ γ-Al_2O_3 Ni/SiO2- γ-Al_2O_3 Pt/γ - γ-Al_2O_3 Ru/ γ-Al_2O_3	n-alkane > 80%wt (Pd or Ni Catalysts) n-alkane > 55%wt (CoMo Catalysts) Liquid product = n-C_{17}, n-C_{15} (Ni and Pd Catalysts)
[27]	Palmitic acid Oleic acid	Batch reactor	Palmitic acid T = 320 ^{o}C P = 70 bar Oleic acid T = 280 ^{o}C P = 60 bar	MoS_2 $NiMoS_2$ $CoMoS_2$	NiMoS2 Palmitic acid HDO n-C_{16} = 65.6% Oleic acid HDO n-C_{18} =70.3%
[36]	Palm kernel oil	Trickle-bed reactor	T = 330^{o}C P = 50 bar LHSV = 1h^{-1}	$NiMoS_2$/ γ-Al_2O_3	Major product = C_{10-12} Product yield = 92% selectivity C_{10-12} = 58%
[45]	Palm fatty acid distillate	Batch reactor	T=375-400^{o}C, P=40 bar, Time = 3h.	Pd/C	Major product = n-C_{15}, n-C_{17} Yield of diesel = 57%

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
CHULALONGKORN UNIVERSITY

บทที่ 3

วิธีดำเนินงานวิจัย

การทดลองนี้เป็นการศึกษาไฮโดรทรีตติงของน้ำมันปรุงอาหารใช้แล้วด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาซัลไฟด์ ของ Ni-Mo แบบไม่มีตัวรองรับ และแบบมีตัวรองรับเพื่อหาเวลาในการทำปฏิกิริยา และความเข้มข้นของสารตั้งต้น ที่เหมาะสมสำหรับปฏิกิริยาไฮโดรดีออกซิจิเนชัน โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลโมลิบดินัมซัลไฟด์ แบบไม่มีตัวรองรับที่อัตราส่วนโดยอะตอมของ Ni/(Mo+Ni) เท่ากับ 0.2 และ 0.3 พร้อมทั้งเปรียบเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลโมลิบดีนัมซัลไฟด์บนตัวรองรับแกมมาอะลูมินา (NiMoS/γ -Al_2O_3) ที่เตรียมโดยใช้วิธีการสลายตัวด้วยความร้อนของ (hydrothermal) ผลิตภัณฑ์ของเหลวจากไฮโดรดีออกซิจีเนชันของน้ำมันปรุงอาหารใช้แล้วนำมาวิเคราะห์หาปริมาณนอร์มัลแอลเคน C_{14}, C_{15}, C_{16}, C_{17} และ C_{18} ส่วนตัวเร่งปฏิกิริยาถูกตรวจสอบสมบัติต่าง ๆ

3.1 สารเคมีที่ใช้ในงานวิจัย

1. แก๊สไฮโดรเจน 99.99% จาก บริษัทแพรกซ์แอร์ประเทศไทย จำกัด
2. น้ำปราศจากไอออน
3. เดคะไฮโดรแนฟทาลีน จาก บริษัท Fluka
4. แอมโมเนียมเตตระไทโอโมลิบเดต จาก บริษัท Aldrich
5. นิกเกิลไนเตรต จาก บริษัท Aldrich
6. โมลิบดินัม (IV) ซัลไฟด์แบบผง 99% จาก บริษัท Aldrich
7. นอร์มัลเดกเคน จาก บริษัท Aldrich
8. น้ำมันปาล์มตรามรกต จาก บริษัท บริษัท ไซม์ ดาร์บี้ ออยส์ มรกต จำกัด (มหาชน)
9. น้ำมันถั่วเหลืองตราองุ่น จาก บริษัท *น้ำมัน*พืชไทย จำกัด (มหาชน)
10. น้ำมันปรุงอาหารใช้แล้ว (น้ำมันปาล์ม, น้ำมันถั่วเหลือง) จาก ตลาด
11. เฮปตะเดคาโนเอต จาก บริษัท Aldrich
12.เอทานอล จาก บริษัท Merck
13. โทลูอีน จาก บริษัท Merck
14. แกมมาอะลูมินา ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 0.063-0.200 มม. จาก บริษัท Merck

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
Chulalongkorn University

3.2 อุปกรณ์และเครื่องมือวิเคราะห์

1. เครื่องปฏิกรณ์ (Reactor) Model 4848 ผลิตโดย Parr Instrument Company (รูปที่3.1) ปริมาตร 250 มิลลิลิตร ทำจากเหล็กกล้าเหนียวไร้สนิม SUS 316 อุปกรณ์ประกอบด้วยเทอร์โมคัปเปิลพร้อมชุดควบคุมอุณหภูมิ (Temperature Controller) มาตรวัดความดันและ Pressure Transducer อุปกรณ์การกวนประกอบด้วยใบกวนพร้อมชุด กำหนดและวัดความเร็วรอบของใบกวน เครื่องปฏิกรณ์สามารถทำงานที่อุณหภูมิสูงสุดไม่เกิน 500 องศาเซลเซียส และความดันสูงสุดไม่เกิน 340 บาร์

รูปที่ 3.1 เครื่องปฏิกรณ์ PARR Reactor Model 4848X

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
CHULALONGKORN UNIVERSITY

2. อุปกรณ์การกรองประกอบด้วย กรวยบุชเนอร์ (Buchner funnel) ขวดกรอง (Suction or filter flask) เครื่องดูดอากาศ (Aspirator) และกระดาษกรอง Whatman No.42
3. ตู้อบสุญญากาศ (Vacuum Oven) รุ่น Blinder VD-23
4. อุปกรณ์ดูดความชื้น บรรจุด้วยซิลิกาเจล (Silica gel)
5. เครื่องแก๊สโครมาโทกราฟแบบแมสสเปกโทรสโกปี (Gas Chromatography-Mass Spectrometer) รุ่น QP2010MS ยี่ห้อ Shimadzu
6. เครื่องแก๊สโครมาโทกราฟ (Gas Chromatograph: GC) รุ่น GC2010 ยี่ห้อ Shimadzu
7. เครื่องเอกซ์เรย์ดิฟแฟรกโทมิเตอร์ (X-ray diffractometer: XRD) รุ่น D8 Discover ยี่ห้อ Bruker

8. เครื่องวัดพื้นที่ผิวและขนาดรูพรุนโดยวิธีบีอีที (N_2 adsorption desorptionMeasurement: BET) เครื่อง Micromeritics รุ่น ASAP 2020
9. กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (Transmission electron microscope: TEM)รุ่น JEM2100Plus ยี่ห้อ JEOL
10. เครื่องวิเคราะห์ค่าการดูดซับทางเคมี (Chemisorption analyzer) รุ่น BASIC ยี่ห้อ BELCAT (Temperature programmed desorption of NH_3: NH_3-TPD)

3.3 ขั้นตอนดำเนินการทดลอง

3.3.1 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา

ก. การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโมลิบดินัมซัลไฟด์แบบไม่มีตัวรองรับ

1. การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโมลิบดินัมซัลไฟด์แบบไม่มีตัวรองรับที่ซึ่งเตรียมจากการสลายตัวด้วยความร้อนของแอมโมเนียมเตตระไทโอโมลิบเดต (ATTM)ชั่งแอมโมเนียมเตตระไทโอโมลิบเดต 0.3 กรัม ละลายในน้ำปราศจากไอออน 50 กรัม ใส่ในเครื่องปฏิกรณ์และเติมสารละลายเดคะไฮโดรแนฟทาลีน 5 กรัม เพื่อป้องกันการเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา
2. ประกอบเครื่องปฏิกรณ์พร้อมกับทดสอบรอยรั่วและอัดความดันแก๊สไฮโดรเจนเริ่มต้น 40 บาร์ ในเครื่องปฏิกรณ์ จากนั้นตั้งค่าอุณหภูมิ 350 องศาเซลเซียส โดยตั้งค่าความเร็วรอบของใบกวน 150 รอบต่อนาที เวลาของปฏิกิริยา 60 นาที โดยเริ่มจับเวลาตั้งแต่อุณหภูมิถึงค่าอุณหภูมิที่กำหนด
3. เมื่อครบเวลาในการทำปฏิกิริยาลดอุณหภูมิของเครื่องปฏิกรณ์จนต่ำกว่า 100 องศาเซลเซียส จากนั้นยกเครื่องปฏิกรณ์ออกจากอุปกรณ์ให้ความร้อนแล้วนำมาแช่น้ำที่ใส่น้ำแข็งจนอุณหภูมิลดถึงอุณหภูมิห้อง
4. ปล่อยแก๊สภายในเครื่องปฏิกรณ์ในตู้ดูดควัน
5. กรองแยกตัวเร่งปฏิกิริยาออกจากสารละลายด้วยการกรองแบบสุญญากาศ
6. จัดเก็บตัวเร่งปฏิกิริยาในสารละลายเดอะไฮโดรแนฟทาลีนเพื่อป้องกันการเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
CHULALONGKORN UNIVERSITY

ข. การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลโมลิบดินัมซัลไฟด์แบบไม่มีมีตัวรองรับ

1. การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลโมลิบดินัมซัลไฟด์แบบไม่มีตัวรองรับที่อัตราส่วนโดยอะตอมของ Ni/Mo+Ni ที่ 0.2 (0.2-$NiMoS_2$) ซึ่งเตรียมจากการสลายตัวด้วยความร้อนของแอมโมเนียมเตตระไทโอโมลิบเดต (ATTM)ชั่งแอมโมเนียมเตตระไทโอโมลิบเดต 0.3 กรัม และนิกเกิลไนเตรต 0.0838 กรัม ละลายในน้ำปราศจากไอออน 50 กรัม ใส่ในเครื่องปฏิกรณ์และเติมสารละลายเดคะไฮโดรแนฟทาลีน 5 กรัม เพื่อป้องกันการเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา
2. ประกอบเครื่องปฏิกรณ์พร้อมกับทดสอบรอยรั่วและอัดความดันแก๊สไฮโดรเจนเริ่มต้น 40 บาร์ ในเครื่องปฏิกรณ์ จากนั้นตั้งค่าอุณหภูมิ 350 องศาเซลเซียส โดยตั้งค่าความเร็วรอบของใบกวน 150 รอบต่อนาที เวลาของปฏิกิริยา 60 นาที โดยเริ่มจับเวลาตั้งแต่อุณหภูมิถึงค่าอุณหภูมิที่กำหนด
3. เมื่อครบเวลาในการทำปฏิกิริยาลดอุณหภูมิของเครื่องปฏิกรณ์จนต่ำกว่า 100 องศาเซลเซียส จากนั้นยกเครื่องปฏิกรณ์ออกจากอุปกรณ์ให้ความร้อนแล้วนำมาแช่น้ำที่ใส่น้ำแข็งจนอุณหภูมิลดถึงอุณหภูมิห้อง
4. ปล่อยแก๊สภายในเครื่องปฏิกรณ์ในตู้ดูดควัน
5. กรองแยกตัวเร่งปฏิกิริยาออกจากสารละลายด้วยการกรองแบบสุญญากาศ
6. จัดเก็บตัวเร่งปฏิกิริยาในสารละลายเดอะไฮโดรแนฟทาลีนเพื่อป้องกันการเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
CHULALONGKORN UNIVERSITY

ค. การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลโมลิบดีนัมซัลไฟด์บนตัวรองรับแกมมาอะลูมินาจากการสลายตัวด้วยความร้อนของแอมโมเนียมเตตระไทโอโมลิบเดต (ATTM) ที่อัตราส่วนโดยอะตอมของ Ni/Mo+Ni ที่ 0.2 (H-$NiMoS_2$/γ-Al_2O_3)

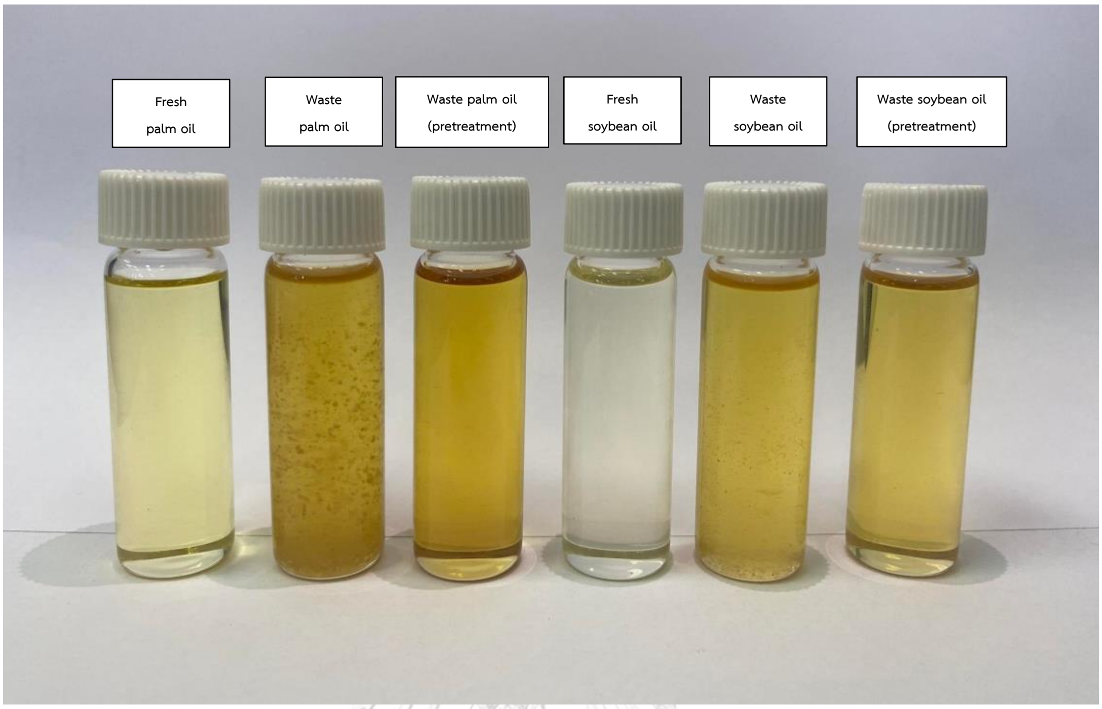
1. ชั่งแอมโมเนียมเตตระไทโอโมลิบเดต 0.3 กรัม และนิกเกิลไนเตรต 0.0838 กรัม ละลายในน้ำปราศจากไอออน 50 กรัม ใส่ในบีกเกอร์และเติมสารละลายเดคะไฮโดรแนฟทาลีน 5 กรัม กวนที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 30 นาที จากนั้นเติมแกมมาอะลูมินา 0.625 กรัม (γ-Al_2O_3 เท่ากับ ร้อยละ 20 โดยน้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยา) กวนต่ออีก5 นาที จากนั้นนำสารละลายใส่ในเครื่องปฏิกรณ์
2. ประกอบเครื่องปฏิกรณ์พร้อมกับทดสอบรอยรั่วและอัดความดันแก๊สไฮโดรเจนเริ่มต้น 28 บาร์ ในเครื่องปฏิกรณ์ จากนั้นตั้งค่าอุณหภูมิ 350 องศาเซลเซียส โดยตั้ง

ค่าความเร็วรอบของใบกวน 150 รอบต่อนาที เวลาของปฏิกิริยา 60 นาที โดยเริ่มจับเวลาตั้งแต่อุณหภูมิถึงค่าอุณหภูมิที่กำหนด

3. เมื่อครบเวลาในการทำปฏิกิริยาลดอุณหภูมิของเครื่องปฏิกรณ์จนต่ำกว่า 100 องศาเซลเซียสจากนั้นยกเครื่องปฏิกรณ์ออกจากอุปกรณ์ให้ความร้อนแล้วนำมาแช่น้ำที่ใส่น้ำแข็งจนอุณหภูมิลดถึงอุณหภูมิห้อง
4. ปล่อยแก๊สภายในเครื่องปฏิกรณ์ในตู้ดูดควัน
5. กรองแยกตัวเร่งปฏิกิริยา H-$NiMoS_2$/γ-Al_2O_3ที่ γ-Al_2O_3 ร้อยละ 20 โดยน้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยา (H-$NiMoS_2$/γ-Al_2O_3) ออกจากสารละลายด้วยการกรองแบบสุญญากาศ
6. จัดเก็บตัวเร่งปฏิกิริยาในสารละลายเดอะไฮโดรแนฟทาลีนเพื่อป้องกันการเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา

3.3.2 การปรับสภาพน้ำมันปรุงอาหารใช้แล้ว

กรองน้ำมันปรุงอาหารใช้แล้วเพื่อกำจัดกากของเสียจากนั้นทำ centrifuge ความเร็วรอบ 5,000 รอบต่อนาที เวลาของปฏิกิริยา 10 นาทีเพื่อนำชั้นของน้ำมันไปทำ bubble washing technique คือวิธีการสกัดด้วยน้ำร้อนด้วยอัตราส่วน 1:1 (น้ำมันปรุงอาหารใช้แล้ว : น้ำร้อน) จากนั้นเป่าอากาศเข้าไปในกรวยแยกสารจะเกิดเป็นฟอง 5 นาที เพื่อให้กรดไขมันอิสระออกมาจากชั้นของน้ำมัน ตั้งทิ้งไว้ 4 ชั่วโมงเพื่อให้เกิดการแยกชั้นสังเกตพบว่ามี 3 ชั้น (น้ำ, กรดไขมันอิสระ, น้ำมัน) สุดท้ายนำชั้นน้ำมันออกมาและนำไปประเหยเอาน้ำออกที่อุณหภูมิ 110องศาเซลเซียส ได้น้ำมันที่กำจัดกรดไขมันอิสระไปทำ hydrotreating



รูปที่ 3.2 น้ำมันปรุงอาหารที่ยังไม่ผ่านการใช้งาน, น้ำมันปรุงอาหารใช้แล้วและน้ำมันปรุงอาหารใช้แล้วหลังปรับสภาพ

3.3.3 การทดลองไฮโดรทรีตติง

1. ชั่งน้ำมันปรุงอาหารใช้แล้ว 2 กรัม ละลายในนอร์มัลเดกเคน 18 กรัม (ความเข้มข้นของสารตั้งต้นร้อยละ 10 โดยน้ำหนักของสารละลาย) และชั่งตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้ที่อัตราส่วนของตัวเร่งปฏิกิริยาต่อน้ำมันปรุงอาหารใช้แล้วที่ 0.1 (w/w) สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยา 0.2 $NiMoS_2$ แบบไม่มีตัวรองรับ อัตราส่วนของตัวเร่งปฏิกิริยาต่อน้ำมันปรุงอาหารใช้แล้ว ที่ 0.15 (w/w) สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยา H-$NiMoS_2/\gamma$-Al_2O_3 ใส่ในเครื่องปฏิกรณ์
2. ประกอบเครื่องปฏิกรณ์พร้อมกับทดสอบรอยรั่วและอัดความดันแก๊สไฮโดรเจนเริ่มต้น 40 บาร์ ในเครื่องปฏิกรณ์ จากนั้นตั้งค่าอุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส โดยตั้งค่าความเร็วรอบของใบกวนที่ 150 รอบต่อนาที ใช้เวลาในการทำปฏิกิริยาเป็นเวลา 3 ชั่วโมง โดยเริ่มจับเวลาตั้งแต่อุณหภูมิถึงค่าที่กำหนด

3. เมื่อครบเวลาในการทำปฏิกิริยาลดอุณหภูมิของเครื่องปฏิกรณ์จนต่ำกว่า 100 องศาเซลเซียสจากนั้นยกเครื่องปฏิกรณ์ออกจากอุปกรณ์ให้ความร้อนแล้วนำมาแช่น้ำที่ใส่น้ำแข็งจนอุณหภูมิลดถึงอุณหภูมิห้อง
4. ปล่อยแก๊สภายในเครื่องปฏิกรณ์ในตู้ดูดควัน
5. นำผลิตภัณฑ์ของเหลวที่ได้ไปปั่นเหวี่ยง (Centrifuge) ตัวเร่งปฏิกิริยาออกจากสารละลายพร้อมทั้งเก็บผลิตภัณฑ์ของเหลวดังกล่าวไปทดสอบต่อไป

ในการศึกษาปฏิกิริยาไฮโดรทรีตติงของน้ำมันปรุงอาหารใช้แล้วด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาแบบไม่มีตัวรองรับ (0.2-NiMoS_2) ได้แบ่งการศึกษาผลของตัวแปรต่าง ๆ ดังนี้ ผลของเวลาในการทำปฏิกิริยาทำการทดลองที่ภาวะอุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส ความดันไฮโดรเจนเริ่มต้น 40 บาร์ ความ เข้มข้นของสารตั้งต้นร้อยละ 5-10 โดยน้ำหนักของสารละลาย (น้ำมันปรุงอาหารใช้แล้วในนอร์มัลเดกเคน) อัตราส่วนของตัวเร่งปฏิกิริยาต่อน้ำมันปรุงอาหารใช้แล้วที่ 0.1 (w/w) เวลา 1-3 ชั่วโมง

สำหรับการศึกษาปฏิกิริยาไฮโดรทรีตติงของน้ำมันปรุงอาหารแล้วด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาแบบมีตัวรองรับแกมมาอะลูมินา H-NiMoS_2/γ-Al_2O_3 ได้แบ่งการศึกษาผลของตัวแปรดังนี้ ผลของความเข้มข้นของสารตั้งต้น ทำการทดลองที่ภาวะอุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส ความดันไฮโดรเจนเริ่มต้น 40 บาร์ ความเข้มข้นของสารตั้งต้นร้อยละ 5 โดยน้ำหนักของสารละลาย (น้ำมันปรุงอาหารใช้แล้วในนอร์มัลเดกเคน) อัตราส่วนของตัวเร่งปฏิกิริยาต่อน้ำมันปรุงอาหารใช้แล้วที่ 0.15 (w/w) เวลา 3 ชั่วโมง

Chulalongkorn University

3.3.4 การวิเคราะห์องค์ประกอบของผลิตภัณฑ์ของเหลว

ก. การวิเคราะห์องค์ประกอบผลิตภัณฑ์ของเหลวด้วยเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟแมสสเปกโทรสโกปี

การวิเคราะห์เริ่มด้วยการนำผลิตภัณฑ์ของเหลววิเคราะห์ด้วยเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟแมสสเปกโทรสโกปี Shimadzu QP201OMS โดยมีข้อมูลดังนี้

- Column : DB-5; 30 m, 0.25 mm. i.d., 0.1 am
- Injector temp : 325 °C
- Oven temp: initial temp : 50 °C

Ramp to 120 °C (rate 10 °C/min)

Ramp to 250 °C (rate 5 °C/min), hold 5 min

Ramp to 300 °C (rate 5 °C/min), hold 5 min

- Helium carrier gas flow : 1.24 mL/min

ข. การวิเคราะห์องค์ประกอบผลิตภัณฑ์ของเหลวด้วยเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟฟี

การวิเคราะห์เริ่มด้วยการนำผลิตภัณฑ์ของเหลวผสมเมทิลเฮปตะเดคาโนเอต (internal standard) วิเคราะห์ด้วยเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟ Shimadzu GC2010 โดยมีข้อมูลดังนี้

- Column : HP-88; 100 m, 0.25 mm. i.d., 0.2 am
- Injector temp : 250 °C , FID temp: 250 °C
- Oven temp: initial temp : 90 °C, hold 10 min

Ramp to 120 °C (rate 4 °C/min), hold 2 min

Ramp to 200 °C (rate 7 °C/min)

Ramp to 250 °C (rate 12 °C/min), hold 5 min

- Helium carrier gas flow : 1.24 mL/min
- Injection mode : split ratio = 100

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
CHULALONGKORN UNIVERSITY

3.3.5 การวิเคราะห์สมบัติตัวเร่งปฏิกิริยา

ก. การวิเคราะห์โดยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X-ray diffraction, XRD) : เครื่อง Bruker รุ่น AXS-08 Discover โดยวิเคราะห์ในช่วง 2θ เท่ากับ 10.00-100,00°, Scanning step เท่ากับ 0.0197, λ เท่ากับ 1.5406 Å, X-ray power เท่ากับ 40 kv, 40 mA โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่อบไล่ความชื้นข้ามคืนที่ 80 °C บดด้วยโกร่งบดตัวอย่างให้มีลักษณ์เป็นผงละเอียดปริมาณ 1 กรัม แล้วใส่ตัวอย่างในภาชนะใส่ตัวอย่าง (sample

holder) เกลี่ยให้ผิวตัวอย่างเรียบเสมอขอบแผ่นบรรจุด้วยกระจกสไลด์ จากนั้นนำตัวอย่างไปใส่แท่นวางตัวอย่างของเครื่อง XRD

ข. การวิเคราะห์พื้นที่ผิวและขนาดรูพรุนด้วยเครื่องวัดพื้นที่ผิวและขนาดรูพรุนโดยวิธีบีอีที (N_2 adsorption-desorption measurement, BET) : เครื่อง Micromeritics รุ่น ASAP 2020 ramp rate: 10 °C/min, Hold temp: 300°C, Hold time: 120 min โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่อบไล่ความชื้นข้ามคืนที่ 80 °C บดด้วยโกร่งบดตัวอย่างให้มีลักษณ์เป็นผงละเอียดปริมาณ 0.06-0.1 กรัมบรรจุใส่หลอดตัวอย่าง ขั้นตอนแรกเพิ่มอุณหภูมิ 300 °C ภายใต้สุญญากาศเป็นเวลา 120 นาที ด้วยอัตราการเพิ่มอุณหภูมิ 10 °C เพื่อไล่ความชื้น และสิ่งเจือปนที่ถูกดูดซับบนพื้นผิว จากนั้นจึงทำการวิเคราะห์ที่อุณหภูมิ -196 °C

ค. การวิเคราะห์ขนาดและโครงสร้างด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (Transmission Electron Microscope/ Energy Dispersive X-ray Spectroscopy, TEWEDx) : เครื่อง JEOL รุ่น JEM 2100 Plus Energy: 200 kv และกำลังขยาย 300,000 เท่า โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่อบไล่ความชื้นข้ามคืนที่ 80 °C ปริมาณ 0.3 กรัม กระจายตัวในเอทานอล เขย่าเป็นเวลา 15 นาที หยดตัวอย่างที่อนุภาคกระจายตัวดีแล้วลงบนแผ่นรองรับตัวอย่าง (grid) ทิ้งไว้ให้แห้งจากนั้นจึงนำเข้าเครื่องวิเคราะห์

ง. การวิเคราะห์ความเป็นกรดของตัวเร่งปฏิกิริยา (Temperature programmed desorption, NH_3-TPD) : เครื่อง BELCAT pretreat: 500 °C, 60 min, 10 °C/min, 10 Vol%-NH_3/He, 50 mL/min ภาวะ Final temperature 600 °C, Heating rate : 10 °C/min, 60 min

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
CHULALONGKORN UNIVERSITY

3.3.6. การคำนวณผลลัพธ์จากการทดลอง

ก. การคำนวณค่าแฟกเตอร์ตอบสนอง (Response Factor, Rx)

$$\text{Rxi} = \frac{\text{Mint}}{\text{Mi}} \times \frac{\text{Peak area of i}}{\text{Peak area of internal standard}}$$

โดย i คือ สารมาตรฐาน

Mi คือ ปริมาณสารมาตรฐานที่ใช้ในการวิเคราะห์ด้วย GC-FID (กรัม)

Mint คือ ปริมาณของ internal standard (กรัม)

ข. การคำนวณหาค่าปริมาณของสารตั้งต้นและผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการวิเคราะห์ด้วยGC-FID (Wi, % โดยน้ำหนัก)

$$\mathrm{Xi} = \frac{1}{\mathrm{R}x} \times \frac{\mathrm{Wint}}{\mathrm{W}sample} \times \frac{\text{Peak area of i}}{\text{Peak area of internal standard}} \times 100$$

โดย i คือ สารตั้งต้นหรือผลิตภัณฑ์

Wint คือ น้ำหนักของ internal standard (กรัม)

Wsample คือ น้ำหนักของตัวอย่าง (กรัม)

ค. การคำนวณหาค่าร้อยละการเลือกเกิดของผลิตภัณฑ์ (Selectivity, %

$$\text{Selectivity} = \frac{\mathrm{Xi}}{\sum \mathrm{Xi}} \times 100$$

โดย Xi คือ ปริมาณของผลิตภัณฑ์หลังทำปฏิกิริยา (% โดยน้ำหนัก)

$\sum$Xi คือ ผลรวมปริมาณของผลิตภัณฑ์ทั้งหมดที่เกิดขึ้น (% โดยน้ำหนัก)

ง. การคำนวณหาค่าร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์ (Yield, % โดยน้ำหนัก)

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

โดย Xi คือ ปริมาณของผลิตภัณฑ์หลังทำปฏิกิริยา (% โดยน้ำหนัก)ง

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

$$\mathrm{C16/C15} = \frac{Yield\ C16}{Yield\ C15}$$

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

$$\mathrm{C18/C17} = \frac{Yield\ C18}{Yield\ C17}$$

ช. การคำนวณหาค่าปริมาณรวมของสารของผลิตภัณฑ์ (n-alkane contents, %)

n-alkane content = $\sum$Yield

โดย $\sum$Yield คือ ผลรวมร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์ทั้งหมดที่เกิดขึ้น (%)

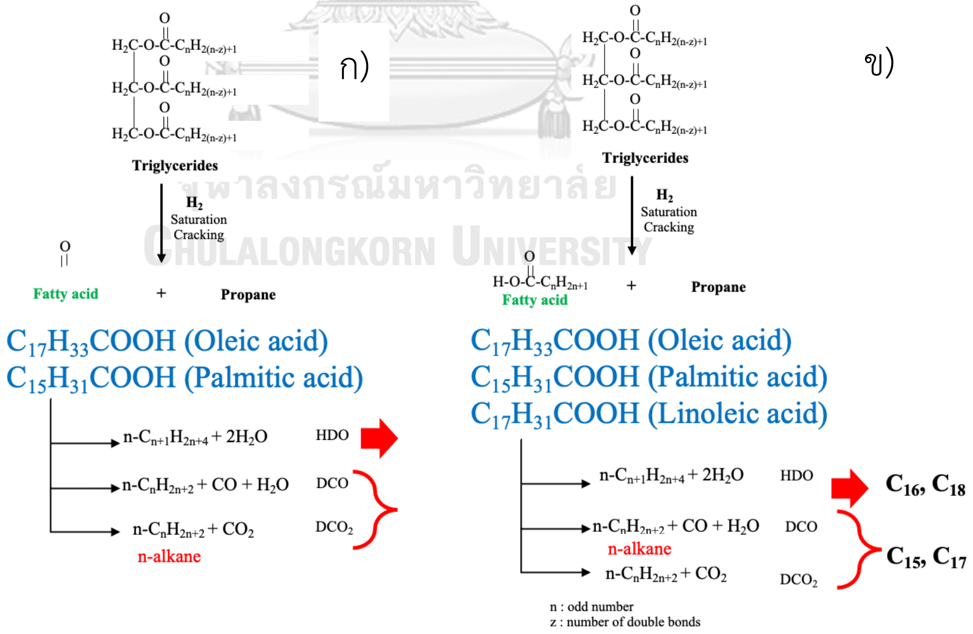
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
CHULALONGKORN UNIVERSITY

บทที่ 4

ผลการทดลองและวิเคราะห์ผลการทดลอง

งานวิจัยนี้เป็นการศึกษาไฮโดรทรีตติงของน้ำมันปรุงอาหารใช้แล้วโดยศึกษาผลของปัจจัยคือระยะเวลาในการทำปฏิกิริยา ความเข้มข้นของสารตั้งต้น โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา $NiMoS_2$ แบบไม่มีตัวรองรับเปรียบเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยา $NiMoS_2$ บนตัวรองรับแกมมาอะลูมินา ($H\text{-}NiMoS_2/\gamma\text{-}Al_2O_3$) ที่เตรียมโดยจากการสลายตัวด้วยความร้อนของแอมโมเนียมเตตระไทโอโมลิบเดต (ATTM) และอัตราส่วนโดยอะตอมของ Ni/(Mo+NI) เท่ากับ 0.2 และ 0.3

กลไกการเกิดปฏิกิริยาไฮโดรทรีตติงของน้ำมันปรุงอาหารใช้แล้วแสดงดังรูปที่ 4.1 โดยเริ่มต้นจากไตรกลีเซอไรด์ที่ไม่อิ่มตัวถูกไฮโดรจีเนตเป็นไตรกลีเซอไรด์อิ่มตัว จากนั้นเกิดแครกกิ้งเป็นกรดไขมันและโพรเพน กรดไขมันเกิดไฮโดรดีออกซิจีเนชัน (Hydrodeoxygenation) ต่อไปได้ผลิตภัณฑ์หลักเป็นสารประกอบนอร์มัลอัลเคน คือ เฮกซะเดคเคน n-C_{16} และ ออกตะเดคเคน n-C_{18} ซึ่งเป็นผลิตภัณฑ์จากไฮโดรดีออกซิจิเนชันของกรดไขมัน กรดไขมันจากน้ำมันปาล์ม (กรดปาลมิติกและกรดโอเลอิก) กรดไขมันจากน้ำมันถั่วเหลือง (กรดลิโนเลอิก, กรดโอเลอิกและกรดปาลเมติก) แสดงดังรูปที่ 4.1 จะเห็นได้ว่าออกซิเจนถูกกำจัดออกในรูปของน้ำซึ่งเป็นผลิตภัณฑ์ข้างเคียง



รูปที่ 4.1 กลไกการเกิดไฮโดรดีออกซิจีเนชันของไตรกลีเซอไรด์จากน้ำมันปรุงอาหารใช้แล้ว ก) น้ำมันปาล์ม ข) น้ำมันถั่วเหลือง

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
CHULALONGKORN UNIVERSITY

ส่วนเพนตะเดคเคน n-C_{15} และ เฮปตะเดคเคน n-C_{17} เป็นผลิตภัณฑ์ที่เกิดจากปฏิกิริยา ดีคาร์บอนิเลชัน (Decarbonylation) และดีคาร์บอกซิเลชัน (Decarboxylation) ของกรดไขมันจากน้ำมันปาล์ม (กรดปาลมิติกและกรดโอเลอิก) กรดไขมันจากน้ำมันถั่วเหลือง (กรดลิโนเลอิก, กรดโอเลอิกและกรดปาลเมติก) ออกซิเจนอะตอมถูกกำจัดออกอยู่ในรูปของน้ำ (H_2O) คาร์บอนมอนอกไซด์ (CO) และ คาร์บอนไดออกไซด์ (CO_2) ทำให้คาร์บอนถูกกำจัดหนึ่งอะตอมไประหว่างทำปฏิกิริยา

4.1 ผลของความเข้มข้นของสารตั้งต้นต่อไฮโดรดีออกซิจีเนชัน

ความเข้มข้นของสารตั้งต้นเป็นตัวแปรที่ส่งผลต่อปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นในกระบวนการไฮโดรทรีตติง ได้แก่ ไฮโดรดีออกซิจีเนชัน ดีคาร์บอนิเลชัน ดีคาร์บอกซิเลชัน ไอโซเมอไรเซชันและไฮโดรแครกกิ้ง การทดลองนี้เป็นการศึกษาผลของความเข้มข้นของสารตั้งต้นคือน้ำมันปรุงอาหารที่ใช้แล้วทำปฏิกิริยาไฮโดรดีออกซิจีเนชันแล้วต่อร้อยละการเลือกเกิดของผลิตภัณฑ์และร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์ n-C_{14} – n-C_{18} ที่ภาวะอุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส ความดันไฮโดรเจนเริ่มต้น 40 บาร์ เวลา 1-3 ชั่วโมง ความเข้มข้นของน้ำมันปรุงอาหารที่ใช้แล้วร้อยละ 5-10 โดยน้ำหนักของสารละลาย (น้ำมันปรุงอาหารที่ใช้แล้วในนอร์มัลเดคเคน) ตัวเร่งปฏิกิริยา 0.2-NiMoS_2 อัตราส่วนของตัวเร่งปฏิกิริยาต่อสารตั้งต้นที่ 0.1 (w/w)

สำหรับผลของความเข้มข้นของสารตั้งต้นต่อไฮโดรดีออกซิจีเนชันของน้ำมันปาล์มที่ใช้แล้วแสดงดังตารางที่ 4.1 และรูปที่ 4.2 พบว่าเมื่อเพิ่มความเข้มข้นของสารตั้งต้นร้อยละ 5 ไปเป็นร้อยละ 10 โดยน้ำหนัก ร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์สารประกอบนอร์มัลอัลเคนทั้งหมด (n-C_{14} – n-C_{18}) ดังนี้ สารตั้งต้นร้อยละ 5 โดยน้ำหนักให้ร้อยละผลได้มากที่สุดที่เวลา 2 ชั่วโมงมีค่าร้อยละ 54.7 โดยน้ำหนัก(n-C_{14}=1.1%, n-C_{15}=6.7%, n-C_{16}=13.5%, n-C_{17}=11.7%และn-C_{18}=21.7%) ในขณะที่สารตั้งต้นร้อยละ 10 โดยน้ำหนักให้ร้อยละผลได้มากที่สุดที่เวลา 3 ชั่วโมงมีค่าร้อยละ 50.6 โดยน้ำหนัก(n-C_{14}=1.0%, n-C_{15}=9.5%, n-C_{16}=9.0%, n-C_{17}=17.0%และn-C_{18}=14.1%) จะเห็นได้ว่าเมื่อเพิ่มความเข้มข้นของสารตั้งต้นจากร้อยละ 5 ไปเป็นร้อยละ 10 โดยมวลส่งผลให้ร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์มีค่าลดลง

สำหรับผลของความเข้มข้นของสารตั้งต้นต่อไฮโดรดีออกซิจีเนชันของน้ำมันถัวเหลืองที่ใช้แล้วแสดงดังจากตารางที่ 4.1 และรูปที่ 4.2 พบว่าเมื่อเพิ่มความเข้มข้นของสารตั้งต้นร้อยละ 5 ไปเป็นร้อยละ10 โดยน้ำหนัก ร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์สารประกอบนอร์มัลอัลเคนทั้งหมด (n-C_{14} –

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
Chulalongkorn University

n-C_{18}) ดังนี้ สารตั้งต้นร้อยละ 5 โดยน้ำหนักให้ร้อยละผลได้มากที่สุดที่เวลา 3 ชั่วโมงมีค่าร้อยละ 57.1 โดยน้ำหนัก(n-C_{14}=0.6%, n-C_{15}=3.5%, n-C_{16}=6.3%, n-C_{17}=17.7%และn-C_{18}=29.0%) ในขณะที่สารตั้งต้นร้อยละ 10 โดยน้ำหนักให้ร้อยละผลได้มากที่สุดที่เวลา 3 ชั่วโมงมีค่าร้อยละ 50.4 โดยน้ำหนัก (n-C_{14}=0.7%, n-C_{15}=5.1%, n-C_{16}=5.0%, n-C_{17}=21.9%และn-C_{18}=17.7%) จะเห็นได้ว่าเมื่อเพิ่มความเข้มข้นของสารตั้งต้นจากร้อยละ 5 ไปเป็นร้อยละ 10 โดยมวลส่งผลให้ร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์มีค่าลดลง

ร้อยละการเลือกเกิดและร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์ n-C_{16} และ n-C_{18} มีแนวโน้มลดลง เนื่องจากการใช้ความเข้มข้นของสารตั้งต้นที่มากเกินไปส่งผลต่อทำให้อัตราการแพร่ (Diffusion) ลดลงของไฮโดรเจนและสารตั้งต้นที่พื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยามีประสิทธิภาพลดลงในการเร่งปฏิกิริยา ทำให้อัตราการเกิดปฏิกิริยาไฮโดรดีออกซิจีเนชันลดลงแสดงดังรูปที่ 4.2 โดยพบว่าที่ความเข้มข้นสารตั้งต้นร้อยละ 5 โดยน้ำหนัก มีร้อยละผลได้ของสารประกอบนอร์มัลแอลเคนทั้งหมดสูงที่สุด ดังนั้นการใช้ความเข้มข้นสารตั้งต้นที่เหมาะสมจะช่วยส่งเสริมการกำจัดออกซิเจนออกจากน้ำมันใช้แล้วในเส้นทางไฮโดรดีออกซิจีเนชันได้ดีขึ้น สำหรับอัตราส่วนระหว่าง $C_{16/C15}$ และ $C_{18/C17}$ มีค่ามากกว่า 1 (ตารางที่ 4.1) แสดงว่าปฏิกิริยาไปทาง HDO มากกว่า DCO และ DCO) ขณะที่ความเข้มข้นของสารตั้งต้นจากร้อยละ 10 โดยน้ำหนัก อัตราส่วนระหว่าง $C_{16/C15}$ และ $C_{18/C17}$ มีค่าน้อยกว่า 1 แสดงให้เห็นว่าปฏิกิริยาไปทาง DCO และ DCO_2 มากกว่า HDD

แบบจำลองผลของความเข้มข้นน้ำมันปรุงอาหารใช้แล้วต่อร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์จากไฮโดรทรีตติง แสดงดังรูปที่ 4.3 พบว่าเมื่อเพิ่มความเข้มข้นของสารตั้งต้นจากร้อยละ 5 และ10 โดยน้ำหนัก ร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์ C_{14} - C_{18} แอลเคนทั้งหมดลดลง โดยร้อยละการเลือกเกิดและร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์ C_{16} และ C_{18} มีแนวโน้มลดลง เนื่องจากการใช้ความเข้มข้นของสารตั้งต้นที่มากเกินไปทำให้ 1) มีความหนืดมากขึ้น 2) Low free volume 3) ลดอัตราการแพร่ (Diffusion) ของไฮโดรเจนและสารตั้งต้นที่พื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยามีประสิทธิภาพลดลงในการเร่งปฏิกิริยาเนื่องจากการใช้ความเข้มข้นของสารตั้งต้นที่มากเกินไปเปรียบเสมือนเป็นการลดปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยา ทำให้อัตราการเกิดปฏิกิริยาไฮโดรดีออกซิจิเนชันลดลง สำหรับอัตราส่วนระหว่าง $C_{16/C15}$ และ $C_{18/C17}$ มีค่าน้อยกว่า 1 แสดงให้เห็นว่าปฏิกิริยาไปทางดีคาร์บอนิลเลชันและดีคาร์บอกซิเลชันมากกว่าไฮโดรดีออกซิจีเนชัน

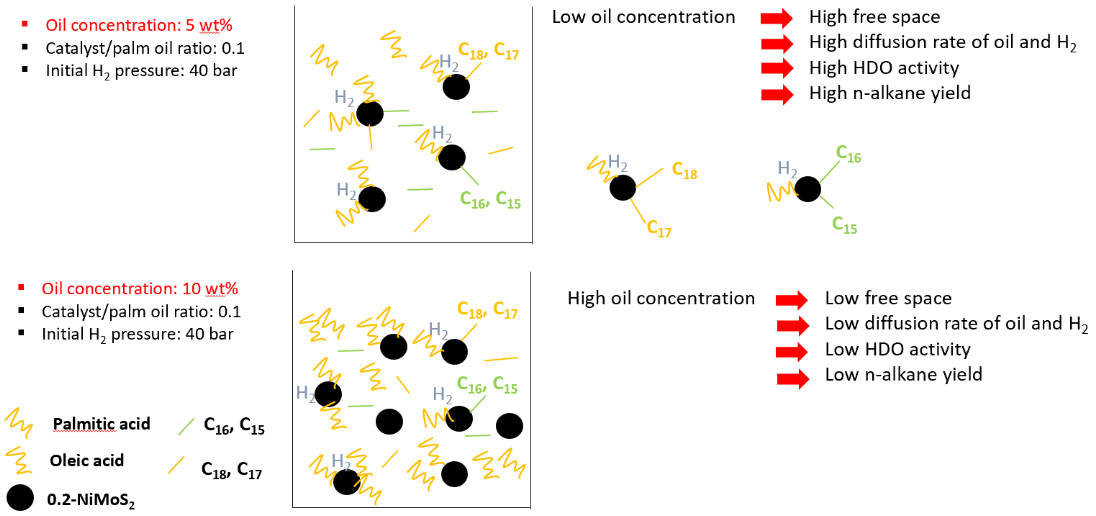
ตารางที่ 4.1 ผลของเวลาและความเข้มข้นต่อไฮโดรดีออกซิจีเนชันของน้ำมันปรุงอาหารใช้แล้ว

oil	Waste palm oil			Fresh palm oil	Waste palm oil			Fresh palm oil	Waste soybean oil			Fresh soybean oil	Waste soybean oil			Fresh soybean oil
oil concentration(wt%)	5% oil				10% oil				5% oil				10% oil			
time(h)	1	2	3	3	1	2	3	3	1	2	3	3	1	2	3	3
n-alkane content (wt%)	48.7	54.7	50.1	60.9	45.4	47.6	50.6	57.6	45.4	47.8	57.1	61.4	45.1	48.7	50.4	56.8
	yield (wt%)				yield (wt%)				yield (wt%)				yield (wt%)			
C_{14}	0.9	1.1	1.2	2.1	1.2	1.5	1	1.7	1.1	1	0.6	1.6	1	1	0.7	2
C_{15}	5.7	6.7	6.8	9.4	8	9.2	9.5	11.5	3.9	3.5	3.5	4.1	4.7	5	5.1	5
C_{16}	12.5	13.5	11.7	18.3	9.8	10	9	13.6	5	5.4	6.3	5.3	4.6	5.2	5	4.8
C_{17}	9.9	11.7	12.1	11	12.6	13.9	17	14.7	15.8	15.5	17.7	21.6	18.5	19.5	21.9	22.8
C_{18}	19.7	21.7	18.3	20.1	13.8	13.1	14.1	16.1	19.6	22.4	29	28.8	16.2	18	17.7	22.1
	selectivity (%)				selectivity (%)				selectivity (%)				selectivity (%)			
C_{14}	1.8	2.1	2.5	3.4	2.7	3.1	1.9	2.9	2.4	2.1	1.1	2.6	2.2	2	1.5	3.5
C_{15}	11.8	12.2	13.6	15.4	17.6	19.2	18.8	20	8.5	7.4	6.1	6.7	10.5	10.2	10.1	8.7
C_{16}	25.8	24.6	23.3	30	21.6	20.9	17.8	23.6	11.1	11.3	11	8.7	10.3	10.8	9.9	8.5
C_{17}	20.3	21.4	24.1	18.1	27.7	29.2	33.6	25.6	34.8	32.4	31	35.2	41.1	40	43.4	40.2
C_{18}	40.4	39.6	36.6	33	30.4	27.5	27.8	27.9	43.2	46.7	50.9	46.8	35.9	37	35.1	39
$C_{16/15}$	2.2	2	1.7	1.9	1.2	1.1	0.9	1.2	1.3	1.5	1.8	1.3	1	1.1	1	1
$C_{18/C17}$	2	1.8	1.5	1.8	1.1	0.9	0.8	1.1	1.2	1.4	1.6	1.3	0.9	0.9	0.8	1

ภาวะการทดลอง: อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส ความดันไฮโดรเจนเริ่มต้น 40 บาร์ เวลา 1-3 ชั่วโมง ความเข้มข้นของสารตั้งต้นร้อยละ 5 โดยน้ำหนักของสารละลาย ตัวเร่งปฏิกิริยา 0.2$NiMoS_2$
อัตราส่วนของตัวเร่งปฏิกิริยาต่อสารตั้งต้นที่ 0.1 (w/w)

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
Chulalongkorn University

รูปที่ 4.2 ผลของเวลาและความเข้มข้นต่อร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์ความเข้มข้นของน้ำมันปาล์มและน้ำมันถั่วเหลืองใช้แล้วร้อยละ 5-10 โดยน้ำหนักของสารละลาย **ภาวะการทดลอง:** อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส ความดันไฮโดรเจนเริ่มต้น 40 บาร์ เวลา 2-3 ชั่วโมง ความเข้มข้นของ สารตั้งต้นร้อยละ 5-10 โดยน้ำหนักของสารละลาย ตัวเร่งปฏิกิริยา 0.2-NiMoS_2 อัตราส่วนของตัวเร่งปฏิกิริยาต่อสารตั้งต้นที่ 0.1 (w/w)



รูปที่ 4.3 แบบจำลองผลของความเข้มข้นน้ำมันปรุงอาหารใช้แล้วร้อยละ 5-10 โดยน้ำหนักของสารละลายต่อร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์

4.2 ผลของเวลาต่อไฮโดรดีออกซิจีเนชัน

เวลาในการทำปฏิกิริยาเป็นตัวแปรที่ส่งผลต่อร้อยละผลได้และร้อยละการเลือกเกิดของผลิตภัณฑ์ การทดลองนี้เป็นการศึกษาผลของเวลาต่อไฮโดรดีออกซิจีเนชันของน้ำมันปรุงอาหารใช้แล้ว (น้ำมันปาล์มและน้ำมันถั่วเหลือง) ต่อร้อยละผลได้และร้อยละการเลือกเกิดสารประกอบนอร์มัลอัลเคน n-C_{14}-n-C_{18} ที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส ความดันไฮโดรเจนเริ่มต้น 40 บาร์ เวลาที่ใช้ในการศึกษาที่ 1-3 ชั่วโมง ความเข้มข้นสารตั้งต้นร้อยละ 5 โดยน้ำหนักของสารละลาย (น้ำมันปรุงอาหารใช้แล้วในนอร์มัลเดคเคน) อัตราส่วนของตัวเร่งปฏิกิริยาต่อสารตั้งต้นที่ 0.1 (w/w) อัตราส่วนโดยอะตอมของ Ni/(Ni+Mo) = 0.2 ตัวเร่งปฏิกิริยา 0.2$NiMoS_2$

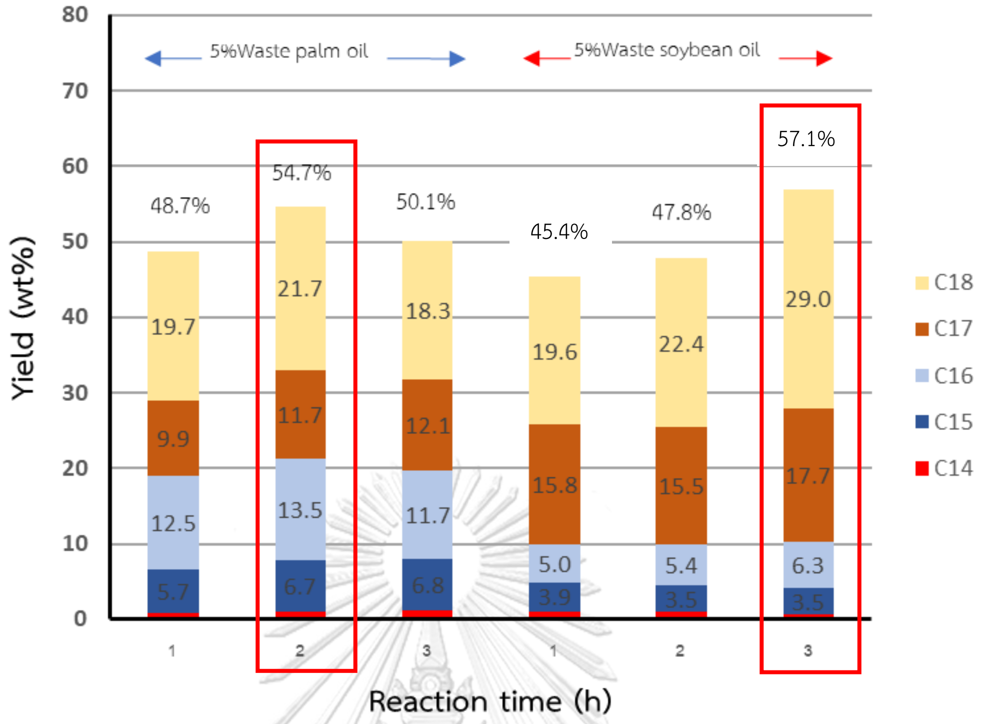
สำหรับผลของเวลาต่อไฮโดรดีออกซิจีเนชันน้ำมันปาล์มใช้แล้วผลการทดลองจากรูปที่ 4.4 ที่ภาวะความเข้มข้นสารตั้งต้นร้อยละ 5 โดยน้ำหนักของสารละลาย เวลา 1 ชั่วโมง พบว่าค่า ร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์สารประกอบนอร์มัลอัลเคนทั้งหมด (n-C_{14} – n-C_{18}) มีค่าประมาณร้อยละ 48.7 ซึ่งค่อนข้างสูง แสดงให้เห็นว่าตัวเร่งปฏิกิริยา 0.2-$NiMoS_2$ ที่เตรียมจากการสลายตัวด้วยความร้อนของ ATTM นั้นมีประสิทธิภาพดีในการทำไฮโดรดีออกซิจีเนชันของน้ำมันปาล์มที่ใช้แล้ว เมื่อเวลาเพิ่มขึ้น จาก 1 ชั่วโมง จนถึง 2 ชั่วโมง ร้อยละผลได้ของผลิตภัณสารประกอบนอร์มัลอัลเคนทั้งหมด (n-C_{14} - n-C_{18}) เพิ่มขึ้นเป็น 54.7 โดยน้ำหนัก เป็นเวลาที่ให้ร้อยละผลได้สูงที่สุด (n-C_{14}=1.1%, n-C_{15}=6.7%, n-C_{16}=13.5%, n-C_{17}=11.7%และn-C_{18}=21.7%) จนกระทั่งเวลาเพิ่มขึ้นถึง 3 ชั่วโมง

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
CHULALONGKORN UNIVERSITY

พบว่าให้ร้อยละผลได้ของสารประกอบนอร์มัลอัลเคนทั้งหมด (n-C_{14} – n-C_{18}) ลดลงเหลือ 50.1 โดยน้ำหนัก แสดงให้เห็นว่าเวลาในช่วงแรกนั้น (1 ชม.) ตัวเร่งปฏิกิริยามีอัตราเร็วปฏิกิริยาสูง หลังจากนั้นอัตราเร็วปฏิกิริยาลดลงช่วง 1-3 ชม. และเริ่มเข้าสู่ภาวะสมดุล โดยเวลาที่เหมาะสม ที่สุดในการทำไฮโดรดีออกซิจิเนชันของน้ำมันปาล์มที่ใช้แล้ว คือ 2 ชั่วโมง เนื่องจากให้ร้อยละการเลือกเกิดและร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์ n-C_{14-18} สูงที่สุดและตารางที่ 4.1 แสดงให้เห็นว่าอัตราส่วนของ $C_{16/C15}$ และ $C_{18/C17}$ มีค่า 1.5 – 2.0 ทุกเวลาของการทดลอง (1-3 ชม.) แสดงให้เห็นว่าปฏิกิริยาไปทางไฮโดรดีออกซิจีเนชัน (HDO) มากกว่า ดีคาร์บอนิลเลชัน (DCO) และดีคาร์บอกซีเลชัน (DCO_2)

สำหรับผลของเวลาต่อไฮโดรดีออกซิจีเนชันน้ำมันถั่วเหลืองที่ใช้แล้วผลการทดลองจากรูปที่ 4.4 ที่ภาวะความเข้มข้นสารตั้งต้นร้อยละ 5 โดยน้ำหนักของสารละลายใช้เวลาเพียง 1 ชั่วโมงพบว่าค่า ร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์สารประกอบนอร์มัลอัลเคนทั้งหมด (n-C_{14} – n-C_{18}) มีค่าประมาณร้อยละ 45.4 ซึ่งค่อนข้างสูง แสดงให้เห็นว่าตัวเร่งปฏิกิริยา 0.2-NiMoS_2 ที่เตรียมจากการสลายตัวด้วยความร้อนของ ATTM นั้นมีประสิทธิภาพดีในการทำไฮโดรดีออกซิจิเนชันของน้ำมันถั่วเหลืองที่ใช้แล้ว จากนั้นให้เวลาเพิ่มขึ้น จาก 1 ชั่วโมงจนถึง 2 ชั่วโมง ร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์ทั้งหมด (n-C_{14-18}) เพิ่มขึ้น จนกระทั่งเวลา เพิ่มขึ้นถึง 3 ชั่วโมงให้ร้อยละผลได้ของแอลเคนทั้งหมด (n-C_{14-18}) สูงสุดที่ 57.1 โดยน้ำหนัก (n-C_{14}=0.6%, n-C_{15}=3.5%, n-C_{16}=6.3%, n-C_{17}=17.7%และn-C_{18}=29.0%) แสดงให้เห็นว่าเวลาในช่วงแรกนั้น (1 ชม.) ตัวเร่งปฏิกิริยามีอัตราเร็วปฏิกิริยาสูงหลังจากนั้นอัตราเร็วปฏิกิริยาลดลงช่วง 1-3 ชม. โดยเวลาที่เหมาะสมที่สุดในการทำไฮโดรดีออกซิจิเนชันของน้ำมันถั่วเหลืองที่ใช้แล้วคือ 3 ชั่วโมง เนื่องจากให้ร้อยละการเลือกเกิดและร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์ n-C_{14-18} สูงที่สุดและตารางที่ 4.1 แสดงให้เห็นว่าอัตราส่วนของ $C_{16/C15}$ และ $C_{18/C17}$ มีค่า 1.2-1.6 ทุกเวลาของการทดลอง (1-3 ชม.) แสดงให้เห็นว่าปฏิกิริยาไปทางไฮโดรดีออกซิจีเนชัน (HDO) มากกว่า ดีคาร์บอนิลเลชัน (DCO) และดีคาร์บอกซีเลชัน (DCO_2)

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
CHULALONGKORN UNIVERSITY



รูปที่ 4.4 ผลของเวลาต่อร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์ความเข้มข้นของน้ำมันถั่วเหลืองที่ใช้แล้วร้อยละ 5 โดยน้ำหนักของสารละลาย **ภาวะการทดลอง:** ความเข้มข้นของสารตั้งต้นร้อยละ 10 โดยน้ำหนักของสารละลาย อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส ความดันไฮโดรเจนเริ่มต้น 40 บาร์ เวลา 1-3 ชั่วโมง ตัวเร่งปฏิกิริยา 0.2-$NiMoS_2$ อัตราส่วนของตัวเร่งปฏิกิริยาต่อสารตั้งต้นที่ 0.1 (w/w)

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
CHULALONGKORN UNIVERSITY

4.3 ผลของตัวเร่งปฏิกิริยา $NiMoS_2$ แบบไม่มีตัวรองรับ ($NiMoS_2$) และแบบมีตัวรองรับแกมมาอะลูมินา ($NiMoS_2$/γ-Al_2O_3)

การทดลองนี้เป็นการศึกษาเปรียบเทียบตัวเร่งปฏิกิริยา $NiMoS_2$ แบบไม่มีตัวรองรับ $NiMoS_2$ แบบมีตัวรองรับแกมมาอะลูมินา ($NiMoS_2$/γ-Al_2O_3) และศึกษาอัตราส่วนโดยอะตอมของ Ni/(Mo+Ni) เท่ากับ 0.2 และ 0.3 ที่เตรียมโดยจากการสลายตัวด้วยความร้อนของแอมโมเนียมเตตระไทโอโมลิบเดต (ATTM) ดังนี้ 0.2-$NiMoS_2$, 0.3-$NiMoS_2$, 0.2-$NiMoS_2$/γ-Al_2O_3และ0.3-$NiMoS_2$/γ-Al_2O_3

ตัวเร่งปฏิกิริยาที่แตกต่างกันส่งผลต่อการกำจัดออกซิเจนออกจากกรดไขมันในน้ำมันที่ใช้แล้ว เมื่อเปรียบเทียบการทดลองที่ภาวะเดียวกันโดยการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีการเติม γ-Al_2O_3 ซึ่งมีพื้นที่

ผิวสูงในการเพิ่มการกระจายตัวของโลหะกัมมันต์ ศึกษาผลของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ต่างกันมีผลต่อร้อยละผลได้และร้อยละการเลือกเกิดของผลิตภัณฑ์ในไฮโดรดีออกซิจิเนชันของน้ำมันปรุงอาหารที่ใช้แล้ว

อัตราส่วนโดยโมลของ Ni/(Mo+Ni) ของตัวเร่งปฏิกิริยา $NiMoS_2$ การเติม Ni เป็นตัวส่งเสริมในตัวเร่งปฏิกิริยาจะช่วยเพิ่มความสามารถในการกำจัดออกซิเจนออกจากโมเลกุลของกรดไขมันได้ดีกว่าแบบไม่เติมตัวส่งเสริม ดังนั้นการเติมนิกเกิลในปริมาณที่เหมาะสมจะช่วยเพิ่มอัตราเร็วไฮโดรดีออกซิจีเนชันของกรดไขมัน

ผลของตัวเร่งปฏิกิริยา $NiMoS_2$ แบบไม่มีตัวรองรับ ($NiMoS_2$) และแบบมีตัวรองรับแกมมาอะลูมินา ($NiMoS_2/\gamma\text{-}Al_2O_3$) ของน้ำมันปาล์มที่ใช้แล้วไฮโดรทรีตติงที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส ความดันไฮโดรเจนเริ่มต้น 40 บาร์ เวลา 3 ชั่วโมง ความเข้มข้นของสารตั้งต้นร้อยละ 5 โดยน้ำหนักของ สารละลายอัตราส่วนของตัวเร่งปฏิกิริยาต่อสารตั้งต้นที่ 0.1(w/w)สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาที่ไม่มีตัวรองรับและ0.15 (w/w)สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีตัวรองรับ

สำหรับผลไฮโดรทรีตติงของน้ำมันปาล์มใช้แล้วในตัวเร่งปฏิกิริยา $NiMoS_2$ แบบไม่มีตัวรองรับ ($NiMoS_2$) และแบบมีตัวรองรับแกมมาอะลูมินา ($NiMoS_2/\gamma\text{-}Al_2O_3$) การเปรียบเทียบตัวเร่งปฏิกิริยา NiMoS2 แบบไม่มีตัวรองรับและแบบมีตัวรองรับแกมมาอะลูมินา แสดงดังตารางที่ 4.2 และ รูปที่ 4.5 การใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา $NiMoS_2$ แบบมีตัวรองรับแกมมาอะลูมินาที่เตรียมจากการสลายตัวจาก ความร้อน ($H\text{-}NiMoS_2/\gamma\text{-}Al_2O_3$) ในไฮโดรดีออกซิจิเนชันของน้ำมันปาล์มที่ใช้แล้ว จากตารางที่ 4.2 พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา $0.2\text{-}NiMoS_2$ แบบมีตัวรองรับแกมมาอะลูมินาที่ ($0.2\text{-}NiMoS_2/\gamma\text{-}Al_2O_3$) ให้ร้อยละผลได้ของ $n\text{-}C_{14\text{-}18}$ ร้อยละ 56.4 สูงที่สุด ที่ความเข้มข้นของสารตั้งต้นร้อยละ 5 โดยน้ำหนักของสารละลายซึ่งอธิบายได้ว่าการเติม $\gamma\text{-}Al_2O_3$ ในปริมาณที่เหมาะสมช่วยเพิ่มอัตราการเกิดไฮโดรดีออกซิจีเนชันของน้ำมันปาล์มที่ใช้แล้ว

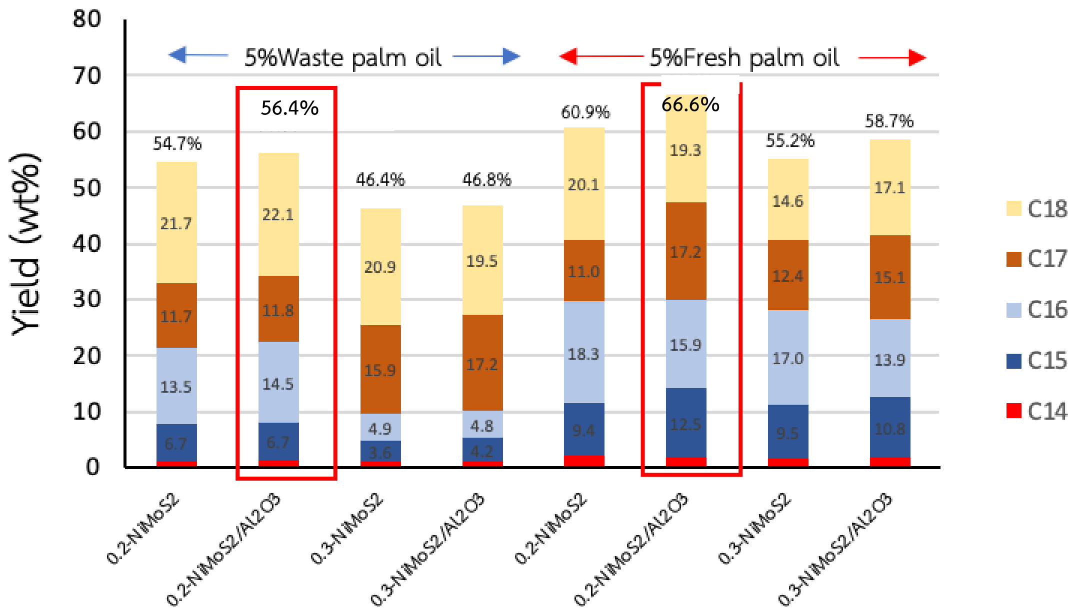
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
CHULALONGKORN UNIVERSITY

ตารางที่ 4.2 การเปรียบเทียบตัวเร่งปฏิกิริยา $NiMoS_2$แบบไม่มีตัวรองรับและมีตัวรองรับ γ-Al_2O_3ของน้ำมันปาล์ม

Oil	Waste palm oil				Fresh palm oil			
Catalyst	0.2-$NiMoS_2$	0.2-$NiMoS_2/Al_2O_3$	0.3-$NiMoS_2$	0.3-$NiMoS_2/Al_2O_3$	0.2-$NiMoS_2$	0.2-$NiMoS_2/Al_2O_3$	0.3-$NiMoS_2$	0.3-$NiMoS_2/Al_2O_3$
time(h)	2	3	3	3	3	3	3	3
n-alkane content (wt%)	54.7	56.4	46.4	46.8	60.9	66.6	55.2	58.7
	yield (wt%)				yield (wt%)			
C_{14}	1.1	1.3	1.1	1.1	2.1	1.7	1.7	1.8
C_{15}	6.7	6.7	3.6	4.2	9.4	12.5	9.5	10.8
C_{16}	13.5	14.5	4.9	4.8	18.3	15.9	17	13.9
C_{17}	11.7	11.8	15.9	17.2	11	17.2	12.4	15.1
C_{18}	21.7	22.1	20.9	19.5	20.1	19.3	14.6	17.1
	selectivity (%)				selectivity (%)			
C_{14}	2.1	2.3	2.3	2.4	3.4	2.6	3	3
C_{15}	12.2	11.8	7.8	8.9	15.4	18.7	17.1	18.5
C_{16}	24.6	25.7	10.6	10.3	30	23.8	30.8	23.7
C_{17}	21.4	21	34.2	36.8	18.1	25.9	22.5	25.7
C_{18}	39.7	39.2	45.1	41.6	33.1	29	26.6	29.1
$C_{16/15}$	2	2.2	1.4	1.2	1.9	1.3	1.8	1.3
$C_{18/C17}$	1.8	1.9	1.3	1.1	1.8	1.1	1.2	1.1

ภาวะการทดลอง: อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส ความดันไฮโดรเจนเริ่มต้น 40 บาร์ เวลา 3 ชั่วโมง ความเข้มข้นของสารตั้งต้นร้อยละ 5 โดยน้ำหนักของสารละลาย อัตราส่วนของตัวเร่งปฏิกิริยาต่อสารตั้งต้นที่ 0.1 (w/w) สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาแบบไม่มีตัวรองรับและ 0.15 (w/w) สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาแบบมีตัวรองรับ

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
Chulalongkorn University



รูปที่ 4.5 การเปรียบเทียบตัวเร่งปฏิกิริยา $NiMoS_2$แบบไม่มีตัวรองรับและมีตัวรองรับ γ-Al_2O_3ของน้ำมันปาล์ม ***ภาวะการทดลอง***: อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส ความดันไฮโดรเจนเริ่มต้น 40 บาร์ เวลา 3 ชั่วโมง ความเข้มข้นของสารตั้งต้นร้อยละ 5 โดยน้ำหนักของสารละลาย อัตราส่วนของตัวเร่งปฏิกิริยาต่อสารตั้งต้นที่ 0.1 (w/w) สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาแบบไม่มีตัวรองรับและ 0.15 (w/w) สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาแบบมีตัวรองรับ

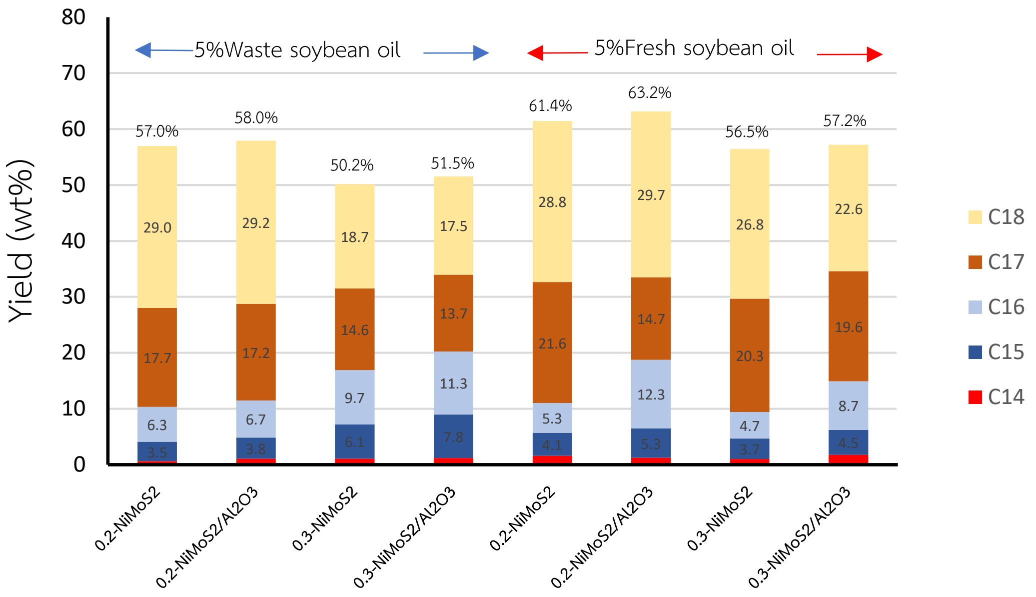
สำหรับผลไฮโดรทรีตติงของน้ำมันถั่วเหลืองใช้แล้วในตัวเร่งปฏิกิริยา $NiMoS_2$ แบบไม่มีตัวรองรับ ($NiMoS_2$) และแบบมีตัวรองรับแกมมาอะลูมินา ($NiMoS_2$/γ-Al_2O_3) การเปรียบเทียบตัวเร่งปฏิกิริยา $NiMoS_2$ แบบไม่มีตัวรองรับและแบบมีตัวรองรับแกมมาอะลูมินา แสดงดังตารางที่ 4.3 และรูปที่ 4.6 การใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา $NiMoS_2$ แบบมีตัวรองรับแกมมาอะลูมินาที่เตรียมจากการสลายตัวจาก ความร้อน (H-$NiMoS_2$/γ-Al_2O_3) ในไฮโดรดีออกซิจิเนชันของน้ำมันถัวเหลืองที่ใช้แล้ว จากตารางที่ 4.3 พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา 0.2-$NiMoS_2$ แบบมีตัวรองรับแกมมาอะลูมินาที่ปริมาณ γ-Al_2O_3 ร้อยละ 20 โดยน้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยา (0.2-$NiMoS_2$/γ-Al_2O_3) ให้ร้อยละผลได้ของ n-C_{14-18} ร้อยละ 58.0 สูงที่สุด ที่ความเข้มข้นของสารตั้งต้นร้อยละ 5 โดยน้ำหนักของสารละลายซึ่งอธิบายได้ว่าการเติม γ-Al_2O_3 ในปริมาณที่เหมาะสมช่วยเพิ่มอัตราการเกิดไฮโดรดีออกซิจีเนชันของน้ำมันถั่วเหลืองที่ใช้แล้ว

ตารางที่ 4.3 การเปรียบเทียบตัวเร่งปฏิกิริยา $NiMoS_2$แบบไม่มีตัวรองรับและมีตัวรองรับ γ-Al_2O_3ของน้ำมันถั่วเหลืองน้ำมันถั่วเหลือง

Oil	Waste soybean oil				Fresh soybean oil			
Catalyst	0.2-$NiMoS_2$	0.2-$NiMoS_2/Al_2O_3$	0.3-$NiMoS_2$	0.3-$NiMoS_2/Al_2O_3$	0.2-$NiMoS_2$	0.2-$NiMoS_2/Al_2O_3$	0.3-$NiMoS_2$	0.3-$NiMoS_2/Al_2O_3$
time(h)	3	3	3	3	3	3	3	3
n-alkane content (wt%)	57	58	50.2	51.5	61.4	63.2	56.5	57.2
	yield (wt%)				yield (wt%)			
C14	0.6	1.1	1.1	1.2	1.6	1.2	1	1.8
C15	3.5	3.8	6.1	7.8	4.1	5.3	3.7	4.5
C16	6.3	6.7	9.7	11.3	5.3	12.3	4.7	8.7
C17	17.7	17.2	14.6	13.7	21.6	14.7	20.3	19.6
C18	29	29.2	18.7	17.5	28.8	29.7	26.8	22.6
	selectivity (%)				selectivity (%)			
C14	1.1	1.9	2.2	2.2	2.6	2	1.8	3.1
C15	6.1	6.5	12.2	15.2	6.7	8.3	6.5	7.8
C16	11	11.5	19.4	21.9	8.7	19.4	8.3	15.2
C17	31	29.7	29	26.7	35.2	23.3	35.9	34.4
C18	50.8	50.4	37.2	34	46.8	47	47.5	39.5
C16/15	1.8	1.8	1.6	1.4	1.3	2.3	1.3	1.9
C18/C17	1.6	1.7	1.3	1.3	1.3	2	1.3	1.2

ภาวะการทดลอง: อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส ความดันไฮโดรเจนเริ่มต้น 40 บาร์ เวลา 3 ชั่วโมง ความเข้มข้นของสารตั้งต้นร้อยละ 5 โดยน้ำหนักของสารละลาย อัตราส่วนของตัวเร่งปฏิกิริยาต่อสารตั้งต้นที่ 0.1 (w/w) สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาแบบไม่มีตัวรองรับและ 0.15 (w/w) สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาแบบมีตัวรองรับ

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
CHULALONGKORN UNIVERSITY



รูปที่ 4.6 การเปรียบเทียบตัวเร่งปฏิกิริยา $NiMoS_2$แบบไม่มีตัวรองรับและมีตัวรองรับ **γ**-Al_2O_3ของน้ำมันถั่วเหลือง ***ภาวะการทดลอง:*** อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส ความดันไฮโดรเจนเริ่มต้น 40 บาร์ เวลา 3 ชั่วโมง ความเข้มข้นของสารตั้งต้นร้อยละ 5 โดยน้ำหนักของสารละลาย อัตราส่วนของตัวเร่งปฏิกิริยาต่อสารตั้งต้นที่ 0.1 (w/w) สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาแบบไม่มีตัวรองรับและ 0.15 (w/w) สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาแบบมีตัวรองรับ

การเปรียบเทียบตัวเร่งปฏิกิริยา $NiMoS_2$ แบบไม่มีตัวรองรับและมีตัวรองรับที่อัตราส่วนโดยอะตอมของ Ni/(Mo+NI) เท่ากับ 0.2 และ 0.3 จากตารางที่ 4.2 และตารางที่ 4.3 พบว่า การเติมนิกเกิลที่เป็นตัวส่งเสริมในตัวเร่งปฏิกิริยาโมลิบดินัมช่วยให้เกิดปฏิกิริยาได้ดีโดยอัตราส่วนโดยโมลของ Ni/(Mo+Ni) = 0.2 คืออัตราส่วนที่ดีที่สุดการเติมนิกเกิลในปริมาณที่เหมาะสมช่วยเพิ่มอัตราเร็วในปฏิกิริยาไฮโดรดีออกซิจิเนชันของกรดโอเลอิกและกรดปาลมิติก แต่เมื่อเติมตัวส่งเสริมที่สูงขึ้นในช่วง 0.3 ร้อยละการเปลี่ยนร้อยละการเลือกเกิด และร้อยละผลได้มีแนวโน้มลดลงอย่างชัดเจน เนื่องจากการเติมนิกเกิลในปริมาณที่มากเกินไปนิกเกิลนั้นมีโอกาสไปอุดรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยาหรือไปขัดขวางการเกิดไฮโดรดีออกซิจีเนชัน

ดังนั้นตัวเร่งปฏิกิริยามีประสิทธิภาพ ตามลำดับดังต่อไปนี้ 5% Oil 0.2-$NiMoS_2$/**γ**-Al_2O_3 > 0.2-$NiMoS_2$ > 0.3-$NiMoS_2$/**γ**-Al_2O_3 > 0.3-$NiMoS_2$

4.4 การวิเคราะห์องค์ประกอบผลิตภัณฑ์ของเหลว

การวิเคราะห์องค์ประกอบของของเหลวด้วยเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟแบบแมสสเปกโทรสโกปี ผลการวิเคราะห์ด้วยแก๊สโครมาโทกราฟแบบแมสสเปกโทรสโกปี แสดงตัวอย่างโครมาโตแกรมดังรูปที่ 4.7-4.9 จากผลการวิเคราะห์ทำให้ระบุได้ว่าสารในผลิตภัณฑ์ คือ n-C_{15-18} นอร์มัลแอลเคน และมีผลิตภัณฑ์ข้างเคียงประเภท 1) แอลกอฮอล์ เกิดจากจากปฏิกิริยาไฮโดรจีเนชันของแอลดีไฮด์ เอสเทอร์เกิดจากปฏิกิริยาระหว่างกรดไขมันและแอลกอฮอล์โซ่ยาว และ 2) นอร์มัลแอลเคนที่มีมวลโมเลกุลน้อย (n-C_{5-13}) เกิดจากแครกกิ้งของนอร์มัลแอลเคนมวลโมเลกุลสูง ผลการวิเคราะห์สอดคล้องกับกลไกของปฏิกิริยาไฮโดรทรีตติงของน้ำมันปาล์มดังแสดงในรูปที่ 4.10

เมื่อปฏิกิริยาไฮโดรทรีตติงของน้ำมันปรุงอาหารที่ใช้แล้วสิ้นสุดที่การกำจัดออกซิเจนออกจากกรดไขมันผ่าน 3 ปฏิกิริยาได้แก่ HDO, DCO และ DCO_2 ผลิตภัณฑ์ที่ได้ควรเป็น C_{15}-C_{18} นอร์มัลแอลเคนเท่านั้น แต่ผลิตภัณฑ์ที่ได้ตรวจพบนอร์มัลแอลเคนที่มีมวลโมเลกุลน้อย (n-C_{5-13}) แสดงว่านอร์มัลแอลเคนบางส่วนยังทำปฏิกิริยาต่อได้ ได้แก่ไฮโดรแครกกิ่งเปลี่ยนนอร์มัลแอลเคนโมเลกุลใหญ่ให้แตกตัวกลายเป็นนอร์มัลแอลเคนโมเลกุลที่เล็กลง โดยปริมาณของผลิตภัณฑ์หลักและผลิตภัณฑ์ข้างเคียงแสดงในรูปของร้อยละพื้นที่ใต้กราฟดังตารางที่ 4.4 และตารางที่ 4.5 เมื่อเปรียบเทียบการทดลองที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา $NiMoS_2$ แบบไม่มีตัวรองรับ กับการทดลองที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา $NiMoS_2$ แบบมีตัวรองรับ γ-Al_2O_3 ตัวรองรับ γ-Al_2O_3 มีความเป็นกรดซึ่งช่วยในการแตกตัวจึงทำให้พบนอร์มัลแอลเคนที่มีมวลโมเลกุลน้อย (n-C_5-C_{13}) มากกว่าการทดลองที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา $NiMoS_2$ แบบไม่มีตัวรองรับ

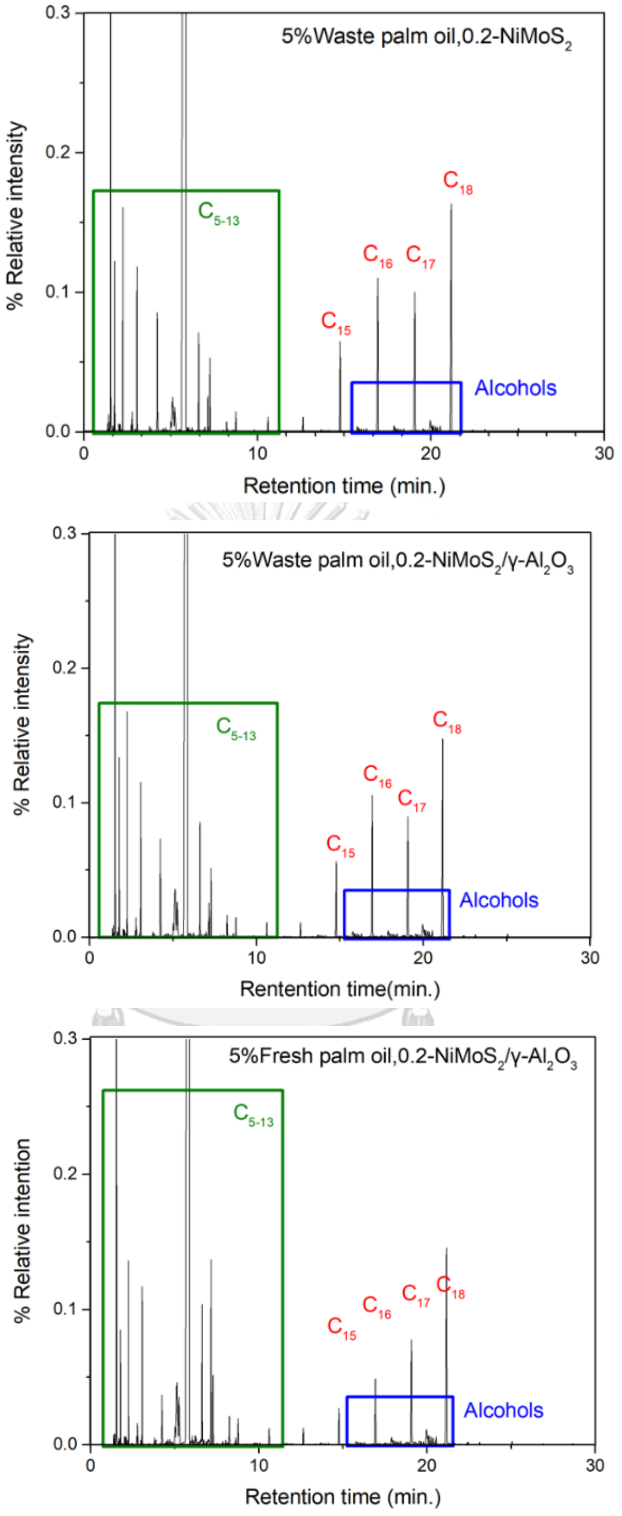
สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยา $NiMoS_2$ แบบมีตัวรองรับและไม่มีตัวรองรับอัตราส่วนโดยอะตอมของ Ni/(Mo+Ni) เท่ากับ 0.2 และ 0.3 จากตารางที่ 4.4-4.5 พบว่า การเติมนิกเกิลที่เป็นตัวส่งเสริม Ni ในตัวเร่งปฏิกิริยาโมลิบดินัมช่วยให้เกิดปฏิกิริยาได้ดีโดยอัตราส่วนโดยโมลของ Ni/(Mo+Ni) = 0.2 คืออัตราส่วนที่ดีที่สุด แต่เมื่อเติมตัวส่งเสริมที่สูงขึ้นในช่วง 0.3 พบนอร์มัลแอลเคนที่มีมวลโมเลกุลน้อย (n-C_{5-13}) มีปริมาณมากกว่าอัตราส่วนโดยโมลของ Ni/(Mo+Ni) = 0.2 เนื่องจากการเติมนิกเกิลในปริมาณที่มากเกินไปทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยามีการดูดซับตัวไฮโดรเจนได้มากจนเกิดปฏิกิริยาไฮโดรแครกกิ้งเปลี่ยนนอร์มัลอัลเคนโมเลกุลใหญ่ให้เป็นนอร์มัลอัลเคนโมเลกุลเล็ก (n-C_{5-13}) และอีกเหตุผลคือนิกเกิลมีโอกาสไปอุดรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยาทำให้บริเวณตำแหน่งกัมมันต์ (active site) ของตัวเร่งปฏิกิริยาลดลงจึงจะเห็นได้จากตารางที่ 4.4-4.5 พบว่าที่อัตราส่วนโดยอะตอมของ Ni/(Mo+NI) เท่ากับ 0.3 พบผลิตภัณฑ์ข้างเคียงประเภทแอลกอฮอล์ และแอลดีไฮด์ เกิดจากตัวเร่งปฏิกิริยามี

ปริมาณตำแหน่งกัมมันต์ลดลงและไม่เพียงพอเมื่อเทียบกับอัตราส่วนโดยอะตอมของ Ni/(Mo+NI) เท่ากับ 0.2

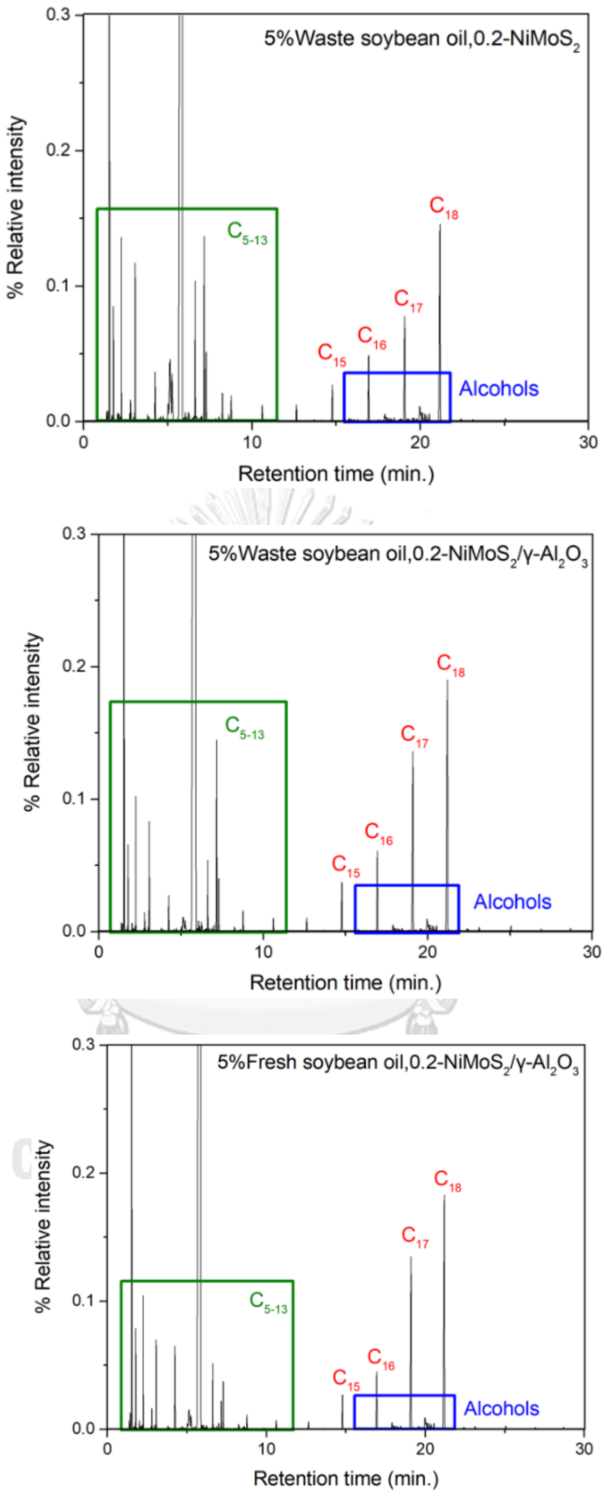
สำหรับการเพิ่มสารตั้งต้นจากร้อยละ 5 เป็น ร้อยละ 10 โดยมวล พบผลิตภัณฑ์ข้างเคียงประเภทแอลกอฮอล์ และแอลดีไฮด์ การใช้สารตั้งต้นที่มากเกินทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาไม่เพียงพอทำให้เกิดเป็น C_{15}-C_{18} นอร์มัลแอลเคนจึงมีประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาลดลงทำให้อัตราการเกิดปฏิกิริยาไฮโดรดีออกซิจิเนชันลดลง ดังนั้นจึงต้องปรับสภาวะให้เหมาะสมเพื่อเปลี่ยนสารมัธยันต์ (แอลกอฮอล์) ให้เป็นผลิตภัณฑ์ต่อไปเพื่อลดปริมาณนอร์มัลแอลเคนที่มีมวลโมเลกุลน้อย (nC_5-C_{13}) อย่างไรก็ตามสำหรับการใช้ประโยชน์ผลิตภัณฑ์นอร์มัลแอลเคนที่มีมวลโมเลกุลน้อย (nC_6-C_{13}) เป็นเชื้อเพลิง สามารถถูกกลั่นแยกในกระบวนการกลั่น น้ำมันโดยช่ว C_6-C_{12} มีจุดเดือดที่ 65-170 องศาเซลเซียส อยู่ในช่วงน้ำมันเบนซิน (Gasoline) ผสม กับน้ำมันเบนซินจากปิโตรเลียมได้ ใช้ทำเป็นเชื้อเพลิงในรถยนต์ ช่วง C_{10}-C_{14} อยู่ในช่วงน้ำมันก๊าด มี จุดเดือดที่ 170-250 องศาเซลเซียส ใช้เป็นเชื้อเพลิงในเครื่องบินไอพ่น ส่วน C_5-C_7 มีจุดเดือดในช่วง 30-110 องศาเซลเซียส สามารถใช้เป็นตัวทำละลายและสารเคมีในอุตสาหกรรมเคมี

ปริมาณการใช้ไฮโดรเจนในการทำไฮโดรทรีตติงพบว่าในงานวิจัยใช้ความดันไฮโดรเจนเริ่มต้น 40 บาร์ สำหรับน้ำมันปาล์มใช้แล้วพบความดันไฮโดรเจนสุดท้าย 37-38 บาร์ ในขณะที่ที่น้ำมันถั่วเหลืองใช้แล้วพบความดันไฮโดรเจนสุดท้าย 35-36 บาร์ เนื่องจากในน้ำมันถัวเหลืองมีองค์ประกอบกรดไขมันลิโนเลอิก 53% เป็นโครงสร้างกรดไขมันไม่อิ่มตัวพบพันธะคู่ 2 ตำแหน่ง กรดไขมันโอเลอิก 24.5% เป็นโครงสร้างกรดไขมันไม่อิ่มตัวพบพันธะคู่ 1 ตำแหน่ง ในน้ำในปาล์มพบกรดไขมันปาลมิติก 40.8% เป็นโครงสร้างกรดไขมันอิ่มตัวไม่พบพันธะคู่ กรดไขมันโอเลอิก 45.2% เป็นโครงสร้างกรดไขมันไม่อิ่มตัวพบพันธะคู่ 1 ตำแหน่ง กลไกการเกิดปฏิกิริยาไฮโดรทรีตติงดังแสดงในรูป 4.10 ในขั้นตอนที่กรดไขมันถูก dehydration เป็นแอลดีไฮด์และตำแหน่งพันธะคู่ถูกไฮโดรจิเนชันเป็นพันธะเดี่ยว ดังนั้นในน้ำมันถั่วเหลืองใช้แล้วมีการใช้ปริมาณไฮโดรเจนมากกว่าน้ำมันปาล์มใช้แล้วเพราะมีกรดไขมันไม่อิ่มตัวมากกว่า

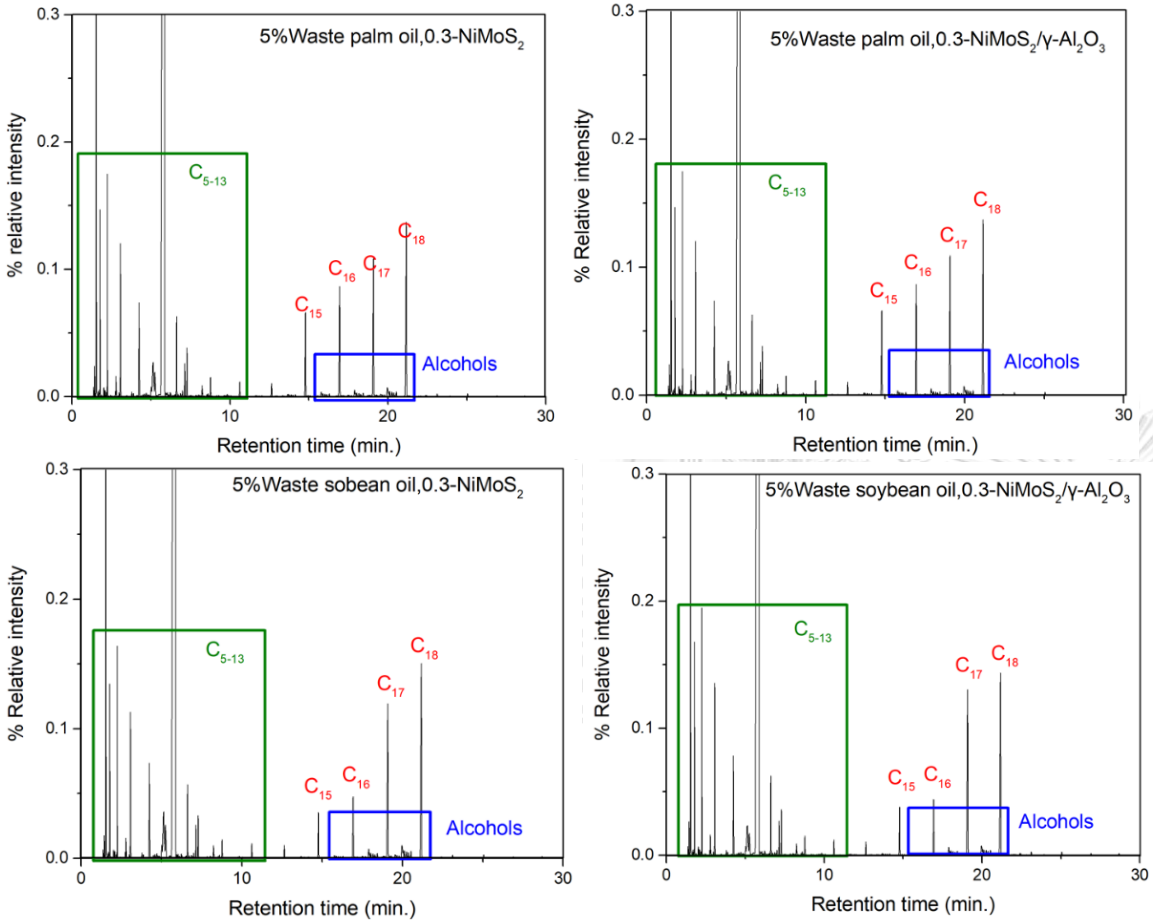
CHULALONGKORN UNIVERSITY



รูปที่ 4.7 โครมาโตแกรมของผลิตภัณฑ์ของเหลวน้ำมันปาล์มจากเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟแบบแมสสเปกโทรสโกปี ***ภาวะของไฮโดรทรีติง:*** อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส ความดันไฮโดรเจนเริ่มต้น 40 บาร์ เวลา 3 ชั่วโมง อัตราส่วนของตัวเร่งปฏิกิริยาต่อสารตั้งต้นที่ 0.1 (w/w) สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาแบบไม่มีตัวรองรับ และ 0.15 (w/w) สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาแบบมีตัวรองรับ

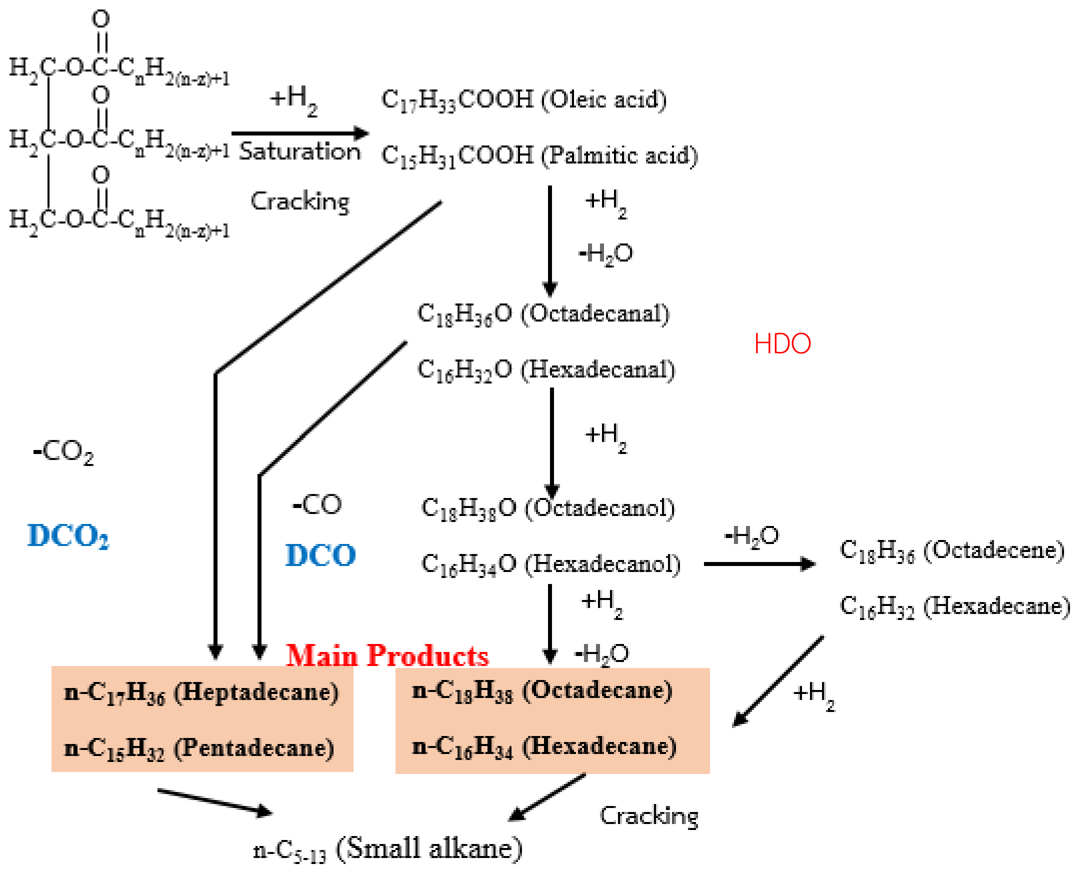


รูปที่ 4.8 โครมาโตแกรมของผลิตภัณฑ์ของเหลวน้ำมันถั่วเหลืองจากเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟแบบแมสสเปกโทรสโกปี ***ภาวะของไฮโดรทรีตติง:*** อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส ความดันไฮโดรเจนเริ่มต้น 40 บาร์ เวลา 3 ชั่วโมง อัตราส่วนของตัวเร่งปฏิกิริยาต่อสารตั้งต้นที่ 0.1 (w/w) สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาแบบไม่มีตัวรองรับ และ 0.15 (w/w) สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาแบบมีตัวรองรับ



รูปที่ 4.9 โครมาโตแกรมของผลิตภัณฑ์ของเหลวน้ำมันใช้แล้วจากเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟแบบแมสสเปกโทรสโกปี

ภาวะของไฮโดรทรีตติง: อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส ความดันไฮโดรเจนเริ่มต้น 40 บาร์ เวลา 3 ชั่วโมง อัตราส่วนของตัวเร่งปฏิกิริยาต่อสารตั้งต้นที่ 0.1 (w/w) สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาแบบไม่มีตัวรองรับและ 0.15 (w/w) สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาแบบมีตัวรองรับ



รูปที่ 4.10 กลไกการเกิดปฏิกิริยาไฮโดรทรีตติงของน้ำมันปาล์ม

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
Chulalongkorn University

ตารางที่ 4.4 องค์ประกอบผลิตภัณฑ์ที่ได้จากไฮโดรทรีตติงของน้ำมันปาล์มด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา $NiMoS_2$ แบบไม่มีตัวรองรับและแบบมีตัวรองรับ

Oil	Waste palm oil				Fresh palm oil
Catalyst	0.2-$NiMoS_2$	0.2-$NiMoS_2/Al_2O_3$	0.3-$NiMoS_2$	0.3-$NiMoS_2/Al_2O_3$	0.2-$NiMoS_2/Al_2O_3$
Time (h)	3	3	3	3	3
Oil Conc. (%wt)	5 wt%				
	Area (%)				
Alkane					
Pentane	0.2	0.2	0.4	0.2	0.3
Hexane	3.6	4.2	5.1	5.0	8.4
Heptane	5.3	6.1	6.8	6.9	11.3
Octane	4.7	5.5	5.9	6.0	10.2
Nonane	5.0	5.6	5.2	5.6	7.2
Undecane	2.0	1.5	4.8	4.2	2.0
Dodecane	0.1	0.2	0.1	0.1	0.2
Tridecane	0.7	0.9	0.9	0.9	1.5
Tetradecane	0.8	1.0	0.8	0.9	1.2
Pentadecane	5.4	6.1	5.2	6.6	7.8
Hexadecane	10.9	12.5	8.1	9.4	10.3
Heptadecane	10.3	11.8	9.3	12.3	11.0
Octadecane	19.3	23.2	13.3	16.1	13.3
Alcohol					
Hexadecanol	0.2	0.3	0.6	0.1	0.2
Octadecanol	0.1	0.2	0.2	0.3	0.1
Ester					
Hexadexy	0.2	0.2	0.2	0.2	0.1
Hexadecanoate	0.1	0.1	0.1	0.2	0.1
Aldehyde					
Hexadecanal	0.1	0.1	0.1	0.2	0.3

ภาวะการทดลอง: อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส ความดันไฮโดรเจนเริ่มต้น 40 บาร์ ความเข้มข้นของสารตั้งต้นร้อยละ 5 โดยน้ำหนักของสารละลาย อัตราส่วนของตัวเร่งปฏิกิริยาต่อสารตั้งต้นที่ 0.1 (w/w) สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาแบบไม่มีตัวรองรับและ 0.15 (w/w) สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาแบบมีตัวรองรับ

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
CHULALONGKORN UNIVERSITY

ตารางที่ 4.5 องค์ประกอบผลิตภัณฑ์ที่ได้จากไฮโดรทรีตติงของน้ำมันถั่วเหลืองด้วยตัวเร่ง ปฏิกิริยา $NiMoS_2$ แบบไม่มีตัวรองรับและแบบมีตัวรองรับ

Oil	Waste soybean oil				Fresh soybean oil
Catalyst	0.2-$NiMoS_2$	0.2-$NiMoS_2/Al_2O_3$	0.3-$NiMoS_2$	0.3-$NiMoS_2/Al_2O_3$	0.2-$NiMoS_2/Al_2O_3$
Time (h)	2	3	3	3	3
Oil Conc. (%wt)	5 wt%				
	Area (%)				
Alkane					
Pentane	0.2	0.1	0.2	0.2	0.1
Hexane	2.7	2.0	3.7	5.3	2.6
Heptane	4.6	3.2	5.3	7.3	3.7
Octane	5.0	3.2	0.9	0.6	0.4
Nonane	4.3	1.4	4.1	2.8	4.6
Undecane	8.0	8.1	1.3	1.6	1.2
Dodecane	0.2	0.1	0.1	0.1	0.1
Tridecane	1.3	1.0	0.9	1.1	0.7
Tetradecane	1.0	0.8	0.7	0.8	0.5
Pentadecane	2.4	3.1	2.7	3.5	2.4
Hexadecane	4.7	5.6	3.9	4.2	4.1
Heptadecane	8.2	15.1	12.1	14.9	14.6
Octadecane	17.4	26.0	16.7	17.1	24.4
Alcohol					
Hexadecanol	0.2	0.6	0.7	1.2	1.5
Octadecanol	0.5	0.6	0.4	0.4	0.4
Ester					
Hexadexy	0.1	0.3	0.2	0.3	0.2
Hexadecanoate	0.2	0.4	0.2	0.1	0.3
Aldehyde					
Hexadecanal	0.1	0.2	0.1	0.4	0.1

ภาวะการทดลอง: อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส ความดันไฮโดรเจนเริ่มต้น 40 บาร์ ความเข้มข้นของสารตั้งต้นร้อยละ 5 โดยน้ำหนักของสารละลาย อัตราส่วนของตัวเร่งปฏิกิริยาต่อสารตั้งต้นที่ 0.1 (w/w) สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาแบบไม่มีตัวรองรับและ 0.15 (w/w) สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาแบบมีตัวรองรับ

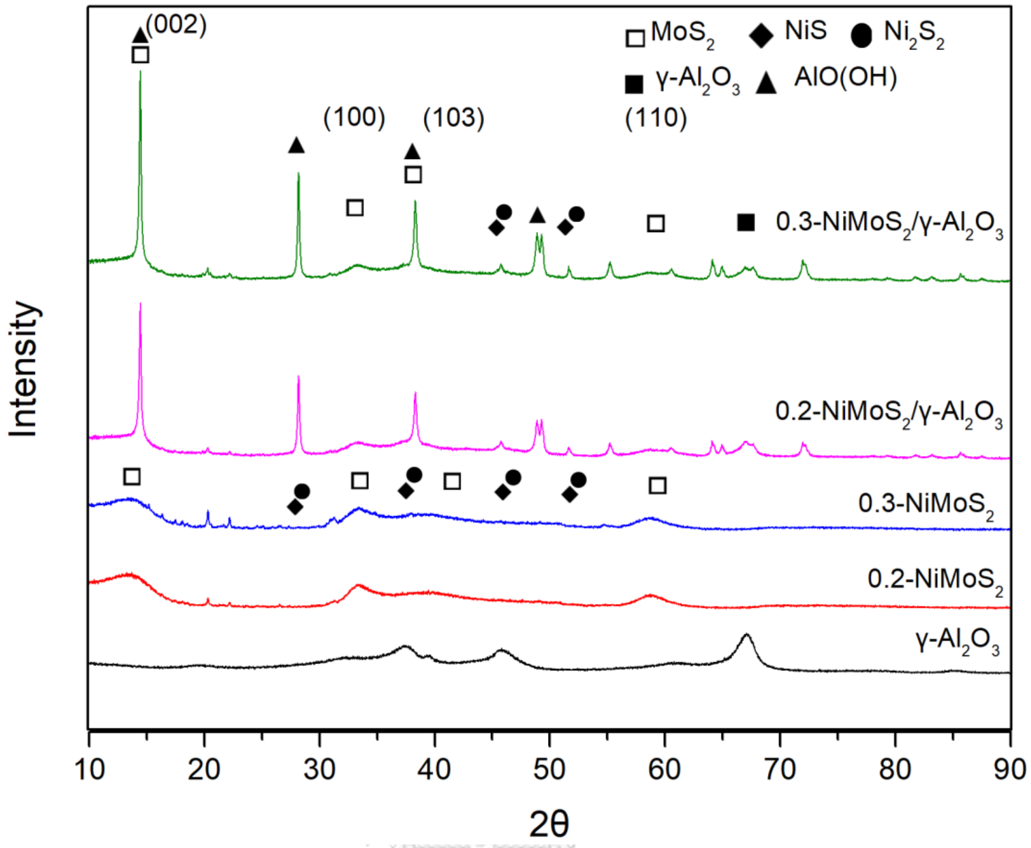
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
CHULALONGKORN UNIVERSITY

4.5 การวิเคราะห์ลักษณะเฉพาะของตัวเร่งปฏิกิริยา

ในส่วนนี้เป็นการวิเคราะห์ลักษณะเฉพาะของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิคดังนี้การเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ (X-ray diffraction: XRD) การวัดพื้นที่ผิวและขนาดรูพรุนโดยวิธีบีอีที (N_2 adsorption desorption measurement: BET) การวิเคราะห์ขนาดและโครงสร้างด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (Transmission electron microscopy: TEM) และการคายแอมโมเนียตามอุณหภูมิที่กำหนด (Temperature programmed desorption of NH3: NH3 TPD) เพื่ออธิบายการเกิดปฏิกิริยาไฮโดรดีออกซิจีเนชันของกรดไขมัน

4.5.1เทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X-ray diffraction: XRD)

จากรูปที่ 4.11 การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์เป็นเทคนิคที่นิยมวิเคราะห์โครงสร้างหรือวัฏภาคของตัวรองรับ รูปแบบ XRD (XRD pattern) เมื่อได้ทำการพิจารณารูปแบบ XRD ของตัวเร่งปฏิกิริยา 0.2-$NiMoS_2$, 0.3-$NiMoS_2$, 0.2-$NiMoS_2/\gamma$-Al_2O_3, 0.3-$NiMoS_2/\gamma$-Al_2O_3 และ γ-Al_2O_3 พบว่าที่ 2θ เท่ากับ 14.4° เป็น basal plane (0 0 2) ซึ่งเป็นแสดงตำแหน่งพีคของ MoS_2 พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา 0.2-$NiMoS_2$, 0.3-$NiMoS_2$ มีความเข้มพีคลดลง พีคมีการกระจายตัวที่กว้าง ส่งผลให้ ตัวเร่งปฏิกิริยา 0.2-$NiMoS_2$ มีความเป็นอสัณฐานสูง (Amorphous) เนื่องจากความเป็นผลึกลดลง ตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งหมดไม่พบโครงสร้างของ Ni-Mo-S เนื่องจากว่า โครงสร้างนี้มีผลึกที่เล็กมากจึงไม่สามารถตรวจสอบได้ด้วยวิธีนี้ แต่พบนิกเกิลในโครงสร้าง Ni_3S_4 และ NiS ซึ่งมีผลสอดคล้องกับงานวิจัยของ Burimsitthigut และคณะ [38] อย่างไรก็ตามตัวเร่งปฏิกิริยา0.2-$NiMoS_2/\gamma$-Al_2O_3และ0.3-$NiMoS_2/\gamma$-Al_2O_3มีโครงสร้างของอะลูมินาในรูปโบห์ไมต์ (boehmite, γ-AlO(OH)) เนื่องจาก γ-Al_2O_3 ไม่ทนต่อภาวะที่มีน้ำ γ-Al_2O_3 ทำปฏิกิริยากับน้ำเกิดเป็นโบห์ไมต์ ซึ่งเป็นผลมาจากขั้นตอนการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยวิธีการสลายตัวความร้อน ATTM นอกจากนี้ ที่ 2θ เท่ากับ 14.4° และ 38° คาดว่ามีการซ้อนทับกันระหว่างพีคของ AlO(OH) และ พีคของ MoS_2 ความเข้มข้นของพีคที่ระนาบ (1 0 0) และ (1 1 0) พบว่ามีลักษณะเกาะกันเป็นกลุ่มก้อนซึ่งมีความหนาแน่นสูง



รูปที่ 4.11 รูปแบบ XRD ของตัวเร่งปฏิกิริยา $NiMoS_2$ แบบมีตัวรองรับ γ-Al_2O_3 ที่เตรียมจากการสลายตัวด้วยความร้อน($NiMoS_2$/ γ-Al_2O_3)

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
Chulalongkorn University

4.5.2 การวิเคราะห์พื้นที่ผิวและขนาดรูพรุนโดยวิธีบีอีที (N_2 adsorption-desorption measurement: BET)

พื้นที่ผิว ขนาดรูพรุนและขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของตัวเร่งปฏิกิริยา $NiMoS_2$ แบบไม่มีตัวรองรับคือ 0.2-$NiMoS_2$, 0.3-$NiMoS_2$ และแบบมีตัวรองรับ γ-Al_2O_3 คือ0.2-$NiMoS_2$/γ-Al_2O_3, 0.3-$NiMoS_2$/γ-Al_2O_3 สำหรับไฮโดรทรีตติงของน้ำมันปรุงอาหารที่ใช้แล้ว แสดงดังตารางที่ 4.6 พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาแบบไม่มีตัวรองรับ ($NiMoS_2$) และแบบมีตัวรองรับ ($NiMoS_2$/γ-Al_2O_3) มีขนาดพรุนอยู่ในช่วง 5.31-9.35 นาโนเมตร ซึ่งเป็นรูพรุนขนาดกลาง ตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งหมดมีลักษณะของไอโซเทิร์มแบบ IV ยืนยันรูพรุนขนาดกลาง (mesopores) ของตัวเร่งปฏิกิริยา

จากรูปที่ 4.12 พบว่าฮิสเทอริซิสของตัวเร่งปฏิกิริยาแบบไม่มีตัวรองรับ ($NiMoS_2$) และแบบมีตัวรองรับ ($NiMoS_2$/γ-Al_2O_3) เป็นไอโซเทิร์มแบบแท่งรูเข็มปลายเปิด คือมีการดูดซับแบบแลงเมียร์จากความดันต่ำและไปสู่ทิศทางการเพิ่มความดันสูงและทิศทางลดความดันให้กราฟที่มีค่าการดูดซับแก๊สไม่เท่ากันและบรรจบกันที่ความดันต่ำเป็นลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยาโมลิบดินัมซัลไฟด์ (MoS_2) ที่เตรียมจากการสลายตัวด้วยความร้อนของแอมโมเนียมเตตระไทโอโมลิบเดต ATTM

จากตารางที่ 4.6 พบว่าตัวรองรับ γ-Al_2O_3 มีพื้นที่ผิว 131.18 m^2/g ปริมาตรรูพรุน 0.24 cm^3/g สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยา 0.2-$NiMoS_2$/γ-Al_2O_3 พบว่าพื้นที่ผิว, ปริมาตรรูพรุน ลดลง (104.47 m^2/g, 0.23 cm^3/g) แสดงให้เห็นว่า $NiMoS_2$ เกาะอยู่บน γ-Al_2O_3 ส่งผลต่อพื้นที่ผิวและขนาดรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยา 0.2-$NiMoS_2$/γ-Al_2O_3 และพื้นที่ผิวขนาดรูพรุนลดลงดังนี้ 0.2-$NiMoS_2$ > 0.3-$NiMoS_2$ >0.2-$NiMoS_2$/γ-Al_2O_3 > 0.3-$NiMoS_2$/γ-Al_2O_3

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
Chulalongkorn University

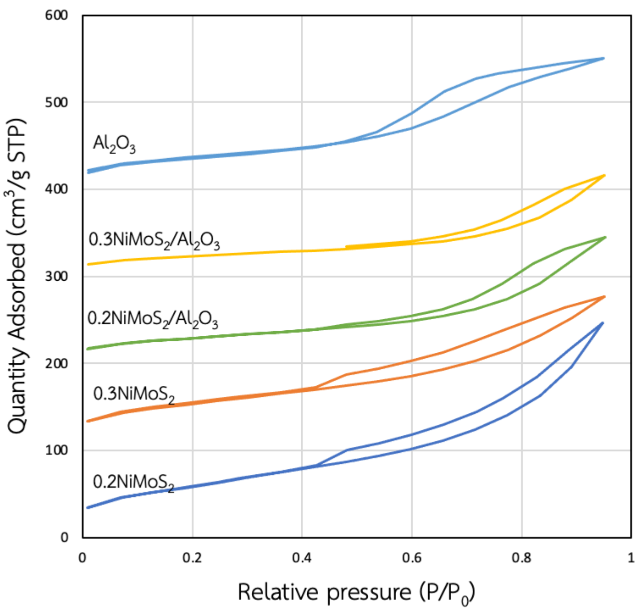
ตัวเร่งปฏิกิริยา $NiMoS_2$/γ-Al_2O_3 ที่เตรียมด้วยการสลายตัวทางความร้อนมีขนาดรูพรุนสูงกว่า $NiMoS_2$ ที่ไม่มีตัวรองรับแสดงว่าสารตั้งต้นสามารถเข้าทำปฏิกิริยาได้งายกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา $NiMoS_2$ จะเห็นได้ว่าร้อยละผลได้โดยน้ำหนักของผลิตภัณฑ์สารประกอบนอร์มัลอัลเคนตัวเร่งปฏิกิริยา 0.2-$NiMoS_2$/γ-Al_2O_3น้ำมันปาล์มใช้แล้ว (n-C_{15-18} = 56.3) น้ำมันถั่วเหลืองใช้แล้ว (n-C_{15-18} = 58.0) และ 0.2-$NiMoS_2$ น้ำมันปาล์มใช้แล้ว (n-C_{15-18} = 54.7) น้ำมันถั่วเหลืองใช้แล้ว (n-C_{15-18} = 57.0) มีค่าใกล้เคียงกัน

ตัวเร่งปฏิกิริยา 0.3-$NiMoS_2$/γ-Al_2O_3 มีค่า พื้นที่ผิวและปริมาตรรูพรุน(81.07m^3/g, 0.17cm^3/g)น้อยกว่า 0.2- $NiMoS_2$/γ-Al_2O_3 (104.47m3/g, 0.17cm3/g) ทำให้สารตั้งต้นเข้าไปทำปฏิกิริยาได้ยากกว่าซึ่งสอดคล้องกับผลของร้อยละผลได้โดยน้ำหนักของสารประกอบนอร์มัลอัลเคน

n-C_{14-18} ที่ลดลง 0.2-$NiMoS_2$/γ-Al_2O_3น้ำมันปาล์มใช้แล้ว (n-C_{15-18} = 56.3) น้ำมันถั่วเหลืองใช้แล้ว (n-C_{15-18} = 58.0) และ 0.3-$NiMoS_2$/γ-Al_2O_3น้ำมันปาล์มใช้แล้ว (n-C_{15-18} = 46.8) น้ำมันถั่วเหลืองใช้แล้ว (n-C_{15-18} = 51.5)

ตารางที่ 4.6 พื้นที่ ขนาดรูพรุน ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางรูพรุนและความเป็นกรดของตัวเร่งปฏิกิริยาแบบต่างๆ

Catalyst	Surface area (m^2/g)	Pore Volume (cm^3/g)	Pore diameter (nm)	Total acidiity (mmol/g)
0.2-$NiMoS_2$	214.72	0.39	5.84	0.065
0.3-$NiMoS_2$	188.47	0.29	5.31	0.153
0.2-$NiMoS_2$/γ-Al_2O_3	104.47	0.23	6.99	0.120
0.3-$NiMoS_2$/γ-Al_2O_3	81.07	0.17	9.35	0.328
γ-Al2O3	131.18	0.24	5.28	0.396



รูปที่ 4.12 ไอโซเทิร์มการดูดซับและการคายซับของN_2ของตัวเร่งปฏิกิริยา $NiMoS_2$ แบบมีตัวรองรับ γ-Al_2O_3 ที่เตรียมจากการสลายตัวด้วยความร้อน($NiMoS_2$/ γ-Al_2O_3)

4.5.3 การวิเคราะห์ขนาดและโครงสร้างด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (Transmission Electron Microscope/ Energy Dispersive X-ray Spectroscopy: TEM)

ผลจากการวิเคราะห์ลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยา MoS_2 เชิงการค้าและ MoS_2, 0.2-NiMoS_2, 0.2-NiMoS_2/ γ-Al_2O_3, 0.3-NiMoS_2 และ0.3-NiMoS_2/γ-Al_2O_3 ดังตารางที่ 4.7 รูปที่ 4.13 และรูป

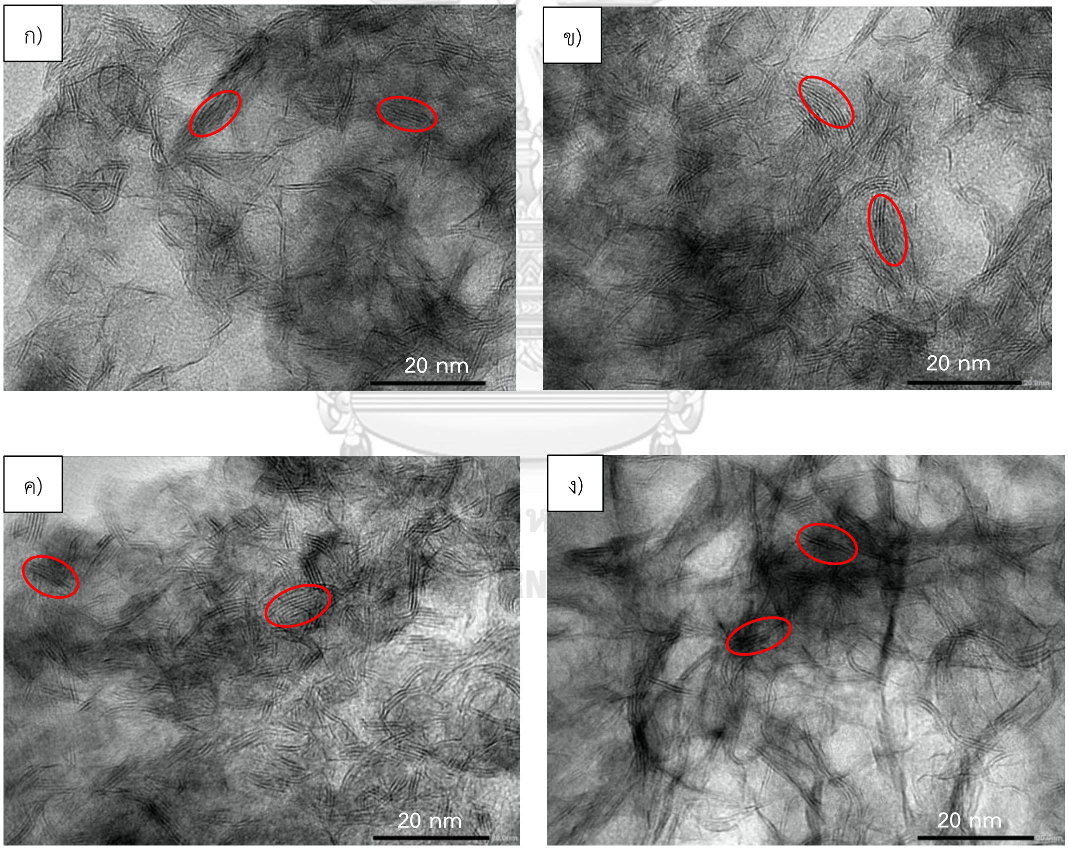
ตัวเร่งปฏิกิริยา MoS_2 เตรียมจากการสลายด้วยความร้อนของ ATTM มีความยาว Slab (10.3 นาโนเมตร) และจำนวนชั้น (5ชั้น) น้อยกว่า MoS_2แบบการค้า ความยาว Slab (23 นาโนเมตร) และจำนวนชั้น (9ชั้น) แสดงให้เห็นชัดเจนจากภาพกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน ตารางที่ 4.7 แสดงให้เห็นว่าตัวเร่งปฏิกิริยา MoS_2 เตรียมจากการสลายด้วยความร้อนของ ATTM ลด Slab length และเพิ่มจำนวน Stack เทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยา MoS_2 เชิงการค้า

ตัวเร่งปฏิกิริยา 0.2-NiMoS_2 ความยาว Slab (10 นาโนเมตร) และจำนวนชั้น(8ชั้น) (รูปที่ 4.13 ก.) เมื่อทำการเติม γ-Al_2O_3 ลงไป สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยา 0.2-NiMoS_2/ γ-Al_2O_3 พบว่าความยาว Slab (12.3 นาโนเมตร) และจำนวนชั้น (7ชั้น) ไม่เปลี่ยนแปลงมากนักแต่จำนวน stack เพิ่มขึ้น (รูปที่ 4.13 ข.) การเพิ่มอัตราส่วนตัวส่งเสริมนิกเกิลจาก 0.2 เป็น 0.3 ตัวเร่งปฏิกิริยาไม่มีตัวรองรับ 0.3-NiMoS_2 (รูปที่ 4.13 ค.) และมีตัวรองรับ 0.3-NiMoS_2/ γ-Al_2O_3 (รูปที่ 4.13 ง.) มีค่า ความยาว slab จำนวน stack จำนวนชั้นที่ใกล้เคียงกับอัตราส่วนตัวส่งเสริมนิกเกิลจาก 0.2 โดย 0.2-NiMoS_2/ γ-Al_2O_3 มีค่าจำนวน stack และจำนวนชั้นมากที่สุดส่งผลให้เพิ่มตำแหน่งมุม (edge) และขอบ (rim) ที่สารตั้งต้นจะเข้าไปทำปฏิกิริยาไฮโดรดีออกซิจีเนชันดีขึ้นทำให้ได้ปริมาณผลิตภัณฑ์สารประกอบนอร์มัลอัลเคนเพิ่มขึ้นสอดคล้องกับผลการทดลองตัวเร่งปฏิกิริยา 0.2-NiMoS_2/ γ-Al_2O_3 ให้ร้อยละผลได้สารประกอบนอร์มัลอัลเคนเพิ่มขึ้น

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
Chulalongkorn University

ตารางที่ 4.7 สมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยาแบบต่างๆ

Catalyst	Slab length (nm)	Number of stacks	Number of layer	Element (wt%)			
				Mo	Ni	S	Al
Comercial MoS_2	23	1	9	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
MoS_2	10.3	8	5	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
0.2-$NiMoS_2$	10	6	5	52.75	0.32	46.93	n.a.
0.2-$NiMoS_2$/ γ-Al_2O_3	12.3	22	7	46.46	0.09	39.39	14.06
0.3-$NiMoS_2$	10	13	5	58.87	0.14	40.99	n.a.
0.3-$NiMoS_2$/ γ-Al_2O_3	12	18	5	43.16	0.09	38.11	18.65



รูปที่ 4.13 ภาพจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่านกำลังขยาย 600,000เท่า ก) 0.2-$NiMoS_2$ ข) 0.2-$NiMoS_2$/ γ-Al_2O_3ค.) 0.3-$NiMoS_2$และ ง) 0.3-$NiMoS_2$/ γ-Al_2O_3

4.5.4 การวิเคราะห์ความเป็นกรดของตัวเร่งปฏิกิริยา (Temperature programmed desorption: NH3-TPD)

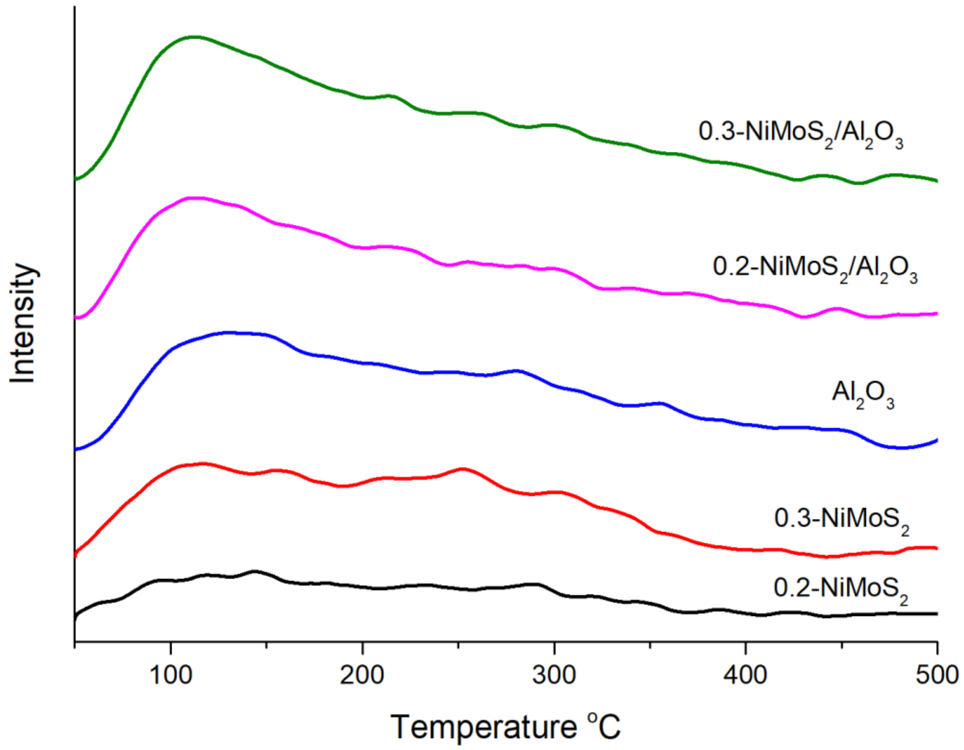
เทคนิคนี้เป็นการศึกษาวิเคราะห์ความเป็นกรด (Acidity) ตัวเร่งปฏิกิริยา 0.2-$NiMoS_2$, 0.3-$NiMoS_2$, 0.2-$NiMoS_2$/γ-Al_2O_3, 0.3-$NiMoS_2$/γ-Al_2O_3 และ γ-Al_2O_3 แสดงผลดังรูปที่ 4.14 และตารางที่ 4.6

ความแรงของตำแหน่งกรดได้ถูกแบ่งออกเป็น 3 ช่วง ได้แก่ ตำแหน่งกรดอ่อน (Weak acid site) อยู่ในช่วงอุณหภูมิ 50-150 องศาเซลเซียส ตำแหน่งกรดกลาง (Medium acid site) อยู่ในช่วงอุณหภูมิ 150-300 องศาเซลเซียส และตำแหน่งกรดแรง (Strong acid site) อยู่ในช่วงอุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียสขึ้นไป

จากผลการทดลองพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา 0.2-$NiMoS_2$ แบบไม่มีตัวรองรับมีปริมาณกรดทั้งหมดมีค่าน้อยที่สุด (0.065 mmol/g) ในขณะที่ตัวเร่งปฏิกิริยา 0.2-$NiMoS_2$ แบบมีตัวรองรับ γ-Al_2O_3 มีปริมาณความเป็นกรดที่สูงขึ้น ตัวเร่งปฏิกิริยา 0.2-$NiMoS_2$/γ-Al_2O_3 มีปริมาณกรดทั้งหมด 0.120 mmol/g ตัวเร่งปฏิกิริยา 0.3-$NiMoS_2$ มีปริมาณกรดทั้งหมด 0.153 mmol/g ตัวเร่งปฏิกิริยา 0.3-$NiMoS_2$/γ-Al_2O_3 มีปริมาณกรดทั้งหมด 0.328 mmol/g เนื่องจากอะลูมินา (γ-Al_2O_3) มีสภาพความเป็นกรดลิวอิสปริมาณกรดทั้งหมด 0.396 mmol/g ทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยา $NiMoS_2$ แบบมีตัวรองรับ γ-Al_2O_3 มีตำแหน่งกรดอ่อนและกรดกลางสูงขึ้น

ลำดับ Acidity 0.3-$NiMoS_2$/γ-Al_2O_3 > 0.3-$NiMoS_2$ > 0.2-$NiMoS_2$/γ-Al_2O_3 > 0.2-$NiMoS_2$ การเติมนิกเกิลเป็นตัวส่งเสริมลงไปในตัวเร่งปฏิกิริยาโมลิบดินัมซัลไฟด์จำทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยามีความเป็นกรดสูงขึ้นเนื่องจากนิกเกิลมีสภาพกรดลิวอิสทำให้พีคที่ตำแหน่งกรดอ่อนและกรดกลางเพิ่มสูงขึ้นจะเห็นได้ว่าความเป็นกรด 0.3-$NiMoS_2$ มีค่ามากกว่า 0.2-$NiMoS_2$ ดังนั้นการเติมตัวส่งเสริม Ni ลงบนตัวเร่งปฏิกิริยา MoS_2 เพื่อให้เกิดปฏิกิริยาไฮโดรดีออกซิจีเนชันมากขึ้นต้องอยู่ในอัตราส่วนที่เหมาะสมถ้าอัตราส่วนที่มากกว่า 0.2 จะทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นกรดสูงขึ้นทำให้สามารถเร่งปฏิกิริยาไฮโดรแครกกิ้งได้ทำร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์หลักนอร์มัลอัลเคน n-C_{15} - n-C_{18} ลดลง และการใช้ตัวรองรับ γ-Al_2O_3 เพื่อให้ตัวเร่งปฏิกิริยามีจำนวน Stack ขนาดรูพรุน เพิ่มขึ้นเพื่อให้สารตั้งต้นเข้าไปทำปฏิกิริยาได้ดีต้องมีปริมาณที่เหมาะสมเพื่อป้องกันไม่ให้ตัวเร่งปฏิกิริยามีความเป็นกรดสูงทำให้ผลิตภัณฑ์หลัก n-C_{15-18} ลดลง

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
CHULALONGKORN UNIVERSITY



รูปที่ 4.14 รูปแบบ NH_3-TPD ของตัวเร่งปฏิกิริยา Ni-Mo แบบไม่มีตัวรองรับและแบบมีตัวรองรับ **γ**-Al_2O_3

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
CHULALONGKORN UNIVERSITY

บทที่ 5
สรุปผลการทดลองและข้อเสนอแนะ

5.1 สรุปผลการทดลอง

งานวิจัยนี้เป็นการศึกษาไฮโดรทรีตติงของน้ำมันปรุงอาหารใช้แล้ว (น้ำมันปาล์ม, น้ำมันถั่วเหลือง) โดยทำการศึกษาผลของปัจจัย คือ ระยะเวลาในการทำปฏิกิริยา ความเข้มข้นของสารตั้งต้น โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา $NiMoS_2$ แบบไม่มีตัวรองรับเปรียบเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยา $NiMoS_2$ บนตัวรองรับด้วยแกมมาอะลูมินา (H-$NiMoS_2/\gamma$-Al_2O_3) ที่เตรียมโดยจากการสลายตัวด้วยความร้อนของแอมโมเนียมเตตระไทโอโมลิบเดต (ATTM) และศึกษาอัตราส่วนโดยอะตอมของ Ni/(Mo+NI) ที่ 0.2 และ 0.3

1. ความเข้มข้นของสารตั้งต้น, ผลของเวลาและอัตราส่วนโดยอะตอมของ Ni/(Mo+Ni)

การเพิ่มความเข้มข้นของสารตั้งต้นที่มากเกินไปเหมือนเป็นการลดอัตราการแพร่ (Diffusion) ของไฮโดรเจนและสารตั้งต้นที่พื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา ทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยามีประสิทธิภาพลดลงในการเร่งปฏิกิริยา ทำให้อัตราการเกิดปฏิกิริยาไฮโดรดีออกซิจีเนชันลดลง แต่จะเกิดผ่านปฏิกิริยาดีคาร์บอนิลเลชัน และปฏิกิริยาดีคาร์บอกซิเลชัน มากขึ้น จะเห็นได้ว่าความเข้มข้นของสารตั้งต้นร้อยละ 5 โดยน้ำหนัก ให้ร้อยละผลได้ผลิตภัณฑ์สารประกอบนอร์มัลอัลเคนจากน้ำมันปรุงอาหารใช้แล้วมากที่สุด

การเพิ่มเวลาในช่วงแรก ที่ 1 ชั่วโมง ตัวเร่งปฏิกิริยามีอัตราเร็วปฏิกิริยาสูง หลังจากนั้นอัตราเร็วปฏิกิริยาลดลงช่วง 1-3 ชั่วโมง พบว่าเวลาที่เหมาะสมที่สุดในการทำของไฮโดรดีออกซิจิเนชันของน้ำมันปรุงอาหารที่ใช้แล้ว คือ 3 ชั่วโมง เป็นเวลาที่ให้ร้อยละการเลือกเกิดและร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์สารประกอบนอร์มัลอัลเคน n-C_{14} – n-C18 สูงที่สุด อัตราส่วนของ $C_{16/C15}$ และ $C_{18/C17}$ มีค่ามากกว่า 1 ทุกเวลาของการทดลอง (1-3 ชม.) แสดงให้เห็นว่าปฏิกิริยาไปทางไฮโดรดีออกซิจีเนชัน (HDO) มากกว่า ดีคาร์บอนิลเลชัน (DCO) และดีคาร์บอกซีเลชัน (DCO_2)

การเติมนิกเกิลที่เป็นตัวส่งเสริมในตัวเร่งปฏิกิริยาโมลิบดินัมช่วยให้เกิดปฏิกิริยาได้ดีโดยอัตราส่วนโดยโมลของ Ni/(Mo+Ni) = 0.2 คืออัตราส่วนที่ดีที่สุดการเติมนิกเกิลในปริมาณที่เหมาะสมช่วยเพิ่มอัตราเร็วในปฏิกิริยาไฮโดรดีออกซิจิเนชันของกรดไขมันแต่เมื่อเติมตัวส่งเสริมที่สูงขึ้น Ni/(Mo+Ni) = 0.3 พบว่าร้อยละการเลือกเกิดและร้อยละผลได้มีแนวโน้มลดลงอย่างชัดเจน เนื่องจาก

การเติมนิกเกิลในปริมาณที่มากเกินไปนิกเกิลนั้นมีโอกาสไปอุดรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยาหรือไปขัดขวางการเกิดไฮโดรดีออกซิจีเนชัน

2. การเปรียบเทียบตัวเร่งปฏิกิริยา $NiMoS_2$ แบบไม่มีตัวรองรับและแบบมีตัวรองรับ γ-Al_2O_3

การใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา $NiMoS_2$ ที่เตรียมจากการสลายตัวจากความร้อน ใน ไฮโดรดีออกซิจิเนชันของน้ำมันปรุงอาหารที่ใช้แล้วจากผลร้อยละผลได้ของสารประกอบนอร์มัลอัลเคน n-C_{14-18} โดยเรียงลำดับจากมากไปน้อยได้นี้ 0.2-$NiMoS_2$/γ-Al_2O_3 > 0.2-$NiMoS_2$ > 0.3-$NiMoS_2$/γ-Al_2O_3 > 0.3-$NiMoS_2$ แสดงให้เห็นว่าการเติม γ-Al_2O_3 ในปริมาณที่เหมาะสมช่วยเพิ่มอัตราการเกิดไฮโดรดีออกซิจีเนชันของน้ำมันปรุงอาหารที่ใช้แล้ว

ร้อยละผลได้โดยน้ำหนักของผลิตภัณฑ์สารประกอบนอร์มัลอัลเคนตัวเร่งปฏิกิริยาตัวเร่งปฏิกิริยา 0.2-$NiMoS_2$/γ-Al_2O_3 น้ำมันปาล์มใช้แล้ว n-C_{15-18} = 56.4% %(n-C_{14}=1.3%, n-C_{15}=6.7%, n-C_{16}=14.5%, n-C_{17}=11.8%, และn-C_{18}=22.1%) น้ำมันถั่วเหลืองใช้แล้ว n-C_{15-18} = 58.0% (n-C_{14}=1.1%, n-C_{15}=3.8%, n-C_{16}=6.7%, n-C_{17}=17.2% และn-C_{18}=29.2%) และตัวเร่งปฏิกิริยาตัวเร่งปฏิกิริยา 0.2-$NiMoS_2$ น้ำมันปาล์มใช้แล้วที่ 2 ชั่วโมง n-C_{14-18} = 54.7 % (n-C_{14}=1.1%, n-C_{15}=6.7%, n-C_{16}=13.5%, n-C_{17}=11.7% และn-C_{18}=21.7%) น้ำมันถั่วเหลืองใช้แล้ว n-C_{14-18} = 57.1% (n-C_{14}=0.6% n-C_{15}=3.5% n-C_{16}=6.3% n-C_{17}=17.7% และ n-C_{18}=29.0%) ตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งสองมีค่าร้อยละผลได้โดยน้ำหนักใกล้เคียงกัน

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

3. การวิเคราะห์ลักษณะเฉพาะของตัวเร่งปฏิกิริยา

Chulalongkorn University

จากเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ ตัวเร่งปฏิกิริยา 0.2-$NiMoS_2$ และ 0.3-$NiMoS_2$ มีความเป็นอสัณฐานสูง ตัวเร่งปฏิกิริยา 0.2-$NiMoS_2$/γ-Al_2O_3 และ 0.3-$NiMoS_2$/γ-Al_2O_3 คาดว่ามีการซ้อนทับกันระหว่างพีคของ AlO(OH) และ พีคของ MoS ตัวเร่งปฏิกิริยา H-$NiMoS_2$/γ-Al_2O_3 มีโครงสร้างของอะลูมิน่าในรูปโบห์ไมต์ (boehnite, γ-AlO(OH) เนื่องจาก γ-Al_2O_3 ไม่ทนต่อภาวะที่มีน้ำทำปฏิกิริยากับน้ำเกิดเป็นโบห์ไมต์

จากการวิเคราะห์พื้นที่ผิวและขนาดรูพรุนโดยวิธีBET พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา 0.2-NiMoS2, 0.3-NiMoS2, 0.2-$NiMoS_2$/γ-Al_2O_3และ0.3-$NiMoS_2$/γ-Al_2O_3 มีลักษณะของไอโซเทิร์มแบบ IV ยืนยันรูพรุนขนาดกลาง (mesopores) ของตัวเร่ง ปฏิกิริยา และผลฮิสเทอริซิสของตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งหมดแสดงถึงรูปร่างเป็นแบบแท่งรูเข็มปลายเปิด

จากการวิเคราะห์ขนาดและโครงสร้างด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยามีความยาวและจำนวนชั้น Slab ที่ต่างกันซึ่งช่วยส่งเสริมปฏิกิริยาแตกต่างกันโดยตัวเร่งปฏิกิริยา 0.2-$NiMoS_2$/ γ-Al_2O_3 มีความยาว Slab จำนวนชั้น Slab และจำนวน Stack มากที่สุดส่งผลให้เกิดปฏิกิริยาไฮโดรดีออกซิจิเนชันได้ดีที่สุดจากการวิเคราะห์ความเป็นกรดของตัวเร่งปฏิกิริยาเมื่อเติมตัวรองรับ γ-Al_2O_3 และการเติมนิกเกิลเป็นตัวส่งเสริมตัวเร่งปฏิกิริยาทำให้ความเป็นกรดสูงขึ้นและส่งผลต่อปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันและไฮโดรแครกกิ้งดั งนั้นการปรับสมดุลของตำแหน่งกรดเป็นสิ่งสำคัญในการออกแบบตัวเร่งปฏิกิริยา

5.2 ข้อเสนอแนะ

1. ศึกษาการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 0.2-$NiMoS_2$/ γ-Al_2O_3 ที่เตรียมได้สำหรับไฮโดรทรีตติงของน้ำมันปรุงอาหารที่ใช้แล้วที่ความเข้มข้นสูงขึ้น

2. การนำตัวเร่งปฏิกิริยาไปใช้กับไฮดดรทรีตติงของน้ำมันปาล์มดิบ

3. ศึกษาวิธีการใช้ฟื้นฟูสภาพตัวเร่งปฏิกิริยาเพื่อนำกลับมาใช้ซ้ำสำหรับไฮโดรดีออกซิจีเนชันของน้ำมันปรุงอาหารใช้แล้ว และศึกษาการนำตัวทำละลาย n-decane กลับมาใช้ซ้ำ (Recycle)

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
CHULALONGKORN UNIVERSITY

ภาคผนวก

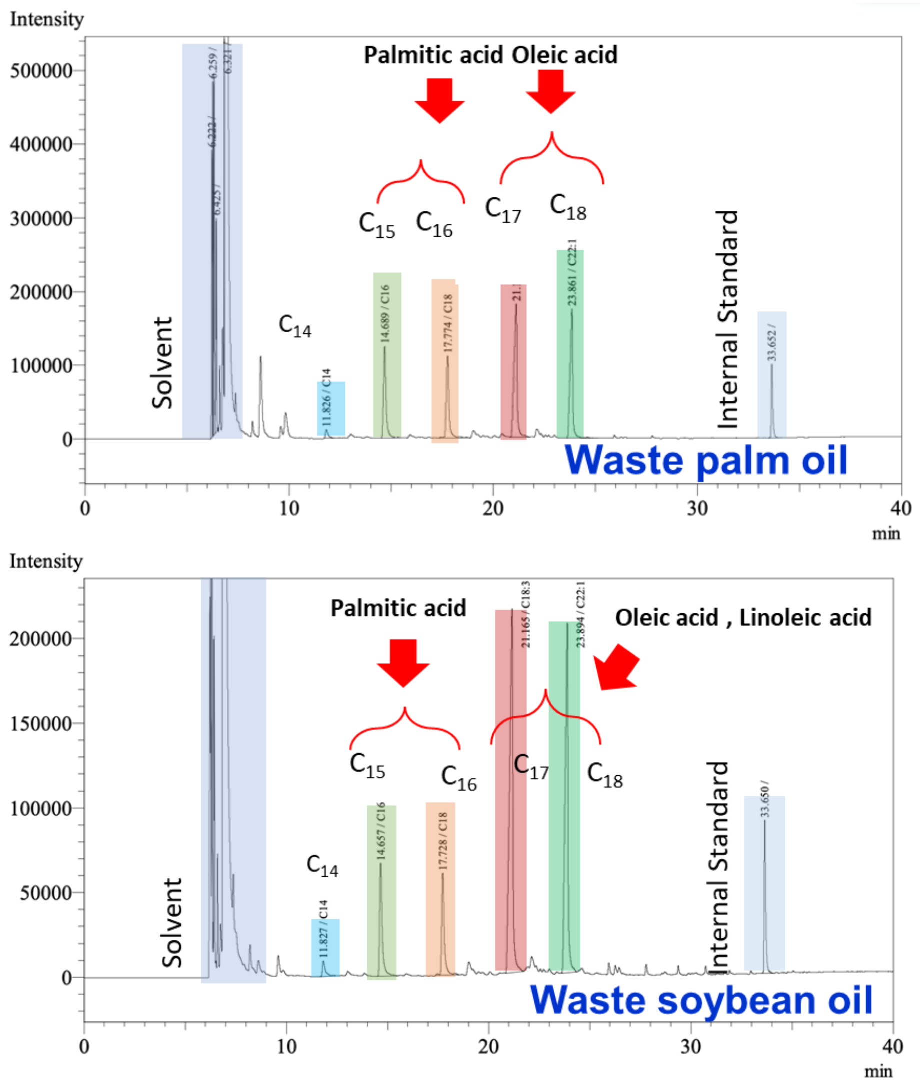
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
CHULALONGKORN UNIVERSITY

ภาคผนวก ก

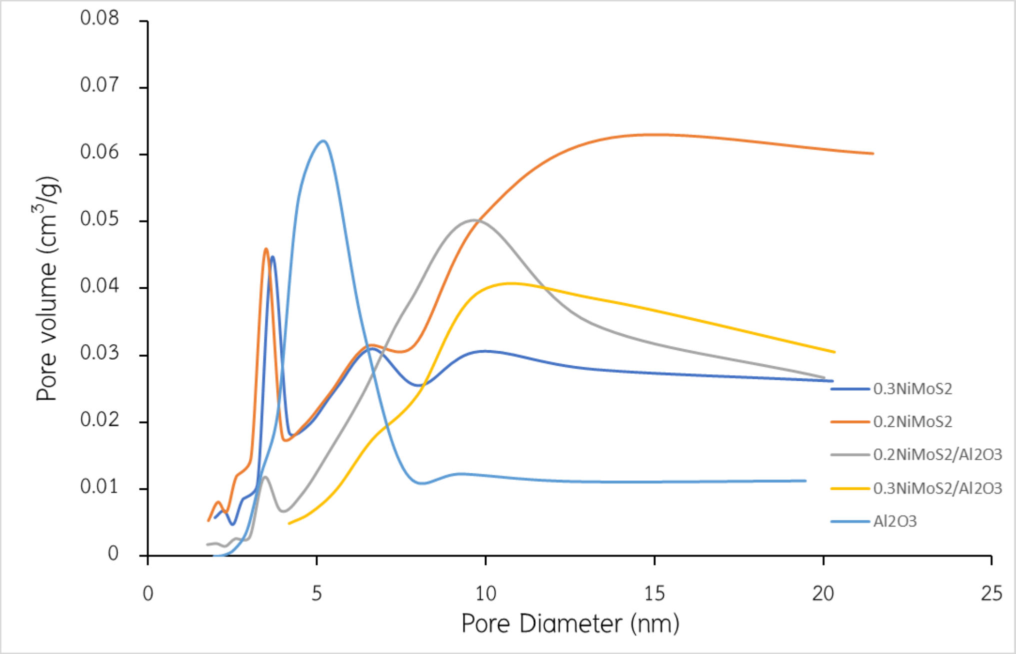
การวิเคราะห์ผลิตภัณฑ์ของเหลว

โครมาโตแกรมแสดงผลองค์ประกอบผลิตภัณฑ์ของเหลว

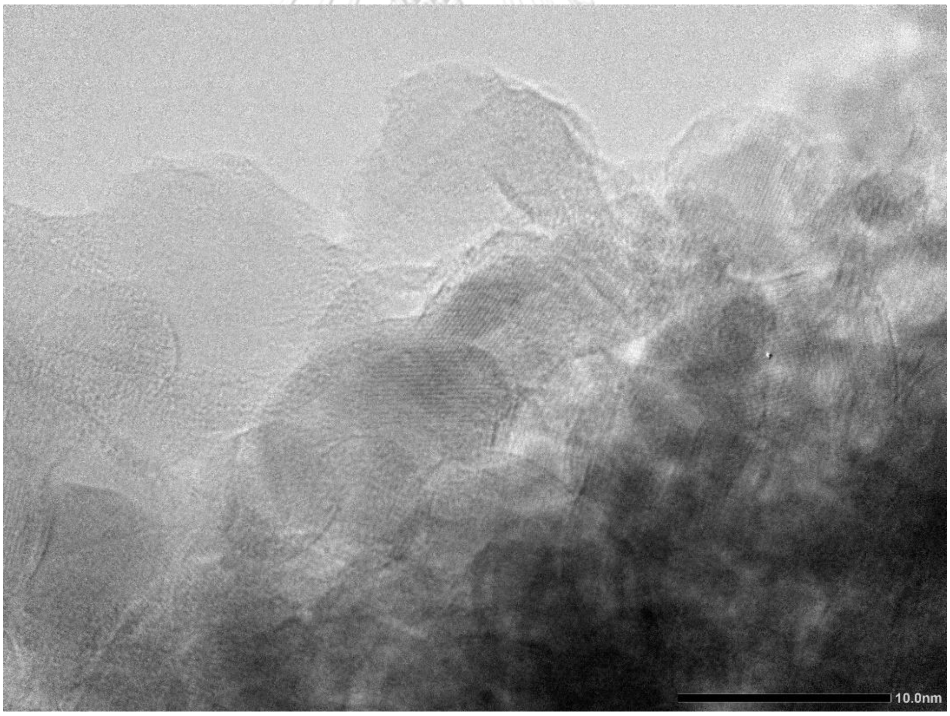
งานวิจัยนี้ได้ใช้เครื่องแก๊สโครมาโทกราฟีแบบ Flame ionization detector (GC-FID) รุ่น GC2010 ของ Shimadzu โดยใช้คอลัมน์ HP-88 ภาวะที่ใช้งานดังแสดงในหัวข้อ 3.3.4 แสดงผลวิเคราะห์ดังรูป ที่ ก.1



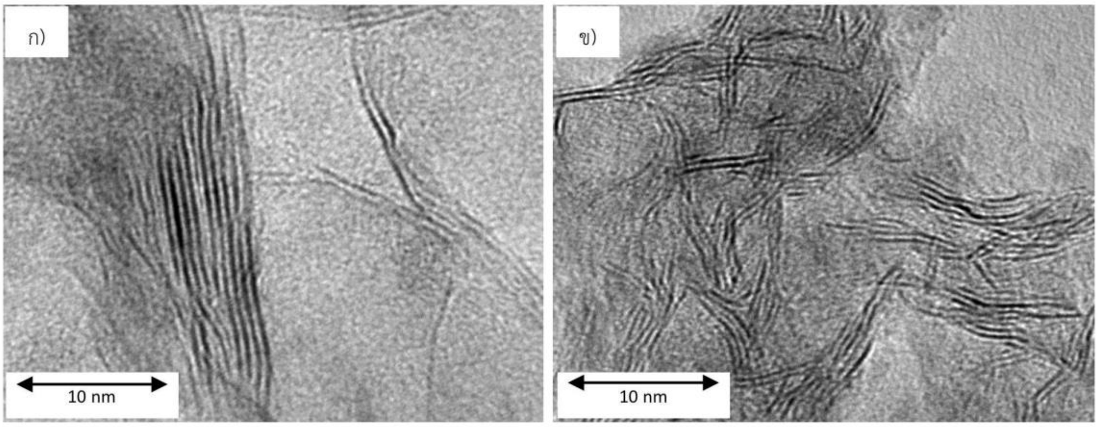
รูปที่ ก.1 ผลโครมาโตแกรมของผลิตภัณฑ์ของเหลวหลังจากทำปฏิกิริยาด้วยเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟีแบบ GC-FID ด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา 0.2-$NiMOS_2$ **ภาวะการทดลอง:** อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส ความดันไฮโดรเจนเริ่มต้น 40 บาร์ เวลา 3 ชั่วโมง ความเข้มข้นของสารตั้งต้นร้อยละ 5 โดยน้ำหนัก ของสารละลาย อัตราส่วนของตัวเร่งปฏิกิริยาต่อสารตั้งต้นที่ 0.1 (w/w)



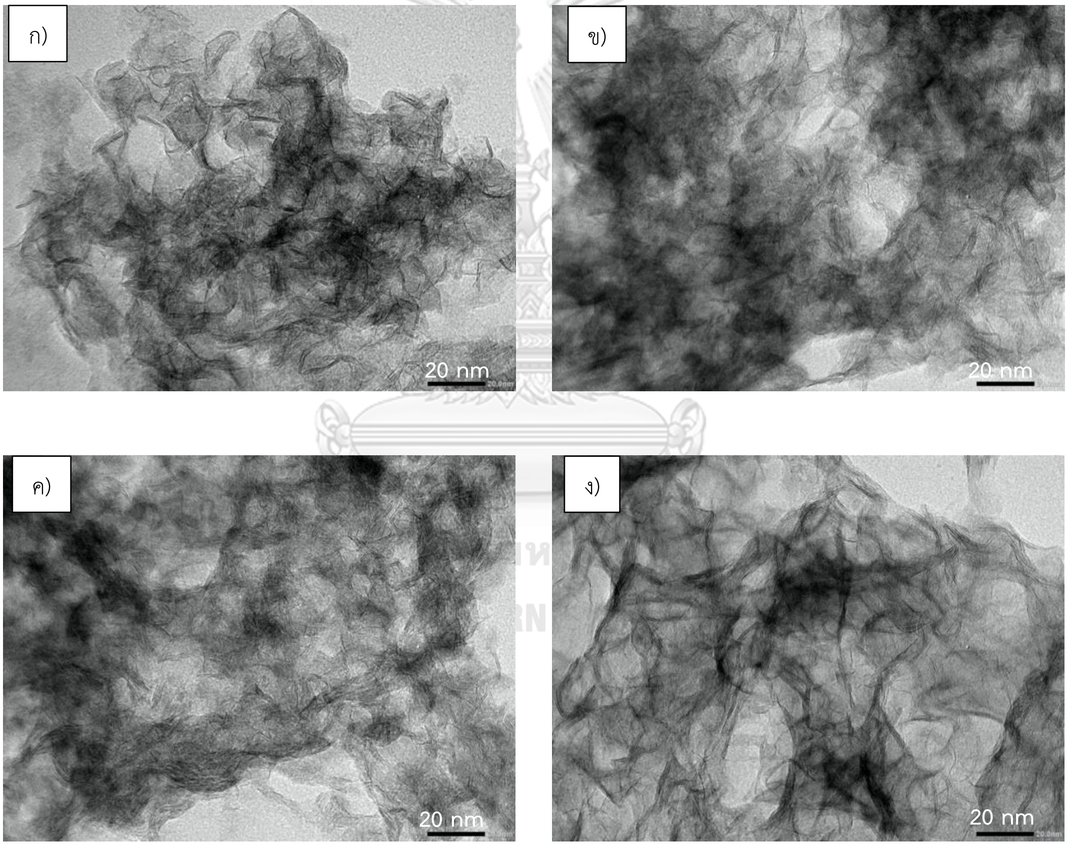
รูปที่ ก.2 Pore size distribution ของตัวเร่งปฏิกิริยาแต่ละชนิด



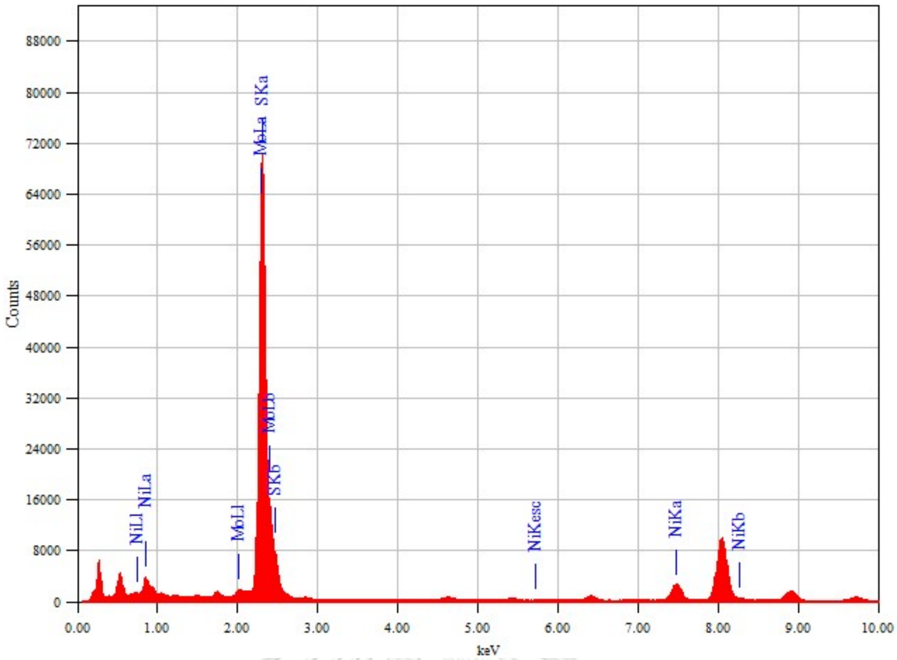
รูปที่ ก.3 ภาพ **γ**-Al_2O_3 จากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่านกำลังขยาย 300,000เท่า



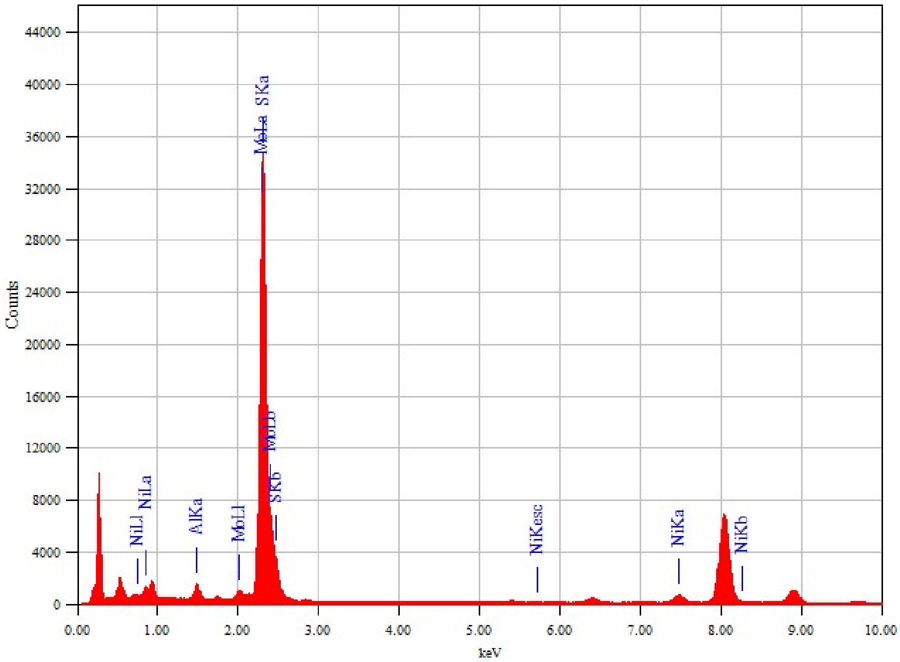
รูปที่ ก.4 ภาพจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่านกำลังขยาย 300,000เท่า ก) MoS_2 เชิงการค้า ข) MoS_2



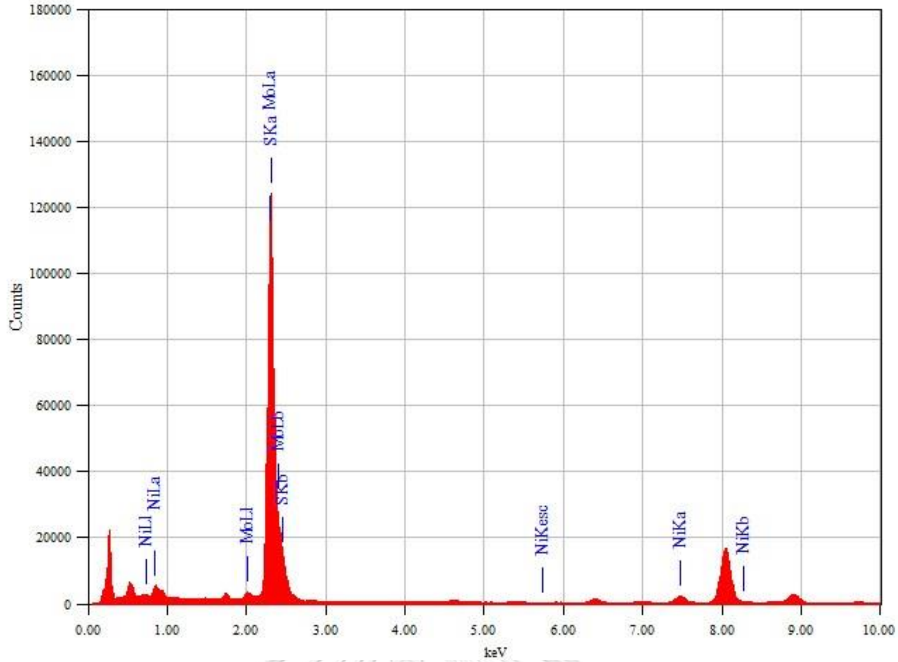
รูปที่ ก.5 ภาพจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่านกำลังขยาย 300,000เท่า ก) 0.2-$NiMoS_2$ ข) 0.2-$NiMoS_2$/ γ-Al_2O_3ค.) 0.3-$NiMoS_2$และ ง) 0.3-$NiMoS_2$/ γ-Al_2O_3



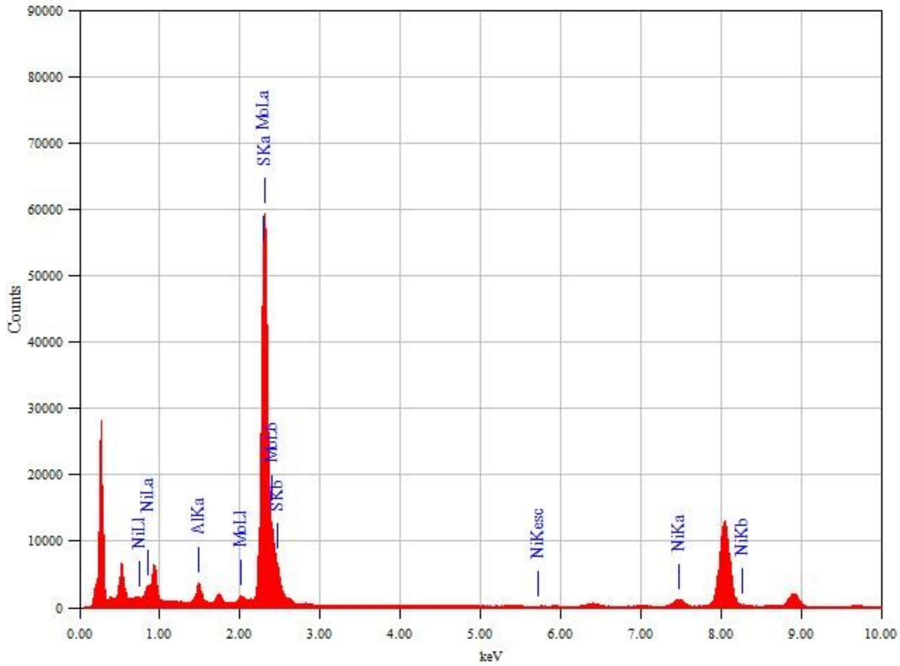
รูปที่ ก.6 สเปกตรัม EDX ของตัวเร่งปฏิกิริยา 0.2-$NiMoS_2$



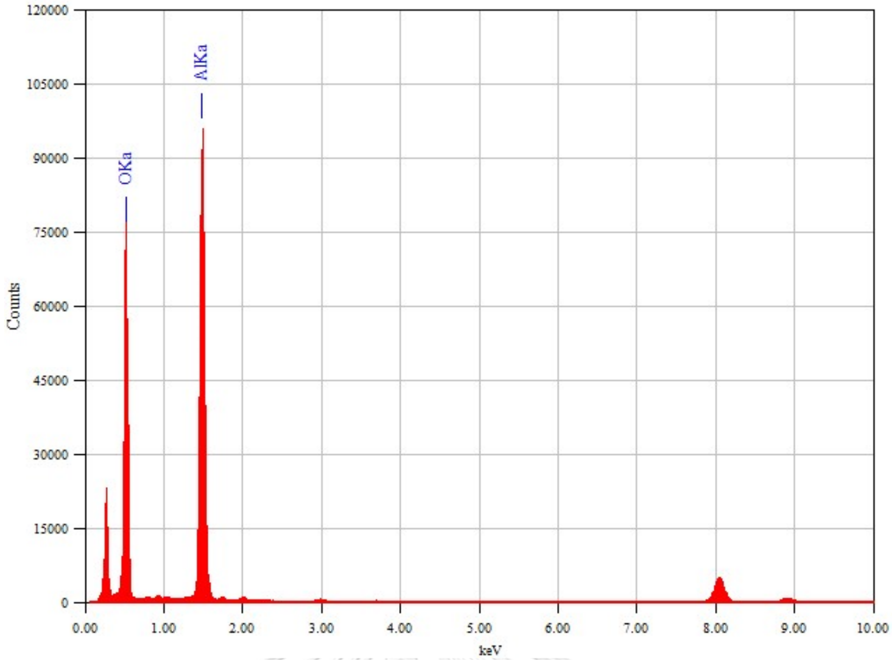
รูปที่ ก.7 สเปกตรัม EDX ของตัวเร่งปฏิกิริยา 0.2-$NiMoS_2$/γ-Al_2O_3



รูปที่ ก.8 สเปกตรัม EDX ของตัวเร่งปฏิกิริยา 0.3-$NiMoS_2$



รูปที่ ก.9 สเปกตรัม EDX ของตัวเร่งปฏิกิริยา 0.3-$NiMoS_2$/$\boldsymbol{\gamma}$-Al_2O_3



รูปที่ ก.10 สเปกตรัม EDX ของตัวเร่งปฏิกิริยา **γ**-Al_2O_3

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
CHULALONGKORN UNIVERSITY

ภาคผนวก ข

ตัวอย่างการคำนวณ

การคำนวณ

1. การคำนวณปริมาณการเติมตัวเร่งปฏิกิริยา
   ร้อยละโดยน้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยา
   = น้ำหนักตัวเร่งปฏิกิริยา / น้ำหนักรวมของสารละลาย (น้ำหนักน้ำมัน+ น้ำหนักตัวเร่งปฏิกิริยา) x100

2. การคำนวณค่าแฟกเตอร์ตอบสนอง (Response Factor, Rx)

$$\mathrm{Rx} = \frac{\mathrm{Mint}}{\mathrm{Mi}} \times \frac{\text{Peak area of i}}{\text{Peak area of internal standard}}$$

   โดย i คือสารมาตรฐาน
   Mi คือ ปริมาณสารมาตรฐานที่ใช้ในการวิเคราะห์ด้วย GC-FID (กรัม)
   Mint คือ ปริมาณของ internal standard (กรัม)

3. การคำนวณหาค่าปริมาณของสารตั้งต้นและผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการวิเคราะห์ด้วยGC-FID (Wi, % โดยน้ำหนัก)

$$\mathrm{Xi} = \frac{1}{\mathrm{Rx}} \times \frac{Wint}{Wsample} \times \frac{\text{Peak area of i}}{\text{Peak area of internal standard}} \times 100$$

   โดย i คือสารตั้งต้นผลิตภัณฑ์
   Wint คือ น้ำหนักของ internal standard (กรัม)
   Wsampol คือ น้ำหนักของสารตัวอย่าง (กรัม)

4. การคำนวณหาค่าร้อยละการเลือกเกิดของผลิตภัณฑ์ (Selectivity, %)

$$\text{Selectivity} = \frac{\mathrm{Xi}}{\sum \mathrm{Xi}} \times 100$$

   โดย Xi คือ ปริมาณของผลิตภัณฑ์หลังทำปฏิกิริยา (%โดยน้ำหนัก)
   ∑Xi คือ ผลรวมปริมาณของผลิตภัณฑ์ทั้งหมดที่เกิดขึ้น (%โดยน้ำหนัก)

5. การคำนวณหาค่าร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์ (Yield, %โดยน้ำหนัก)

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

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

$$C16/C15 = \frac{\text{Yield C16}}{\text{YieldC15}}$$

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

$$C18/C17 = \frac{\text{Yield C18}}{\text{YieldC17}}$$

8. การคำนวณหาค่าปริมาณรวมของสารของผลิตภัณฑ์ (n-alkane Contents, %)

n-alkane content = ∑Yield

โดย ∑Yield คือ ผลรวมร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์ทั้งหมดที่เกิดขึ้น (%)

การคำนวณปริมาณการเติมอะลูมินาร้อยละ 20 โดยน้ำหนักในตัวเร่งปฏิกิริยา $NiMoS_2/\gamma\text{-}Al_2O_3$

0.15 = น้ำหนักตัวเร่งปฏิกิริยา/(น้ำหนักน้ำมันปรุงอาหารใช้แล้ว + น้ำหนักตัวเร่งปฏิกิริยา)

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

$$0.15 = \frac{X}{2g + X} = 0.2222g$$

X = 0.1764 g

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
Chulalongkorn University

อะลูมินาร้อยละ 20 โดยน้ำหนัก = 0.1764 x 0.2 = 0.0353

0.2-$NiMOS_2$ = 0.1764 – 0.0353 = 0.1411

0.2-$NiMOS_2$ 0.411 g ใช้อะลูมินา 0.0353 g

0.2-$NiMOS_2$ 2.5 g ใช้อะลูมินา 0.625 g

ตัวเร่งปฏิกิริยา	ATTM (g)	$Ni(NO_3)_2$	γ-Al_2O_3	หมายเหตุ
0.2-$NiMoS_2/\gamma\text{-}Al_2O_3$	0.3	0.0838	0.625	ATTM (g) 0.3 g, $Ni(NO_3)_2$ 0.0838 g ได้ 0.2-$NiMoS_2$ 2.5 g
0.3-$NiMoS_2/\gamma\text{-}Al_2O_3$	0.3	0.1436	0.625	ATTM (g) 0.3 g, $Ni(NO_3)_2$ 0.0838 g ได้ 0.2-$NiMoS_2$ 2.5 g

การคำนวณปริมาณการเติมตัวเร่งปฏิกิริยา

ร้อยละโดยน้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยา

= น้ำหนักตัวเร่งปฏิกิริยา/(น้ำหนักน้ำมันปรุงอาหารใช้แล้ว + น้ำหนักตัวเร่งปฏิกิริยา)

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

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

ดังนั้น ต้องเติมตัวเร่งปฏิกิริยา เท่ากับ 0.2222 กรัม

การวิเคราะห์สารผลิตภัณฑ์ด้วย GC-FID

ในการนำสารผลิตภัณฑ์มาวิเคราะห์ด้วย GC-FID จะต้องนำมาผสมกับ Internal standard ซึ่งในงานวิจัยนี้ใช้เมทิลเฮปตะเดคาโนเอต (Methyl heptadecanoate) ซึ่งมีสถานะเป็นของแข็งต้องละลายด้วยไอโซโพรพานอลโดยละลายเมทิลเฮปตะเดคาโนเอตในไอโซโพรพานอลให้มีความเข้มข้น 0.5% หลังจากนั้นนำสารขึ้นมา 1 ไมโครลิตร แล้วทำการฉีดเข้าเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟ

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

Component	Weight %(w/w)	Retention time (min)	Peak area	Rx
C_{14}	40.13	12.430	43536520	0.900502631
C_{15}	40.13	15.518	44009824	0.991952239
C_{16}	40.311	18.838	43427717	0.977271440
C_{17}	40.24	22.179	44202292	0.966568738
C_{18}	39.98	24.906	43725630	0.997267466
Methyl heptadecanoate	0.5002	33.741	596713	1

จากตารางที่ ข-1 สามารถคำนวณหาค่า Response factor และคำนวณหาค่าต่างๆได้ดังสมการ

สมการคำนาณค่าแฟกเตอร์ตอบสนอง (Response factor)

การคำนวณค่าแฟกเตอร์ตอบสนอง (Response Factor, Rx)

$$\mathrm{Rx} = \frac{\mathrm{Mint}}{\mathrm{Mi}} \times \frac{\text{Peak area of i}}{\text{Peak area of internal standard}}$$

โดย i คือสารมาตรฐาน

Mi คือ ปริมาณสารมาตรฐานที่ใช้ในการวิเคราะห์ด้วย GC-FID (กรัม)

Mint คือ ปริมาณของ internal standard (กรัม)

ข้อมูลการเตรียมสารสารละลายเพื่อนำไปทำ GC-FID ผสมระหว่าง สารตัวอย่างกับสารละลายมาตรฐาน

ชั่งสารละลายตัวอย่าง C_{18}ได้ 0.3657 กรัม

ชั่งสารตสารละลายมาตรฐาน internal standard ได้ 0.3978 กรัม

รวมได้สารละลาย 0.7635 กรัม

ดังนั้น Mi คำนวณได้จากสมการ

$$\mathrm{Mi} = \frac{\text{Wsample } \times \text{Weigh\%(w/w)}}{\text{Wtotal}}$$

$$\mathrm{Mi} = \frac{0.3657 \times 39.98}{0.7635}$$

Mi = 19.1496 g

Mint คำนวณได้จากสมการ

$$\mathrm{Mi} = \frac{\text{Wint} \times \text{Weigh\%(w/w)}}{\text{Wtotal}}$$

$$\mathrm{Mi} = \frac{0.3978 \times 0.5002}{0.7635}$$

Mi = 0.2606 g

ตัวอย่างการคำนวณ ค่า Response Factor, Rx ของ ออกตะเดคเคน (C_{18})

$$\mathrm{Rx} = \frac{0.2606}{19.1496} \times \frac{43725630}{596713}$$

Rx = 0.997267466

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

ภาวะการทดลอง: อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส ความดันไฮโดรเจนเริ่มต้น 40 บาร์ เวลา 2 ชั่วโมง ความเข้มข้นของสารตั้งต้นร้อยละ 10 โดยน้ำหนัก (น้ำมันปรุงอาหารใช้แล้วในนอร์มัลเดคเคน) อัตราส่วนของตัวเร่งปฏิกิริยา 0.2-NiMOS_2 ต่อน้ำมันปรุงอาหารใช้แล้ว 0.1 (ร้อยละ 10 โดยน้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยา)

ตารางที่ ข-2 Peak area ของสารตัวอย่าง

Component	Peak area
C14	58252
C15	377446
C16	751180
C17	646680
C18	1232880
Methyl heptadecanoate	568352

1. ปริมาณผลิตภัณฑ์ (Xi) ของ C_{18}

$$\mathrm{Xi} = \frac{1}{\mathrm{Rx}} \times \frac{Wint}{Wsample} \times \frac{\text{Peak area of i}}{\text{Peak area of internal standard}} \times 100$$

$$\mathrm{Xi} = \frac{1}{0.997267466} \times \frac{0.001796}{0.3577} \times \frac{1232880}{568352} \times 100$$

$$\mathrm{Xi} = 1.09214211846529$$

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
CHULALONGKORN UNIVERSITY

ตารางที่ ข-3 ปริมาณผลิตภัณฑ์ (Xi) ของสารตัวอย่าง

Component	Xi
C14	0.057147318
C15	0.336150735
C16	0.679045396
C17	0.591053352
C18	1.092142118
Total	2.755538919

2. ร้อยละการเลือกเกิดผลิตภัณฑ์ (Selectivity) ของ C_{18}

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

$$\text{Selectivity} = \frac{1.092142118}{2.755538919} \times 100$$

$$\text{Selectivity} = 39.63442908$$

ตารางที่ ข-3 ปริมาณผลิตภัณฑ์ (Xi) ของสารตัวอย่าง

Component	Selectivity (%)
C14	2.073907131
C15	12.19909225
C16	24.64292524
C17	21.44964631
C18	39.63442908
Total	100

3. ร้อยละผลได้ผลิตภัณฑ์ (Yield)

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

$$\text{Yield} = \frac{1.092142118}{5.0363} \times 100$$

$$\text{Yield} = 21.6853999059781$$

ตารางที่ ข-3 ร้อยละผลได้ผลิตภัณฑ์ (Yield) ของสารตัวอย่าง

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
CHULALONGKORN UNIVERSITY

Component	Yield (%)
C14	1.134708044
C15	6.674555432
C16	13.48301719
C17	11.73586119
C18	21.68539991
Total	54.71354177

4. อัตราส่วน C_{16}/C_{15}

$$C16/C15 = \frac{\text{Yield C16}}{\text{YieldC15}}$$

$$C16/C15 = \frac{13.48301719}{6.674555432}$$

$$C16/C15 = 2.02$$

5. อัตราส่วน C_{18}/C_{17}

$$C18/C17 = \frac{\text{Yield C18}}{\text{YieldC17}}$$

$$C18/C17 = \frac{21.68539991}{11.73586119}$$

$$C18/C17 = 1.85$$

6. ปริมาณผลิตภัณฑ์รวม (n-alkane content)

n-alkane content = $\sum$Yield

n-alkane content = $\sum$Yield(C_{14-18})

n-alkane content = 54.7

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
CHULALONGKORN UNIVERSITY

ภาคผนวก ค
ข้อมูลดิบจากแก๊สโครมาโทกราฟ

ตารางที่ 1.ค ข้อมูลดิบจากการทำปฏิกิริยาไฮโดรทรีตติงน้ำมันปาล์มใช้แล้ว

Catalyst	Reaction Condition			Compounds Area					
	H_2 (bar)	Time (h)	Oil conc (wt%)	C_{14}	C_{15}	C_{16}	C_{17}	C_{17}	Internal std.
0.2-$NiMoS_2$	40	1	5	45682	321393	693802	540376	1110059	578690
0.2-$NiMoS_2$	40	2	5	58252	377446	751180	646680	1232880	568352
0.2-$NiMoS_2$	40	3	5	68954	421897	709764	726351	1138526	608018
0.2-$NiMoS_2$	40	1	10	138406	901569	1072967	1379905	1565815	584454
0.2-$NiMoS_2$	40	2	10	158548	941973	1031567	1385412	1449356	579108
0.2-$NiMoS_2$	40	3	10	120234	1173217	1077936	2041745	1746580	654874
0.2-$NiMoS_2/Al_2O_3$	40	3	5	78251	512321	672449	659299	779701	636552
0.2-$NiMoS_2/Al_2O_3$	40	3	10	131374	1371243	1223660	1811977	1515912	583535
0.3-$NiMoS_2$	40	3	5	53221	198728	265493	847087	1151112	609938
0.3-$NiMoS_2/Al_2O_3$	40	3	5	56372	233205	266751	941905	1098938	631725

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
CHULALONGKORN UNIVERSITY

ตารางที่ 2.ค ข้อมูลดิบจากการทำปฏิกิริยาไฮโดรทรีตติงน้ำมันถั่วเหลืองใช้แล้ว

Catalyst	Reaction Condition			Compounds Area					
	H_2 (bar)	Time (h)	Oil conc (wt%)	C_{14}	C_{15}	C_{16}	C_{17}	C_{17}	Internal std.
0.2-$NiMoS_2$	40	1	5	56216	191621	286664	821518	1223439	580960
0.2-$NiMoS_2$	40	2	5	60917	214038	270597	852834	1091414	586877
0.2-$NiMoS_2$	40	3	5	34188	193014	338214	956544	1620817	568193
0.2-$NiMoS_2$	40	1	10	120551	576259	548044	2205727	1986984	638562
0.2-$NiMoS_2$	40	2	10	105252	518494	533601	1989513	1898769	549042
0.2-$NiMoS_2$	40	3	10	77585	534957	511499	2246045	1875572	566365
0.2-$NiMoS_2/Al_2O_3$	40	3	5	55177	209856	366652	939191	1643210	607297
0.2-$NiMoS_2/Al_2O_3$	40	3	10	167838	556744	598204	2214276	2279063	597511
0.3-$NiMoS_2$	40	3	5	58156	357801	561351	830824	1098938	617268
0.3-$NiMoS_2/Al_2O_3$	40	3	5	57699	430255	609439	735350	968551	617879

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
CHULALONGKORN UNIVERSITY

ตารางที่ 3.ค ข้อมูลดิบจากการทำปฏิกิริยาไฮโดรทรีตติงน้ำมันปาล์มที่ยังไม่ผ่านการใช้งาน

Catalyst	Reaction Condition			Compounds Area					
	H_2 (bar)	Time (h)	Oil conc (wt%)	C_{14}	C_{15}	C_{16}	C_{17}	C_{17}	Internal std.
0.2-$NiMoS_2$	40	3	5	60877	300349	575230	344175	645889	462561
0.2-$NiMoS_2$	40	3	10	119766	914302	1061622	1138857	1281161	471636
0.2-$NiMoS_2/Al_2O_3$	40	3	5	68455	538174	676164	726257	839832	471188
0.2-$NiMoS_2/Al_2O_3$	40	3	10	136819	947814	1189951	1281997	1499156	473356
0.3-$NiMoS_2$	40	3	5	48482	300469	533733	384868	468236	473356
0.3-$NiMoS_2/Al_2O_3$	40	3	5	69382	470326	594895	638481	747108	476546

ตารางที่ 4.ค ข้อมูลดิบจากการทำปฏิกิริยาไฮโดรทรีตติงน้ำมันถั่วเหลืองที่ยังไม่ผ่านการใช้งาน

Catalyst	Reaction Condition			Compounds Area					
	H_2 (bar)	Time (h)	Oil conc (wt%)	C_{14}	C_{15}	C_{16}	C_{17}	C_{17}	Internal std.
0.2-$NiMoS_2$	40	3	5	57133	161674	206556	831703	1141059	470534
0.2-$NiMoS_2$	40	3	10	135275	366486	350743	1646103	1646197	471877
0.2-$NiMoS_2/Al_2O_3$	40	3	5	52614	220870	501637	604514.5	1256181.5	609630.5
0.2-$NiMoS_2/Al_2O_3$	40	3	10	87289	402184.5	457437	2312377.5	2501940	586330
0.3-$NiMoS_2$	40	3	5	39422	158755	200166	851434	1160913	475081
0.3-$NiMoS_2/Al_2O_3$	40	3	5	40872	113752	217792	486823	577642	346275

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
CHULALONGKORN UNIVERSITY

บรรณานุกรม

[1.] Ienergyguru. Diesel Fuel น้ำมันดีเซล. 2010; Available from: https://ienergyguru.com/knowledgebase/diesel-fuel/.

[2.] Ienergyguru, ชีวมวล (Biomass). 2015; Available from: https://ienergyguru.com/2015/08/ชีวมวล-biomass/.

[3.] Ameen A., Azizan M.A., Yusup S. and Yasir M., Catalytic hydrodeoxygenation of triglycerides: An approach to clean diesel fuel production. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2017. 80: p. 1072-1088.

[4.] กุลณัฐทน์ วีรณรงค์กร, ไพโรไลซิส (Pyrolysis). 2015; Available from: https://www.tpa.or.th/publisher/pdfFileDownloadS/tn241_p61-64.pdf.

[5.] เกตน์ณนิภา วันชัย, การผลิตไบโอดีเซลจากน้ำมันปาล์มโดยใช้ KI/CaO/Al_2O_3เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา Biodiesel Production from Palm Oil Using KI/CaO/Al_2O_3 as a Solid Base Catalyst. 2016.

[6.] Widayat A.D.K., Wibowo and Hadiyanto., Study on production process of biodiesel from rubber seed (Hevea Brasiliensis) by in situ transesterification method with acid catalyst. Energy Procedia, 2013. 32: p. 64-73.

[7.] Srifa A., Faungnawakij K., Itthibenchapong V., Viriya-empikul N., Production of bio-hydrogenated diesel by catalytic hydrotreating of palm oil over NiMoS2/γ-Al2O3 catalyst. Bioresource Technology, 2014. 158: p. 81-90.

[8.] สิริวัฒนา จิตตรีพล, น้ำมันมะพร้าวบริสุทธิ์ กินได้ ทำได้ ไม่ร้ายอย่างที่ถูกกล่าวหา,ข่าวสารเกษตรศาสตร์. 2009. p. 38-51.

[9.] Satyarthi J., Chiranjeevi T., Gokak D. and Viswanathan P., An overview of catalytic conversion of vegetable oils/fats into middle distillates. Catalysis Science & Technology, 2013. 3.

[10.] Lee D-S., N.B.-S., Bae S-Y and Kim K., Characterization of fatty acids composition in vegetable oils by gas chromatography and chemometrics. Analytica Chimica Acta, 1998. 358(2): p. 163-175.

[11.] พิมพ์เพ็ญ พรเฉลิมพงศ์, Palm oil / น้ำมันปาล์ม. 2010; Available from: https://www.foodnetworksolution.com/wiki/word/1300/palm-oil-

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
Chulalongkorn University

%E0%B8%99%E0%B9%89%E0%B8%B3%E0%B8%A1%E0%B8%B1%E0%B8%99%E0%B8%9B%E0%B8%B2%E0%B8%A5%E0%B9%8C%E0%B8%A1.

[12.] พิมพ์เพ็ญ พรเฉลิมพงศ์, Soybean / ถั่วเหลือง. 2010; Available from: https://www.foodnetworksolution.com/wiki/word/1359/soybean-%E0%B8%96%E0%B8%B1%E0%B9%88%E0%B8%A7%E0%B9%80%E0%B8%AB%E0%B8%A5%E0%B8%B7%E0%B8%AD%E0%B8%87.

[13.] ศิริกานต์ สัตถวิชย์พิชญ์, การกลั่นน้ำมันปาล์มบริโภค. 2016; Available from: https://www2.mtec.or.th/th/e-magazine/admin/upload/295_13.pdf.

[14.] Pugazhendhi A., Alagumalai A., Mathimani T., Atabani A. E., Optimization, kinetic and thermodynamic studies on sustainable biodiesel production from waste cooking oil: An Indian perspective. Fuel, 2020. 273: p. 117725.

[15.] Veriansyah B., Han J.H., Kim S., Hong S. A., Kim Y. J., Lim J. S., Shu Y. W., Oh S.G. and Kim J., Production of renewable diesel by hydroprocessing of soybean oil: Effect of catalysts. Fuel, 2012. 94: p. 578-585.

[16.] Chen N., Gong S., and Qian E.W., Single-step Hydroconversion of Jatropha oil to high quality fuel oil over reduced nickel-molybdenum catalysts. Journal of the Japan Petroleum Institute, 2013. 56(4): p. 249-252.

[17.] Hongloi N., Prapainainar P., Seubsai A., Sudsukorn K., Prapainainar C., Nickel catalyst with different supports for green diesel production. Energy, 2019. 182: p. 306-320.

[18.] Arun N., R.V. Sharma and A.K. Dalai., Green diesel synthesis by hydrodeoxygenation of bio-based feedstocks: Strategies for catalyst design and development. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2015. 48: p. 240-255.

[19.] สุทธิชัย สุรสมภพ, ปฏิกิริยาไฮโดรดีออกซิจิเนชันของกลีเซอรอลโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลโมลิบดีนัมและตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์, ;วิทยานิพนธ์มหาบัณฑิต ภาควิชา วิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์. 2014, จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย.

[20.] Chianelli R.R., Fundamental studies of transition metal sulfide hydrodesulfurization catalysts. Catalysis Reviews, 1984. **26**(3-4): p. 361-393.

[21.] Ratnasamy P and S. Sivasanker., Structural Chemistry of Co-Mo-Alumnina Catalysts. Catalysis Reviews, 1980. 22(3): p. 401-429.

[22.] Hilton M.R and P.D. Fleischauer., TEM lattice imaging of the nanostructure of

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
Chulalongkorn University

early-growth sputter-deposited MoS2 solid lubricant films. Journal of Materials Research, 1990. 5(2): p. 406-421.

[23.] Voorhoeve R.J.H. and J.C.M. Stuiver., The mechanism of the hydrogenation of cyclohexene and benzene on nickel-tungsten sulfide catalysts. Journal of Catalysis, 1971. 23(2): p. 243-252.

[24.] Farragher A.L. and Cossee P., Catalytic chemistry of molybdenum and tungsten sulfides and related ternary compounds. Proceeding of the fifth International Congress on Catalysts, 1973. 2: p. 1301-1318.

[25.] Inamura K., and Prins R., The role of Co in unsupported Co-Mo sulfides in the hydrodesulfurization of thiophene. Journal of Catalysis, 1994. 147(2): p. 515-524.

[26.] Daage M. and Chianelli R.R., Structure-function relations in molybdenum sulfide catalysts: The "Rim-Edge" model. Journal of Catalysis, 1994. 149(2): p. 414-427.

[27.] Yoosuk B., Sanggam P., Wiengket S. and Prasassarakich P., Hydrodeoxygenation of oleic acid and palmitic acid to hydrocarbon-like biofuel over unsupported Ni-Mo and Co-Mo sulfide catalysts. Renewable Energy, 2019. 139: p. 1391-1399.

[28.] นพิดา หิญชีระนันทน์ และ ชวลิต งามจรัสศรีวิชัย, เทคโนโลยีตัวเร่งปฏิกิริยา CATALYST TECHNOLOGY, ภาควิชา เคมีเทคนิค คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย. 2014. p. 364.

[29.] อัญรัตน์ กันดอก, ผลของแกมมาอะลูมินาต่อคาร์บอไนเซชันกะลาปาล์มน้ำมัน, วิทยานิพนธ์มหาบัณฑิต ภาควิชาเคมีเทคนิค คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย. 2013.

[30.] ฉัตราพร ทับสาร, ผลของบรรยากาศในการแคลไซน์ต่อตัวเร่งปฏิกิริยาแกมมาอะลูมินาสำหรับปฏิกิริยาการขจัดน้ำของเอทานอล, วิทยานิพนธ์มหาบัณฑิต ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย. 2013.

[31.] He Z. and X. Wang., Hydrodeoxygenation of model compounds and catalytic systems for pyrolysis bio-oils upgrading. Catalysis for Sustainable Energy, 2012. 1.

[32.] Chemical, G. Hydrothermal. 2020; Available from: http://glasswarechemical.com/tag/hydrothermal-synthesis/.

[33.] Alonso G., Berhault G., Aguilar A., Collins V., Characterization and HDS activity of mesoporous MoS_2 catalysts prepared by in situ activation of tetraalkylammonium thiomolybdates. Journal of Catalysis, 2002. 208(2): p. 359-369.

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
Chulalongkorn University

[34.] Yoneyama Y. and Song C., A new method for preparing highly active unsupported Mo sulfide. Catalytic activity for hydrogenolysis of 4-(1-naphthylmethyl)bibenzyl. Catalysis Today, 1999. 50(1): p. 19-27.

[35.] Yoosuk B., Kim J.H., Song C.S., Ngamcharussrivichai C. and Prasassarakich P., Highly active MoS_2, $CoMoS_2$ and $NiMoS_2$ unsupported catalysts prepared by hydrothermal synthesis for hydrodesulfurization of 4,6-dimethyldibenzothiophene. Catalysis Today, 2008. 130(1): p. 14-23.

[36.] Itthibenchapong V., Srifa A., Kaewmeesri R., Kidkhunthod P., Faungnawakij K., Deoxygenation of palm kernel oil to jet fuel-like hydrocarbons using Ni-MoS2/γ-Al2O3 catalysts. Energy Conversion and Management, 2017. 134: p. 188-196.

[37.] Pongsiriyakul K., Kiatkittipong W., Kiatkittipong K., Laosiripojana N., Faungnawakij K., Adhikari S. and Assabumrunggrat S., Alternative hydrocarbon biofuel production via hydrotreating under a synthesis gas atmosphere. Energy & Fuels, 2017. 31(11): p. 12256-12262.

[38.] Burimsitthigul T., Yoosuk B., Ngamcharussrivichai C., Prasassarakich P., Hydrocarbon biofuel from hydrotreating of palm oil over unsupported Ni–Mo sulfide catalysts. Renewable Energy, 2021. 163: p. 1648-1659.

[39.] Liu Q., Zuo H., Zhang Q., Wang T., Ma L., Hydrodeoxygenation of palm oil to hydrocarbon fuels over Ni/SAPO-11 catalysts. Chinese Journal of Catalysis, 2014. 35(5): p. 748-756.

[40.] Wang H.-Y., Jiao T.T., Li Z.X., Li C.S., Zhang S.J., Zhang J.L., Study on palm oil hydrogenation for clean fuel over Ni–Mo–W/γ-Al_2O_3–ZSM-5 catalyst. Fuel Processing Technology, 2015. 139: p. 91-99.

[41.] Li Z., Huang, Z., Ding, S., Li F., Wang, Z., Lin H., Chen C., Catalytic conversion of waste cooking oil to fuel oil: Catalyst design and effect of solvent. Energy, 2018. 157: p. 270-277.

[42.] Li T., Cheng, J., Huang R., Zhou J., Cen, K., Conversion of waste cooking oil to jet biofuel with nickel-based mesoporous zeolite Y catalyst. Bioresource Technology, 2015. 197: p. 289-294.

[43.] Aiamsiri P., Tumnantong D., Yoosuk B., Ngamcharussrivichai C. and Prasassarakich

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
Chulalongkorn University

P., Biohydrogenated diesel from palm oil deoxygenation over unsupported and γ-Al_2O_3 supported Ni–Mo catalysts. Energy & Fuels, 2021. 35(18): p. 14793-14804.

[44.] Toba M., Abe Y., Yosimura Y., Hydrodeoxygenation of waste vegetable oil over sulfide catalysts. Catalysis Today, 2011. 164(1): p. 533-537.

[45.] Miao C., Marin-Flores O., Davidson S., Li T., Dong T., Gao D., Wang Y., Sarcia-Perez M., Chen S., Hydrothermal catalytic deoxygenation of palmitic acid over nickel catalyst. Fuel, 2016. 166: p. 302-308.

[46.] วิทยา เรืองพรสุทธิ์, ปฏิกิริยาเร่งเคมีเกี่ยวกับผิวและปิโตรเคมี. 2004, กรุงเทพฯ : สมาคมส่งเสริมเทคโนโลยี (ไทย-ญี่ปุ่น)

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
CHULALONGKORN UNIVERSITY

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
Chulalongkorn University

ประวัติผู้เขียน

ชื่อ-สกุล	เดชพล แปรงกลาง
วัน เดือน ปี เกิด	9 มกราคม 2540
สถานที่เกิด	จังหวัด นครราชสีมา
วุฒิการศึกษา	ระดับมัธยมศึกษา จบจากโรงเรียนเทพศิรินทร์ร่มเกล้า ระดับปริญญาตรี จบจากคณะวิทยาศาสตร์ ภาควิชา เคมี มหาวิทยาลัยศรีนครินทรวิโรฒ
ที่อยู่ปัจจุบัน	66/135 ซอย 6 เดอะ คอนเนค 33 ถนน กาญจนาภิเษก เขตประเวศ แขวงประเวศ กทม.10250
ผลงานตีพิมพ์	"Hydrotreating of waste cooking oil to biofuel over unsupported and supported Ni-Mo catalysts" นำเสนอผลงานการประชุมวิชาการ The 28th PPC Symposium on Petroleum, Petrochemical, and Polymers and The 13th Research Symposium on Petrochemical and Materials Technology (PPC & PETROMAT Symposiun 2022) ณ วันที่ 23 มิถุนายน 2565

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
CHULALONGKORN UNIVERSITY