

อิทธิพลของดีบุกที่เจือในตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะนิกเกิลเพื่อใช้ในกระบวนการ
ดีออกซิจีเนชันของกรดสเตียริก

Effect of Sn dopant on Ni catalyst for deoxygenation of stearic acid



โครงการพิเศษนี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรวิศวกรรมศาสตรบัณฑิต

สาขาวิชาวิศวกรรมวัสดุฯ

วิทยาลัยนาโนเทคโนโลยีพระจอมเกล้าลาดกระบัง

สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

พ.ศ. 2559

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

Effect of Sn dopant on Ni catalyst for deoxygenation of stearic acid



Promporn Reangchim

A SPECIAL PROJECT SUBMITTED IN PARTIAL FULFILLMENT
OF THE REQUIREMENT FOR THE DEGREE OF
BACHELOR OF ENGINEERING
IN NANOMATERIAL ENGINEERING
COLLEGE OF NANOTECHNOLOGY
KING MONGKUT'S INSTITUTE OF TECHNOLOGY LADKRABANG
2016

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



COPYRIGHT 2016

COLLEGE OF NANOTECHNOLOGY

KING MONGKUT'S INSTITUTE OF TECHNOLOGY LADKRABANG

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ภาควิชานาโนวิทยาและนาโนเทคโนโลยี
วิทยาลัยนาโนเทคโนโลยีพระจอมเกล้าลาดกระบัง
สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง
โครงการพิเศษ

หัวข้อโครงการพิเศษ อธิพลของดีบุกที่เจือในตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะ निकิลเพื่อใช้ใน
กระบวนการดีออกซิจีเนชันของกรดสเตียริก

Special Project Title EFFECT OF SN DOPANT ON NI CATALYST FOR
DEOXYGENATION OF STEARIC ACID

นักศึกษา นางสาวพรหมพร เรืองฉิม

รหัสประจำตัว 56110026

ปริญญา วิศวกรรมศาสตรบัณฑิต

ภาควิชา นาโนวิทยาและนาโนเทคโนโลยี

สาขาวิชา วิศวกรรมวัสดุนาโน

ปีการศึกษา 2559

อาจารย์ที่ปรึกษา ผศ.ดร.อภิสิทธิ์ เอียดเอื้อ

อาจารย์ที่ปรึกษาร่วม ดร.วรรณช อธิเบญจพงศ์

| คณะกรรมการสอบโครงการพิเศษ | ลายมือชื่อ |
|----------------------------|--|
| ดร.นงลักษณ์ หวงกำแพง |  |
| ดร.ทศพล เมลืองนนท์ | |
| ผศ.ดร.อภิสิทธิ์ เอียดเอื้อ | |

สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

ภาควิชานาโนวิทยาและนาโนเทคโนโลยี วิทยาลัยนาโนเทคโนโลยีพระจอมเกล้าลาดกระบังอนุมัติให้

โครงการพิเศษนี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาหลักสูตรวิศวกรรมศาสตรบัณฑิต สาขาวิศวกรรมวัสดุนาโน


(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.สุธี ชูดีไพจิตร)

หัวหน้าภาควิชานาโนวิทยาและนาโนเทคโนโลยี

วันที่.....๙..... เดือน.....พฤษภาคม.....พ.ศ. 2560

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

โครงการพิเศษเรื่อง

อิทธิพลของดีบุกที่เจือในตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะ
นิกเกิลเพื่อใช้ในกระบวนการดื่อกซิจีเนชันของ
กรดสเตียริก

นักศึกษา

นางสาวพรหมพร เรืองนิม

รหัสประจำตัว

56110026

ปริญญา

วิศวกรรมศาสตรบัณฑิต

สาขาวิชา

วิศวกรรมวัสดุนาโน

พ.ศ.

2559

อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์

ผศ.ดร.อภิรักษ์ณ์ เอียดเอื้อ

อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม

ดร.วรรณุช อิทธิเบญจพงศ์

บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้ทำการศึกษาผลของตัวเร่งปฏิกิริยาแบบไบเมทัลลิกโดยการเติมโลหะดีบุกลงในตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะนิกเกิลเพื่อศึกษาสมบัติทางกายภาพและสมบัติทางเคมีของตัวเร่งปฏิกิริยาและศึกษาผลของตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีต่อกระบวนการดื่อกซิจีเนชันของกรดสเตียริกโดยในการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาจะใช้วิธีเอ็บซุ่ม (wetness impregnation) บนตัวฐานรองรับอลูมินาเฟสแกมมาโดยมีเงื่อนไขของปริมาณนิกเกิลและดีบุก ดังนี้ 18wt%Ni, 18wt%Ni-0.5wt%Sn, 18wt%Ni-1wt%Sn, 18wt%Ni-3wt%Sn, 18wt%Ni-5wt%Sn และ 18wt%Ni-7wt%Sn ในขั้นตอนของการศึกษาสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งทางกายภาพและเคมีจะประกอบไปด้วย กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (TEM) เพื่อศึกษาลักษณะทางกายภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา, เทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (X-ray Diffraction, XRD) เพื่อศึกษาเอกลักษณ์ของสารรวมถึง ลักษณะความเป็นผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยา, เทคนิคการดูดซับ การคายซับของก๊าซไนโตรเจน (N_2 -adsorption desorption isotherm) เพื่อตรวจสอบพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาและสามารถตรวจสอบลักษณะความเป็นรูพรุน, เทคนิค Temperature programmed reduction of hydrogen (H_2 -TPR) เพื่อศึกษาความสามารถในการรีดิวซ์ของตัวเร่งปฏิกิริยา, เทคนิค X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS) วิเคราะห์เพื่อระบุชนิดและสถานะทางเคมีของธาตุที่เป็นองค์ประกอบบริเวณพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา และ วิเคราะห์ความเป็นกรดของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิคการคายซับโดยเพิ่มอุณหภูมิ (Temperature programmed desorption, TPD) ในขั้นตอนของการทดสอบประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาผ่านกระบวนการดื่อกซิจีเนชัน จะทดสอบภายในเครื่องปฏิกรณ์ความดันสูง โดยใช้สารตั้งต้นเป็นกรดสเตียริก ภายใต้อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส, ความดันไฮโดรเจน 40 บาร์ และ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

บทคัดย่อ (ต่อ)

ระยะเวลา 1,3 และ 6 ชั่วโมง และทำการศึกษาปัจจัยของอุณหภูมิที่ 300, 320 และ 340 องศาเซลเซียส ภายใต้ระยะเวลา 1 ชั่วโมง โดยตรวจสอบผลิตภัณฑ์ด้วยเทคนิค Gas chromatography และทำการศึกษาเสถียรภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เติมและไม่เติมดีบุก (18wt%Ni, 18wt%Ni-0.5wt%Sn) ภายใต้อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส ระยะเวลา 6 ชั่วโมง จำนวน 4 รอบ จากการวิเคราะห์ลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยาพบว่ามีความหนาอนุภาคโลหะนิกเกิลอยู่ในช่วง 5-25 นาโนเมตรและตัวเร่งปฏิกิริยามีพื้นที่ผิวอยู่ที่ช่วง 174-198 ตารางเมตรต่อกรัม ซึ่งตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะมีค่าความเป็นกรดที่ต่ำและเมื่อนำไปทดสอบปฏิกิริยาดีออกซิจีเนชันของกรดสเตียริกพบว่าผลิตภัณฑ์หลักที่เกิดขึ้นคือ เฮปตะเดเคน (Heptadecane, $C_{17}H_{36}$) จากปฏิกิริยาคาร์บอกซิเลชันหรือดีคาร์บอนิลเลชัน (decarboxylation/decarbonylation) และพบผลิตภัณฑ์จากปฏิกิริยาข้างเคียงคอนเดนเซชัน (Condensation) คือ สเตียริล สเตียเรต (Stearyl Stearate, $CH_3(CH_2)_{16}COO(CH_2)_{17}CH_3$) โดยจากผลการศึกษาปฏิกิริยาดีออกซิจีเนชันของกรดสเตียริกพบว่า ค่าการเลือกเกิดของผลิตภัณฑ์ (%selectivity) เฮปตะเดเคน (Heptadecane, $C_{17}H_{36}$) จะเพิ่มขึ้น เมื่อปริมาณของดีบุกลดลงและเมื่อระยะเวลาที่อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาเพิ่มขึ้นและในการทดสอบเสถียรภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีการเติมดีบุก (18wt%Ni-0.5wt%Sn) สามารถใช้งานได้ยาวนานกว่าจากการที่มี %conversion และค่าการเลือกเกิดของผลิตภัณฑ์ (%selectivity) เฮปตะเดเคน (Heptadecane, C17) ในรอบที่ 4 ของการทำปฏิกิริยา มากกว่าซึ่งเกิดจากการที่ขั้วของคาร์บอนที่บริเวณพื้นผิวน้อยกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่ไม่มีการเติมดีบุก (18wt%Ni)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

| | |
|----------------------------|--|
| Special Project Title | Effect of Sn dopant on Ni catalyst for deoxygenation of stearic acid |
| Student | Miss. Promporn Reangchim |
| Student ID | 56110026 |
| Degree | Bachelor of Engineering |
| Program | Nanomaterial Engineering |
| Year | 2016 |
| Special Project Advisor | Asst. Prof. Dr. Apiluck Eiad-Ua |
| Special Project Co-Advisor | Dr. Vorranutth Itthibenchapong |

Abstract

In this work, the Ni/ γ -Al₂O₃ (18wt%Ni) and NiSn/ γ -Al₂O₃ (18wt%Ni-0.5wt%Sn, 18wt%Ni-1wt%Sn, 18wt%Ni-3wt%Sn, 18wt%Ni-5wt%Sn, 18wt%Ni-7wt%Sn) catalysts were prepared by wetness impregnation method and characterized by various techniques including X-ray diffraction (XRD), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), Temperature programmed reduction of hydrogen (H₂-TPR), Temperature programmed desorption of ammonia (NH₃-TPD), Transmission electron microscopy (TEM) and N₂ adsorption-desorption. The deoxygenation activity was investigated using stearic acid feed in a Parr batch reactor (300 mL in size) at 300°C for 1, 3, 6 hours and at 1 hour in various temperatures (300, 320, 340°C) under H₂ pressurization. In addition, the stability of catalysts was investigated by four deoxygenation cycles. The surface area of catalysts were in a range of 174 – 198 m²/g with an average particle size in a range of 5-25 nm. The decarboxylation (DCO₂) and decarbonylation (DCO) of stearic acid to produce heptadecane (C₁₇H₃₆) were proposed as the main pathways over the use of catalysts, whereas the hydrodeoxygenation (HDO) became a minor reaction. Moreover, the stearyl stearate was formed by condensation as the side reaction. In the deoxygenation of stearic acid, the percent conversion and selectivity of C17 increased when Sn doping in Ni catalyst decreased consistent with time and temperature of reaction increased. In case of a stability of catalysts, the catalyst 18wt%Ni-0.5wt%Sn gave a high level of conversion and selectivity of C17 after four reaction cycles because coke formation on 18wt%Ni-0.5wt%Sn had a lower than 18wt%Ni.

กิตติกรรมประกาศ

โครงการพิเศษนี้สำเร็จได้ด้วยความกรุณาจากอาจารย์ที่ปรึกษา ผศ. ดร. อภิลักษณ์ เอียดเอื้อและอาจารย์ที่ปรึกษาร่วม ดร. วรนุช อธิธิเบญจพงศ์ จากศูนย์นาโนเทคโนโลยีแห่งชาติ (NANOTEC) ที่คอยให้คำปรึกษา และให้ความรู้ในการทำงานวิจัยและให้ความเมตตาตลอดการศึกษา รวมถึงให้ความสนับสนุนทั้งในด้านสถานที่ในการทำการทดลอง และเครื่องมือต่างๆ ในการทำงานวิจัย นอกจากนี้ต้องขอขอบคุณโครงการสร้างปัญญาวิทย์ ผลิตนักเทคโนโลยี (Young Scientist and Technologist Programme : YSTP) ที่ให้เงินทุนสนับสนุนงานวิจัยนี้ให้สำเร็จไปได้ด้วยดี ขอขอบคุณวิทยาลัยนาโนเทคโนโลยีลาดกระบัง สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง และอาจารย์นักวิจัยทุกๆ ท่านที่ให้ความรู้ตลอดการศึกษา 4 ปี

ท้ายที่สุดนี้ต้องขอขอบคุณบิดา มารดา และครอบครัว เพื่อนทุกคนที่คอยให้กำลังใจ ให้ความช่วยเหลือ และให้ความสนับสนุนตลอดงานวิจัย และตลอดการเรียนการศึกษา

พรหมพร เรืองฉิม



สารบัญ

หน้า

| | |
|---|-----|
| บทคัดย่อ | I |
| Abstract..... | III |
| กิตติกรรมประกาศ..... | IV |
| สารบัญ..... | V |
| สารบัญตาราง..... | IX |
| สารบัญภาพ | X |
| บทที่ 1 | 1 |
| 1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของงานวิจัย | 1 |
| 1.2 วัตถุประสงค์ของของโครงการ..... | 3 |
| 1.3 สมมติฐานงานวิจัย..... | 3 |
| 1.4 ขอบเขตการดำเนินงาน | 4 |
| 1.5 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ | 4 |
| บทที่ 2 | 1 |
| 2.1 เชื้อเพลิงชีวภาพ | 1 |
| 2.2 น้ำมันไบโอดีเซล | 6 |
| 2.2.1 วัตถุดิบที่ใช้ผลิตไบโอดีเซล | 6 |
| 2.2.2 กระบวนการผลิตไบโอดีเซล | 7 |
| 2.3 ตัวเร่งปฏิกิริยา..... | 11 |
| 2.3.1 การจำแนกชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยา..... | 11 |
| 2.3.2 ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดวิวิธพันธุ์ในปฏิกิริยาเคมี..... | 12 |

สารบัญ (ต่อ)

หน้า

| | | |
|--------|--|----|
| 2.3.3 | คุณลักษณะจำเพาะของปฏิกิริยาเชิงเร่ง..... | 12 |
| 2.3.4 | กลไกของปฏิกิริยา..... | 13 |
| 2.3.5 | การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา..... | 13 |
| 2.3.6 | การเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา..... | 15 |
| 2.4 | เครื่องปฏิกรณ์..... | 16 |
| 2.4.1. | เครื่องปฏิกรณ์แบบกะ (Batch Reactor)..... | 17 |
| 2.4.2 | เครื่องปฏิกรณ์แบบถกวนต่อเนื่อง (Continuous stirred tank reactor)..... | 18 |
| 2.4.3 | เครื่องปฏิกรณ์แบบท่อไหล (Plug Flow reactor)..... | 18 |
| 2.4.4 | เครื่องปฏิกรณ์แบบเฟดแบทช์ (fed-batch operation)..... | 19 |
| 2.5 | งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง..... | 19 |
| 2.6 | เทคนิคและเครื่องมือวัด..... | 41 |
| 2.6.1 | เทคนิคการโปรแกรมอุณหภูมิเพื่อทดสอบการรีดักชัน (temperature-programmed reduction; TPR)..... | 41 |
| 2.6.2 | เทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (X-ray Diffraction; XRD)..... | 42 |
| 2.6.3 | การวัดพื้นที่ผิวจำเพาะและปริมาตรรูพรุนของวัสดุดูดซับด้วยเทคนิค BET..... | 42 |
| 2.6.4 | กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscopy, SEM). 44 | |
| 2.6.5 | กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนชนิดส่องผ่าน (Transmission Electron Microscope, TEM) | 45 |
| 2.6.6 | เทคนิค X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS)..... | 46 |
| 2.6.7 | เทคนิคการคายซับโดยเพิ่มอุณหภูมิ (Temperature programmed desorption, TPD) | 47 |
| 2.6.8 | เทคนิคแก๊สโครมาโทกราฟี (Gas Chromatography, GC)..... | 47 |

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญ (ต่อ)

| | |
|---|----|
| 2.6.9 Gas Chromatography-Mass Spectrometry (GC-MS)..... | 49 |
| 2.6.10 เทคนิคการโปรแกรมอุณหภูมิเพื่อทดสอบการเกิดออกซิเดชัน (temperature-programmed oxidation; TPO)..... | 50 |
| บทที่ 3 | 6 |
| 3.1 สารตั้งต้นและสารเคมีที่ใช้ | 6 |
| 3.2 การสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยวิธีชุบเปียก (Wetness impregnation)..... | 54 |
| 3.3 การวิเคราะห์สมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยา | 60 |
| 3.4 การทดสอบประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา..... | 66 |
| 3.5 การวิเคราะห์ผลที่ได้จากการทดสอบประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา..... | 68 |
| 3.6 การวิเคราะห์สมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านการทดสอบปฏิกิริยา | 69 |
| บทที่ 4 | 70 |
| 4.1 การศึกษาสมบัติทางกายภาพและทางเคมีของตัวเร่งปฏิกิริยา..... | 70 |
| 4.2 การทดสอบประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาผ่านปฏิกิริยาดูดออกซิเจนในชั้นของกรด..... | 83 |
| สแตียริก | 83 |
| 4.2.1 ปัจจัยของปริมาณดีบุกที่แตกต่างกันของตัวเร่งปฏิกิริยา | 83 |
| 4.2.2 ปัจจัยของเวลาในการทำปฏิกิริยา..... | 85 |
| 4.2.3 ปัจจัยของอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา | 88 |
| 4.2.4 ปัจจัยของจำนวนรอบในการทำปฏิกิริยาเพื่อศึกษาความเสถียร (stability) ของ..... | 92 |
| ตัวเร่งปฏิกิริยา | 92 |
| 4.3 การวิเคราะห์สมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยาหลังผ่านกระบวนการดูดออกซิเจนในชั้นของ..... | 94 |
| กรดสแตียริก | 94 |
| บทที่ 5 | 96 |

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญ (ต่อ)

| | |
|-----------------------------|-----|
| 5.1 สรุปผลการดำเนินงาน..... | 96 |
| 5.2 ข้อเสนอแนะ | 97 |
| ภาคผนวก (ก)..... | 98 |
| ภาคผนวก (ข)..... | 103 |
| บรรณานุกรม..... | 104 |
| ประวัติผู้เขียน..... | 107 |



สารบัญตาราง

| ตารางที่ | หน้า |
|--|------|
| ตารางที่ 2.1 การวิเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/SiO ₂ และ PtSn/SiO ₂ | 20 |
| ตารางที่ 2.2 อัตราการเกิดปฏิกิริยาเริ่มต้นและค่าการเลือกเกิดที่ 480 นาทีของ furfural ใน 2-propanol..... | 21 |
| ตารางที่ 2.3 สมบัติทางกายภาพและทางเคมีของตัวเร่งปฏิกิริยา..... | 24 |
| ตารางที่ 2.4 แสดงข้อมูลของ H ₂ -TPR และ NH ₃ -TPD..... | 26 |
| ตารางที่ 2.5 ส่วนประกอบของกากไขมัน..... | 33 |
| ตารางที่ 2.6 พื้นที่ผิว BET, ปริมาตรรูพรุน และขนาดของรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยา..... | 34 |
| ตารางที่ 2.7 ผลของน้ำที่มีต่อกระบวนการดีออกซิจีเนชันของกรดโอเลอิก..... | 35 |
| ตารางที่ 3.1 เงื่อนไขในการวิเคราะห์เทคนิค H ₂ -TPR..... | 60 |
| ตารางที่ 3.2 เงื่อนไขในการวิเคราะห์การเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์..... | 61 |
| ตารางที่ 3.3 เงื่อนไขในการวิเคราะห์พื้นที่ผิวด้วยเทคนิคการดูดซับ การคายซับของก๊าซไนโตรเจน... .. | 62 |
| ตารางที่ 3.4 เงื่อนไขในการวิเคราะห์ด้วย TEM..... | 63 |
| ตารางที่ 3.5 เงื่อนไขในการวัดความเป็นกรดของตัวเร่งปฏิกิริยา..... | 64 |
| ตารางที่ 3.6 เงื่อนไขในการวิเคราะห์เทคนิค TPO..... | 69 |
| ตารางที่ 4.1 ตารางสรุปผลการศึกษาพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา ด้วยเทคนิค X-ray photoelectron spectroscopy (XPS)..... | 77 |
| ตารางที่ 4.2 ตารางแสดงค่าความเป็นกรดของตัวเร่งปฏิกิริยาและตัวฐานรองรับอลูมินาจากการศึกษาด้วยเทคนิค NH ₃ -TPD..... | 79 |
| ตารางที่ 4.2(ต่อ) ตารางแสดงค่าความเป็นกรดของตัวเร่งปฏิกิริยาและตัวฐานรองรับอลูมินาจากการศึกษาด้วยเทคนิค NH ₃ -TPD..... | 80 |
| ตารางที่ 4.3 ตารางแสดงพื้นที่ผิว, ปริมาตรรูพรุน และ ขนาดรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยาและตัวฐานรองรับ..... | 82 |
| ตารางที่ 4.4 ตารางแสดงพื้นที่ผิว, ปริมาตรรูพรุน และ ขนาดรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านกระบวนการดีออกซิจีเนชันของกรดสเตียริก..... | 95 |

สารบัญภาพ

| ภาพที่ | หน้า |
|---|------|
| ภาพที่ 2.1 ปฏิกริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันของโมเลกุลไตรกลีเซอไรด์กับเมทานอล | 7 |
| ภาพที่ 2.2 กระบวนการทำเอสเทอร์ฟิเคชัน | 8 |
| ภาพที่ 2.3 ปฏิกริยาไฮโดรไลซิส | 9 |
| ภาพที่ 2.4 บทบาทหน้าที่ของตัวเร่งปฏิกริยาที่มีผลทำให้เพิ่มอัตราเร็วของปฏิกริยาโดยการลดพลังงานก่อกัมมันต์ | 12 |
| ภาพที่ 2.5 แสดงการทำงานของเครื่องปฏิกรณ์แบบกะ | 17 |
| ภาพที่ 2.6 เครื่องปฏิกรณ์แบบถังกวนแบบต่างๆ | 18 |
| ภาพที่ 2.7 เครื่องปฏิกรณ์แบบท่อไหล | 18 |
| ภาพที่ 2.8 การทำงานของเครื่องปฏิกรณ์แบบเขมิแบทซ์ | 19 |
| ภาพที่ 2.9 กราฟระหว่าง ค่าการเปลี่ยนแปลงของสารตั้งต้น (%conversion) และ ระยะเวลาในการทำปฏิกริยาในตัวทำละลาย 2-propanol ของตัวเร่งปฏิกริยาในแต่ละเงื่อนไข | 21 |
| ภาพที่ 2.10 กราฟระหว่างค่าการเปลี่ยนแปลงของสารตั้งต้น (%conversion) และ ระยะเวลาในการทำปฏิกริยาในตัวทำละลายที่แตกต่างกัน ของตัวเร่งปฏิกริยา Pt/SiO ₂ | 22 |
| ภาพที่ 2.11 กราฟแสดงค่าการเปลี่ยนแปลงของสารตั้งต้น (%conversion) ทั้ง 3 ครั้งของการทำปฏิกริยาของตัวเร่งปฏิกริยา 3 เงื่อนไข (Pt, PtSn _{0.3} และ PtSn _{1.0}) | 22 |
| ภาพที่ 2.12 แสดงสมการคำนวณค่าการเปลี่ยนของสารตั้งต้น (conversion) และการเกิดกระบวนการไดออกซิจีเนชัน (Degree of deoxygenation) | 24 |
| ภาพที่ 2.13 กราฟการกระจายตัวของรูพรุนของตัวเร่งปฏิกริยา | 25 |
| ภาพที่ 2.14 กราฟ H ₂ -TPR แสดงการเกิดรีดักชันของตัวเร่งปฏิกริยา | 25 |
| ภาพที่ 2.15 กราฟ UV-vis ของตัวเร่งปฏิกริยาในฟอร์มของออกไซด์ | 26 |
| ภาพที่ 2.16 กราฟ TPD ของ NH ₃ ของตัวเร่งปฏิกริยาในฟอร์มของออกไซด์ | 27 |
| ภาพที่ 2.17 กราฟแสดงค่าการเปลี่ยนแปลงของสารตั้งต้น (%conversion) (A) และการเกิดไดออกซิจีเนชัน (%deoxygenation) (B) ของปฏิกริยาที่อุณหภูมิ 260 องศาเซลเซียส-300 องศาเซลเซียส ที่ 4h-1,3.5MPa และ 50mol _{H₂} /mol _{feed} | 27 |

สารบัญภาพ (ต่อ)

| ภาพที่ | หน้า |
|---|------|
| ภาพที่ 2.18 กราฟแสดงผลผลิต (yield) ของผลิตภัณฑ์หลักที่มีออกซิเจน(A) และ ไฮโดรคาร์บอน(B) ของปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 260 องศาเซลเซียส-300 องศาเซลเซียส ที่ 4h-1,3.5MPa และ $50\text{mol}_{\text{H}_2}/\text{mol}_{\text{feed}}$ | 28 |
| ภาพที่ 2.19 สมการการเกิดปฏิกิริยาของ (A) ไตรกลีเซอไรด์(TG) ไดออกซิเจนชั้น ไปเป็น ผลิตภัณฑ์ ออกซิเจน(Ox) และไฮโดรคาร์บอน(HC), (B) fatty acid (FAc) ผ่านกระบวนการไดออกซิเจนชั้น ได้ ผลิตภัณฑ์เป็น C17 จาก decarboxylation หรือ fatty alcohol (FAlc) และผลิตภัณฑ์ C18 จาก hydrodeoxygenation และการไดออกซิเจนชั้นของ Fatty esters(Fe_{st}) | 29 |
| ภาพที่ 2.20 กราฟแสดงผลผลิต (yield) ของ fatty acid (A), fatty alcohols (B) และ fatty esters (C) ของปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 260 องศาเซลเซียส 300 องศาเซลเซียส ที่ $2-8\text{h}^{-1}$, 3.5MPa และ $50\text{mol}_{\text{H}_2}/\text{mol}_{\text{feed}}$ | 29 |
| ภาพที่ 2.21 กราฟแสดงผลผลิต (yield) n-heptadecane (A) และ n-octadecane (B) ของ ปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 260 องศาเซลเซียส-300 องศาเซลเซียส ที่ $2-8\text{h}^{-1}$, 3.5MPa และ $50\text{mol}_{\text{H}_2}/\text{mol}_{\text{feed}}$ | 30 |
| ภาพที่ 2.22 อัตราส่วนระหว่าง n-octadecane ต่อ n-heptadecane (C18/C17) ของปฏิกิริยาที่ อุณหภูมิ 260 องศาเซลเซียส-300 องศาเซลเซียส ที่ $2-8\text{h}^{-1}$, 3.5MPa และ $50\text{mol}_{\text{H}_2}/\text{mol}_{\text{feed}}$ | 31 |
| ภาพที่ 2.23 กราฟ XRD ของ a) Ni/ γ - Al_2O_3 หลังรีดักชัน, b) Ni/ γ - Al_2O_3 ก่อนรีดักชัน และ c) γ - Al_2O_3 | 34 |
| ภาพที่ 2.24 กราฟไอโซเทอร์มของตัวเร่งปฏิกิริยา | 35 |
| ภาพที่ 2.25 ผลของปริมาณน้ำผ่านกระบวนการไดออกซิเจนชั้นของกากไขมัน a) ค่าการเปลี่ยนแปลง ของสารตั้งต้น (%conversion) ของไตรกลีเซอไรด์ (triglyceride) และผลผลิตของผลิตภัณฑ์ (yield), b) ค่าการเกิดของไฮโดรไดออกซิเจนชั้น, ดีคาร์บอนิลเลชัน/ดีคาร์บอกซิเลชัน (HDO, DCO/ DCO_2) และ c) โมลาร์ร้อยละ (%molar) ของผลิตภัณฑ์แก๊ส | 37 |
| ภาพที่ 2.26 ผลของปริมาณน้ำผ่านกระบวนการไดออกซิเจนชั้นของกากไขมัน a) ความเข้มข้นของ กรดไขมันที่ใช้เป็นสารตั้งต้นและ b) ผลิตภัณฑ์แอลเคน | 37 |

สารบัญภาพ (ต่อ)

| ภาพที่ | หน้า |
|---|------|
| ภาพที่ 2.27 ผลของปริมาณกรดไขมันอิสระผ่านกระบวนการดักจับไขมัน a) ค่าการเปลี่ยนแปลงของสารตั้งต้น (%conversion) ของไตรกลีเซอไรด์ (triglyceride) และ ผลผลิต (yield) ของผลิตภัณฑ์, b) ค่าการเกิดของไฮโดรดิออกซิเจน, ดีคาร์บอนิลเลชัน/ดีคาร์บอกซิเลชัน (HDO, DCO/DCO ₂) และ c) โมลาร์ร้อยละ (%molar) ของผลิตภัณฑ์แก๊ส | 38 |
| ภาพที่ 2.28 ผลของปริมาณกรดไขมันอิสระผ่านกระบวนการดักจับไขมัน a) ความเข้มข้นของกรดไขมันที่ใช้เป็นสารตั้งต้นและ b) ผลิตภัณฑ์แอลเคน | 39 |
| ภาพที่ 2.29 ผลของค่า LHSV ผ่านกระบวนการดักจับไขมัน a) ค่าการเปลี่ยนแปลงของสารตั้งต้น (%conversion) ของไตรกลีเซอไรด์ (triglyceride) และผลผลิต (yield) ของผลิตภัณฑ์, b) ค่าการเกิดของไฮโดรดิออกซิเจน, ดีคาร์บอนิลเลชัน/ดีคาร์บอกซิเลชัน (HDO, DCO/DCO ₂) และ c) โมลาร์ร้อยละ (%molar) ของผลิตภัณฑ์แก๊ส | 40 |
| ภาพที่ 2.30 ส่วนประกอบและหลักการทำงานของกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด | 44 |
| ภาพที่ 2.31 ส่วนประกอบของกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน | 46 |
| ภาพที่ 2.32 ส่วนประกอบของแก๊สโครมาโทกราฟี | 49 |
| ภาพที่ 3.1 นิกเกิลไนเตรต เฮกซะไฮเดรต | 6 |
| ภาพที่ 3.2 สแตนเลสสตีล | 52 |
| ภาพที่ 3.3 เม็ดอลูมินาเฟสแกมมา | 52 |
| ภาพที่ 3.4 น้ำกลั่นบริสุทธิ์ | 53 |
| ภาพที่ 3.5 กรดสเตียริก | 53 |
| ภาพที่ 3.6 ตัวทำละลายอินทรีย์โอดีเคน | 54 |
| ภาพที่ 3.7 ปีกเกอร์ | 54 |
| ภาพที่ 3.8 เครื่องกวนสารให้ความร้อน | 55 |
| ภาพที่ 3.9 แท่งแม่เหล็กกวนสาร | 55 |
| ภาพที่ 3.10 ตู้อบลมร้อนแบบมีพัดลม | 55 |
| ภาพที่ 3.11 เตาเผา | 56 |
| ภาพที่ 3.12 ถ้วยเผา | 56 |

สารบัญภาพ (ต่อ)

| ภาพที่ | หน้า |
|---|------|
| ภาพที่ 3.13 แผนผังแสดงวิธีการสังเคราะห์และวิเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา..... | 57 |
| ภาพที่ 3.14 กระบวนการวิเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา | 59 |
| ภาพที่ 3.15 เครื่องวิเคราะห์ความสามารถในการรีดิวซ์..... | 60 |
| ภาพที่ 3.16 เครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ | 61 |
| ภาพที่ 3.17 เครื่องวิเคราะห์พื้นผิวด้วยเทคนิคการดูดซับ การคายซับของก๊าซไนโตรเจน | 62 |
| ภาพที่ 3.18 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน | 63 |
| ภาพที่ 3.19 เครื่องวิเคราะห์พื้นผิวด้วยเทคนิคสเปกโตรสโคปีของอนุภาคอิเล็กตรอนที่ถูกปลดปล่อยด้วยรังสีเอ็กซ์..... | 64 |
| ภาพที่ 3.20 เครื่องวิเคราะห์ความเป็นกรดด้วยเทคนิค NH_3 -TPD | 64 |
| ภาพที่ 3.21 แผนผังแสดงการทดสอบประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาผ่านกระบวนการดิวอกซิจีนเนชั่น..... | 65 |
| ภาพที่ 3.22 ปีกเกอร์..... | 66 |
| ภาพที่ 3.23 เครื่องกวนสารให้ความร้อน..... | 66 |
| ภาพที่ 3.24 แท่งแม่เหล็กกวนสาร..... | 66 |
| ภาพที่ 3.25 เครื่องปฏิกรณ์ความดันสูง | 67 |
| ภาพที่ 3.26 ขวดเก็บสารตัวอย่าง..... | 67 |
| ภาพที่ 3.27 กระบวนการทดสอบประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาผ่านกระบวนการดิวอกซิจีนเนชั่น..... | 68 |
| ภาพที่ 3.28 เครื่อง Gas chromatography..... | 68 |
| ภาพที่ 3.29 เครื่องวิเคราะห์ปริมาณคาร์บอนด้วยเทคนิค TPO-MS..... | 69 |
| ภาพที่ 4.1 กราฟ XRD ของตัวเร่งปฏิกิริยาก่อนผ่านปฏิกิริยารีดักชัน | 71 |
| ภาพที่ 4.2 กราฟ XRD ของตัวเร่งปฏิกิริยาหลังผ่านปฏิกิริยารีดักชัน..... | 71 |
| ภาพที่ 4.3 กราฟ XPS ของตัวเร่งปฏิกิริยา 18wt%Ni-0.5wt%Sn/ Al_2O_3 ก่อนผ่านการรีดักชันประกอบด้วย chemical state ของ Ni(บน) และ Sn (ล่าง) | 72 |

สารบัญภาพ (ต่อ)

| ภาพที่ | หน |
|---|----|
| ภาพที่ 4.4 กราฟ XPS ของตัวเร่งปฏิกิริยา 18wt%Ni-7wt%Sn/Al ₂ O ₃ ก่อนผ่านการรีดักชัน ประกอบด้วย chemical state ของ Ni(บน) และ Sn (ล่าง) | 73 |
| ภาพที่ 4.5 กราฟ XPS ของตัวเร่งปฏิกิริยา 18wt%Ni-0.5wt%Sn/Al ₂ O ₃ หลังผ่านการรีดักชัน ประกอบด้วย chemical state ของ Ni(บน) และ Sn (ล่าง) | 74 |
| ภาพที่ 4.6 กราฟ XPS ของตัวเร่งปฏิกิริยา 18wt%Ni-3wt%Sn/Al ₂ O ₃ หลังผ่านการรีดักชัน ประกอบด้วย chemical state ของ Ni(บน) และ Sn (ล่าง) | 75 |
| ภาพที่ 4.7 กราฟ XPS ของตัวเร่งปฏิกิริยา 18wt%Ni-7wt%Sn/Al ₂ O ₃ หลังผ่านการรีดักชัน ประกอบด้วย chemical state ของ Ni(บน) และ Sn (ล่าง) | 76 |
| ภาพที่ 4.8 กราฟ H ₂ -TPR ของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เงื่อนไขต่างๆ ประกอบไปด้วย ตัวฐานรองรับอลูมินา (Al ₂ O ₃), ตัวเร่งปฏิกิริยา 18wt%Ni, 18wt%Ni-0.5wt%Sn, 18wt%Ni-1wt%Sn, 18wt%Ni-3wt%Sn, 18wt%Ni-5wt%Sn และ 18wt%Ni-7wt%Sn | 78 |
| ภาพที่ 4.9 ภาพถ่ายจากกล้อง TEM ของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านการรีดักชัน A) 18wt%Ni, B)..... | 80 |
| ภาพที่ 4.9(ต่อ) ภาพถ่ายจากกล้อง TEM ของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านการรีดักชัน A) 18wt%Ni, B) 18wt%Ni-0.5wt%Sn, C) 18wt%Ni-1wt%Sn, D) 18wt%Ni-3wt%Sn, E) 18wt%Ni-5wt%Sn และ F) 18wt%Ni-7wt%Sn กำลังขยาย 150kX | 81 |
| ภาพที่ 4.10 ภาพถ่ายจากกล้อง TEM ของตัวเร่งปฏิกิริยา 18wt%Ni-5wt%Sn โดยผ่านเทคนิคการแมปปิง (mapping)..... | 81 |
| ภาพที่ 4.11 ค่าการเปลี่ยนแปลงของสารตั้งต้น (%conversion) ของตัวเร่งปฏิกิริยาเงื่อนไขต่างๆ 1wt%Sn, 18wt%Ni-3wt%Sn, 18wt%Ni-5wt%Sn และ 18wt%Ni-7wt%Sn..... | 84 |
| ภาพที่ 4.12 ค่าการเลือกเกิดของผลิตภัณฑ์ (%selectivity) ของตัวเร่งปฏิกิริยาเงื่อนไขต่างๆ ประกอบไปด้วย 18wt%Ni, 18wt%Ni-0.5wt%Sn, 18wt%Ni-1wt%Sn, 18wt%Ni-3wt%Sn, 18wt%Ni-5wt%Sn และ 18wt%Ni-7wt%Sn | 85 |
| ภาพที่ 4.13 ค่าการเปลี่ยนแปลงของสารตั้งต้น (%conversion) ของตัวเร่งปฏิกิริยา 18wt%Ni, 18wt%Ni-0.5wt%Sn, และ 18wt%Ni-7wt%Sn ผ่านการทำปฏิกิริยาไดออกซิเจนชั้นที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส 1 ชั่วโมง, 3 ชั่วโมง และ 6 ชั่วโมง..... | 86 |

สารบัญภาพ (ต่อ)

| ภาพที่ | หน้า |
|--|------|
| ภาพที่ 4.14 ค่าการเลือกเกิดของผลิตภัณฑ์ (%selectivity) ของตัวเร่งปฏิกิริยา 18wt%Ni, 18wt%Ni-0.5wt%Sn, และ 18wt%Ni-7wt%Sn ผ่านการทำปฏิกิริยาไดออกซิเจนชั้นที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส 1 ชั่วโมง | 87 |
| ภาพที่ 4.15 ค่าการเลือกเกิดของผลิตภัณฑ์ (%selectivity) ของตัวเร่งปฏิกิริยา 18wt%Ni, 18wt%Ni-0.5wt%Sn, และ 18wt%Ni-7wt%Sn ผ่านการทำปฏิกิริยาไดออกซิเจนชั้นที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส 3 ชั่วโมง | 87 |
| ภาพที่ 4.16 ค่าการเลือกเกิดของผลิตภัณฑ์ (%selectivity) ของตัวเร่งปฏิกิริยา 18wt%Ni, 18wt%Ni-0.5wt%Sn, และ 18wt%Ni-7wt%Sn ผ่านการทำปฏิกิริยาไดออกซิเจนชั้นที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส 6 ชั่วโมง | 88 |
| ภาพที่ 4.17 ค่าการเปลี่ยนแปลงของสารตั้งต้น (%conversion) ของตัวเร่งปฏิกิริยา 18wt%Ni และ 18wt%Ni-0.5wt%Sn ผ่านการทำปฏิกิริยาไดออกซิเจนชั้นที่เวลา 1 ชั่วโมง อุณหภูมิ 300, 320 และ 340 องศาเซลเซียส | 89 |
| ภาพที่ 4.18 ค่าการเลือกเกิดของผลิตภัณฑ์ (%selectivity) ของตัวเร่งปฏิกิริยา 18wt%Ni และ 18wt%Ni-0.5wt%Sn ผ่านการทำปฏิกิริยาไดออกซิเจนชั้นที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส 1 ชั่วโมง | 90 |
| ภาพที่ 4.19 ค่าการเลือกเกิดของผลิตภัณฑ์ (%selectivity) ของตัวเร่งปฏิกิริยา 18wt%Ni และ 18wt%Ni-0.5wt%Sn ผ่านการทำปฏิกิริยาไดออกซิเจนชั้นที่อุณหภูมิ 320 องศาเซลเซียส 1 ชั่วโมง | 90 |
| ภาพที่ 4.20 ค่าการเลือกเกิดของผลิตภัณฑ์ (%selectivity) ของตัวเร่งปฏิกิริยา 18wt%Ni และ 18wt%Ni-0.5wt%Sn ผ่านการทำปฏิกิริยาไดออกซิเจนชั้นที่อุณหภูมิ 340 องศาเซลเซียส 1 ชั่วโมง | 91 |
| ภาพที่ 4.21 กลไกการเกิดปฏิกิริยาไดออกซิเจนชั้นของกรดสเตียริก | 92 |
| ภาพที่ 4.22 ค่าการเปลี่ยนแปลงของสารตั้งต้น (%conversion) ของตัวเร่งปฏิกิริยา 18wt%Ni และ 18wt%Ni-0.5wt%Sn, ผ่านการทำปฏิกิริยาไดออกซิเจนชั้นที่เวลา 6 ชั่วโมง อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส จำนวน 4 รอบ | 93 |

สารบัญภาพ (ต่อ)

| ภาพที่ | หน้า |
|--|------|
| ภาพที่ 4.23 ค่าการเลือกเกิดของผลิตภัณฑ์ (%selectivity) เฮปตะเดคเคน (Heptadecane, C17) ของตัวเร่งปฏิกิริยา 18wt%Ni และ 18wt%Ni-0.5wt%Sn, ผ่านการทำปฏิกิริยาดีออกซิเจเนชันที่เวลา 6 ชั่วโมง อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส จำนวน 4 รอบ..... | 93 |
| ภาพที่ 4.24 กราฟการเกิด CO ₂ จากเทคนิค TPO-MS ของตัวเร่งตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านกระบวนการดีออกซิเจเนชันของกรดสเตียริกจำนวน 4 ครั้ง..... | 95 |



บทที่ 1

บทนำ

1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของงานวิจัย

การใช้พลังงานจะเพิ่มมากขึ้นทุกๆปีตามความเจริญเติบโตของสังคมโลก โดยพลังงานหลักเป็นพลังงานฟอสซิลที่มาจาก 3 แหล่งคือ น้ำมัน, ถ่านหินและแก๊สธรรมชาติ การที่ใช้พลังงานฟอสซิลเพิ่มขึ้นนี้ก่อให้เกิดปัญหาในระดับโลก คือ เกิดปัญหากระทบต่อการเจริญเติบโตทางเศรษฐกิจ (Economic development) ที่สัมพันธ์โดยตรงกับความเป็นอยู่ที่ดีขึ้นของประชากรโลก เนื่องจากพลังงานฟอสซิลมีราคาสูงขึ้นอย่างรวดเร็วและเกิดผลกระทบต่อการรักษาสิ่งแวดล้อมจากภาวะโลกร้อน (Environmental conservation) ที่เกิดจากแก๊สเรือนกระจกหรือแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์อันเป็นผลพวงที่เกิดขึ้นจากการใช้พลังงานฟอสซิลอย่างมากมายในปัจจุบัน ปัญหาดังกล่าวที่เกิดขึ้นนี้เป็นแรงผลักดันให้จำเป็นต้องลดปริมาณการใช้เชื้อเพลิงฟอสซิลลงอย่างชัดเจนโดยจะต้องหันไปใช้พลังงานอื่นและเพิ่มประสิทธิภาพของการใช้พลังงานฟอสซิลให้สูงขึ้นเพื่อสร้างความมั่นคงทางด้านพลังงานพร้อมกับรักษาการเจริญเติบโตทางเศรษฐกิจและการอนุรักษ์สิ่งแวดล้อม การพัฒนาพลังงานทางเลือกและพลังงานทดแทนเป็นสิ่งจำเป็นและมีเป้าหมายชัดเจนว่าเป็นการบูรณาการในการแก้ปัญหา แนวทางของคำตอบที่ทราบกันอยู่คือจะต้องเริ่มการหันไปหาพลังงานชนิดต่างๆที่มีอะตอมคาร์บอนเป็นองค์ประกอบน้อยลงและเป็นสิ่งที่มีอยู่ในประเทศต่างๆหลายประเทศมากขึ้นเพื่อสร้างความมั่นคงทางพลังงาน, รักษาการเจริญทางเศรษฐกิจและลดการปล่อยแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ซึ่งเกิดจากการเผาไหม้เชื้อเพลิงฟอสซิลซึ่งมีองค์ประกอบเป็นคาร์บอนและไฮโดรเจน เมื่อเผาไหม้กับออกซิเจนจะได้พลังงานและเกิดแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์จากอะตอมคาร์บอนด้วย ดังนั้นหากใช้เชื้อเพลิงที่มีไฮโดรเจนมากคือมีอะตอมคาร์บอนน้อยหรือไม่มีอะตอมคาร์บอนก็จะเกิดแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์น้อยลงหรือไม่เกิดเลย ดังนั้นพลังงานไฮโดรเจนจึงเป็นที่น่าสนใจว่าจะสามารถเป็นส่วนหนึ่งของคำตอบในด้านความยั่งยืนของพลังงานและลดปัญหาที่เกิดขึ้นได้อย่างมีประสิทธิภาพ

นอกจากพลังงานไฮโดรเจนแล้วพลังงานจากชีวมวลถือว่าเป็นพลังงานทดแทนอีกหนึ่งอย่างที่มีความน่าสนใจ เนื่องจากถูกผลิตขึ้นโดยพืชและสัตว์ที่นำกลับมาใช้ใหม่ได้อย่างง่ายดาย โดยเชื้อเพลิงชีวภาพมีความแตกต่างจากเชื้อเพลิงฟอสซิล (ถ่านหินและปิโตรเลียม) ซึ่งเป็นเชื้อเพลิงสิ้นเปลืองตรงที่เชื้อเพลิงชีวภาพจัดเป็นพลังงานหมุนเวียนที่สามารถฟื้นฟูหรือสร้างขึ้นใหม่ได้ ข้อดีอีกประการของเชื้อเพลิงชีวภาพคือสถานะที่หลากหลายของเชื้อเพลิงทั้งในสถานะของแข็ง, ของเหลวและก๊าซซึ่งสะดวกและสามารถใช้งานได้ตามวัตถุประสงค์ต่างๆ ที่สำคัญคือการเผาเชื้อเพลิงชีวภาพไม่ก่อให้เกิดปริมาณคาร์บอนไดออกไซด์เพิ่มขึ้นและยังก่อให้เกิดปริมาณก๊าซพิษน้อยกว่าเชื้อเพลิงชนิดอื่นเมื่อ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

เทียบกันในอัตราต่อหน่วย การใช้เชื้อเพลิงชีวภาพจึงเท่ากับเป็นการช่วยรักษาสภาพแวดล้อมได้อย่างมาก

พลังงานจากชีวมวลที่อยู่ในภาพแบบของเหลวที่เป็นที่รู้จักกันอย่างแพร่หลายก็คือ ไบโอดีเซล (Biodiesel) ซึ่งใช้เป็นเชื้อเพลิงเพื่อทดแทนน้ำมันดีเซล โดยผลิตจากน้ำมันพืช ในปัจจุบันมีการศึกษาวิธีการผลิตไบโอดีเซล (Biodiesel) อย่างมากมายหนึ่งในนั้นคือ วิธีการใช้ไฮโดรเจน (Hydroprocessing) เพื่อกำจัดออกซิเจนออกจากโครงสร้างของไตรกลีเซอไรด์ (triglyceride) ซึ่งจะใช้ไขมันพืชเป็นสารตั้งต้น เช่น น้ำมันถั่วเหลือง, น้ำมันปาล์ม นอกจากน้ำมันพืชยังสามารถใช้ไขมันสัตว์แทนได้ในกระบวนการไฮโดรโพรเซส มีปฏิกิริยาที่เกิดขึ้น 2 กลุ่ม ได้แก่ ปฏิกิริยาการกำจัดออกซิเจน และ ปฏิกิริยาการแตกสายโซ่ในโมเลกุล

ความสามารถในการเกิดปฏิกิริยาแต่ละปฏิกิริยาขึ้นอยู่กับตัวเร่งปฏิกิริยาและสภาวะที่ใช้ในกระบวนการ ดังนั้นปัจจัยหลักที่ส่งผลกับกระบวนการต่างๆในการผลิตพลังงานทดแทนนั้นคือตัวเร่งปฏิกิริยาซึ่งในปัจจุบันมีการพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยาให้อยู่ในภาพแบบของไบเมทัลลิก (Bimetallic) ที่มีโลหะทรานซิชันเป็นส่วนประกอบเพื่อเพิ่มประสิทธิภาพต่อกระบวนการในการผลิตพลังงานทดแทน ยกตัวอย่างงานวิจัยของ Ryan Loe ในปี 2016 ได้ศึกษาการปรับปรุงตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิล (Ni) ด้วยคอปเปอร์ (Cu) และดีบุก (Sn) บนตัวรองรับที่เป็นอลูมินา (Al_2O_3) ในกระบวนการดีออกซิจีเนชัน (deoxygenation) เปลี่ยนไขมันให้เป็นสารประกอบไฮโดรคาร์บอน (hydrocarbon) เพื่อใช้เป็นเชื้อเพลิงโดยพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ Cu เป็นตัวส่งเสริมให้ค่าการเปลี่ยนแปลงของสารตั้งต้น (% conversion) สูงถึง 97% และสามารถเปลี่ยนเป็น C10-C17 แอลเคนได้ถึง 99% ของผลิตภัณฑ์ของเหลว เมื่อเปรียบเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นนิกเกิลโมโนเมทัลลิก (Ni-monometallic) ให้ค่าการเปลี่ยนแปลงของสารตั้งต้น (%conversion) แค่ 27% และเปลี่ยนเป็น C10-C17 แอลเคนได้แค่ 87% สาเหตุมาจากตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นนิกเกิลโมโนเมทัลลิก (Ni-monometallic) สามารถเกิดการฟอร์มตัวของเฟสคาร์ไบด์ (Nickel carbide) ได้ ซึ่งจะทำให้เกิดการฟอร์มตัวเป็นคาร์บอนปิดทับบริเวณที่เกิดความว่องไว (active site) ของตัวเร่งปฏิกิริยาทำให้ประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาลดลง แต่ Cu ไม่เกิดการฟอร์มตัวของเฟสคาร์ไบด์ (carbide) ทำให้ Ni-Cu bimetallic มีแนวโน้มที่จะฟอร์มตัวเป็นคาร์บอนได้น้อยกว่า ประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาจึงมากกว่า [1]

นอกจากตัวเร่งปฏิกิริยาจากโลหะทรานซิชันจะช่วยในการผลิตพลังงานทดแทนได้แล้ว ยังสามารถช่วยในการผลิตสารที่มีมูลค่าทางการค้าได้อีกด้วย ยกตัวอย่างเช่น furfuryl alcohol โดย furfuryl alcohol เป็นสารประกอบที่มีความสำคัญอย่างมากในเชิงอุตสาหกรรมและนำไปใช้งานได้หลากหลาย เช่น ใช้ในการสังเคราะห์ผลิตภัณฑ์ยาง, ไฟเบอร์, เรซิน หรือใช้เป็นตัวทำละลายในสี ย้อม, น้ำมันขัดเงา หรือ ใช้เป็นเชื้อเพลิงของเครื่องยนต์จรวด โดยส่วนใหญ่ในการสังเคราะห์ furfuryl alcohol จะทำได้จากการเปลี่ยน furfural ยกตัวอย่างงานวิจัยที่มีการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาจากโลหะทรานซิชันในกระบวนการเปลี่ยน furfural ให้เป็น furfuryl alcohol คืองานของ Andrea B ในปี 2009 เขาได้ทำการศึกษาผลที่เกิดจากปริมาณของดีบุก (Sn) ที่มีต่อค่าความว่องไว (activity), ค่าการเอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดลอกเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

เลือกเกิด (selectivity) และค่าความเสถียร (stability) ของตัวเร่งปฏิกิริยาไบเมทัลลิก (Bimetallic) โดยการทำให้ปฏิกิริยาระหว่าง Pt/SiO₂ และ SnBu₄ เพื่อใช้ในกระบวนการไฮโดรจีเนชัน (hydrogenation) เปลี่ยน furfural เป็น furfuryl alcohol โดยจากการวิจัยเขาพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาแบบไบเมทัลลิก (bimetallic) หรือ PtSn มีความว่องไว (active) มากกว่าโมโนเมทัลลิก (monometallic) ถึงแม้จะใช้อัตราส่วนอะตอมระหว่าง Sn/Pt ที่น้อยก็ยังให้อัตราการเกิดปฏิกิริยา (reaction rate) ที่สูง เนื่องจาก Sn เป็น lewis acid site (ทำหน้าที่รับคู่อิเล็กตรอน) จึงส่งเสริมให้ hydrogen ไปจับกับหมู่คาร์บอนิลของ furfural ได้ดียิ่งขึ้นดังนั้นจึงทำให้ PtSn มีค่าความว่องไว (activity) ที่สูงกว่าโมโนเมทัลลิก (monometallic) และที่สำคัญยังสามารถนำตัวเร่งปฏิกิริยาแบบไบเมทัลลิก (Bimetallic) PtSn_{0.3} มาใช้ใหม่ได้โดยที่ยังให้ค่าการเปลี่ยนแปลงของสารตั้งต้น (%conversion) ที่สูงอยู่ [2]

จากงานวิจัยต่างๆที่กล่าวมาทางผู้จัดทำตระหนักถึงความสำคัญของตัวเร่งปฏิกิริยาชนิด Bimetallic เนื่องจากมีความน่าสนใจที่จะนำมาใช้ในเชิงอุตสาหกรรมในหลากหลายด้านเพื่อให้เกิดประโยชน์สูงสุด โดยสนใจตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีโลหะทรานซิชันเป็นองค์ประกอบเนื่องจากมีความน่าสนใจที่จะช่วยส่งเสริมประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดไบเมทัลลิก (Bimetallic) ได้

1.2 วัตถุประสงค์ของโครงการ

1.2.1 เพื่อสังเคราะห์และพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีโครงสร้างนาโนโดยมีโลหะทรานซิชันเป็นองค์ประกอบหลัก

1.2.2 เพื่อศึกษาปริมาณของการเติมดีบุกลงในตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลที่ส่งผลต่อโครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยา

1.2.3 เพื่อนำตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ขึ้นได้ไปทดสอบประสิทธิภาพในกระบวนการผลิตพลังงานหมุนเวียนหรือสารเคมีที่มีค่าในเชิงอุตสาหกรรมพลังงานและสิ่งแวดล้อม

1.3 สมมติฐานงานวิจัย

การปรับปรุงตัวเร่งปฏิกิริยาโดยการเติมดีบุกลงในตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลในปริมาณที่แตกต่างกันจะส่งผลต่อ ค่าการเปลี่ยนแปลงของสารตั้งต้น (%conversion) และค่าการเลือกเกิด (% selectivity) ของกระบวนการดีออกซิจีเนชันของกรดสเตียริกให้มีค่าที่แตกต่างกันโดยคาดว่าผลิตภัณฑ์หลักที่ได้จะเป็นสารประกอบไฮโดรคาร์บอน

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

1.4 ขอบเขตการดำเนินงาน

โครงการวิจัยนี้จะจำกัดขอบเขตในส่วนของการศึกษาโครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยาและการทดสอบประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา โดยในขั้นตอนการศึกษาตัวเร่งปฏิกิริยาจะปรับเปลี่ยนอัตราส่วนของโลหะทรานซิชัน ผ่านการสังเคราะห์ด้วยวิธีการชุบเปียก (wetness impregnation) และในการทดสอบประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาจะทดสอบผ่านกระบวนการออกซิเจนในชั้น (deoxygenation) โดยใช้สารตั้งต้นเป็นกรดสเตียริก

1.5 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

1.5.1 สามารถสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาไบเมทัลลิก (Bimetallic) ในระดับนาโนได้โดยมีโลหะทรานซิชันเป็นองค์ประกอบ

1.5.2 สามารถนำตัวเร่งปฏิกิริยาไบเมทัลลิก (Bimetallic) ไปใช้ให้เกิดประโยชน์ในเชิงอุตสาหกรรมพลังงานทดแทนและอุตสาหกรรมปิโตรเคมี

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

บทที่ 2

ทฤษฎีและหลักการ

2.1 เชื้อเพลิงชีวภาพ

เชื้อเพลิงชีวภาพ หรือ Biofuel คือ เชื้อเพลิงที่ได้จากชีวมวล (Biomass) หรือ สารที่ได้จากพืช และสัตว์โดยมีพื้นฐานจากการสังเคราะห์แสง แล้วเก็บรวบรวมพลังงานจากดวงอาทิตย์เอาไว้ในภาพของพลังงานเคมี พืชเป็นพลังงานชีวภาพแบบหนึ่งเพราะเป็นพลังงานที่เกิดขึ้นเองโดยกลไกของธรรมชาติที่เรียกว่า กระบวนการสังเคราะห์แสง (Photosynthetic Process) ซึ่งพืชจะเปลี่ยนพลังงานแสงอาทิตย์ให้เป็นพลังงานสะสมในภาพของสารอินทรีย์ ที่เป็นประโยชน์ต่อการเจริญเติบโตของพืช เมื่อคนหรือสัตว์กินพืชเป็นอาหาร จะได้สารอินทรีย์ที่เป็นประโยชน์ต่อร่างกายโดยเรียกสารอินทรีย์จากสิ่งมีชีวิตทั้งหลายว่าชีวมวล (Biomass) และเมื่อนำสารอินทรีย์เหล่านั้นมาผ่านกระบวนการที่เหมาะสมจะสามารถเปลี่ยนชีวมวลเหล่านั้นให้เป็นพลังงานที่เป็นประโยชน์ได้

เชื้อเพลิงชีวภาพหลักมี 3 ภาพแบบ

1. ของแข็ง ได้แก่ ไม้ ชี้อ่อน พางข้าว ชังข้าวโพด ชานอ้อย มูลสัตว์ ถ่าน ภูเขา เปลือกสัตว์หรือเปลือกพืช อาทิ แกลบข้าว ฝ้าย ถั่วลิสง เป็นต้น ไม้พืชมักเป็นพลังงานชีวภาพชนิดแรกที่มีมนุษย์นำมาใช้ในการหุงต้มอาหารให้แสงสว่างและสร้างความอบอุ่นให้แก่ครัวเรือนตั้งแต่สมัยดึกดำบรรพ์หลายพันปี เนื้อไม้ประกอบด้วยสารประกอบต่างๆ มากมายโดยมีเซลลูโลส (Cellulose) เป็นสารประกอบหลักประมาณร้อยละ 50 สารประกอบแต่ละชนิดจะให้ความร้อนแตกต่างกันไป ไม้ที่มีความชื้นต่ำจะให้ค่าความร้อนมากกว่าไม้ที่มีความชื้นสูง
2. ของเหลว พลังงานจากเชื้อเพลิงชีวภาพที่อยู่ในภาพของเหลวแบ่งได้เป็น 3 ประเภทหลัก ได้แก่
 - แอลกอฮอล์ (Alcohol) เป็นสารประกอบอินทรีย์ มีสถานะเป็นของเหลวระเหยง่าย แอลกอฮอล์ที่นำมาใช้เป็นเชื้อเพลิงมี 2 ชนิดคือ เอทานอล (Ethanol) (แอลกอฮอล์ที่รับประทานได้) และเมทานอล (Methanol) (แอลกอฮอล์ที่ไม่สามารถรับประทานได้)
 - น้ำมันจากพืชและสัตว์ ได้แก่ น้ำมันพืชบริสุทธิ์ น้ำมันพืชที่ใช้แล้ว (Waste Vegetable Oil) ไขมันสัตว์ และไบโอดีเซลที่ผลิตจากน้ำมันพืช ไขมันสัตว์ และน้ำมันพืชใช้แล้ว โดยผ่านกรรมวิธีทางเคมี
 - น้ำมันจากขยะ น้ำมันซึ่งมีคุณลักษณะทางเคมีและกายภาพคล้ายคลึงกับปิโตรเลียม สามารถสกัดจากขยะชีวมวลมาใช้งานได้
3. ก๊าซชีวภาพ (Biogas) ส่วนใหญ่ คือ ก๊าซมีเทนที่ได้จากการหมักมูลสัตว์หรือของเสียจากโรงเลี้ยงสัตว์ เช่น สุกร โค กระบือ โดยรวบรวมของเสียเหล่านี้ใส่ในถังหมักที่มีเชื้อจุลินทรีย์ เมื่อทิ้งไว้ให้เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

เกิดปฏิกิริยาในที่ไม่มีอากาศ จุลินทรีย์จะใช้สารอินทรีย์ในของเสียและเกิดก๊าซมีเทนขึ้น ก๊าซมีเทนสามารถนำไปใช้เป็นเชื้อเพลิงในการปรุงอาหารและกระบวนการอื่นๆ ที่ต้องการใช้ความร้อน ส่วนที่เหลือจากถังหมักเมื่อสะสมมากๆ สามารถนำไปใช้เป็นปุ๋ยได้ [3]

2.2 น้ำมันไบโอดีเซล

ไบโอดีเซลเป็นเชื้อเพลิงเหลวที่ผลิตได้จาก น้ำมันพืชและไขมันสัตว์ เช่น ปาล์ม, มะพร้าว, ถั่วเหลือง, ทานตะวัน, เมล็ดเรพ (Rape seed), สบู่ดำ หรือ น้ำมันพืช, น้ำมันสัตว์ที่ผ่านการใช้งานแล้ว นำมาทำปฏิกิริยาทางเคมีทรานเอสเทอริฟิเคชัน (transesterification) ร่วมกับเมทานอล (Methanol) หรือเอทานอล (Ethanol) จนเกิดเป็นสารเอสเทอร์ (Ester) ที่มีคุณสมบัติใกล้เคียงกับน้ำมันดีเซล เรียกว่า ไบโอดีเซล (B100) ซึ่งเมื่อนำมาผสมกับน้ำมันดีเซลเกรดที่ใช้กันในปัจจุบันในสัดส่วนร้อยละ 5-10 (B5-B10) จะสามารถนำมาใช้งานในเครื่องยนต์ดีเซลได้เป็นอย่างดี โดยไม่ต้องดัดแปลงเครื่องยนต์

2.2.1 วัตถุดิบที่ใช้ผลิตไบโอดีเซล

เมล็ดเรพ : มีลักษณะเป็นเม็ดเล็กๆ เหมือนเมล็ดงาเป็นพืชล้มลุกประเภทพืชที่พบอยู่ทั่วไปในทวีปยุโรป มีชื่อวิทยาศาสตร์ว่า *Brassica napus* ปัจจุบันเมล็ดเรพเป็นวัตถุดิบที่ใช้ในอุตสาหกรรมการผลิตไบโอดีเซลมากที่สุดในยุโรป คือ มีส่วนแบ่งในการผลิตถึงร้อยละ 80 ของวัตถุดิบอื่นๆทั้งหมด ซึ่งประเทศเยอรมันถือได้ว่าเป็นทั้งผู้นำในการนำไบโอดีเซลมาใช้แทนน้ำมันดีเซลและเป็นผู้นำทางด้านเทคโนโลยีการผลิตไบโอดีเซลโดยใช้วัตถุดิบจากเมล็ดเรพ นอกจากนี้ยังมีประเทศฝรั่งเศสและสเปน ที่ใช้เมล็ดเรพและทานตะวันเป็นวัตถุดิบเช่นกัน

ปาล์มน้ำมัน : เป็นพืชน้ำมันที่นิยมใช้เป็นวัตถุดิบหลักในการผลิตไบโอดีเซลในประเทศไทยขณะนี้ เนื่องจากเป็นพืชที่มีศักยภาพในการนำมาผลิตเป็นเชื้อเพลิงสูงกว่าพืชน้ำมันชนิดอื่น คือมีต้นทุนการผลิตต่ำ ให้ผลผลิตต่อพื้นที่สูง โดยปาล์มน้ำมันให้ผลผลิตน้ำมันต่อไร่สูงกว่าเมล็ดเรพ ซึ่งใช้เป็นวัตถุดิบหลักในการผลิตไบโอดีเซลในประเทศแถบยุโรปถึง 5 เท่า และสูงกว่าถั่วเหลืองที่ใช้กันมากในสหรัฐอเมริกาถึง 10 เท่า เนื่องจากปาล์มน้ำมันเป็นพืชยืนต้น ทนต่อผลกระทบจากภัยธรรมชาติ อีกทั้งสามารถเก็บเกี่ยวผลผลิตได้นานถึง 20 ปี ประเทศที่มีการปลูกปาล์มน้ำมันมากที่สุดคือประเทศมาเลเซีย สำหรับประเทศไทยพื้นที่เพาะปลูกส่วนใหญ่จะอยู่ในพื้นที่ภาคใต้ตั้งแต่จังหวัดประจวบคีรีขันธ์ลงไป ซึ่งจังหวัดกระบี่มีพื้นที่เพาะปลูกปาล์มน้ำมันมากที่สุดในประเทศไทย คือประมาณ ร้อยละ 40 ของพื้นที่เพาะปลูกปาล์มน้ำมันทั้งประเทศ รองลงมาคือ สุราษฎร์ธานีและชุมพร

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สบู่ดำ : มีชื่อวิทยาศาสตร์เรียกว่า *Jatropha curcas* Linn เป็นพืชที่เพาะปลูกง่ายไม่ต้องดูแลมาก ทนต่อสภาพแล้งและน้ำท่วม ปลูกได้ในพื้นที่ทั่วทุกภาคแม้แต่ในพื้นที่ที่ใช้ประโยชน์ทางการเกษตรได้น้อย สามารถเก็บเกี่ยวผลผลิตได้ภายในหนึ่งปีหลังปลูกและมีอายุยืนกว่า 30 ปี และปลูกได้ในพื้นที่แห้งแล้ง น้ำมันที่บีบจากผลสบู่ดำสามารถนำมาใช้ในเครื่องยนต์ดีเซลรอบต่ำสำหรับการเกษตรแทนน้ำมันดีเซลได้ทันที

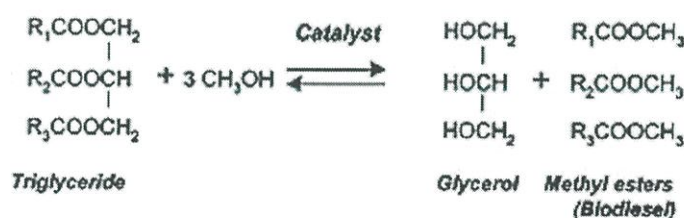
สบู่ดำเป็นพืชน้ำมันทางเลือกที่เหมาะสมอีกชนิดหนึ่ง ที่ผู้เชี่ยวชาญด้านการเกษตรระบุว่า หากมีการพัฒนาเมล็ดพันธุ์และมีวิธดูแลการเพาะปลูกที่เหมาะสมแล้วจะสามารถให้น้ำมันต่อไร่ได้สูงถึงปีละ 300 ลิตร น้ำมันสบู่ดำที่สกัดได้สามารถนำไปใช้กับเครื่องจักรกลทางการเกษตรที่เป็นเครื่องยนต์ดีเซลรอบต่ำ เช่น เครื่องปั่นไฟ, รถอีแต่น, รถแทรกเตอร์หรือเครื่องสูบน้ำได้โดยไม่ต้องดัดแปลงเครื่องยนต์ แต่มีปัญหาด้านคุณภาพบางประการ เช่น ค่าความหนืดที่สูงกว่าน้ำมันดีเซลถึง 10 เท่าทำให้ไม่สามารถใช้กับเครื่องยนต์ดีเซลรอบสูงทั่วไปได้ จำเป็นต้องนำไปผ่านกระบวนการทรานเอสเทอร์ฟิเคชัน แปลงเป็นไบโอดีเซล (B100) ก่อนนำไปผสมกับน้ำมันดีเซลปกติเพื่อใช้เป็นเชื้อเพลิง

น้ำมันพืชใช้แล้ว : วัตถุดิบอีกประเภทหนึ่ง คือ น้ำมันพืชใช้แล้ว ในช่วง 20 ปีที่ผ่านมา ทั่วโลกมีอัตราเฉลี่ยในการบริโภคน้ำมันพืชเพิ่มขึ้นถึงร้อยละ 4 ต่อปี ส่งผลให้ปัจจุบันมีการบริโภคน้ำมันพืชสูงกว่า 100 ล้านตันต่อปี ผลที่ตามมา คือ มีน้ำมันพืชใช้แล้วจำนวนมากที่เหลือจากการปรุงอาหารซึ่งจำเป็นต้องหาวิธีจัดการ ไม่ว่าจะเป็นการกำจัด บำบัด หรือนำกลับมาใช้ประโยชน์ใหม่ โดยไม่ก่อให้เกิดปัญหาด้านสิ่งแวดล้อมและสาธารณสุข [4]

2.2.2 กระบวนการผลิตไบโอดีเซล

การผลิตไบโอดีเซลที่นิยมใช้ในปัจจุบันเป็นการเปลี่ยนโมเลกุลไตรกลีเซอไรด์ (Triglyceride) ในน้ำมันพืชเป็นโมเลกุลที่เล็กลงและมีความซับซ้อนน้อยกว่าเพื่อลดความหนืดและความถ่วงจำเพาะ กระบวนการผลิตไบโอดีเซลเชิงพาณิชย์ที่นิยมใช้ แบ่งออกเป็น 3 กระบวนการหลัก

1. ทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน (Transesterification) หรือแอลกอฮอล์ไลซิส (alcoholysis) เป็นปฏิกิริยาเปลี่ยนโมเลกุลไตรกลีเซอไรด์ (triglyceride) ซึ่งเป็นองค์ประกอบหลักของน้ำมันพืชหรือไขมันสัตว์เป็นเอสเทอร์ตัวใหม่ หรือ โมโนแอลคิลเอสเทอร์ (mono-alkyl ester) และกลีเซอรอล โดยทำปฏิกิริยากับแอลกอฮอล์โมเลกุลขนาดเล็ก ดังภาพที่ 2.1



ภาพที่ 2.1 ปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันของโมเลกุลไตรกลีเซอไรด์กับเมทานอล เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ในภาวะที่มีตัวเร่งปฏิกิริยา ปฏิกิริยาทรานเอสเทอร์ฟิเคชันสามารถเกิดได้ที่ความดันบรรยากาศ ตั้งแต่อุณหภูมิห้องถึงจุดเดือดของแอลกอฮอล์ (ประมาณ 65 องศาเซลเซียส) ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้โดยทั่วไปเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาแบบเอกพันธ์ (homogeneous catalyst) ซึ่งแบ่งออกเป็นสองชนิด คือ กรดและเบส โรงงานผลิตไบโอดีเซลเชิงพาณิชย์เกือบทั้งหมดในปัจจุบันใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดเบส เบสจะเร่งปฏิกิริยาได้เร็วกว่า ใช้ปริมาณเมทานอลน้อยกว่า และใช้ระยะเวลาสั้นกว่าประมาณ 5 นาทีจนถึงประมาณ 1 ชั่วโมง ขึ้นกับอุณหภูมิ ความเข้มข้น การกวนผสม และอัตราส่วนระหว่างแอลกอฮอล์และน้ำมัน โซเดียมไฮดรอกไซด์ (NaOH) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดเบสที่นิยมมากกว่าโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ (KOH) เนื่องจากมีราคาถูกกว่าและของผสมกลีเซอรอลที่ได้จากกระบวนการที่ใช้โซเดียมไฮดรอกไซด์ เป็นที่ต้องการของโรงกลั่นกลีเซอรอลมากกว่า โซเดียมเมทอกไซด์ (sodium methoxide) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดเบสอีกชนิดหนึ่งที่ใช้เพราะมีความว่องไวมากกว่าโซเดียมไฮดรอกไซด์ที่ละลายในเมทานอล สาเหตุส่วนหนึ่งเนื่องจากการทำปฏิกิริยาของโซเดียมไฮดรอกไซด์กับเมทานอลทำให้น้ำเกิดขึ้น ซึ่งจะปลดความว่องไวของเมทอกไซด์ไอออน ในการเข้าทำปฏิกิริยาทรานเอสเทอร์ฟิเคชัน

วัตถุดิบน้ำมันเริ่มต้นที่ใช้ในกระบวนการเร่งด้วยเบสต้องมีปริมาณกรดไขมันอิสระ (free fatty acid) และน้ำต่ำ โดยต้องควบคุมให้มีปริมาณกรดไขมันอิสระน้อยกว่าร้อยละ 1 ซึ่งอาจทำโดยการเปลี่ยนกรดไขมันอิสระเป็นเอสเทอร์ด้วยปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชัน เพราะไม่อย่างนั้นตัวเร่งปฏิกิริยาเบสจะทำปฏิกิริยาสะพอนิฟิเคชัน (saponification) กับกรดไขมันอิสระเกิดเป็นสบู่ขึ้น โดยปฏิกิริยาการเกิดสบู่เกิดขึ้นอย่างรวดเร็วและอาจเกิดอย่างสมบูรณ์ก่อนปฏิกิริยาทรานเอสเทอร์ฟิเคชันจะเริ่มต้นขึ้น สบู่มีสมบัติเป็นอิมัลซิไฟเออร์ (emulsifier) ทำให้ผลิตภัณฑ์เมทิลเอสเทอร์และกลีเซอรอลไม่แยกออกจากกัน หรือใช้เวลานานในการแยก และทำให้ร้อยละผลได้ของไบโอดีเซลลดลง

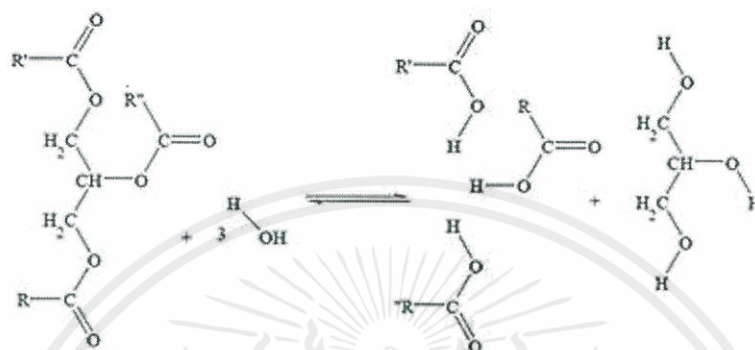
2. เอสเทอร์ฟิเคชันและทรานเอสเทอร์ฟิเคชัน (Esterification and transesterification) เนื่องจากในกระบวนการเร่งปฏิกิริยาทรานเอสเทอร์ฟิเคชันด้วยเบส จำเป็นต้องควบคุมปริมาณกรดไขมันอิสระในวัตถุดิบน้ำมันให้ต่ำกว่าร้อยละ 2 ซึ่งโดยทั่วไปจะลดให้เหลือน้อยกว่าร้อยละ 1 ดังนั้นในกระบวนการที่ใช้วัตถุดิบราคาถูกและมีปริมาณกรดไขมันอิสระสูง เช่น ไขมันสัตว์ น้ำมันพืชใช้แล้ว ซึ่งมีปริมาณกรดไขมันอิสระร้อยละ 2-30 จำเป็นต้องมีขั้นตอนการกำจัดกรดไขมันอิสระออก ในกระบวนการนี้ ขั้นแรกเป็นการทำเอสเทอร์ฟิเคชันของน้ำมันพืชด้วยแอลกอฮอล์ โดยมีกรดเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งนิยมใช้กรดซัลฟิวริก ได้ผลิตภัณฑ์เป็นเอสเทอร์และน้ำ ดังสมการที่แสดงในภาพที่ 2.2



ภาพที่ 2.2 กระบวนการทำเอสเทอร์ฟิเคชัน

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

3. ไฮโดรไลซิสและเอสเทอร์ฟิเคชัน (Hydrolysis and esterification) กระบวนการนี้เป็นวิธีการหนึ่งในการผลิตไบโอดีเซลจากวัตถุดิบราคาถูกที่มีปริมาณกรดไขมันอิสระสูง ทำโดยการเปลี่ยนน้ำมันพืชตั้งต้นทั้งหมดเป็นกรดไขมันและกลีเซอรอลผ่านปฏิกิริยาไฮโดรไลซิส ในภาวะที่มีกรดเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ดังสมการในภาพที่ 2.3



ภาพที่ 2.3 ปฏิกิริยาไฮโดรไลซิส

เนื่องจากกระบวนการผลิตไบโอดีเซลดังกล่าวข้างต้น ใช้กรดหรือเบสที่ละลายเป็นวัฏภาคเดียวกันกับเมทานอล น้ำมันตั้งต้น ผลิตภัณฑ์ไบโอดีเซลและกลีเซอรอลที่ได้ ทำให้ต้องใช้น้ำปริมาณมากในการล้างเพื่อแยกตัวเร่งปฏิกิริยาออก ผลิตภัณฑ์ที่ได้จึงจะมีความบริสุทธิ์และมีสมบัติเหมาะสมในการใช้งาน ซึ่งก่อให้เกิดน้ำเสียปริมาณมาก ดังนั้นเพื่อเป็นการลดขั้นตอนการล้างและลดการปนเปื้อนของผลิตภัณฑ์ เทคโนโลยีการผลิตไบโอดีเซลแบบต่างๆจึงได้ถูกวิจัยและพัฒนาขึ้น

การทำปฏิกิริยาทรานเอสเทอร์ฟิเคชันภายใต้ภาวะเหนือวิกฤตของเมทานอล (supercritical methanol conditions) เป็นทางเลือกหนึ่งในการลดการเกิดปฏิกิริยาข้างเคียงและเวลาในการทำปฏิกิริยา ปฏิกิริยาเกิดสมบูรณ์ภายใน 4 นาที ใช้ได้กับวัตถุดิบน้ำมันที่มีกรดไขมันอิสระสูง ผลิตภัณฑ์ไบโอดีเซลและกลีเซอรอลที่ได้จากกระบวนการสะอาด เนื่องจากไม่จำเป็นต้องใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา และสามารถลดปัญหาน้ำเสียได้ อย่างไรก็ตาม ต้องใช้อัตราส่วนโดยโมลเมทานอลต่อน้ำมันสูง กระบวนการต้องทำที่อุณหภูมิและความดันสูง (ประมาณ 350 องศาเซลเซียส 43 เมกกะพาสกัล) การขยายกำลังการผลิตและการบำรุงรักษาของกระบวนการต้องลงทุนมาก เสียค่าใช้จ่ายสูง [5]

จากการผลิตน้ำมันดีเซลชีวภาพเพื่อใช้ทดแทนน้ำมันดีเซลพบว่ามีทั้งข้อดีและข้อเสีย ดังนี้

ข้อดีของน้ำมันดีเซลชีวภาพ

- น้ำมันดีเซลชีวภาพผลิตจากแหล่งทรัพยากรหมุนเวียนที่มีอยู่ภายในประเทศ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

- น้ำมันดีเซลชีวภาพเป็นเชื้อเพลิงที่สะอาด ไม่ปล่อยแก๊สที่เป็นสารมลภาวะ เช่น ซัลเฟอร์ออกไซด์
- มีคุณสมบัติในการหล่อลื่น ช่วยลดการสึกกร่อนของเครื่องยนต์

ข้อเสียของน้ำมันดีเซลชีวภาพ

- มีความเสถียรต่อการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน (Oxidation stability) ที่ต่ำ เมื่อสัมผัสกับอากาศทำให้เกิดของแข็งที่ไม่ละลายในน้ำมันดีเซลชีวภาพ ทำให้ไปอุดตันหัวฉีด ระบายกลับภายในเครื่องยนต์
- น้ำมันดีเซลชีวภาพมีความเป็นกรดสูง ส่งผลให้เกิดการกัดกร่อนของเครื่องยนต์ ในการนำน้ำมันดีเซลชีวภาพบริสุทธิ์มาใช้จำเป็นต้องปรับแต่งเครื่องยนต์ก่อน
- เกิดการอุดตันภายในเครื่องยนต์และเกิดไอเสียจากกลีเซอไรด์ที่เกิดขึ้นจากการเกิดปฏิกิริยาไม่สมบูรณ์
- ปริมาณเมทานอลส่งผลต่อการกัดกร่อนของภายในเครื่องยนต์

จากข้อเสียที่เกิดขึ้น UOP LLC และ Eni, S.P.A. Refining and Marketing Division ได้ทำการศึกษาวิธีเปลี่ยนน้ำมันพืชให้เป็นน้ำมันดีเซลโดยใช้วิธีที่แตกต่างจากทรานเอสเตอริฟิเคชันโดยน้ำมันที่ได้จะมีคุณสมบัติใกล้เคียงกับน้ำมันดีเซล ซึ่งวิธีที่ใช้ในการผลิตคือ Hydroprocessing เป็นการไฮโดรเจเนตติ้งออกซิเจนออกจากโครงสร้างของไตรกลีเซอไรด์ (triglyceride) โดยสารตั้งต้นที่นิยมใช้จะเป็นน้ำมันที่ได้จากพืชและไขมันสัตว์ ภายในสารตั้งต้นจะมีกรดไขมันอิสระ 1-2% ในโครงสร้างของไตรกลีเซอไรด์และกรดไขมันอิสระจะประกอบด้วยส่วนที่เป็นสารประกอบไฮโดรคาร์บอนที่เป็นโซ่ตรงซึ่งโดยส่วนใหญ่จะประกอบด้วยส่วนที่ไม่อิ่มตัวและมีจำนวนคาร์บอนอยู่ในช่วงน้ำมันดีเซล

4. Hydroprocessing กระบวนการกำจัดออกซิเจนออกจากโครงสร้างของไตรกลีเซอไรด์ (triglyceride) สามารถกำจัดออกไปโดยตรงหรืออาศัยไฮโดรเจนในการกำจัดออกซิเจนซึ่งเรียกว่ากระบวนการ ดีออกซิจีเนชัน (Deoxygenation) โดยออกซิเจนจะถูกดึงออกจากโครงสร้างของไตรกลีเซอไรด์ (triglyceride) โดยอาศัย 3 ปฏิกิริยาหลักได้แก่

- ดีคาร์บอกซิเลชัน (Decarboxylation) : เป็นการดึงออกซิเจนออกจากโครงสร้างของกรดไขมันที่อยู่ในไตรกลีเซอไรด์ (triglyceride) ในภาพของก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์
- ดีคาร์บอนิลเลชัน (Decarbonylation) : เป็นการดึงออกซิเจนออกจากโครงสร้างของกรดไขมันที่อยู่ในไตรกลีเซอไรด์ (triglyceride) ในภาพของก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์
- ไฮโดรจีเนชัน (Hydrogenation) : เป็นการดึงออกซิเจนออกจากโครงสร้างของกรดไขมันที่อยู่ในไตรกลีเซอไรด์ (triglyceride) ในภาพของน้ำ [6]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2.3 ตัวเร่งปฏิกิริยา

ตัวเร่งปฏิกิริยาหรือ “คะตะไลซิส” (Catalysis) มาจากคำภาษากรีก 2 คำได้แก่ คำว่า คะตะ (Cata) หมายถึงการหัก ส่วน ไลซิส มาจากคำว่า ไลซีน (Lysein) หมายถึงการแยกออกหรือการแตกออก ดังนั้น “ตัวเร่งปฏิกิริยา” จึงมีความหมายว่าเป็นสารที่ทำให้เกิดการแตกหักของพันธะภายในโมเลกุล และเกิดผลิตภัณฑ์ที่เป็นโมเลกุลขนาดเล็ก หรือกล่าวในอีกแง่หนึ่ง “ตัวเร่งปฏิกิริยา” คือ สารที่ทำให้เกิดปฏิกิริยาเร่งโดยไม่เกิดการสูญเสียในกระบวนการ [7]

2.3.1 การจำแนกชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยา

ตัวเร่งปฏิกิริยาจำแนกได้เป็น 3 ชนิด โดยพิจารณาจากสถานะ (Phase) ของตัวเร่งปฏิกิริยากับสถานะของสารตั้งต้น

2.3.1.1 ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดเอกพันธ์ (Homogeneous catalyst) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีวัฏภาค (phase) เดียวกับสารตั้งต้น (reactant) และผลิตภัณฑ์ (product) ข้อดี คือ สามารถเร่งปฏิกิริยาได้ดีกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาวีธีพันธ์, ค่าใช้จ่ายในการผลิตต่ำและลดปัญหาการสลายตัวของผลผลิต เนื่องจากปฏิกิริยาอยู่ในภาวะปกติ เช่น ความดันบรรยากาศและอุณหภูมิห้อง แต่มีข้อเสีย คือ แยกตัวเร่งปฏิกิริยาออกจากสารตั้งต้นและผลผลิตได้ยากเนื่องจากอยู่ในวัฏภาคเดียวกันและหลังขั้นตอนการแยกอาจต้องเพิ่มวิธีการจัดการกับของเสีย การเกิดปฏิกิริยาเชิงเร่งแบบเอกพันธ์สามารถแบ่งออกได้เป็น 2 แบบ ได้แก่ ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นก๊าซ เช่น ก๊าซไนโตรเจนออกไซด์ (Nitrogen oxide) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ทำให้เกิดการออกซิเดชันของซัลเฟอร์ไดออกไซด์ (Sulphur dioxide) และอีกชนิดคือ ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นของเหลว ได้แก่ พวกกรดและเบส

2.3.1.2 ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดวีธีพันธ์ (Heterogeneous catalyst) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีวัฏภาคแตกต่างจากสารตั้งต้นและสารเข้าทำปฏิกิริยา หรือไม่รวมเป็นเนื้อเดียวกัน และผลผลิตมักเป็นของแข็ง ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดวีธีพันธ์ เช่น โลหะและซีโอไลต์ เป็นต้น ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบวีธีพันธ์ โดยส่วนมากมักกล่าวถึงตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นของแข็ง ซึ่งมีสารตั้งต้นเป็นของไหล คือ ก๊าซของเหลว หรือก๊าซผสมกับของเหลว ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นของแข็งมีสมบัติทางเคมีของพื้นผิวที่จำเพาะ จึงทำให้เกิดปฏิกิริยาจำเพาะตามธรรมชาติของสารเคมีที่ใช้เป็นตัวเร่ง ดังนั้นตัวเร่งปฏิกิริยาจึงมีบทบาทสำคัญยิ่งในการเร่งปฏิกิริยา

2.3.1.3 ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดวีธีพันธ์-เอกพันธ์ (Hydrogenized homogeneous catalyst) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดเอกพันธ์แต่ไม่รวมตัวเป็นเนื้อเดียวกัน เนื่องจากเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีขนาดใหญ่ เช่น กลุ่มเอนไซม์ (enzyme)

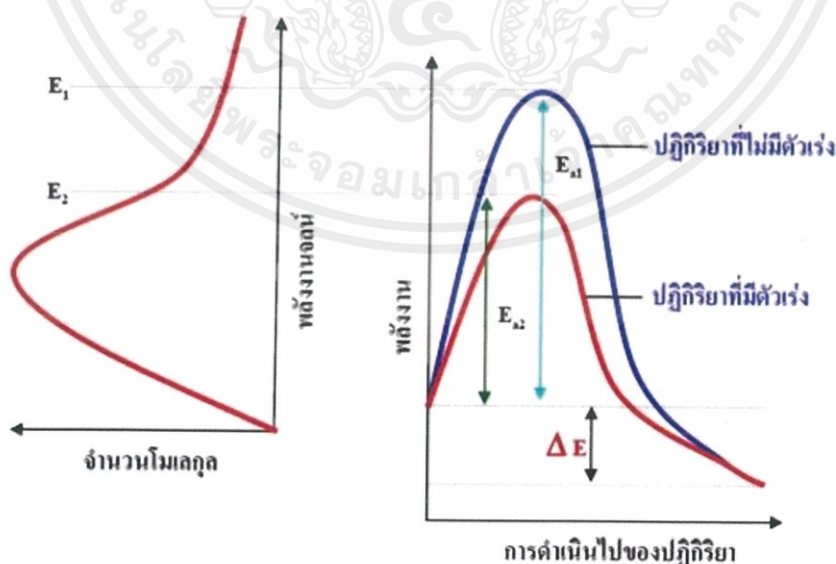
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2.3.2 ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดวิวิธพันธุ์ในปฏิกิริยาเคมี

- โลหะที่เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา เช่น เหล็ก, เงิน, นิกเกิล, แพลเลเดียม, แพลทินัม เป็นต้น พบในปฏิกิริยาไฮโดรจีเนชัน (hydrogenation), ดีไฮโดรจีเนชัน (dehydrogenation) และปฏิกิริยาออกซิเดชัน (oxidation) เป็นต้น
- ออกไซด์และซัลไฟด์ของสารกึ่งตัวนำ เช่น NiO , ZnO , MnO_2 , Cr_2O_3 , Bi_2O_3 , MoO_3 และ WS_2 พบในปฏิกิริยาออกซิเดชัน, ไฮโดรจีเนชัน, ดีไฮโดรจีเนชันและดีซัลเฟอร์ไรเซชัน (desulfurization)
- ออกไซด์ของสารอนินทรีย์ เช่น Al_2O_3 , SiO_2 , MgO เป็นต้น พบในปฏิกิริยาดีไฮเดรชัน (dehydration)
- กรดที่เป็นของเหลว เช่น กรดฟอสฟอริก, กรดซัลฟิวริก เป็นต้น ใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชัน (polymerization) และไอโซเมอไรเซชัน (isomerization)
- กรดแก่และสารประกอบอะลูมิเนียมซิลิเกตเป็นสารประกอบที่ใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันและในกระบวนการแครกกิง (cracking) [8]

2.3.3 คุณสมบัติเฉพาะของปฏิกิริยาเชิงเร่ง

1. ตัวเร่งปฏิกิริยามีบทบาทหน้าที่ในการเร่งปฏิกิริยาให้เร็วขึ้นได้ โดยเปลี่ยนกลไกในการเกิดปฏิกิริยาทำให้พลังงานก่อกัมมันต์ (Activation energy) ที่ต้องการสำหรับการเกิดปฏิกิริยาลดต่ำลง ดังแสดงในภาพที่ 2.4



ภาพที่ 2.4 บทบาทหน้าที่ของตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีผลทำให้เพิ่มอัตราเร็วของปฏิกิริยาโดยการลดพลังงานก่อกัมมันต์

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2. บทบาทของตัวเร่งปฏิกิริยาอาจอธิบายได้ คือ โมเลกุลของสารที่เป็นวัตถุดิบหรือสารตั้งต้นคาดว่าจะเกิดการเปลี่ยนแปลงโครงสร้าง และพลังงานกลายเป็นสารมัธยันตร์ (intermediate) ซึ่งเป็นสารที่เกิดขึ้นระหว่างปฏิกิริยาในบริเวณที่ใกล้กับพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา กลไกดังกล่าวนี้สามารถอธิบายได้ด้วยทฤษฎีต่างๆ คือ ทฤษฎีแรกกล่าวว่า “สารมัธยันตร์เกิดจากการรวมตัวระหว่างโมเลกุลของสารตั้งต้นกับบริเวณตำแหน่งมัธยันตร์ที่พื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา” ส่วนอีกทฤษฎีหนึ่งกล่าวว่า “โมเลกุลของสารตั้งต้นเคลื่อนที่จากบรรยากาศเข้าใกล้พื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยผลของแรงดึงดูด ในกรณีนี้โมเลกุลจะยังคงเคลื่อนที่พร้อมๆ กับเกิดการเปลี่ยนแปลง” ส่วนทฤษฎีที่สามเชื่อว่า “อนุมูลอิสระ (Free radical) ซึ่งเป็นสารเชิงซ้อนกัมมันตร์ (Active complex) เกิดขึ้นที่พื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา และอนุมูลอิสระนี้เกิดการเคลื่อนที่กลับสู่อากาศของก๊าซ ก่อให้เกิดปฏิกิริยาถูกโซ่ขึ้นกับสารตั้งต้นอื่น และจะถูกทำลายเมื่อสิ้นสุดปฏิกิริยา” สรุปคือ สองทฤษฎีแรกจะกล่าวว่าปฏิกิริยาจะเกิดขึ้นบริเวณใกล้ๆ พื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาซึ่งแตกต่างจากทฤษฎีที่สามที่กล่าวว่า พื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาจะทำหน้าที่เสมือนตัวก่อก่อให้เกิดอนุมูลอิสระขึ้น และปฏิกิริยาจะเกิดขึ้นในบรรยากาศของก๊าซ
3. ตัวเร่งปฏิกิริยาจำนวนเล็กน้อยจะสามารถผลิตสารที่เป็นผลิตภัณฑ์จำนวนมากๆ ได้
4. ตัวเร่งปฏิกิริยาจะไม่สามารถเปลี่ยนแปลงจุดสิ้นสุดของปฏิกิริยาได้ หรือกล่าวอีกนัยหนึ่งคือ การเปลี่ยนแปลงของสารตั้งต้น (Conversion) ที่ภาวะสมดุลจะยังคงเหมือนเดิม
5. ตัวเร่งปฏิกิริยาแต่ละชนิดจะเร่งปฏิกิริยาที่แตกต่างกัน ทำให้เกิดผลิตภัณฑ์ที่แตกต่างกันด้วย ซึ่งจะก่อก่อให้เกิดผลกระทบต่อค่าการเลือก (Selectivity) ของปฏิกิริยา

2.3.4 กลไกของปฏิกิริยา

โดยทั่วไปแล้วกลไกของการเกิดปฏิกิริยาบนพื้นผิวจะมีขั้นตอนที่สำคัญอยู่ 3 ขั้นตอน คือ

1. โมเลกุลของสารตั้งต้นจะถูกดูดซับอยู่บนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ตำแหน่งกัมมันต์
2. โมเลกุลของสารตั้งต้นที่ถูกดูดซับนั้นจะทำปฏิกิริยากับโมเลกุลของสารตั้งต้นอีกโมเลกุลหนึ่งที่ถูกดูดซับและอยู่ข้างเคียง หรือจะทำปฏิกิริยากับโมเลกุลของสารตั้งต้นอีกโมเลกุลหนึ่งที่มาจากวัฏภาคก๊าซ
3. ผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นในขั้นตอนที่ 2 จะเกิดการคายซับและแพร่ออกสู่วัฏภาคของก๊าซ [7]

2.3.5 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา

การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาจะมีวิธีที่หลากหลายซึ่งขึ้นอยู่กับตัวเร่งปฏิกิริยาที่จะเตรียม เช่น ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นโลหะหรือออกไซด์จะเตรียมด้วยวิธีการเอ็บซุ่ม (impregnation), อบให้แห้ง (drying), เผา (calcination) และ การกระตุ้น (activation) แต่ถ้าเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์จะเตรียมด้วยวิธีการตกตะกอนของเจล, การตกผลึก (crystallisation), การล้าง (washing) , การแลกเปลี่ยนประจุ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

(ion exchange) และ การอบให้แห้ง (drying) ในหัวข้อนี้จะอธิบายวิธีที่นิยมใช้ในการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะ ก็คือเทคนิคการเอ็บซุ่ม (Impregnation)

Impregnation เป็นวิธีที่ประกอบด้วยของแข็งและของเหลวในระบบโดยมีการเชื่อมต่อระหว่างของแข็งกับของเหลวผ่านพื้นผิว ผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นจากวิธีนี้จะขึ้นอยู่กับ สมบัติของสารตั้งต้น ทั้งของแข็งและของเหลว, เงื่อนไขของปฏิกิริยา และปัจจัยหลักที่ส่งผลคือ สมบัติความเป็นกรดเบสของของเหลว, ตัวทำละลายและความเข้มข้นของสารละลาย โดยสามารถแบ่งแยกวิธีย่อยๆได้ถึง 8 วิธี ดังนี้

2.3.5.1 Impregnation by soaking, or with an excess of solution วิธีนี้จะอาศัยสารละลายที่มีปริมาณมาก ในการกำจัดของเหลวจะใช้วิธีการระเหยหรือการระบายออก ปริมาณในการทับถมของสารจะขึ้นอยู่กับอัตราส่วนระหว่างของแข็งและของเหลวโดยในกระบวนการปลูกนั้นจะใช้เวลานานหลายชั่วโมงหรือเป็นวันซึ่งจะส่งผลให้อาจจะเกิดการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างของพื้นผิวได้ แต่อย่างไรก็ตามถ้าหากในระบบของเหลวและของแข็งมีอันตรกิริยาที่ดีต่อกันก็จะถือว่าเป็นเทคนิคที่ดีที่สุดในการเตรียมเนื่องจากเป็นวิธีที่สามารถควบคุมการกระจายตัวของสารและมีการกระจายตัวบนพื้นผิวที่ดี

2.3.5.2 Dry or pore volume impregnation วิธีนี้เป็นวิธีที่เหมาะสมกับสารที่มีอันตรกิริยาของพื้นผิวที่อ่อนมากและเหมาะกับการปลูกสาร ที่มีพื้นผิวในการดูดซับในปริมาณมากโดยตัวฐานรองรับที่ใช้ต้องมีความเป็นรูพรุน

2.3.5.3 Incipient wetness impregnation เป็นวิธีที่คล้ายกับ Dry impregnation โดยสารละลายที่ใช้ต้องมีปริมาณที่มากพอที่จะทำให้ตัวฐานรองรับนั้นเปียก

2.3.5.4 Deposition by selective reaction with the surface of the support เป็นวิธีที่สารละลายกับตัวฐานรองรับจะสัมผัสกันในช่วงระยะเวลาสั้นๆ ยกตัวอย่างเช่น เทคนิคการจุ่ม (dipping technique) วิธีจะช่วยสร้างพันธะที่แข็งแรงบนพื้นผิวได้ซึ่งเป็นข้อดีที่จะทำให้สารเกาะติดอยู่บนตัวฐานรองรับได้อย่างดี

2.3.5.5 Impregnation by percolation เป็นวิธีที่คล้ายกับเทคนิคในข้อ 1 แต่ข้อดีของวิธีนี้คือจะเข้าสู่สมดุลได้เร็วกว่าเนื่องจากมีชั้นที่อยู่ของตัวเร่งปฏิกิริยา (carrier bed) เป็นตัวช่วย

2.3.5.6 Co-impregnation เทคนิคการตกตะกอนร่วมจะยากในการที่จะทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยามีรูปแบบที่แน่นอนเนื่องจากองค์ประกอบในการสังเคราะห์หลายๆตัวจะเข้าทำปฏิกิริยาพร้อมๆกันภายใน 1 ขั้นตอน ซึ่งทำให้แยกชนิดของสารได้ค่อนข้างยาก

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2.3.5.7 Successive impregnation เป็นวิธีที่มีการอบ หรือ การเผา ในขณะที่ทำการเอิบชุ่มไปด้วย

2.3.5.8 Precipitation-deposition เป็นเทคนิคที่เหมาะสมกับธาตุที่มีความแอกทีฟสูง เช่น นิกเกิล (Ni) พลุกกลบน ตัวพา เช่น ซิลิกอนไดออกไซด์ (SiO_2) ในสารแขวนลอย [9]

2.3.6 การเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา

ในกระบวนการผลิตหรือกระบวนการทางเคมี บ่อยครั้งที่พบว่าสารตัวเร่งปฏิกิริยาต้องถูกกำจัดทิ้งไปเนื่องจากไม่สามารถรักษาสภาพความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาให้คงที่ไว้ได้หรือไม่สามารถทำตัวเร่งปฏิกิริยานั้นกลับสู่สภาพเดิมได้ ด้วยเหตุนี้จึงมีความจำเป็นที่จะต้องเข้าใจว่าตัวเร่งปฏิกิริยาเกิดการสูญเสียสภาพความว่องไวได้อย่างไร เช่น ตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับปฏิกิริยาแครกกิงที่มักจะมีการสูญเสียความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยา ซึ่งการลดลงของความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยานี้มาจากความเป็นพิษ (Poisons) ของสารบางชนิดที่อาจจะปะปนอยู่ในสารตั้งต้นหรืออาจเกิดขึ้นหลังจากเกิดปฏิกิริยาเคมี

การเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นอย่างช้าๆ นี้ มักจะสืบเนื่องมาจากการดูดซับทางเคมีของสารตั้งต้น ผลิตภัณฑ์ หรือสารแปลกปลอมต่างๆ ส่วนการเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นอย่างรวดเร็ว มันจะเกิดเนื่องจากการฉาบของสารเหล่านี้ในเชิงกายภาพที่ไปเคลือบอยู่บนตำแหน่งกัมมันต์ นอกจากนี้แล้วการเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาอาจเกิดขึ้นเนื่องมาจากการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาเมื่ออยู่ในสภาวะแวดล้อมที่มีอุณหภูมิสูง

การเสื่อมสภาพหรือความเป็นพิษของตัวเร่งปฏิกิริยาจะแตกต่างกันออกไป ขึ้นอยู่กับการนำตัวเร่งปฏิกิริยานั้นไปใช้ ดังนี้

2.3.6.1 ความเป็นพิษเนื่องจากการฉาบ (Deposited poisons)

การฉาบด้วยคาร์บอนบนตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในอุตสาหกรรมปิโตรเลียมเป็นการเสื่อมสภาพที่จัดอยู่ในประเภทนี้ เนื่องจากคาร์บอนมันจะปกคลุมตำแหน่งกัมมันต์บนตัวเร่งปฏิกิริยา และมีจำนวนมากที่มักจะอุดตันที่ปากของทางเข้ารูพรุน การเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาประเภทนี้สามารถทำให้กลับคืนได้บางส่วน โดยการเผาในบรรยากาศเพื่อเปลี่ยนพวกคาร์บอนให้กลายเป็นคาร์บอนไดออกไซด์ และคาร์บอนมอนอกไซด์

2.3.6.2 ความเป็นพิษเนื่องจากการดูดซับทางเคมี (Chemisorbed poisons)

สารประกอบจำพวกกำมะถันหรือสารอื่นๆ บ่อยครั้งมักจะถูกดูดซับทางเคมีบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาจำพวกนิกเกิล ทองแดง และทองคำขาว ซึ่งถ้าความแข็งแรงของพันธะการดูดซับไม่แข็งแรงมาก ความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาอาจจะกลับสู่สภาพเดิมได้เมื่อสารพิษเหล่านั้นถูกกำจัดออก แต่ถ้าวาสถูกดูดซับไว้อย่างแข็งแรง ก็จะทำให้การเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยานั้นเกิดขึ้นอย่างถาวร เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2.3.6.3 ความเป็นพิษที่มีต่อค่าการเลือก (Selectivity poisons)

บนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาจะมีการเลือกที่จะเกิดเป็นสารหนึ่งมากกว่าอีกสารหนึ่ง ดังนั้นในสารตั้งต้นย่อมมีสารบางอย่างที่จะถูกดูดโดยพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาและเป็นผลทำให้เกิดการเร่งปฏิกิริยาอื่นที่ไม่เป็นที่ต้องการ ทำให้ค่าการเลือกของปฏิกิริยาลดต่ำลง

2.3.6.4 ความเป็นพิษที่มีต่อความเสถียร (Stability poisons)

คือการที่มีสารบางอย่างเข้าไปรบกวนระบบ เช่น การที่มีไอน้ำผสมอยู่ในก๊าซซัลเฟอร์ไดออกไซด์ ซึ่งถูกป้อนให้กับตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัม-อะลูมินา จะทำให้ความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันจะลดลง การเสื่อมสภาพในลักษณะนี้เกิดขึ้นเนื่องจากผลของน้ำที่มีต่อโครงสร้างของอะลูมินัมซึ่งเป็นฐานรองรับ นอกจากนี้อุณหภูมิยังมีผลต่อความเสถียรของตัวเร่งปฏิกิริยา เช่น อุณหภูมิที่สูงมากอาจส่งผลให้ตัวเร่งปฏิกิริยาหลอมเหลวหรืออาจทำให้โครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยาเกิดการเปลี่ยนแปลงได้ เป็นต้น

2.3.6.5 ความเป็นพิษที่มีต่อการแพร่ (Diffusion poisons)

ความเป็นพิษประเภทนี้ เช่น การฉาบของคาร์บอนบนตัวเร่งปฏิกิริยาแครกกิง การบล็อกของคาร์บอนที่ปากรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยาจะขัดขวางการแพร่ของสารตั้งต้นเข้าไปยังแหล่งกัมมันต์ ซึ่งการที่มีของแข็งปะปนกับสารตั้งต้นหรือการที่ของไหลสามารถทำปฏิกิริยากับตัวเร่งแล้วทำให้เกิดเศษของแข็งขึ้น ก็จะทำให้เกิดความเป็นพิษในลักษณะนี้เช่นกัน [7]

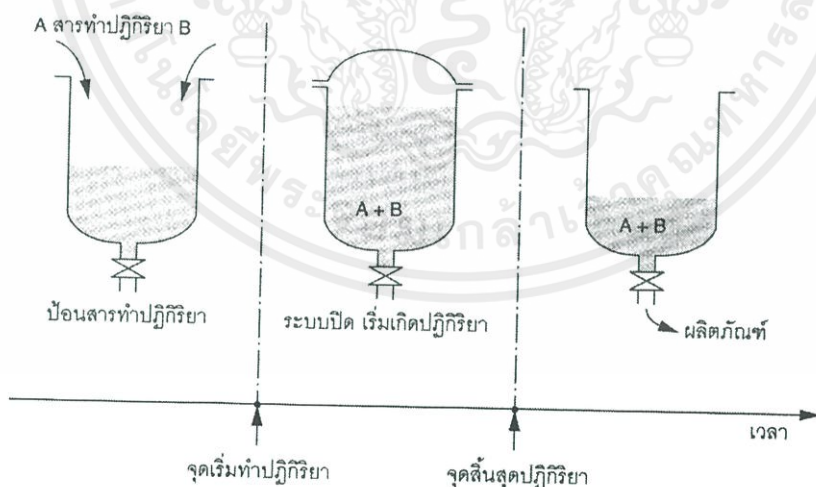
2.4 เครื่องปฏิกรณ์

เครื่องปฏิกรณ์ (Reactor) เป็นหน่วยปฏิบัติการที่สำคัญหน่วยหนึ่งในโรงงานอุตสาหกรรมเคมี/ปิโตรเคมี ซึ่งหน้าที่หลักคือการทำปฏิกิริยาเพื่อเปลี่ยนสารตั้งต้นให้เป็นผลิตภัณฑ์ที่ต้องการ การดำเนินงานเครื่องปฏิกรณ์ทั่วไปมักมีข้อจำกัดจากหลายสาเหตุ เช่น ข้อจำกัดทางอุณหพลศาสตร์ (Thermodynamics) ทำให้ไม่สามารถเปลี่ยนสารตั้งต้นไปเป็นผลิตภัณฑ์ได้อย่างสมบูรณ์ ปัญหาจากการเกิดผลิตภัณฑ์ข้างเคียงที่ไม่ต้องการ (undesired products) ปัญหาด้านการจัดการความร้อน ปัญหาการเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา เป็นต้น ทำให้ในกระบวนการผลิตจริงจำเป็นต้องมีขั้นตอนที่ซับซ้อนขึ้นและส่งผลให้มีประสิทธิภาพลดลง การพัฒนาเครื่องปฏิกรณ์แบบหลายหน้าที่มีบทบาทสำคัญอย่างยิ่งในการลดขนาดของกระบวนการผลิต ทั้งนี้เนื่องจากการรวมหน้าที่อื่นๆ เช่น การแยกสาร การถ่ายเทความร้อน หรือการเกิดปฏิกิริยาอีกปฏิกิริยาหนึ่ง เพื่อทำงานร่วมกับหน้าที่หลักคือการผลิตปฏิกิริยาไว้ในเครื่องปฏิกรณ์เดียวกัน สามารถเสริมสมรรถนะของเครื่องปฏิกรณ์ให้สูงขึ้นได้จากเอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

การควบคุมความเข้มข้นของสารตั้งต้นหรืออุณหภูมิในการเกิดปฏิกิริยาที่เหมาะสม การใช้ความร้อนจากปฏิกิริยาคายร้อนเพื่อเป็นแหล่งพลังงานให้กับปฏิกิริยาคูดความร้อนทำให้มีการใช้พลังงานอย่างมีประสิทธิภาพ เป็นต้น ซึ่งมักส่งผลให้จำนวนหน่วยปฏิบัติการที่ต้องการลดลง การรวมหน้าที่หรือการรวมหน่วยปฏิบัติการสามารถทำได้หลายระดับซึ่งส่งผลให้ได้เครื่องปฏิกรณ์ชนิดต่างๆ ที่เหมาะสมกับการใช้งานจริง [10] ซึ่งเครื่องปฏิกรณ์ที่นิยมใช้ในปัจจุบันนี้ มี 3 ชนิด ดังนี้

2.4.1. เครื่องปฏิกรณ์แบบกะ (Batch Reactor)

การทำงานคือ นำสารทำปฏิกิริยาทั้งหมด ป้อนเข้าไปในเครื่องปฏิกรณ์ตั้งไว้ก่อนแล้วจึงเริ่มปฏิกิริยา เมื่อเสร็จสิ้นปฏิกิริยาตามเวลาที่กำหนด จึงนำของผสม(สารทำปฏิกิริยาที่ยังเหลืออยู่และผลิตภัณฑ์) ออกจากเครื่องปฏิกรณ์ โดยทั่วไปจะใช้เครื่องปฏิกรณ์แบบถังกวน โดยมีใบกวนช่วยกวนสารทำปฏิกิริยาให้มีอุณหภูมิและความเข้มข้นเท่ากันตลอด การถ่ายเทความร้อนทำโดยการติดตั้งแจ็กเก็ต บริเวณรอบถังหรือใช้คอยล์ติดตั้งภายในถังใช้ในปฏิกิริยาแบบเอกพันธ์วัฏภาคของเหลวและปฏิกิริยาวิวิธวัฏภาคก๊าซ-ของเหลว วัฏภาคก๊าซ-ของเหลว-ของแข็งที่เป็นคตะลิสต์และวัฏภาคของเหลว-ของเหลว เครื่องปฏิกรณ์แบบกะจะเหมาะสมกับบริษัทต้องการปริมาณของสารในจำนวนน้อยในช่วงเวลาที่ต้องการแต่ถ้าต้องการในปริมาณที่มากขึ้นก็จะไม่เหมาะสมเนื่องจากหลังจากการใช้จะต้องมีการทำความสะอาดซึ่งเป็นการสิ้นเปลืองเวลาและใช้ค่าใช้จ่ายสูง

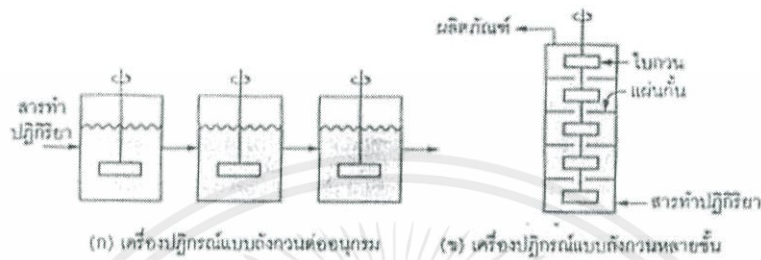


ภาพที่ 2.5 แสดงการทำงานของเครื่องปฏิกรณ์แบบกะ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2.4.2 เครื่องปฏิกรณ์แบบถังกวนต่อเนื่อง (Continuous stirred tank reactor)

เครื่องปฏิกรณ์แบบถังกวนต่อเนื่อง เรียกสั้นๆว่า CSTR สารทำปฏิกิริยาทั้งหมดจะถูกป้อนเข้าที่ทางของเครื่องปฏิกรณ์ อย่างต่อเนื่องโดยมีใบกวนช่วยกวนสารทำปฏิกิริยาให้มีอุณหภูมิและความเข้มข้นเท่ากันตลอด ใบกวนมีหน้าที่นอกจากทำให้สารทำปฏิกิริยามีเนื้อเดียวกันแล้ว ยังช่วยเพิ่มการถ่ายเทมวลและความร้อน



ภาพที่ 2.6 เครื่องปฏิกรณ์แบบถังกวนแบบต่างๆ

2.4.3 เครื่องปฏิกรณ์แบบท่อไหล (Plug Flow reactor)

ในเครื่องปฏิกรณ์แบบท่อไหล รูปที่มีโครงสร้างคล้ายเครื่องแลกเปลี่ยนความร้อน สารทำปฏิกิริยาไหลผ่านท่อที่มีพื้นที่หน้าตัดเท่ากันตลอด ในลักษณะลูกสูบที่ถูกดันออกไป ความเข้มข้นในแนวตั้งฉากกับการไหลเท่ากันตลอด ความเข้มข้นในแนวทิศทางการไหลไม่เท่ากัน เพราะมีปฏิกิริยาเกิดขึ้นอย่างต่อเนื่องทำให้ความเข้มข้นของสารทำปฏิกิริยาเปลี่ยนไป นอกจากนั้นในเครื่องปฏิกรณ์แบบนี้ไม่มีการผสมเกิดขึ้น ลักษณะการไหลของสารทำปฏิกิริยานี้ เรียกว่า การไหลแบบลูกสูบ (piston flow) หรือแบบท่อไหล (plugflow) เรียกย่อๆว่า PFR [11]

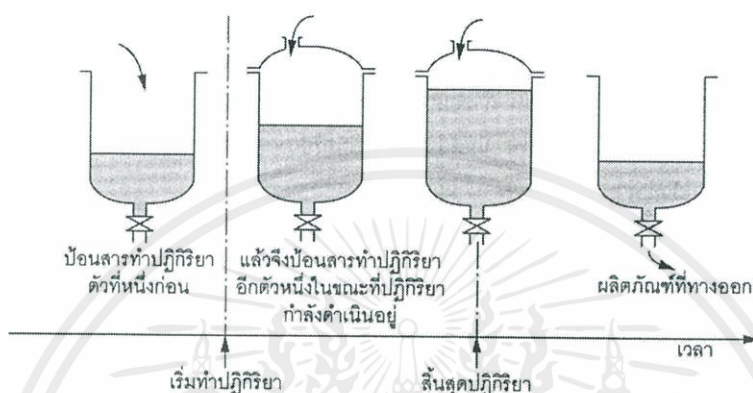


ภาพที่ 2.7 เครื่องปฏิกรณ์แบบท่อไหล

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2.4.4 เครื่องปฏิกรณ์แบบเฟดแบทช์ (fed-batch operation)

การทำงานแบบเฟดแบทช์ (fed-batch operation) หรือเซมิแบทช์ (semi-batch operation) จะมีลักษณะการทำงานก้ำกึ่งระหว่างแบบกะกับแบบไหลต่อเนื่อง โดยสารทำปฏิกิริยาตัวหนึ่งป้อนให้เข้าไปอยู่ในถังปฏิกรณ์ก่อน แล้วจึงป้อนสารทำปฏิกิริยาอีกตัวหนึ่ง เข้าไปในเครื่องปฏิกรณ์แบบต่อเนื่อง หรือป้อนเป็นระยะๆ [12]



ภาพที่ 2.8 การทำงานของเครื่องปฏิกรณ์แบบเซมิแบทช์

2.5 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

ในปี 2009 Andrea B. Merlo, Virginia Vetere, José F. Ruggera และ Mónica L. Casella ได้ทำการศึกษาผลที่เกิดจากปริมาณของดีบุก (tin) ที่มีต่อค่าความว่องไว (activity), การเลือกเกิด (selectivity) และ ความเสถียร (stability) ของตัวเร่งปฏิกิริยาไบเมทัลลิก (Bimetallic) โดยการทำให้ปฏิกิริยาระหว่าง Pt/SiO_2 และ SnBu_4 เพื่อใช้ในกระบวนการไฮโดรจีเนชัน (hydrogenation) เปลี่ยน furfural เป็น furfuryl alcohol โดยมีขั้นตอนการทดลองดังนี้

1. ขั้นตอนการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา

ในขั้นตอนการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาแบบโมนอเมทัลลิก (monometallic) จะใช้ SiO_2 เป็นตัวรองรับ โดยผ่านการปรับปรุง (treat) ด้วยสารละลายแอมโมเนียจากนั้นนำมาผสมกับสารละลาย $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$ โดยตัวเร่งที่ได้จะต้องมีความเข้มข้นของ Pt 1wt% หลังจากผ่านไป 24 ชั่วโมง ที่อุณหภูมิห้อง นำของแข็งที่ได้ไปผ่านการกรอง, ล้างและอบให้แห้งที่อุณหภูมิ 378 เคลวิน จากนั้นนำไปรีดิวซ์โดยผ่านการไหลของก๊าซไฮโดรเจน (H_2) ที่อุณหภูมิ 773 เคลวิน เป็นเวลา 2 ชั่วโมง จากนั้นนำตัวเร่งปฏิกิริยาแบบโมนอเมทัลลิกที่สังเคราะห์ที่ได้ไปทำปฏิกิริยากับสารละลาย SnBu_4 ในตัว

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ทำละลายแบบ paraffinic โดยถ้าใช้ n-heptane เป็นตัวทำละลาย เวลาก๊าซไฮโดรเจน (H_2) ไหลผ่าน ต้องทำที่อุณหภูมิ 363 เคลวิน เป็นเวลา 4 ชั่วโมง หรือถ้าใช้ n-decane เป็นตัวทำละลาย เวลาการไหลผ่านของก๊าซไฮโดรเจน (H_2) ต้องทำที่อุณหภูมิ 393 เคลวิน เป็นเวลา 4 ชั่วโมง หลังจากนั้นนำของแข็งที่ได้ไปล้างและนำไปทำปฏิกิริยากับ n-heptane อีกครั้งโดยผ่านก๊าซอาร์กอน ขั้นตอนสุดท้ายในการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาไบเมทัลลิก (bimetallic) คือนำไปปรับปรุงในไฮโดรเจนที่อุณหภูมิ 773 เคลวิน เป็นเวลา 2 ชั่วโมง สุดท้ายจะได้ตัวเร่งปฏิกิริยาไบเมทัลลิก (bimetallic) $PtSn_y$ โดย y คืออัตราส่วนอะตอมระหว่าง Sn ต่อ Pt

2. ขั้นตอนการวิเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา

ทดสอบตัวเร่งปฏิกิริยาแบบโมนิเมทัลลิก (monometallic) ด้วยเทคนิค Atomic adsorption, Temperature-programmed reduction (TPR) และ H_2 and CO chemisorption

ทดสอบตัวเร่งปฏิกิริยาแบบไบเมทัลลิก (bimetallic) ด้วยเทคนิค Atomic absorption spectrometry และศึกษาขนาดอนุภาคด้วยเทคนิค Transmission electron microscopy (TEM)

3. ขั้นตอนการทดสอบตัวเร่งปฏิกิริยา

ในกระบวนการไฮโดรจีเนชัน (hydrogenation) ของ furfural จะควบคุมไว้ภายในเครื่องปฏิกรณ์แบบตั้งกวาง (autoclave reactor) ที่ความดันก๊าซไฮโดรเจน 1 เมกกะปาสกาล (MPa) อุณหภูมิ 373 เคลวินโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 0.25 กรัม furfural 2 มิลลิลิตร ในตัวทำละลาย 2-propanol 50 มิลลิลิตร และทำการเปลี่ยนตัวทำละลายเป็น ethanol, n-heptane และ toluene โดยในการวิเคราะห์ปฏิกิริยาจะใช้เครื่องมือ gas chromatography และวิเคราะห์ผลิตภัณฑ์โดย GC/MS

โดยผลที่ได้จากการทดลองแสดงให้เห็นดังในตารางที่ 2.1

ตารางที่ 2.1 การวิเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/SiO_2 และ $PtSn/SiO_2$

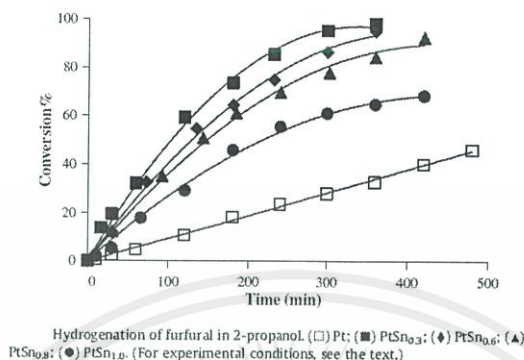
Characterization of Pt/SiO_2 and $PtSn/SiO_2$ catalysts.

| Entry | Catalyst | wt.% Pt | Sn/Pt ^a | H/Pt ^a | CO/Pt ^a | d_{TEM} (nm) | TPR (K) |
|-------|--------------|---------|--------------------|-------------------|--------------------|----------------|----------|
| 1 | Pt | 0.6 | 0 | 0.65 | 0.55 | 2.0 | 523, 723 |
| 2 | $PtSn_{0.3}$ | 0.6 | 0.3 | - | - | 1.8 | - |
| 3 | $PtSn_{0.6}$ | 0.6 | 0.6 | - | - | 1.8 | - |
| 4 | $PtSn_{0.8}$ | 0.6 | 0.8 | - | - | 1.9 | - |
| 5 | $PtSn_{1.0}$ | 0.6 | 1.0 | - | - | 1.8 | - |

^a Molar ratio.

ตารางที่ 2.1 แสดงให้เห็นว่าจากการวิเคราะห์ด้วย TEM พบว่า Sn ไม่มีผลกระทบต่อขนาดเฉลี่ยของอนุภาคที่ได้ สังเกตค่าได้จากตารางที่ 2.1 d_{TEM} (nm) มีขนาดไม่แตกต่างกันมากนักในแต่ละเงื่อนไข และจากการทดสอบด้วย TPR ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบโมนิเมทัลลิก (monometallic) หรือ Pt จะแสดงพีคเด่นออกมา 2 พีค คือที่อุณหภูมิ 523 เคลวิน และ 723 เคลวิน โดยที่พีคแรกเป็นการสร้างพันธะเอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่นอนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

แบบอ่อนๆระหว่าง platinum oxide กับตัวฐานรองรับและพีคที่ 2 เป็นพีคที่สำคัญบ่งบอกถึงการไฮโดรเจนที่อยู่มากในระบบซึ่งเกี่ยวข้องกับการที่ platinum oxide สร้างพันธะที่แข็งแรงกับตัวฐานรองรับ



ภาพที่ 2.9 กราฟระหว่าง ค่าการเปลี่ยนแปลงของสารตั้งต้น (%conversion) และ ระยะเวลาในการทำปฏิกิริยาในตัวทำละลาย 2-propanol ของตัวเร่งปฏิกิริยาในแต่ละเงื่อนไข

และจากภาพที่ 2.9 ผลของ ค่าการเปลี่ยนแปลงของสารตั้งต้น (%conversion) ในกระบวนการไฮโดรจีเนชัน ของ furfural ที่ใช้ตัวทำละลายเป็น 2-propanol พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็น PtSn ให้ ค่าการเปลี่ยนแปลงของสารตั้งต้น (%conversion) ที่สูงกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาแบบโมนอเมทัลลิก (monometallic) เนื่องจาก Sn เป็น lewis acid site (ทำหน้าที่รับคู่อิเล็กตรอน) จึงส่งเสริมให้ไฮโดรเจนไปจับกับหมู่คาร์บอนิลของ furfural ได้ดียิ่งขึ้นดังนั้นจึงทำให้ PtSn มี activity ที่สูงกว่าโมนอเมทัลลิก (monometallic)

ตารางที่ 2.2 อัตราการเกิดปฏิกิริยาเริ่มต้นและค่าการเลือกเกิดที่ 480 นาทีของ furfural ใน 2-propanol

Initial reaction rate and selectivity values at 480 min for the hydrogenation of furfural in 2-propanol.

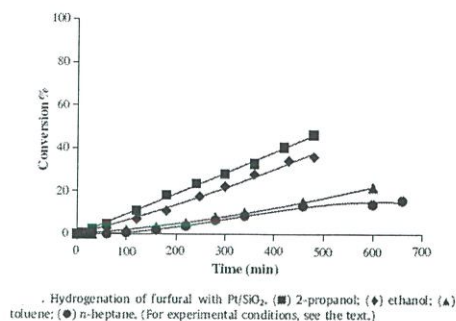
| Entry | Catalyst | r_1^a (mmol g _{cat} ⁻¹ s ⁻¹) | S _{FFA} % | S _{THFF} % | S _{THFA} % | S _{IPF} ^b |
|-------|---------------------|--|--------------------|---------------------|---------------------|-------------------------------|
| 1 | Pt | 0.38 | 98.70 | 0.00 | 0.00 | 1.30 |
| 2 | PtSn _{0.3} | 2.30 | 96.18 | 0.00 | 0.22 | 3.60 |
| 3 | PtSn _{0.6} | 1.82 | 96.89 | 0.05 | 0.06 | 3.00 |
| 4 | PtSn _{0.8} | 1.63 | 98.24 | 0.00 | 0.10 | 1.66 |
| 5 | PtSn _{1.0} | 1.15 | 98.20 | 0.25 | 0.00 | 1.55 |

^a Reaction rate estimated between 0% and 10% conversion.

^b IPF = 2-isopropoxymethylfuran.

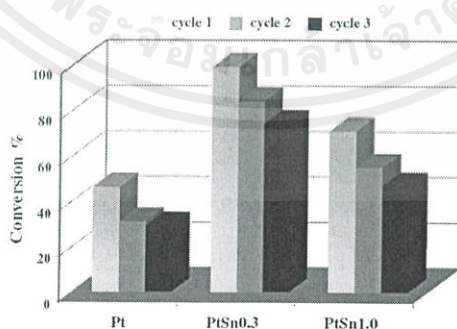
จากตารางที่ 2.2 การหาค่าการเลือกเกิด (%selectivity) ของกระบวนการไฮโดรจีเนชันของ furfural ในตัวทำละลาย 2-propanol หลังจากทำปฏิกิริยา 8 ชั่วโมง พบว่าทุกตัวเร่งปฏิกิริยาให้ ค่าการเลือกเกิด (%selectivity) สูงในการเปลี่ยนไปเป็น furfuryl alcohol แต่ที่น่าสนใจคือพบผลิตภัณฑ์ที่ได้จาก furfural อีกหนึ่งตัวคือ 2-isopropoxymethylfuran

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



ภาพที่ 2.10 กราฟระหว่างค่าการเปลี่ยนแปลงของสารตั้งต้น (%conversion) และ ระยะเวลาในการทำปฏิกิริยาในตัวทำละลายที่แตกต่างกัน ของตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/SiO₂

ภาพที่ 2.10 แสดงให้เห็นว่าในการเลือกใช้ตัวทำละลายจะมีผลต่อตัวเร่งปฏิกิริยาจึงทำการทดสอบความว่องไว (activity) หรือ ค่าการเปลี่ยนแปลงของสารตั้งต้น (%conversion) ของกระบวนการไฮโดรจีเนชันของ furfural โดยการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/SiO₂ กับตัวทำละลายทั้ง 4 ชนิด คือ 2-propanol, ethanol, toluene และ n-heptane พบว่าตัวทำละลายที่เป็น toluene และ n-heptane ทำให้ปฏิกิริยาเกิดช้าหรือใช้เวลานานกว่าจะเกิดและมีค่าการเปลี่ยนแปลงของสารตั้งต้น (%conversion) ประมาณ 12% หลังจาก 8 ชั่วโมง นอกจากการทดสอบความว่องไว (activity) และการเลือกเกิด (selectivity) แล้วสมบัติที่สำคัญของตัวเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธ์ (heterogeneous) คือสามารถนำกลับมาใช้ใหม่ได้ โดยทำการทดสอบค่าความเสถียรของตัวเร่งปฏิกิริยาโดยนำไปทดสอบในกระบวนการไฮโดรจีเนชัน ซึ่งใช้ 2-propanol เป็นตัวทำละลาย โดยทำการล้างและใช้ซ้ำทั้งหมด 3 ครั้ง เพื่อทดสอบดูค่าการเปลี่ยนแปลงของสารตั้งต้น (%conversion) ที่เวลาผ่านไป 8 ชั่วโมง ผลที่ได้แสดงดังภาพที่ 2.11



ภาพที่ 2.11 กราฟแสดงค่าการเปลี่ยนแปลงของสารตั้งต้น (%conversion) ทั้ง 3 ครั้งของการทำปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยา 3 เจือปน (Pt, PtSn_{0.3} และ PtSn_{1.0})

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

Pt ซึ่งเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาแบบโมนอเมทัลลิก (monometallic) ในการทดสอบครั้งแรกให้ค่าการเปลี่ยนแปลงของสารตั้งต้น (%conversion) เพียง 46% และในการใช้ซ้ำครั้งที่ 2 และครั้งที่ 3 ค่าการเปลี่ยนแปลงของสารตั้งต้น (%conversion) ประมาณ 30% แต่เมื่อพิจารณาที่ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบไบเมทัลลิก (bimetallic) ที่มีอัตราส่วน PtSn 0.3 พบว่ามี ค่าการเปลี่ยนแปลงของสารตั้งต้น (%conversion) สูงในการทดสอบทั้ง 3 ครั้ง โดยสูงถึง 96%

จากงานวิจัยครั้งนี้สรุปได้ว่าสามารถใช้ Pt เป็นฐานและปรับปรุงโดยใช้ SnBu₄ ได้เนื่องจากให้ค่าการเลือกเกิด (selectivity) ที่สูงในทุกเงื่อนไขของการเปลี่ยน furfural เป็น furfuryl alcohol ผ่านกระบวนการไฮโดรจีเนชันในเฟสของเหลว และตัวเร่งปฏิกิริยาแบบไบเมทัลลิก (bimetallic) หรือ PtSn ยังมีควมว่องไว (active) มากกว่าโมนอเมทัลลิก (monometallic) ถึงแม้จะใช้อัตราส่วนอะตอมระหว่าง Sn ต่อ Pt ที่น้อยก็ยิ่งให้อัตราการเกิดปฏิกิริยาสูง และที่สำคัญยังสามารถนำตัวเร่งปฏิกิริยาแบบไบเมทัลลิก (bimetallic) PtSn_{0.3} มาใช้ใหม่ได้โดยที่ยังให้ค่าการเปลี่ยนแปลงของสารตั้งต้น (%conversion) ที่สูงอยู่ [2]

นอกจากตัวเร่งปฏิกิริยาจากโลหะทรานซิชันจะช่วยในการผลิตสารที่มีมูลค่ามากทางการค้าอย่าง furfuryl alcohol โดยส่วนใหญ่ในการสังเคราะห์ furfuryl alcohol จะทำได้จากการเปลี่ยน furfural ผ่านกระบวนการไฮโดรจีเนชัน ดังที่กล่าวไปในงานวิจัยข้างต้น ยังมีการศึกษาเพิ่มเติมว่าโลหะทรานซิชันสามารถประพฤติตัวเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเพื่อผลิตพลังงานทางชีวภาพได้อีกด้วย ยกตัวอย่าง เช่น การผลิตน้ำมันชีวภาพ (Biodiesel) ผ่านกระบวนการดิวอกซิจีเนชัน ดังนั้นในปีที่ผ่านมา จึงมีการศึกษากระบวนการดิวอกซิจีเนชันอย่างแพร่หลายผ่านตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะทรานซิชัน โดยยกตัวอย่างงานวิจัยดังต่อไปนี้

ในปี 2014 มีการศึกษากระบวนการดิวอกซิจีเนชัน (deoxygenation) ของไตรกลีเซอไรด์ (triglyceride) โดยศึกษาตัวฐานรองรับที่แตกต่างกันของตัวเร่งปฏิกิริยา ศึกษาโดย David Kubička, Jan Horáček, Michal Setnička, Roman Bulánek, Arnošt Zukal, Iva Kubičková ในหัวข้องานวิจัย Effect of support-active phase interactions on the catalyst activity and selectivity in deoxygenation of triglycerides โดยมีความต้องการศึกษาผลของตัวฐานรองรับที่แตกต่างกันต่อประสิทธิภาพที่มีต่อกระบวนการดิวอกซิจีเนชัน (deoxygenation) โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเป็น NiMo ซึ่งฐานรองรับที่นำมาเปรียบเทียบกับกันคือ Al₂O₃, SiO₂ และ TiO₂ ในการทดสอบประสิทธิภาพจะใช้ตัวสารตั้งต้นเป็น น้ำมันเรพส์ โดยวิธีทำคร่าวๆดังนี้

1. การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา

ตัวเร่งปฏิกิริยาเป็น NiMo โดยมี Ni 3.3wt% และ Mo 1.5wt% เตรียมบนตัวฐานรองรับที่แตกต่างกัน Al₂O₃, SiO₂ และ TiO₂ ด้วยวิธี wetness impregnation โดยสารตั้งต้นที่ใช้ในการสังเคราะห์ คือ Ni(NO₃)₂·6H₂O และ (NH₄)₆Mo₇O₂₄·4H₂O อันดับแรกจะแช่ในสารเอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่นอนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดลอกเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

$(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ก่อน ให้ได้ 15wt%Mo และนำไปอบที่อุณหภูมิ 95-100 องศาเซลเซียส จากนั้นนำไปเผาที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส ขั้นตอนต่อมาจึงนำไปแช่ในสาร $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ เพื่อให้ได้ 3.3wt%Ni และนำไปอบและเผาอีกครั้ง โดยทำขั้นตอนเหมือนกันในทั้ง 3 ชนิดตัวฐานรองรับ

2. การวิเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา

ศึกษาสมบัติทางกายภาพ เช่น พื้นที่ผิว, การกระจายตัวของรูพรุน ด้วยเทคนิค Nitrogen physisorption, ศึกษาด้วยเทคนิค DR UV-vis and FTIR spectroscopy, ศึกษาความสามารถในการรีดักชันด้วยเทคนิค H_2TPR และศึกษาสมบัติความเป็นกรด-เบสของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิค NH_3TPD และ elemental composition (C, S)

3 การทดสอบประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา

ทดสอบภายในถังปฏิกรณ์แบบเบดคงที่ (fixed bed reactor) โดยใช้สารตั้งต้นเป็นน้ำมันเรพสิด ที่ความดันไฮโดรเจน 3.5 MPa อุณหภูมิ 260 ถึง 300 องศาเซลเซียส ค่า LSHV $2\text{-}8\text{h}^{-1}$ เมื่อผ่านกระบวนการเร่งปฏิกิริยานำไปทดสอบด้วยเทคนิค GC เพื่อศึกษาผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้น มีสมการในการคำนวณดังภาพที่ 2.12

$$\text{Conversion} = \frac{C_{\text{TG}_0} - C_{\text{TG}}}{C_{\text{TG}_0}} \times 100$$

$$\text{Degree of deoxygenation} = \frac{C_{\text{OX}_0} - C_{\text{OX}}}{C_{\text{OX}_0}} \times 100$$

ภาพที่ 2.12 แสดงสมการคำนวณค่าการเปลี่ยนของสารตั้งต้น (conversion) และการเกิดกระบวนการไดออกซิจีนชั้น (Degree of deoxygenation)

โดย C_{TG_0} และ C_{OX_0} เป็นความเข้มข้นของไตรกลีเซอไรด์ (triglyceride) และออกซิเจนของสารตั้งต้น, C_{TG} และ C_{OX} เป็นความเข้มข้นของไตรกลีเซอไรด์ (triglyceride) และออกซิเจนของผลิตภัณฑ์

4. ผลที่ได้จากการทำการทดลอง

4.1 ผลจากการวิเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา

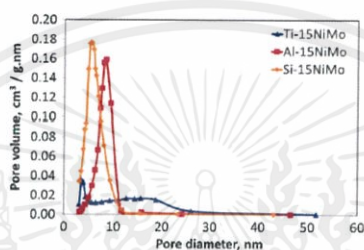
ตารางที่ 2.3 สมบัติทางกายภาพและทางเคมีของตัวเร่งปฏิกิริยา

| | BET (m^2/g) | S (wt.%) | C (wt.%) |
|-------------------------------------|-------------------------------|----------|----------|
| NiMo/SiO ₂ | 343 (524) ^a | 15.6 | 5.6 |
| NiMo/Al ₂ O ₃ | 177 (198) ^a | 9.8 | 5.9 |
| NiMo/TiO ₂ | 117 (203) ^a | 7.1 | 5.5 |

^a The number in parentheses gives the BET surface area of the support.

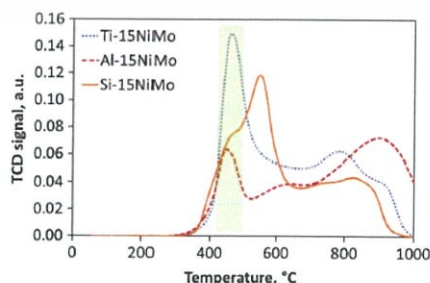
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดลอกเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

จากตารางที่ 2.3 พบว่าปริมาณซัลเฟอร์ของตัวเร่งปฏิกิริยาที่วัดหลังจากการทำรีแอกชันมีการเพิ่มขึ้นอย่างเป็นเส้นตรงโดยเพิ่มขึ้นจาก 7.1wt% สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยา NiMo/TiO₂ ถึง 15.6wt% สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยา NiMo/SiO₂ และ การกระจายตัวของตัวเร่งปฏิกิริยา NiMo เพิ่มขึ้นตามลำดับ ดังนี้ TiO₂ < Al₂O₃ < SiO₂ โดยเกี่ยวข้องกับค่าพื้นที่ผิวที่เพิ่มขึ้นตามลำดับเช่นเดียวกัน ในขณะที่เดียวกันค่าปริมาณคาร์บอนที่เกาะอยู่บนตัวเร่งปฏิกิริยาทั้ง 3 นั้นมีค่าที่ใกล้เคียงกัน ซึ่งอาจจะอธิบายได้ว่าตัวเร่งปฏิกิริยาทั้ง 3 จะมีการเชื่อมสภาพในอัตราที่เหมือนกันและจาก ภาพที่ 2.13 แสดงให้เห็นว่าตัวฐานรองรับ TiO₂ มีการกระจายตัวของขนาดรูพรุนที่ค่อนข้างกว้างแตกต่างกับตัวฐานรองรับที่แคบของ SiO₂ และ Al₂O₃ ที่อยู่ที่ขนาด 6 และ 9 นาโนเมตรตามลำดับ



ภาพที่ 2.13 กราฟการกระจายตัวของรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยา

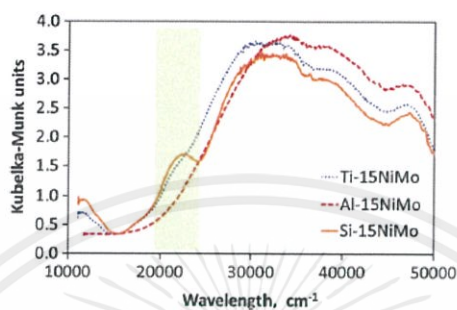
ภาพที่ 2.14 แสดงกราฟ H₂TPR ตัวฐานรองรับที่เป็น TiO₂ จะมีพีคขึ้นที่ตำแหน่ง 460 องศาเซลเซียส อาจจะมาจากขนาดของเฟสที่มีความว่องไว (active) นั้นมีขนาดใหญ่และมีอันตรกิริยากับตัวฐานรองรับที่อ่อนจึงทำให้ใช้อุณหภูมิต่ำในการรีดิวซ์ , ตัวฐานรองรับ SiO₂ พีคขึ้นที่ตำแหน่ง 550 องศาเซลเซียส ซึ่งอาจจะเกิดจากมีขนาดของเฟสที่มีความว่องไว (active) ขนาดเล็กและมีการเชื่อมต่อกันระหว่างเฟสกับตัวฐานรองรับที่ค่อนข้างแข็งแรงจึงใช้อุณหภูมิสูงขึ้นในการรีดิวซ์ และตัวฐานรองรับที่เป็น Al₂O₃ จะเห็นว่ามีพีคขึ้นในหลายช่วงทั้งช่วงอุณหภูมิต่ำและสูง ซึ่งเกิดจากอันตรกิริยาที่แข็งแรงระหว่างสารมัธยันตร์ (intermediate) ของเฟสที่มีความว่องไว (active) กับตัวฐานรองรับ



ภาพที่ 2.14 กราฟ H₂-TPR แสดงการเกิดรีดักชันของตัวเร่งปฏิกิริยา

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ภาพที่ 2.15 กราฟที่ได้จาก UV-vis แสดงแบนด์ในช่วง 22500 cm^{-1} ซึ่งเป็นช่วงที่บอกโคออดิเนชันของนิกเกิลแบบออกตะฮีดรอล Ni(OH) โดยที่ตัวเร่งปฏิกิริยาบน SiO₂ จะเห็นได้ชัดเจนที่สุดและไม่พบแบนด์นี้ในตัวฐานรองรับที่เป็น Al₂O₃ ส่วนในกรณีของตัวฐานรองรับ TiO₂ จะเห็นเป็นไหล่เล็กๆ การแสดงของแบนด์นี้จะเกี่ยวข้องกับการเลื่อนของกราฟ H₂-TPR ไปที่อุณหภูมิสูงของการรีดักชัน



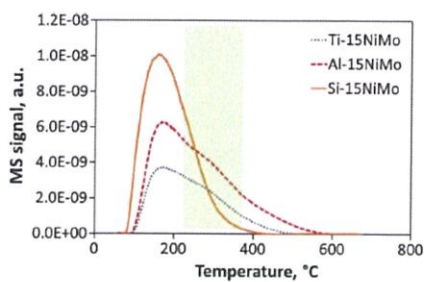
ภาพที่ 2.15 กราฟ UV-vis ของตัวเร่งปฏิกิริยาในฟอร์มของออกไซด์

ตารางที่ 2.4 แสดงข้อมูลของ H₂-TPR และ NH₃-TPD

| | H ₂ -TPR | | NH ₃ -TPD | |
|-------------------------------------|------------------------------------|-----------------------|----------------------------------|-----------------------|
| | H ₂ consumption mmol | T _{max} (°C) | Desorbed NH ₃ mmol | T _{max} (°C) |
| NiMo/SiO ₂ | 3.0 | 549 | 108.1 | 160 |
| NiMo/Al ₂ O ₃ | 3.1 | 896 | 98.3 | 167 |
| NiMo/TiO ₂ | 3.7 | 461 | 54.1 | 195 |

จากการทดสอบด้วยเทคนิค NH₃-TPD พบว่าตัวฐานรองรับ SiO₂ มีจำนวนของตำแหน่งความเป็นกรด (acid sites) มากที่สุดซึ่งสามารถอธิบายได้ด้วยการที่มีค่าพื้นที่ผิวสูงที่สุดและมีการกระจายตัวของเฟส active ที่ดีที่สุด เป็นผลให้มีจำนวนของ Lewis acid site ที่สูงและพีคการคาย NH₃ อยู่ที่ช่วงอุณหภูมิ 160 องศาเซลเซียสของฐานรองรับ SiO₂ แต่สำหรับตัวฐานรองรับ TiO₂ และ Al₂O₃ พบพีคที่ 2 เกิดขึ้นที่ตำแหน่ง 300 องศาเซลเซียส ซึ่งอธิบายได้ว่าฐานรองรับ 2 ตัวนี้มีตำแหน่งความเป็นกรด (acid sites) ที่ต่างชนิดและมีความแข็งแรงที่มากกว่าของตัวฐานรองรับ SiO₂ เมื่อวิเคราะห์ผลแล้วพบว่าตัวฐานรองรับที่เป็น Al₂O₃ มีขนาดตำแหน่ง (sites) ที่ใหญ่ซึ่งใช้อธิบายผลที่เกิดจาก H₂-TPR ได้ว่า ทำไม่ถึงมีอันตรกิริยาที่แข็งแรงระหว่างตัวฐานรองรับและเฟสที่มีความว่องไว (active)

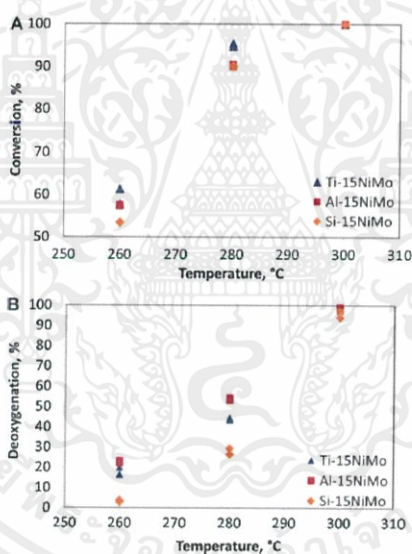
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



ภาพที่ 2.16 กราฟ TPD ของ NH_3 ของตัวเร่งปฏิกิริยาในฟอร์มของออกไซด์

จากการวิเคราะห์ลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยาพบว่าตัวฐานรองรับที่เป็น SiO_2 มีลักษณะที่แตกต่างกับตัวฐานรองรับอีก 2 ชนิด (TiO_2 และ Al_2O_3) ถึงแม้จะมีลักษณะการเตรียมที่เหมือนกัน

4.2. การทดสอบประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา

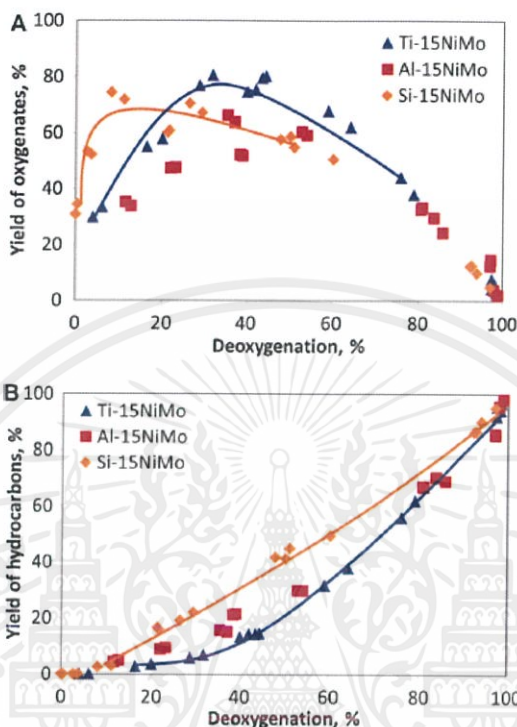


ภาพที่ 2.17 กราฟแสดงค่าการเปลี่ยนแปลงของสารตั้งต้น (%conversion) (A) และการเกิดดีออกซิจีเนชัน (%deoxygenation) (B) ของปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 260 องศาเซลเซียส-300 องศาเซลเซียส ที่ 4h-1,3.5MPa และ $50\text{mol}_{\text{H}_2}/\text{mol}_{\text{feed}}$

จากภาพที่ 2.17 เป็นการแสดงค่าการเปลี่ยนแปลงของสารตั้งต้น (%conversion) และการเกิดดีออกซิจีเนชัน (%deoxygenation) ของปฏิกิริยาพบว่าที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส ไตรกลีเซอไรด์ (triglyceride) จะสามารถเปลี่ยนเป็นผลิตภัณฑ์ได้อย่างสมบูรณ์ เมื่อลดอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยามาอยู่ที่ 260 องศาเซลเซียส ค่าการเปลี่ยนแปลงของสารตั้งต้น (%conversion) จะอยู่ในช่วง 52-62%

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดลอกเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ของทั้ง 3 ตัวเร่งปฏิกิริยา การเกิดไดออกซิเจนชั้น (%deoxygenation) ที่ได้นั้น มีค่าต่ำกว่าค่าการเปลี่ยนแปลงของสารตั้งต้น (%conversion) จากการวิเคราะห์ข้อมูลพบว่า มีค่าของปริมาณออกซิเจนอยู่ จึงคิดว่าสารที่มีส่วนประกอบของออกซิเจนนั้นเป็นสารมัธยันต์ (intermediate) ของปฏิกิริยา



ภาพที่ 2.18 กราฟแสดงผลผลิต (yield) ของผลิตภัณฑ์หลักที่มีออกซิเจน(A) และ ไฮโดรคาร์บอน (B) ของปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 260 องศาเซลเซียส-300 องศาเซลเซียส ที่ 4h-1,3.5MPa และ $50\text{mol}_{\text{H}_2}/\text{mol}_{\text{feed}}$

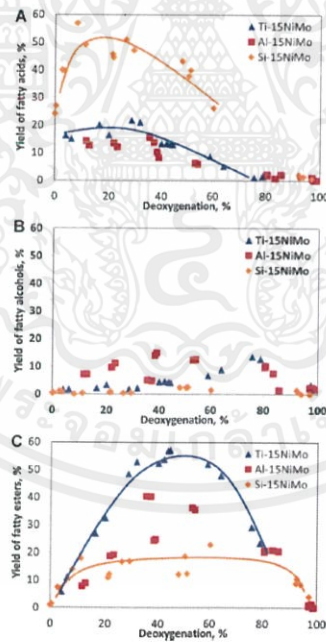
จากภาพที่ 2.18 ที่ การเกิดไดออกซิเจนชั้น (%deoxygenation) เดียวกัน ตัวฐานรองรับที่เป็น SiO_2 จะมีผลผลิต (yield) ของไฮโดรคาร์บอนที่สูงที่สุดและตัวฐานรองรับที่เป็น TiO_2 จะให้ผลผลิต (yield) ของไฮโดรคาร์บอนที่ต่ำที่สุด ตัวฐานรองรับที่แตกต่างกันนั้นจะเกี่ยวข้องกับอัตราการเกิดปฏิกิริยาต่างๆที่แตกต่างกันด้วย เช่น การเกิดไฮโดรไดออกซิเจนชั้น (hydrodeoxygenation : HDO) และดีคาร์บอกซิเลชัน (decarboxylation : HDC) ผลิตภัณฑ์ที่มีส่วนประกอบของออกซิเจน จะเป็นพวก fatty acids, fatty alcohols และ fatty esters

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



ภาพที่ 2.19 สมการการเกิดปฏิกิริยาของ (A) ไตรกลีเซอไรด์(TG) คือออกซิเจนชั้น ไปเป็น ผลิตภัณฑ์ ออกซิเจน(Ox) และไฮโดรคาร์บอน(HC), (B) fatty acid (FAC) ผ่านกระบวนการดี ออกซิเจนชั้น ได้ผลิตภัณฑ์เป็น C17 จาก decarboxylation หรือ fatty alcohol (FAlc) และผลิตภัณฑ์ C18 จาก hydrodeoxygenation และการดีออกซิเจนชั้นของ Fatty esters(Fe_{st})

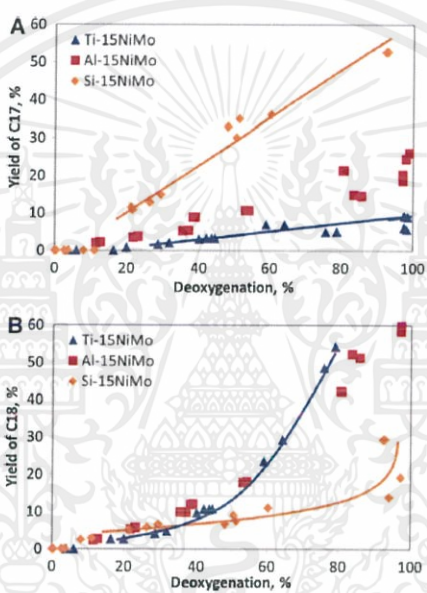
ภาพที่ 2.19 เป็นกลไกการเปลี่ยนแปลงจากสารตั้งต้นเป็นผลิตภัณฑ์โดย fatty acid นั้นเกิดจาก กระบวนการไฮโดรจิโนไลซิส (hydrogenolysis) ของไตรกลีเซอไรด์ (triglyceride), fatty alcohols เป็นผลิตภัณฑ์ที่เกิดจากการรีดักชันของกลุ่มคาร์บอกซิลิกใน fatty acid และ fatty esters เป็น ผลิตภัณฑ์ที่ได้จากกลุ่มคาร์บอกซิลิกทำปฏิกิริยากับแอลกอฮอล์



ภาพที่ 2.20 กราฟแสดงผลผลิต (yield) ของ fatty acid (A), fatty alcohols (B) และ fatty esters (C) ของปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 260 องศาเซลเซียส 300 องศาเซลเซียส ที่ $2-8h^{-1}$, 3.5MPa และ $50mol_{H_2}/mol_{feed}$

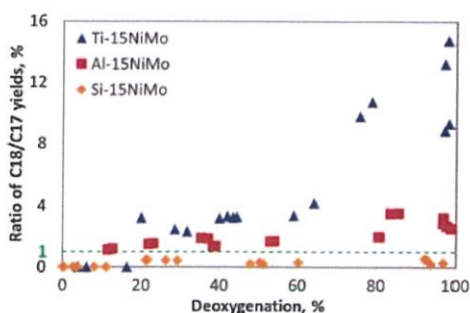
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สิ่งที่เกิดจากปฏิกิริยาจะได้ fatty acid เป็นผลิตภัณฑ์เริ่มต้นก่อนแล้วค่อยตามด้วย fatty alcohols และ fatty esters จากภาพที่ 2.20 แสดงให้เห็นว่าตัวฐานรองรับ SiO_2 ให้ผลผลิต (yield) ของ fatty acid ที่สูง ที่ 20% deoxygenation ได้ผลผลิต (yield) สูงถึง 50% ซึ่งในขณะที่เดียวกันก็ได้ผลผลิต (yield) ของ fatty ester ที่ต่ำโดยที่ 25% deoxygenation ผลผลิต (yield) ของ fatty ester ของตัวฐานรองรับ SiO_2 ได้เพียง 20% เมื่อเปรียบเทียบกับ TiO_2 ได้ถึง 50% และพบว่า SiO_2 ไม่เกิดการพอร์มของ fatty alcohol และพบว่าตัวฐานรองรับที่เป็น TiO_2 และ Al_2O_3 มีลักษณะการเกิดผลิตภัณฑ์ที่คล้ายคลึงกันแตกต่างแค่ Al_2O_3 นั้นมี fatty ester ที่ต่ำกว่าและมี fatty alcohol ที่สูงกว่าเล็กน้อยซึ่งอาจจะหมายถึงว่าตัวฐานรองรับ Al_2O_3 มีประสิทธิภาพในการเกิดไฮโดรจีเนชัน (hydrogenation) ได้ดีกว่า



ภาพที่ 2.21 กราฟแสดงผลผลิต (yield) n-heptadecane (A) และ n-octadecane (B) ของปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 260 องศาเซลเซียส-300 องศาเซลเซียส ที่ $2-8\text{h}^{-1}$, 3.5MPa และ $50\text{mol}_{\text{H}_2}/\text{mol}_{\text{feed}}$

ตัวฐานรองรับ SiO_2 ได้ผลิตภัณฑ์หลักเป็น n-heptadecane ส่วนตัวฐานรองรับ Al_2O_3 และ TiO_2 ผลิตภัณฑ์หลักที่ได้เป็น n-octadecane ซึ่งหมายความว่า ตัวเร่งปฏิกิริยาบน SiO_2 จะเกิดกระบวนการดีคาร์บอกซิเลชัน (decarboxylation) ได้ดีแต่ในทางตรงกันข้ามตัวเร่งปฏิกิริยาบน Al_2O_3 และ TiO_2 ไฮโดรดีออกซิจีเนชัน (hydrodeoxygenation) จะเกิดได้ดี



ภาพที่ 2.22 อัตราส่วนระหว่าง n-octadecane ต่อ n-heptadecane (C18/C17) ของปฏิกิริยา ที่อุณหภูมิ 260 องศาเซลเซียส-300 องศาเซลเซียส ที่ $2\text{-}8\text{h}^{-1}$, 3.5MPa และ $50\text{mol}_{\text{H}_2}/\text{mol}_{\text{feed}}$

ภาพที่ 2.22 เป็นอัตราส่วนของผลิตภัณฑ์ C18/C17 พบว่าตัวฐานรองรับที่เป็น SiO_2 จะให้ค่าอัตราส่วนนั้นน้อยกว่า 1 เมื่อเกิดกระบวนการดีออกซิเจนชัน (deoxygenation) อย่างสมบูรณ์, ตัวฐานรองรับ TiO_2 มีค่าสูงกว่า 10 และตัวฐานรองรับ Al_2O_3 จะมีค่าอยู่ที่ประมาณ 4 เส้นทางการเกิดปฏิกิริยานั้นจะขึ้นอยู่กับองค์ประกอบของตัวเร่งปฏิกิริยา ยกตัวอย่างเช่น ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีฐานรองรับเป็น Al_2O_3 และมีนิกเกิลซัลไฟด์เป็นองค์ประกอบจะเกิดดีคาร์บอกซิเลชัน (decarboxylation) ได้ดีแต่ว่าโมลิบดีนัมซัลไฟด์นั้นมีความชอบที่จะเกิดไฮโดรดีออกซิเจนชัน (hydrodeoxygenation) มากกว่า ตัวเร่งปฏิกิริยาบนตัวฐานรองรับที่เป็น SiO_2 จะได้ผลิตภัณฑ์จากดีออกซิเจนชัน (deoxygenation) เป็นส่วนมาก ซึ่งอาจจะเกิดจากสมบัติของตัวฐานรองรับ เช่น การกระจายตัวที่ดีทำให้ตัวฐานรองรับกับเฟสที่ว่องไว (active) มีอันตรกิริยาที่แข็งแรงต่อกันมากยิ่งขึ้น ซึ่งสามารถสังเกตได้จากผลที่วิเคราะห์จากการเลื่อนของพีค TPR ที่อุณหภูมิสูงและการเกิดพีคของ UV-Vis ที่ช่วง 22500 cm^{-1} ความแตกต่างของประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยานั้นไม่ได้มาจากตัวฐานรองรับและเฟสซัลไฟด์เพียงอย่างเดียวแต่มาจากความแตกต่างระหว่างเฟสออกไซด์และตัวฐานรองรับด้วย ซึ่งดูได้จากผล TPR ตัวเร่งปฏิกิริยาทั้ง 3 สร้างชนิดของโลหะออกไซด์ที่แตกต่างกัน

จากงานวิจัยที่ได้ทดสอบความสามารถของตัวเร่งปฏิกิริยา NiMo บนตัวฐานรองรับที่แตกต่างกัน ทั้ง 3 ชนิด และนำไปทดสอบด้วยกระบวนการดีออกซิเจนชัน (deoxygenation) ของน้ำมันเรฟสิด โดยตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งหมด เตรียมด้วยวิธีเดียวกันและใช้การกระตุ้นที่เหมือนกันความเข้มข้นเดียวกัน (3.3wt% Ni และ 15.0wt% Mo) สมบัติทางกายภาพที่ได้นั้นออกมาแตกต่างกันทั้ง พื้นที่ผิว, การกระจายตัวของรูพรุน, ความเป็นกรด, การกระจายตัวของเฟสว่องไว (active), ขนาดของเฟสว่องไว (active), ความสามารถในการรีดิวซ์และลักษณะของ Ni(OH) ที่เป็นโคออดิเนชัน ของ NiO จากสมบัติที่ต่างกันส่งผลให้ค่าการเลือกเกิด (selectivity) ในการเกิดรีแอคชันแตกต่างกันด้วย โดยตัวฐานรองรับ SiO_2 จะเกิด กระบวนการดีคาร์บอกซิเลชัน (decarboxylation) เป็นส่วนมากและเกิดไฮโดรจีเนชัน (hydrogenation) เป็นส่วนน้อย จึงทำให้ได้ผลิตภัณฑ์หลักเป็น n-heptadecane และเกิดผลิตภัณฑ์ที่มีออกซิเจนอยู่น้อย เมื่อเปรียบเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาของตัวฐานรองรับอีก 2 ชนิด เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ในทางตรงกันข้ามตัวฐานรองรับ TiO_2 นั้นมีค่าการเลือกเกิด (selectivity) ของไฮโดรดีออกซิจีเนชัน (hydrodeoxygenation) ที่มากขึ้นซึ่งอาจจะเกิดจากขนาดของเฟสว่องไว (active) ที่ใหญ่มีลักษณะเป็นกลุ่มก้อนและการกระจายตัวของรูพรุนที่ค่อนข้างกว้าง [13]

ต่อมาในปี 2015 ห้องปฏิบัติการวัสดุนาโนเพื่อพลังงานและการเร่งปฏิกิริยา ศูนย์นาโนเทคโนโลยีแห่งชาติ สำนักงานพัฒนาวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีแห่งชาติ (สวทช.) ได้ทำงานวิจัยเรื่อง Deoxygenation of Chicken Fats to Green Diesel over $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$: Effect of Water and Free Fatty Acid Content โดยเป็นการศึกษาผลของปริมาณน้ำและกรดไขมันอิสระในกากไขมันของเสีย ในกระบวนการดีออกซิจีเนชัน (deoxygenation) เพื่อผลิตเป็นน้ำมันดีเซลชีวภาพ โดยปฏิกิริยาที่ศึกษาจะอยู่ภายใต้เงื่อนไขตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็น $\text{Ni}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, ค่า LSHV $0.5\text{-}2\text{ h}^{-1}$, ปริมาณน้ำ $0\text{-}4\text{ wt}\%$, และปริมาณกรดไขมันอิสระ $6\text{-}12\text{ wt}\%$. นอกจากนี้จะทำการทดลองกับกากไขมันของเสียแล้วยังศึกษากระบวนการดีออกซิจีเนชันของกรดโอเลอิกเนื่องจากว่าเป็นกรดไขมันที่เป็นองค์ประกอบภายในของ กากไขมัน โดยมีการทดลองโดยละเอียด ดังนี้

1. การสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา

ตัวเร่งปฏิกิริยา Ni สังเคราะห์ด้วยวิธี impregnation ในสารละลาย $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ และใช้ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ เป็นตัวฐานรองรับโดยทำการบดให้ละเอียดแล้วนำไปคัดแยกขนาดให้อยู่ในช่วง $0.5\text{-}1$ นาโนเมตร โดยกำหนดให้ %Ni ที่ใส่ลงบนตัวฐานรองรับคือ $10\text{wt}\%$ เมื่อผ่านกระบวนการ impregnation จากนั้นนำไปอบที่ 120 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 12 ชั่วโมง และเผาที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 5 ชั่วโมง

2. การวิเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา

เทคนิค XRD ศึกษาความเป็นผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยา โดยใช้เครื่อง X-ray diffractometer (D8 ADVANCE, Bruker, Ltd., Germany) โดยใช้รังสี $\text{Cu K}\alpha$ โดยมีเงื่อนไขดังนี้ 40 kV , 40 mA , steps 0.02° S^{-1} , step time 0.5 s ในช่วง $10^\circ < 2\theta < 80^\circ$ และศึกษาพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิค N_2 adsorption-desorption (Nova 2000e, Quantachrome Instruments, Germany) โดยตัวอย่างทำการ pretreat ที่อุณหภูมิ 120 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 3 ชั่วโมง จากนั้นทำการศึกษาสมบัติทางเคมีของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิค H_2 temperature-programmed reduction ($\text{H}_2\text{-TPR}$) โดยเริ่มแรกตัวอย่างผ่านการ pretreat ที่อุณหภูมิ 120 องศาเซลเซียส 1 ชั่วโมง ภายใต้แก๊ส He ที่ flow rate $30\text{ cm}^3\text{ min}^{-1}$ จากนั้นตัวอย่างผ่านการ reduction ภายใต้แก๊ส $5\% \text{ H}_2/\text{Ar}$ ที่ flow rate of $30\text{ cm}^3\text{ min}^{-1}$ และ heating rate คือ $10^\circ\text{ C min}^{-1}$ จาก 100 ถึง 1000° C

3. ส่วนประกอบของกากไขมัน

กากไขมันของเสียที่ได้นำไปแยกกากของแข็งและน้ำออกจากนั้นนำไปอบที่อุณหภูมิ 120 องศาเซลเซียส จากนั้นตรวจสอบหาปริมาณของน้ำด้วยเทคนิค Karl Fisher titrator (model 870 KF Titrino plus, Metrohm Co., Ltd.) โดยทั่วไปแล้วกากไขมันจะประกอบด้วย triglycerides เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

(TGs, 80-85 wt %), กรดไขมันอิสระ (FFAs, 5-20 wt %), น้ำ (0-5 wt %) และสารเจือปนอื่นๆ (1-2 wt %). เพื่อควบคุมสมบัติของไขมันจึงทำการผสมกากไขมันหลายๆครั้งและหาค่าเฉลี่ยของส่วนประกอบต่างๆได้ ดังนี้

ไตรกลีเซอไรด์ (triglycerides) 92 wt%, กรดไขมันอิสระ 6.6 wt % และสารเจือปนอื่นๆ 1.4 wt %. จากนั้นนำไปผสมกับกรดโอเลอิกเพื่อให้ได้สารตั้งต้นที่ต้องการ กรดไขมันอิสระที่อยู่ภายในกากไขมันสรุป ดังในตารางที่ 2.5

ตารางที่ 2.5 ส่วนประกอบของกากไขมัน

| fatty acid | composition (wt %) |
|--------------------------|--------------------|
| caprylic acid (C8:0) | 0.05 |
| capric acid (C10:0) | 0.08 |
| lauric acid (C12:0) | 0.07 |
| myristic acid (C14:0) | 0.46 |
| palmitic acid (C16:0) | 22.60 |
| stearic acid (C18:0) | 5.09 |
| arachidic acid (C20:0) | 0.09 |
| saturated | 28.44 |
| myristoleic acid (C14:1) | 0.08 |
| palmitoleic acid (C16:1) | 4.89 |
| oleic acid (C18:1) | 41.86 |
| linoleic acid (C18:2) | 18.53 |
| linolenic acid (18:3) | 2.92 |
| eicosenoic acid (C20:1) | 0.56 |
| unsaturated | 68.84 |
| total fatty acid | 97.28 |

4. การปรับปรุงคุณภาพของกากไขมันด้วยไฮโดรเจน

การทำปฏิกิริยาในงานวิจัยนี้ทำในเครื่องปฏิกรณ์เคมีชนิดทริคเกิลเบด (trickle-bed reactor) เส้นผ่านศูนย์กลางภายใน 10 มิลลิเมตร, ยาว 50 มิลลิเมตร และมีปริมาตร 4 ลูกบาศก์เซนติเมตร ตัวเร่งปฏิกิริยาใช้ 8.5 กรัม ก่อนทำปฏิกิริยาตัวเร่งต้องผ่านการรีดิวซ์ก่อนที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส 3 ชั่วโมง จากนั้นทำปฏิกิริยาที่ 330 องศาเซลเซียส อัตราส่วนระหว่าง H_2/fat คือ 1000 ลูกบาศก์เซนติเมตรต่อลูกบาศก์เซนติเมตร ที่ความดัน 50 บาร์และปรับเปลี่ยน LHSV 0.5 ถึง $2.0 h^{-1}$

5. การวิเคราะห์ผลิตภัณฑ์

การวิเคราะห์ผลิตภัณฑ์ใช้เทคนิค gas chromatography โดยสามารถคำนวณหาค่าการเปลี่ยนแปลงของสารตั้งต้น (%conversion) และผลผลิตของผลิตภัณฑ์ (product yield) ได้จากสมการ

$$\text{conversion of TGs (\%)} = \left(\frac{\text{mole of TGs in feed} - \text{mole of TGs in product}}{\text{mole of TGs in feed}} \right) \times 100 \quad (2.1)$$

$$\text{product yield (\%)} = \left(\frac{\text{total mole of n-alkanes (n-C15 to n-C18) in product}}{\text{total mole of fatty acids (C16 to C18) in feed}} \right) \times 100 \quad (2.2)$$

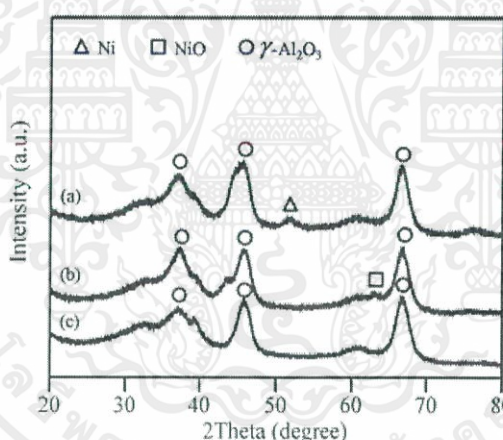
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

และการหา ค่าการเกิดของไฮโดรไดออกซีจีเนชั่น, ดีคาร์บอนิลเลชัน/ดีคาร์บอกซิเลชัน (HDO, DCO/DCO₂) ได้จากสมการ

$$\text{HDO (\%)} = \left(\frac{\text{total mole of n-alkanes (n-C16 and n-C18) in product}}{\text{total mole of fatty acids (C16 to C18) in feed}} \right) \times 100 \quad (2.3)$$

$$\text{DCO/DCO}_2 \text{ (\%)} = \left(\frac{\text{total mole of n-alkanes (n-C15 and n-C17) in product}}{\text{total mole of fatty acids (C16 to C18) in feed}} \right) \times 100 \quad (2.4)$$

จากการวิเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิคต่างๆเริ่มจากเทคนิค XRD จาก ภาพที่ 2.23 พบตำแหน่งของพีคที่ $2\theta = 53^\circ$ เป็นตำแหน่งของเฟสโลหะ Ni เนื่องจากตัวเร่งปฏิกิริยาผ่านการรีดิวซ์จากโครงสร้าง NiO เป็นโลหะ Ni โดยขนาดผลึกของโลหะ Ni อยู่ที่ 8.4 นาโนเมตร



ภาพที่ 2.23 กราฟ XRD ของ a) Ni/ γ -Al₂O₃ หลังรีดักชัน, b) Ni/ γ -Al₂O₃ ก่อนรีดักชัน และ c) γ -Al₂O₃

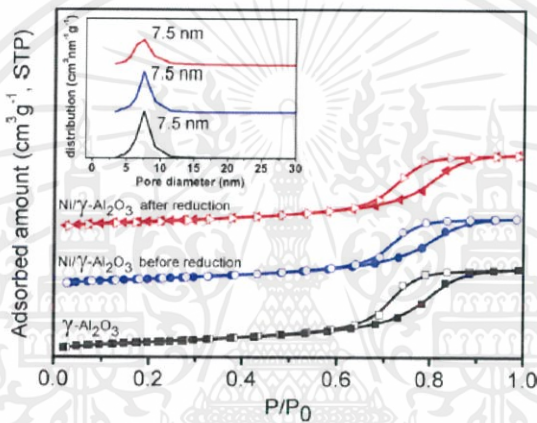
ในส่วนของการศึกษาสมบัติทางด้านพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาแสดงดังใน ตารางที่ 2.6

ตารางที่ 2.6 พื้นที่ผิว BET, ปริมาตรรูพรุน และขนาดของรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยา

| catalyst | surface area (m ² g ⁻¹) | pore volume (cm ³ g ⁻¹) | pore diameter (nm) |
|--|--|--|--------------------|
| γ -Al ₂ O ₃ | 201 | 0.550 | 7.53 |
| Ni/ γ -Al ₂ O ₃ | 173 | 0.480 | 7.52 |

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดลอกเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

จากการเปรียบเทียบ γ - Al_2O_3 และ Ni/γ - Al_2O_3 พบว่าพื้นที่ผิวและปริมาตรรูพรุนลดลงเนื่องจาก Ni ไปปกคลุมพื้นที่ผิวและลงไปอยู่รูพรุนของตัวฐานรองรับ จาก ภาพที่ 2.24 แสดงให้เห็นถึงชนิดของไอโซเทอร์มซึ่งก็คือ ชนิดที่ 4 บ่งบอกถึงลักษณะของรูพรุนแบบเมโซพอร์ (mesopore) ซึ่งมีขนาดรูพรุนอยู่ที่ 7.5 นาโนเมตร และแสดงให้เห็นว่าการรีดักชันไม่ส่งผลสำคัญมากกับขนาดของรูพรุนแต่พื้นที่ผิวและปริมาตรของรูพรุนนั้นลดลง และผลจาก TPR แสดงให้เห็นถึงอุณหภูมิ 3 ช่วง คือ 377, 467 และ 677 องศาเซลเซียส โดยที่อุณหภูมิต่ำเป็นการเกิดรีดักชันของ NiO ที่มีอันตรกิริยาอ่อนๆกับตัวฐานรองรับ ที่อุณหภูมิสูงขึ้น ที่ 677 องศาเซลเซียส เป็นพีคที่เกิดจากการรีดักชันของ Ni ที่มีอันตรกิริยาที่แข็งแกร่งกับตัวฐานรองรับ หรือ เป็นพีคของ NiAl_2O_4



ภาพที่ 2.24 กราฟไอโซเทอร์มของตัวเร่งปฏิกิริยา

การศึกษาผลของปริมาณน้ำในกากไขมัน

ในงานวิจัยเลือกกรดโอเลอิกเป็นโมเดลของสารตั้งต้นในการทดลองโดยจุดประสงค์หลักต้องการศึกษาผลของน้ำ จึงทำการเติมน้ำลงไป 4wt% ของกรดโอเลอิกโดยในการทดลองทำที่อุณหภูมิ 330 องศาเซลเซียส ความดันไฮโดรเจน 50 บาร์ ค่า LSHV 2.0 h⁻¹ และปริมาตรของไฮโดรเจนต่อกรดโอเลอิกคือ 1000 cm³/cm³ ผลที่เกิดขึ้นแสดงดังในตารางที่ 2.7

ตารางที่ 2.7 ผลของน้ำที่มีต่อกระบวนการดีออกซิจีเนชันของกรดโอเลอิก

| feed | conversion (%) | yield (%) | HDO (%) | DCO/DCO ₂ (%) | liquid composition (mole %) | | | | | | gas composition (mole %) | | | |
|--------------|----------------|-----------|---------|--------------------------|-----------------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------------------------|--------|--------------------------|-----------------|-------------------------------|-------------------------------|
| | | | | | n-C ₁₈ | n-C ₁₇ | n-C ₁₆ | n-C ₁₅ | n-C ₁₄ -n-C ₈ | others | H ₂ | CH ₄ | C ₂ H ₆ | C ₃ H ₈ |
| water free | 100 | 71.6 | 1.9 | 69.8 | 2.3 | 81.3 | 3.5 | 0.9 | 0.6 | 11.4 | 86.4 | 13.6 | 0.0 | 0.0 |
| 4 wt % water | 100 | 74.9 | 1.9 | 72.9 | 2.6 | 89.3 | 3.6 | 1.2 | 0.9 | 2.4 | 78.8 | 21.1 | 0.1 | 0.0 |

All experiments were performed at a temperature of 330 °C, an H₂ pressure of 50 bar, an LHSV of 2.0 h⁻¹, and an H₂/oleic acid ratio of 1000 (cm³ cm⁻³).

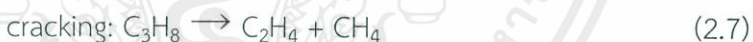
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ซึ่งผลการทดลองพบว่าการเติมน้ำไม่ส่งผลกับปฏิกิริยาไฮโดรดีออกซิจีเนชัน (HDO) แต่ส่งผลกับปฏิกิริยาดีคาร์บอนิลเลชัน/ดีคาร์บอกซิเลชัน (DCO/DCO₂) และผลผลิตของผลิตภัณฑ์ (Product yield) ให้เพิ่มสูงขึ้น ในส่วนของผลิตภัณฑ์ที่เป็นแก๊ส H₂ และ CH₄ เป็นผลิตภัณฑ์หลักที่เกิดขึ้นจากปฏิกิริยาดีคาร์บอนิลเลชัน/ดีคาร์บอกซิเลชัน (DCO/DCO₂) เนื่องจากเป็นกระบวนการที่ปล่อยก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ (CO) และก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ (CO₂) และสามารถเปลี่ยนเป็นก๊าซมีเทน (CH₄) ได้ตั้งสมการที่ 2.5 และ 2.6

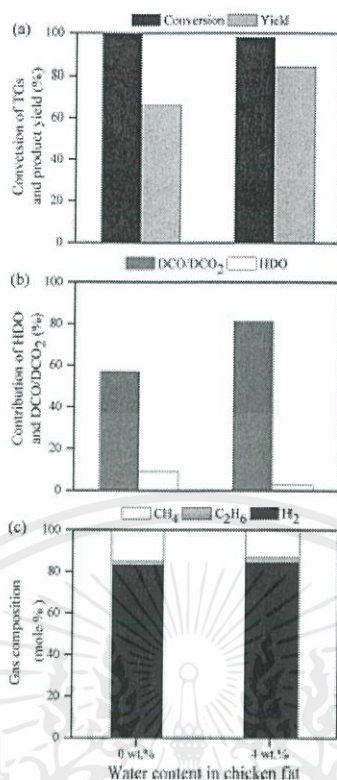


ส่วนผลิตภัณฑ์ของเหลวหลักๆที่เกิดขึ้นคือแอลเคน C₁₇ 80-90% ส่วน C₁₈ นั้นเป็นผลิตภัณฑ์ส่วนน้อยที่เกิดขึ้น และ C₈-C₁₄ พบน้อยกว่า 1% C₁₅-C₁₆ เกิดจากการแตกกิ่ง จากผลที่เกิดขึ้นสามารถบ่งบอกได้ว่าเส้นทาง (pathway) หลักๆในปฏิกิริยานั้นคือดีคาร์บอนิลเลชัน/ดีคาร์บอกซิเลชัน (DCO/DCO₂)

ในการทดลองต่อมาใช้กากไขมันเป็นสารตั้งต้นเพื่อต้องการศึกษาผลของน้ำและกรดไขมันอิสระที่อยู่ในกากไขมัน โดยใช้เงื่อนไขเดียวกับการทดลองก่อนหน้า โดยจากผลการทดลอง แสดงในภาพที่ 2.25 พบว่าน้ำไม่ส่งผลสำคัญกับค่าการเปลี่ยนของสารตั้งต้น (%conversion) แต่ผลผลิตของผลิตภัณฑ์ (product yield) นั้นเพิ่มขึ้นจาก 66 ไปที่ 84% ซึ่งแสดงว่าน้ำจะเข้าไปช่วยทำลายโครงสร้างของไตรกลีเซอไรด์ (triglyceride) ให้เป็นกรดไขมันอิสระและโพรเพน ผลิตภัณฑ์แก๊สที่เกิดขึ้นหลักๆคือ มีเทน ส่วน อีเทนเป็นผลิตภัณฑ์ส่วนน้อยที่เกิด แต่ไม่พบโพรเพนซึ่งอาจจะเกิดจากการแตกกิ่งมาแทนที่บนตัวเร่งปฏิกิริยา แสดงในสมการดังนี้

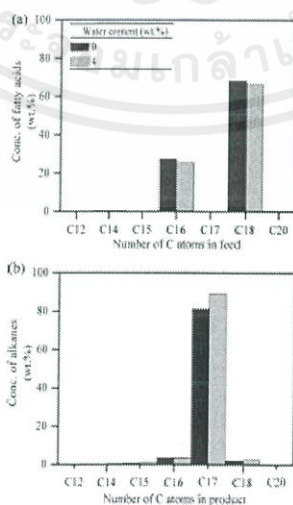


นอกจากนี้ยังไม่พบก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ (CO) และก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ (CO₂) ที่ควรจะเกิดจากดีคาร์บอนิลเลชัน/ดีคาร์บอกซิเลชัน (DCO/DCO₂) เนื่องจากก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ (CO) และก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ (CO₂) เกิดมีเทนอย่างสมบูรณ์



ภาพที่ 2.25 ผลของปริมาณน้ำผ่านกระบวนการไดออกซิเจนชั้นของกากไขมัน a) ค่าการเปลี่ยนแปลงของสารตั้งต้น (%conversion) ของไตรกลีเซอไรด์ (triglyceride) และผลผลิตของผลิตภัณฑ์ (yield), b) ค่าการเกิดของไฮโดรไดออกซิเจนชั้น, ดีคาร์บอนิลเลชัน/ดีคาร์บอกซิเลชัน (HDO, DCO/DCO₂) และ c) โมลาร์ร้อยละ (%molar) ของผลิตภัณฑ์แก๊ส

ในภาพที่ 2.26 แสดงให้เห็นถึงจำนวนของ C₁₇ ที่เพิ่มมากขึ้น



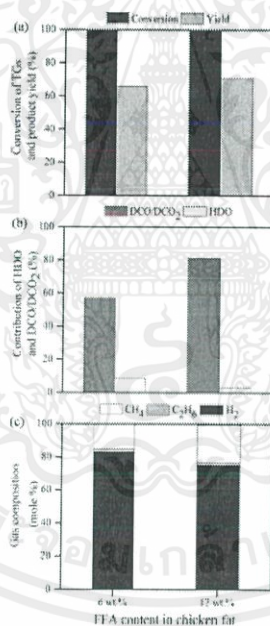
ภาพที่ 2.26 ผลของปริมาณน้ำผ่านกระบวนการไดออกซิเจนชั้นของกากไขมัน a) ความเข้มข้น

ของกรดไขมันที่ใช้เป็นสารตั้งต้นและ b) ผลิตภัณฑ์แอลเคน

เอกสารนี้เป็นเอกสารทสวงวนเวสสำหรับการศึกษาเพื่อการศึกษาเท่านั้น เมื่อนำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดลอกเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

การศึกษาผลของกรดไขมันอิสระ

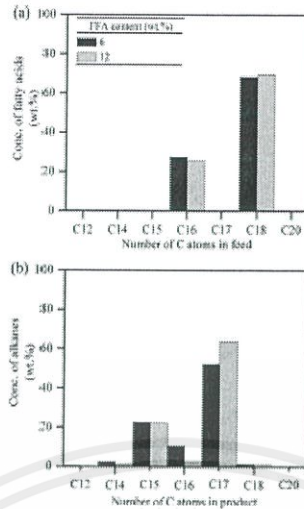
โดยสารตั้งต้นที่เลือกใช้มี 2 ชนิดคือ 1 กากไขมันที่มีกรดไขมันอิสระ 6% และ 2 กากไขมันที่มีกรดไขมันอิสระ 6% + กรดโอเลอิก 6% โดยผลการทดลองแสดงดัง ภาพที่ 2.27 ซึ่งแสดงให้เห็นว่า สารตั้งต้นทั้ง 2 ชนิดมี ผลผลิตร้อยละ (%yield) ที่ใกล้เคียงกันประมาณ 70% และเส้นทาง (pathway) หลักที่เกิดขึ้นคือดีคาร์บอนิลเลชัน/ดีคาร์บอกซิเลชัน (DCO/DCO₂) ซึ่งสารตั้งต้นชนิดที่ 2 มี contribution ของดีคาร์บอนิลเลชัน/ดีคาร์บอกซิเลชัน (DCO/DCO₂) ที่สูงกว่าซึ่งผลที่เกิดขึ้น ตรงกันกับการใช้กรดโอเลอิกเป็นโมเดลในการทดสอบ (การทดลองแรก) และภาพที่ 2.27c แสดงให้เห็นถึงผลิตภัณฑ์แก๊สพบว่าสารตั้งต้นชนิดที่ 2 ที่มีกรดไขมันอิสระรวม 12% มี CH₄ เพิ่มขึ้นเนื่องจาก เกิดมีเทนอย่างสมบูรณ์ (methanation) เพิ่มสูงขึ้นระหว่างก๊าซไฮโดรเจน (H₂) กับก๊าซ คาร์บอนมอนอกไซด์หรือก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ (CO/CO₂) ที่ถูกปลดปล่อยจาก เส้นทางของดีคาร์บอนิลเลชัน/ดีคาร์บอกซิเลชัน (DCO/DCO₂)



ภาพที่ 2.27 ผลของปริมาณกรดไขมันอิสระผ่านกระบวนการดีออกซิจีเนชันของกากไขมัน a) ค่าการเปลี่ยนแปลงของสารตั้งต้น (%conversion) ของไตรกลีเซอไรด์ (triglyceride) และผลผลิต (yield) ของผลิตภัณฑ์, b) ค่าการเกิดของไฮโดรดีออกซิจีเนชัน, ดีคาร์บอนิลเลชัน/ดีคาร์บอกซิเลชัน (HDO, DCO/DCO₂) และ c) โมลาร์ร้อยละ (%molar) ของผลิตภัณฑ์แก๊ส

ภาพที่ 2.28A, 2.28B แสดงความเข้มข้นของกรดไขมันอิสระและผลิตภัณฑ์แอลเคนที่เกิดขึ้นตามลำดับ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



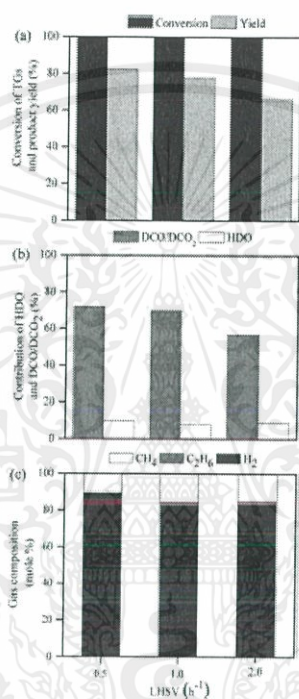
ภาพที่ 2.28 ผลของปริมาณกรดไขมันอิสระผ่านกระบวนการดีออกซิจีเนชันของกากไขมัน a) ความเข้มข้นของกรดไขมันที่ใช้เป็นสารตั้งต้นและ b) ผลิตภัณฑ์แอลเคน

พบว่าองค์ประกอบของสารตั้งต้นคือ C₁₈ และ C₁₆ ส่วนในผลิตภัณฑ์เป็น C₁₇ และ C₁₅ แอลเคนเป็นหลัก ส่วน C₁₃, C₁₄ ที่เกิดขึ้นเล็กน้อยมาจากการแตกกิ่งหรือกระบวนการ HDO/DCO/DCO₂ จากผลการทดลองพบว่าเส้นทางของปฏิกิริยาในสารตั้งต้นที่มีกรดไขมันอิสระและน้ำมากไม่เกิดปฏิกิริยาข้างเคียงอื่นที่สำคัญเพราะว่าความเข้มข้นของกรดไขมันอิสระที่มากเป็นการส่งเสริมการเกิดดีคาร์บอนิลเลชัน/ดีคาร์บอกซิเลชัน (DCO/DCO₂) ซึ่งมีความต้องการใช้ไฮโดรเจนที่ค่อนข้างน้อย จากผลทั้งหมดพบว่ากากไขมันของเสียมีความเหมาะสมที่จะเป็นวัสดุตั้งต้นในการผลิตน้ำมันดีเซลชีวภาพ

การศึกษาผลของค่า Liquid hourly space velocity (LHSV)

LHSV เป็นอัตราส่วนระหว่างการไหลของสารตั้งต้นต่อปริมาตรของตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งเป็นพารามิเตอร์ที่สำคัญในการศึกษาประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา โดยทำการปรับเปลี่ยนค่า LHSV เป็น 0.5, 1 และ 2 h⁻¹ พบว่าค่า LHSV ที่เปลี่ยนไปไม่ส่งผลสำคัญอะไรกับ ค่าการเปลี่ยนแปลงของสารตั้งต้น (%conversion) ของไตรกลีเซอไรด์ (triglyceride) แต่หาก LHSV เพิ่มขึ้นผลผลิตของน้ำมันดีเซลชีวภาพสังเคราะห์ (BHD yield) นั้นจะลดลงโดยที่ LHSV 0.5 h⁻¹ ให้ค่าผลผลิต (yield) ของผลิตภัณฑ์มากที่สุดคือ 82% เมื่อ LHSV เพิ่มขึ้นจาก 1 ไปที่ 2 h⁻¹ ลดลงจาก 78% เหลือแค่ 66% จากภาพที่ 2.29b ค่า LHSV ที่เปลี่ยนไปไม่ส่งผลสำคัญกับค่าการเกิดไฮโดรดีออกซิจีเนชัน (%HDO) เนื่องจากค่าการเกิดไฮโดรดีออกซิจีเนชัน (%HDO) ไม่มีความเปลี่ยนแปลง แต่ส่งผลกับการเกิดดีคาร์บอนิลเลชัน/ดีคาร์บอกซิเลชัน (DCO/DCO₂) นั้นจะลดลงจาก 70% ไปที่ 57% เมื่อค่า LHSV เพิ่มขึ้น จาก 0.5 ไปที่ 2 h⁻¹ ผลของค่า LHSV ที่เกิดขึ้นกับผลิตภัณฑ์แก๊ส แสดงในภาพที่ 2.29c โดยที่ค่า LHSV 2 h⁻¹ ผลิตภัณฑ์แก๊สหลักคือ มีเทนและอีเทนโดยมีเทนเกิดจากการเกิดเอกซานนี้เป็นเอกซานที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่นอนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ไฮโดรจีเนชัน (hydrogenation) ของก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์หรือก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ (CO/CO_2) ในขณะที่ไอเทนเกิดจากการแตกกิ่งของ C_3H_6 ที่ถูกปลดปล่อยจากกระบวนการ ไฮโดรจีโนไลซิส (hydrogenolysis) ของไตรกลีเซอไรด์ (triglyceride) แต่เมื่อค่า LHSV ลดลง CH_4 ก็ลดลงด้วยถึงแม้ว่าการเกิดดีคาร์บอนิลเลชัน/ดีคาร์บอกซิเลชัน (DCO/DCO_2) จะยังสูงอยู่ซึ่งอาจจะอธิบายได้ว่าเกิดปฏิกิริยาข้างเคียงโดยมีการใช้ CH_4 ไป ในระยะเวลาที่ยาวนานขึ้น โดยที่ค่า LHSV 0.5 h^{-1} ไม่พบ C_2H_6 และ C_3H_6 ซึ่งแสดงให้เห็นว่าเกิดการแตกออกอย่างสมบูรณ์ ส่วนผลิตภัณฑ์ของเหลวหลักที่เกิดขึ้นคือ แอลเคน C_{15} และ C_{17}



ภาพที่ 2.29 ผลของค่า LHSV ผ่านกระบวนการดีออกซิเจนชันของกากไขมัน a) ค่าการเปลี่ยนแปลงของสารตั้งต้น (%conversion) ของไตรกลีเซอไรด์ (triglyceride) และผลผลิต (yield) ของผลิตภัณฑ์, b) ค่าการเกิดของไฮโดรดีออกซิจีเนชัน, ดีคาร์บอนิลเลชัน/ดีคาร์บอกซิเลชัน (HDO, DCO/DCO₂) และ c) โมลาร์ร้อยละ (%molar) ของผลิตภัณฑ์แก๊ส

จากงานวิจัยดังกล่าวสามารถสรุปได้ว่าน้ำมันชีวภาพที่ได้จากกากไขมันผ่านกระบวนการดีออกซิจีเนชัน (deoxygenation) บนตัวเร่ง $\text{Ni}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ผ่านปฏิกิริยาที่ 330 องศาเซลเซียส ผลที่เกิดจากปริมาณน้ำ 4% ในกากไขมันช่วยเพิ่มผลผลิต (yield) ของผลิตภัณฑ์ เนื่องจากช่วยให้เกิดไฮโดรจีเนชัน (hydrogenation) และไฮโดรจีโนไลซิส (hydrogenolysis) ของไตรกลีเซอไรด์ (triglyceride) ให้เพิ่มมากขึ้นและเส้นทาง (pathway) หลักที่เกิดขึ้นคือดีคาร์บอนิลเลชัน/ดีคาร์บอกซิเลชัน

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดลอกเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

(DCO/DCO₂) นอกจากนี้การที่มีกรดไขมันอิสระที่มากช่วยเพิ่มค่าการเลือกเกิด (selectivity) ของดีคาร์บอนิลเลชัน/ดีคาร์บอกซิเลชัน (DCO/DCO₂) และในส่วนของผลิตภัณฑ์แก๊สหลักที่เกิดขึ้น คือ CH₄ และพบ C₂H₆ เล็กน้อยจากการเกิดมีเทนอย่างสมบูรณ์ (methanation) ของก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์หรือก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ (CO/CO₂) และการแตกกิ่งของ C₃H₈ ในระหว่างปฏิกิริยา ส่วนการเพิ่มขึ้นของ LHSV จะทำให้ผลผลิตลดลงเนื่องจากว่ามีระยะเวลาที่น้อยเกินไปที่สารตั้งต้นจะสัมผัสกับตัวเร่งปฏิกิริยา จากงานวิจัยนี้พบว่ากากไขมันของเสียที่ได้จากโรงงานอุตสาหกรรมอาหารมีสมบัติเฉพาะคือมีปริมาณน้ำและกรดไขมันอิสระที่มากดังนั้นจึงเหมาะที่จะนำมาใช้เป็นสารตั้งต้นในกระบวนการผลิตน้ำมันชีวภาพโดยไม่จำเป็นต้องผ่านกระบวนการปรับสภาพ (pretreatment) [14]

2.6 เทคนิคและเครื่องมือวัด

2.6.1 เทคนิคการโปรแกรมอุณหภูมิเพื่อทดสอบการรีดักชัน (temperature-programmed reduction; TPR)

เทคนิคการโปรแกรมอุณหภูมิเพื่อทดสอบการรีดักชันเป็นเทคนิคที่ใช้เพื่อทดสอบการรีดักชันของตัวเร่งปฏิกิริยามีตำแหน่งที่ว่างไวเป็นโลหะไอออน หรือ โลหะออกไซด์ซึ่งมีสถานะออกซิเดชัน (oxidation state) สูง แก๊สไฮโดรเจนที่ผ่านไปยังตัวเร่งปฏิกิริยาจะรีดิวซ์โลหะไอออน และ/หรือโลหะออกไซด์ในตัวเร่งปฏิกิริยาให้มีสถานะออกซิเดชันลดลง พิกที่แสดงอุณหภูมิของการรีดักชันจะช่วยให้ทราบถึงสถานะที่เหมาะสมสำหรับการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา (ในกรณีที่ต้องการเตรียมตำแหน่งที่ว่างไวเป็นโลหะ) รวมถึงสามารถแสดงสปีชีส์ของตำแหน่งที่ว่างไว ซึ่งส่งผลต่อประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยา

การทดลองเทคนิคการโปรแกรมอุณหภูมิเพื่อทดสอบการรีดักชันสามารถทำได้โดย ขั้นตอนแรกตัวเร่งปฏิกิริยาจะถูกให้ความร้อนภายใต้บรรยากาศของอากาศ (หรือออกซิเจน) เพื่อทำให้ตำแหน่งที่ต้องการทดสอบการรีดักชันอยู่ในสภาพออกไซด์ หรือมีสถานะออกซิเดชันสูง หรือแก๊สเฉื่อย เมื่อต้องการ ทดสอบตัวเร่งปฏิกิริยาในสภาวะปกติและเพื่อเป็นการทำความสะอาดพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา จากนั้นตัวเร่งปฏิกิริยาจะถูกทำให้เย็นลง (ปกติที่อุณหภูมิ 50 หรือ 100 องศาเซลเซียส) ภายใต้บรรยากาศของแก๊สเฉื่อย จากนั้นจะผ่านแก๊สไฮโดรเจน (ปกติจะใช้ไฮโดรเจน ความเข้มข้น 2-7 เปอร์เซ็นต์ในแก๊สอาร์กอน) ซึ่งทำหน้าที่เป็นตัวรีดิวซ์ไปยังตัวเร่งปฏิกิริยา ตรวจสอบสัญญาณจนกระทั่งสัญญาณคงที่ เพิ่มอุณหภูมิตามโปรแกรมที่ต้องการเพื่อศึกษาการรีดักชัน ปฏิกิริยารีดักชันที่เกิดขึ้นทำให้เกิดผลิตภัณฑ์เป็นน้ำ ดังนั้นจึงต้องทำการดักจับ (trap) น้ำด้วยไอของไนโตรเจนเหลว (อุณหภูมิ -70 องศาเซลเซียส) หรืออะซีโตน/ น้ำแข็งแห้ง (อุณหภูมิ -78 องศาเซลเซียส) ปริมาณของไฮโดรเจนที่เหลือจากการรีดักชันจะถูกวิเคราะห์ด้วยตัวตรวจวัดชนิดการนำความร้อน (ในกรณีของการใช้แมสสเปกโตรมิเตอร์เป็นตัวตรวจวัดไม่จำเป็นต้องมีการดักจับน้ำเพราะตัวตรวจวัดนี้สามารถแยกความแตกต่างระหว่างน้ำและไฮโดรเจนได้) [15]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2.6.2 เทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (X-ray Diffraction; XRD)

เอกซ์เรย์ดิฟแฟรกชัน (X-Ray Diffraction : XRD) เป็นเทคนิควิเคราะห์เชิงคุณภาพ ใช้หลักการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ ซึ่งจัดเป็นคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าที่มีความยาวคลื่นสั้น อยู่ระหว่าง 0.01 ถึง 10 นาโนเมตร จึงเป็นคลื่นที่มีพลังงานมาก มีอำนาจทะลุทะลวงสูง ใช้วิเคราะห์โครงสร้างประกอบของธาตุต่างๆในสารตัวอย่างเพื่อศึกษาเกี่ยวกับโครงสร้างหรือเฟสของผลึก ดังนั้น สารตัวอย่างต้องมีโครงสร้างที่มีภาพผลึกหรือโครงสร้างแบบสัณฐาน(crystalline) เช่น ดิน หิน แร่ ปูนซีเมนต์ เซรามิก โลหะ ยา โพลีเมอร์บางชนิด มีข้อดีคือ เป็นเทคนิคที่ใช้ ตัวอย่างปริมาณน้อยและไม่ยุ่งยากในการเตรียม สามารถวิเคราะห์ได้รวดเร็ว สามารถบ่งชี้องค์ประกอบของธาตุในตัวอย่างวิเคราะห์ได้ถึงแม้จะมีสูตรเคมีเดียวกันแต่โครงสร้างต่างกัน (polymorphs)

โดย XRD นั้น อาศัยหลักการของแบรกก์ (Bragg's law) เมื่อรังสีเอ็กซ์พลังงานเดี่ยวตกกระทบผลึกหรือโครงสร้างที่มีการจัดเรียงตัวเป็นระนาบของอะตอมอย่างมีระเบียบ จะเกิดการสะท้อนบนระนาบของผลึก และเกิดการแทรกสอด และเมื่อใดที่ผลต่างของระยะทางเดินของรังสีเอ็กซ์ มีค่าเท่ากับจำนวนเท่าของความยาวคลื่นของรังสีเอ็กซ์ จะทำให้เกิดภาพแบบการเลี้ยวเบนของรังสี ซึ่งภาพแบบดังกล่าว เรียกว่า Diffraction pattern ดังนั้นเมื่อทราบความยาวคลื่นและวัดมุมที่เกิดการเลี้ยวเบนจะสามารถคำนวณหาค่าระยะระหว่างระนาบของผลึกได้ ดังสมการ

$$2d\sin\theta = n\lambda \quad (2.9)$$

โดยที่ θ แทน มุมตกกระทบของรังสีเอ็กซ์

λ แทน ความยาวคลื่นของรังสีเอ็กซ์

n แทน ลำดับการสะท้อน

d แทน ระยะห่างระหว่างระนาบ [16-17]

2.6.3 การวัดพื้นที่ผิวจำเพาะและปริมาตรรูพรุนของวัสดุดูดซับด้วยเทคนิค BET

เทคนิค BET เป็นการวัดปริมาณของแก๊สไนโตรเจนที่ถูกดูดซับบนผิวของวัสดุ แล้วนำมาคำนวณเป็นค่าพื้นที่ผิวจำเพาะและปริมาตรรูพรุนของวัสดุ คำนวณได้จากสมการ BET

$$\frac{1}{W\left[\left(\frac{P_0}{P}\right)-1\right]} = \frac{1}{W_{mC}} - \frac{C-1}{W_{mC}} \left(\frac{P}{P_0}\right) \quad (2.10)$$

โดย W หมายถึง ปริมาณของแก๊สไนโตรเจนที่ถูกดูดซับที่ความดันสัมพัทธ์ P/P_0

W_m หมายถึง ปริมาณของแก๊สไนโตรเจนที่ถูกดูดซับ เคลือบบนผิวของสารในลักษณะที่เป็น

โมเลกุลชั้นเดียว

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

P หมายถึง ความดันของแก๊สไนโตรเจนที่ใช้ในขณะทำการทดลอง (หน่วยเป็นมิลลิเมตรปรอท)

Po หมายถึง ความดันอิ่มตัวของแก๊สไนโตรเจน (หน่วยเป็นมิลลิเมตรปรอท)

C หมายถึง ค่าคงที่ที่ขึ้นอยู่กับพลังงานที่ใช้ในการดูดซับ

จากความสัมพันธ์สมการ BET เมื่อพล็อตกราฟระหว่าง $1/W[(P_0/P) - 1]$ กับ P/P_0 จะได้กราฟเส้นตรง มีความชัน (slope, s) ดังสมการที่ 2.11

$$S = \frac{C-1}{W_m C} \quad (2.11)$$

และจุดตัดแกน y (y-intercept, i) ดังสมการที่ 2.12

$$i = \frac{1}{W_m C} \quad (2.12)$$

ปริมาณของแก๊สไนโตรเจนที่ถูกดูดซับบนผิวของวัสดุใน ลักษณะที่เป็นโมเลกุลชั้นเดียว (W_m) คำนวณโดยนำ s และ i แทนค่าในสมการที่ 2.13

$$W_m = \frac{1}{s+i} \quad (2.13)$$

พื้นที่ผิวจำเพาะของวัสดุ คำนวณโดยนำ W_m แทนค่าในสมการที่ 2.14

$$S_t = \frac{W_m N A_{cs}}{M} \quad (2.14)$$

โดย S_t หมายถึง พื้นที่ผิวของวัสดุ (หน่วยเป็นตารางเมตร)

N หมายถึง เลขอาโวกราโดร (6.023×10^{23}) (หน่วยเป็น โมเลกุลต่อโมล)

M หมายถึง น้ำหนักโมเลกุลของแก๊สไนโตรเจน (28 กรัมต่อโมล)

A_{cs} หมายถึง พื้นที่หน้าตัดของโมเลกุลของแก๊สไนโตรเจนที่ถูกดูดซับ (16.2×10^{-23}) (หน่วยเป็นตารางเมตร)

ค่า S_t ที่ได้เมื่อหารด้วยปริมาณของตัวอย่างวัสดุที่ใช้ทดสอบ (w) จะได้ค่าพื้นที่ผิวจำเพาะ หน่วยเป็นตารางเมตรต่อกรัม

$$S = \frac{S_t}{w} \quad (2.15)$$

ปริมาตรรูพรุนรวม (V_p) และขนาดรูพรุนเฉลี่ย (\bar{r}_p) ของวัสดุ คำนวณได้จากความสัมพันธ์ของสมการที่ 2.16 และ 2.17

$$V_p = \frac{W_s}{\rho} \quad (2.16)$$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

$$r_p^- = \frac{2V_p}{S_t} \quad (2.17)$$

โดย W_s หมายถึง ปริมาณของแก๊สไนโตรเจนที่ถูกดูดซับบนผิวของวัสดุที่ความดันสัมพัทธ์ $(P/P_0) \approx 1$

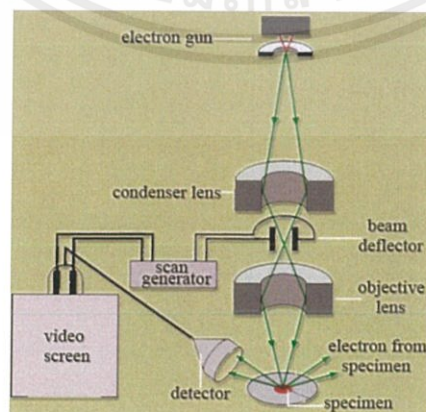
ρ หมายถึง ความหนาแน่นของแก๊สไนโตรเจนที่ถูกดูดซับบนผิวของวัสดุที่ความดันสัมพัทธ์ $(P/P_0) \approx 1$

S_t หมายถึง พื้นที่ผิวของวัสดุที่ทดสอบได้ [18]

2.6.4 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscopy, SEM)

SEM เป็นเทคนิคในการศึกษาสมบัติทางกายภาพและลักษณะสัณฐานของชิ้นงานโดยเป็นกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนที่มีกำลังขยายสูงสุดประมาณ 10 นาโนเมตร การสร้างภาพทำได้โดยการตรวจวัดอิเล็กตรอนที่สะท้อนจากพื้นผิวหน้าของตัวอย่างที่ทำการสำรวจ ซึ่งภาพที่ได้จากเครื่อง SEM จะเป็นภาพลักษณะของ 3 มิติ

หลักการทำงานของเครื่อง จะประกอบด้วยแหล่งกำเนิดอิเล็กตรอนซึ่งทำหน้าที่ผลิตอิเล็กตรอนเพื่อป้อนให้กับระบบ โดยกลุ่มอิเล็กตรอนที่ได้จากแหล่งกำเนิดจะถูกเร่งด้วยสนามไฟฟ้า จากนั้นกลุ่มอิเล็กตรอนจะผ่านเลนส์รวมรังสี (condenser lens) เพื่อทำให้กลุ่มอิเล็กตรอนกลายเป็นลำอิเล็กตรอนซึ่งสามารถปรับให้ขนาดของลำอิเล็กตรอนใหญ่หรือเล็กได้ตามต้องการ หากต้องการภาพที่มีความคมชัดจะปรับให้ลำอิเล็กตรอนมีขนาดเล็ก หลังจากนั้นลำอิเล็กตรอนจะถูกปรับระยะโฟกัสโดยเลนส์ใกล้วัตถุ (objective lens) ลงไปบนผิวชิ้นงานที่ต้องการศึกษา หลังจากลำอิเล็กตรอนถูกกราดลงบนชิ้นงานจะทำให้เกิดอิเล็กตรอนทุติยภูมิ (secondary electron) ขึ้น ซึ่งสัญญาณจากอิเล็กตรอนทุติยภูมินี้จะถูกบันทึก และแปลงไปเป็นสัญญาณทางอิเล็กทรอนิกส์และถูกนำไปสร้างเป็นภาพ [19]



ภาพที่ 2.30 ส่วนประกอบและหลักการทำงานของกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

โดยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดสามารถแบ่งตามความแตกต่างของแหล่งกำเนิดอิเล็กตรอนซึ่งมีผลให้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแต่ละชนิดมีสมรรถนะในการการศึกษารายละเอียดของตัวอย่างแตกต่างกันไป แหล่งกำเนิดอิเล็กตรอน (Electron Source) หรือปืนยิงอิเล็กตรอน (Electron Gun) มี 3 ชนิด ดังนี้

1. Tungsten Hairpin Electron Gun

ปลดปล่อยอิเล็กตรอนโดยใช้ความร้อน เราเรียกว่า thermionic emission ภายในจะประกอบด้วย tungsten filament ซึ่งมีลักษณะเป็นเส้นลวด tungsten ที่อเป็นรูปตัววี (V) ต้องทำงานที่ความดันสุญญากาศสูงประมาณ $10^{-4} - 10^{-5}$ torr มีอายุการใช้งานประมาณ 30-100 ชั่วโมง

2. Lanthanum hexaboride (LaB6) Electron Gun

ปลดปล่อยอิเล็กตรอนโดยใช้ความร้อนเช่นเดียวกัน ผลึกของ LaB6 จะให้แสงสว่างของอิเล็กตรอนสูงกว่าชนิด tungsten และมีอายุการใช้งานนานกว่า ต้องทำงานที่ความดันสุญญากาศสูงประมาณ $10^{-6} - 10^{-7}$ torr บริเวณปลายของผลึกมีขนาดเล็กกว่าลวด tungsten จึงทำให้สามารถแจกแจงรายละเอียดของภาพได้ดีกว่า

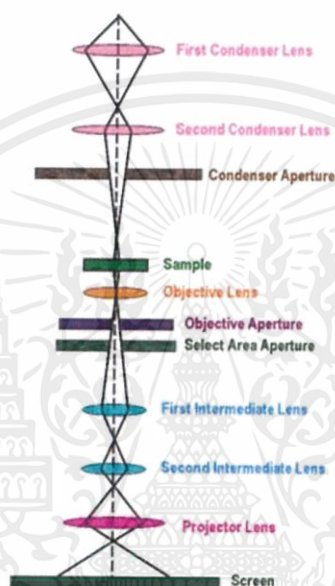
3. Field Emission Gun

ใช้สนามไฟฟ้าเหนี่ยวนำอิเล็กตรอนจากปลายโลหะแหลมให้หลุดออกมา ทำจากผลึกของ tungsten มีการปลดปล่อยอิเล็กตรอนที่เกิดจากการดึงอิเล็กตรอนออกมาจากผลึกด้วยสนามไฟฟ้าตรงบริเวณปลายซึ่งมีรัศมีประมาณ 100 นาโนเมตร หรือน้อยกว่า ทำงานที่ความดันสุญญากาศสูงประมาณ $10^{-9} - 10^{-10}$ torr ซึ่งลักษณะดังกล่าวมีผลให้สามารถแจกแจงรายละเอียดของภาพได้สูงกว่า LaB₆ และ tungsten [20] ส่งผลให้ Field Emission Scanning Electron Microscope (FESEM) เป็นเครื่องมือที่มีประโยชน์ในการศึกษาโครงสร้างขนาดเล็กระดับจุลภาค และเป็นอุปกรณ์ที่ใช้กันอย่างแพร่หลายทั้งในการวิจัย และการผลิตภาคอุตสาหกรรม FESEM เป็นกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนที่มีกำลังขยายสูงถึงระดับ 1,000,000 เท่า ทำให้สามารถศึกษาโครงสร้างขนาดเล็กระดับไมโครหรือนาโนได้ [21]

2.6.5 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนชนิดส่องผ่าน (Transmission Electron Microscope, TEM)

เป็นกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนที่ใช้ศึกษาตัวอย่างชนิดบาง ซึ่งเตรียมขึ้นโดยวิธีพิเศษเพื่อให้ลำอนุภาคอิเล็กตรอนผ่านทะลุได้ การสร้างภาพจากกล้องประเภทนี้จะทำได้โดยการตรวจวัดอิเล็กตรอนที่ทะลุผ่านตัวอย่าง โดย กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่านจะประกอบไปด้วยแหล่งกำเนิดอิเล็กตรอน (Electron Gun) ซึ่งทำหน้าที่ผลิตอิเล็กตรอนโดย filament ที่ถูกเร่งด้วยสนามไฟฟ้า จากนั้นกลุ่มอิเล็กตรอนจะถูกบีบให้เป็นลำอิเล็กตรอนด้วยเลนส์แม่เหล็กไฟฟ้า (Electromagnetic เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

lens) ซึ่งทำหน้าที่เป็น Condenser lens ซึ่งจะสามารถปรับลำอิเล็กตรอนให้มีขนาดเล็กใหญ่ได้ตามต้องการ ลำอิเล็กตรอนจะเคลื่อนที่ผ่านตัวอย่าง (Specimen) ที่บางมากๆ (60- 90 nm) สามารถที่จะให้อิเล็กตรอนทะลุผ่านไปได้ อิเล็กตรอนที่ทะลุผ่านตัวอย่างจะวิ่งไปยังเลนส์ใกล้วัตถุ (Objective Lens) ซึ่งทำหน้าที่ปรับโฟกัสและสร้างภาพที่ intermediate image ขึ้น และจะถูกขยายสัญญาณภาพด้วย Projector Lens ลงบนฉากเรืองแสง (Fluorescence Screen) เกิดเป็นภาพ 2 มิติขึ้นโดยที่วัตถุที่มีค่าเลขอะตอม (Atomic Number) มาก ภาพที่ได้จะมีสีดำส่วนวัตถุที่มีเลขอะตอมน้อยภาพที่เห็นจะเป็นสีขาว ภาพที่ได้จะถูกบันทึก ด้วยกล้อง CCD (Charge Coupled Device) [22]



ภาพที่ 2.31 ส่วนประกอบของกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน

2.6.6 เทคนิค X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS)

เทคนิค X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS) เป็นเทคนิคย่อยที่อยู่ในกลุ่มของ Photoelectron Emission Spectroscopy (PES) เพื่อใช้วิเคราะห์และศึกษาคุณสมบัติบริเวณพื้นผิวของวัสดุโดยอาศัยหลักการจากปรากฏการณ์โฟโตอิเล็กทริก (Photoelectric effect) ในการวิเคราะห์จะฉายแสงที่มีค่าพลังงานหรือความยาวคลื่นค่าเดียว (mono-energetic) โดยทั่วไปอยู่ในย่านของ UV ถึง X-ray ลงบนพื้นผิวของวัสดุหรือตัวอย่างที่ต้องการวิเคราะห์ เมื่อแสงที่ฉายมีค่าพลังงานสูงกว่าค่าพลังงานยึดเหนี่ยว (binding energy : BE) ของอิเล็กตรอนในอะตอมที่เป็นองค์ประกอบของตัวอย่าง อิเล็กตรอนจะถูกกระตุ้นให้หลุดออกจากอะตอมและพื้นผิวของวัสดุ จากปรากฏการณ์โฟโตอิเล็กทริก อิเล็กตรอนที่หลุดออกมาเรียกว่า “โฟโตอิเล็กตรอน (photoelectron)” ซึ่งอิเล็กตรอนเหล่านี้จะถูกตรวจวัดค่าพลังงานจลน์ (kinetic energy : KE) ด้วยอุปกรณ์ที่เรียกว่า

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

electron energy analyser โดยค่าพลังงานจลน์ของอิเล็กตรอนที่วัดได้มีความสัมพันธ์กับค่าพลังงานยึดเหนี่ยวของอิเล็กตรอน ดังสมการ

$$KE = h\nu - BE - e\phi \quad (2.18)$$

$h\nu$ คือ ค่าพลังงานของแสงที่ใช้

$e\phi$ คือ work function ของ electron energy analyser

เทคนิค XPS หรือที่รู้จักกันในชื่อ Electron Spectroscopy for Chemical Analysis (ESCA) ใช้แสงในย่านของ soft X-ray เพื่อการกระตุ้นให้เกิดโฟโตอิเล็กตรอนและเน้นที่การวิเคราะห์ค่าพลังงานยึดเหนี่ยวของอิเล็กตรอนชั้นในสุด (core electron) เนื่องจากค่าพลังงานดังกล่าวเป็นค่าเฉพาะของอะตอมในแต่ละธาตุและขึ้นอยู่กับสถานะทางเคมีของอะตอมนั้น การวิเคราะห์ดังกล่าวจึงสามารถระบุชนิดและสถานะทางเคมีของธาตุที่เป็นองค์ประกอบบริเวณพื้นผิวของสารที่ต้องการวิเคราะห์ได้และสามารถประยุกต์ใช้กับพื้นผิววัสดุหลากหลายชนิด เช่น โลหะ สารกึ่งตัวนำ เซรามิกส์ แก้ว พลาสติก ผ้า ฯลฯ [23]

2.6.7 เทคนิคการคายซับโดยเพิ่มอุณหภูมิ (Temperature programmed desorption, TPD)

เป็นเทคนิคการวัดความเป็นกรดของตัวเร่งปฏิกิริยาโดยมีหลักการก็คือ จะทำการทำความสะอาดพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาโดยการก่อก่อนโดยการให้อุณหภูมิในระบบที่มีก๊าซเฉื่อย โดยก๊าซเฉื่อยที่ใช้ในที่นี้ คือ ฮีเลียม (He) หลังจากนั้นจะทำการปล่อยก๊าซแอมโมเนีย (NH₃) เข้าไปในระบบเพื่อให้ตัวเร่งปฏิกิริยาเกิดการดูดซับก๊าซแอมโมเนียเอาไว้ จากนั้นก็จะทำการให้อุณหภูมิไปเรื่อยๆจนถึงอุณหภูมิหนึ่งก็จะเห็นพีกของแอมโมเนียที่หลุดออกมาโดยกราฟจะเป็นการพลอตระหว่างแกน x คือ อุณหภูมิ กับแกน y คือ ระดับความเข้มสัมพันธ์ โดยถ้าพีกขึ้นที่อุณหภูมิสูงๆ จะหมายถึงแอมโมเนียมีการทำอัตรปฏิกิริยากับพื้นที่กัมมันต์ได้ดีซึ่งจะบอกถึงค่าความแรงของกรด (acid strength) ส่วนความเข้มของกราฟนั้นจะบอกถึงปริมาณของพื้นที่กัมมันต์ (acid site) ว่ามีอยู่มากหรือน้อย

2.6.8 เทคนิคแก๊สโครมาโทกราฟี (Gas Chromatography, GC)

แก๊สโครมาโทกราฟี เป็นเทคนิคที่ใช้สำหรับแยกตัวอย่างที่เป็นสารผสมที่ระเหยได้ โดยเปลี่ยนสารผสมให้เป็นไอที่อุณหภูมิหนึ่ง ไอที่เกิดขึ้นจะถูกนำเข้าสู่คอลัมน์โดยอาศัยการพาไปของเฟสเคลื่อนที่ (mobile phase) หรือ carrier gas ตาม flow rate ที่ต้องการ ภายในคอลัมน์บรรจุด้วยสารที่ทำหน้าที่ในการแยก เรียกว่าเฟสคงที่ (stationary phase) สารผสมจะถูกแยกออกเป็นส่วนๆที่คอลัมน์นี้ด้วยความแตกต่างของสมบัติทางเคมี โครงสร้าง น้ำหนักโมเลกุล จุดเอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่นอนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

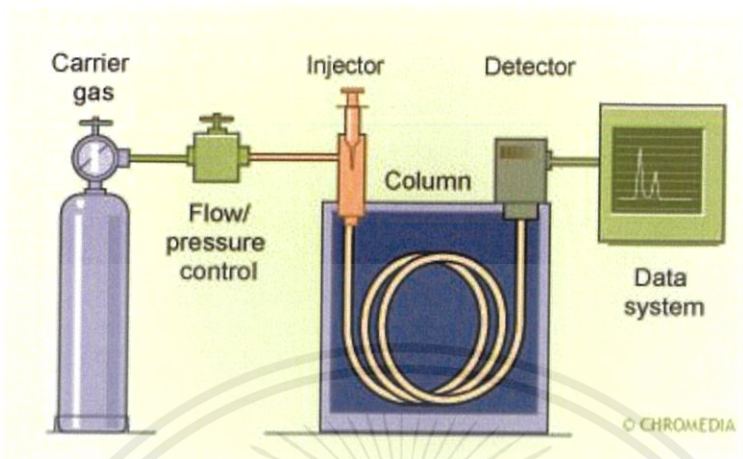
เตี๊อด สารที่แยกได้ผ่านออกไปสู่ส่วนตรวจวัด (detector) ทำให้เกิดสัญญาณไฟฟ้าส่งไปยังระบบประมวลผล (Data system) ซึ่งสามารถคำนวณและรายงานผลออกมาเป็นโครมาโทแกรม ให้ทราบถึงองค์ประกอบหรือเทียบปริมาณของสารตัวอย่างได้ กล่าวคือสามารถวิเคราะห์ได้ทั้งเชิงปริมาณและคุณภาพ

หลักการและส่วนประกอบที่สำคัญของเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี ประกอบด้วย

1. Carrier gases หรือแก๊สพา มีหน้าที่นำแก๊สตัวอย่างจากจุดฉีด (injection port) ผ่านเข้าสู่คอลัมน์ และไปยัง detector แก๊สที่ใช้งานกับเครื่อง GC เป็นแก๊สเฉื่อยที่ไม่ทำปฏิกิริยากับโมเลกุลของสารตัวอย่าง เช่น แก๊สฮีเลียม ไฮโดรเจน หรือไนโตรเจน
2. Injector port เป็นส่วนที่ใช้ในการฉีดสารตัวอย่างเข้าคอลัมน์โดยทั่วไปส่วนที่ฉีดสารตัวอย่างเข้าไป (inlet) มักจะมีตัวให้ความร้อน (heater) ติดตั้งอยู่ด้วย เพื่อให้สารตัวอย่างกลายเป็นไอการเลือกใช้งานว่าจะใช้ inlet แบบใดนั้นขึ้นขึ้นอยู่กับสารตัวอย่างหากสารตัวอย่างเป็นแก๊สมักจะฉีดตัวอย่างเข้าไปด้วย gas sampling valve หากสารตัวอย่างเป็นของเหลวโดยมากจะใช้ micro syringe ฉีดสารตัวอย่างขึ้นมาตามปริมาตรที่ต้องการแล้วฉีดผ่าน silicone septum ที่ injection port ไปยังปลายของคอลัมน์
3. Column เป็นส่วนที่ใช้แยกสารตัวอย่าง คอลัมน์ที่ใช้กันทั่วไปใน GC นั้นมีอยู่ 2 ประเภท คือ packed column และ capillary column การเลือกใช้คอลัมน์แต่ละชนิดขึ้นอยู่กับคุณสมบัติของสารผสม ไม่สามารถระบุได้อย่างชัดเจน แต่สามารถพิจารณาเลือกจาก catalog ที่บริษัทผู้ผลิตคอลัมน์ออกมาจำหน่าย และค้นคว้าจากงานวิจัยในวารสารด้านโครมาโทกราฟี
4. Detector หรือส่วนตรวจวัด เป็นอุปกรณ์ที่ใช้สำหรับตรวจวัดสารเชิงเดี่ยวที่ถูกแยกออกมาจากคอลัมน์แล้วส่งสัญญาณไฟฟ้าไปยังระบบประมวลผลสามารถจำแนกประเภทของส่วนตรวจวัดได้เป็นหลายประเภทตามคุณสมบัติการตรวจวัด โดยภาพแบบตรวจวัดที่ใช้กันอย่างกว้างขวาง และสามารถทำได้ในเครื่อง GC-2014 ได้แก่
 - 4.1 Flame Photometric Detector (FID) ใช้ในการตรวจหาสารประกอบอินทรีย์ (สารประกอบที่มี C-C, C-H bonds)
 - 4.2 Electron Capture Detector (ECD) เป็นอุปกรณ์ตรวจวัดที่ดีในการตรวจหาสารประกอบที่มีแฮโลเจนอะตอมเป็นองค์ประกอบ เช่น ยาฆ่าแมลง และยาปราบวัชพืช เป็นต้น
5. Data system หรือระบบประมวลผล เป็นส่วนที่ประมวลผลและข้อมูลต่างๆ ด้วยระบบคอมพิวเตอร์ซึ่งคำนวณและรายงานผลเป็น retention time คือเวลาที่สารแต่ละชนิดใช้ผ่านคอลัมน์จากจุดเริ่มต้นถึงจุดสูงสุดของของพีคที่ได้จากโครมาโทแกรม retention time สามารถนำไปใช้ในการวิเคราะห์เชิงคุณภาพเพื่อระบุว่าเป็นสารชนิดใดเมื่อเทียบกับสารมาตรฐานนอกจากนี้ลักษณะและ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ขนาดของพีคที่ได้จากโครมาโทแกรมใช้เป็นข้อมูลสำหรับการวิเคราะห์เชิงคุณภาพและเชิงปริมาณได้ [24]



ภาพที่ 2.32 ส่วนประกอบของแก๊สโครมาโทกราฟี

2.6.9 Gas Chromatography-Mass Spectrometry (GC-MS)

เป็นเทคนิคที่เริ่มนิยมนามาใช้กันอย่างแพร่หลายมากขึ้น เนื่องจากเป็นวิธีที่สามารถทำนายชนิดขององค์ประกอบที่มีอยู่ในสารได้อย่างค่อนข้างแม่นยำโดยอาศัยการเปรียบเทียบ fingerprint ของเลขมวล (mass number) ของสารตัวอย่างนั้นๆกับข้อมูลที่มีอยู่ นอกจากนี้เทคนิคนี้ยังมีความสามารถในการวิเคราะห์ได้ทั้งในเชิงปริมาณ (quantitative analysis) และเชิงคุณภาพ (qualitative analysis) ได้อย่างถูกต้อง Mass Spectrometer เป็น detector ที่ใช้ตรวจวัดองค์ประกอบที่มีอยู่ในสารตัวอย่าง โดยอาศัยกลไกคือโมเลกุลขององค์ประกอบที่ถูกแยกออกมาจากสารตัวอย่างโดยเครื่อง GC นั้นจะถูกไอออไนซ์ในสภาวะที่เป็นสุญญากาศ แล้วตรวจวัดออกมาเป็นเลขมวล (mass number) เทียบกับข้อมูลอ้างอิงแล้วแปลผลออกมาเป็นชื่อขององค์ประกอบนั้น ๆ หลักการทำงานของเครื่อง GC-MS นั้นเริ่มจากนำตัวอย่างฉีดเข้าเครื่อง GC จากนั้นสารก็จะถูกแยกออกเป็นองค์ประกอบต่าง ๆ เมื่อผ่านเข้าสู่ column ที่อยู่ใน oven จากนั้นองค์ประกอบใดที่ถูกแยกออกมาจาก column ก่อนก็จะผ่านเข้าไปในส่วนหนึ่งของเครื่อง MS ซึ่งมีสภาวะเป็นสุญญากาศก่อน แล้วเข้าไปเจอกับ ion source ซึ่งจะทำหน้าที่ไอออไนซ์โมเลกุลที่ผ่านเข้ามาให้กลายเป็นประจุ จากนั้นประจุเหล่านั้นก็จะเดินทางผ่านเครื่องคัดเลือกและแยกแยะขนาดของประจุ (mass analyzer) เพื่อดูว่าประจุเหล่านั้นประกอบไปด้วยขนาดมวลเท่าใดบ้าง ก่อนที่จะเดินทางเข้าสู่เครื่องตรวจวัด (detector) เพื่อทำการตรวจหาปริมาณของประจุแล้วแปลผลออกมาเป็นปริมาณขององค์ประกอบแต่ละตัวที่มีอยู่ในสารตัวอย่างโดยข้อดีของเครื่อง GC-MS มีหลายประการอาทิเช่น สามารถวิเคราะห์ได้ทั้งแบบทั่วไป

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

และแบบเฉพาะเจาะจง ให้ sensitivity ที่สูง สามารถบ่งชี้ถึงชนิดขององค์ประกอบที่มีอยู่ในสารตัวอย่างได้ และสามารถวิเคราะห์ได้ทั้งในเชิงปริมาณและเชิงคุณภาพ [25]

2.6.10 เทคนิคการโปรแกรมอุณหภูมิเพื่อทดสอบการเกิดออกซิเดชัน (temperature-programmed oxidation; TPO)

เทคนิคการโปรแกรมอุณหภูมิเพื่อทดสอบการเกิดออกซิเดชันเป็นเทคนิคที่ใช้เพื่อทดสอบการเสื่อมประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาเนื่องจากการเกิดโค้ก (coke) หรือสารที่มีขนาดโมเลกุลใหญ่ ซึ่งเป็นสารอินทรีย์ โดยจะขัดขวางการเข้าทำปฏิกิริยาของสารตั้งต้นที่เข้ามาใหม่ เป็นสาเหตุให้ตัวเร่งปฏิกิริยาเกิดการเสื่อมสภาพ (deactivation) การทดลองเทคนิคการโปรแกรมอุณหภูมิเพื่อทดสอบการเกิดออกซิเดชันสามารถทำได้โดย ขั้นตอนแรก ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านการเร่งปฏิกิริยาจะถูกให้ความร้อนภายใต้บรรยากาศของออกซิเจน (ปกติใช้ออกซิเจน ความเข้มข้น 5 เปอร์เซ็นต์ในแก๊สฮีเลียม) เพื่อให้โค้กในตัวเร่งปฏิกิริยาเกิดการเผาไหม้เปลี่ยนเป็นแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ จากนั้นแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์จะถูกผ่านไปยังถึงปฏิกรณ์ที่มีตัวเร่งปฏิกิริยา ภายใต้บรรยากาศของไฮโดรเจนที่อุณหภูมิ 400 องศา เซลเซียสเพื่อเปลี่ยนเป็นแก๊สมีเทน (methane; CH_4) โดยมีเทนที่เกิดขึ้นจะถูกตรวจวัดด้วยตัวตรวจวัดชนิดไอออนไนซ์ด้วยเปลวไฟ และแก๊สมีเทนนี้จะเป็นตัวแทนของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ที่เกิดขึ้นเนื่องจากการเผาไหม้ของโค้กที่เกาะติดอยู่บนตัวเร่งปฏิกิริยา [15]

บทที่ 3

วิธีการดำเนินงานวิจัย

จากงานวิจัยที่ได้ศึกษาข้างต้นทางผู้วิจัยมีความสนใจที่จะพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะทรานซิชัน ในอุตสาหกรรมน้ำมันชีวภาพโดยเลือกตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะนิกเกิล (Ni) ที่มีความว่องไวต่อปฏิกิริยาสูง นำมาพัฒนาต่อโดยปรับปรุงให้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาแบบไบเมทัลลิก (bimetallic) เพื่อต้องการศึกษาว่า โลหะที่นำมาเติมลงไปจะส่งผลอย่างไรกับตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิล (Ni) ซึ่งโลหะที่นำมาใช้ในการเติมคือ ดีบุก (Sn) โดยจากงานวิจัยที่ได้ศึกษาการเติมดีบุกลงในตัวเร่งปฏิกิริยาโมโนเมทัลลิก (monometallic) สามารถเพิ่มความว่องไวให้กับตัวเร่งปฏิกิริยาและส่งผลต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยาไฮโดรจีเนชัน ทางผู้วิจัยจึงสันนิษฐานว่าการเติมดีบุกลงในตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลในปริมาณที่แตกต่าง กันนั้นน่าจะส่งผลต่อค่าการเปลี่ยนแปลงของสารตั้งต้น (%conversion), ผลผลิตร้อยละ (%yield) และค่าการเลือกเกิด (%selectivity) ของกระบวนการดิวอกซิจีเนชันของกรดสเตียริกให้มีค่าที่ แตกต่างกันโดยคาดว่าผลิตภัณฑ์หลักที่ได้จะเป็นสารประกอบไฮโดรคาร์บอน

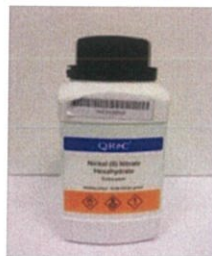
ในงานวิจัยนี้จึงทำการศึกษาผลที่เกิดจากการเติมดีบุกในปริมาณแตกต่างกันว่าส่งผลอย่างไรต่อ ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลและนำตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้ไปทดสอบผ่านกระบวนการดิวอกซิจีเนชันโดยมี รายละเอียดของวิธีการดำเนินงานวิจัย ดังต่อไปนี้

3.1 สารตั้งต้นและสารเคมีที่ใช้

3.1.1 นิกเกิลไนเตรตเฮกซะไฮเดรต (Nickel(II)nitrate hexahydrate, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)

นิกเกิลไนเตรต เฮกซะไฮเดรต (Nickel(II)nitrate hexahydrate, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) ทำหน้าที่ เป็นสารตั้งต้นในการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาโดยมีสมบัติ ดังนี้

- ของแข็งเป็นผลึกสีเขียว
- มวลโมเลกุล 290.81 กรัมต่อโมล



ภาพที่ 3.1 นิกเกิลไนเตรต เฮกซะไฮเดรต

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

3.1.2 สแตนนัสคลอไรด์ (Tin(II) chloride , $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)

สแตนนัสคลอไรด์ (Tin(II) chloride, SnCl_2) ทำหน้าที่เป็นสารตั้งต้นร่วมกับนิกเกิลไนเตรต เฮกซะไฮเดรต (Nickel(II)nitrate hexahydrate, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) ในการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาโดยมีสมบัติ ดังนี้

- ของแข็งเป็นผลึกสีขาว
- มวลโมเลกุล 225.63 กรัมต่อโมล



ภาพที่ 3.2 สแตนนัสคลอไรด์

3.1.3 เม็ดอลูมินาเฟสแกมมา (Gamma Alumina, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$)

เม็ดอลูมินาเฟสแกมมา (Gamma Alumina, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) ทำหน้าที่เป็นตัวฐานรองรับในการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาโดยมีสมบัติ ดังนี้

- เป็นเม็ดภาพร่างกลมสีขาว
- มีลักษณะพื้นผิวเป็นรูพรุน
- เส้นผ่านศูนย์กลาง 1.88 มิลลิเมตร

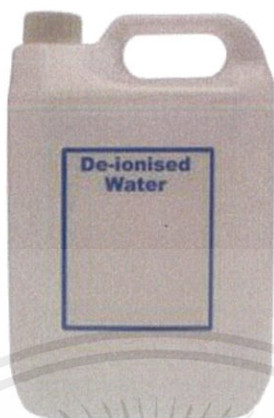


ภาพที่ 3.3 เม็ดอลูมินาเฟสแกมมา

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

3.1.4 น้ำกลั่นบริสุทธิ์ (Deionized water)

ในการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาจะใช้ น้ำกลั่นบริสุทธิ์ (Deionized water) ทำหน้าที่เป็นตัวทำละลาย

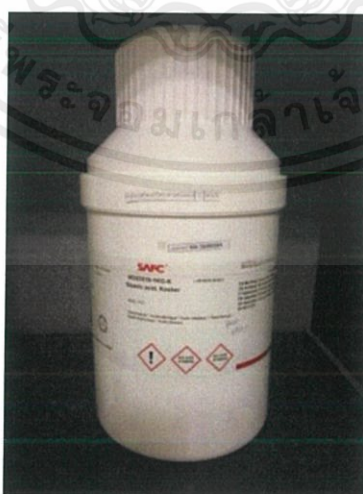


ภาพที่ 3.4 น้ำกลั่นบริสุทธิ์

3.1.5 กรดสเตียริก (Stearic acid)

กรดสเตียริก (Stearic acid) ทำหน้าที่เป็นสารตั้งต้นในการทดสอบประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาผ่านกระบวนการด็อกซิเจเนชันโดยมีสมบัติดังนี้

- สูตรโมเลกุล คือ $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$ หรือ $\text{C}_{18}\text{H}_{36}\text{O}_2$
- มวลโมเลกุล 284.484 กรัมต่อโมล



ภาพที่ 3.5 กรดสเตียริก

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

3.1.6 ตัวทำละลายอินทรีย์โดเดคเคน (Dodecane)

ตัวทำละลายอินทรีย์โดเดคเคน (Dodecane) ทำหน้าที่เป็นตัวทำละลายในการทดสอบประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาผ่านกระบวนการดิวอกซิเจนในชั้นโดยมีสมบัติดังนี้

- สูตรโมเลกุล คือ $C_{12}H_{26}$
- มวลโมเลกุล 170.34 กรัมต่อโมล



ภาพที่ 3.6 ตัวทำละลายอินทรีย์โดเดคเคน

3.2 การสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยวิธีชุบเปียก (Wetness impregnation)

3.2.1 วัสดุและอุปกรณ์ที่ใช้

1. ปีกเกอร์ (Beaker)



ภาพที่ 3.7 ปีกเกอร์

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2. เครื่องกวนสารให้ความร้อน (Hotplate stirrer)



ภาพที่ 3.8 เครื่องกวนสารให้ความร้อน

3. แท่งแม่เหล็กกวนสาร (Magnetic bar)



ภาพที่ 3.9 แท่งแม่เหล็กกวนสาร

4. ตู้อบลมร้อนแบบมีพัดลม (Oven)



ภาพที่ 3.10 ตู้อบลมร้อนแบบมีพัดลม

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

5. เตาเผา (Furnace)



ภาพที่ 3.11 เตาเผา

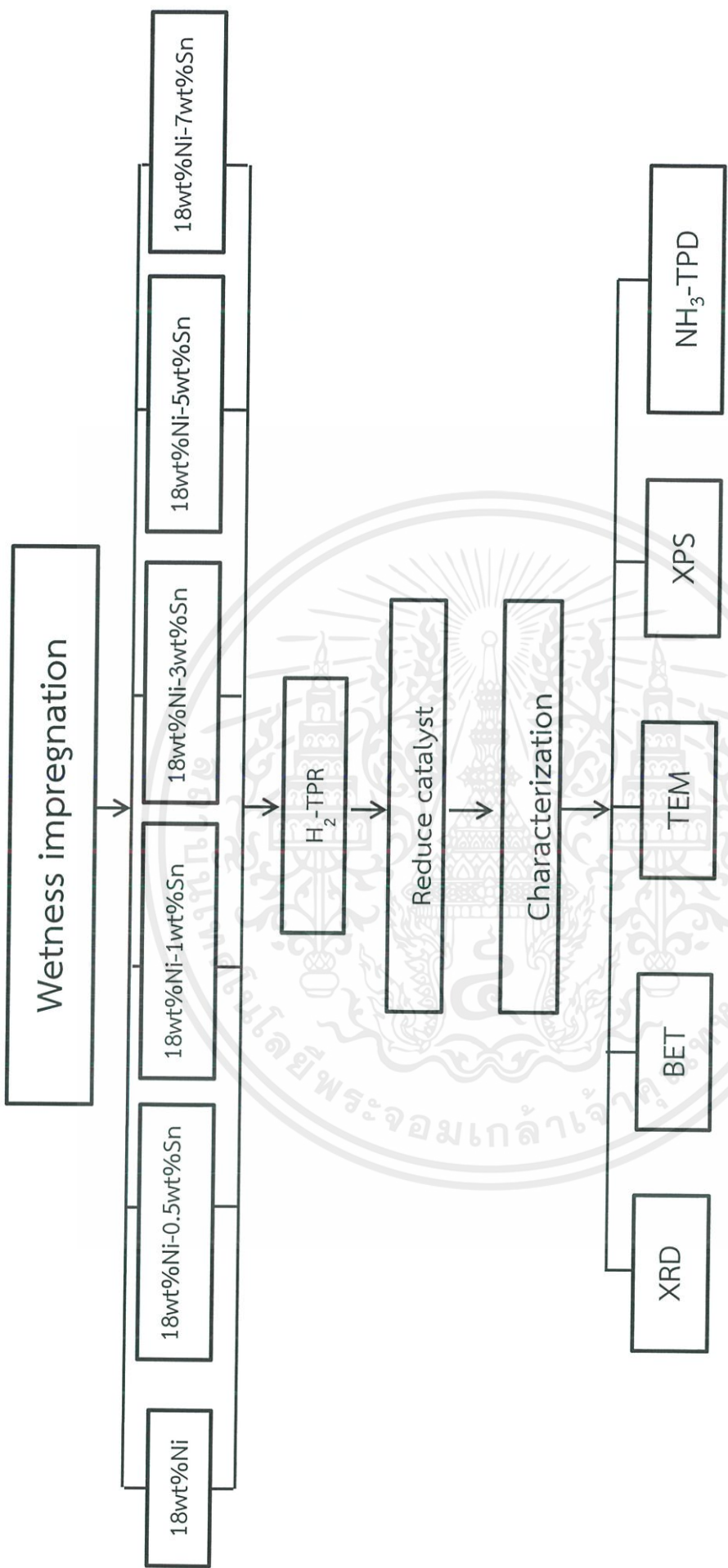
6. ถ้วยเผา (Crucible)



ภาพที่ 3.12 ถ้วยเผา

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

Part 1 : Synthesis catalyst (Ni/ γ - Al_2O_3 , NiSn/ γ - Al_2O_3)



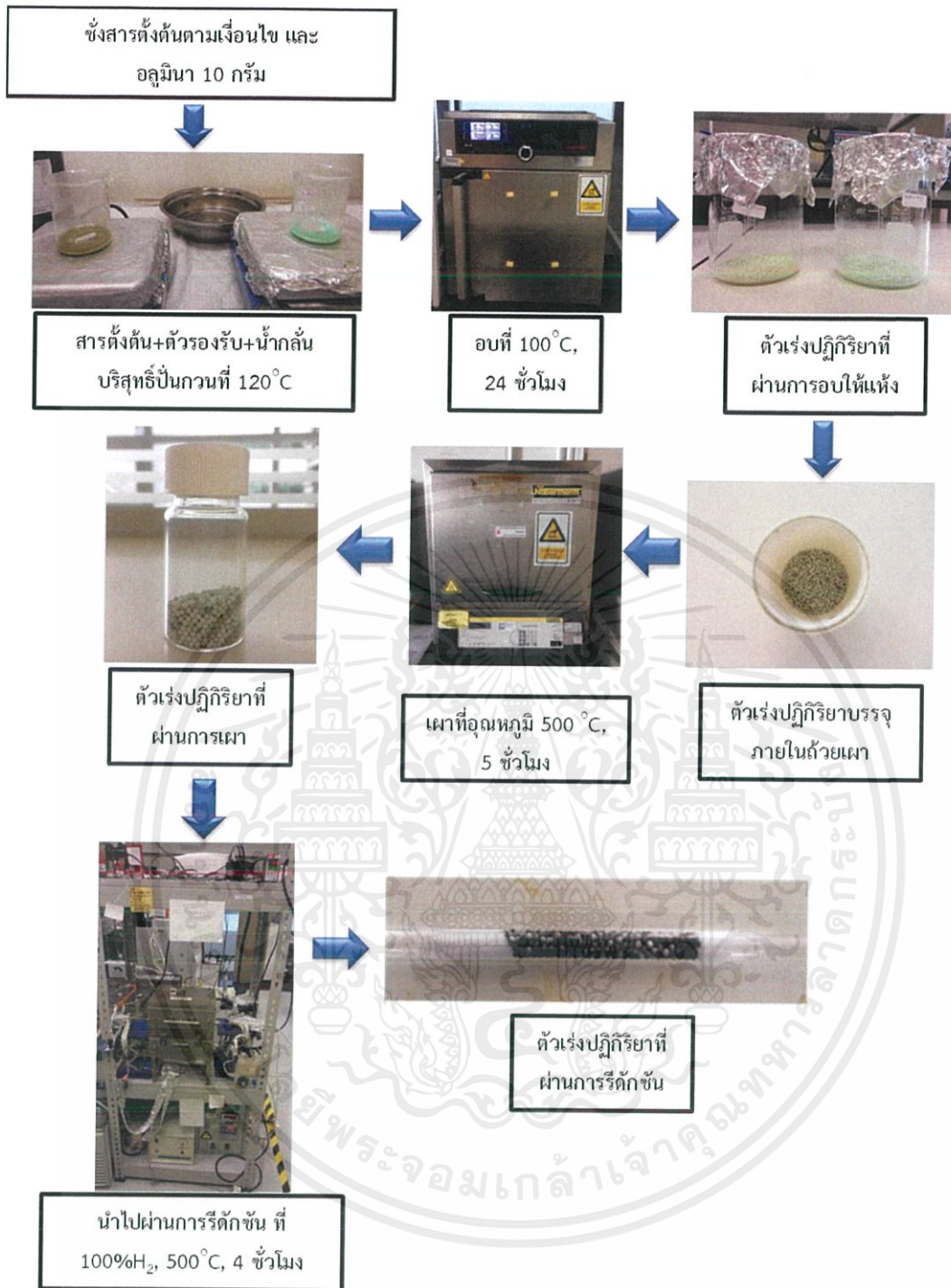
ภาพที่ 3.13 แผนผังแสดงวิธีการสังเคราะห์และวิเคราะห์เร่งปฏิกิริยา

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

3.2.2 ขั้นตอนการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา Bimetallic

สังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยวิธี wetness impregnation โดยใช้ตัวฐานรองรับเป็นอลูมินา เฟสแกมมาและใช้สารตั้งต้นเป็น Nickel(II) nitrate และ Tin(II) chloride โดยปรับเปลี่ยนอัตราส่วนระหว่าง Ni และ Sn ซึ่งประกอบไปด้วย 6 เงื่อนไข ดังนี้ 18wt%Ni, 18wt%Ni-0.5wt%Sn, 18wt%Ni-1wt%Sn, 18wt%Ni-3wt%Sn, 18wt%Ni-5wt%Sn และ 18wt%Ni-7wt%Sn โดยขั้นตอนโดยละเอียดจะประกอบไปด้วย

1. ชั่งสารเคมีเริ่มต้นตามปริมาณที่จะใช้ในแต่ละเงื่อนไขและชั่งอลูมินาที่ใช้เป็นตัวฐานรองรับปริมาณ 10 กรัม
2. นำสารตั้งต้นที่ได้และอลูมินามาผสมเข้าด้วยกันภายในบีกเกอร์และใส่น้ำกลั่นบริสุทธิ์เพื่อใช้เป็นตัวทำละลายปริมาตร 50 มิลลิลิตรจากนั้นปั่นกวนบนเครื่องกวนสารให้ความร้อน (Hotplate stirrer) พร้อมให้อุณหภูมิที่ 120 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 2 ชั่วโมง
3. นำตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้ไปอบที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 24 ชั่วโมงในตู้อบลมร้อนแบบมีพัดลม (Oven)
4. นำตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านการอบแล้วไปใส่ถ้วยเผา (Crucible) และนำไปเผาที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 5 ชั่วโมงภายในเตาเผา (Furnace)
5. นำตัวเร่งปฏิกิริยาทุกเงื่อนไขที่ผ่านการสังเคราะห์ด้วยวิธี impregnation ไปผ่านการรีดักชัน โดยมีเงื่อนไขการทดลอง ดังนี้ แก๊ส 100%H₂, อัตราการไหล (flow rate) 50 มิลลิลิตรต่อนาที, อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 4 ชั่วโมง และอัตราการให้ความร้อน (heating rate) 10 องศาเซลเซียส ต่อนาที



ภาพที่ 3.14 กระบวนการวิเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

3.3 การวิเคราะห์สมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยา

3.3.1 วิเคราะห์ความสามารถในการรีดิวซ์ (reducibility) ด้วยเทคนิค Temperature programmed reduction of hydrogen (H₂-TPR)

ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้จากการสังเคราะห์จะอยู่ในรูปแบบของโลหะออกไซด์ซึ่งในงานวิจัยนี้ไม่ต้องการจึงจำเป็นต้องกำจัดออกไซด์ออกโดยผ่านการทำปฏิกิริยารีดักชันภายใต้บรรยากาศไฮโดรเจนจนได้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่อยู่ในรูปแบบของโลหะบริสุทธิ์ โดยก่อนที่จะทำปฏิกิริยารีดักชันได้จำเป็นที่จะต้องรู้เงื่อนไขที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาก่อน ซึ่งจะศึกษาด้วยเทคนิค H₂-TPR โดยมีเงื่อนไขดังตารางที่ 3.1

ตารางที่ 3.1 เงื่อนไขในการวิเคราะห์เทคนิค H₂-TPR

| | |
|----------------------------------|---|
| Temperature programmed reduction | |
| Gas | 5% H ₂ /Ar, He |
| Pretreat status | 120 °C, 60 min (Heating rate 10 °C/min) |
| Flow rate | 30 cm ³ /min |
| Max temp | 1000 °C (Heating rate 10 °C/min) |



ภาพที่ 3.15 เครื่องวิเคราะห์ความสามารถในการรีดิวซ์

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

3.3.2 วิเคราะห์การเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (X-ray Diffraction, XRD)

นำตัวอย่างปฏิกิริยาที่ได้ไปวิเคราะห์เพื่อศึกษาเอกลักษณ์ของสารรวมถึง ลักษณะความเป็นผลึกของตัวอย่างปฏิกิริยาโดยมีเงื่อนไขดังตารางที่ 3.2

ตารางที่ 3.2 เงื่อนไขในการวิเคราะห์การเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์

| | |
|-----------------------|------------------------------|
| X-ray Diffractometer | Bruker model AXS, d8 Advance |
| 2θ | 10 – 80 degree |
| Power | 40 kV, 40 mA |
| Increment (Step size) | 0.020462 degree |
| Scanspeed (Step time) | 0.5 s |



ภาพที่ 3.16 เครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

3.3.3 การวิเคราะห์พื้นผิวด้วยเทคนิคการดูดซับ การคายซับของก๊าซไนโตรเจน (N_2 – adsorption desorption isotherm)

เทคนิคนี้ใช้ตรวจสอบพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาและสามารถตรวจสอบลักษณะความเป็นรูพรุนได้จากกราฟไอโซเทอมโดยมีเงื่อนไขดังตารางที่ 3.3

ตารางที่ 3.3 เงื่อนไขในการวิเคราะห์พื้นผิวด้วยเทคนิคการดูดซับ การคายซับของก๊าซไนโตรเจน

| | |
|-------------------------------------|---|
| เครื่องวัดการดูด คายซับก๊าซไนโตรเจน | Quantachrome NOVA 2000e |
| Sample weight | 0.2000 g |
| Degas status | 300°C , 3 hr |
| Analysis Point | Adsorption 40 point, Desorption 34 point และ BET 11 point |
| Carrier gas | N_2 |



ภาพที่ 3.17 เครื่องวิเคราะห์พื้นผิวด้วยเทคนิคการดูดซับ การคายซับของก๊าซไนโตรเจน

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

3.3.4 การวิเคราะห์ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (Transmission Electron Microscope, TEM)

เทคนิค TEM สามารถวิเคราะห์ลักษณะทางกาย เช่น ดูการกระจายตัวของอนุภาคโลหะบนตัวฐานรองรับและศึกษาขนาดของอนุภาคโลหะได้ ในการเตรียมตัวอย่างในการวิเคราะห์ต้องบดให้เป็นผงละเอียดและละลายในแอลกอฮอล์ให้สารละลายมีลักษณะเป็นคอลลอยด์ เนื่องจากตัวอย่างที่วิเคราะห์จะต้องมีความบางมากเพื่อให้อิเล็กตรอนสามารถทะลุผ่านได้ มีเงื่อนไขในการวิเคราะห์ดังตารางที่ 3.4

ตารางที่ 3.4 เงื่อนไขในการวิเคราะห์ด้วย TEM

| | |
|----------------------------------|--------------------------------|
| Transmission Electron Microscope | JEM-2100 Plus |
| Magnification | X100K, X150K , X300K และ X800K |



ภาพที่ 3.18 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน

3.3.5 การวิเคราะห์ด้วยเทคนิค X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS)

เทคนิคนี้สามารถวิเคราะห์เพื่อระบุชนิดและสถานะทางเคมีของธาตุที่เป็นองค์ประกอบบริเวณพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาได้

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



ภาพที่ 3.19 เครื่องวิเคราะห์พื้นผิวด้วยเทคนิคสเปคโตรสโคปีของอนุภาคอิเล็กทรอนิกส์ที่ถูกปลดปล่อยด้วยรังสีเอกซ์

3.3.6 การวิเคราะห์ความเป็นกรดของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิคการคายซับโดยเพิ่มอุณหภูมิ (Temperature programmed desorption, TPD)

เป็นการวิเคราะห์ความเป็นกรดของตัวเร่งปฏิกิริยาโดยจะให้ตัวเร่งปฏิกิริยาทำการดูดซับก๊าซแอมโมเนียไว้ หลังจากนั้นก็จะทำการให้อุณหภูมิเพื่อทำการคายซับของก๊าซแอมโมเนียโดยเงื่อนไขการทดลองเป็นไปตามตารางที่ 3.5

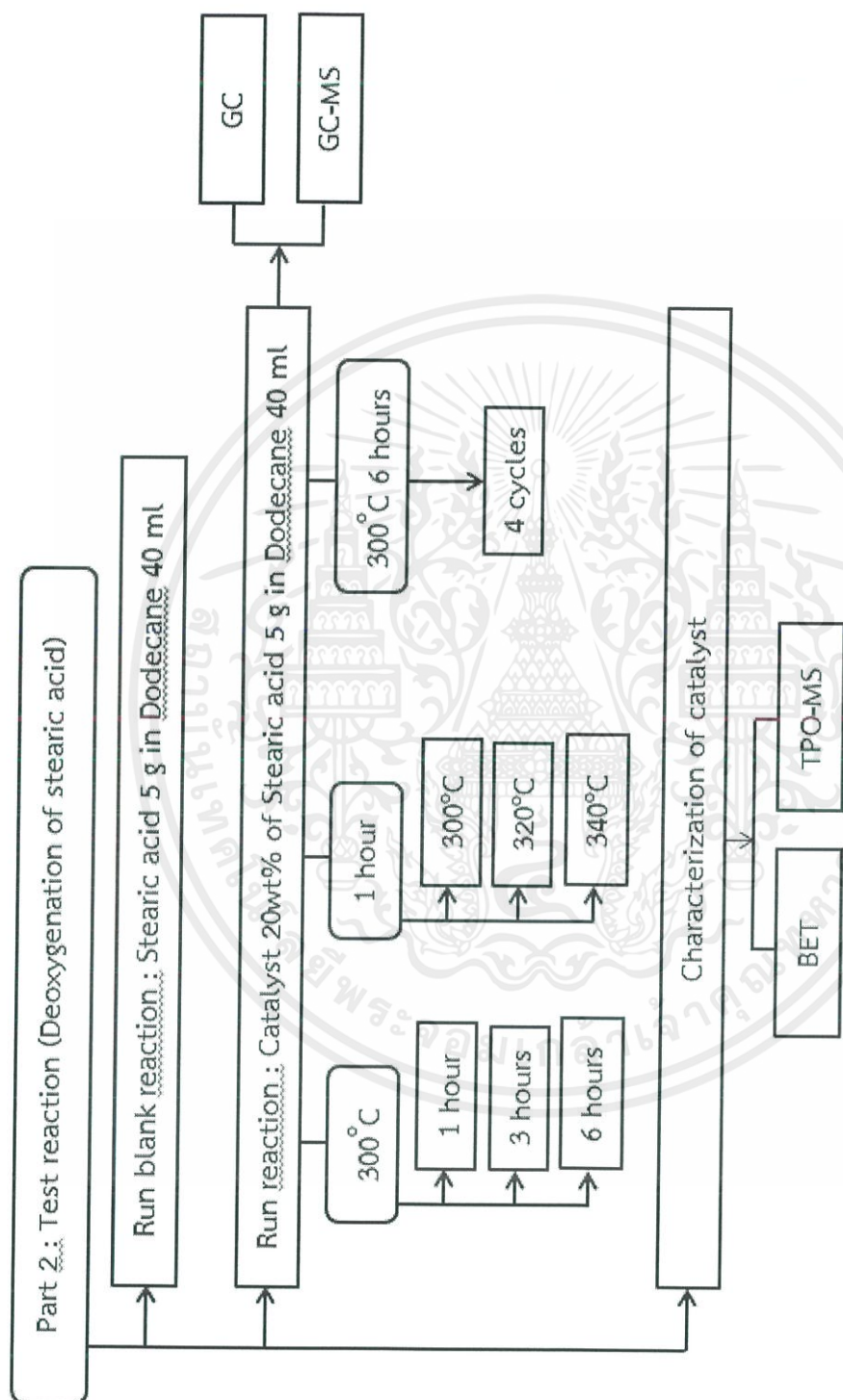
ตารางที่ 3.5 เงื่อนไขในการวัดความเป็นกรดของตัวเร่งปฏิกิริยา

| | |
|-----------------------------------|-------------------------------------|
| Temperature programmed desorption | Metal dispersion analyzer, BELCAT-B |
| Purging He | 500°C, 80 min, flow rate 30ml/min |
| Cooled | 120°C |
| Purging 5%NH ₃ /He | 120°C, 60 min, flow rate 30ml/min |
| Purging He (removed physisorbed) | Flow rate 30ml/min, 30 min |
| heated | 700°C, rate 10°C/min |



ภาพที่ 3.20 เครื่องวิเคราะห์ความเป็นกรดด้วยเทคนิค NH₃-TPD

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



ภาพที่ 3.21 แผนผังแสดงการทดสอบประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาผ่านกระบวนการด็อกซิเจนชัน

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

3.4 การทดสอบประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา

3.4.1 วัสดุและอุปกรณ์ที่ใช้

1. บีกเกอร์ (Beaker)



ภาพที่ 3.22 บีกเกอร์

2. เครื่องกวนสารให้ความร้อน (Hotplate stirrer)



ภาพที่ 3.23 เครื่องกวนสารให้ความร้อน

3. แท่งแม่เหล็กกวนสาร (Magnetic bar)

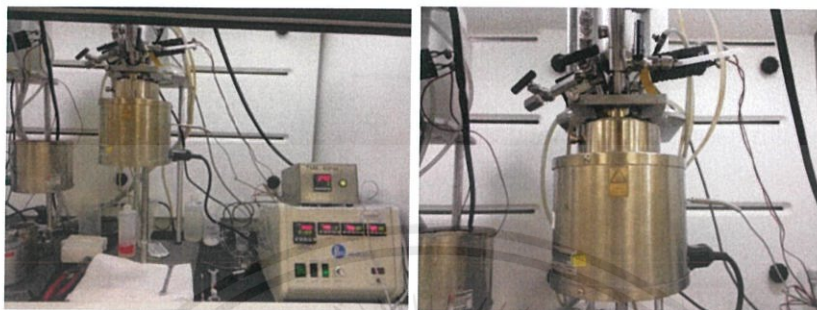


ภาพที่ 3.24 แท่งแม่เหล็กกวนสาร

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

4. เครื่องปฏิกรณ์ความดันสูง (Parr batch reactor)

- รีแอกเตอร์ปริมาตร 300 มิลลิลิตร
- อุณหภูมิสูงสุด 330 องศาเซลเซียส



ภาพที่ 3.25 เครื่องปฏิกรณ์ความดันสูง

5. ขวดเก็บสารตัวอย่าง



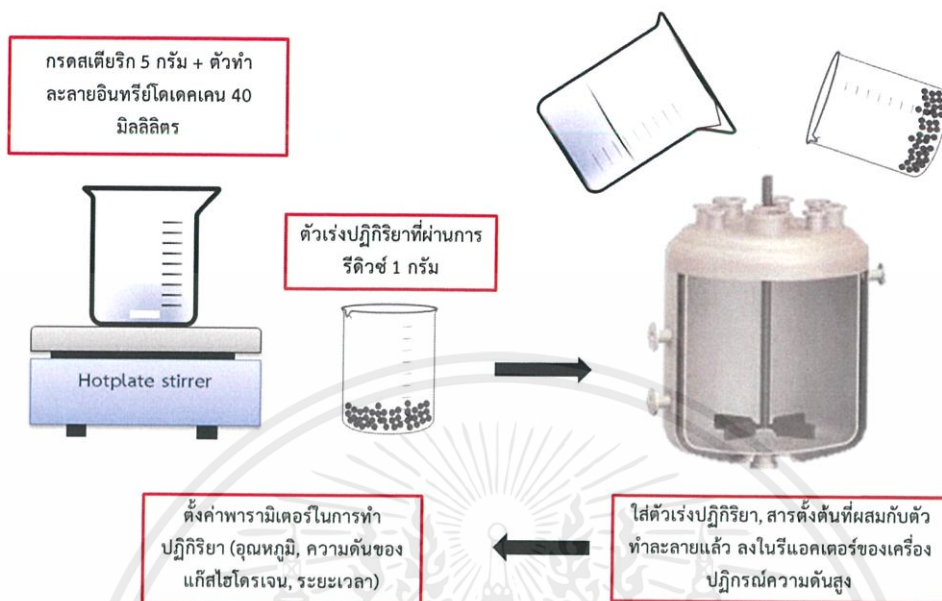
ภาพที่ 3.26 ขวดเก็บสารตัวอย่าง

3.4.2 ขั้นตอนการทดสอบประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา

1. ชั่งสารตั้งต้นที่เป็นกรดสเตียริก 5 กรัม ผสมกับตัวทำละลายอินทรีย์โตนโทเคน 40 มิลลิลิตร
2. นำสารที่ผสมแล้วจากข้อ 1 ไปทำการปั่นกวนบนเครื่องกวนสารให้ความร้อน
3. ชั่งตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านการรีดิวซ์แล้ว 1 กรัม
4. นำส่วนผสมข้อ 1 และ ข้อ 3 ใส่ลงในรีแอกเตอร์ของเครื่องปฏิกรณ์ความดันสูง
5. ตั้งค่าพารามิเตอร์ที่ต้องการใช้ในปฏิกิริยา โดย ใช้ความดันไฮโดรเจนเริ่มต้นที่ 40 บาร์, อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส ระยะเวลาในการทำปฏิกิริยา 1 ชั่วโมง และทำการศึกษาระยะเวลาที่เพิ่มขึ้นใน

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

การทำปฏิกิริยาโดยเลือกตัวเร่งปฏิกิริยาเงื่อนไข 18wt%Ni, 18wt%Ni-0.5wt%Sn และ 18wt%Ni-7wt%Sn มาใช้ในการทดสอบประสิทธิภาพที่เวลา 3 และ 6 ชั่วโมง



ภาพที่ 3.27 กระบวนการทดสอบประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาผ่านกระบวนการไดออกซิเจน

3.5 การวิเคราะห์ผลที่ได้จากการทดสอบประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา

3.5.1 วิเคราะห์ผลที่ได้จากการทดสอบประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิค Gas chromatography

นำตัวอย่างที่ได้จากการทดสอบประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยามาศึกษาด้วยเทคนิค GC ซึ่งเทคนิคนี้จะสามารถวิเคราะห์หาองค์ประกอบภายในของสารตัวอย่างได้โดยเปรียบเทียบกับสารมาตรฐานและสามารถวิเคราะห์ในเชิงปริมาณได้



ภาพที่ 3.28 เครื่อง Gas chromatography

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

3.5.2 วิเคราะห์ผลที่ได้จากการทดสอบประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิค Gas chromatography–mass spectrometry

นำสารตัวอย่างที่ได้จากการทดสอบประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยามาศึกษาด้วยเทคนิค GC-MS เพื่อวิเคราะห์หาสารประกอบอินทรีย์ประเภทต่างๆที่ไม่สามารถเทียบกับสารมาตรฐานจากเทคนิค GC ได้จึงจำเป็นที่จะต้องใช้เทคนิค GC-MS ในการวิเคราะห์

3.6 การวิเคราะห์สมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านการทดสอบปฏิกิริยา

3.6.1 การวิเคราะห์พื้นผิวด้วยเทคนิคการดูดซับ การคายซับของก๊าซไนโตรเจน (N_2 – adsorption desorption isotherm)

ศึกษาพื้นที่ผิวและลักษณะความเป็นรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านการทดสอบปฏิกิริยาแล้ว โดยใช้เงื่อนไขในการทดสอบเดียวกันกับตัวเร่งปฏิกิริยาก่อนการทดสอบ ดังตารางที่ 3.3

3.6.2 การวิเคราะห์ด้วยเทคนิคการโปรแกรมอุณหภูมิเพื่อทดสอบการเกิด อ อ ก ชิ เต ซัน (temperature-programmed oxidation; TPO)

เมื่อตัวเร่งปฏิกิริยาผ่านการทดสอบจึงจำเป็นที่จะวิเคราะห์การเกิดโค้ก (Coke formation) บนตัวเร่งปฏิกิริยาเพื่อใช้ในการศึกษาการเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาโดยเงื่อนไขในการทดลองเป็นไปดังตารางที่ 3.6

ตารางที่ 3.6 เงื่อนไขในการวิเคราะห์เทคนิค TPO

| Temperature programmed oxidation | |
|----------------------------------|--|
| Gas | 5% O_2/He , He |
| Pretreat status | 120 °C, 75 min (Heating rate 10°C/min) |
| Flow rate | 30 cm^3/min |
| Max temp | 800 °C (Heating rate 10°C/min) |



ภาพที่ 3.29 เครื่องวิเคราะห์ปริมาณคาร์บอนด้วยเทคนิค TPO-MS

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

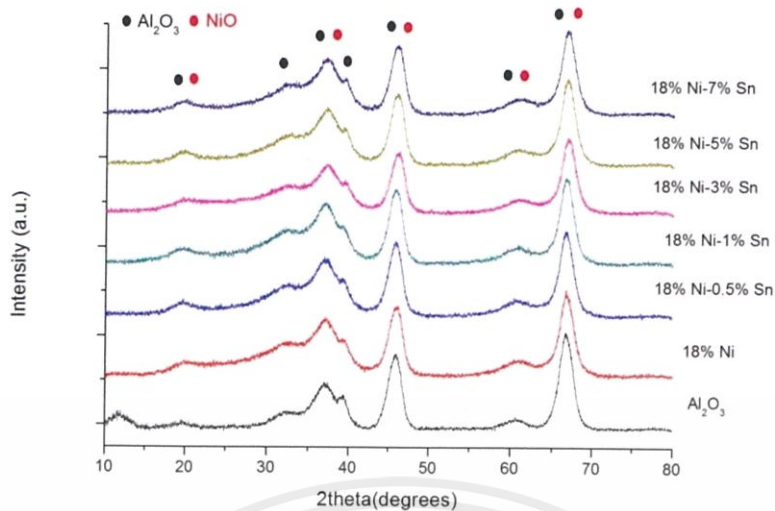
บทที่ 4

ผลการทดลองและอภิปรายผลการทดลอง

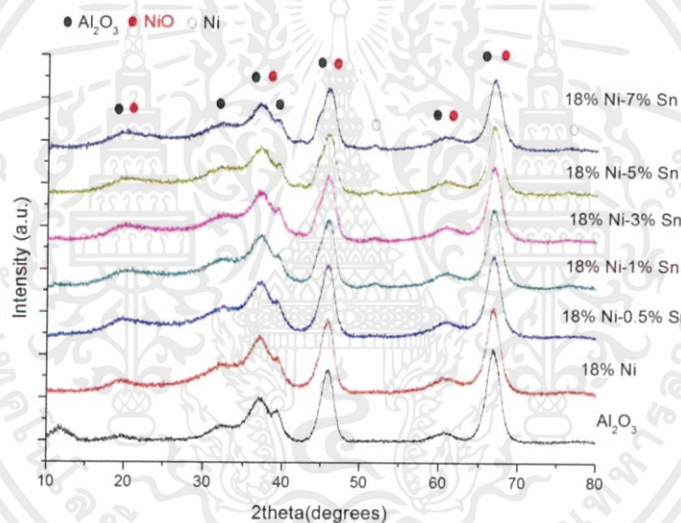
4.1 การศึกษาสมบัติทางกายภาพและทางเคมีของตัวเร่งปฏิกิริยา

จากการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะนิกเกิลและตัวเร่งปฏิกิริยาไบเมทัลลิก (Bimetallic) ด้วยวิธีชุบเปียก (wetness impregnation) เพื่อศึกษาสมบัติทางกายภาพและทางเคมีของตัวเร่งปฏิกิริยา จึงได้ผ่านการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคต่างๆที่สามารถอภิปรายผลได้ดังต่อไปนี้

ในการศึกษาลักษณะความเป็นผลึกและเอกลักษณ์ของสารด้วยเทคนิค XRD พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาก่อนผ่านการรีดักชัน พีคที่พบจะประกอบไปด้วยนิกเกิลออกไซด์ (Nickel oxide) และพีคของตัวฐานรองรับนั่นคือ แกมมา อลูมินา (gamma alumina) ซึ่งตำแหน่งพีคที่เกิดขึ้นอยู่ในตำแหน่งใกล้เคียงกัน และในกรณีของนิกเกิล (Ni) และ ดีบุก (Sn) ไม่สามารถมองเห็นพีคเนื่องจากตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านการสังเคราะห์จะมีลักษณะเป็นสถานะออกไซด์ (oxide phase) อยู่และลักษณะของกราฟที่ค่อนข้างฐานกว้างนั้น สาเหตุหลักเนื่องมาจากตัวฐานรองรับอลูมินา ในการสังเคราะห์ที่ใช้อลูมินาในปริมาณมากเมื่อเปรียบเทียบกับโลหะที่ใช้ ดังนั้นกราฟที่เกิดขึ้นของตัวเร่งปฏิกิริยาจึงมีลักษณะหน้าตาใกล้เคียงกับตัวฐานรองรับอลูมินา ดังแสดงในภาพที่ 4.1 เมื่อตัวเร่งปฏิกิริยาผ่านการรีดักชันแล้วลักษณะของกราฟ XRD ที่ได้จะเป็นไปดังภาพที่ 4.2 โดยพบว่ากราฟ XRD ของตัวเร่งปฏิกิริยาในแต่ละเงื่อนไขไม่สามารถมองเห็นพีคของดีบุก (Sn) ได้ชัดเจน เนื่องจากปริมาณในการเติมดีบุกเมื่อเทียบกับองค์ประกอบหลักที่เป็นอลูมินานั้นมีน้อยมากจึงไม่สามารถมองเห็นพีคจากกราฟ XRD ได้ ทำให้พีคที่เห็นเด่นชัดในแต่ละเงื่อนไขเป็นพีคของตัวฐานรองรับอลูมินา แต่ในบางเงื่อนไข ก็สามารถมองเห็นพีคของโลหะนิกเกิลได้เล็กน้อย ที่มุม (2theta) ประมาณ 52° ซึ่งสามารถยืนยันได้ในระดับหนึ่งถึงการพบโลหะนิกเกิลในตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้สังเคราะห์ขึ้น



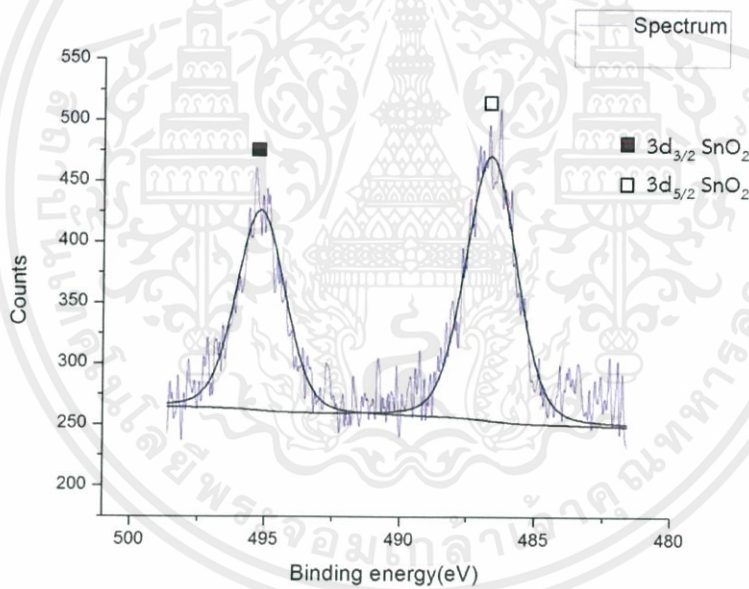
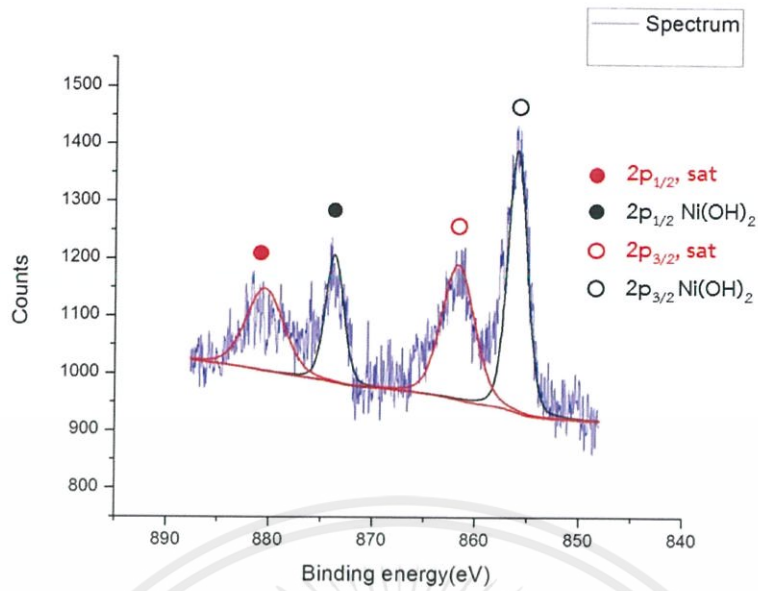
ภาพที่ 4.1 กราฟ XRD ของตัวเร่งปฏิกิริยาก่อนผ่านปฏิกิริยารีดักชัน



ภาพที่ 4.2 กราฟ XRD ของตัวเร่งปฏิกิริยาหลังผ่านปฏิกิริยารีดักชัน

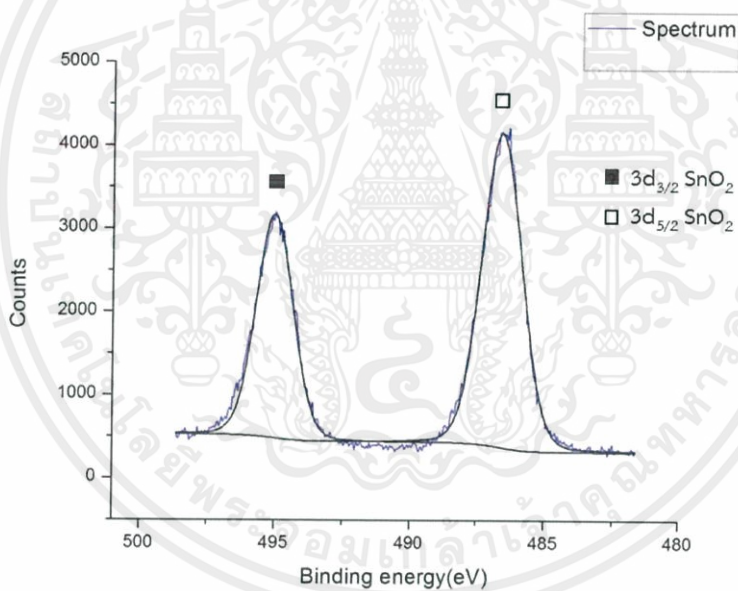
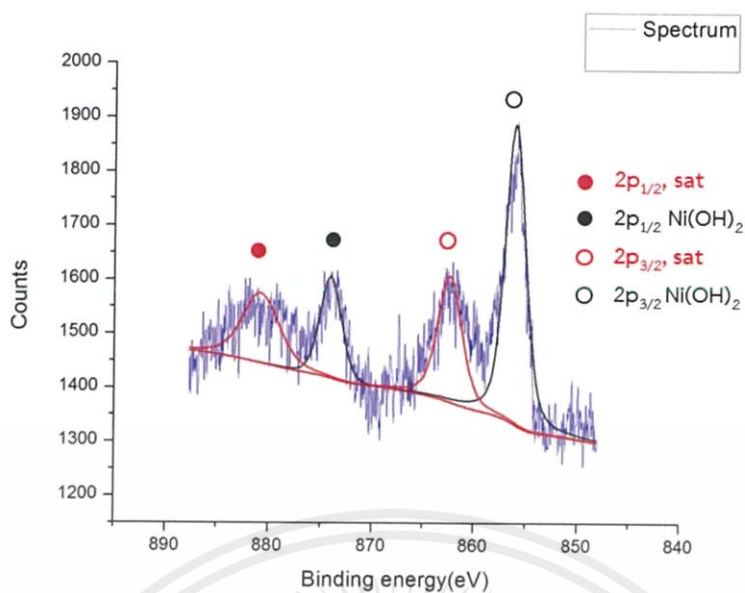
ในการศึกษาสถานะทางเคมีของธาตุที่เป็นองค์ประกอบบริเวณพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งตัวเร่งปฏิกิริยาก่อนผ่านการรีดักชันและหลังผ่านการรีดักชัน ด้วยเทคนิค XPS ได้ทำการเลือกตัวเร่งปฏิกิริยาบางเงื่อนไขเพื่อเป็นตัวแทนในการตรวจสอบโดยตัวเร่งปฏิกิริยาก่อนผ่านการรีดักชันได้ทำการศึกษาในเงื่อนไข 18wt%Ni-0.5wt%Sn/Al₂O₃ และ 18wt%Ni-7wt%Sn/Al₂O₃ ส่วนตัวเร่งหลังผ่านการรีดักชันได้ทำการศึกษาในเงื่อนไข 18wt%Ni-0.5wt%Sn/Al₂O₃, 18wt%Ni-3wt%Sn/Al₂O₃ และ 18wt%Ni-7wt%Sn/Al₂O₃ โดยผลที่ได้จะแสดงดังภาพที่ 4.3, 4.4, 4.5, 4.6, 4.7 และตารางที่ 4.1

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



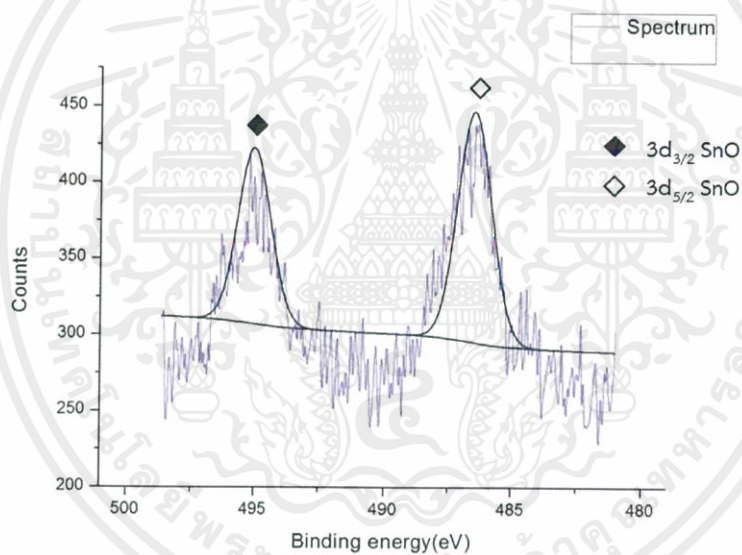
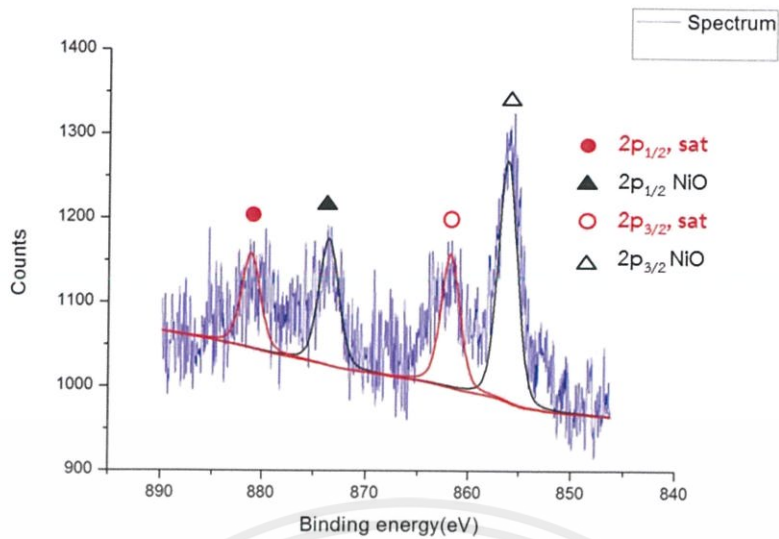
ภาพที่ 4.3 กราฟ XPS ของตัวเร่งปฏิกิริยา 18wt%Ni-0.5wt%Sn/Al₂O₃ ก่อนผ่านการรีดักชัน ประกอบด้วย chemical state ของ Ni(บน) และ Sn (ล่าง)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



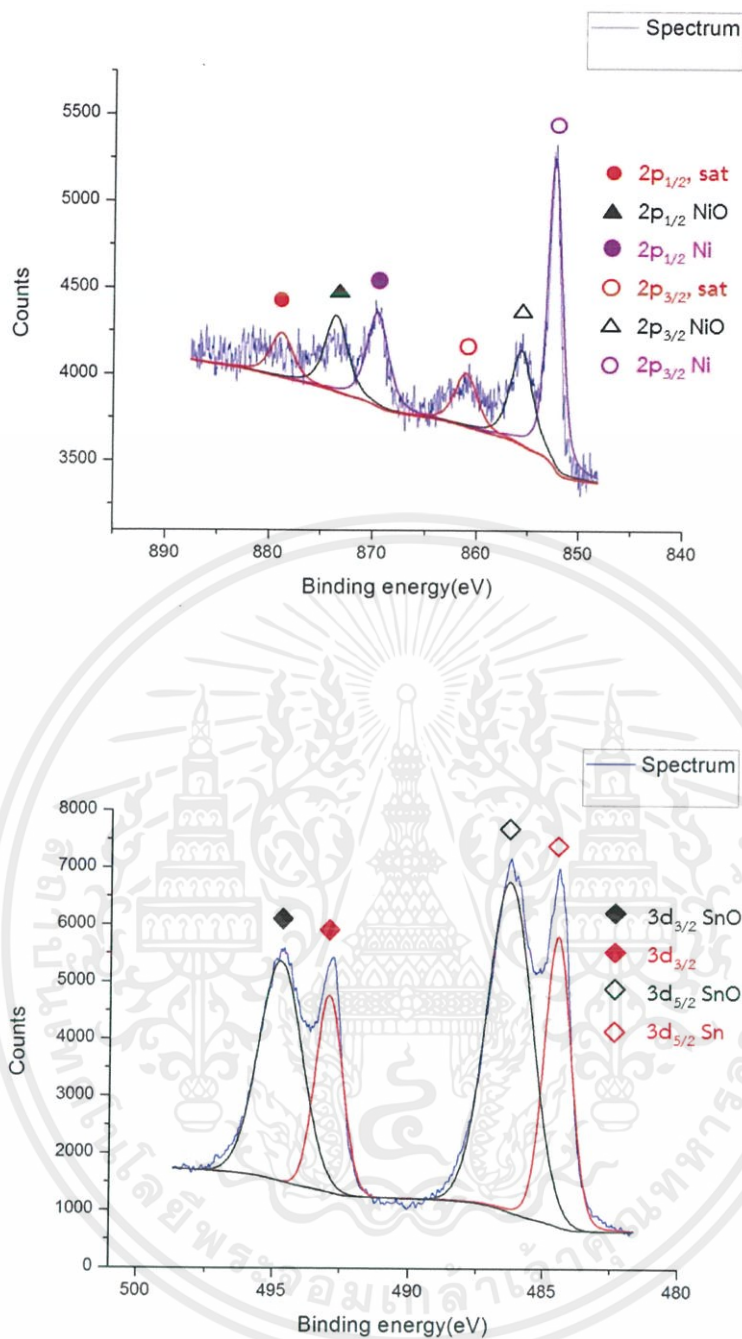
ภาพที่ 4.4 กราฟ XPS ของตัวเร่งปฏิกิริยา 18wt%Ni-7wt%Sn/Al₂O₃ ก่อนผ่านการรีดักชัน ประกอบด้วย chemical state ของ Ni(บน) และ Sn (ล่าง)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



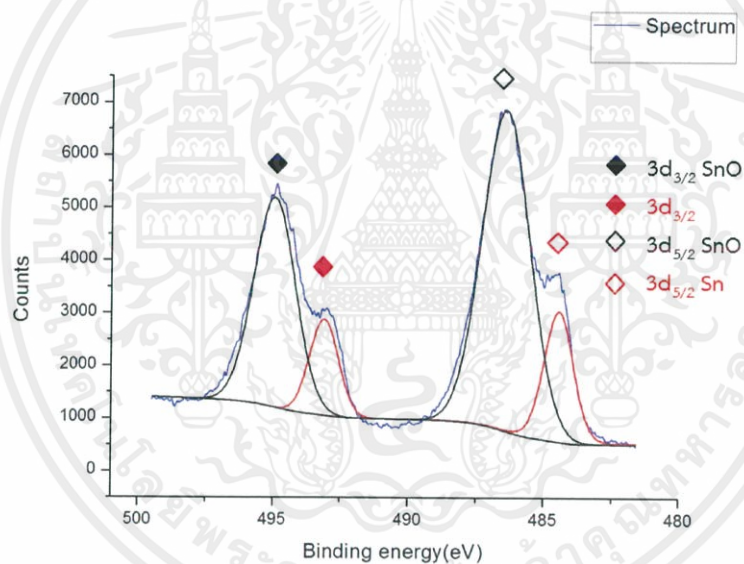
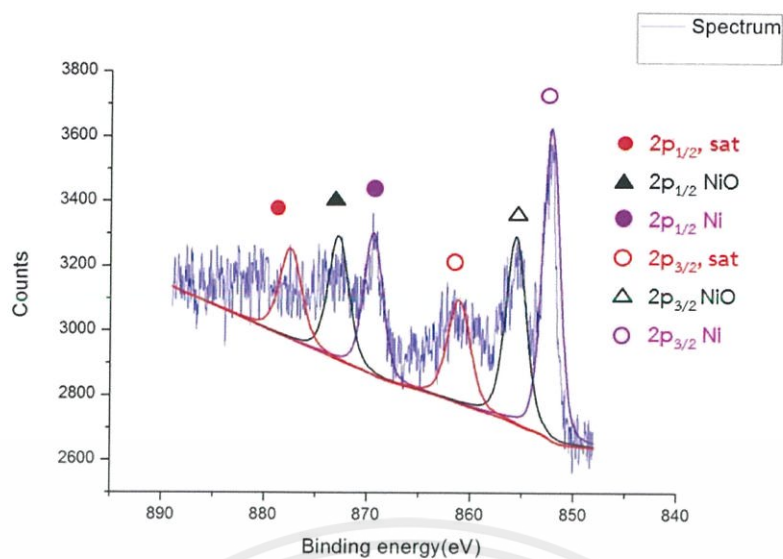
ภาพที่ 4.5 กราฟ XPS ของตัวเร่งปฏิกิริยา 18wt%Ni-0.5wt%Sn/Al₂O₃ หลังผ่านการรีดักชัน ประกอบด้วย chemical state ของ Ni(บน) และ Sn (ล่าง)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



ภาพที่ 4.6 กราฟ XPS ของตัวเร่งปฏิกิริยา 18wt%Ni-3wt%Sn/Al₂O₃ หลังผ่านการรีดักชัน ประกอบด้วย chemical state ของ Ni(บน) และ Sn (ล่าง)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



ภาพที่ 4.7 กราฟ XPS ของตัวเร่งปฏิกิริยา 18wt%Ni-7wt%Sn/Al₂O₃ หลังผ่านการรีดักชัน ประกอบด้วย chemical state ของ Ni(บน) และ Sn (ล่าง)

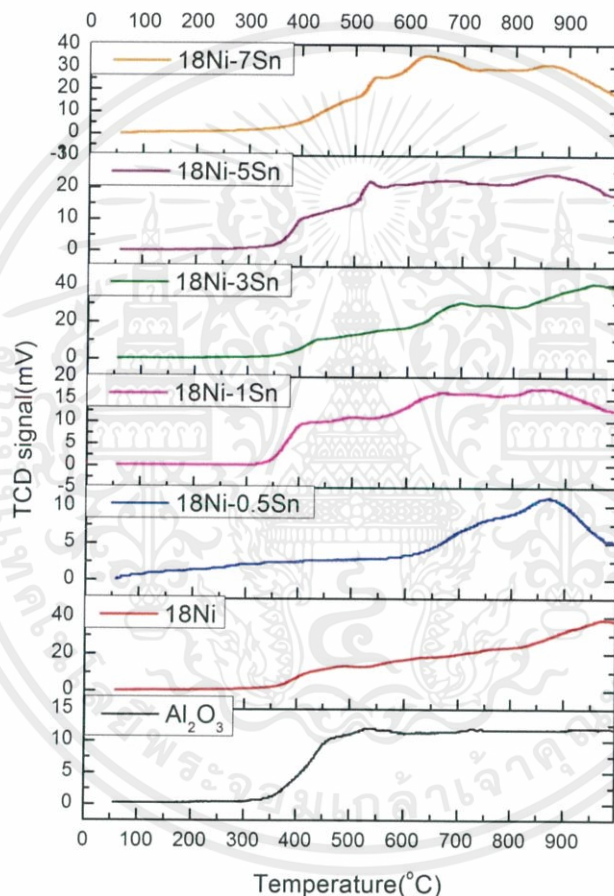
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ 4.1 ตารางสรุปผลการศึกษาศึกษาพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา ด้วยเทคนิค X-ray photoelectron spectroscopy (XPS)

| Name | Ni | Sn |
|--|---|--|
| 18wt%Ni-0.5wt%Sn/Al ₂ O ₃ | 2p _{3/2} Ni(OH) ₂ 2p _{3/2} , sat | 3d _{5/2} SnO ₂ 3d _{3/2} SnO ₂ |
| 18wt%Ni-7wt%Sn/Al ₂ O ₃ | 2p _{1/2} Ni(OH) ₂ 2p _{1/2} ,sat | |
| 18wt%Ni-0.5wt%Sn/Al ₂ O ₃ (reduced) | 2p _{3/2} NiO 2p _{3/2} , sat 2p _{1/2} NiO 2p _{1/2} ,sat | 3d _{5/2} SnO 3d _{3/2} SnO |
| 18wt%Ni-3wt%Sn/Al ₂ O ₃ (reduced) | 2p _{3/2} Ni 2p _{1/2} Ni 2p _{3/2} NiO 2p _{3/2} , sat | 3d _{5/2} Sn 3d _{3/2} 3d _{5/2} SnO |
| 18wt%Ni-7wt%Sn/Al ₂ O ₃ (reduced) | 2p _{1/2} NiO 2p _{1/2} ,sat | 3d _{3/2} SnO |

จากการทดสอบด้วยเทคนิค XPS สามารถพบองค์ประกอบของนิกเกิล (Ni) และดีบุก (Sn) ในรูปแบบต่างๆ ในขณะที่ผลจากการศึกษาด้วย XRD ไม่สามารถมองเห็นเนื่องจากมีปริมาณของนิกเกิล (Ni) และดีบุก (Sn) ที่ใส่ลงไปน้อย โดยการศึกษา ด้วย XPS ตัวเร่งปฏิกิริยาก่อนการผ่านการรีดักชันจะพบเอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดลอกเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ออกไซด์ของดีบุก (SnO_2) และนิเกิลไฮดรอกไซด์ (Ni(OH)_2) เมื่อผ่านการรีดักชันแล้วที่ความเข้มข้นของดีบุก (Sn) น้อยจะไม่พบโลหะดีบุก (Sn) และ โลหะนิเกิล (Ni) แต่พบนิเกิลออกไซด์ (NiO) และออกไซด์ของดีบุก (SnO) ซึ่งอาจจะแสดงให้เห็นถึงการรีดักชันที่ไม่สมบูรณ์ของ SnO_2 และ Ni(OH)_2 ที่บริเวณพื้นผิวจึงทำให้เกิดสถานะออกไซด์หลงเหลืออยู่ ในขณะที่เมื่อความเข้มข้นของดีบุก (Sn) เพิ่มขึ้น ตั้งแต่ 3wt% ขึ้นไป พบสถานะออกไซด์และพบว่า มีโลหะนิเกิล (Ni) และดีบุก (Sn) ซึ่งอาจจะแสดงให้เห็นว่าที่เงื่อนไขของ 18wt%Ni-3wt%Sn/ Al_2O_3 และ 18wt%Ni-7wt%Sn/ Al_2O_3 มีการรีดักชันที่ดีกว่าในส่วนบริเวณพื้นผิว



ภาพที่ 4.8 กราฟ H_2 -TPR ของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เงื่อนไขต่างๆ ประกอบไปด้วย ตัวฐานรองรับอลูมินา (Al_2O_3), ตัวเร่งปฏิกิริยา 18wt%Ni, 18wt%Ni-0.5wt%Sn, 18wt%Ni-1wt%Sn, 18wt%Ni-3wt%Sn, 18wt%Ni-5wt%Sn และ 18wt%Ni-7wt%Sn

ในการวิเคราะห์ความสามารถในการรีดิวซ์ (reducibility) ด้วยเทคนิค Temperature programmed reduction of hydrogen (H_2 -TPR) ของตัวเร่งปฏิกิริยาเพื่อหาเงื่อนไขที่เหมาะสมในการทำปฏิกิริยารีดักชันภายใต้บรรยากาศไฮโดรเจนเพื่อเปลี่ยนโลหะออกไซด์ให้อยู่ในรูปแบบของเอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

โลหะบริสุทธิ์ ลักษณะของกราฟที่ได้แสดงดังภาพที่ 4.8 ในกรณีของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะนิกเกิลเกิดจากการศึกษางานวิจัยที่เกี่ยวข้องให้ความเห็นว่าพีคที่พบช่วงประมาณ 400-500 องศาเซลเซียสเป็นพีคที่เกิดจากนิกเกิลออกไซด์ (NiO) และช่วงพีคที่อุณหภูมิสูง 700-800 องศาเซลเซียสเป็นพีคที่เกิดจากพันธะระหว่างนิกเกิล (Ni) กับ ตัวฐานรองรับ ซึ่งก็คือนิกเกิลอลูมินา (Nickel aluminate, Ni_2O_4) โดยข้อมูลที่ได้จากกราฟ H_2 -TPR จะแสดงให้เห็นถึงการเปลี่ยนสถานะของโลหะออกไซด์ในช่วงอุณหภูมิต่างๆ (เนื่องจากไฮโดรเจนเข้าไปทำปฏิกิริยากับออกไซด์ของโลหะแล้วได้ผลิตภัณฑ์ออกมาในรูปของน้ำ) ดังนั้นจึงทำให้สามารถสร้างเงื่อนไขคร่าวๆในการทำปฏิกิริยารีดักชันของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะได้ โดยจากกราฟที่มีลักษณะอุณหภูมิสูงชันเรื่อยๆซึ่งจากการวิเคราะห์คาดว่าเป็นผลจากตัวฐานรองรับที่เป็นอลูมินา ในกรณีของการเติมดีบุก (Sn) ที่เงื่อนไข 18wt%Ni-5wt%Sn และ 18wt%Ni-7wt%Sn พบพีคเล็กๆเกิดขึ้นที่อุณหภูมิช่วงประมาณ 500 องศาเซลเซียส และจากการศึกษาวิจัยที่เกี่ยวข้องพบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยาไบเมทัลลิกนิกเกิลและดีบุก (NiSn) จะเกิดพีคที่ตำแหน่งนี้เช่นเดียวกัน ส่วนในกรณีของดีบุก (Sn) ที่มีความเข้มข้นต่ำนั้นไม่เกิดพีคดังกล่าว ซึ่งอาจจะเป็นผลมาจากปริมาณการเติมดีบุกที่น้อยจนไม่สามารถมองเห็นผลที่เกิดจากดีบุกได้

ในการนำตัวเร่งปฏิกิริยาไปใช้งานความเป็นกรดเป็นสิ่งสำคัญในปฏิกิริยาดังนั้นจึงมีการตรวจสอบการความเป็นกรดของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิค NH_3 -TPD ซึ่งผลจากการวิเคราะห์แสดงดังตารางที่ 4.2

ตารางที่ 4.2 ตารางแสดงค่าความเป็นกรดของตัวเร่งปฏิกิริยาและตัวฐานรองรับอลูมินาจากการศึกษาด้วยเทคนิค NH_3 -TPD

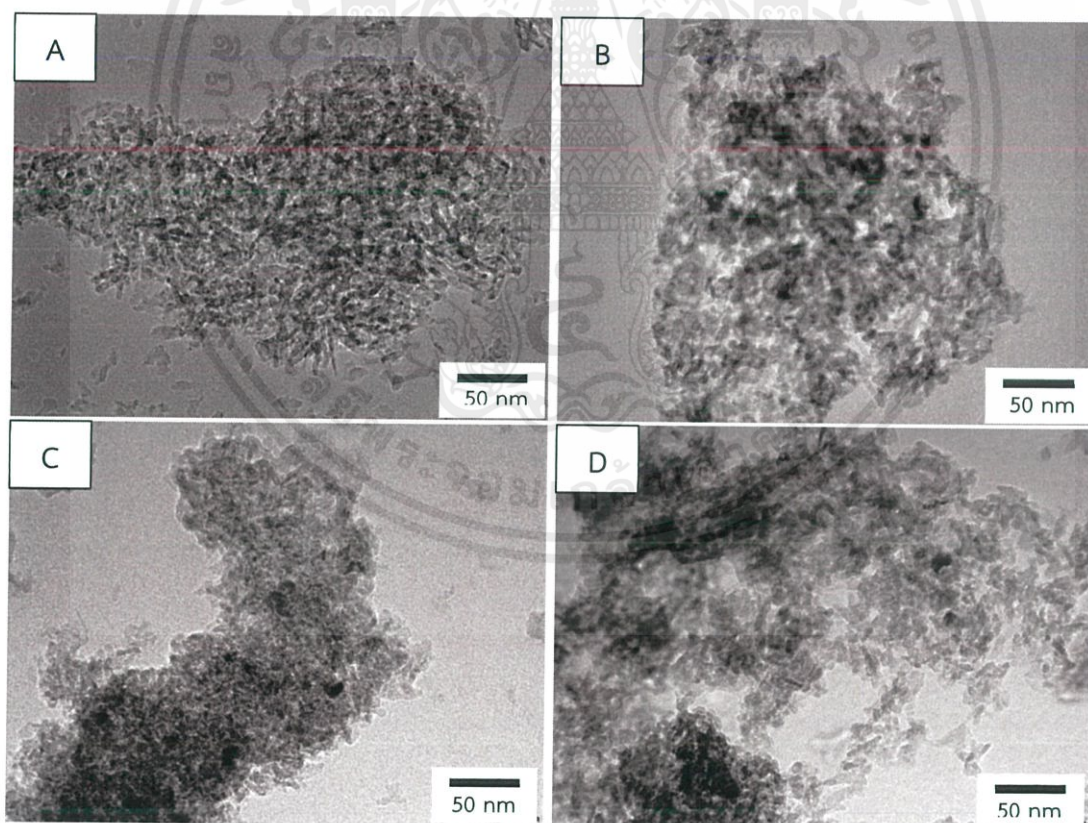
| Catalyst | Temp ($^{\circ}C$) | Acid density (umol/g) |
|--------------|----------------------|-----------------------|
| Al_2O_3 | 283 | 58.6 |
| 18%Ni | 290 | 64.7 |
| 18%Ni-0.5%Sn | 260 | 54.0 |
| 18%Ni-1%Sn | 321 | 57.1 |

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ 4.2 (ต่อ) ตารางแสดงค่าความเป็นกรดของตัวเร่งปฏิกิริยาและตัวฐานรองรับอลูมินาจากการศึกษาด้วยเทคนิค $\text{NH}_3\text{-TPD}$

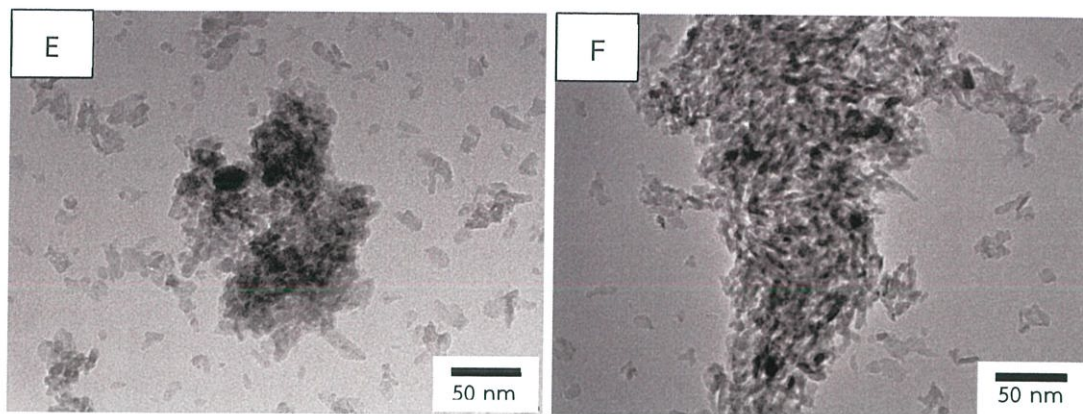
| Catalyst | Temp ($^{\circ}\text{C}$) | Acid density (umol/g) |
|------------|-----------------------------|-----------------------|
| 18%Ni-3%Sn | 338 | 57.7 |
| 18%Ni-5%Sn | 327 | 57.5 |
| 18%Ni-7%Sn | 322 | 58.0 |

ค่าความเป็นกรดของตัวฐานรองรับและตัวเร่งปฏิกิริยาพบว่ามีค่าความเป็นกรดค่อนข้างต่ำอยู่ในช่วง 54 ถึง 65 ไมโครโมลต่อกรัมซึ่งเมื่อเปรียบเทียบกับวัสดุที่มีความเป็นกรดสูงจำพวกซีโอไลต์ชนิด ZSM-5 จะมีค่าความเป็นกรดมากกว่า 970 ไมโครโมลต่อกรัม [26]



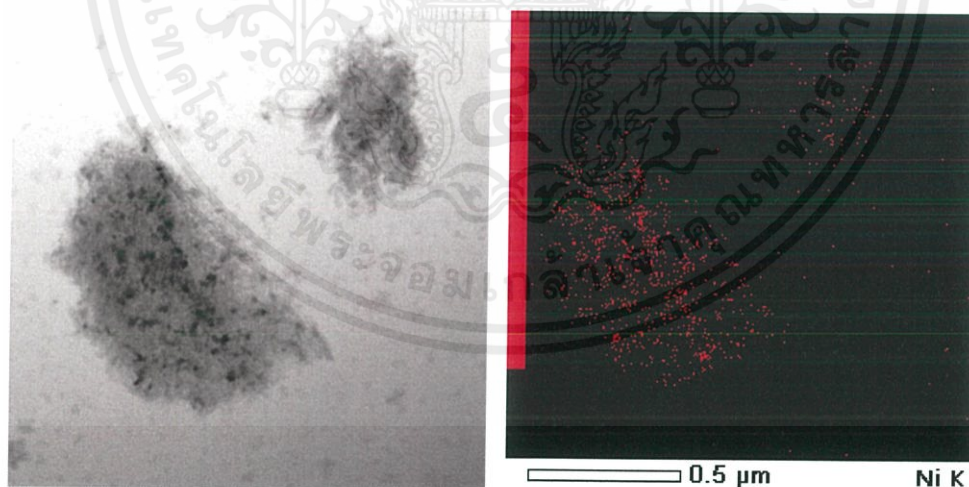
ภาพที่ 4.9 ภาพถ่ายจากกล้อง TEM ของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านการรีดักชัน A) 18wt%Ni, B) 18wt%Ni-0.5wt%Sn, C) 18wt%Ni-1wt%Sn, D) 18wt%Ni-3wt%Sn, E) 18wt%Ni-5wt%Sn และ F) 18wt%Ni-7wt%Sn กำลังขยาย 150kX

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



ภาพที่ 4.9 (ต่อ) ภาพถ่ายจากกล้อง TEM ของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านการรีดักชัน A) 18wt%Ni, B) 18wt%Ni-0.5wt%Sn, C) 18wt%Ni-1wt%Sn, D) 18wt%Ni-3wt%Sn, E) 18wt%Ni-5wt%Sn และ F) 18wt%Ni-7wt%Sn กำลังขยาย 150kX

จากการศึกษาลักษณะอนุภาคด้วยเทคนิค TEM พบว่ามองเห็นอนุภาคสีดำที่มีลักษณะกลมและรีวางตัวกระจุกกระจายอยู่บนตัวฐานรองรับดังแสดงในภาพที่ 4.9 โดยจากสมมติฐานและการศึกษาวิจัยที่เกี่ยวข้องต่าง ๆ คาดว่าอนุภาคสีดำนั้นเป็นโลหะซึ่งจากการใช้เทคนิคการแมปปิง (mapping) สามารถยืนยันได้ว่าอนุภาคเล็กๆ สีดำที่พบคือโลหะนิกเกิลโดยแสดงดังภาพที่ 4.10 โดยมีขนาดอนุภาคเฉลี่ยอยู่ในช่วง 5-25 นาโนเมตร



ภาพที่ 4.10 ภาพถ่ายจากกล้อง TEM ของตัวเร่งปฏิกิริยา 18wt%Ni-5wt%Sn โดยผ่านเทคนิคการแมปปิง (mapping)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ 4.3 ตารางแสดงพื้นที่ผิว, ปริมาตรรูพรุน และ ขนาดรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยาและตัวฐานรองรับ

| Sample | Surface Area ^a (m ² /g) | Pore Volume ^b (cc/g) | Pore Diameter ^b (nm) |
|--|--|------------------------------------|------------------------------------|
| Al ₂ O ₃ | 211 | 0.573 | 7.8 |
| 18wt%Ni/Al ₂ O ₃ | 187 | 0.536 | 7.7 |
| 18wt%Ni/Al ₂ O ₃ (R) | 182 | 0.532 | 7.8 |
| 18wt%Ni-0.5wt%Sn | 198 | 0.541 | 7.8 |
| 18wt%Ni-0.5wt%Sn (R) | 193 | 0.556 | 7.8 |
| 18wt%Ni-1wt%Sn | 184 | 0.510 | 7.8 |
| 18wt%Ni-1wt%Sn (R) | 184 | 0.507 | 7.8 |
| 18wt%Ni-3wt%Sn | 184 | 0.511 | 7.8 |
| 18wt%Ni-3wt%Sn (R) | 187 | 0.546 | 7.8 |
| 18wt%Ni-5wt%Sn | 186 | 0.522 | 7.8 |
| 18wt%Ni-5wt%Sn (R) | 190 | 0.541 | 7.8 |
| 18wt%Ni-7wt%Sn | 174 | 0.476 | 7.8 |
| 18wt%Ni-7wt%Sn (R) | 191 | 0.524 | 7.8 |

(R) = ตัวเร่งปฏิกิริยาผ่านการรีดักชัน, a = คำนวณด้วยวิธี BET , b = คำนวณด้วยวิธี BJH

จากการทดสอบด้วยเทคนิค N₂ adsorption-desorption ของตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งก่อนและหลังผ่านปฏิกิริยารีดักชันดังแสดงในตารางที่ 4.3 พบว่าเมื่อเปรียบเทียบตัวเร่งปฏิกิริยาที่เงื่อนไขต่างๆกับตัวฐานรองรับนั้นค่าพื้นที่ผิวมีการลดลงซึ่งวิเคราะห์ได้ว่ามีการปกคลุมบนพื้นผิวของตัวฐานรองรับด้วยโลหะที่เติมเข้าไปจึงส่งผลให้ค่าพื้นที่ผิวนั้นลดลงแต่เมื่อเปรียบเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยกันเองที่

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

%weight ต่างๆกันพบว่าค่าของพื้นที่ผิว, ปริมาตรรูพรุน และขนาดเฉลี่ยของรูพรุนนั้นมีค่าแตกต่างกันเพียงเล็กน้อย ในแง่ของปริมาตรรูพรุน และขนาดของรูพรุนอาจจะอธิบายได้ว่าการปกคลุมของโลหะภายในรูพรุนนั้นอาจจะมี การเติมลงไปแต่ไม่ส่งผลทำให้รูอุดตันหรือส่งผลทำให้รูพรุนเปลี่ยนขนาดจึงเห็นได้ว่าค่าปริมาตรรูพรุนและขนาดเฉลี่ยอยู่ในช่วงประมาณ 0.5 และ 7.8 นาโนเมตรตามลำดับ

4.2 การทดสอบประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาผ่านปฏิกิริยาดีออกซิจีเนชันของกรดสเตียริก

ในการทดสอบประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาจะทำการศึกษาปัจจัย 4 ปัจจัย คือ ปริมาณของตัวเร่งที่แตกต่างกันของตัวเร่งปฏิกิริยา, เวลาในการทำปฏิกิริยา, อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาและจำนวนรอบของการทำปฏิกิริยาซึ่งผลที่ได้จากการทดสอบวิเคราะห์ด้วยเทคนิค Gas chromatography และ Gas chromatography-mass spectrometry โดยแสดงผลเป็นค่าการเปลี่ยนแปลงของสารตั้งต้น (%conversion) และค่าการเลือกเกิดของผลิตภัณฑ์ (%selectivity) ซึ่งคำนวณจากสมการดังต่อไปนี้

$$\%Conversion = \left(\frac{C(\text{stearic acid}) - C(\text{product})}{C(\text{product})} \right) * 100 \quad (2.19)$$

$$\%Selectivity^a = \left(\frac{C(\text{product})}{C(\text{sum product})} \right) * 100 \quad (2.20)$$

a : คำนวณเป็นโมล

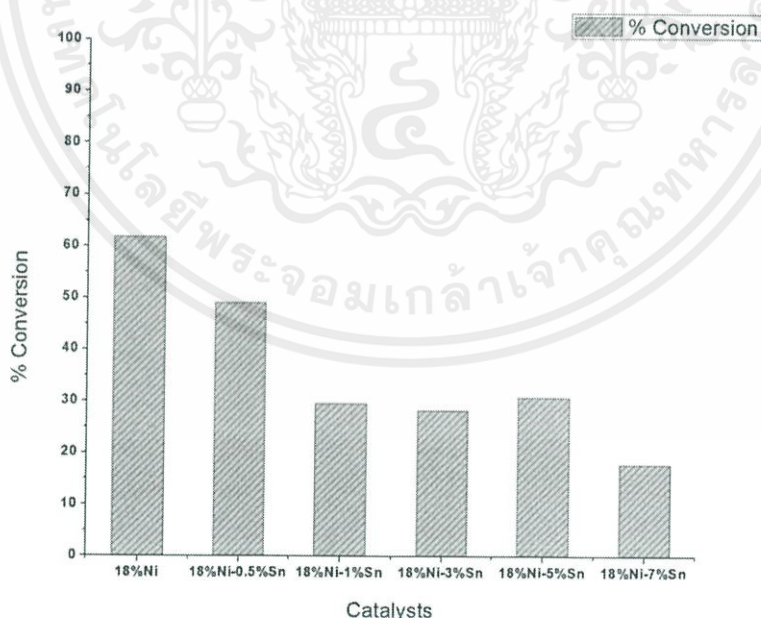
C = ความเข้มข้น (g/ml)

4.2.1 ปัจจัยของปริมาณตัวเร่งที่แตกต่างกันของตัวเร่งปฏิกิริยา

ปฏิกิริยาดีออกซิจีเนชันจะทำภายใต้อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมงโดยผลการวิเคราะห์ค่าการเปลี่ยนแปลงของสารตั้งต้น (%conversion) และ ค่าการเลือกเกิดของผลิตภัณฑ์ (%selectivity) ของตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีปริมาณตัวเร่งแตกต่างกันจะแสดงดังภาพที่ 4.11 และภาพที่ 4.12 ตามลำดับ พบว่าค่าการเปลี่ยนแปลงของสารตั้งต้น (%conversion) จะลดลงเมื่อมีปริมาณของตัวเร่งในปฏิกิริยามากขึ้น โดยค่าการเปลี่ยนแปลงของสารตั้งต้น (%conversion) ของตัวเร่ง

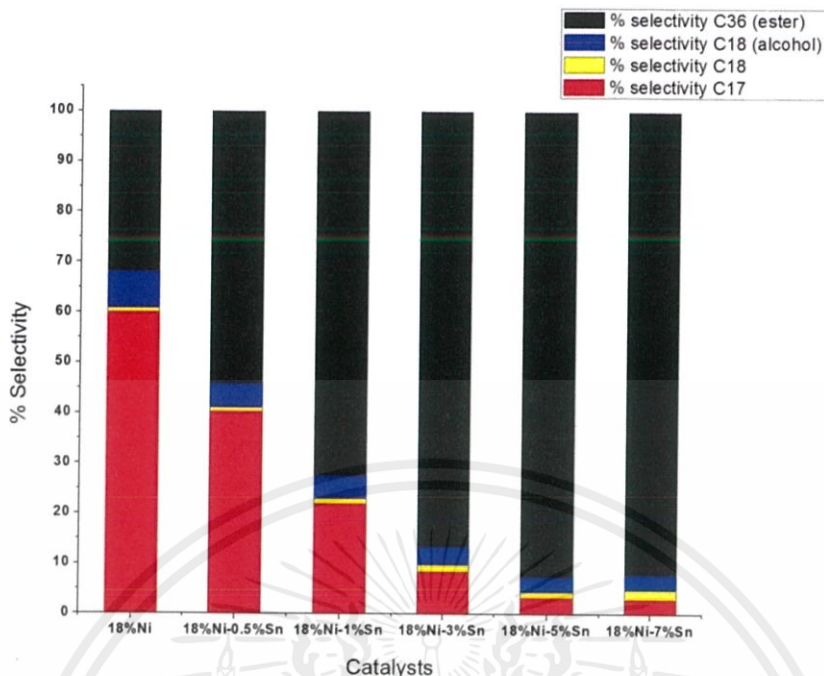
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ปฏิกิริยาโลหะนิกเกิล (18wt%Ni) มีค่ามากที่สุดอยู่ที่ประมาณ 62% และตัวเร่งปฏิกิริยาแบบไบเมทัลลิกดีบุก 7% (18wt%Ni-7wt%Sn) มีค่าการเปลี่ยนแปลงของสารตั้งต้น (%conversion) น้อยที่สุดอยู่ที่ ประมาณ 18% และจากการตรวจสอบผลิตภัณฑ์ด้วยเทคนิค Gas chromatography และ Gas chromatography-mass spectrometry พบผลิตภัณฑ์ 2 ชนิด คือ เฮปตะเดเคน (Heptadecane, $C_{17}H_{36}$) และ ออกตะเดเคน (Octadecane, $C_{18}H_{38}$) และพบสารมัธยันตร์ (intermediate) คือ ออกตะเดคานอล (Octadecanol, $C_{17}H_{35}CH_2OH$) นอกจากนี้ยังพบผลิตภัณฑ์จากปฏิกิริยาข้างเคียงนั่นคือ สเตียริล สเตียเรต (Stearyl Stearate, $CH_3(CH_2)_{16}COO(CH_2)_{17}CH_3$) โดยค่าการเลือกเกิดของผลิตภัณฑ์ (%selectivity) พบว่า ที่เงื่อนไขของตัวเร่งปฏิกิริยาทุกๆเงื่อนไข จะมี %selectivity ของเฮปตะเดเคน (Heptadecane, $C_{17}H_{36}$) มากกว่าออกตะเดเคน (Octadecane, $C_{18}H_{38}$) โดยเงื่อนไขที่มี %selectivity ของเฮปตะเดเคน (Heptadecane, $C_{17}H_{36}$) สูงที่สุดอยู่ที่ประมาณ 60% คือตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะนิกเกิล (18wt%Ni) เมื่อปริมาณดีบุกเพิ่มขึ้นพบว่า %selectivity ของเฮปตะเดเคน (Heptadecane, $C_{17}H_{36}$) นั้นจะลดลงและพบ สเตียริล สเตียเรต (Stearyl Stearate, $CH_3(CH_2)_{16}COO(CH_2)_{17}CH_3$) เพิ่มมากขึ้นเรื่อยๆ โดยเงื่อนไขที่ให้ค่า %selectivity ของเฮปตะเดเคน (Heptadecane, $C_{17}H_{36}$) ต่ำสุดอยู่ที่ประมาณ 3% คือตัวเร่งปฏิกิริยาแบบไบเมทัลลิกดีบุก 7% (18wt%Ni-7wt%Sn)



ภาพที่ 4.11 ค่าการเปลี่ยนแปลงของสารตั้งต้น (%conversion) ของตัวเร่งปฏิกิริยาเงื่อนไขต่างๆ ประกอบไปด้วย 18wt%Ni, 18wt%Ni-0.5wt%Sn, 18wt%Ni-1wt%Sn, 18wt%Ni-3wt%Sn, 18wt%Ni-5wt%Sn และ 18wt%Ni-7wt%Sn

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

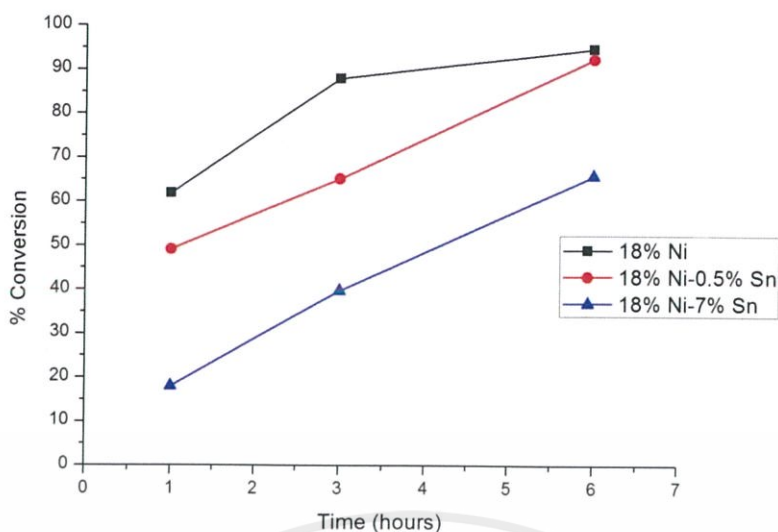


ภาพที่ 4.12 ค่าการเลือกเกิดของผลิตภัณฑ์ (%selectivity) ของตัวเร่งปฏิกิริยาเอ็อนไซดต่างๆ ประกอบไปด้วย 18wt%Ni, 18wt%Ni-0.5wt%Sn, 18wt%Ni-1wt%Sn, 18wt%Ni-3wt%Sn, 18wt%Ni-5wt%Sn และ 18wt%Ni-7wt%Sn

4.2.2 ปัจจัยของเวลาในการทำปฏิกิริยา

ปฏิกิริยาจะทำภายใต้อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส โดยปรับเปลี่ยนเวลาเป็น 1, 3 และ 6 ชั่วโมง โดยเลือกตัวเร่งปฏิกิริยาในเอ็อนไซด 18wt%Ni/Al₂O₃, 18wt%Ni-0.5wt%Sn และ 18wt%Ni-7wt%Sn เพื่อเป็นตัวแทนจากตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งหมด ซึ่งจากผลการวิเคราะห์ค่าการเปลี่ยนแปลงของสารตั้งต้น (%conversion) ของตัวเร่งปฏิกิริยาทั้ง 3 เอ็อนไซดดังแสดงในภาพที่ 4.13 พบว่าเมื่อระยะเวลาเพิ่มขึ้นตัวเร่งปฏิกิริยาทั้ง 3 เอ็อนไซดจะให้ %conversion ที่เพิ่มสูงขึ้นตามลำดับ โดยตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะนิกเกิล (18wt%Ni) นั้นมีค่า %conversion มากที่สุดทั้งที่เวลา 1, 3 และ 6 ชั่วโมง และตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีค่า %conversion ต่ำที่สุดคือ ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบไบเมทัลลิกดีบุก 7% (18wt%Ni-7wt%Sn) แต่เมื่อเปรียบเทียบระหว่างตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะนิกเกิล (18wt%Ni) กับ ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบไบเมทัลลิกดีบุก 0.5% (18wt%Ni-0.5wt%Sn) ที่ระยะเวลา 6 ชั่วโมง พบว่ามีค่า %conversion ที่ใกล้เคียงกัน โดย 18wt%Ni มีค่า %conversion อยู่ที่ประมาณ 95% และ 18wt%Ni-0.5wt%Sn ได้ 92%

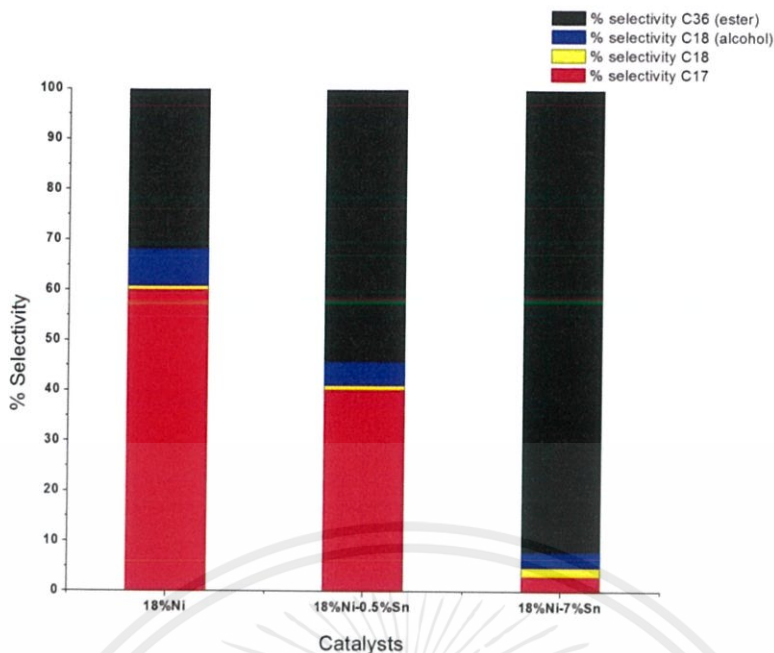
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



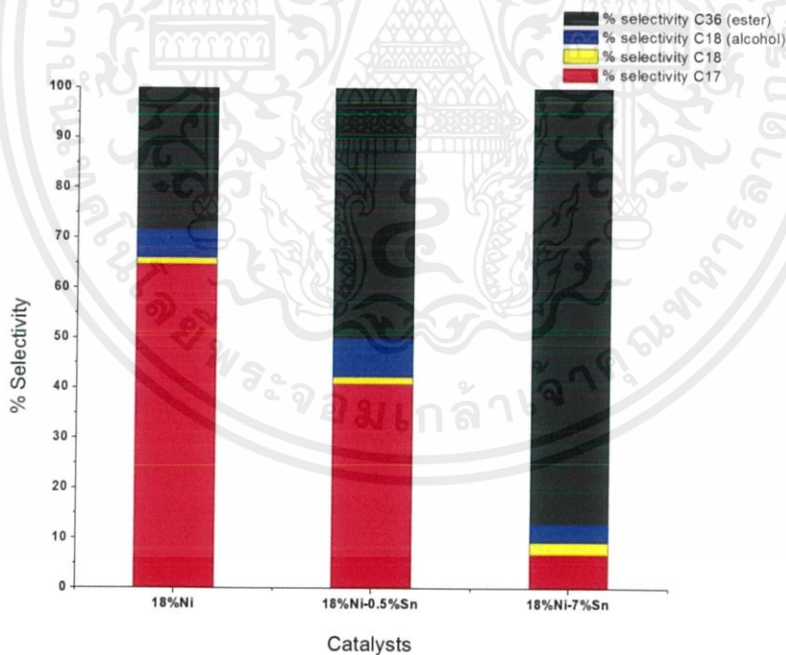
ภาพที่ 4.13 ค่าการเปลี่ยนแปลงของสารตั้งต้น (%conversion) ของตัวเร่งปฏิกิริยา 18wt%Ni, 18wt%Ni-0.5wt%Sn, และ 18wt%Ni-7wt%Sn ผ่านการทำปฏิกิริยาไดออกซีจีนที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส 1 ชั่วโมง, 3 ชั่วโมง และ 6 ชั่วโมง

โดยผลของ %conversion จะสอดคล้องกับค่าการเลือกเกิดของผลิตภัณฑ์ (%selectivity) ที่แสดงในภาพที่ 4.14, 4.15 และ 4.16 นั่นคือเมื่อระยะเวลาเพิ่มขึ้นจะส่งผลให้ %selectivity ของเฮปตะเดคเคน (Heptadecane, $C_{17}H_{36}$) เพิ่มขึ้นด้วยเช่นกัน ในกรณีของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะนิกเกิล (18wt%Ni) ที่มี %conversion สูงที่สุด ก็มี %selectivity ของเฮปตะเดคเคน (Heptadecane, $C_{17}H_{36}$) มากที่สุดโดยเปรียบเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาอีก 2 เจือไน (18wt%Ni-0.5wt%Sn, และ 18wt%Ni-7wt%Sn) ซึ่งที่เวลา 6 ชั่วโมงจะมี %selectivity ของ C17 สูงที่สุดอยู่ที่ประมาณ 72% ส่วนในกรณีของตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีการเติมดีบุก พบว่าการเติมในปริมาณที่มากเกินไป (7wt%Sn) จะทำให้ได้ค่า %selectivity ของ C17 ที่ต่ำมากและจะทำให้เกิดสารมัธยันตร์ (intermediate) ที่เป็นสเตียริล สเตียเรต (Stearyl Stearate, $CH_3(CH_2)_{16}COO(CH_2)_{17}CH_3$) ที่เพิ่มมากขึ้น แต่ในกรณีของ 18wt%Ni-0.5wt%Sn ที่ระยะเวลา 6 ชั่วโมงนั้นพบว่ามี %selectivity ของ C17 ที่ค่อนข้างสูงอยู่ที่ประมาณ 65% ซึ่งอาจจะแสดงว่าการเติมดีบุกในเจือไนที่เหมาะสมควรเติมในปริมาณที่น้อย และความแตกต่างที่เกิดขึ้นจากระยะเวลาอาจจะอธิบายได้ว่าเมื่อระยะเวลานานขึ้นจะส่งผลให้สารตั้งต้นสัมผัสกับตัวเร่งปฏิกิริยาได้มากยิ่งขึ้นจึงทำให้ได้ผลิตภัณฑ์เพิ่มมากขึ้นเมื่อเปรียบเทียบกับระยะเวลาสั้นๆ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดลอกเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

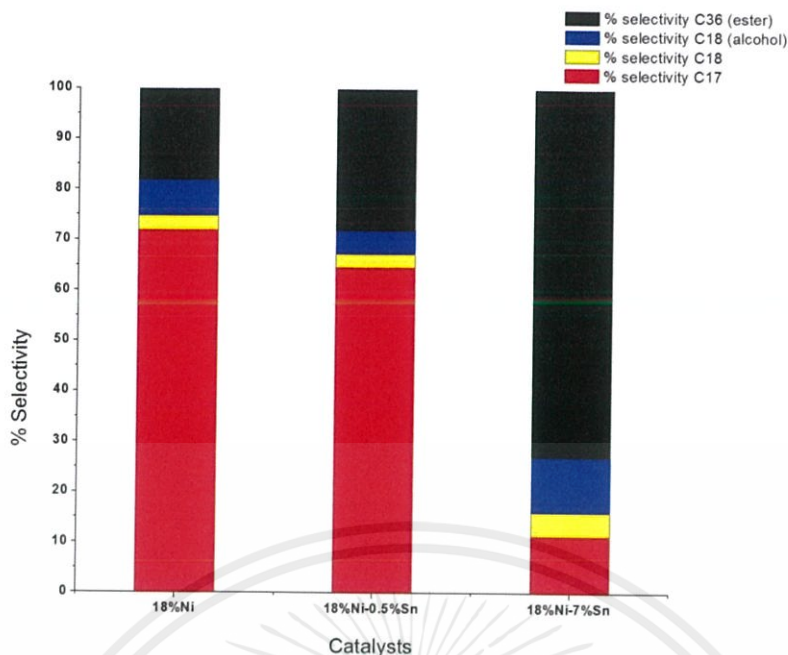


ภาพที่ 4.14 ค่าการเลือกเกิดของผลิตภัณฑ์ (%selectivity) ของตัวเร่งปฏิกิริยา 18wt%Ni, 18wt%Ni-0.5wt%Sn, และ 18wt%Ni-7wt%Sn ผ่านการทำปฏิกิริยาดีออกซิเจนในชั้นที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส 1 ชั่วโมง



ภาพที่ 4.15 ค่าการเลือกเกิดของผลิตภัณฑ์ (%selectivity) ของตัวเร่งปฏิกิริยา 18wt%Ni, 18wt%Ni-0.5wt%Sn, และ 18wt%Ni-7wt%Sn ผ่านการทำปฏิกิริยาดีออกซิเจนในชั้นที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส 3 ชั่วโมง

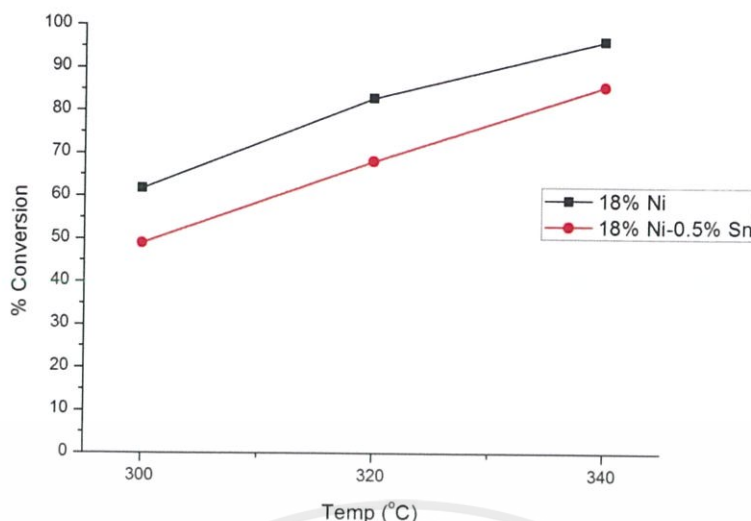
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



ภาพที่ 4.16 ค่าการเลือกเกิดของผลิตภัณฑ์ (%selectivity) ของตัวเร่งปฏิกิริยา 18wt%Ni, 18wt%Ni-0.5wt%Sn, และ 18wt%Ni-7wt%Sn ผ่านการทำปฏิกิริยาไดออกซิเจนที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส 6 ชั่วโมง

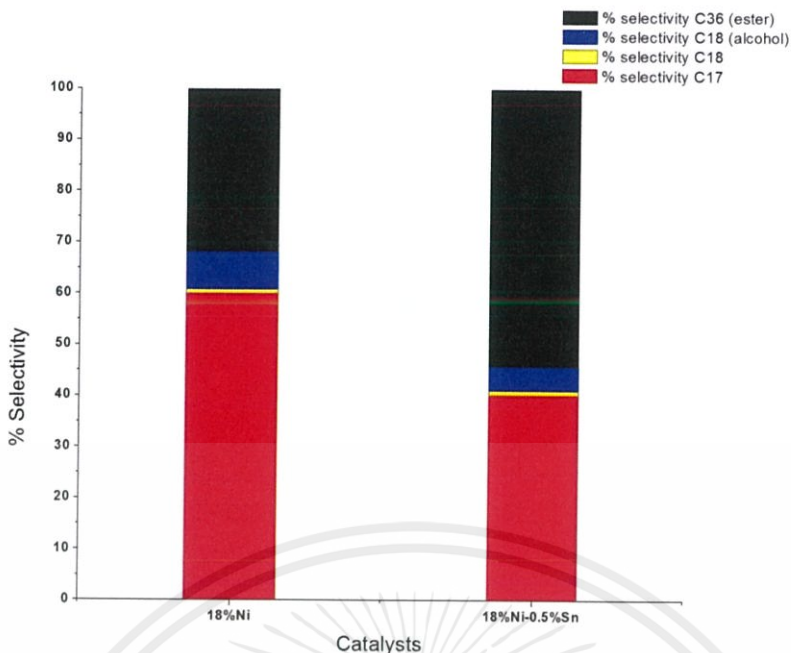
4.2.3 ปัจจัยของอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา

จากการศึกษาปัจจัยของปริมาณดีบุกและระยะเวลาในการทำปฏิกิริยาแสดงให้เห็นว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีการเติมดีบุกในปริมาณที่มากเกินไปจะทำให้ได้ผลิตภัณฑ์ลดน้อยลงดังนั้นในการศึกษาปัจจัยของอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาจึงเลือกใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาในเงื่อนไข 18wt%Ni/Al₂O₃, 18wt%Ni-0.5wt%Sn เพื่อเป็นตัวแทนในการศึกษาโดยปฏิกิริยาจะทำภายใต้เวลา 1 ชั่วโมงและปรับเปลี่ยนอุณหภูมิเป็น 300, 320 และ 340 องศาเซลเซียส จากภาพที่ 4.17 แสดงค่าการเปลี่ยนแปลงของสารตั้งต้น (%conversion) ของตัวเร่งปฏิกิริยา 18wt%Ni และ 18wt%Ni-0.5wt%Sn ที่ผ่านการทำปฏิกิริยาไดออกซิเจนชั้นที่เวลา 1 ชั่วโมง ที่อุณหภูมิต่างๆ

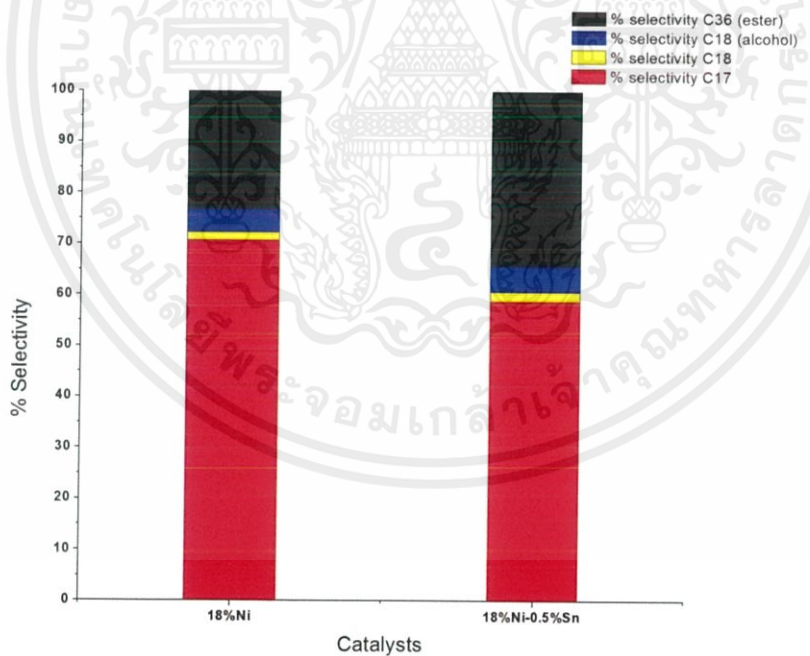


ภาพที่ 4.17 ค่าการเปลี่ยนแปลงของสารตั้งต้น (%conversion) ของตัวเร่งปฏิกิริยา 18wt%Ni และ 18wt%Ni-0.5wt%Sn ผ่านการทำปฏิกิริยาไดออกซิเจนในชั้นที่เวลา 1 ชั่วโมง อุณหภูมิ 300, 320 และ 340 องศาเซลเซียส

พบว่าเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นจะส่งผล %conversion เพิ่มขึ้นเช่นเดียวกัน เมื่อเปรียบเทียบระหว่าง 18wt%Ni และ 18wt%Ni-0.5wt%Sn นั้นตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะนิกเกิล (18wt%Ni) มี %conversion ที่สูงกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาแบบไบเมทัลลิกดีบุก 0.5% (18wt%Ni-0.5wt%Sn) ในทุกๆอุณหภูมิของปฏิกิริยาโดยที่อุณหภูมิ 340 องศาเซลเซียสตัวเร่งปฏิกิริยาทั้ง 2 จะให้ %conversion ที่สูงที่สุด อยู่ที่ประมาณ 96% และ 84% ซึ่งผลของ % conversion ที่เกิดขึ้นจะสอดคล้อง %selectivity ของ C17 ดังแสดงในรูปที่ 4.18, 4.19 และ 4.20 นั่นคือ %selectivity ของ C17 จะเพิ่มสูงขึ้นและ %selectivity ของ C36 ซึ่งเป็นสารมัธยันตร์ (intermediate) นั้นจะลดลงเมื่ออุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาเพิ่มขึ้นจาก 300 ไป 360 องศาเซลเซียส ซึ่งเมื่อเปรียบเทียบกันตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะนิกเกิล (18wt%Ni) จะมี %selectivity ของ C17 ที่มากกว่าโดยจะให้ค่าสูงสุดอยู่ที่ประมาณ 84% ในเงื่อนไขการทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 340 องศาเซลเซียส ส่วนในกรณีของตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีการเติมดีบุก 0.5% ที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียสจะยังคงได้ %selectivity ที่ต่ำกว่า 50% แต่เมื่อ อุณหภูมิเพิ่มขึ้นเป็น 320 และ 360 องศาเซลเซียสทำให้ %selectivity ของ C17 เพิ่มขึ้นเป็น 59% และ 69% ตามลำดับ

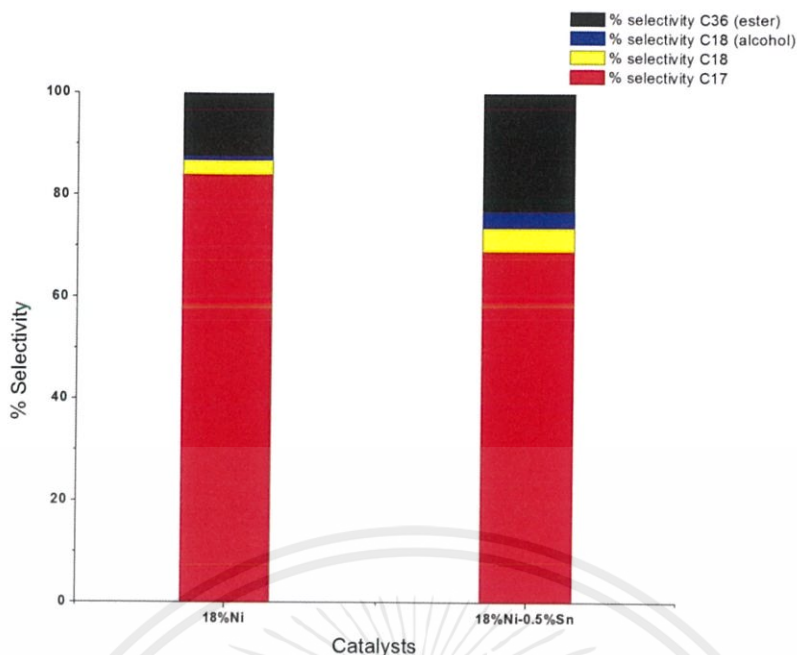


ภาพที่ 4.18 ค่าการเลือกเกิดของผลิตภัณฑ์ (%selectivity) ของตัวเร่งปฏิกิริยา 18wt%Ni และ 18wt%Ni-0.5wt%Sn ผ่านการทำปฏิกิริยาไดออกซิเจนชั้นที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส 1 ชั่วโมง



ภาพที่ 4.19 ค่าการเลือกเกิดของผลิตภัณฑ์ (%selectivity) ของตัวเร่งปฏิกิริยา 18wt%Ni และ 18wt%Ni-0.5wt%Sn ผ่านการทำปฏิกิริยาไดออกซิเจนชั้นที่อุณหภูมิ 320 องศาเซลเซียส 1 ชั่วโมง

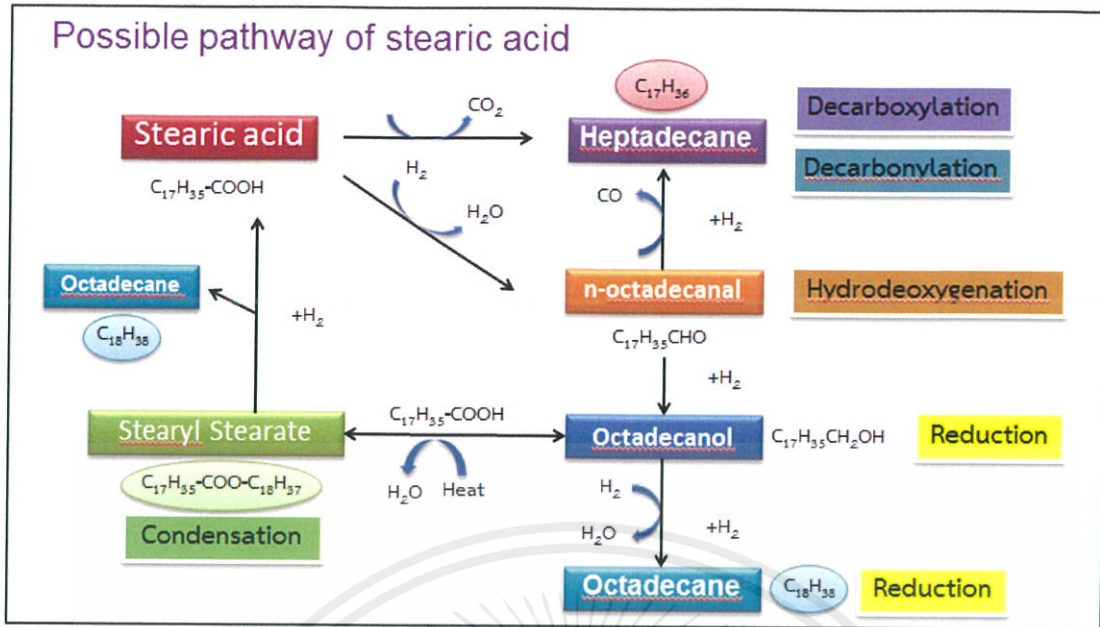
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับกรใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



ภาพที่ 4.20 ค่าการเลือกเกิดของผลิตภัณฑ์ (%selectivity) ของตัวเร่งปฏิกิริยา 18wt%Ni และ 18wt%Ni-0.5wt%Sn ผ่านการทำปฏิกิริยาดีออกซิเจเนชันที่อุณหภูมิ 340 องศาเซลเซียส 1 ชั่วโมง

ในการศึกษาปฏิกิริยาดีออกซิเจเนชันของกรดสเตียริกจำเป็นที่จะต้องรู้กลไกในการเกิดปฏิกิริยาเพื่อใช้ในการวิเคราะห์ผลิตภัณฑ์และสารมัธยันตร์ที่เกิดขึ้น โดยกลไกการเกิดปฏิกิริยาจะแสดงดังภาพที่ 4.21 จากการศึกษาปัจจัยต่างๆทำให้ทราบว่าผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นสามารถเกิดได้ผ่านหลากหลายปฏิกิริยาโดยผลิตภัณฑ์หลัก เฮปตะเดคเคน(Heptadecane, $C_{17}H_{36}$) สามารถเกิดได้ผ่านปฏิกิริยาดีคาร์บอกซิเลชันหรือดีคาร์บอนิลเลชัน (decarboxylation/decarbonylation) และผลิตภัณฑ์ออกตะเดคเคน (Octadecane, $C_{18}H_{38}$) เกิดได้ผ่านปฏิกิริยาไฮโดรดีออกซิเจเนชัน (hydrodecarboxylation) ส่วนสารมัธยันตร์ (intermediate) ที่เกิดขึ้นระหว่างปฏิกิริยา พบออกตะเดคานอล (Octadecanol, $C_{17}H_{35}CH_2OH$) และพบผลิตภัณฑ์จากปฏิกิริยาข้างเคียงนั่นคือ สเตียริล สเตียเรต (Stearyl Stearate, $CH_3(CH_2)_{16}COO(CH_2)_{17}CH_3$) โดยพบว่าการเกิด สเตียริล สเตียเรต (Stearyl stearate, $CH_3(CH_2)_{16}COO(CH_2)_{17}CH_3$) นั้นมาจากการที่ออกตะเดคานอล (Octadecanol, $C_{17}H_{35}CH_2OH$) ทำปฏิกิริยาคอนเดนเซชัน (condensation) กับสารตั้งต้นกรดสเตียริก (stearic acid)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

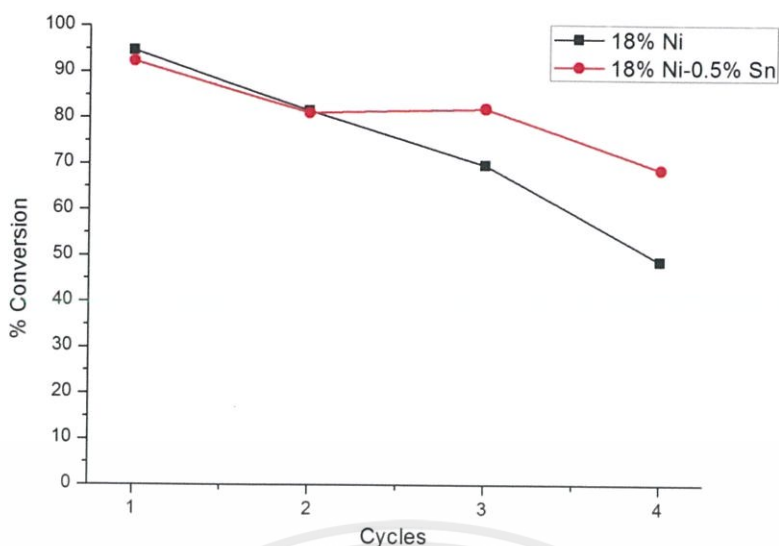


ภาพที่ 4.21 กลไกการเกิดปฏิกิริยาไดออกซิเจนในชั้นของกรดสเตียริก

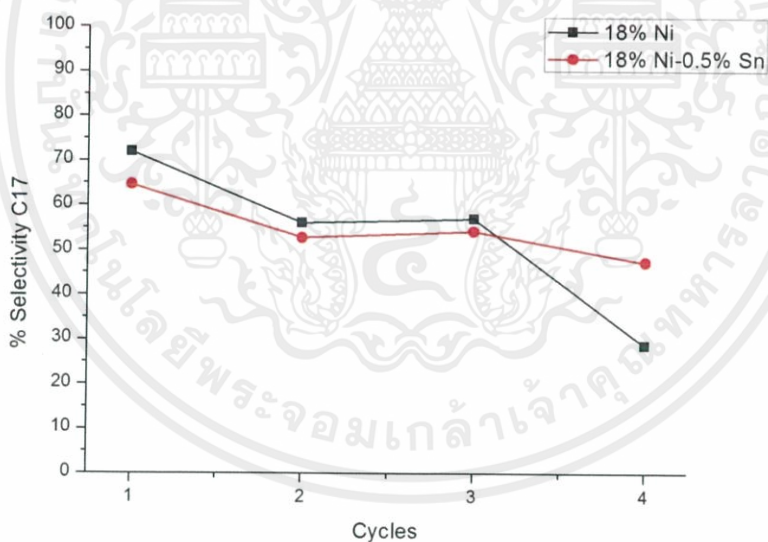
4.2.4 ปัจจัยของจำนวนรอบในการทำปฏิกิริยาเพื่อศึกษาความเสถียร (stability) ของตัวเร่งปฏิกิริยา

ในการศึกษาความเสถียรของตัวเร่งปฏิกิริยาจะทำภายใต้เงื่อนไขอุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 6 ชั่วโมงโดยทำปฏิกิริยาทั้งหมดจำนวน 4 รอบโดยในแต่ละรอบเมื่อผ่านการทำปฏิกิริยาแล้วจะนำไปล้างด้วยสารละลายเฮกเซน (hexane) แล้วนำไปอบที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียสเป็นเวลาข้ามคืน โดยตัวเร่งปฏิกิริยาที่เลือกในการทดสอบความเสถียรคือ 18wt%Ni/Al₂O₃ และ 18wt%Ni-0.5wt%Sn เพื่อใช้เป็นตัวแทนในการเปรียบเทียบความเสถียรระหว่างตัวเร่งปฏิกิริยาที่เติมและไม่เติมดีบุก โดยทำการศึกษาค่าการเปลี่ยนแปลงของสารตั้งต้น (%conversion) และค่าการเลือกเกิดของผลิตภัณฑ์ (%selectivity) เฮปตะเดเคน (Heptadecane, C₁₇) ซึ่งแสดงในภาพที่ 4.22 และ 4.23 ตามลำดับ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



ภาพที่ 4.22 ค่าการเปลี่ยนแปลงของสารตั้งต้น (%conversion) ของตัวเร่งปฏิกิริยา 18wt%Ni และ 18wt%Ni-0.5wt%Sn, ผ่านการทำปฏิกิริยาดีออกซีในชั้นที่เวลา 6 ชั่วโมง อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส จำนวน 4 รอบ



ภาพที่ 4.23 ค่าการเลือกเกิดของผลิตภัณฑ์ (%selectivity) เฮปตะเดคเคน (Heptadecane, C17) ของตัวเร่งปฏิกิริยา 18wt%Ni และ 18wt%Ni-0.5wt%Sn, ผ่านการทำปฏิกิริยาดีออกซีในชั้นที่เวลา 6 ชั่วโมง อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส จำนวน 4 รอบ

จากผลการวิเคราะห์พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา 18wt%Ni-0.5wt%Sn สามารถใช้งานได้ยาวนานกว่า เนื่องจาก %conversion และ %selectivity ของ C17 ที่มากกว่า ตัวเร่งปฏิกิริยา 18wt%Ni ในการทำปฏิกิริยารอบที่ 4 โดยในรอบที่ 4 นั้น ตัวเร่งปฏิกิริยา 18wt%Ni-0.5wt%Sn มี %conversion

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดลอกเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ประมาณ 69% และมี %selectivity ของ C17 ประมาณ 47% แต่ในกรณีของ ตัวเร่งปฏิกิริยา 18wt%Ni มี %conversion ประมาณ 49% และ %selectivity ของ C17 ประมาณ 29% ซึ่งแสดงให้เห็นว่า การเติมดีบุกในปริมาณที่เหมาะสมจะทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาเสื่อมสภาพได้ช้ากว่า โดยการเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาอาจจะเกิดจากการฟอร์มตัวของ coke ซึ่งมีองค์ประกอบหลักเป็นคาร์บอนปกคลุมอยู่บนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา โดยสามารถตรวจสอบได้ด้วยเทคนิค TPO และศึกษาพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาหลังการทำปฏิกิริยาทั้ง 4 ครั้งได้ด้วยเทคนิค N_2 adsorption desorption

4.3 การวิเคราะห์สมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยาหลังผ่านกระบวนการดื้อออกซิเจนชั้นของกรดสเตียริก

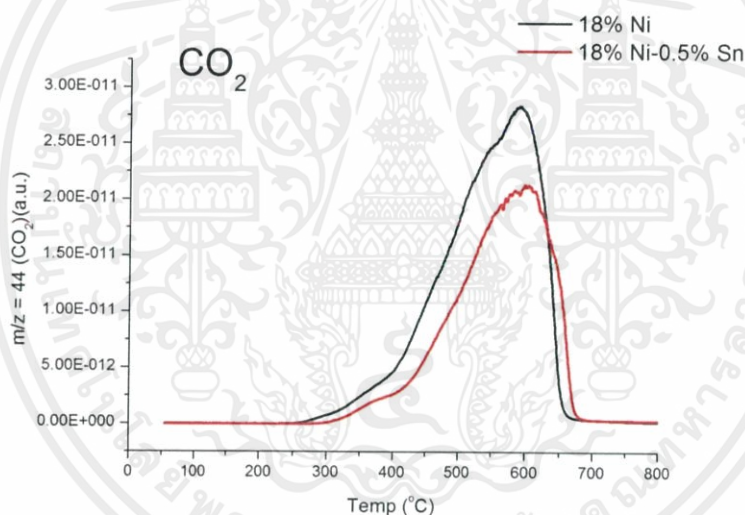
การตรวจสอบเสถียรภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีการเติมดีบุก (18wt%Ni-0.5wt%Sn) จะสามารถใช้งานได้ยาวนานกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะนิกเกิล (18wt%Ni) โดยทำการตรวจสอบถึงสาเหตุที่คาดว่ามาจากการเกิดคาร์บอนบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา (Coke formation) โดยใช้เทคนิค N_2 adsorption desorption ตรวจสอบพื้นที่ผิว, ปริมาตรรูพรุน และ ขนาดรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านกระบวนการดื้อออกซิเจนชั้นของกรดสเตียริกจำนวน 4 ครั้ง ทั้ง 2 เงื่อนไขเพื่อเปรียบเทียบกันโดยแสดงผลดังตารางที่ 4.4 พบว่า 18wt%Ni-0.5wt%Sn มีพื้นที่ผิวและปริมาตรรูพรุนมากกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา 18wt%Ni ซึ่งอาจจะแสดงว่าที่เงื่อนไขของ 18wt%Ni เมื่อผ่านปฏิกิริยาแล้วอาจจะเกิดสิ่งทับถมลงบนพื้นผิวและใส่ลงในรูพรุนมากกว่า ตัวเร่งปฏิกิริยา 18wt%Ni-0.5wt%Sn ส่งผลทำให้พื้นที่ผิวและปริมาตรรูพรุนนั้นมีค่าน้อยกว่า นอกจากนี้ยังตรวจสอบด้วยเทคนิค TPO-MS เพื่อศึกษาการเกิดคาร์บอนในระบบซึ่งผลแสดงดังภาพที่ 4.24 โดยพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา 18wt%Ni เกิด คาร์บอนไดออกไซด์ (CO_2) มากกว่า ตัวเร่งปฏิกิริยา 18wt%Ni-0.5wt%Sn ซึ่งแสดงว่าบนพื้นผิวของ ตัวเร่งปฏิกิริยา 18wt%Ni มีคาร์บอนปกคลุมอยู่บนตัวเร่งปฏิกิริยามากกว่า

จากการตรวจสอบตัวเร่งปฏิกิริยาพบว่าผลการทดลองสอดคล้องกับการทดสอบเสถียรภาพและเป็นไปตามสันนิษฐานว่าการเติมดีบุกในปริมาณที่เหมาะสมจะทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาเสื่อมสภาพได้ช้ากว่า โดยการเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาเกิดจากการฟอร์มตัวของโค้ก (coke) ซึ่งมีองค์ประกอบหลักเป็นคาร์บอนปกคลุมอยู่บนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา

ตารางที่ 4.4 ตารางแสดงพื้นที่ผิว, ปริมาตรรูพรุน และ ขนาดรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านกระบวนการดื่อกซิเจนชั้นของกรดสเดยริก

| Sample | Surface Area ^a (m ² /g) | Pore Volume ^b (cc/g) | Pore Diameter ^b (nm) |
|-------------------------------|--|------------------------------------|------------------------------------|
| 18wt%Ni ¹ | 100 | 0.236 | 5.148 |
| 18wt%Ni-0.5wt%Sn ¹ | 105 | 0.267 | 5.135 |

1 = ตัวเร่งปฏิกิริยาหลังผ่านกระบวนการดื่อกซิเจนชั้นของกรดสเดยริกที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส 6 ชั่วโมง จำนวน 4 รอบ, a = คำนวณด้วยวิธี BET , b = คำนวณด้วยวิธี BJH



ภาพที่ 4.24 กราฟการเกิด CO₂ จากเทคนิค TPO-MS ของตัวเร่งตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านกระบวนการดื่อกซิเจนชั้นของกรดสเดยริกจำนวน 4 ครั้ง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

บทที่ 5

สรุปผลการดำเนินงานและข้อเสนอแนะ

5.1 สรุปผลการดำเนินงาน

จากการดำเนินงานสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะทรานซิชันด้วยวิธีชุบเปียก (Wetness impregnation) โดยทำการศึกษาผลของการเติมดีบุกลงในตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะนิกเกิลและนำไปทดสอบผ่านปฏิกิริยาไดออกซิเจนในชั้นของกรดสเตียริกโดยศึกษาปัจจัยของปริมาณดีบุกที่แตกต่างกันของตัวเร่งปฏิกิริยา, เวลาในการทำปฏิกิริยา, อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาและจำนวนรอบของการทำปฏิกิริยา โดยจากการทดสอบพบว่าปฏิกิริยาไดออกซิเจนชั้นจะมีปฏิกิริยาอ่อนเป็น ดีคาร์บอกซิเลชันหรือดีคาร์บอนิลเลชัน (decarboxylation/decarbonylation) ซึ่งจะให้ผลิตภัณฑ์เป็นเฮปตะเดเคน (Heptadecane, $C_{17}H_{36}$) และปฏิกิริยาไฮโดรไดออกซิเจนชั้น (hydrodecarboxylation) ซึ่งให้ผลิตภัณฑ์เป็นออกตะเดเคน (Octadecane, $C_{18}H_{38}$) โดยจากการดำเนินงานศึกษาปัจจัยทั้งหมดพบว่าผลิตภัณฑ์หลักที่เกิดคือ เฮปตะเดเคน (Heptadecane, $C_{17}H_{36}$) และนอกจากนี้ยังเกิดปฏิกิริยาข้างเคียงเป็นปฏิกิริยาคอนเดนเซชัน (condensation) เกิดผลิตภัณฑ์เป็น สเตียริล สเตียเรต (Stearyl Stearate, $CH_3(CH_2)_{16}COO(CH_2)_{17}CH_3$) การศึกษาปัจจัยต่างๆพบว่าในกรณีที่ใส่ดีบุกลงในตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะนิกเกิลในปริมาณที่แตกต่างกัน เมื่อมีปริมาณดีบุกเพิ่มมากขึ้นจะส่งผลให้ค่าการเปลี่ยนแปลงของสารตั้งต้น (%conversion) และค่าการเลือกเกิดของผลิตภัณฑ์ (%selectivity) เฮปตะเดเคน (Heptadecane, C17) ซึ่งเป็นผลิตภัณฑ์หลักของปฏิกิริยาไดออกซิเจนชั้นนั้นลดลง ส่วนในกรณีการศึกษาเวลาในการทำปฏิกิริยาพบว่าเมื่อระยะเวลาเพิ่มขึ้นจะส่งผลให้ค่าการเปลี่ยนแปลงของสารตั้งต้น (%conversion) และค่าการเลือกเกิดของผลิตภัณฑ์ (%selectivity) เฮปตะเดเคน (Heptadecane, C17) มีค่าเพิ่มขึ้น โดยที่ระยะเวลา 6 ชั่วโมงในการทำปฏิกิริยา ให้ค่าทั้ง 2 สูงที่สุดเมื่อเปรียบเทียบกับ 1 และ 3 ชั่วโมง และในกรณีของการศึกษาอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาพบว่าเมื่ออุณหภูมิเพิ่มสูงขึ้นจะส่งผลให้ค่าการเปลี่ยนแปลงของสารตั้งต้น (%conversion) และ ค่าการเลือกเกิดของผลิตภัณฑ์ (%selectivity) เฮปตะเดเคน (Heptadecane, C17) มีค่าเพิ่มขึ้น โดยที่อุณหภูมิ 340 องศาเซลเซียส มีค่าค่าการเปลี่ยนแปลงของสารตั้งต้น (%conversion) และ ค่าการเลือกเกิดของผลิตภัณฑ์ (%selectivity) เฮปตะเดเคน (Heptadecane, C17) สูงที่สุดอยู่ในช่วง 85-97% และ 69-84% ตามลำดับ นอกจากนี้ยังมีการทดสอบเสถียรภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีการเติมดีบุก (18wt%Ni-0.5wt%Sn) และไม่มีการเติมดีบุก (18wt%Ni) พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่เติมดีบุกสามารถใช้งานได้นานกว่าเนื่องจากการทดสอบปฏิกิริยาครั้งที่ 4 มีค่าค่าการเปลี่ยนแปลงของสารตั้งต้น (%conversion) และค่าการเลือกเกิดของผลิตภัณฑ์ (%selectivity) เฮปตะเดเคน

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

(Heptadecane, C17) มากกว่า ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ไม่ได้เติมดีบุกซึ่งจากการตรวจสอบตัวเร่งปฏิกิริยาหลังผ่านกระบวนการดีออกซิจีเนชันของกรดสเตียริกจำนวน 4 รอบแล้ว พบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยา 18wt%Ni มีพื้นที่ผิวและปริมาตรรูพรุนน้อยกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา 18wt%Ni-0.5wt%Sn ซึ่งเป็นผลจากการถูกปกคลุมด้วยคาร์บอนหลังจากผ่านปฏิกิริยาโดยปริมาณคาร์บอนที่อยู่บนพื้นผิวยืนยันได้ด้วยเทคนิค TPO-MS โดยจากผลการทดลองได้ข้อสรุปว่าปริมาณคาร์บอนปกคลุมอยู่บนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา 18wt%Ni มีเยอะกว่าโดยจากการมีปริมาณคาร์บอนไดออกไซด์ที่มากกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา 18wt%Ni-0.5wt%Sn ด้วยสาเหตุนี้จึงทำให้ความสามารถในการใช้งานของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เติมดีบุกนั้นใช้งานได้ยาวนานกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่ไม่ได้เติมดีบุก

5.2 ข้อเสนอแนะ

จากการตรวจสอบปริมาณของโค้กของตัวเร่งปฏิกิริยาหลังผ่านกระบวนการดีออกซิจีเนชันในการใช้เทคนิค TPO-MS สามารถคำนวณเชิงปริมาณได้เพื่อเปรียบเทียบปริมาณของคาร์บอนโดยสามารถทำได้โดยการหาสมการหรือกราฟมาตรฐาน (Calibration Curve) จากคาร์บอนที่ทราบค่า ซึ่งจะทำได้ปริมาณที่แน่นอนสามารถนำมาเปรียบเทียบได้ชัดเจนมากยิ่งขึ้น

ภาคผนวก (ก)

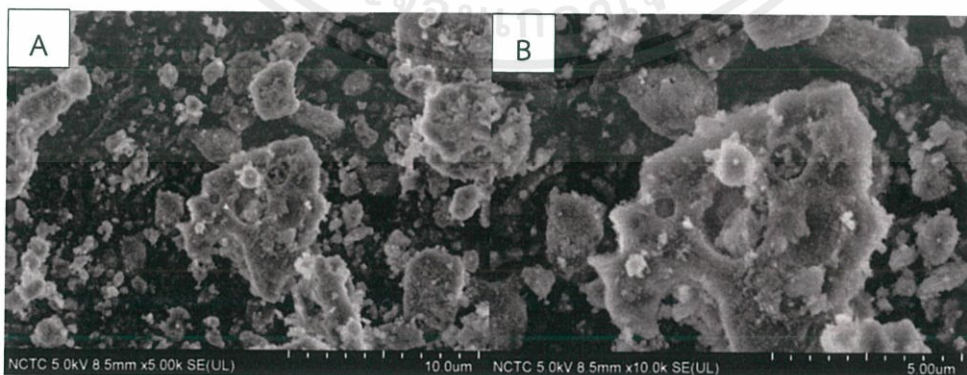
ผลการทดลองเพิ่มเติม

วิเคราะห์ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด ชนิดฟิลด์อิมิสชัน (Field Emission Electron Microscope, FESEM) ภายใต้เงื่อนไขดังตารางที่ 1
ตารางที่ 1 เงื่อนไขในการวิเคราะห์ด้วย FESEM

| | |
|------------------------------|---------------------------------|
| Scanning Electron Microscope | HITACHI SU-8030 |
| Magnification | 3000X, 5000X, 10000X, และ30000X |

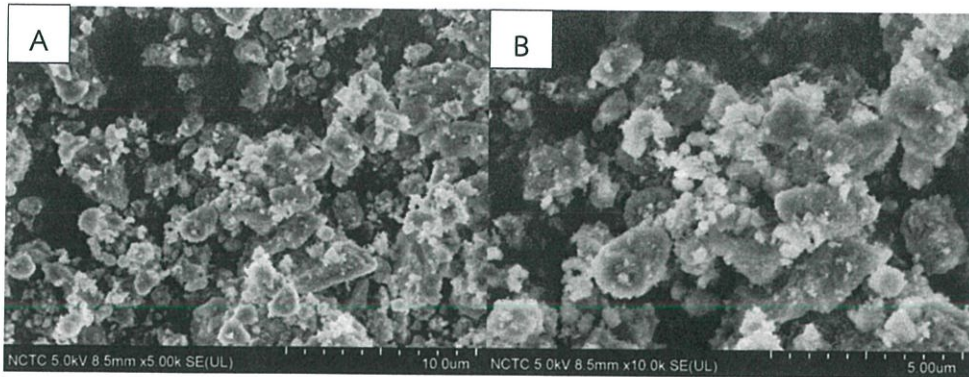


ภาพที่ 1 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด ชนิดฟิลด์อิมิสชัน

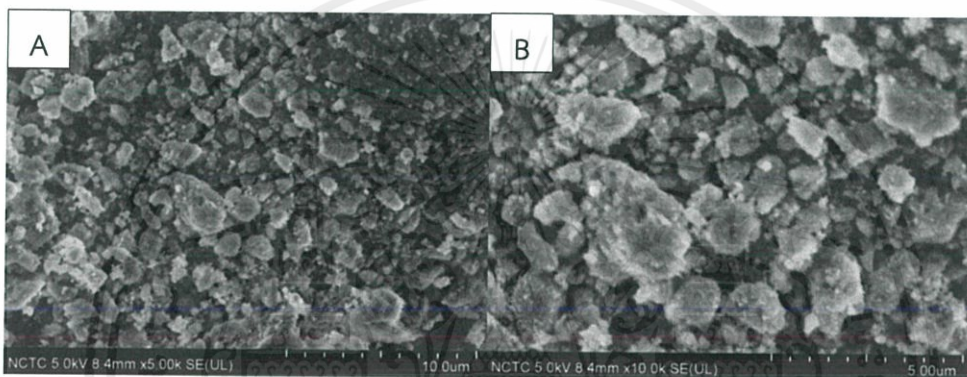


ภาพที่ 2 ภาพถ่ายจากกล้อง FE-SEM ของตัวเร่งปฏิกิริยา 18wt%Ni-0.5wt%Sn ที่ผ่านการรีดักชัน โดย A) กำลังขยาย 5000x และ B) กำลังขยาย 10000x

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



ภาพที่ 3 ภาพถ่ายจากกล้อง FE-SEM ของตัวเร่งปฏิกิริยา 18wt%Ni-3wt%Sn ที่ผ่านการรีดักชัน โดย A) กำลังขยาย 5000x และ B) กำลังขยาย 10000x

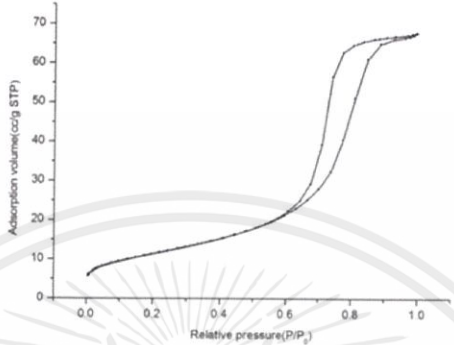
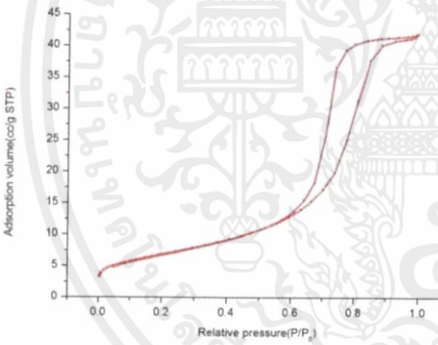
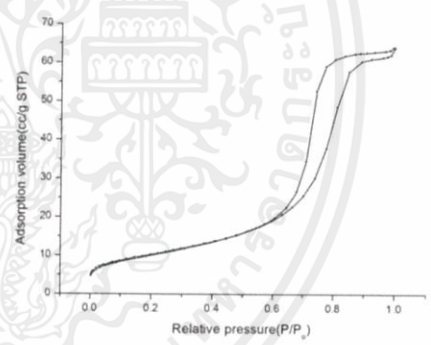
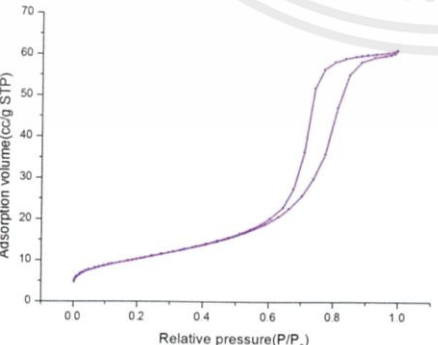
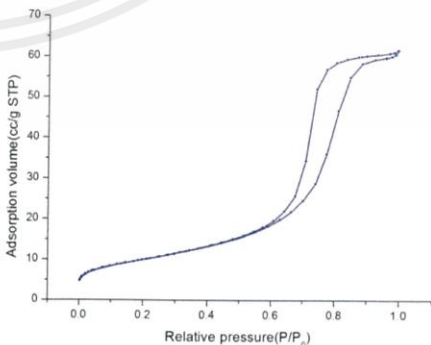


ภาพที่ 4 ภาพถ่ายจากกล้อง FE-SEM ของตัวเร่งปฏิกิริยา 18wt%Ni-7wt%Sn ที่ผ่านการรีดักชัน โดย A) กำลังขยาย 5000x และ B) กำลังขยาย 10000x

การวิเคราะห์เทคนิค N_2 adsorption-desorption ของตัวเร่งปฏิกิริยาได้ลักษณะกราฟไอโซเทอมดังตารางที่ 2 พบว่าตัวฐานรองรับที่เป็นอลูมินาเฟสแกมมาและตัวเร่งปฏิกิริยาทุกเงื่อนไขมีลักษณะของกราฟไอโซเทอมเป็นชนิดที่ 4 ซึ่งช่วยยืนยันได้ในระดับหนึ่งว่าตัวฐานรองรับและตัวเร่งปฏิกิริยามีขนาดรูพรุนอยู่ในช่วงเมโซพอร์ (mesopore)

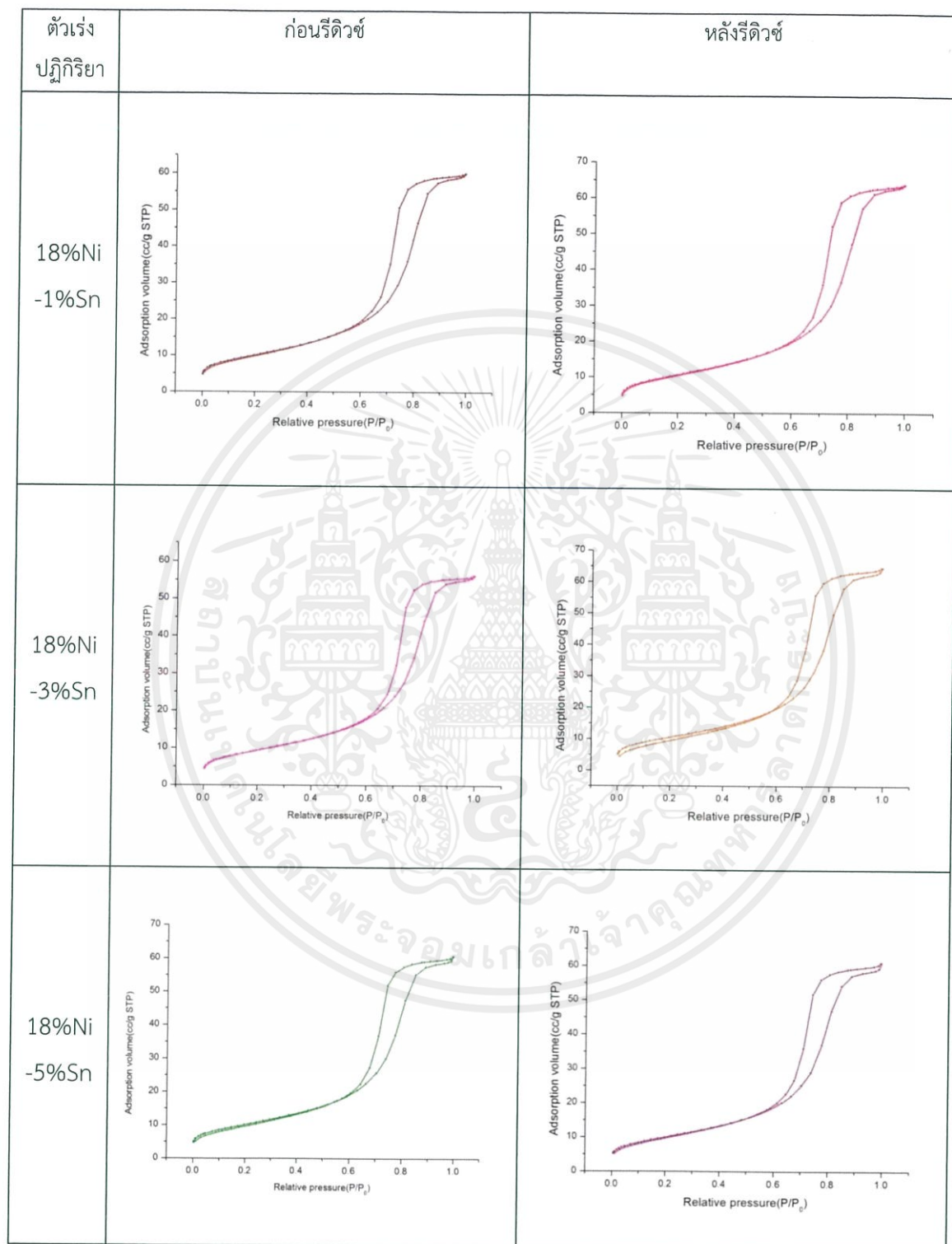
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ 2 กราฟไอโซเทอมของตัวฐานรองรับและตัวเร่งปฏิกิริยาจากเทคนิค N_2 adsorption-desorption

| ตัวฐานรองรับ | กราฟไอโซเทอม | |
|----------------------|---|--|
| γ - Al_2O_3 |  | |
| ตัวเร่งปฏิกิริยา | ก่อนรีดิวซ์ | หลังรีดิวซ์ |
| 18%Ni |  |  |
| 18%Ni-0.5%Sn |  |  |

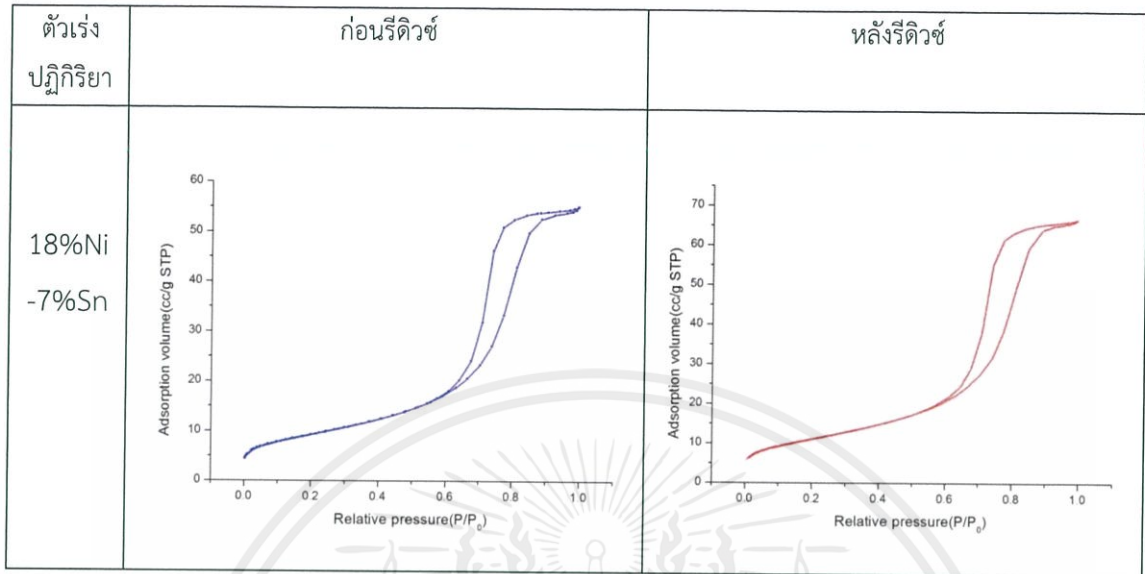
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ 2 (ต่อ) กราฟไอโซเทอมของตัวฐานรองรับและตัวเร่งปฏิกิริยาจากเทคนิค N_2 adsorption-desorption



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ 2 (ต่อ) กราฟไอโซเทอมของตัวฐานรองรับและตัวเร่งปฏิกิริยาจากเทคนิค N_2 adsorption-desorption



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ภาคผนวก (ข)

(การเผยแพร่ผลงานวิจัย)

Effect of Sn modification on Ni catalyst for deoxygenation of stearic acid

Promporn Reangchim^a, Apiluck Eiad-ua^a, Vorranutch Itthibenchapong^{b,*} and Kajornsak Faungnawakij^b

^a College of Nanotechnology, King Mongkut's Institute of Technology
Ladkrabang, Bangkok, 10520 Thailand

^b Nanomaterials for Energy and Catalysis Laboratory, National Nanotechnology
Center (NANOTEC), National Science and Technology Development Agency
(NSTDA), 111 Thailand Science Park, Thanon Phahonyothin, Tambon Khlong Nueng,
Amphoe Khlong Luang, Pathum Thani 12120, Thailand

*E-mail: vorranutch@nanotec.or.th

Deoxygenation of fatty acid molecules has been employed as one of promising processes for highly efficient production of renewable diesel. In addition, non-noble metal catalysts e.g. Ni, Co, Cu have become attractive as an alternative low cost material group and to avoid sulfur contamination in fuel product compared with the conventional NiMoS₂ and CoMoS₂ catalysts. In this work, the Ni/ γ -Al₂O₃ and NiSn/ γ -Al₂O₃ catalysts were prepared by wetness impregnation method and characterized by various techniques including X-ray diffraction (XRD), Scanning electron microscopy (SEM), Transmission electron microscopy (TEM), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), N₂ adsorption-desorption, and Temperature programmed reduction of hydrogen (H₂-TPR). The deoxygenation activity was investigated by a Parr batch reactor (300 mL in size) at 300°C for 1-6 h under H₂ pressurization. The decarboxylation (DCO₂) and decarbonylation (DCO) of stearic acid to produce heptadecane (C₁₇H₃₆) were proposed as the main pathways over the use of NiSn catalysts, whereas the hydrodeoxygenation (HDO) became a minor reaction confirmed by the high ratio of C17:C18 alkanes. Moreover, the Sn doping in Ni catalyst apparently affected the stearic acid conversion and selectivity of hydrocarbon products.

Keywords: Deoxygenation, stearic acid, Ni/ γ -Al₂O₃ catalysts, NiSn/ γ -Al₂O₃ catalysts

บรรณานุกรม

- [1] R. Loe., E. Santillan-Jimenez., T. Morgana., L. Sewell., Y. Ji., S. Jones., M. A.Isaacs., A. F. Lee., M. Crocker “Effect of Cu and Sn promotion on the catalytic deoxygenation of model and algal lipids to fuel-like hydrocarbons over supported Ni catalysts”. *Applied Catalysis B: Environmental* 191 (2016) 147–156.
- [2] A. B. Merlo., V. Vetere., J. F. Ruggera., M. L. Casella “Bimetallic PtSn catalyst for the selective hydrogenation of furfural to furfuryl alcohol in liquid-phase”. *Catalysis Communications* 10 (2009) 1665-1669.
- [3] เชื้อเพลิงชีวภาพ (Biofuel) : พลังงานจากธรรมชาติ...เพื่อธรรมชาติ สืบค้นเมื่อวันที่ 15 พฤศจิกายน, 2559 จาก <http://www.vcharkarn.com/varticle/374>
- [4] ไบโอดีเซล สืบค้นเมื่อวันที่ 15 พฤศจิกายน, 2559 จาก http://kmcenter.rid.go.th/kcome/Bio_diesel.pdf
- [5] ขวลิขิต งามจรัสศรีวิชัย. เทคโนโลยีและการพัฒนาการผลิตไบโอดีเซล. สืบค้นเมื่อวันที่ 15 พฤศจิกายน, 2559 จาก <http://www.vcharkarn.com/varticle/37458>
- [6] น้ำมันชีวภาพ (Bio-oils) สืบค้นเมื่อวันที่ 15 พฤศจิกายน, 2559 จาก <http://digi.library.tu.ac.th/thesis/en/0645/03chapter2.pdf>
- [7] ภาณุรุจ อัครวรฤทธิ. 2558. “การสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีความเป็นกรดสูงจากดินขาวธรรมชาติเพื่อปรับปรุงคุณภาพน้ำมันชีวภาพ.” วิศวกรรมศาสตรบัณฑิต สาขาวิชาวิศวกรรมวัสดุ นาโน. วิทยาลัยนาโนเทคโนโลยีพระจอมเกล้าลาดกระบัง, สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง.
- [8] ฐิติพรรณ ฉิมสุข. ตัวเร่งปฏิกิริยาในอุตสาหกรรมปิโตรเลียม. สืบค้นเมื่อวันที่ 15 พฤศจิกายน, 2559 จาก http://www.science.mju.ac.th/chemistry/download/t_chimsook/คม443-ตัวเร่งปฏิกิริยาในอุตสาหกรรมปิโตรเลียม1p.pdf

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

- [9] J. HABER, J. H. BLOCK, B. DELMON., “MANUAL OF METHODS AND PROCEDURES FOR CATALYST CHARACTERIZATION.” *Pure & Appl. Chem* 67 (1995) 1257-1306.
- [10] สุทธิชัย อัสสะบำรุงรัตน์. เครื่องปฏิกรณ์ สืบค้นเมื่อวันที่ 26 พฤศจิกายน, 2559 จาก <http://www.chulapedia.chula.ac.th/index.php/%E0%B9%80%E0%B8%84%E0%B8%A3%E0%B8%B7%E0%B9%88%E0%B8%AD%E0%B8%87%E0%B8%9B%E0%B8%8F%E0%B8%B4%E0%B8%81%E0%B8%A3%E0%B8%93%E0%B9%8C>
- [11] ประเภทของเครื่องปฏิกรณ์ สืบค้นเมื่อวันที่ 26 พฤศจิกายน, 2559 จาก <http://che44210036.tripod.com/intro.htm>
- [12] กนกกาญจน์ ประทักษ์กุลวงศา, ธนาวรรณ ต่อตระกูล, นวดล เพ็ชรวัฒนา, พรศักดิ์ กงทา และ อลิษา ไล่ประเสริฐ. จลนศาสตร์วิศวกรรมเคมีและการออกแบบเครื่องปฏิกรณ์. สืบค้นเมื่อวันที่ 26 พฤศจิกายน, 2559 จาก http://mylesson.swu.ac.th/syllabus/doc_3220040303121056.doc
- [13] D. Kubička., J. Horáček., M. Setnička., R. Bulánek., A. Zúkal., I. Kubičková “Effect of support-active phase interactions on the catalyst activity and selectivity in deoxygenation of triglycerides”, *Applied Catalysis B: Environmental*, 145 (2014) 101–107.
- [14] R. Kaewmeesri., A. Srifa., V. Itthibenchapong., K. Faungnawakij “Deoxygenation of Waste Chicken Fats to Green Diesel over Ni/Al₂O₃ : Effect of Water and Free Fatty Acid Content”, *Energy Fuels*, 29 (2015) 833–840.
- [15] อาทิตย์ อัสวสุชี. การวิเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาโดยเทคนิคการโปรแกรมอุณหภูมิ สืบค้นเมื่อวันที่ 13 พฤศจิกายน 2559 จาก http://scijournal.kku.ac.th/files/Vol_42_No_2_P_38-52.pdf
- [16] อติศักดิ์ บุญพงษ์ และ ทิพย์ัญญา พูลประเสริฐ. การกระเจิงนิวตรอนกับการกระเจิงรังสีเอ็กซ์ สืบค้นเมื่อวันที่ 13 พฤศจิกายน 2559 จาก <http://www0.tint.or.th/nkc/nkc54/content-01/nstkc54-045.html>

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

- [17] การวิเคราะห์หึ่งค์ประกอบสารด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (X-ray diffraction). สืบค้นเมื่อวันที่ 13 พฤศจิกายน 2559 จาก <http://science.kmutt.ac.th/sic/index.php/physics/16-x-ray-diffraction>
- [18] สุพะไชย์ จินดาวุฒิกุล. การวัดพื้นที่ผิวจำเพาะและปริมาตรรูพรุนของวัสดุดูดซับ สืบค้นเมื่อวันที่ 13 พฤศจิกายน 2559 จาก http://lib3.dss.go.th/fulltext/dss_j/2555_189_60_p22-24.pdf
- [19] กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอน สืบค้นเมื่อวันที่ 13 พฤศจิกายน 2559 จาก <http://www.il.mahidol.ac.th/e-media/nano/Page/Unit4-5.html>
- [20] ยุพดี เผ่าพันธ์ กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดและแหล่งกำเนิดอิเล็กตรอน สืบค้นเมื่อวันที่ 27 พฤศจิกายน 2559 จาก http://www2.rdi.ku.ac.th/newweb/cl/knowledge/semelctronsource_onweb.pdf
- [21] Field Emission Scanning Electron Microscope JSM-7001F สืบค้นเมื่อวันที่ 27 พฤศจิกายน 2559 จาก <http://thep-center.org/src2/files/eq/feSEM.pdf>
- [22] พิกุล ราชพลแสน. 2557. “แนะนำกล้องจุลทรรศน์.” จดหมายข่าวศูนย์เครื่องมือวิจัย.1(2) : 1-8
- [23] เทคนิค X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS) สืบค้นเมื่อวันที่ 13 พฤศจิกายน 2559 จาก http://www.slri.or.th/th/index.php?option=com_content&view=article&id=2950%3A2013-07-17-08-22-33&catid=57%3Abl32a-pes&Itemid=86
- [24] ต้นกล้า อินสว่าง. 2558. “แนะนำเครื่องมือวิจัย.” จดหมายข่าวศูนย์เครื่องมือวิจัย มหาวิทยาลัยขอนแก่น. 2(7) 1-8
- [25] เสาวภาคย์ เปียชิน. ความหลากหลายของ amino acid และ lipid ที่เป็นองค์ประกอบของลายนิ้วมือแฝง สืบค้นเมื่อวันที่ 27 พฤศจิกายน 2559 จาก <http://forensic.sc.su.ac.th/seminar/seminari53/report/52312345.pdf>
- [26] F. Lonyi, J. Valyon “On the interpretation of the NH₃-TPD patterns of H-ZSM-5 and H-mordenite”, Microporous and Mesoporous Materials, 47 (2001) 293– 301.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ประวัติผู้เขียน



Name: Miss. Promporn Reangchim

ชื่อ นามสกุล : นางสาวพรหมพร เรืองฉิม

Date of Birth: April 10, 1995 (22 years old)

Sex / Marital Status: Female / Single

Nationality / Religion: Thai / Buddhism

Height/Weight: 170 cm. / 52 kg.

Hobbies: Internet, Shopping, Traveling/Camping, Reading, Watching T.V., and Badminton

Language: Thai (Native), English (Good)

Home-address: 35/77 Lally Ville Village, Ladsawai, Lamlukka, Pathumthani 12150, Thailand
Tel: (+66)2-532-8277, Mobile: (+66)81-813-6959

Present-address: House No.35/77 Lally Ville Village, Lamlukka Road, Ladsawai sub-district, Lamlukka district, Pathumthani 12150, Thailand

Study address: College of Nanotechnology, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang (KMITL), 1 Soi Chalongkrung 1, Ladkrabang, Bangkok 10520, Thailand.

E-mail address: Preangchim@gmail.com

EDUCATION:

- **(Present)B.Eng.** in Nanomaterial Engineering, College of Nanotechnology, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang (KMITL) , Thailand. Supervised by Asst.Prof.Dr. Apiluck Eiad-ua.
- High School Diploma, Major Science-Math, March 2012, Nawaminthrachinuthit Suankularb Wittayalai Pathumthani School, Pathumthani, Thailand.
- Junior High School Diploma, March 2009, Nawaminthrachinuthit Suankularb Wittayalai Pathumthani School, Pathumthani, Thailand.
- Primary School Diploma, March 2006, Patai Udom Suksa School, Bangkok, Thailand.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ACADEMIC & TRAINING:

Training: Trainee at Nanomaterials for Energy and Catalysis Laboratory (NEC), National Nanotechnology Center (NANOTEC).

Field of Interest: Porous Carbon, Nanoporous Materials, Nanotechnology, Air Pollution and Control, Wastewater treatment, Biodiesel, Energy Technology, and Environmental Ceramics.

ACADEMIC & SOCIAL ACTIVITIES:

- Research Assistant of Nanoporous laboratory, College of Nanotechnology, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang (KMITL), 2013-2016 .
- Oral presentation in PACCON 2017 Green Convergence on Chemical Frontiers. February 2-3, 2017 Centra Government Complex Hotel & Convention Centre
- Poster presentation in MSAT-9 2016 : 9th International Conference on Materials Science and Technology. December 14-15, 2016 Swisshotel Le Concorde Bangkok, Thailand
- Attend Thailand Energy Solution:Energy from Household and Agricultural Wastes by Kyoto University Southeast Asia, The Twin Towers Hotel, 7th February 2015.
- Last 20 teams in Production Innovation Contest 2015 by Technology Licensing Office Rajamangala University of Technology.
- Attend the Product Innovation Contest 2015 by Technology Licensing Office Rajamangala University of Technology , Asia Airport Hotel, 21st December 2014.
- Attend The 5th Nano innovation contest, College of Nanotechnology, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang (KMITL), September 1st-2nd, 2014, Bangkok, Thailand.
- Staff in King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang (KMITL) of Nanomaterial Engineering Freshmen Welcoming Activities, 2014.
- Representative of College of Nanotechnology in Caresad sport day, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang (KMITL), 2013.
- Head of Freshmen Welcoming Activities, Nanomaterial Engineering, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang (KMITL), 2013.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

WORK EXPERIENCES:

- 2016, June-July Trainee at Nanomaterials for Energy and Catalysis Laboratory, National Nanotechnology Center (NANOTEC), 130 Phaholyothin Rd., Klong 1, Klong Luang, Pathumthani 12120, Thailand.
- 2015, May-July

REFERENCES:

- Assitant Professor Dr.Apiluck Eiad-ua, College of Nanotechnology, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang (KMITL), 1 Soi Chalongsong 1, Ladkrabang, Bangkok 10520, Thailand Tel: (+66)-2329-8000 ext. 3132 Fax: Tel: (+66)-2329-8265
- Dr.Nawin Viriya-empikul, The Thailand Research Fund (TRF), Phaholyothin Road, Samsan Nai, Phyathai, Bangkok 10400, Thailand E-mail address: v.nawin@gmail.com
- Dr.Vorranutch Itthibenchapong, Nanomaterials for Energy and Catalysis Laboratory, National Nanotechnology Center (NANOTEC), 130 Phaholyothin Rd., Klong 1, Klong Luang, Pathumthani 12120, Thailand. E-mail address : vorranutch@nanotec.or.th

EXPERIENCE FOR RESEARCH PROJECTS:

- Study the composite ratio between kaolin and Typha Angustifolia(TAF) carbon to produce thermal insulation.
- Study the effect of calcium-based salt on hydrothermal carbonization of corncob.
- Study the effect of Sn dopant on Ni catalyst for deoxygenation of stearic acid.

INTERNATIONAL SYMPOSIUMS:

- Apiluck Eiad-ua, Panuruj Asawaworarit, Sorakit Wettayawong, Promporn Reangchim, Siwakorn Sangnoi, Paripark Ruangthep, Nipawan Chaleiwchalard,

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

Nawin Viriya-empikul, Natural Kaolin/Carbon Nanocomposites for Roof Insulation Material, 8th International Conference on Materials Science and Technology, MSAT, December 15-16th, 2014, Bangkok, Thailand (Poster Presentation).

- Promporn Reangchim, Kamonwat Nakason, Nawin Viriya-empikul and Apiluck Eiad-ua, The effect of calcium-based salt on hydrothermal carbonization of corncob, 9th International Conference on Materials Science and Technology, MSAT, December 14-15th, 2016, Bangkok, Thailand (Poster Presentation).
- Promporn Reangchim, Apiluck Eiad-ua, Vorranutth Itthibenchapong and Kajornsak Faungnawakij, Effect of Sn modification on Ni catalyst for deoxygenation of stearic acid, PACCON 2017 Green Convergence on Chemical Frontiers. February 2-3, 2017, Bangkok, Thailand (Oral Presentation).

INTERNATIONAL PUBLICATION:

- Promporn Reangchim, Kamonwat Nakason, Nawin Viriya-empikul and Apiluck Eiad-ua, The effect of calcium-based salt on hydrothermal carbonization of corncob, Key Engineering Materials Vol. 751 (2017), p. 477-482.