

ไฮโดรไดออกซิเจนชั้นของกรดปาล์มิติกบนตัวเร่งปฏิกิริยาซัลไฟด์ของ Ni-Mo และ Co-Mo แบบไม่มี
ตัวรองรับ



บทคัดย่อและแฟ้มข้อมูลฉบับเต็มของวิทยานิพนธ์ตั้งแต่ปีการศึกษา 2554 ที่ให้บริการในคลังปัญญาจุฬาฯ (CUIR)
เป็นแฟ้มข้อมูลของนิสิตเจ้าของวิทยานิพนธ์ ที่ส่งผ่านทางบัณฑิตวิทยาลัย

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

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต
สาขาวิชาเคมีเทคนิค ภาควิชาเคมีเทคนิค
คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
ปีการศึกษา 2559
ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

HYDRODEOXYGENATION OF PALMITIC ACID OVER UNSUPPORTED Ni-Mo AND Co-
Mo SULFIDE CATALYSTS

Mr. Sakdipat Wiengket



A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements
for the Degree of Master of Science Program in Chemical Technology

Department of Chemical Technology

Faculty of Science

Chulalongkorn University

Academic Year 2016

Copyright of Chulalongkorn University

หัวข้อวิทยานิพนธ์	ไฮโดรไดออกซิเจนชั้นของกรดปาล์มติกบนตัวเร่งปฏิกิริยา ซัลไฟด์ของ Ni-Mo และ Co-Mo แบบไม่มีตัวรองรับ
โดย	นายศักดิ์พัฒน์ เวียงเกตุ
สาขาวิชา	เคมีเทคนิค
อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก	ศาสตราจารย์ ดร.ภัทรพรรณ ประศาสน์สารกิจ
อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม	ดร.บุญญาวัลย์ อยู่สุข

คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย อนุมัติให้รับวิทยานิพนธ์ฉบับนี้เป็นส่วนหนึ่ง
ของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรบัณฑิต

..... คณบดีคณะวิทยาศาสตร์
(รองศาสตราจารย์ ดร.พลกฤษณ์ แสงวณิช)

คณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์

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

..... อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก
(ศาสตราจารย์ ดร.ภัทรพรรณ ประศาสน์สารกิจ)

..... อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม
(ดร.บุญญาวัลย์ อยู่สุข)

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

..... กรรมการภายนอกมหาวิทยาลัย
(ดร.นิคม ชวลิตกิจมงคล)

ศักดิ์พัฒน์ เวียงเกตุ : ไฮโดรดีออกซิจีเนชันของกรดปาล์มิติกบนตัวเร่งปฏิกิริยาซัลไฟด์ของ Ni-Mo และ Co-Mo แบบไม่มีตัวรองรับ (HYDRODEOXYGENATION OF PALMITIC ACID OVER UNSUPPORTED Ni-Mo AND Co-Mo SULFIDE CATALYSTS) อ.ที่ปรึกษา วิทยานิพนธ์หลัก: ศ. ดร.ภัทรพรรณ ประศาสน์สารกิจ, อ.ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม: ดร. บุญญาวลัย อยู่สุข, 95 หน้า.

น้ำมันปาล์มที่ได้จากกระบวนการไพโรไลซิสและลิกวิแฟกชันนั้นมักมีออกซิเจนเป็นองค์ประกอบประมาณ 10-50 เปอเซนโดยมวล โดยเฉพาะกรดปาล์มิติกในน้ำมันปาล์ม ดังนั้นจึงเลือกปฏิกิริยาไฮโดรดีออกซิจีเนชันมาใช้กำจัดออกซิเจนออกจากกรดปาล์มิติกอยู่ในรูปของน้ำ ตัวเร่งปฏิกิริยาที่นิยมใช้ในปฏิกิริยาไฮโดรดีออกซิจีเนชัน คือ MoS_2 และมีการเติมตัวส่งเสริม(นิกเกิลและโคบอลต์) งานวิจัยนี้เป็นการศึกษาไฮโดรดีออกซิจีเนชันของกรดปาล์มิติกบนตัวเร่งปฏิกิริยาซัลไฟด์ของ Ni-Mo และ Co-Mo แบบไม่มีตัวรองรับ ตัวแปรที่ศึกษาคือชนิดตัวเร่งปฏิกิริยา อัตราส่วนโดยโมล $\text{Ni}/(\text{Ni}+\text{Mo})$ และ $\text{Co}/(\text{Co}+\text{Mo})$ ความเข้มข้นของสารตั้งต้น อุณหภูมิ ความดันและเวลา พบว่าผลิตภัณฑ์หลัก คือ สารประกอบนอร์มัลอัลเคน C_{14} , C_{15} และ C_{16} การเพิ่มอุณหภูมิส่งผลให้เกิดเส้นทางของดีคาร์บอกซิเลชันและดีคาร์บอนิลเลชัน การเพิ่มความดันส่งผลให้เกิดเส้นทางของไฮโดรดีออกซิจีเนชัน การใช้ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลโมลิบดีนัมให้ปริมาณผลิตภัณฑ์หลักสูงกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์โมลิบดีนัม จากงานวิจัยนี้ตัวเร่งปฏิกิริยาและภาวะที่เหมาะสมในการทำปฏิกิริยา คือ ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิล-โมลิบดีนัม ที่อัตราส่วนโดยโมลเป็น 0.2 ความเข้มข้นสารตั้งต้น 1.5 โดยน้ำหนักของสารละลาย อุณหภูมิ 320 องศาเซลเซียส ความดัน 70 บาร์ และเวลา 60 นาที แสดงได้จากร้อยละการเปลี่ยนของกรดปาล์มิติก (ร้อยละ 95.2) ร้อยละการเลือกเกิด (ร้อยละ 78.5) C_{16} และร้อยละผลได้ (ร้อยละ 65.6) C_{16}

ภาควิชา เคมีเทคนิค

ลายมือชื่อนิสิต

สาขาวิชา เคมีเทคนิค

ลายมือชื่อ อ.ที่ปรึกษาหลัก

ปีการศึกษา 2559

ลายมือชื่อ อ.ที่ปรึกษาร่วม

5772164123 : MAJOR CHEMICAL TECHNOLOGY

KEYWORDS: HYDRODEOXYGENATION, PALMITIC ACID, NICKEL MOLYBDENUM, COBALT MOLYBDENUM

SAKDIPAT WIENGKET: HYDRODEOXYGENATION OF PALMITIC ACID OVER UNSUPPORTED Ni-Mo AND Co-Mo SULFIDE CATALYSTS. ADVISOR: PROF. DR.PATTARAPAN PRASASSARAKICH, CO-ADVISOR: DR.BOONYAWAN YOOSUK, 95 pp.

Palm oil from biomass fast pyrolysis or liquefaction usually consists of high oxygen content compounds (10-50 wt%), especially palmitic acid in palm oil. Therefore, the oxygen in palmitic acid could be removed in the form of water via hydrodeoxygenation (HDO). Catalysts containing Mo as an active element and Ni or Co as a promoter have been used intensively for HDO process. This research work is to investigate the hydrodeoxygenation of palmitic acid over unsupported Ni-Mo and Co-Mo sulfide catalysts. The parameters of study were catalysts, mole ratio of Ni-Mo and Co-Mo, concentration of reactant, temperature, pressure and reaction time. Experimental results show that the main products were n-alkanes (C_{14} , C_{15} and C_{16}). Increasing temperature enhanced decarboxylation and decarbonylation pathways, whereas increasing pressure increased the contribution of hydrodeoxygenation pathway. However using Ni-Mo sulfide catalyst gave a higher C_{16} selectivity and C_{16} yield than Co-Mo sulfide catalyst. Based on this research, the appropriate catalyst and conditions were Ni/(Ni+Mo) ratio of 0.2, reactant concentration of 1.5 wt%, temperature of 320 °C, pressure of 70 bar and reaction time of 60 min. that give high palmitic acid conversion (95.2 %), C_{16} selectivity (78.5 %) and C_{16} yield (65.6 %) .

Department: Chemical Technology Student's Signature

Field of Study: Chemical Technology Advisor's Signature

Academic Year: 2016 Co-Advisor's Signature

กิตติกรรมประกาศ

ขอกราบขอบพระคุณ ศาสตราจารย์ ดร.ภัทรพรรณ ประศาสนสารกิจ และ ดร.บุญญาวัฒน์ อยู่สุข ที่กรุณาให้คำปรึกษา แนะนำการทำวิจัย ตลอดจนให้ความเห็นเพื่อปรับปรุงแก้ไขการทำวิจัยให้มีความสมบูรณ์สำเร็จลุล่วงไปด้วยดี ยิ่ง รวมทั้งคณาจารย์ทุกท่านในภาควิชาเคมีเทคนิคที่ได้ให้คำแนะนำ

งานวิจัยเรื่อง “ไฮโดรดีออกซิเจนชั้นของกรดปาลมิติกบนตัวเร่งปฏิกิริยาซัลไฟด์ของ Ni-Mo และ Co-Mo แบบไม่มีตัวรองรับ” สำเร็จลุล่วงได้ด้วยดีโดยได้รับการสนับสนุนจากภาควิชาเคมีเทคนิค คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย และศูนย์เทคโนโลยีโลหะและวัสดุแห่งชาติ (National Metal and Materials Technology Center: MTEC) ที่ได้กรุณาอำนวยความสะดวกและช่วยเหลือในการใช้เครื่องมือ รวมถึงคำแนะนำและขอคิดตีพิมพ์เป็นประโยชน์ในการทำงาน

ขอขอบพระคุณ รองศาสตราจารย์ ดร.ประเสริฐ เรียบร้อยเจริญ ประธานกรรมการสอบวิทยานิพนธ์ รองศาสตราจารย์ ดร.ชวลิต งามจรัสศรีวิชัย กรรมการสอบวิทยานิพนธ์ และ ดร.นิคม ชวลิตกิจมงคล กรรมการจากภายนอกมหาวิทยาลัย ที่ได้ให้คำแนะนำ ข้อเสนอแนะและความคิดเห็นที่เป็นประโยชน์ต่อการทำวิทยานิพนธ์ให้มีความสมบูรณ์

ขอขอบคุณบุคลากรในภาควิชาเคมีเทคนิคทุกท่านที่ได้กรุณาอำนวยความสะดวกในการใช้ห้องปฏิบัติการอีกทั้งช่วยเหลือในการใช้เครื่องมือวิเคราะห์ต่างๆ พร้อมทั้งให้คำปรึกษาและเป็นกำลังใจในการทำวิทยานิพนธ์ให้สำเร็จลุล่วงไปด้วยดี

สุดท้ายนี้ขอกราบขอบพระคุณบิดา มารดา รวมถึงผู้มีพระคุณทุกท่านที่อยู่เบื้องหลังที่ได้ให้กำลังใจ ให้คำปรึกษา คำแนะนำ และการสนับสนุนด้านต่างๆ เสมอมาจนสำเร็จการศึกษา

สารบัญ

หน้า

บทคัดย่อภาษาไทย.....	ง
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ.....	จ
กิตติกรรมประกาศ.....	ฉ
สารบัญ.....	ช
สารบัญตาราง.....	ญ
สารบัญภาพ	ฎ
บทที่.....	1
1 บทนำ.....	1
1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา.....	1
1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย	2
1.3 ขอบเขตของการวิจัย.....	2
1.4 ขั้นตอนการดำเนินงานวิจัย	2
1.5 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับจากงานวิจัย	3
2 ทฤษฎีและวารสารปริทรรศน์.....	4
2.1 น้ำมันชีวภาพ (Bio-oils)	4
2.2 น้ำมันพืช.....	5
2.3 ปาล์มน้ำมัน	7
2.4 กระบวนการไฮโดรทรีตติง.....	8
2.5 กระบวนการไฮโดรทรีตติงของน้ำมันพืช.....	9
2.6 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา.....	11
2.7 ตัวเร่งปฏิกิริยาโมลิบดีนัมซัลไฟด์ (MoS ₂).....	12
2.8 ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในปฏิกิริยาไฮโดรดีออกซิเจนชั้น	18

2.9 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง	20
3 เครื่องมือและวิธีการทดลอง	24
3.1 เครื่องมือและอุปกรณ์ที่ใช้ในการวิจัย	24
3.2 สารตั้งต้นและสารเคมี.....	25
3.3 ขั้นตอนการดำเนินการวิจัย	26
4 ผลการทดลองและการวิเคราะห์ผลการทดลอง.....	32
4.1 ผลการวิเคราะห์องค์ประกอบผลิตภัณฑ์ของเหลว	33
4.2 ผลของอุณหภูมิ.....	33
4.3 ผลของความดันไฮโดรเจน.....	37
4.4 ผลของความเข้มข้นสารตั้งต้น	40
4.5 ผลของเวลา	43
4.6 ผลของอัตราสวนโดยโมลของนิกเกิลต่อโมลิบดีนัมในตัวเร่งปฏิกิริยา	46
4.7 ผลของอัตราสวนโดยโมลของโคบอลต์ต่อโมลิบดีนัมในตัวเร่งปฏิกิริยา.....	49
4.8 การเปรียบเทียบตัวเร่งปฏิกิริยา MoS_2 เชิงการค้าและ MoS_2 ที่เตรียมได้	52
4.9 การเปรียบเทียบตัวเร่งปฏิกิริยา	55
4.10 ปริมาณออกซิเจน (Oxygen content).....	58
4.11 การวิเคราะห์ลักษณะเฉพาะของตัวเร่งปฏิกิริยา.....	59
5 สรุปผลการทดลอง และข้อเสนอแนะ	69
5.1 สรุปผลการทดลอง.....	69
5.2 ข้อเสนอแนะ	72
รายการอ้างอิง	73
ภาคผนวก.....	77
ภาคผนวก ก การวิเคราะห์ผลิตภัณฑ์ของเหลว.....	78

ภาคผนวก ข ตัวอย่างการคำนวณ.....	81
ภาคผนวก ค ข้อมูลดิบจากแก๊สโครมาโทกราฟี.....	87
ประวัติผู้เขียนวิทยานิพนธ์.....	95



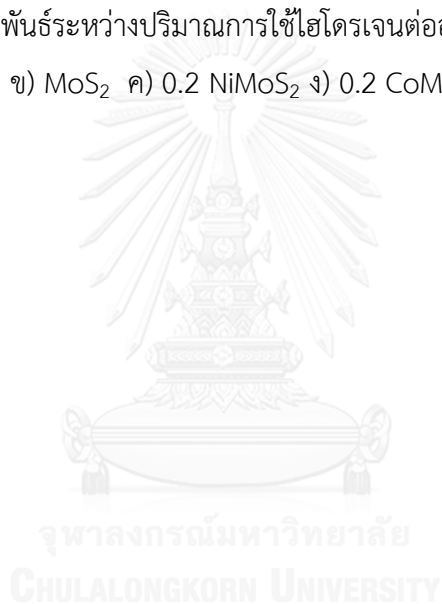
สารบัญตาราง

ตาราง	หน้า
2.1 สมบัติของน้ำมันชีวภาพจากไพโรไลซิสไม้และน้ำมันเชื้อเพลิงหนัก.....	4
2.2 องค์ประกอบโดยเฉลี่ยของกรดไขมันอิ่มตัวและไม่อิ่มตัวของน้ำมันพืชชนิดต่างๆ.....	6
2.3 สรุปงานวิจัยผลของตัวเร่งปฏิกิริยาและภาวะการทดลอง.....	23
4.1 ผลของอุณหภูมิ.....	35
4.2 ผลของความดันไฮโดรเจน.....	38
4.3 ผลของความเข้มข้นสารตั้งต้น.....	41
4.4 ผลของเวลา.....	44
4.5 ผลของอัตราส่วนโดยโมลของ Ni/(Mo+Ni) ในตัวเร่งปฏิกิริยา NiMoS ₂	47
4.6 ผลของอัตราส่วนโดยโมลของ Co/(Mo+Co) ในตัวเร่งปฏิกิริยา CoMoS ₂	50
4.7 การเปรียบเทียบของตัวเร่งปฏิกิริยา MoS ₂ เหนือการค้า Commercial และ MoS ₂ เตรียม จากการสลายตัวด้วยความร้อนของ ATTM.....	53
4.8 การเปรียบเทียบตัวเร่งปฏิกิริยาแบบต่างๆ.....	56
4.9 การเปรียบเทียบปริมาณของออกซิเจน (Oxygen content) ในตัวเร่งปฏิกิริยาต่างๆ.....	59
4.10 พื้นที่ผิว ขนาดรูพรุน และขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยา MoS ₂ แบบ ต่างๆจากการวัดพื้นที่ผิวและขนาดรูพรุนโดยวิธีบีอีที.....	62
4.11 สมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยาแบบต่างๆ.....	65

สารบัญภาพ

ภาพประกอบ	หน้า
2.1 ต้นปาล์มและผลปาล์ม	7
2.2 แผนผังกระบวนการไฮโดรทรีตติงของน้ำมันพืชภายใต้ตัวเร่งปฏิกิริยา.....	11
2.3 โครงสร้างของ MoS ₂ แบบแซนวิชระหว่าง S-Mo-S และช่องว่างระหว่างชั้น	13
2.4 โมเดลของโมเลกุลแสดงตำแหน่งวางของซัลเฟอร์ใน Stack ของโมล็ดิน้ำซัลไฟด์และ การ ดูดซับไคเบนโซไทโอเฟน.....	14
2.5 โมเดล Rim-Edge ของอนุภาค MoS ₂	15
2.6 การอธิบายผลของตัวส่งเสริมของโคบอลต์ใน Co-Mo/γ-Al ₂ O ₃	16
2.7 แผนภาพแสดงโมเดลชั้นเดียว	17
2.8 แผนภาพโมเดลแบบสอดแทรก	18
3.1 เครื่องปฏิกรณ์ Parr Reactor Model 4848	24
4.1 กลไกการเกิดปฏิกิริยาไฮโดรดีออกซิเจนชั้นของกรดปาล์มดิก.....	32
4.2 ผลโครมาโตแกรมของผลิตภัณฑ์ด้วยเครื่องแกสโครมาโทกราฟแบบแมสสเปกโทรสโกปี	33
4.3 ผลของอุณหภูมิ.....	36
4.4 ผลของความดันไฮโดรเจน.....	39
4.5 ผลของความเข้มข้นสารตั้งต้น	42
4.6 ผลของเวลา	45
4.7 ผลของอัตราส่วนโดยโมลของ Ni/(Mo+Ni) ในตัวเร่งปฏิกิริยา NiMoS ₂	48
4.8 ผลของอัตราส่วนโดยโมลของ Co/(Mo+Co) ในตัวเร่งปฏิกิริยา CoMoS ₂	51
4.9 การเปรียบเทียบของตัวเร่งปฏิกิริยา MoS ₂ เซิงการคาและ MoS ₂ เตรียมจากการสลายตัว ด้วยความร้อนของ ATTM.....	54
4.10 ผลของตัวเร่งปฏิกิริยา MoS ₂ , NiMoS ₂ และ CoMoS ₂ ต่อปฏิกิริยาไฮโดรดีออกซิเจนชั้น. ของกรดปาล์มดิก	57

- 4.11 รูปแบบ XRD ของตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลโมลิบดีนัมซัลไฟด์ที่อัตราส่วนโดยโมลของ Ni/(Mo+Ni) โดยเทียบกับโมลิบดีนัมซัลไฟด์เชิงการค้า60
- 4.12 ไอโซเทอร์มการดูดซับและการคายของไนโตรเจนและการกระจายตัวขนาดรูพรุนของ ก) MoS₂ เชิงการค้า, ข) MoS₂ และ ค) NiMoS₂ (Ni/Mo+Ni = 0.1)63
- 4.13 ไอโซเทอร์มการดูดซับและการคายของไนโตรเจนและการกระจายตัวขนาดรูพรุนของ NiMoS₂ อัตราส่วนโดยโมลของ Ni/(Mo+Ni) ก) 0.20, ข) 0.30, ค) 0.40, ง) 164
- 4.14 ภาพจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบสองผาน ก) MoS₂ เชิงการค้า, ข) MoS₂ , ค) 0.2 NiMoS₂ , ง) 0.2 CoMoS₂.....66
- 4.15 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณการใช้ไฮโดรเจนต่ออุณหภูมิของตัวเร่งปฏิกิริยา ก) MoS₂ เชิงการค้า ข) MoS₂ ค) 0.2 NiMoS₂ ง) 0.2 CoMoS₂.....68



บทที่ 1

บทนำ

1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา

ในปัจจุบันความต้องการใช้พลังงานได้เพิ่มสูงขึ้น เป็นสาเหตุให้เชื้อเพลิงปิโตรเลียมถูกนำมาใช้ในปริมาณที่มาก ซึ่งเชื้อเพลิงปิโตรเลียมอาจจะหมดได้ในอนาคต ดังนั้นการสังเคราะห์เชื้อเพลิงจึงเป็นอีกวิธีในการแก้ปัญหาวิกฤติพลังงานในอนาคต โดยนำมันดีเซลชีวภาพสังเคราะห์ หรือ BHD (Bio-Hydrogenated Diesel) เป็นเชื้อเพลิงทดแทนน้ำมันดีเซลที่น่าสนใจ การผลิตน้ำมันดังกล่าวทำได้โดยผ่านกระบวนการไฮโดรทรีตติงโดยการนำน้ำมันพืชหรือกรดไขมันผ่านเข้าสู่กระบวนการไฮโดรจิเนชันที่สภาวะเหมาะสม ทำให้กรดไขมันและไตรกลีเซอไรด์เปลี่ยนรูปเป็นสารประกอบไฮโดรคาร์บอนที่มีจำนวนคาร์บอนอยู่ในช่วงองค์ประกอบของน้ำมันดีเซลที่เสถียร ไม่ละลายน้ำ ทำให้มีปริมาณการปนเปื้อนของน้ำลดลง และยังช่วยลดความหนืดของน้ำมันอีกด้วย อีกทั้งการผลิต BHD นี้เป็นการช่วยเพิ่มปริมาณน้ำมันเชื้อเพลิงได้โดยตรงจากวัตถุดิบภายในประเทศ และช่วยลดการสร้างมลพิษโดยรักษาสมดุลของคาร์บอน (Carbon zero) ในธรรมชาติ โดยมีข้อได้เปรียบกว่าเชื้อเพลิงปิโตรเลียมเนื่องจากใช้สารตั้งต้นที่เป็นน้ำมันพืชหรือกรดไขมัน ซึ่งเป็นวัสดุหมุนเวียนสามารถผลิตทดแทนใหม่ได้ ทั้งนี้ทั้งนั้นกระบวนการไฮโดรทรีตติงแต่เดิมมีการใช้งานเพื่อจุดประสงค์ในการกำจัดสิ่งเจือปนในผลิตภัณฑ์และสารตั้งต้นในอุตสาหกรรมปิโตรเลียม ซึ่งตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์โมลิบดีนัมใช้ในการกำจัดกำมะถัน (Hydrodesulfurization) เป็นหลักและตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลโมลิบดีนัมถูกใช้ในการกำจัดไนโตรเจน (Hydrodenitrogenation) เป็นหลัก และมีการค้นพบว่าทั้งสองตัวเร่งปฏิกิริยาสามารถใช้กำจัดออกซิเจนได้ ซึ่งปัจจุบันได้มีศึกษาการประยุกต์เพื่อใช้ผลิตเชื้อเพลิงสังเคราะห์ โดยเป็นการกำจัดออกซิเจนในน้ำมันพืชหรือกรดไขมัน ให้ได้ผลิตภัณฑ์ คือ สารประกอบไฮโดรคาร์บอนประเภทแอลเคน งานวิจัยนี้จึงมุ่งเน้นไปที่การพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยา การผลิตน้ำมันดีเซลชีวภาพสังเคราะห์โดยใช้สารจำลองน้ำมันปาล์ม คือ กรดปาล์มิกติกเป็นสารตั้งต้นผ่านไฮโดรจิเนชัน โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีกัมมันตภาพสูง เพื่อให้ได้เชื้อเพลิงชีวภาพสังเคราะห์ (BHD) ที่มีคุณภาพ

1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย

1. ศึกษาปฏิกิริยาไฮโดรต็อกซิเจนชั้นของกรดปาลมิติก
2. ศึกษาผลของตัวเร่งปฏิกิริยาซัลไฟด์ของ Ni-Mo และ Co-Mo แบบไม่มีตัวรองรับต่อปฏิกิริยาไฮโดรต็อกซิเจนชั้น

1.3 ขอบเขตของการวิจัย

1. ศึกษาปฏิกิริยาไฮโดรต็อกซิเจนชั้นของกรดปาลมิติกบนตัวเร่งปฏิกิริยาซัลไฟด์ของ Ni-Mo และ Co-Mo แบบไม่มีตัวรองรับต่อปฏิกิริยา และวิเคราะห์ผลิตภัณฑ์ของเหลว
2. ศึกษาผลของตัวเร่งปฏิกิริยาไฮโดรต็อกซิเจนชั้นของกรดปาลมิติกพร้อมทั้งเปรียบเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาในรูปของซัลไฟด์และตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงการค้า คือ ร้อยละการเปลี่ยนของกรดปาลมิติก ร้อยละการเลือกเกิดของผลิตภัณฑ์และร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์
3. วิเคราะห์ลักษณะเฉพาะของตัวเร่งปฏิกิริยาซัลไฟด์ของ Ni-Mo และ Co-Mo แบบไม่มีตัวรองรับ

1.4 ขั้นตอนการดำเนินงานวิจัย

1. ค้นคว้าเอกสารและข้อมูลที่เกี่ยวข้องทั้งในและต่างประเทศ
2. จัดเตรียมเครื่องมืออุปกรณ์การทดลองและสารเคมี
3. เตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาซัลไฟด์ของ Ni-Mo และ Co-Mo แบบไม่มีตัวรองรับจากการสลายตัวด้วยความร้อนของแอมโมเนียมเตตระไทโอมอลิเบต (Ammonium tetrathiomolybdate: ATTM)
4. ศึกษาปฏิกิริยาไฮโดรต็อกซิเจนชั้นของกรดปาลมิติกบนตัวเร่งปฏิกิริยาและวิเคราะห์องค์ประกอบของผลิตภัณฑ์ของเหลว
 - เทคนิคแก๊สโครมาโทกราฟีแบบ Mass Spectroscopy
 - เทคนิคแก๊สโครมาโทกราฟี (Gas chromatography: GC)
5. ศึกษาผลของตัวแปรต่อปฏิกิริยาไฮโดรต็อกซิเจนชั้น คือ ร้อยละการเปลี่ยนของกรดปาลมิติก (Conversion) ร้อยละการเลือกเกิดของผลิตภัณฑ์ (Selectivity) และร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์ (Yield)
 - อุณหภูมิ
 - ความดันไฮโดรเจน
 - ความเข้มข้นของสารตั้งต้น
 - เวลาในการทำปฏิกิริยา

- อัตราส่วนโดยโมลของตัวส่งเสริม (Promoter) คือ โคบอลต์และนิกเกิลต่อโมลิบดีนัมในตัวเร่งปฏิกิริยา
- 6. เปรียบเทียบการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาในรูปของซัลไฟด์ (อัตราส่วนโดยโมลของตัวส่งเสริมที่เหมาะสม) และตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงการค้าสำหรับปฏิกิริยาไฮโดรไดออกซิจีเนชัน
- 7. วิเคราะห์ลักษณะเฉพาะของตัวเร่งปฏิกิริยา
 - การวิเคราะห์ขนาดและโครงสร้างด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (Transmission electron microscope: TEM)
 - การวัดพื้นที่ผิวและขนาดรูพรุนโดยวิธีบีอีที (N₂ adsorption-desorption Measurement: BET)
 - การวิเคราะห์เทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (X-ray Diffraction: XRD)
 - การวิเคราะห์ความสามารถในการรีดิวซ์ของตัวเร่งปฏิกิริยา (Temperature programmed reduction: H₂-TPR)
- 8. วิเคราะห์ผล สรุปลผลและเขียนวิทยานิพนธ์

1.5 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับจากงานวิจัย

ได้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เหมาะสมสำหรับการกำจัดออกซิเจนออกจากกรดปาล์มิติกได้

บทที่ 2

ทฤษฎีและวารสารปริทรรศน์

ในบทนี้จะกล่าวถึงทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับกระบวนการไฮโดรทรีตติง และปฏิกิริยาไฮโดรดีออกซิจีเนชัน

2.1 น้ำมันชีวภาพ (Bio-oils)

น้ำมันชีวภาพจากการแปรรูปชีวมวลมีลักษณะเป็นของเหลวสีน้ำตาลเข้มและมีกลิ่นเฉพาะตัว โดยสมบัติของน้ำมันชีวภาพนั้นค่อนข้างแตกต่างจากน้ำมันปิโตรเลียม เพราะองค์ประกอบทางกายภาพที่แตกต่างกัน ดังแสดงในตารางที่ 2.1

ตารางที่ 2.1 สมบัติของน้ำมันชีวภาพจากไพโรไลซิสและน้ำมันเชื้อเพลิงหนัก [1]

สมบัติทางกายภาพ	น้ำมันชีวภาพ	น้ำมันเชื้อเพลิงหนัก
ความชื้น (ร้อยละโดยมวล)	15-30	0.1
ค่าความเป็นกรด	2.5	-
ค่าความถ่วงจำเพาะ	1.2	0.94
องค์ประกอบแบบแยกธาตุ (ร้อยละโดยมวล)		
คาร์บอน	54-58	85
ไฮโดรเจน	5.5-7.0	11
ออกซิเจน	35-40	1.0
ไนโตรเจน	0-0.2	0.3
เถ้า	0-0.2	0.1
ค่าความร้อน (เมกะจูลต่อกิโลกรัม)	16-19	40
ค่าความหนืดที่ 50 องศาเซลเซียส (เซนติพอยซ์)	40-100	180
ของแข็ง (ร้อยละโดยมวล)	0.2-1	1
กากที่เหลือจากการกลั่น (ร้อยละโดยมวล)	มากกว่า 50	1

1. ปริมาณออกซิเจน น้ำมันชีวภาพนั้นมีปริมาณออกซิเจนร้อยละ 35-40 โดยมวล แทรกอยู่ในรูปของสารประกอบมากมายในน้ำมันชีวภาพ ขึ้นกับชนิดของชีวมวลและความรุนแรงของ

กระบวนการผลิต (อุณหภูมิ, เวลาของปฏิกิริยา และอัตราการให้ความร้อน) ออกซิเจนที่แทรกตัวอยู่ในสารประกอบต่างๆของน้ำมันชีวภาพนั้น เป็นเหตุผลเบื้องต้นที่ทำให้สมบัติของน้ำมันชีวภาพแตกต่างจากน้ำมันปิโตรเลียม ปริมาณออกซิเจนที่สูงนั้นส่งผลให้ค่าความร้อนของน้ำมันลดลงต่ำ

2. ปริมาณน้ำ น้ำในน้ำมันชีวภาพมาจากชีวมวลที่ป้อนเข้าไปและผลิตถัดจากปฏิกิริยาการกำจัดน้ำออกระหว่างกระบวนการผลิต ดังนั้นปริมาณน้ำขึ้นกับชนิดชีวมวลและภาวะที่ใช้ ปริมาณน้ำที่เกิดขึ้นนั้น มีทั้งข้อดีและข้อเสียต่อสมบัติน้ำมันชีวภาพ น้ำทำให้ค่าความร้อนและอุณหภูมิในการลุกไหม้ของน้ำมันชีวภาพต่ำลง แต่มีส่วนช่วยในการเพิ่มความลาซาในการจุดติดไฟ และบางกรณีช่วยลดอัตราการเผาไหม้เมื่อเทียบกับน้ำมันดีเซล

3. ความหนืดและอายุการใช้งาน ความหนืดของน้ำมันชีวภาพอยู่ในช่วงกว้างขึ้นกับชนิดชีวมวลและภาวะการผลิต โดยเฉพาะประสิทธิภาพของสารประกอบที่มีจุดเดือดต่ำภายในน้ำมันชีวภาพนั้นช่วยลดอุณหภูมิที่สูงลงได้เร็วกว่าน้ำมันปิโตรเลียม เมื่อทำการให้ความร้อนที่อุณหภูมิปานกลางจะสามารถสูบออกได้ง่าย แต่ข้อเสียของน้ำมันชีวภาพนั้น เมื่อเก็บไว้หรือใช้ที่อุณหภูมิสูง ค่าความหนืดจะสูงขึ้นตามเวลาเป็นผลมาจากสารประกอบของน้ำมันชีวภาพเกิดปฏิกิริยาทางเคมีระหว่างกันเกิดการรวมตัวเป็นโมเลกุลขนาดใหญ่

4. การกัดกร่อน น้ำมันชีวภาพประกอบด้วยกรดอินทรีย์มากมาย โดยเฉพาะกรดอะซิติกและฟอร์มิก ดังแสดงในตารางที่ 2.1 ค่าความปนกรด 2-3 จากเหตุผลนี้ น้ำมันสามารถกัดกร่อนวัสดุภายในเครื่องยนต์ เช่น ท่อคาร์บอน และอะลูมิเนียม เป็นต้น

จากข้อมูลดังกล่าวจะพบว่า น้ำมันชีวภาพมีทั้งข้อดีและข้อเสียแตกต่างกันไปขึ้นกับการนำไปใช้ ถ้าพิจารณาข้อเสียของน้ำมันชีวภาพนั้น ส่วนสำคัญคือปริมาณออกซิเจนที่มากส่งผลต่อคุณภาพน้ำมันชีวภาพ ค่าความหนืดที่สูง ค่าความร้อนและความเสถียรทางเคมีต่ำ มีฤทธิ์กัดกร่อน

2.2 น้ำมันพืช

น้ำมันพืชมีองค์ประกอบหลัก คือ กรดไขมัน ประกอบด้วย 2 ประเภทดังนี้ กรดไขมันอิ่มตัว (Saturated fatty acid) และกรดไขมันไม่อิ่มตัว (Unsaturated fatty acid) อัตราส่วนของกรดทั้งสองชนิดแตกต่างกัน ทำให้คุณสมบัติของน้ำมันพืชมีความแตกต่างกัน ดังตารางที่ 2.2 พบว่าน้ำมันพืชมีกรดไขมันอิ่มตัวสูง เช่น น้ำมันมะพร้าว และน้ำมันปาล์ม เหมาะแก่การทอดช่วยให้อาหารไม่เหม็นหืนได้ง่าย และน้ำมันพืชมีกรดไขมันไม่อิ่มตัวสูง เช่น น้ำมันข้าวโพด และน้ำมันรำข้าวเหมาะแก่การประกอบอาหาร แต่ไม่ควรใช้อุณหภูมิเกินกว่า 180 องศาเซลเซียส เพื่อป้องกันการเกิดอนุมูลอิสระที่เป็นอีกสาเหตุหนึ่งของการเกิดมะเร็ง

ตารางที่ 2.2 องค์ประกอบโดยเฉลี่ยของกรดไขมันอิ่มตัวและไม่อิ่มตัวของน้ำมันพืชชนิดต่างๆ [1]

ชนิดของน้ำมันพืช	ปริมาณกรดไขมันอิ่มตัว (wt%)	ปริมาณกรดไขมันไม่อิ่มตัว (wt%)
น้ำมันปาล์ม	56.98	43.02
น้ำมันมะพร้าว	90.52	9.48
น้ำมันข้าวโพด	13	87
น้ำมันรำข้าว	21.60	78.40

2.2.1 กรดไขมัน (Fatty acid)

ในธรรมชาติส่วนใหญ่พบกรดไขมันที่มีอะตอมคาร์บอนเป็นเลขคู่อยู่ในช่วง 4-30 อะตอม โดยชนิดของคาร์บอน 16-18 อะตอม พบมากที่สุดในน้ำมันปาล์ม และกรดไขมันอิ่มตัวพบมากที่สุด คือ กรดปาลมิติก (Palmitic acid) และกรดสเตียริก (Stearic acid) ส่วนกรดไขมันไม่อิ่มตัวพบมากที่สุด คือ กรดโอเลอิก (Oleic Acid)



กรดไขมันแบ่งออกเป็น 3 ประเภท คือ

1. กรดไขมันที่อิ่มตัว (Saturated fatty acids) คือ เป็นกรดไขมันชนิดไม่มีพันธะคู่ (Double bond) อยู่ในโมเลกุล มีสูตรทั่วไป คือ $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}_2$ เช่น Lauric acid, Myristic acid, Palmitic acid, Stearic acid และ Arachidic acid เป็นต้น

2. กรดไขมันที่ไม่อิ่มตัว (Unsaturated fatty acids) คือ เป็นกรดไขมันชนิดมีพันธะคู่อยู่ในโมเลกุล อาจมีพันธะคู่เพียงพันธะเดียว (monounsaturated) และมีสูตรทั่วไป คือ $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}\text{O}_2$ หรือมีมากกว่าหนึ่งพันธะ เช่น Palmitoleic acid, Oleic acid, Linoleic acid และ Linolenic acid เป็นต้น

3. กรดไขมันโครงสร้างแบบอื่น (Fatty acids of unusual structure) พบในไม่มาก เช่น Hydroxyl and Dihydroxy acid, Acetylenic acid, Cyclopropenoid acid, Epoxy acids, Keto acid และ Kyclopentenoid acid

2.3 ปาล์มน้ำมัน

ปาล์มน้ำมัน (*Elaeis guineensis* Jacq.) (รูปที่ 2.1) เป็นพืชสำหรับใช้บริโภคและอุปโภค และสามารถให้ปริมาณน้ำมันต่อหน่วยพื้นที่สูงมาก เมื่อเปรียบเทียบกับชนิดอื่น



รูปที่ 2.1 ต้นปาล์มและผลปาล์ม [2]

กระบวนการสกัดน้ำมันจากผลปาล์ม จะมีผลิตภัณฑ์น้ำมันอยู่ 2 ชนิด ได้แก่

- น้ำมันปาล์มดิบ (Crude palm oil) ได้จากการสกัดเนื้อปาล์มที่มีสีส้ม เนื่องจากประกอบด้วยเบต้าแคโรทีน ซึ่งเบต้าแคโรทีนสามารถกำจัดโดยนำน้ำมันปาล์มดิบไปต้ม จนมีสีส้มของน้ำมันปาล์มดิบจางหายไป โดยน้ำมันปาล์มดิบเป็นน้ำมันพืชที่มีไขมันอิ่มตัว (Saturated fatty acids) ค่อนข้างสูง น้ำมันบางส่วนจึงมีสมบัติเป็นสารกึ่งของแข็ง (Semi-solid) ที่อุณหภูมิห้อง นอกจากนี้มีวิตามินอีและวิตามินเอสูงกว่าน้ำมันพืชชนิดอื่น

- น้ำมันเมล็ดในปาล์ม (Palm oil kernel oil) ได้จากการสกัดเมล็ดในผลปาล์ม สมบัติคล้ายน้ำมันมะพร้าว และมีกรดลอริก (Lauric acid) เป็นกรดไขมันอิ่มตัว และมีกรดไขมันไม่อิ่มตัว (Polyunsaturated fatty acids, PUFA) ในปริมาณน้อย โดยน้ำมันเมล็ดในผลของปาล์มสามารถแยกเป็นส่วนของแข็งและของเหลวได้ ผ่านการกรองและบีบอัดความดัน โดยส่วนที่เป็นของแข็ง เรียกว่า สเตียร์น (Stearin) ใช้ในการทำเนย ส่วนที่เป็นของเหลว เรียกว่า โอลีน

น้ำมันปาล์มดิบประกอบด้วยกรดไขมันไม่อิ่มตัว (Unsaturated fatty acid) และกรดไขมันที่อิ่มตัว (Saturated fatty acid) ในอัตราส่วนที่เท่าๆกัน อีกทั้งยังมีวิตามินอีสูงทำให้น้ำมันปาล์มมีเสถียรภาพสูง โดยกรดไขมันไม่อิ่มตัวส่วนใหญ่เป็นพันธะเดี่ยวโอเลอิก (Monounsaturated oleic

acid) ร้อยละ 40 ในขณะที่กรดไขมันไม่อิ่มตัวประกอบด้วย กรดปาล์มิติก (Palmitic acid) ร้อยละ 44 และกรดสเตียริก (Stearic acid) ร้อยละ 5 สัดส่วนกรดไขมันดังกล่าว ทำให้น้ำมันปาล์มมีสมบัติที่เหมาะสมใช้ในอุตสาหกรรมแปรรูปอาหาร ยิ่งไปกว่านั้นน้ำมันปาล์มยังใช้เป็นส่วนผสมของมาการีน และใช้ในอุตสาหกรรมผลิตเครื่องสำอาง สบู่ ผงซักฟอก และยา

2.4 กระบวนการไฮโดรทรีตติง

กระบวนการไฮโดรทรีตติง (Hydrotreating) เป็นกระบวนการที่ใช้ในโรงกลั่นน้ำมันปิโตรเลียมเพื่อปรับปรุงสมบัติน้ำมันให้เหมาะสม วัตถุประสงค์หลักในการนำไปใช้งานมี 2 ประเภท คือ ทำให้พันธะไม่อิ่มตัว และกำจัดองค์ประกอบที่ไม่ต้องการในน้ำมันออกจากโมเลกุล เช่น ซัลเฟอร์ ออกซิเจน ไนโตรเจนและโลหะ ผ่านการเติมไฮโดรเจนและตัวเร่งปฏิกิริยาเข้าไปช่วยในกระบวนการ กระบวนการไฮโดรทรีตติงประกอบด้วยปฏิกิริยาย่อยๆ ดังนี้ ไฮโดรจีเนชัน (Hydrogenation) ไฮโดรดีออกซิจีเนชัน (Hydrodeoxygenation) ไฮโดรดีซัลฟูไรเซชัน (Hydrodesulfurization) ไฮโดรดีไนโตรจีเนชัน (Hydrodenitrogenation) และไฮโดรดีเมทัลเลชัน (Hydrodemetallation) โดยรายละเอียดของแต่ละปฏิกิริยาแสดงดังนี้

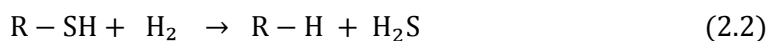
ก. ไฮโดรจีเนชัน (Hydrogenation, HDA)

จุดประสงค์เพื่อลดพันธะไม่อิ่มตัวของสารตั้งต้นหรือผลิตภัณฑ์จากปิโตรเลียมผ่านการเติมไฮโดรเจน ซึ่งเข้าไปทำปฏิกิริยาบริเวณพันธะไม่อิ่มตัว ทำให้สารประกอบอินทรีย์ไม่อิ่มตัว เปลี่ยนเป็นสารประกอบอินทรีย์อิ่มตัว ตัวอย่างปฏิกิริยาดังสมการที่ 2.1



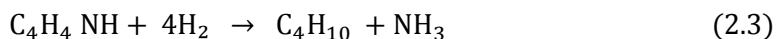
ข. ไฮโดรดีซัลฟูไรเซชัน (Hydrodesulfurization, HDS)

จุดประสงค์เพื่อกำจัดซัลเฟอร์ ซึ่งเป็นส่วนประกอบที่ไม่ต้องการในน้ำมันปิโตรเลียม และน้ำมันเชื้อเพลิงชีวภาพ ซึ่งเป็นการช่วยลดการปล่อยซัลเฟอร์ไดออกไซด์ (SO₂) หลังจากการเผาไหม้ ตัวอย่างปฏิกิริยาดังสมการที่ 2.2



ค. ไฮโดรดีไนโตรจีเนชัน (Hydrodenitrogenation, HDN)

จุดประสงค์เพื่อกำจัดไนโตรเจน ซึ่งเป็นส่วนประกอบที่ไม่ต้องการในน้ำมันปิโตรเลียม และน้ำมันเชื้อเพลิงชีวภาพ ซึ่งเป็นการช่วยลดการปล่อยไนโตรเจนออกไซด์ (NO_x) หลังจากการเผาไหม้ ตัวอย่างปฏิกิริยาดังสมการที่ 2.3



ง. ไฮโดรดีออกซิจีเนชัน (Hydrodeoxygenation, HDO)

จุดประสงค์เพื่อกำจัดออกซิเจน ซึ่งเป็นองค์ประกอบที่ไม่ต้องการในน้ำมันเชื้อเพลิงชีวภาพ ทำให้ผลิตภัณฑ์ที่ได้มีสมบัติคล้ายกับน้ำมันที่ได้จากการกลั่นน้ำมันจากปิโตรเลียม ตัวอย่างปฏิกิริยาดังสมการที่ 2.4



2.5 กระบวนการไฮโดรทรีตติงของน้ำมันพืช

ในเวลาต่อมานักวิจัยนำกระบวนการไฮโดรทรีตติง มาประยุกต์ใช้กับน้ำมันพืชเพื่อเป็นการเปลี่ยนโครงสร้างให้มีลักษณะใกล้เคียงกับน้ำมันดีเซลปิโตรเลียมให้มากที่สุด องค์ประกอบหลักน้ำมันพืช ได้แก่ ไตรกลีเซอไรด์โดยมีความแตกต่างจากน้ำมันดีเซลปิโตรเลียม คือ มีสารประกอบแอลเคนอยู่มาก การจะทำให้โครงสร้างของไตรกลีเซอไรด์มีลักษณะใกล้เคียงกับสารประกอบแอลเคน สามารถทำได้ผ่านการเติมไฮโดรเจนและตัวเร่งปฏิกิริยา เพื่อเป็นการทำให้พันธะอิ่มตัวและทำการกำจัดออกซิเจนออก โดยสามขั้นตอนดังกล่าวเป็นขั้นตอนกระบวนการไฮโดรทรีตติงแบบดั้งเดิม จากนั้นเมื่อนำกระบวนการไฮโดรทรีตติงมาประยุกต์กับน้ำมันพืช ทำให้เกิดปฏิกิริยาข้างเคียงเกิดขึ้น ได้แก่ ดีคาร์บอนิลเลชัน (Decarbonylation) ดีคาร์บอกซิเลชัน (Decarboxylation) ไอโซเมอไรเซชัน (Isomerization) และไฮโดรแครกกิง (Hydrocracking) โดยรายละเอียดของแต่ละปฏิกิริยาแสดงดังต่อไปนี้

ก. ดีคาร์บอนิลเลชัน (Decarbonylation, DCO)

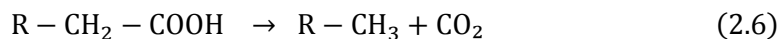
จุดประสงค์เพื่อกำจัดอะตอมของออกซิเจนออกในรูปของฟังก์ชันคาร์บอนิล จากนั้นอะตอมของคาร์บอนของกรดไขมันถูกกำจัดพร้อมกับอะตอมของออกซิเจนในรูปของก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ และน้ำ โดยผลิตภัณฑ์หลักจะสูญเสียคาร์บอนไป 1 อะตอม พร้อมกับผลิตภัณฑ์ข้างเคียงซึ่งเป็นปฏิกิริยาที่เราไม่ต้องการให้เกิดขึ้น ตัวอย่างปฏิกิริยาดังสมการที่ 2.5



ข. ดีคาร์บอกซิเลชัน (Decarboxylation, DCO₂)

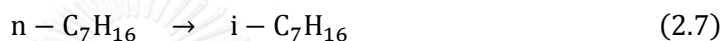
จุดประสงค์เพื่อกำจัดอะตอมของออกซิเจนออกในรูปของฟังก์ชันคาร์บอกซี โดยไม่ใช้ไฮโดรเจนในการทำปฏิกิริยา จากนั้นอะตอมคาร์บอนของกรดไขมันถูกกำจัดพร้อมกับอะตอม

ของออกซิเจนอยู่ในรูปของคาร์บอนไดออกไซด์ โดยผลิตภัณฑ์หลักจะสูญเสียคาร์บอน 1 อะตอม พร้อมกับผลิตภัณฑ์ข้างเคียงซึ่งเป็นปฏิกิริยาที่เราไม่ต้องการให้เกิดขึ้น ตัวอย่างปฏิกิริยาดังสมการที่ 2.6



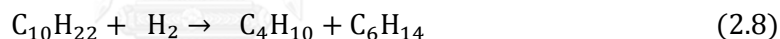
ค. ไอโซเมอไรเซชัน (Isomerization)

จุดประสงค์เพื่อเปลี่ยนโครงสร้างของสารให้แตกต่างจากเดิมแต่ยังคงมีมวลโมเลกุลเท่าเดิม (Isomer) ซึ่งการจัดเรียงโครงสร้างที่แตกต่างจากเดิมส่งผลให้คุณสมบัติทางเคมีและทางกายภาพแตกต่างกัน ตัวอย่างปฏิกิริยาดังสมการที่ 2.7



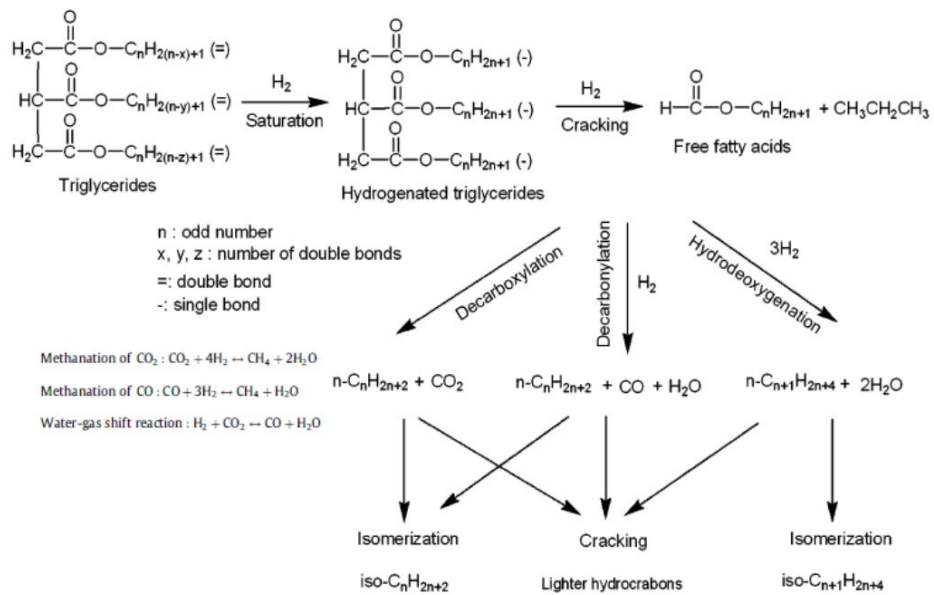
ง. ไฮโดรแครกกิง (Hydrocracking)

จุดประสงค์เพื่อสลายโมเลกุลใหญ่ให้แตกตัวกลายเป็นโมเลกุลที่เล็กลง ตัวอย่างปฏิกิริยาดังสมการที่ 2.8



ผลิตภัณฑ์ข้างเคียงที่เกิดขึ้น ทำให้ระบุได้ว่าสารประกอบแอลเคนที่เกิดขึ้นมาจากปฏิกิริยาใด หากสารประกอบแอลเคนมาจากไฮโดรดีออกซิเจเนชันจะมีจำนวนคาร์บอนเท่ากับจำนวนคาร์บอนอะตอมของกรดไขมันในสารตั้งต้น แต่สารประกอบแอลเคนที่มาจากดีคาร์บอนิลเลชันหรือดีคาร์บอกซิเลชัน จะมีจำนวนคาร์บอนน้อยกว่าจำนวนคาร์บอนอะตอมของกรดไขมันในสารตั้งต้นหนึ่งอะตอม เนื่องจากสูญเสียคาร์บอนไปกับผลิตภัณฑ์ข้างเคียง ได้แก่ คาร์บอนมอนอกไซด์และคาร์บอนไดออกไซด์ ซึ่งผลิตภัณฑ์ข้างเคียงอย่าง คาร์บอนมอนอกไซด์ คาร์บอนไดออกไซด์และน้ำจะไม่สามารถใช้ในการระบุเส้นทางการเกิดปฏิกิริยาได้ เนื่องจากมีปฏิกิริยามีเทนเนชันของคาร์บอนมอนอกไซด์ ปฏิกิริยามีเทนเนชันของคาร์บอนไดออกไซด์และปฏิกิริยาอวอเตอร์แก๊สชิฟต์ ทำให้ไม่สามารถระบุได้ว่าคาร์บอนมอนอกไซด์ คาร์บอนไดออกไซด์และน้ำมาจากปฏิกิริยาใด

จากที่กล่าวมาข้างต้นมีนักวิจัยนำเสนอแผนผังกระบวนการไฮโดรทรिटติงของน้ำมันพืชภายใต้ตัวเร่งปฏิกิริยาดังนี้



รูปที่ 2.2 แผนผังกระบวนการไฮโดรทรีตติงของน้ำมันพืชภายใต้ตัวเร่งปฏิกิริยา [2]

2.6 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา

การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นสวนสำคัญในการศึกษาเกี่ยวกับปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ โดยตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ที่ใช้ในอุตสาหกรรมต้องมีความไวในการทำปฏิกิริยาและเกิดปฏิกิริยาข้างเคียงน้อยที่สุด ซึ่งสิ่งเหล่านี้ขึ้นอยู่กับเทคนิคการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาเท่านั้นสำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาในทางอุตสาหกรรม องค์ประกอบทางเคมีมักจะเป็นส่วนสำคัญในการพิจารณามากที่สุด แต่ปัจจัยอย่างอื่นทางด้านกายภาพปกติก็มีความสำคัญเช่นเดียวกัน คือ

1. พื้นที่ผิว (Surface area) การที่ตัวเร่งปฏิกิริยามีความไวสูงต้องมีพื้นที่ผิวมากดังนั้นตัวเร่งปฏิกิริยาโดยทั่วไปเป็นพวกที่มีรูพรุน พื้นที่ผิวภายในมีค่าอยู่ในช่วง 10-1000 ตารางเมตร/กรัม อย่างไรก็ตามโครงสร้างที่มีรูพรุนในตัวเร่งปฏิกิริยาและการกระจายขนาดของรูพรุน อาจทำให้เกิดการต้านทานการแพร่ซึ่งมีผลต่อความไวของสารตั้งต้นที่จะเข้าไปยังตำแหน่งที่ว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยา (Catalyst site) และการหลุดออกมาของผลิตภัณฑ์

2. ความคงทน (Stability) มีความทนทานต่อความรอน และสารพิษ

3. สมบัติเชิงกล (Mechanical properties) ทนต่อการขัดสี มีความแข็งแรงทนต่อแรงกระแทก

ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโดยทั่วไปมี 2 แบบ คือ

1. วิธีการตกตะกอน (Precipitation method)

เป็นวิธีการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาที่นิยมใช้ในทางอุตสาหกรรมน้อยกว่าวิธีการแบบ

ผงตัวแต่มีข้อได้เปรียบคือสามารถเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาเพื่อใหม่เปอร์เซ็นต์สูงขึ้นได้ โดยวิธีการตกตะกอนมี 2 วิธีคือ

ก. การตกตะกอน เพื่อให้ไดโลหะออกไซด์เพียงอย่างเดียว โดยเติมสารละลายที่เป็นเกลือของโลหะลงไปในการละลายพวกแอลคาไลน์ไฮดรอกไซด์

ข. การตกตะกอนรวม (Coprecipitation) คลายกับวิธีการตกตะกอน แต่แทนที่จะใช้เกลือของโลหะเพียงชนิดเดียว ต้องใช้เกลือของโลหะมากกว่า 2 ชนิด เพื่อให้เกิดสารละลายเชิงซ้อนที่เรียกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาพรีเคอร์เซอร์ (Catalyst precursor) ข้อควรระวังในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาแบบตกตะกอน คือ การควบคุมภาวะในการเตรียม เช่น pH ในสารละลาย อัตราการผสม อัตราการเติมสารที่ทำให้ตกตะกอน ตัวแปรเหล่านี้มีผลต่อโครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยาอย่างมาก

2. วิธีการแบบฝังตัว (Impregnation method)

เป็นวิธีที่ง่ายและใช้กันมากที่สุด ทำได้โดยการเติมตัวรองรับลงในสารละลายเกลือของโลหะ เกลือโลหะจะแพร่เข้าสู่ตัวรองรับ จากนั้นทำให้เกลือของโลหะร้อน เพื่อให้เกลือของโลหะที่อยู่บนตัวรองรับสลายตัวให้ออกไซด์เกาะบนตัวรองรับ ซึ่งการเตรียมสามารถแบ่งได้ 2 วิธี คือ

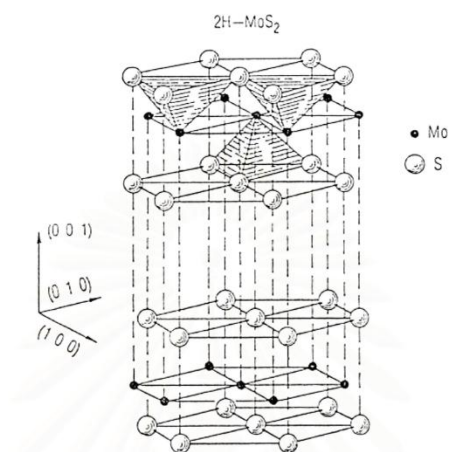
ก. การฝังตัวแบบเปียก (Wet impregnation) วิธีนี้เติมตัวรองรับลงในสารละลายของเกลือโลหะที่มีปริมาณมากเกินไป ดังนั้นปริมาณเกลือโลหะที่เกาะอยู่บนตัวรองรับจะทราบก็ต่อเมื่อทราบปริมาณเกลือโลหะก่อนและหลังเตรียม ซึ่งเป็นวิธีที่ไม่สะดวกนัก

ข. การฝังตัวแบบแห้ง (Dry impregnation หรือ Impregnation to incipient wetness) นิยมใช้ในทางอุตสาหกรรม ตัวรองรับจะถูกทำให้กระจายตัว และพ่นด้วยสารละลายที่มีความเข้มข้นที่เหมาะสม โดยปริมาตรของสารละลายที่ต้องใช้ต้องมีปริมาณเท่ากับปริมาตรของรูพรุนทั้งหมดของตัวรองรับหรือน้อยกว่าเล็กน้อย ซึ่งเป็นการควบคุม

2.7 ตัวเร่งปฏิกิริยาโมลิบดีนัมซัลไฟด์ (MoS_2)

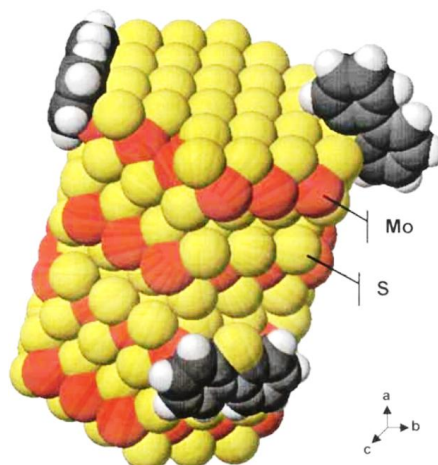
ตัวเร่งปฏิกิริยาโมลิบดีนัมซัลไฟด์ (MoS_2) เป็นเฟสหลักในการเข้าทำปฏิกิริยาในกระบวนการ Hydrotreating มีโครงสร้างเป็นชั้นและลักษณะเหมือนแซนวิชโดยมีโลหะแทรกอยู่ระหว่างชั้นของซัลเฟอร์สองชั้น ส่วนประกอบของแต่ละชั้นประกอบด้วย Stack ซึ่งเป็น Slab ของ S-Mo-S ยึดอยู่ด้วยแรงแวนเดอร์วาลส์ ส่วนประกอบของแต่ละ Slab ประกอบด้วยระนาบหกเหลี่ยม (Hexagonal plane) ของอะตอมซัลเฟอร์ 2 ระนาบ และระนาบหกเหลี่ยมของอะตอมโมลิบดีนัมแทรกอยู่ตรงกลาง ซึ่งแต่ละส่วนประกอบกันในลักษณะเป็นห่วงโซ่เชื่อมต่อกันที่อะตอมซัลเฟอร์ แสดงดังรูปที่ 2.3 รูปแบบและโครงสร้างของกลุ่มโมลิบดีนัมซัลไฟด์กำหนดโดย Edge termination สองชนิด คือ

S-edge และ Mo-edge โมลิบดีนัมแคตไอออนอยู่ที่มุม Edge termination ของชั้นโมลิบดีนัมซัลไฟด์ แสดงแอกทีวิตี้ของตัวเร่งปฏิกิริยาที่นาเชื่อถือ [3, 4]



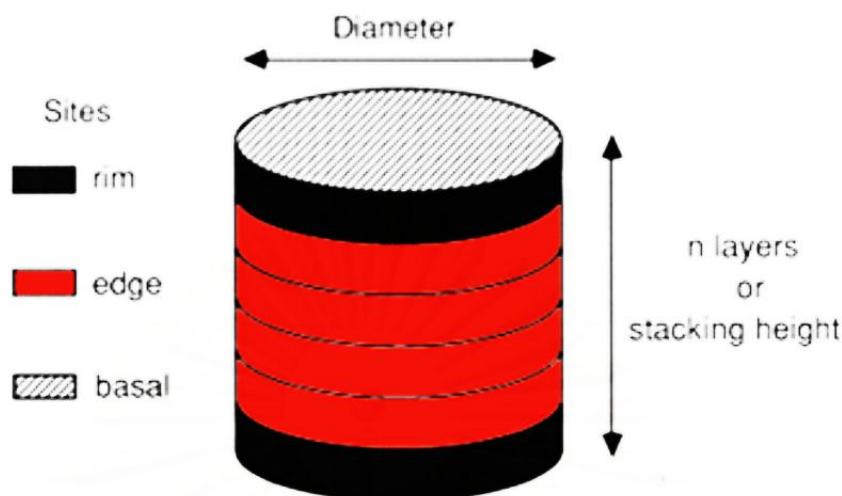
รูปที่ 2.3 โครงสร้างของ MoS₂ แบบแซนวิชระหว่าง S-Mo-S และช่องว่างระหว่างชั้น [5]

ความสำคัญของ Edge และมุมของโมลิบดีนัมซัลไฟด์ ได้มีการศึกษาโดย Voorhoeve [6] และ Farragher [7] ได้อธิบายว่าซัลเฟอร์ไอออนในระนาบฐาน (Basal plane) ของ MoS₂ ถูกกำจัดได้ยากกว่าสวน Edge และมุม เนื่องจาก Edge และมุมนั้นมี Degree of coordination ที่ต่ำต้งนั้นตรงบริเวณ Edge และมุมของโครงสร้าง MoS₂ ที่มีลักษณะแบบแซนวิชจึงมีตำแหน่งว่างของซัลเฟอร์ และตำแหน่งโมลิบดีนัมไอออนที่เปิดออกอยู่ โดยตำแหน่งที่ว่างของซัลเฟอร์เหล่านี้เป็นตำแหน่งกัมมันต์ที่ใช้ในการกระตุ้นสารประกอบซัลเฟอร์ในปฏิกิริยาดิซัลเฟอร์ไรเซชันดังรูปที่ 2.4 ซึ่งเป็นการแสดงโมเดลของโมเลกุลชี้ให้เห็นถึงตำแหน่งที่ว่างของซัลเฟอร์ใน Stack ของโมลิบดีนัมซัลไฟด์และการดูดซับไดเบนโซไทโอฟน [8]



รูปที่ 2.4 โมเดลของโมเลกุลแสดงตำแหน่งวางของซัลเฟอร์ใน Stack ของโมลิบดีนัมซัลไฟด์และการดูดซับไดเบนโซไทโอเฟน [8]

ในปี ค.ศ. 1994 Daage และ Chianelli [9] ได้เสนอโมเดลแรกและได้รับความนิยมแสดงความสัมพันธ์ของโครงสร้าง MoS_2 กับ Reactivity ในสารประกอบพอลิอะโรแมติกซัลเฟอร์ขนาดใหญ่ (PASCs) เรียกว่า Rim-Edge-Model โมเดลนี้อธิบายพื้นฐานเพื่อให้เข้าใจปฏิกิริยาดีซัลเฟอร์ไรเซชันของน้ำมันดีเซล โดยตัวเร่งปฏิกิริยา MoS_2 มีลักษณะเหมือนแผ่นดิสก์เรียงซ้อนกันเป็น Stack ด้านบนและด้านล่างของแผ่นดิสก์เปรียบเหมือน Rim site แผ่นดิสก์ที่อยู่ระหว่างด้านบนและด้านล่างของแผ่นดิสก์เปรียบเหมือน Edge site แสดงดังรูปที่ 2.5 จากโมเดลนี้มีเพียง Rim layer (ด้านบนและด้านล่างของ Slab) ที่ Active site เกิดปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชัน ซึ่งปฏิกิริยานี้ไม่เกิดขึ้นบริเวณ Edge plane เพราะวงอะโรมาติกไม่สามารถดูดซับผ่าน π coordination เนื่องจากการขัดขวางของขนาดสวนปฏิกิริยาไฮโดรจิโนไลซิสของซัลไฟด์เกิดได้ทั้ง Rim และ Edge site ดังนั้น โมเดล Rim-Edge ทำนายว่า Rim site มีอิทธิพลต่อปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันและการเลือกเกิดของปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันขึ้นอยู่กับอัตราสวนของ Rim และ Edge site นอกจากนี้โมเดลดังกล่าวทำให้เข้าใจถึงการเข้าทำปฏิกิริยาของโมลิบดีนัมซัลไฟด์กับ PASCs และสังเกตได้ว่าไม่มีการกล่าวถึงตัวส่งเสริมที่เติมลงบนตัวเร่งปฏิกิริยา



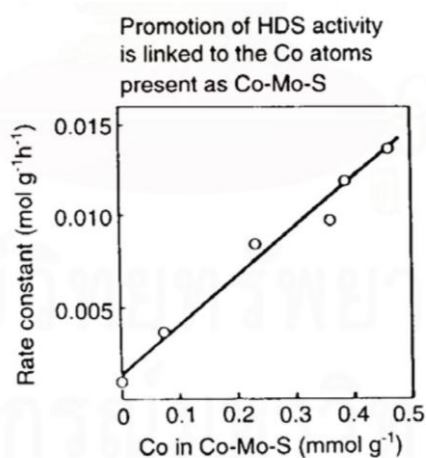
รูปที่ 2.5 โมเดล Rim-Edge ของอนุภาค MoS₂ [9]

บทบาทของตัวส่งเสริม (Promoter)

การส่งเสริมแอกทีวิตีของปฏิกิริยาไฮโดรดีซัลเฟอร์ไรเซชัน เกิดขึ้นเมื่อมีการเติมโคบอลต และนิกเกิลลงบนตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีโมลิบดีนัมและทังสเทนเป็นตัวหลัก โดยได้รับความนิยมากในการ นำมาศึกษาตัวเร่งปฏิกิริยาไฮโดรดีซัลเฟอร์ไรเซชัน รูปที่ 2.6 เป็นการแสดงกราฟระหว่างค่าคงที่ของ อัตราการเกิดปฏิกิริยาไฮโดรดีซัลเฟอร์ไรเซชันกับการเพิ่มปริมาณโคบอลต ซึ่งการค้นคว้าเกิดขึ้น อย่างกว้างขวาง และมีกรกล่าวถึงบทบาทของตัวส่งเสริมใน Active phase ของปฏิกิริยาไฮโดรดี ซัลเฟอร์ไรเซชัน เพื่ออธิบายพฤติกรรมของตัวส่งเสริมจากการศึกษาทั้งโมเดลและข้อเสนอต่างๆ สามารถสรุปได้ดังนี้

- การรวมตัวของโคบอลตในอะลูมินา
- การรวมตัวเป็นโครงสร้าง Intercalation
- การรวมตัวเป็นโครงสร้าง Pseudo intercalation
- การรวมตัวเป็นโครงสร้าง Co-Mo-S และ site ต่างๆในโมลิบดีนัมซัลไฟด์
- ความเสถียร/การกระจายตัวเพิ่มขึ้นของเฟสโมลิบดีนัม
- ลดการเสื่อมสภาพลงเนื่องจากเกิดโค้ก
- เพิ่มความทนกรด
- การเสริมกัน; Co-Mo-S ช่วยจัดหาไฮโดรเจนมากเกินพอให้โมลิบดีนัมซัลไฟด์
- การรวมตัวของ Co-Mo-S เป็นโครงสร้างที่ไม่มีโมลิบดีนัมซัลไฟด์

- การรวมตัวของโคบอลตซัลไฟด์แบบอื่น
- การขีดขวางจากการรวมตัวเป็น $Al_2(MoO_4)_3$
- ตำแหน่งวางของซัลเฟอร์เพิ่มขึ้น
- ตำแหน่งวางของซัลเฟอร์ในโมลิบดีนัมซัลไฟด์ลดลง
- การเปิดของระนาบฐาน (Basal plane) ในโมลิบดีนัมซัลไฟด์เพิ่มขึ้น
- อิทธิพลจากโครงสร้างของโมลิบดีนัมซัลไฟด์
- การเปลี่ยนความสามารถในการรีดิวซ์ของโมลิบดีนัมซัลไฟด์
- เพิ่มการนำไฟฟ้า p-type
- การถ่ายโอนอิเล็กตรอน
- ความหนาแน่นของอิเล็กตรอนของซัลเฟอร์เพิ่มขึ้น
- การอยู่รวมกันของโครงสร้างโคบอลตแบบ Tetrahedral และ Octahedral
- การปรับปรุงการดูดซับทางเคมีของไฮโดรเจนให้ดีขึ้น
- การแก้ไข Vibrational frequencies ของสารที่ถูกดูดซับ
- การเกิดโมลิบดีนัมซัลไฟด์แบบ Non-stoichiometry
- ค่าความร่อนการรวมตัวโดยเฉลี่ยของ Co-Mo-S และโมลิบดีนัมซัลไฟด์
- การเปลี่ยนปฏิกิริยาระหว่างซัลเฟอร์กับซัลเฟอร์
- พลังงานพันธะของโลหะและซัลเฟอร์ลดลง
- Activation ของไทโอพีนต่อตัวส่งเสริมใน Co-Mo-S



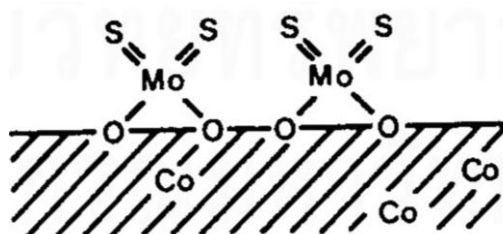
รูปที่ 2.6 การอธิบายผลของตัวส่งเสริมของโคบอลตใน Co-Mo/ γ - Al_2O_3 [10]

จากรูปที่ 2.6 การเปลี่ยนปริมาณโคบอลต์ (นิกเกิล) มีบทบาทเชิงพื้นผิวทางอ้อมนำไปสู่ผลทางจลนพลศาสตร์หรือโครงสร้างเฉพาะ มุมมองที่แตกต่างเหล่านี้ทำให้ยากต่อการสรุปความสัมพันธ์ของโครงสร้างและแอททิวิตี

ถึงแม้ว่าตัวเร่งปฏิกิริยาในปฏิกิริยาไฮโดรดีซัลเฟอไรเซชันมีการใช้ในเชิงการค้ามากกว่า 70 ปี โครงสร้างและลักษณะทางเคมีของ Active species ยังไม่ชัดเจน โมเดลต่างๆอธิบาย Active phase ของปฏิกิริยาไฮโดรดีซัลเฟอไรเซชันในตัวเร่งปฏิกิริยา Hydrotreating ในส่วนนี้ขอยกตัวอย่างโมเดลที่สำคัญ ดังนี้

ก) โมเดลชั้นเดียว (Monolayer model)

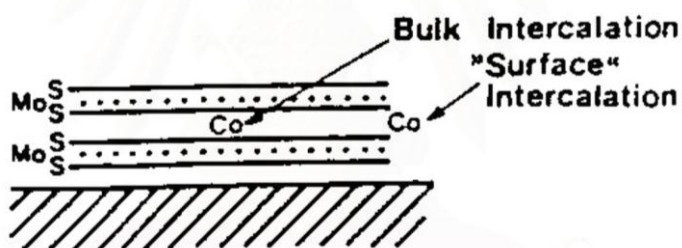
โมเดลชั้นเดียวเสนอโดย Schuit และคณะ [11] เป็นความพยายามแรกเพื่ออธิบายโครงสร้างพื้นฐานสำหรับแอททิวิตีของตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{CoMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ แสดงดังรูปที่ 2.7 สมมติว่าโมลิบดีนัมซัลไฟด์สร้างพันธะบนพื้นผิวอะลูมินาแบบชั้นเดียว อันตรกิริยาระหว่างโมลิบดีนัมกับอะลูมินานั้น เชื่อว่าเกิดขึ้นโดยผานออกซิเจนเป็นผลจากปฏิกิริยากับกลุ่ม OH ที่พื้นผิวการรวมกลุ่มเป็นไอออน Mo^{6+} กล่าวว่าได้รับการชดเชยโดย Capping layer ของไอออน O^{2-} ทางด้านบนของ Monolayer ส่วนโคบอลต์ (Co^{2+}) สมมติว่าอยู่ในตำแหน่งเตตระฮีดรอลบนพื้นผิวอะลูมินาแทนที่ไอออน Al^{3+} ผลของโคบอลต์ (ตัวส่งเสริม) กล่าวว่าเป็นผลจากความเสถียรของ Mo Monolayer เพิ่มเพราะเขาไปแทนที่อะลูมินัมแคตไอออนบนพื้นผิวที่ติดกับ Monolayer จากโมเดลนี้ซัลไฟด์ไอออน (S^{2-}) แทนที่ออกซิเจนไอออน (O^{2-}) ในส่วน Capping layer บน Sulfiding เนื่องจากซัลเฟอไรเซชันมีขนาดใหญ่ และการทำงานร่วมกันใน Monolayer มากที่สุดได้แค่เพียง 1 ซัลเฟอไรเซชันต่อ 2 ออกซิเจนไอออน นอกจากนี้การเติมไฮโดรเจนในปฏิกิริยาตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นสาเหตุในการกำจัดไอออน S^{2-} แสดงว่าเกิดรีดักชันของโมลิบดีนัมไอออนข้างเคียงไปเป็น Mo^{3+} ดังนั้นจึงเชื่อได้ว่าเกิด Active site ของตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับปฏิกิริยาไฮโดรดีซัลเฟอไรเซชัน



รูปที่ 2.7 แผนภาพแสดงโมเดลชั้นเดียว [11]

ข) โมเดลแบบสอดแทรก (Intercalation model)

Voorhoeve และ Stuiver [12, 13] เสนอโครงสร้าง MoS_2 ประกอบด้วย Slab ซึ่งแต่ละอันประกอบไปด้วยระนาบของอะตอมโมลิบดีนัมประกบกับระนาบอะตอมซัลไฟด์หกเหลี่ยม (Hexagonal) สำหรับโคบอลต์ หรือนิกเกิลไอออนนั้นจะแทรกอยู่ในตำแหน่งแปดเหลี่ยม (Octahedral) ในช่องว่างของแวนเดอร์วาลระหว่าง Slab ในเวลาต่อมาพบว่าการแทรกตัวของโคบอลต์และนิกเกิลในผลึกอุดมคติของ MoS_2 ไม่น่าเป็นไปได้ [11] ในเวลาต่อมาจึงมีการปรับปรุงโมเดลดังกล่าว รูปที่ 2.8 แสดงแผนภาพโมเดล Intercalation พบว่าตัวส่งเสริมมีส่วนเกี่ยวข้องและทำให้เกิดการสร้างใหม่ของพื้นผิวเพื่อเพิ่มความเข้มข้นของไอออน Mo^{3+} โดยมีเงื่อนไขว่า MoS_2 นั้นมีขนาดผลึกเล็กมาก โมเดลนี้สามารถอธิบายได้ว่าอัตราส่วนโคบอลต์/โมลิบดีนัมที่เหมาะสมซึ่งจำเป็นต่อแอกทีวิตีของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ดีโมเดล Intercalation และ Pseudo intercalation บอกอย่างเป็นนัยว่าโครงสร้างหลายชั้นแบบสามมิติของโมลิบดีนัมซัลไฟด์เหมาะสำหรับ Intercalation ที่เกิดขึ้น



รูปที่ 2.8 แผนภาพโมเดลแบบสอดแทรก [12]

2.8 ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในปฏิกิริยาไฮโดรต็อกซิเจนชัน

กระบวนการแตกโมเลกุลโดยไฮโดรเจนรวมเพื่อใช้ในการปรับปรุงคุณภาพน้ำมันชีวภาพโดยปฏิกิริยาไฮโดรต็อกซิเจนชันมักใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา CoMo และ NiMo ในรูปซัลไฟด์แบบมีตัวรองรับ ซึ่งว่องไวกว่าในรูปออกไซด์ ด้วยเหตุผลที่ว่าตัวเร่งปฏิกิริยาดังกล่าวแสดงภาพรวมที่ดีที่สุดของแอกทีวิตี (Activity) การเลือกเกิดปฏิกิริยา (Selectivity) ความเสถียร และราคาถูก ทำให้มีความน่าสนใจในการนำมาใช้ในงานวิจัยต่างๆ และนอกจากนี้ตัวเร่งปฏิกิริยานี้ยังมีการใช้กันอย่างแพร่หลายในอุตสาหกรรมโดยใช้ในปฏิกิริยาไฮโดรดีซัลเฟอร์ไรเซชัน และปฏิกิริยาไฮโดรดีไนโตรจีเนชันอีกด้วย

ปัจจุบันมีการศึกษาตัวเร่งปฏิกิริยาเพื่อใช้ในปฏิกิริยาไฮโดรต็อกซิเจนชันอย่างกว้างขวาง

การใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา MoS_2 แบบไม่มีตัวรองรับนั้นค่อนข้างมีประสิทธิภาพดีกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาแบบมีตัวรองรับ ในส่วนนี้จะกล่าวถึงการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาแบบไม่มีตัวรองรับ เมื่อพิจารณาตัวเร่งปฏิกิริยา MoS_2 แบบไม่มีตัวรองรับนั้นมีการเตรียมที่แตกต่างกันส่งผลต่อโครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยา เมื่อเปรียบเทียบการตกตะกอนของ Homogeneous sulfide และการสลายตัวของไทโอซอลแล้ว พบว่าการสลายตัวของไทโอซอล เป็นการเตรียมที่น่าสนใจเพราะไม่ยุ่งยากและสามารถทำซ้ำได้สะดวก ยิ่งไปกว่านั้นกำมะถันและอะตอมของโลหะในไทโอซอลเกาะกันในลักษณะโคออดิเนชันแบบเตตระฮีดรอล [14] การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา MoS_2 จากการสลายตัวของแอมโมเนียมเตตระไทโอโมลิบเดต (ATTM: $(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4$) เป็นวิธีการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีประสิทธิภาพซึ่งปฏิกิริยาเกิดขึ้นดังสมการต่อไปนี้ [15, 16]



MoS_3 เกิดขึ้นและเปลี่ยนไปอยู่ในรูปโมลิบดีนัมซัลไฟด์ซึ่งไม่เป็นระเบียบอย่างมาก (ความเป็นผลึกต่ำ) กับการหลุดออกมาของซัลเฟอร์ (หรือไฮโดรเจนซัลไฟด์ ถ้ามีไฮโดรเจนเพียงพอ) สุดท้ายการเกิดการจัดเรียงตัวใหม่ของโมลิบดีนัมซัลไฟด์ที่เป็นผลึกเกิดขึ้น

สำหรับการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยแอมโมเนียมเตตระไทโอโมลิบเดตทำปฏิกิริยากับตัวส่งเสริม (โคบอลตหรือนิกเกิล) ภายใต้บรรยากาศแก๊สไฮโดรเจนเพื่อใหรวมตัวเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาซัลไฟด์ของ Bimetallic ดังสมการที่ 2.12 ซึ่ง Me คือโคบอลตหรือนิกเกิล



มีการสร้างพันธะระหว่างไทโอไอออนและตัวส่งเสริมแคตไอออนในขั้นตอนนี้ สำหรับการเติมแก๊สไฮโดรเจนตัวเร่งปฏิกิริยาซัลไฟด์ของ Bimetallic เกิดการรวมตัวดังสมการต่อไปนี้



อันตรกิริยาเคมีระหว่างตัวส่งเสริมและอะตอมโมลิบดีนัมแสดงถึงการกระจายตัวที่ดีของตัวส่งเสริมในโมลิบดีนัมซัลไฟด์ส่งผลให้เกิด CoMo และ NiMo site เป็นจำนวนมาก

กล่าวโดยรวมได้ว่าตัวเร่งปฏิกิริยาโมลิบดีนัมซัลไฟด์นั้น มีประสิทธิภาพสำหรับใช้ในปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันและปฏิกิริยาไฮโดรดีออกซิจิเนชัน นอกจากนี้เมื่อมีการเติมตัวส่งเสริม (โคบอลตหรือ

นิกเกิล) ลงในตัวเร่งปฏิกิริยาแบบไม่มีตัวรองรับ ซึ่งเตรียมจากการสลายตัวของไทโอซอลนั้นมีความว่องไวกว่าการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิคอื่น [17]

การใช้งานตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์โมลิบดีนัมซัลไฟด์ นิยมนำใช้งานเพื่อจุดประสงค์ในการเลือกเกิดไฮโดรดีซัลเฟอไรเซชัน เพื่อกำจัดซัลเฟอร์ออกจากสารปิโตรเลียม ส่วนตัวเร่ง ปฏิกิริยานิกเกิลโมลิบดีนัมซัลไฟด์ นิยมใช้งานเพื่อจุดประสงค์ในการเลือกเกิดปฏิกิริยาดีไนโตรจีเนชันเพื่อกำจัดไนโตรเจนออกจากสารที่ต้องการและไฮโดรจีเนชันเพื่อเติมอะตอมไฮโดรเจนเพื่อให้เป็นสารไฮโดรคาร์บอนอิ่มตัว แม้ว่าตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งสองชนิดจะมีความสามารถในการเลือกเกิดปฏิกิริยาที่ต่างกัน แต่การใช้งานในกระบวนการไฮโดรทรีตติงเพื่อให้เกิดปฏิกิริยาอื่นๆ เช่น ไฮโดรดีออกซิจีเนชัน ไฮโดรดีเมทิลเลชัน ดีคาร์บอกซิเลชัน และดีคาร์บอนิลเลชัน สามารถใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งสองชนิดแทนได้ จำเป็นต้องหาภาวะเหมาะสมสำหรับปฏิกิริยาที่ต้องการตามการใช้งาน เช่น ควรเลือกใช้ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลโมลิบดีนัมซัลไฟด์สำหรับปฏิกิริยาไฮโดรดีออกซิจีเนชัน เนื่องจากกำจัดออกซิเจนได้มากกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์โมลิบดีนัมซัลไฟด์ ที่อุณหภูมิและความดันเท่ากัน

2.9 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

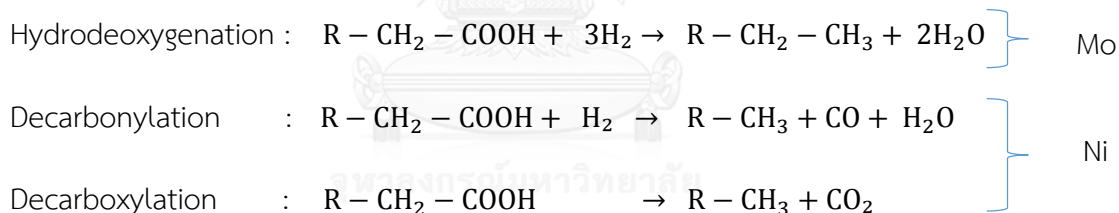
ก. งานวิจัยด้านตัวเร่งปฏิกิริยา

Senol และคณะ [18] ศึกษาไฮโดรดีออกซิจีเนชันของเมทิลเอสเทอร์ ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลโมลิบดีนัมบนตัวรองรับอลูมินาออกไซด์ และโคบอลต์โมลิบดีนัมบนตัวรองรับอลูมินาออกไซด์ ในรูปซัลไฟด์และในรูปออกไซด์ ที่อุณหภูมิ 120 ถึง 390 องศาเซลเซียส ความดัน 30 บาร์ พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาในรูปซัลไฟด์มีความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาได้ดีกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่อยู่ในรูปออกไซด์ แสดงจากค่าร้อยละผลได้ (Yield) ที่สูงกว่า และเมื่อพิจารณาผลของอุณหภูมิในการเกิดปฏิกิริยา พบว่าค่าร้อยละการเลือกเกิด (Selectivity) ของไฮโดรคาร์บอนของนิกเกิลโมลิบดีนัมที่ผ่านการซัลไฟด์มีค่าสูงสุดที่อุณหภูมิ 275 องศาเซลเซียส ในขณะที่เดียวกันค่าร้อยละการเลือกเกิด (Selectivity) ไฮโดรคาร์บอนด้วยโคบอลต์โมลิบดีนัมที่ผ่านการซัลไฟด์ให้ค่าสูงสุดที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส

Tumnantong และคณะ [19] ศึกษาไฮโดรดีออกซิจีเนชันของฟินอล ที่อุณหภูมิ 350 องศาเซลเซียส ความดัน 28 บาร์ ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาร้อยละ 0.375 โดยน้ำหนักสารละลาย อัตราส่วนโดยโมลของ $Ni/(Mo+Ni)$ และ $Co/(Mo+Co) = 0.10-0.60$ ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาซัลไฟด์ของ Ni-Mo และ Co-Mo แบบไม่มีตัวรองรับ ผลการวิเคราะห์ผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการทดลองแสดงให้เห็นว่าอัตราส่วนโดยโม

ลของตัวส่งเสริม ได้แก่ นิกเกิลและโคบอลต์ที่เหมาะสม ช่วยเพิ่มอัตราการเกิดไฮโดรดีออกซิจีเนชัน และแอกทีวิตีของตัวเร่งปฏิกิริยาได้ดีขึ้น โดยแสดงจากค่าร้อยละการเปลี่ยนของฟินอล และร้อยละการเลือกเกิดของผลิตภัณฑ์สูงสุด

Kubicka และคณะ [20] ศึกษาไฮโดรดีออกซิจีเนชันของน้ำมันเมล็ดเรพ ที่อุณหภูมิ 260 ถึง 280 องศาเซลเซียส ความดัน 35 บาร์ ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิล โมลิบดีนัมและนิกเกิลโมลิบดีนัมบนตัวรองรับอลูมินาออกไซด์ พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลโมลิบดีนัมเร่งไฮโดรดีออกซิจีเนชันได้ดีที่สุด เมื่อเปรียบเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลและโมลิบดีนัม สังเกตได้จากปริมาณสารประกอบแอลเคนรวมมากที่สุด ขั้นตอนการกำจัดออกซิเจนออกตัวเร่งปฏิกิริยาโมลิบดีนัมจะกำจัดออกซิเจนผ่านไฮโดรดีออกซิจีเนชัน แต่ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลจะกำจัดออกซิเจนผ่านดีคาร์บอกซิเลชันและดีคาร์บอนิลเลชัน ขณะที่ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลโมลิบดีนัมกำจัดออกซิเจนผ่านทั้งสามปฏิกิริยา คือ ไฮโดรดีออกซิจีเนชัน ดีคาร์บอกซิเลชันและดีคาร์บอนิลเลชัน สามารถอธิบายได้ว่าไฮโดรดีออกซิจีเนชันเป็นปฏิกิริยาหลักกำจัดออกซิเจนออกจากอะตอมอยู่ในรูปของน้ำ ดีคาร์บอนิลเลชันและดีคาร์บอกซิเลชันเป็นปฏิกิริยาข้างเคียงกำจัดออกซิเจนอยู่ในรูปของน้ำ คาร์บอนมอนอกไซด์และคาร์บอนไดออกไซด์ดังปฏิกิริยาต่อไปนี้



Tiwari และคณะ [21] ศึกษาไฮโดรดีออกซิจีเนชันของน้ำมันถั่วเหลือง ที่อุณหภูมิ 340 ถึง 380 องศาเซลเซียส ความดัน 50 บาร์ ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลโมลิบดีนัมและ นิกเกิลทั้งสแตนบนตัวรองรับอลูมินาออกไซด์ พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลโมลิบดีนัมสามารถเร่งไฮโดรดีออกซิจีเนชันได้ดีกว่าตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลทั้งสแตน โดยแสดงจากจำนวนสารประกอบแอลเคนรวมที่สูงกว่าในภาวะการทดลองเดียวกัน

Bezergianni และคณะ [22] ศึกษาไฮโดรดีออกซิจีเนชันของน้ำมันพืชใช้แล้ว ที่อุณหภูมิ 330 ถึง 390 องศาเซลเซียส ความดัน 82.7 ถึง 137.9 บาร์ ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลโมลิบดีนัมและโคบอลต์โมลิบดีนัมบนตัวรองรับอลูมินาออกไซด์ พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลโมลิบดีนัมสามารถเกิดไฮโดรดีออกซิจีเนชันได้ดีกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์โมลิบดีนัม สามารถอธิบายได้ว่ากลไกการกำจัดออกซิเจนออกจากสารตั้งต้นของตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลโมลิบดีนัมสามารถเกิดได้ดีกว่า แสดงให้เห็นว่า

ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลโพลีดีนัมเหมาะสำหรับใช้ในไฮโดรดีออกซิเจน

Veriansyah และคณะ [23] ศึกษาไฮโดรดีออกซิเจนของน้ำมันถั่วเหลือง ที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส ความดัน 92 บาร์ ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาและตัวรองรับชนิดต่างๆ โดยปัจจัยที่ศึกษา ได้แก่ ค่าการเปลี่ยนแปลงของสารตั้งต้นค่าการเลือกเกิดของผลิตภัณฑ์ และปริมาณกรดไขมันอิสระในผลิตภัณฑ์ พบว่าค่าการเปลี่ยนแปลงของสารตั้งต้นเมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแต่ละชนิดเรียงลำดับจากมากไปน้อย คือ sulfide NiMo/Al₂O₃ (92.9%) > 4.29 wt% Pd/Al₂O₃ (91.9%) > sulfide CoMo/Al₂O₃ (78.9%) > 57.6 wt% Ni/SiO₂- Al₂O₃ (60.8%) > 4.95 wt% Pt/Al₂O₃ (50.8%) > 3.06 wt% Ru/Al₂O₃ (39.7%) ที่อัตราส่วนของตัวเร่งปฏิกิริยาต่อน้ำมันเท่ากับ 0.044 โดยน้ำหนัก นอกจากนี้ยังพบว่าเมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Ni หรือ Pd ผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นส่วนใหญ่ คือ n-C₁₇ และ n-C₁₅ เมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา NiMo/Al₂O₃ และ CoMo/Al₂O₃ พบว่าปริมาณกรดไขมันอิสระมีค่าน้อยกว่า 0.6 % แสดงให้เห็นว่าตัวเร่งปฏิกิริยาทั้ง 2 ชนิดมีความไวสูงสำหรับการทำปฏิกิริยาไฮโดรดีออกซิเจน

ข. งานวิจัยผลของภาวะการทดลอง

Krar และคณะ [24] ศึกษาไฮโดรดีออกซิเจนของน้ำมันดอกทานตะวัน ที่อุณหภูมิ 300 ถึง 380 องศาเซลเซียส ความดัน 20 ถึง 80 บาร์ ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์โพลีดีนัมบนตัวรองรับอลูมินาออกไซด์ พบว่าเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นไฮโดรดีออกซิเจนสามารถเกิดได้ดีขึ้น แสดงจากปริมาณสารประกอบแอลเคนรวมที่สูงขึ้น แต่ปฏิกิริยาข้างเคียง (ปฏิกิริยาดีคาร์บอกซิเลชัน และปฏิกิริยาดีคาร์บอนิลเลชัน) จะยิ่งเกิดมากขึ้นเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น ขณะที่ความดันสูงขึ้นไฮโดรดีออกซิเจนสามารถเกิดได้ดีขึ้น โดยผลของความดันชัดเจนที่อุณหภูมิต่ำและผลลดลงเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น และอัตราส่วนไฮโดรเจนต่อน้ำมันที่เหมาะสมต่อปฏิกิริยาไฮโดรดีออกซิเจนขึ้นอยู่กับช่วงระหว่าง 500 ถึง 600 สังเกตได้จากปริมาณสารประกอบแอลเคนที่เพิ่มขึ้น ตามอัตราส่วนไฮโดรเจนต่อน้ำมันจนถึง 500 และคงที่จนถึง 600 จากนั้นจะลดลงเมื่ออัตราส่วนไฮโดรเจนต่อน้ำมันมากกว่า 60

Yang และคณะ [25] ศึกษาไฮโดรดีออกซิเจนของกรดไขมันอิสระ ที่อุณหภูมิ 300 ถึง 375 องศาเซลเซียส ความดัน 20 ถึง 80 บาร์ ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลทั้งสแตนในรูปซัลไฟด์บนตัวรองรับซิลิกา- อะลูมินา พบว่าอุณหภูมิเป็นตัวแปรที่สำคัญและมีผลต่อการเกิดไฮโดรดีออกซิเจนมากที่สุด ในขณะที่อัตราส่วนไฮโดรเจนต่อน้ำมันเป็นตัวแปรที่ส่งผลต่อการเกิดไฮโดรดีออกซิเจนน้อยที่สุด

Bezergianni และคณะ [26] ศึกษาไฮโดรดีออกซิเจนของน้ำมันพืชที่ใช้แล้วผสมกับไฮโดรคาร์บอนหนักที่อัตราส่วนแตกต่างกัน ที่อุณหภูมิ 310 ถึง 350 องศาเซลเซียส ความดัน 82.7 บาร์ ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลโพลีดีนัม พบว่าผลของอุณหภูมิส่งผลต่อการเกิดปฏิกิริยา เมื่ออุณหภูมิ

เพิ่มสูงขึ้นปฏิกิริยาจะเกิดได้ดีขึ้น โดยอัตราส่วนการผสมของน้ำมันพืชที่ใช้แล้วกับไฮโดรคาร์บอนหนัก จะส่งผลกระทบต่อเล็กน้อยต่อความสามารถการเกิดปฏิกิริยา แต่ส่งผลกระทบต่อปริมาณการใช้ไฮโดรเจนในปฏิกิริยา โดยเมื่อสัดส่วนน้ำมันพืชที่ใช้แล้วมากขึ้น ปฏิกิริยาจะใช้ไฮโดรเจนในปริมาณที่มากขึ้นตามสัดส่วน

จากงานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับการศึกษาไฮโดรต็อกซิเจนชั้นของน้ำมันพืช ดังที่ได้กล่าวมาข้างต้น สามารถสรุปชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยาและภาวะการทดลอง เพื่อเป็นแนวทางในการกำหนดขอบเขตงานวิจัย ดังตารางที่ 2.3

ตารางที่ 2.3 สรุปงานวิจัยผลของตัวเร่งปฏิกิริยาและภาวะการทดลอง

Reactant	Reactor type	Reaction conditions	Catalysts	Ref.
Phenol	Parr reactor	T = 350 °C P = 28 bar t = 2 h	NiMoS ₂ (Unsupported) CoMoS ₂ (Unsupported)	[19]
Rapeseed oil	Fix bed	T = 260-280 °C P = 35 bar LHSV = 4 h ⁻¹	Ni/Al ₂ O ₃ Mo/Al ₂ O ₃ NiMo/Al ₂ O ₃	[20]
Soybean oil	Fix bed	T = 340-380 °C P = 50 bar LHSV = 2-4 h ⁻¹	NiMo/Al ₂ O ₃ NiW/Al ₂ O ₃	[21]
Waste cooking oil	Fix bed	T = 330-390 °C P = 82.7-137.9 bar LHSV = 1 h ⁻¹	NiMo/Al ₂ O ₃ CoMo/Al ₂ O ₃	[22]
Soybean oil	Fix bed	T = 400 °C P = 92 bar LHSV = 2 h ⁻¹	NiMo/Al ₂ O ₃ CoMo/Al ₂ O ₃ Pd/Al ₂ O ₃ Pt/Al ₂ O ₃ Ni/Al ₂ O ₃ -SiO ₂ Ru/Al ₂ O ₃	[23]

บทที่ 3

เครื่องมือและวิธีการทดลอง

งานวิจัยนี้เป็นการศึกษาไฮโดรไดออกซิจีเนชันของกรดปาล์มติกและผลของตัวเร่งปฏิกิริยาซัลไฟด์ของ Ni-Mo และ Co-Mo แบบไม่มีตัวรองรับ เพื่อหาอุณหภูมิ ความดันไฮโดรเจน ความเข้มข้นสารตั้งต้น เวลาในการทำปฏิกิริยา และอัตราส่วนโดยโมลของตัวส่งเสริมต่อโมลิบดีนัมที่เหมาะสมสำหรับการไฮโดรไดออกซิจีเนชัน โดยตัวเร่งปฏิกิริยาซัลไฟด์ของ Ni-Mo และ Co-Mo แบบไม่มีตัวรองรับที่เตรียมได้จากการสลายตัวด้วยความร้อนของแอมโมเนียมเตตระไทโอโมลิบเดต ((NH₄)₂MoS₄) จากนั้นนำผลิตภัณฑ์ของเหลวและตัวเร่งปฏิกิริยามาทำการวิเคราะห์

3.1 เครื่องมือและอุปกรณ์ที่ใช้ในการวิจัย

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



รูปที่ 3.1 เครื่องปฏิกรณ์ Parr Reactor Model 4848

2. อุปกรณ์การกรองประกอบด้วย กรวยบุชเนอร์ (Buchner funnel) ขวดกรอง (Suction or filter flask) เครื่องดูดอากาศ (Aspirator) และกระดาษกรอง Whatman No.42
3. ตู้อบสูญญากาศ (Vacuum Oven) รุ่น Blinder VD-23
4. อุปกรณ์ดูดความชื้น บรรจุด้วยซิลิกาเจล (Silica gel)
5. เครื่องแก๊สโครมาโทกราฟแบบแมสสเปกโทรสโกปี (Gas Chromatograph-Spectroscopy) รุ่น 5975C ยี่ห้อ Agilent Technologies
6. แก๊สโครมาโทกราฟ (Gas Chromatograph: GC) รุ่น GC2010 ยี่ห้อ Shimadzu
7. เครื่องเอกซเรย์ดิฟแฟรคโทมิเตอร์ (X-ray diffractometer: XRD) รุ่น D8 Discover ยี่ห้อ Bruker
8. เครื่องวัดพื้นที่ผิวและขนาดรูพรุนโดยวิธีบีอีที (N₂ adsorption desorption Measurement: BET) รุ่น ASAP 2020 ยี่ห้อ Micromeritic
9. กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (Transmission electron microscope: TEM) รุ่น JEM-2010 ยี่ห้อ JEOL

3.2 สารตั้งต้นและสารเคมี

1. แก๊สไฮโดรเจน 99.99% จาก บริษัทไทยอินดัสเตรียลแก๊ส จำกัด (มหาชน)
2. น้ำปราศจากไอออน
3. เดคะไฮโดรแนฟทาลีน จาก บริษัท Fluka
4. แอมโมเนียมเตตระไทโอโมลิบเดต จาก บริษัท Aldrich
5. นิกเกิลไนเตรต จาก บริษัท Aldrich
6. โคบอลต์ไนเตรต จาก บริษัท Aldrich
7. คาร์บอนไดซัลไฟด์ จาก บริษัท Kamaus
8. โมลิบดีนัม (IV) ซัลไฟด์แบบผง 99% จาก บริษัท Aldrich
9. นอร์มัลเดกเคน จาก บริษัท Aldrich
10. กรดปาลมิติค จาก บริษัท Aldrich
11. เฮปตะเดคาโนเอต จาก บริษัท Aldrich

3.3 ขั้นตอนการดำเนินการวิจัย

3.3.1 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา

ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในการทดลองคือ MoS_2 แบบไม่มีตัวรองรับโดยเตรียมจากการสลายตัวด้วยความร้อน อีกทั้งมีการเติมตัวส่งเสริม ไคแก นิกเกิลและโคบอลต์

ก. การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโมลิบดีนัมซัลไฟด์แบบไม่มีตัวรองรับ

1. ชั่งแอมโมเนียมเตตระไทโอโมลิเบต 0.3 กรัม ละลายในน้ำปราศจากไอออน 25 กรัม ใส่ในเครื่องปฏิกรณ์และเติมสารละลายเดคะไฮโดรแนฟทาซีน 2.5 มิลลิลิตร เพื่อป้องกันการเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา
2. ประกอบเครื่องปฏิกรณ์พร้อมกับทดสอบรอยรั่วและอัดความดันแก๊สไฮโดรเจนเริ่มต้น 28 บาร์ ในเครื่องปฏิกรณ์ จากนั้นตั้งคาอุณหภูมิ 350 องศาเซลเซียส โดยระบบของเครื่องตั้งคาความเร็วรอบของใบกวน 150 รอบต่อนาทีเวลาของปฏิกิริยาเป็น 60 นาที โดยเริ่มนับเวลาตั้งแต่อุณหภูมิถึงค่าที่กำหนด
3. เมื่อครบระยะเวลาในการทำปฏิกิริยาให้ลดอุณหภูมิของเครื่องปฏิกรณ์ จนถึง 80 องศาเซลเซียส จากนั้นยกเครื่องปฏิกรณ์ออกจากอุปกรณ์ให้ความร้อน แลวนำมาแช่น้ำจนอุณหภูมิลดถึงอุณหภูมิต่ำ
4. คอยๆ ปล่อยให้เย็นในเครื่องปฏิกรณ์ในตู้ดูดควัน
5. กรองแยกตัวเร่งปฏิกิริยาออกจากสารละลายด้วยอุปกรณ์การกรองแบบสุญญากาศ แลวจัดเก็บตัวเร่งปฏิกิริยาในสารละลายเดคะไฮโดรแนฟทาซีนเพื่อป้องกันการเสื่อมของตัวเร่งปฏิกิริยา

ข. การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา NiMoS_2 และ CoMoS_2 แบบไม่มีตัวรองรับ

1. ชั่งแอมโมเนียมเตตระไทโอโมลิเบต 0.15 กรัม และนิกเกิลไนเตรต (หรือโคบอลต์ไนเตรต) ขึ้นกับอัตราส่วนโดยโมลของตัวส่งเสริมตามต้องการละลายในน้ำปราศจากไอออน 25 กรัม ใส่ในเครื่องปฏิกรณ์และเติมสารละลายเดคะไฮโดรแนฟทาซีน 2.5 มิลลิลิตร
2. ทำเช่นเดียวกับข้อ ก. ตามลำดับ

ค. การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา NiS และ CoS แบบไม่มีตัวรองรับ

1. ชั่งนิกเกิลไนเตรต (หรือโคบอลต์ไนเตรต) ละลายในน้ำปราศจากไอออน 25

กรัม และคาร์บอนไดออกไซด์ไฟโตมากเกินพอ ใส่ในเครื่องปฏิกรณ์และเติมสารละลาย
เดคะไฮโดรแนฟทาไลน์ 2.5 มิลลิลิตร

2. ทำเช่นเดียวกับข้อ ก. ตามลำดับ

3.3.2 ปฏิกริยาไฮโดรดีออกซิเจนชั้น

1. ชั่งกรดปาล์มติก 0.3 กรัม ละลายในสารละลายนอร์มัลเดคเคน 19.7 กรัม และ
ชั่งตัวเร่งปฏิกริยาที่เตรียมได้จาก 3.3.1 ร้อยละ 0.375 โดยโมลของสารละลาย
ใส่ในเครื่องปฏิกรณ์
2. ประกอบเครื่องปฏิกรณ์พร้อมกับทดสอบรอยรั่วและอัดความดันแก๊สไฮโดรเจน
เริ่มต้น 70 บาร์ ในเครื่องปฏิกรณ์ จากนั้นตั้งคาอุณหภูมิ 320 องศาเซลเซียส
โดยระบบตั้งคาความเร็วรอบของใบกวน 150 รอบต่อนาที ไซเวลาในการทำ
ปฏิกริยาเป็นเวลา 60 นาที โดยเริ่มนับเวลาตั้งแต่อุณหภูมิถึงค่าที่กำหนด
3. เมื่อครบระยะเวลาในการทำปฏิกริยาให้ลดอุณหภูมิของเครื่องปฏิกรณ์จนถึง 80
องศาเซลเซียส จากนั้นยกเครื่องปฏิกรณ์ออกจากอุปกรณ์ให้ความร้อน แลวนำ
มาแช่น้ำจนอุณหภูมิลดลงถึงอุณหภูมิห้อง
4. คอยๆปลดอยแก๊สภายในเครื่องปฏิกรณ์ในตู้ดูดควัน
5. นำผลิตภัณฑ์ของเหลวที่ได้ปั่นเหวี่ยง (Centrifuge) ตัวเร่งปฏิกริยาออกจาก
สารละลายพร้อมทั้งเก็บผลิตภัณฑ์ของเหลวดังกล่าวไปทดสอบต่อไป และกรอง
แยกตัวเร่งปฏิกริยาออกจากสารละลายด้วยอุปกรณ์การกรองสุญญากาศ
แล้วจัดเก็บตัวเร่งปฏิกริยาในสารละลายเดคะไฮโดรแนฟทาไลน์

การศึกษาปฏิกริยาไฮโดรดีออกซิเจนชั้นปาล์มติกด้วยตัวเร่งปฏิกริยา MoS_2 , NiMoS_2 และ
 CoMoS_2 โดยศึกษาผลของตัวแปร

ก. ผลของอุณหภูมิ

ทำการทดลองที่ภาวะอุณหภูมิ 300-360 องศาเซลเซียส ความดันไฮโดรเจนเริ่มต้น
30 บาร์ ความเข้มข้นสารตั้งต้นร้อยละ 1.5 โดยน้ำหนักของสารละลาย (กรดปาล์มติกในนอร์
มัลเดคเคน) อัตราสวนโดยโมลของ $\text{Ni}/(\text{Mo}+\text{Ni})$ ในตัวเร่งปฏิกริยา NiMoS_2 เป็น 0.2 ปริมาณ
ตัวเร่งปฏิกริยาร้อยละ 0.375 โดยน้ำหนักของสารละลาย และเวลา 60 นาที

ข. ผลของความดันไฮโดรเจน

ทำการทดลองที่ภาวะอุณหภูมิ 320 องศาเซลเซียส ความดันไฮโดรเจนเริ่มต้น 30-90 บาร์ ความเข้มข้นสารตั้งต้นร้อยละ 1.5 โดยน้ำหนักของสารละลาย (กรดปาลมิติกในนอร์มัลเตกเคน) อัตราสวนโดยโมลของ Ni/(Mo+Ni) ในตัวเร่งปฏิกิริยา NiMoS₂ เป็น 0.2 ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาร้อยละ 0.375 โดยน้ำหนักของสารละลาย และเวลา 60 นาที

ค. ผลของความเข้มข้นสารตั้งต้น

ทำการทดลองที่ภาวะอุณหภูมิ 320 องศาเซลเซียส ความดันไฮโดรเจนเริ่มต้น 70 บาร์ ความเข้มข้นสารตั้งต้นร้อยละ 1-6 โดยน้ำหนักของสารละลาย (กรดปาลมิติกในนอร์มัลเตกเคน) อัตราสวนโดยโมลของ Ni/(Mo+Ni) ในตัวเร่งปฏิกิริยา NiMoS₂ เป็น 0.2 ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาร้อยละ 0.375 โดยน้ำหนักของสารละลาย และเวลา 60 นาที

ง. ผลของเวลาในการทำปฏิกิริยา

ทำการทดลองที่ภาวะอุณหภูมิ 320 องศาเซลเซียส ความดันไฮโดรเจนเริ่มต้น 70 บาร์ ความเข้มข้นสารตั้งต้นร้อยละ 1.5 โดยน้ำหนักของสารละลาย (กรดปาลมิติกในนอร์มัลเตกเคน) อัตราสวนโดยโมลของ Ni/(Mo+Ni) ในตัวเร่งปฏิกิริยา NiMoS₂ เป็น 0.2 ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาร้อยละ 0.375 โดยน้ำหนักของสารละลาย และเวลา 15-120 นาที

จ. ผลของอัตราสวนโดยโมลของนิกเกิลต่อโมลิบดีนัมในตัวเร่งปฏิกิริยา

ทำการทดลองที่ภาวะอุณหภูมิ 320 องศาเซลเซียส ความดันไฮโดรเจนเริ่มต้น 70 บาร์ ความเข้มข้นสารตั้งต้นร้อยละ 1.5 โดยน้ำหนักของสารละลาย (กรดปาลมิติกในนอร์มัลเตกเคน) อัตราสวนโดยโมลของ Ni/(Mo+Ni) ในตัวเร่งปฏิกิริยา NiMoS₂ เป็น 0-1 ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาร้อยละ 0.375 โดยน้ำหนักของสารละลาย และเวลา 60 นาที

ฉ. ผลของอัตราสวนโดยโมลของโคบอลตต่อโมลิบดีนัมในตัวเร่งปฏิกิริยา

ทำการทดลองที่ภาวะอุณหภูมิ 320 องศาเซลเซียส ความดันไฮโดรเจนเริ่มต้น 70 บาร์ ความเข้มข้นสารตั้งต้นร้อยละ 1.5 โดยน้ำหนักของสารละลาย (กรดปาลมิติกในนอร์มัลเตกเคน) อัตราสวนโดยโมลของ Co/(Mo+Co) ในตัวเร่งปฏิกิริยา CoMoS₂ เป็น 0-1 ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาร้อยละ 0.375 โดยน้ำหนักของสารละลาย และเวลา 60 นาที

ช. การเปรียบเทียบตัวเร่งปฏิกิริยา MoS₂ เชิงการค้าและตัวเร่งปฏิกิริยา MoS₂ ที่เตรียมได้

ทำการทดลองที่ภาวะอุณหภูมิ 320 องศาเซลเซียส ความดันไฮโดรเจนเริ่มต้น 70

บาร์ ความเข้มข้นสารตั้งต้นร้อยละ 1.5 โดยน้ำหนักของสารละลาย (กรดปาลมิติกในนอร์มัล เดกเคน) ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาร้อยละ 0.375 โดยน้ำหนักของสารละลายและเวลา 60 นาที

ช. การเปรียบเทียบตัวเร่งปฏิกิริยา MoS_2 , NiMoS_2 และ CoMoS_2

ทำการทดลองที่ภาวะอุณหภูมิ 320 องศาเซลเซียส ความดันไฮโดรเจนเริ่มต้น 70 บาร์ ความเข้มข้นสารตั้งต้นร้อยละ 1.5 โดยน้ำหนักของสารละลาย (กรดปาลมิติกในนอร์มัล เดกเคน) อัตราสวนโดยโมลของนิกเกิลและโคบอลตอโมลิบดีนัมในตัวเร่งปฏิกิริยาเป็น 0.2 ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาร้อยละ 0.375 โดยน้ำหนักของสารละลาย และเวลา 60 นาที

3.3.3 การวิเคราะห์องค์ประกอบของผลิตภัณฑ์ของเหลว

ก. การวิเคราะห์องค์ประกอบผลิตภัณฑ์ของเหลวด้วยเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟแบบ แมสสเปกโตรสโกปี

การวิเคราะห์เริ่มด้วยการนำผลิตภัณฑ์ของเหลว วิเคราะห์ด้วยเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟ แมสสเปกโตรสโกปี Agilent Technologies 5975C โดยมีข้อมูลดังนี้

- Column : DB Wax; 30m, 0.25 mm. i.d. , 0.25 μm
- Injector temp : 220 $^{\circ}\text{C}$
- Oven temp : Initial temp : 40 $^{\circ}\text{C}$ (hold 2 min)
 - Ramp to 60 $^{\circ}\text{C}$ (rate 10 $^{\circ}\text{C}$ /min, hold 5 min)
 - Ramp to 65 $^{\circ}\text{C}$ (rate 2 $^{\circ}\text{C}$ /min, hold 2 min)
 - Ramp to 230 $^{\circ}\text{C}$ (rate 10 $^{\circ}\text{C}$ /min, hold 7 min)
- Helium carrier gas flow : 0.6 mL/min
- Injection mode : split ratio = 180:1

ข. การวิเคราะห์องค์ประกอบผลิตภัณฑ์ของเหลวด้วยเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟ

การวิเคราะห์เริ่มด้วยการนำผลิตภัณฑ์ของเหลวผสมเมทิลเฮปตะเดคาโนเอต (internal standard) วิเคราะห์ด้วยเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟ Shimadzu GC2010 โดยมีข้อมูลดังนี้

- Column : DB 1; 60 m, 0.25 mm. i.d. , 0.1 μm
- Injector temp : 325 $^{\circ}\text{C}$
- Oven temp : Initial temp : 50 $^{\circ}\text{C}$
 - Ramp to 120 $^{\circ}\text{C}$ (rate 10 $^{\circ}\text{C}$)
 - Ramp to 250 $^{\circ}\text{C}$ (rate 5 $^{\circ}\text{C}$ /min)

- Helium carrier gas flow : 0.6 mL/min
- Injection mode : split ratio = 100

3.3.4 การคำนวณผลลัพธ์จากการทดลอง

ก. การคำนวณค่าแฟกเตอร์ตอบสนอง (Respond Factor, Rx)

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

โดย i คือ สารมาตรฐาน

M_i คือ ปริมาณสารมาตรฐานที่ใช้ในการวิเคราะห์ด้วย GC-FID (กรัม)

M internal standard คือ ปริมาณของ internal standard (กรัม)

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

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

โดย i คือ สารตั้งต้นหรือผลิตภัณฑ์

Weight internal standard คือ น้ำหนักของ internal standard (กรัม)

Weight sample คือ น้ำหนักของตัวอย่าง (กรัม)

ค. การคำนวณหาค่าร้อยละการเปลี่ยนของสารตั้งต้น (Conversion, %)

$$\text{Conversion} = \frac{\text{Concentration of reactant} - W_i}{\text{Concentration of reactant}} \times 100$$

โดย W_i คือ ปริมาณของสารตั้งต้นที่เหลือหลังปฏิกิริยา (% โดยน้ำหนัก)

Concentration of reactant คือ ความเข้มข้นของสารตั้งต้นก่อนทำปฏิกิริยา (% โดยน้ำหนัก)

ง. การคำนวณหาค่าร้อยละการเลือกเกิดของผลิตภัณฑ์ (Selectivity, %)

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

โดย X_i คือ ปริมาณของผลิตภัณฑ์หลังทำปฏิกิริยา (% โดยน้ำหนัก)

$\sum X_i$ คือ ผลรวมปริมาณของผลิตภัณฑ์ทั้งหมดที่เกิดขึ้น (% โดยน้ำหนัก)

จ. การคำนวณหาค่าร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์ (Yield, %โดยน้ำหนัก)

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

โดย X_i คือ ปริมาณของผลิตภัณฑ์หลังทำปฏิกิริยา (% โดยน้ำหนัก)

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

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

ช. การคำนวณหาค่าปริมาณรวมของสารของผลิตภัณฑ์ (n-alkane contents, %)

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

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

3.3.5 การวิเคราะห์สมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยา

ก. การวิเคราะห์โครงสร้างผลึกโดยการยิงรังสีเอกซ์ด้วยเครื่องเอกซเรย์ดิฟแฟร็กโทมิเตอร์ (X-ray Diffractometer, XRD) : เครื่อง PAN analytical รุ่น X'Pert PRO โดยวิเคราะห์ในช่วง 2θ เท่ากับ $5.00-80.00^\circ$

ข. การวิเคราะห์พื้นที่ผิวและขนาดรูพรุนด้วยเครื่องวัดพื้นที่ผิวและขนาดรูพรุนโดยวิธีบีเอที (N_2 adsorption-desorption Measurement, BET) : เครื่อง Micromeritics รุ่น ASAP 2020 โดยใช้ N_2 ภาวะ Outgas temperature : 300°C , Outgas time : 12 h และ Bath temperature : 150°C

ค. การวิเคราะห์ขนาดและโครงสร้างด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบสองผาน (Transmission Electron Microscope, TEM) : เครื่อง JEOL รุ่น JEM-2010F Energy: 200 kv และกำลังขยาย 400,000 เท่า

ง. การวิเคราะห์ความสามารถในการรีดิวซ์ของตัวเร่งปฏิกิริยา (Temperature programmed reduction, H_2 -TPR) : เครื่อง BELCAT II โดยใช้ H_2 ภาวะ Final temperature 800°C , Heating rate : $10^\circ\text{C}/\text{min}$ และ Time : 3 h

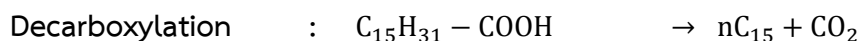
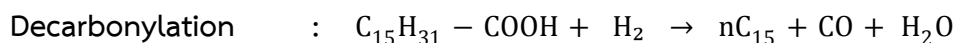
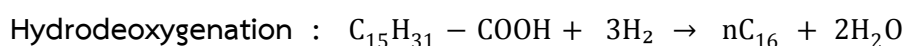
บทที่ 4

ผลการทดลองและการวิเคราะห์ผลการทดลอง

งานวิจัยนี้เป็นการศึกษาไฮโดรต็อกซิเจนเนชันของกรดปาล์มติก โดยศึกษาผลของปัจจัย คือ อุณหภูมิ ความดันไฮโดรเจน ความเข้มข้นสารตั้งต้น เวลาในการทำปฏิกิริยา อัตราส่วนโดยโมลของ Ni/(Mo+Ni) และ Co/(Mo+Co) ในตัวเร่งปฏิกิริยา พร้อมทั้งเปรียบเทียบตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้ จากการสลายตัวด้วยความร้อนของแอมโมเนียมเตตระไทโอโมลิบเดต (ATTM) และตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงการค้า (Commercial)

กลไกการเกิดไฮโดรต็อกซิเจนเนชันของกรดปาล์มติก แสดงดังรูปที่ 4.1 พบว่าไฮโดรต็อกซิเจนเนชัน (Hydrodeoxygenation) ผลิตภัณฑ์หลัก คือ C₁₆ โดยกำจัดออกซิเจนออกอะตอมอยู่ในรูปของน้ำ ส่วนดีคาร์บอนิลเลชัน (Decarbonylation) ผลิตภัณฑ์ข้างเคียง คือ C₁₅ โดยกำจัดออกซิเจนออกอะตอมอยู่ในรูปของน้ำและคาร์บอนมอนอกไซด์ ทำให้สูญเสียคาร์บอนหนึ่งอะตอมไประหว่างทำปฏิกิริยา และดีคาร์บอกซิเลชัน (Decarboxylation) ไม่ใช้ไฮโดรเจนในการทำปฏิกิริยา ผลิตภัณฑ์ข้างเคียง คือ C₁₅ โดยกำจัดออกซิเจนออกอะตอมอยู่ในรูปคาร์บอนไดออกไซด์ ทำให้สูญเสียคาร์บอนหนึ่งอะตอมไปกับการทำปฏิกิริยา เช่นเดียวกับดีคาร์บอนิลเลชัน (Decarbonylation)

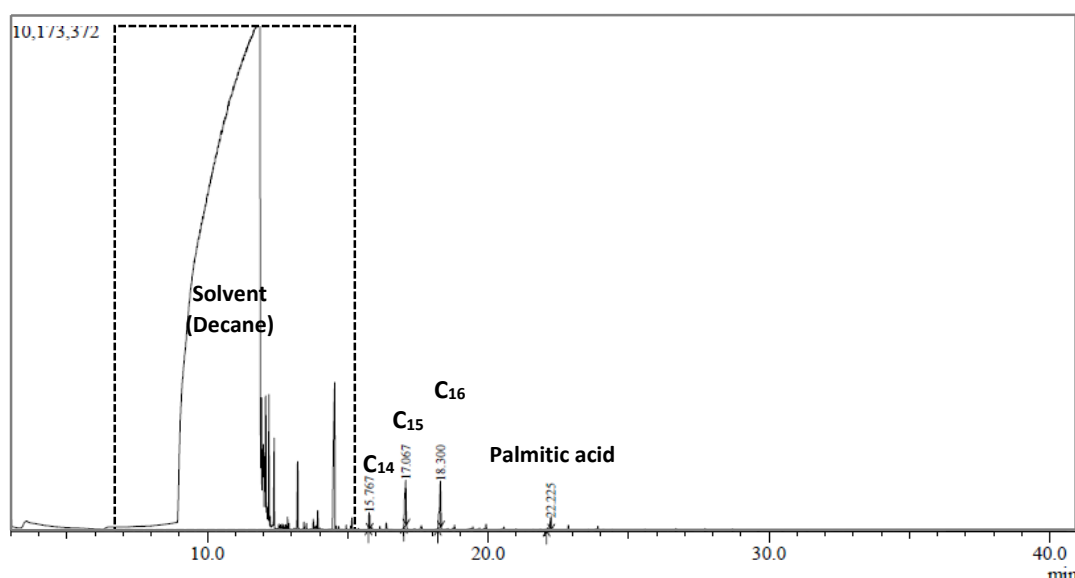
งานวิจัยส่วนใหญ่เน้นศึกษาไฮโดรต็อกซิเจนเนชัน เนื่องจากเป็นปฏิกิริยาที่ไม่มีการสูญเสียคาร์บอนอะตอมไประหว่างการเกิดปฏิกิริยา ทำให้คุณสมบัติของผลิตภัณฑ์ที่ได้มีประสิทธิภาพมากขึ้น



รูปที่ 4.1 กลไกการเกิดไฮโดรต็อกซิเจนเนชันของกรดปาล์มติก [2]

4.1 ผลการวิเคราะห์องค์ประกอบผลิตภัณฑ์ของเหลว

การวิเคราะห์องค์ประกอบผลิตภัณฑ์ของเหลวด้วยเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟีแบบแมสสเปกโตรสโกปี ผลการวิเคราะห์ด้วยแก๊สโครมาโทกราฟี-แมสสเปกโตรมิเตอร์ แสดงตัวอย่างโครมาโตแกรมดังรูปที่ 4.2 จากผลการวิเคราะห์ทำให้ระบุได้ว่าสารในผลิตภัณฑ์ คือ สารประกอบนอร์มัลแอลเคน C₁₄, C₁₅ และ C₁₆



รูปที่ 4.2 ผลโครมาโตแกรมของผลิตภัณฑ์ของเหลวด้วยเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟีแบบแมสสเปกโตรสโกปี จากไฮโดรไดออกซิเจนชั้น ที่อุณหภูมิ 320 องศาเซลเซียส ความดันไฮโดรเจนเริ่มต้น 30 บาร์ ความเข้มข้นสารตั้งต้นร้อยละ 1.5 โดยน้ำหนักของสารละลาย ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา NiMoS₂ ร้อยละ 0.375 โดยน้ำหนักของสารละลาย อัตราสวนโดยโมลของ Ni/(Mo+Ni) = 0.20 และเวลา 60 นาที

4.2 ผลของอุณหภูมิ

อุณหภูมิเป็นตัวแปรสำคัญที่ส่งผลต่อปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นในกระบวนการไฮโดรทรีตติง ได้แก่ ไฮโดรไดออกซิเจนชั้น ดีคาร์บอกซิเลชัน ดีคาร์บอนิลเลชัน ไอโซเมอไรเซชันและไฮโดรแครกกิง

การทดลองนี้เป็นการศึกษาผลของอุณหภูมิต่อไฮโดรไดออกซิเจนชั้นของกรดปาล์มติก ตอร้อยละการเปลี่ยนของกรดปาล์มติก ร้อยละการเลือกเกิดของผลิตภัณฑ์ และร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์ ที่อุณหภูมิ 300-360 องศาเซลเซียส ความดันไฮโดรเจนเริ่มต้น 30 บาร์ ความเข้มข้นสารตั้งต้นร้อยละ 1.5 โดยน้ำหนักของสารละลาย ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา NiMoS₂ ร้อยละ 0.375 โดยน้ำหนักของ

สารละลาย อัตราส่วนโดยโมลของ $Ni/(Mo+Ni) = 0.20$ และเวลา 60 นาที

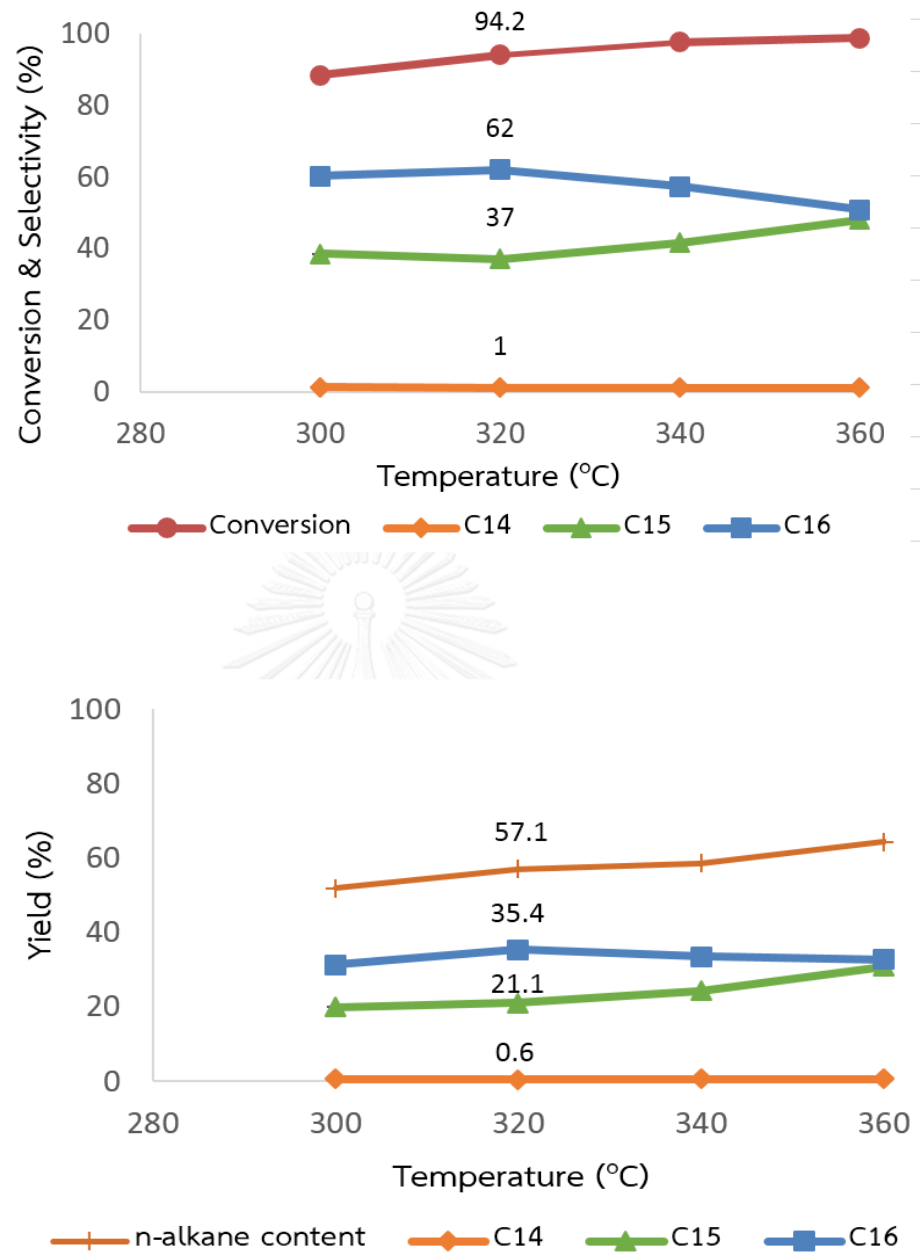
จากรูปที่ 4.3 ก) พบว่าร้อยละการเปลี่ยนของกรดปาล์มติกซึ่งแสดงถึงแอกทิวิตีของตัวเร่งปฏิกิริยามีแนวโน้มที่สูงขึ้น แสดงให้เห็นว่าสารตั้งต้นสามารถเปลี่ยนไปเป็นผลิตภัณฑ์ได้มากขึ้น เมื่อมีการเพิ่มอุณหภูมิจาก 300 ถึง 360 องศาเซลเซียส โดยจากรูปที่ 4.3 ข) พบว่าร้อยละการเลือกเกิดและร้อยละผลได้ C_{16} มีแนวโน้มสูงขึ้นและสูงสุดที่อุณหภูมิเท่ากับ 320 องศาเซลเซียส แสดงให้เห็นว่าตัวเร่งปฏิกิริยา $NiMoS_2$ เตรียมจากการสลายตัวด้วยความร้อนของ ATTM นั้นมีประสิทธิภาพดีในการทำไฮโดรดีออกซิจีเนชัน จากนั้นผลของอุณหภูมิจะส่งผลลดลงในช่วงอุณหภูมิสูงกว่า 320 องศาเซลเซียส ทำให้ร้อยละการเลือกเกิดและร้อยละผลได้ C_{16} มีแนวโน้มลดลง เนื่องจากการใช้อุณหภูมิที่สูงเกินไปส่งผลทำให้ไอโซเมอไรเซชัน และไฮโดรแครกกิงเกิดได้ดี [20] อีกทั้งเป็นการส่งเสริมให้ดีคาร์บอนิลเลชันและดีคาร์บอนิลเลชันเกิดได้ดีขึ้นด้วย [20] สังเกตจากร้อยละการเลือกเกิดและร้อยละผลได้ C_{15} แนวโน้มสูงขึ้น โดยอุณหภูมิที่เหมาะสมที่สุดในการทำปฏิกิริยา คือ 320 องศาเซลเซียส

จากการศึกษาผลของอุณหภูมิแสดงให้เห็นว่า ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นในกระบวนการไฮโดรทรีดิงของกรดปาล์มติก คือ ไฮโดรดีออกซิจีเนชันเป็นปฏิกิริยาหลัก ดีคาร์บอนิลเลชัน ดีคาร์บอนิลเลชัน ไอโซเมอไรเซชันและไฮโดรแครกกิงเป็นปฏิกิริยาข้างเคียง โดยพบว่าการเพิ่มอุณหภูมิจะส่งผลทำให้ปฏิกิริยาในกระบวนการไฮโดรทรีดิงสามารถเกิดได้ดีขึ้น

ตารางที่ 4.1 ผลของอุณหภูมิต่อไฮโดรดีออกซิจีเนชันของกรดปาล์มติก

Temperature (°C)	300	320	340	360
Conversion	88.4	94.2	97.7	98.9
Selectivity				
C ₁₄	1.2	1.0	1.1	1.0
C ₁₅	38.5	37	41.6	48.1
C ₁₆	61.6	62	57.3	50.9
Yield (wt%)	53.6	57.1	58.6	64.3
C ₁₄	0.6	0.6	0.6	0.7
C ₁₅	20	21.1	24.4	30.9
C ₁₆	33	35.4	33.6	32.7
C ₁₆ / C ₁₅	1.7	1.7	1.4	1.1

ภาวะการทดลอง: อุณหภูมิ 300-360 องศาเซลเซียส ความดันไฮโดรเจนเริ่มต้น 30 บาร์ ความเข้มข้นสารตั้งต้นร้อยละ 1.5 โดยน้ำหนักของสารละลาย (กรดปาล์มติกในนอร์มัลเดกเคน) ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา NiMoS₂ ร้อยละ 0.375 โดยน้ำหนักของสารละลาย อัตราสวณโดยโมลของ Ni/(Mo+Ni) = 0.2 และเวลา 60 นาที



รูปที่ 4.3 ผลของอุณหภูมิต่อ ก) ร้อยละการเปลี่ยนของกรดพาลมิติกและร้อยละการเลือกเกิดของผลิตภัณฑ์ ข) ร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์ **ภาวะการทดลอง:** อุณหภูมิ 300-360 องศาเซลเซียส ความดันไฮโดรเจนเริ่มต้น 30 บาร์ ความเข้มข้นสารตั้งต้นร้อยละ 1.5 โดยน้ำหนักของสารละลาย (กรดพาลมิติกในนอร์มัลเดกเคน) ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา NiMoS₂ ร้อยละ 0.375 โดยน้ำหนักของสารละลาย อัตราสวนโดยโมลของ Ni/(Mo+Ni) = 0.2 และเวลา 60 นาที

4.3 ผลของความดันไฮโดรเจน

ความดันไฮโดรเจนมีผลต่อการเกิดไฮโดรต็อกซิกิเนชันและความสามารถในการกำจัดออกซิเจน โดยการเพิ่มความดันไฮโดรเจนช่วยเพิ่มประสิทธิภาพในการกำจัดออกซิเจนออกจากกรดปาลมิติกได้ดียิ่งขึ้น แสดงดังตารางที่ 4.2 และรูปที่ 4.4

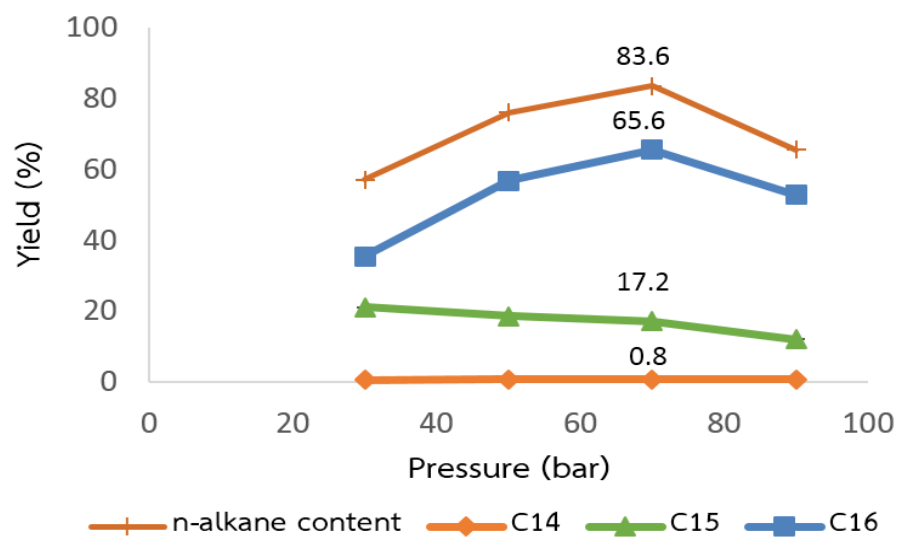
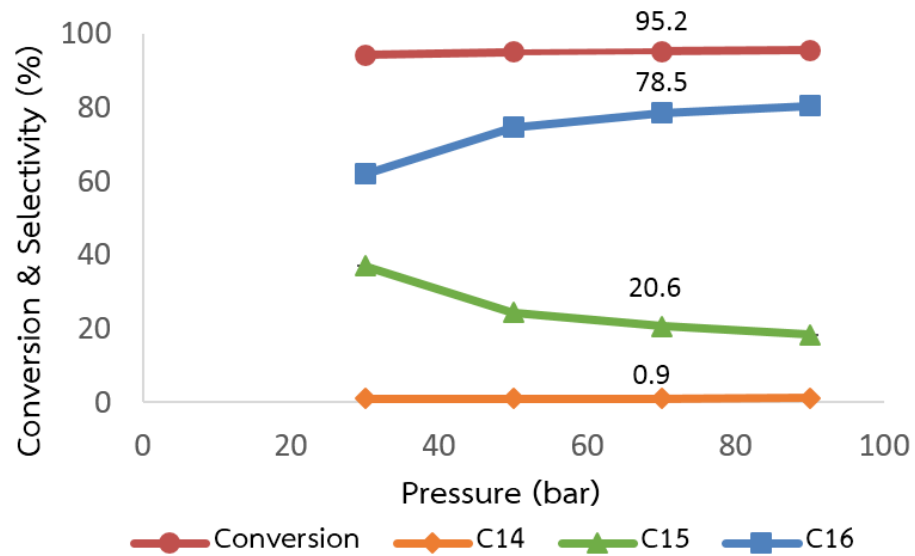
การทดลองนี้เป็นการศึกษาผลของความดันไฮโดรเจนต่อไฮโดรต็อกซิกิเนชันของกรดปาลมิติกต่อ รอยละการเปลี่ยนของกรดปาลมิติก รอยละการเลือกเกิดของผลิตภัณฑ์ และร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์ ที่อุณหภูมิ 320 องศาเซลเซียส ความดันไฮโดรเจนเริ่มต้น 30-90 บาร์ ความเข้มข้นสารตั้งต้นร้อยละ 1.5 โดยน้ำหนักของสารละลาย ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา NiMoS_2 ร้อยละ 0.375 โดยน้ำหนักของสารละลาย อัตราสวนโดยโมลของ $\text{Ni}/(\text{Mo}+\text{Ni}) = 0.20$ และเวลา 60 นาที

จากรูปที่ 4.3 ก) พบว่าร้อยละการเปลี่ยนของกรดปาลมิติกมีการเปลี่ยนแปลงเล็กน้อย เมื่อมีการเพิ่มความดัน จากรูปที่ 4.4 ข) ผลของความดันจะส่งผลอย่างชัดเจนในช่วงความดันไฮโดรเจนตั้งแต่ 30 ถึง 50 บาร์ เนื่องจากในช่วงความดันนี้ปฏิกิริยาการกำจัดออกซิเจนออกจากกรดปาลมิติกเกิดได้ดี การเพิ่มความดันส่งผลให้ปริมาณรวมสารประกอบแอลเคน ร้อยละการเลือกเกิดและร้อยละผลได้ C_{16} มีแนวโน้มสูงขึ้น และสูงสุดที่ความดันไฮโดรเจนเท่ากับ 70 บาร์ ส่งผลให้เกิดการกำจัดออกซิเจนออกจากกรดปาลมิติกในเส้นทางของไฮโดรต็อกซิกิเนชันสูงขึ้น เนื่องจากการเพิ่มค่าการละลายของแก๊สไฮโดรเจนและเพิ่มความเข้มข้นของแก๊สไฮโดรเจนในการเข้าทำปฏิกิริยา แต่การใช้ความดันไฮโดรเจนที่มากเกินไปหรือมากกว่า 70 บาร์ พบว่าร้อยละการเลือกเกิดและร้อยละผลได้ C_{16} มีแนวโน้มลดลง เนื่องจากการใช้ความดันไฮโดรเจนที่มากเกินไปทำให้ไฮโดรแครกกิงเกิดได้ดีขึ้น เพราะปฏิกิริยาดังกล่าวเป็นปฏิกิริยาที่ต้องการแก๊สไฮโดรเจนที่มากพอเพื่อใช้ในการสลายพันธะระหว่างคาร์บอน (จากสมการที่ 2.8) ในทางกลับกันที่ความดันต่ำมีผลต่อร้อยละการเลือกเกิดและร้อยละผลได้ C_{15} ทำให้มีแนวโน้มที่สูงขึ้นอย่างเห็นได้ชัด เนื่องจากปฏิกิริยาไฮโดรต็อกซิกิเนชันนั้นต้องการจำนวนโมลแก๊สไฮโดรเจนในการเข้าทำปฏิกิริยามากกว่าปฏิกิริยาดีคาร์บอกซิเลชันและปฏิกิริยาดีคาร์บอนิลเลชัน ส่งผลให้เมื่อลดความดันแก๊สไฮโดรเจน จะเกิดผ่านปฏิกิริยาดีคาร์บอกซิเลชันและปฏิกิริยาดีคาร์บอนิลเลชันสูงขึ้น [25]

ตารางที่ 4.2 ผลของความดันไฮโดรเจนที่มีต่อไฮโดรไดออกซิเจนชั้นของกรดปาล์มติก

Pressure (bar)	30	50	70	90
Conversion	94.2	95.1	95.2	95.4
Selectivity				
C ₁₄	1	0.9	0.9	1.2
C ₁₅	37	24.4	20.6	18.4
C ₁₆	62	74.7	78.5	80.5
Yield (wt%)	57.1	76	83.6	65.7
C ₁₄	0.6	0.7	0.8	0.8
C ₁₅	21.1	18.6	17.2	12.1
C ₁₆	35.4	56.7	65.6	52.8
C ₁₆ / C ₁₅	1.7	3.1	3.8	4.4

ภาวะการทดลอง: อุณหภูมิ 320 องศาเซลเซียส ความดันไฮโดรเจนเริ่มต้น 30-90 บาร์ ความเข้มข้นสารตั้งต้นร้อยละ 1.5 โดยน้ำหนักของสารละลาย (กรดปาล์มติกในนอร์มัลเดกเคน) ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา NiMoS₂ ร้อยละ 0.375 โดยน้ำหนักของสารละลายอัตราส่วนโดยโมลของ Ni/(Mo+Ni) = 0.2 และเวลา 60 นาที



รูปที่ 4.4 ผลของความดันไฮโดรเจนต่อ ก) ร้อยละการเปลี่ยนของกรดพาลมิติกและร้อยละการเลือกเกิดของผลิตภัณฑ์ ข) ร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์ **ภาวะการทดลอง:** อุณหภูมิ 320 องศาเซลเซียส ความดันไฮโดรเจนเริ่มต้น 30-90 บาร์ ความเข้มข้นสารตั้งต้นร้อยละ 1.5 โดยน้ำหนักของสารละลาย (กรดพาลมิติกในนอร์มัลเตกเคน) ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา NiMoS_2 ร้อยละ 0.375 โดยน้ำหนักของสารละลายอัตราส่วนโดยโมลของ $\text{Ni}/(\text{Mo}+\text{Ni}) = 0.2$ และเวลา 60 นาที

4.4 ผลของความเข้มข้นสารตั้งต้น

ความเข้มข้นสารตั้งต้นเป็นอีกตัวแปรที่มีผลต่อการเกิดไฮโดรดีออกซิจีเนชันและร้อยละการเปลี่ยนของกรดปาล์มติก ร้อยละการเลือกเกิดของผลิตภัณฑ์ และร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์ แสดงดังตารางที่ 4.3 และรูปที่ 4.5

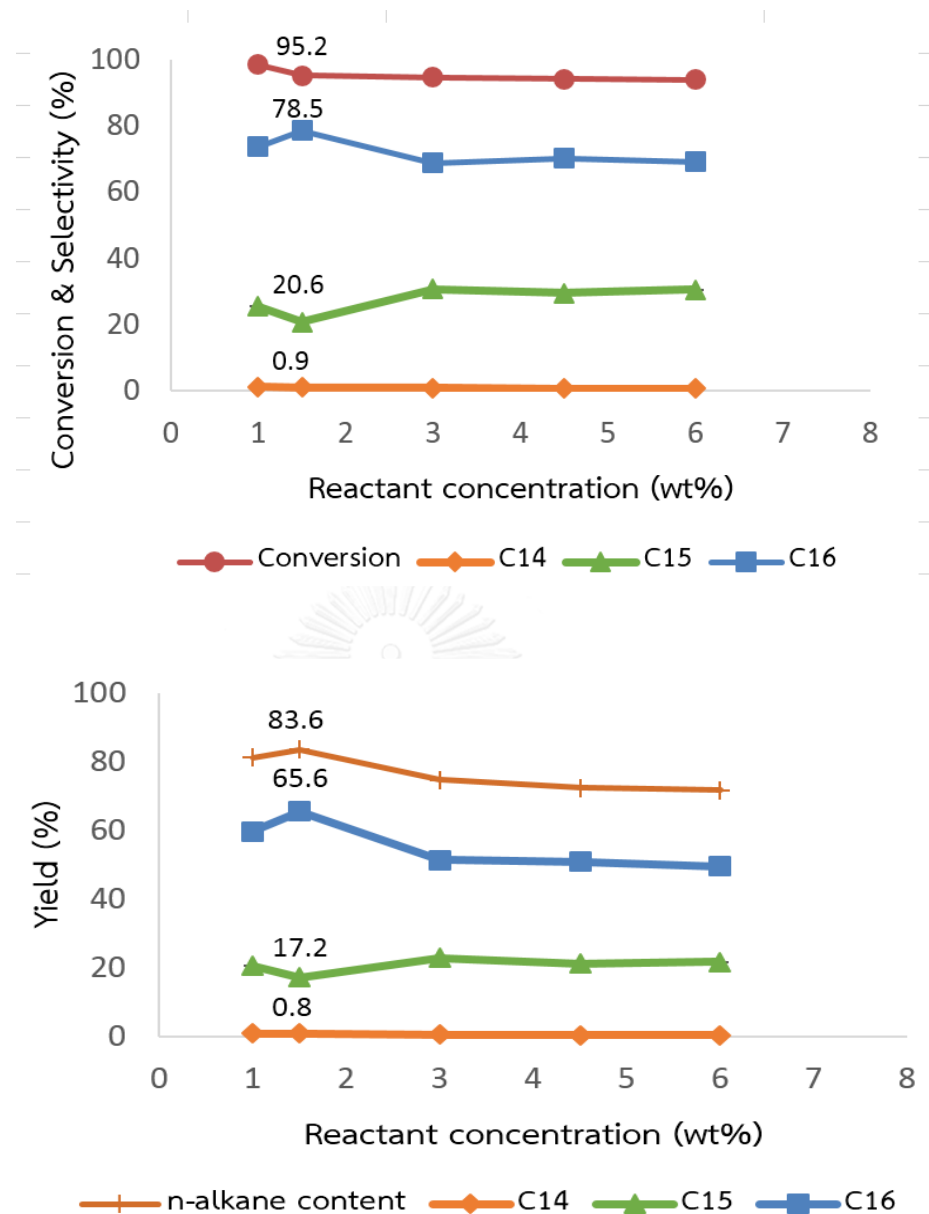
การทดลองนี้เป็นการศึกษาผลของความเข้มข้นสารตั้งต้นต่อไฮโดรดีออกซิจีเนชันของกรดปาล์มติกต่อ ร้อยละการเปลี่ยนของกรดปาล์มติก ร้อยละการเลือกเกิดของผลิตภัณฑ์ และร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์ ที่อุณหภูมิ 320 องศาเซลเซียส ความดันไฮโดรเจนเริ่มต้น 70 บาร์ ความเข้มข้นสารตั้งต้นร้อยละ 1-6 โดยน้ำหนักของสารละลาย ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา NiMoS₂ ร้อยละ 0.375 โดยน้ำหนักของสารละลาย อัตราสวนโดยโมลของ Ni/(Mo+Ni) = 0.20 และเวลา 60 นาที

จากรูปที่ 4.5 ก) และ ข) พบว่าร้อยละการเปลี่ยนของกรดปาล์มติกมีแนวโน้มที่ลดลง เมื่อมีการเพิ่มความเข้มข้นของสารตั้งต้น ผลความเข้มข้นของสารตั้งต้นจะส่งผลอย่างชัดเจนในช่วงความเข้มข้น 1 ถึง 1.5 โดยน้ำหนักของสารละลาย สังเกตได้จากร้อยละการเลือกเกิดและร้อยละผลได้ C₁₆ มีแนวโน้มที่สูงขึ้น โดยร้อยละการเลือกเกิด (ร้อยละ 83.6) และร้อยละผลได้ (ร้อยละ 65.6) C₁₆ สูงสุดที่ความเข้มข้นสารตั้งต้นเท่ากับ 1.5 โดยน้ำหนักของสารละลาย เนื่องจากการใช้ความเข้มข้นสารตั้งต้นที่เหมาะสมจะช่วยส่งเสริมการกำจัดออกซิเจนออกจากกรดปาล์มติกในเส้นทางไฮโดรดีออกซิจีเนชันได้ดีขึ้น [23] แต่เมื่อเพิ่มความเข้มข้นของสารตั้งต้นมากกว่า 1.5 โดยน้ำหนักของสารละลาย ทำให้ร้อยละการเลือกเกิดและร้อยละผลได้ C₁₆ มีแนวโน้มลดลงอย่างชัดเจน เนื่องจากการใช้ความเข้มข้นของสารตั้งต้นที่มากเกินไปเปรียบเสมือนเป็นการลดปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยา ทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาไม่มีประสิทธิภาพเพียงพอในการเร่งปฏิกิริยาทำให้อัตราการเกิดไฮโดรดีออกซิจีเนชันเกิดได้น้อยลง

ตารางที่ 4.3 ผลของความเข้มข้นสารตั้งต้นที่มีต่อไฮโดรดีออกซิจีเนชันของกรดปาล์มติก

Conc. of reactant (wt%)	1	1.5	3	4.5	6
Catalyst/Reactant	0.4	0.3	0.1	0.1	0.1
Conversion	98.4	95.2	94.7	94.1	94
Selectivity					
C ₁₄	1.1	0.9	0.7	0.5	0.5
C ₁₅	25.3	20.6	30.6	29.3	30.4
C ₁₆	73.6	78.5	68.7	70.2	69.1
Yield (wt%)	81.2	83.6	74.8	72.4	71.7
C ₁₄	0.9	0.8	0.5	0.4	0.4
C ₁₅	20.5	17.2	22.9	21.2	21.8
C ₁₆	59.8	65.6	51.4	50.8	49.5
C ₁₆ / C ₁₅	2.9	3.8	2.2	2.4	2.3

ภาวะการทดลอง: อุณหภูมิ 320 องศาเซลเซียส ความดันไฮโดรเจนเริ่มต้น 70 บาร์ ความเข้มข้นสารตั้งต้นร้อยละ 1-6 โดยน้ำหนักของสารละลาย (กรดปาล์มติกในนอร์มัลเดกเคน) ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา NiMoS₂ ร้อยละ 0.375 โดยน้ำหนักของสารละลาย อัตราสวนโดยโมลของ Ni/(Mo+Ni) = 0.2 และเวลา 60 นาที



รูปที่ 4.5 ผลของความเข้มข้นสารตั้งต้นต่อ ก) ร้อยละการเปลี่ยนของกรดปาล์มติกและร้อยละการเลือกเกิดของผลิตภัณฑ์ ข) ร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์ **ภาวะการทดลอง:** อุณหภูมิ 320 องศาเซลเซียส ความดันไฮโดรเจนเริ่มต้น 70 บาร์ ความเข้มข้นสารตั้งต้นร้อยละ 1-6 โดยน้ำหนักของสารละลาย (กรดปาล์มติกในนอร์มัลเดกเคน) ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา NiMoS₂ ร้อยละ 0.375 โดยน้ำหนักของสารละลายอัตราสวนโดยโมลของ Ni/(Mo+Ni) = 0.2 และเวลา 60 นาที

4.5 ผลของเวลา

เวลาในการทำปฏิกิริยาเป็นอีกตัวแปรที่ส่งผลต่อร้อยละการเปลี่ยนของกรดปาล์มติก ร้อยละการเลือกเกิดของผลิตภัณฑ์ และร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์ แสดงดังตารางที่ 4.3 และรูปที่ 4.6

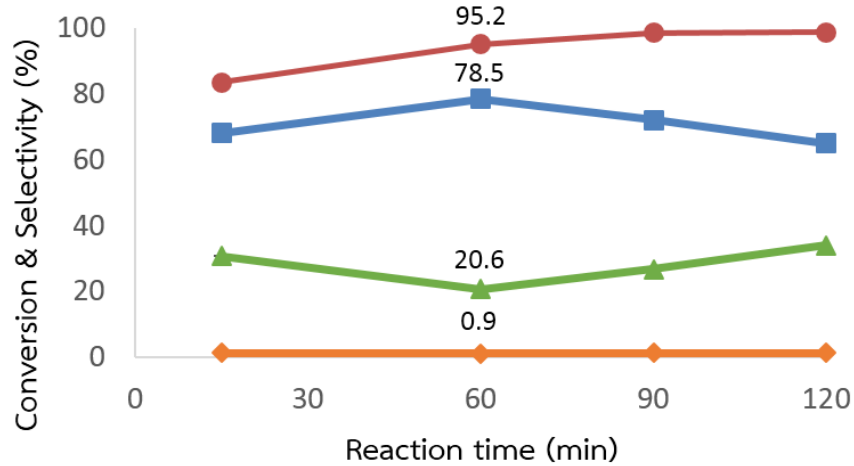
การทดลองนี้เป็นการศึกษาผลเวลาต่อไฮโดรตีดออกซิเจนชั้นของกรดปาล์มติกต่อ ร้อยละการเปลี่ยนของกรดปาล์มติก ร้อยละการเลือกเกิดของผลิตภัณฑ์ และร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์ ที่อุณหภูมิ 320 องศาเซลเซียส ความดันไฮโดรเจนเริ่มต้น 70 บาร์ ความเข้มข้นสารตั้งต้นร้อยละ 1.5 โดยน้ำหนักของสารละลาย ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา NiMoS₂ ร้อยละ 0.375 โดยน้ำหนักของสารละลาย อัตราสวนโดยโมลของ Ni/(Mo+Ni) = 0.20 และเวลา 15-120 นาที

จากรูปที่ 4.6 ก และ 4.6 ข) ค่าร้อยละการเปลี่ยนของกรดปาล์มติกมีค่าประมาณร้อยละ 83.4 ซึ่งค่อนข้างสูง เมื่อมีการใช้เวลาเพียง 15 นาที แสดงให้เห็นว่าตัวเร่งปฏิกิริยา NiMoS₂ ที่เตรียมจากการสลายตัวด้วยความร้อนของ ATTM นั้นมีประสิทธิภาพดีในการทำไฮโดรตีดออกซิเจนชั้นของกรดปาล์มติก นอกจากนี้เมื่อเพิ่มเวลาในการทำปฏิกิริยาร้อยละการเปลี่ยนของกรดปาล์มติกมีแนวโน้มที่สูงขึ้นจนกระทั่งที่เวลา 120 นาที ร้อยละการเปลี่ยนของกรดปาล์มติกมีค่าสูงสุดที่ร้อยละ 98.8 แสดงให้เห็นว่าเวลาในช่วงแรกนั้นตัวเร่งปฏิกิริยามีอัตราเร็วปฏิกิริยาสูง หลังจากนั้นปฏิกิริยาไฮโดรตีดออกซิเจนชั้นเริ่มเข้าสู่ภาวะสมดุล โดยเวลาที่เหมาะสมที่สุดในการทำไฮโดรตีดออกซิเจนชั้นของกรดปาล์มติก คือ 60 นาที เนื่องจากให้ร้อยละการเลือกเกิดและร้อยละผลได้ C₁₆ สูงที่สุด แต่การใช้เวลาในการทำปฏิกิริยาที่มากเกินไปนั้นส่งผลทำให้เกิดไฮโดรแครกกิง โดยสังเกตได้ชัดเจนจากร้อยละการเลือกเกิดและร้อยละผลได้ C₁₆ ที่มีแนวโน้มลดลงที่เวลาตั้งแต่ 60 นาทีเป็นต้นไป โดยเวลาที่เหมาะสมที่สุดในการทำปฏิกิริยา คือ 60 นาที

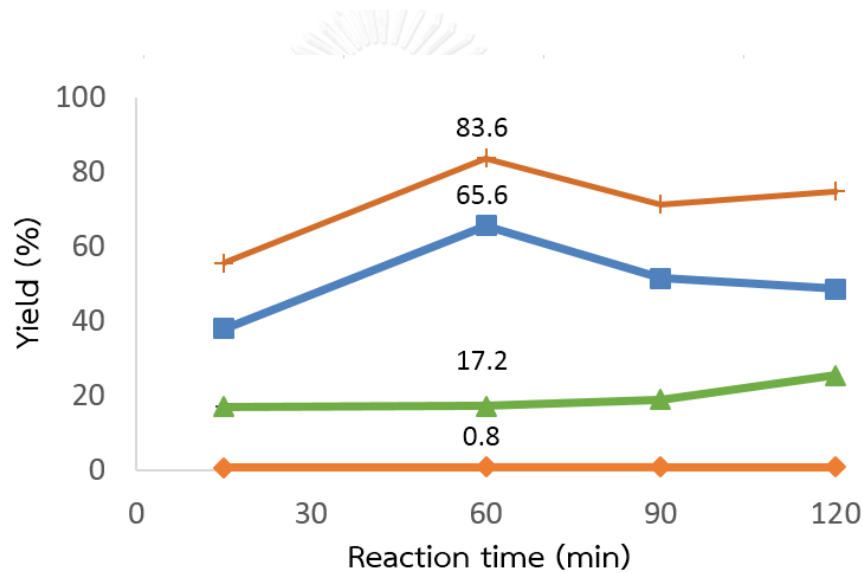
ตารางที่ 4.4 ผลของเวลาที่มีต่อไฮโดรไดออกซิเจนชั้นของกรดปาล์มติก

Reaction time	15	60	90	120
Conversion	83.4	95.2	98.6	98.8
Selectivity				
C ₁₄	1.2	0.9	1.2	1.2
C ₁₅	30.7	20.6	26.7	33.9
C ₁₆	68.1	78.5	72.1	64.9
Yield (wt%)	55.7	83.6	71.2	74.9
C ₁₄	0.7	0.8	0.8	0.9
C ₁₅	17.1	17.2	19	25.4
C ₁₆	37.9	65.6	51.4	48.6
C ₁₆ / C ₁₅	2.2	3.8	2.7	1.9

ภาวะการทดลอง: อุณหภูมิ 320 องศาเซลเซียส ความดันไฮโดรเจนเริ่มต้น 70 บาร์ ความเข้มข้นสารตั้งต้นร้อยละ 1.5 โดยน้ำหนักของสารละลาย (กรดปาล์มติกในนอร์มัลเดกเคน) ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา NiMoS₂ ร้อยละ 0.375 โดยน้ำหนักของสารละลาย อัตราส่วนโดยโมลของ Ni/(Mo+Ni) = 0.2 และเวลา 15-120 นาที



● Conversion ◆ C14 ▲ C15 ■ C16



+ n-alkane content ◆ C14 ▲ C15 ■ C16

รูปที่ 4.6 ผลของเวลาต่อ ก) ร้อยละการเปลี่ยนของกรดพาลมิติคและร้อยละการเลือกเกิดของผลิตภัณฑ์ ข) ร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์ **ภาวะการทดลอง:** อุณหภูมิ 320 องศาเซลเซียส ความดันไฮโดรเจนเริ่มต้น 70 บาร์ ความเข้มข้นสารตั้งต้นร้อยละ 1.5 โดยน้ำหนักของสารละลาย (กรดพาลมิติคในนอร์มัลเตกเคน) ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา NiMoS₂ ร้อยละ 0.375 โดยน้ำหนักของสารละลาย อัตราสวนโดยโมลของ Ni/(Mo+Ni) = 0.2 และเวลา 15-120 นาที

4.6 ผลของอัตราส่วนโดยโมลของนิกเกิลต่อโมลิบดีนัมในตัวเร่งปฏิกิริยา

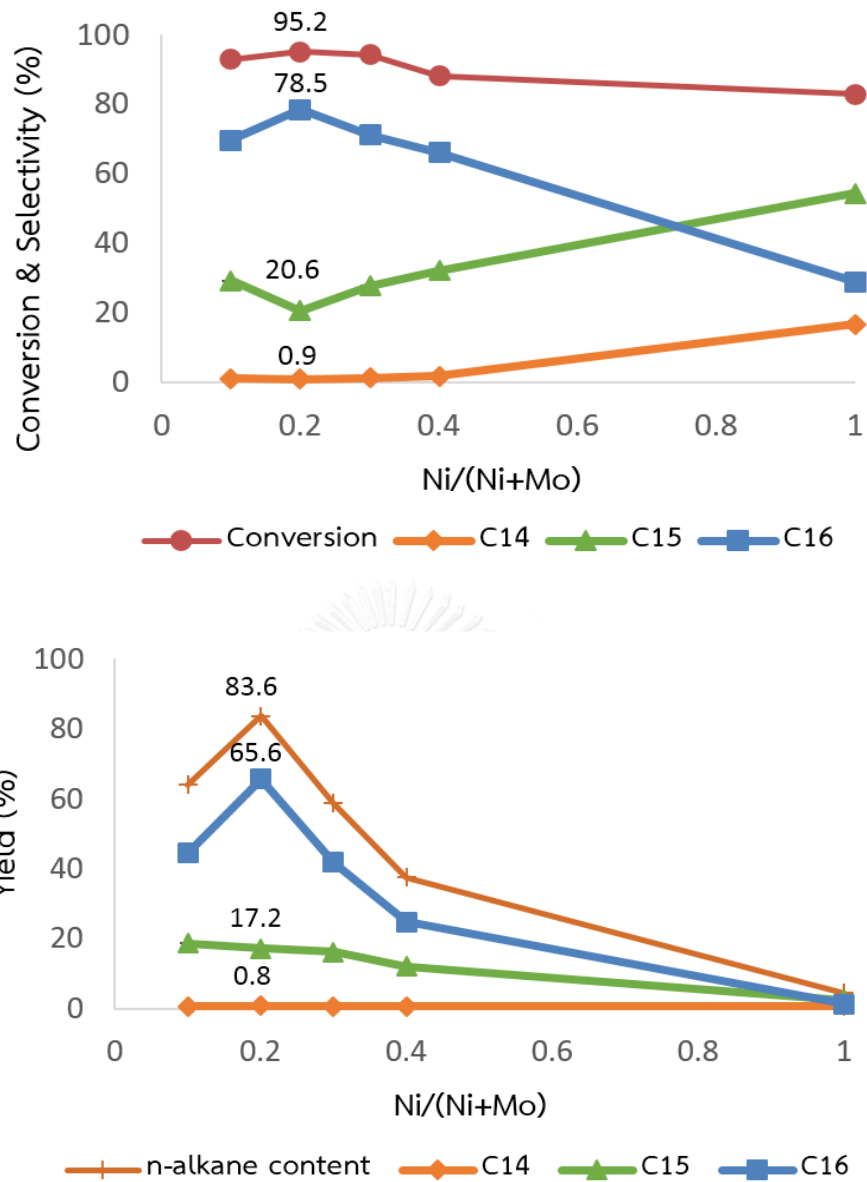
การทดลองนี้เป็นการศึกษาผลของอัตราส่วนโดยโมลของ Ni/(Mo+Ni) ในตัวเร่งปฏิกิริยา NiMoS₂ ดังนี้ 0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4 และ 1 ต่อไฮโดรดีออกซิเจนชั้นของกรดปาลมิติก ที่อุณหภูมิ 320 องศาเซลเซียส ความดันไฮโดรเจนเริ่มต้น 70 บาร์ ความเข้มข้นสารตั้งต้นร้อยละ 1.5 โดยน้ำหนักของสารละลาย ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา NiMoS₂ ร้อยละ 0.375 โดยน้ำหนักของสารละลาย อัตราส่วนโดยโมลของ Ni/(Mo+Ni) = 0-1 และเวลา 60 นาที

ผลของอัตราส่วนโดยโมลของ Ni/(Mo+Ni) ในตัวเร่งปฏิกิริยา NiMoS₂ ต่อไฮโดรดีออกซิเจนชั้นของกรดปาลมิติกต่อ ร้อยละการเปลี่ยนของกรดปาลมิติก ร้อยละการเลือกเกิดและร้อยละผลได้ C₁₆ แสดงดังตารางที่ 4.5 และรูปที่ 4.7 ก) พบว่าการเติมนิกเกิลซึ่งเป็นตัวส่งเสริมในตัวเร่งปฏิกิริยา NiMoS₂ ช่วยเพิ่มร้อยละการเปลี่ยนของกรดปาลมิติก (ร้อยละ 95.2) ร้อยละการเลือกเกิด (78.5) และร้อยละผลได้ C₁₆ (65.6) สูงที่สุด ที่อัตราส่วนโดยโมลของ Ni/(Mo+Ni) = 0.2 อธิบายได้ว่าการเติมนิกเกิลในปริมาณที่เหมาะสมช่วยเพิ่มอัตราเร็วไฮโดรดีออกซิเจนชั้นของกรดปาลมิติก แต่เมื่อเติมตัวส่งเสริมที่สูงขึ้นในช่วง 0.3-1 ร้อยละการเปลี่ยนของกรดปาลมิติก (ร้อยละ 94.2-82.8) ร้อยละการเลือกเกิด (71.1-28.9) และร้อยละผลได้ C₁₆ (41.8-1.3) มีแนวโน้มลดลงอย่างชัดเจน เนื่องจากการเติมนิกเกิลในปริมาณที่มากเกินไปนิกเกิลนั้นมีโอกาสไปอุดรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยาหรือไปขัดขวางการเกิดไฮโดรดีออกซิเจนชั้น สำหรับ MoS₂ (Ni=0) ร้อยละการเปลี่ยนของกรดปาลมิติก (ร้อยละ 82.8) ต่ำกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา NiMoS₂ ในช่วง Ni/(Mo+Ni) = 0.10-0.40 แสดงว่าการเติมนิกเกิลบนตัวเร่งปฏิกิริยา MoS₂ ช่วยเพิ่มอัตราเร็วปฏิกิริยาไฮโดรดีออกซิเจนชั้นของกรดปาลมิติก นอกจากนี้เมื่อพิจารณา NiS (Mo=0) มีร้อยละการเปลี่ยนของกรดปาลมิติก (ร้อยละ 82.8) ต่ำกว่า MoS₂ และ NiMoS₂ อย่างชัดเจน แสดงว่าตัวเร่งปฏิกิริยาในรูปแบบไฟต์ของโมลิบดีนัมนั้น Active กว่าในรูปแบบไฟต์ของนิกเกิล สอดคล้องกับงานวิจัยของ Yoosuk และคณะ [27] ศึกษาตัวเร่งปฏิกิริยา NiMoS₂ ในไฮโดรดีซัลเฟอไรเซชัน เมื่อพิจารณาร้อยละการเลือกเกิดและร้อยละผลได้ C₁₆ ของตัวเร่งปฏิกิริยา NiMoS₂ ที่อัตราส่วนโดยโมลของ Ni/(Mo+Ni) ที่ค่าต่างๆ แสดงดังตารางที่ 4.5 และรูปที่ 4.7 ก และ ข) พบว่าอัตราส่วนโดยโมลของ Ni/(Mo+Ni) ที่เหมาะสมที่สุดในการทำปฏิกิริยา คือ 0.2 NiMoS₂

ตารางที่ 4.5 ผลของอัตราส่วนโดยโมลของ Ni/(Mo+Ni) ในตัวเร่งปฏิกิริยา NiMoS₂ ต่อไฮโดรดีออกซิเจนชั้นของกรดปาล์มติก

Catalysts	MoS ₂	NiMoS ₂				NiS
		0.1	0.2	0.3	0.4	
Ni/(Mo+Ni)	0	0.1	0.2	0.3	0.4	1
Conversion	82.8	93	95.2	94.2	88.2	82.8
Selectivity						
C ₁₄	2.3	1.1	0.9	1.2	1.7	16.7
C ₁₅	28.6	29.2	20.6	27.7	32.2	54.4
C ₁₆	69.1	69.7	78.5	71.1	66.1	28.9
Yield (wt%)						
C ₁₄	0.7	0.7	0.8	0.7	0.7	0.7
C ₁₅	8.7	18.7	17.2	16.3	12.1	2.4
C ₁₆	21	44.6	65.6	41.8	24.8	1.3
C ₁₆ / C ₁₅	2.4	2.4	3.8	2.6	2.1	0.5

ภาวะการทดลอง: อุณหภูมิ 320 องศาเซลเซียส ความดันไฮโดรเจนเริ่มต้น 70 บาร์ ความเข้มข้นสารตั้งต้นร้อยละ 1.5 โดยน้ำหนักของสารละลาย (กรดปาล์มติกในนอร์มัลเตกเคน) ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา NiMoS₂ ร้อยละ 0.375 โดยน้ำหนักของสารละลาย อัตราส่วนโดยโมลของ Ni/(Mo+Ni) = 0-1 และเวลา 60 นาที



รูปที่ 4.7 ผลของอัตราส่วนโดยโมลของ Ni/(Mo+Ni) ในตัวเร่งปฏิกิริยา NiMoS₂ ก) ร้อยละการเปลี่ยนแปลงของกรดพาลมิติกและร้อยละการเลือกเกิดของผลิตภัณฑ์ ข) ร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์

ภาวะการทดลอง: อุณหภูมิ 320 องศาเซลเซียส ความดันไฮโดรเจนเริ่มต้น 70 บาร์ ความเข้มข้นสารตั้งต้นร้อยละ 1.5 โดยน้ำหนักของสารละลาย (กรดพาลมิติกในนอร์มัลเดกเคน) ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา NiMoS₂ ร้อยละ 0.375 โดยน้ำหนักของสารละลาย อัตราส่วนโดยโมลของ Ni/(Mo+Ni) = 0-1 และเวลา 60 นาที

4.7 ผลของอัตราส่วนโดยโมลของโคบอลตต่อโมลิบดีนัมในตัวเร่งปฏิกิริยา

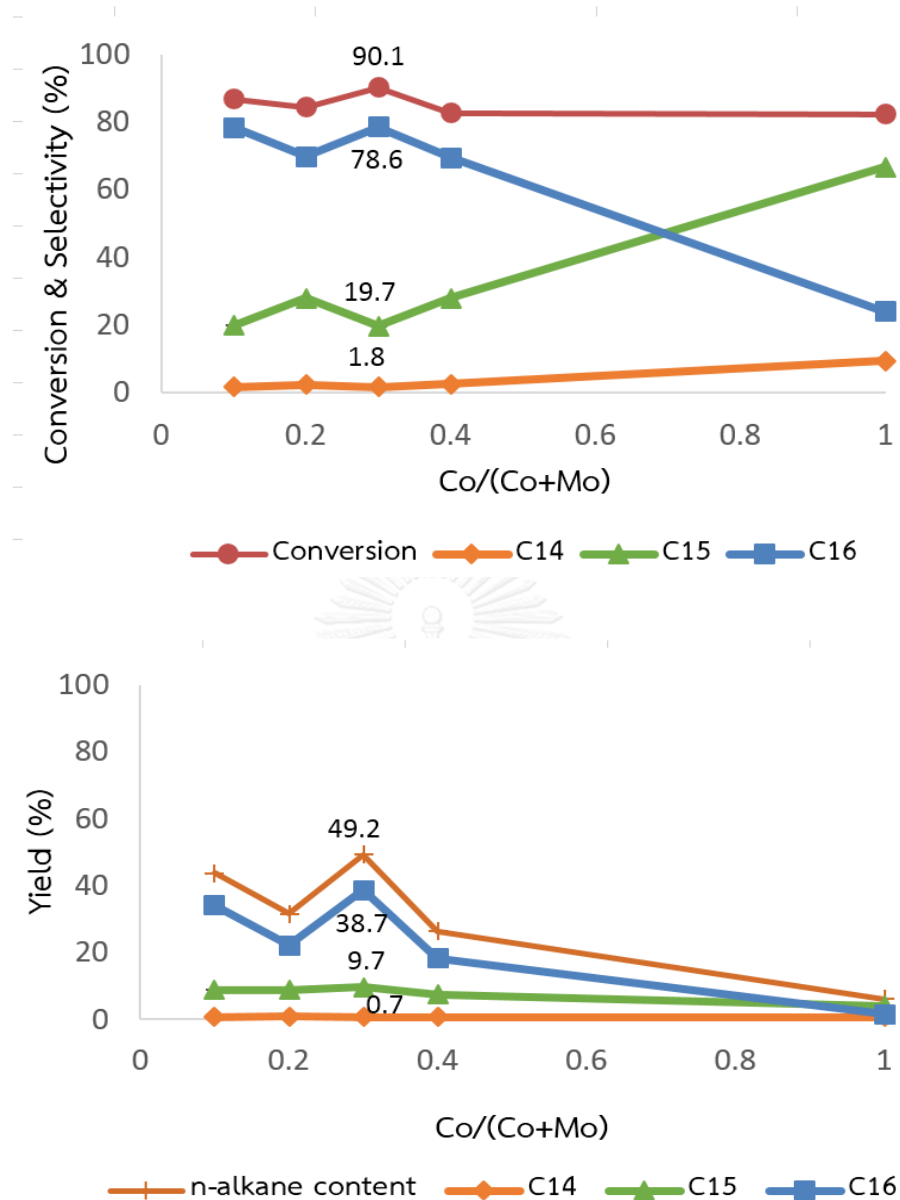
การทดลองนี้เป็นการศึกษาผลของอัตราส่วนโดยโมลของ Co/(Mo+Co) ในตัวเร่งปฏิกิริยา CoMoS₂ ดังนี้ 0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4 และ 1 ต่อไฮโดรดีออกซิจีเนชันของกรดปาลมิติก ที่อุณหภูมิ 320 องศาเซลเซียส ความดันไฮโดรเจนเริ่มต้น 70 บาร์ ความเข้มข้นสารตั้งต้นร้อยละ 1.5 โดยน้ำหนักของสารละลาย ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา CoMoS₂ ร้อยละ 0.375 โดยน้ำหนักของสารละลาย อัตราส่วนโดยโมลของ Co/(Mo+Co) = 0-1 และเวลา 60 นาที

ผลของอัตราส่วนโดยโมลของ Co/(Mo+Co) ในตัวเร่งปฏิกิริยา CoMoS₂ ต่อไฮโดรดีออกซิจีเนชันของกรดปาลมิติกต่อ ร้อยละการเปลี่ยนของกรดปาลมิติก ร้อยละการเลือกเกิดและร้อยละผลได้ C₁₆ แสดงดังตารางที่ 4.6 และรูปที่ 4.8 พบว่าการเติมโคบอลตซึ่งเป็นตัวส่งเสริมในตัวเร่งปฏิกิริยา CoMoS₂ ช่วยเพิ่มร้อยละการเปลี่ยนของกรดปาลมิติกให้สูงขึ้น และให้คาร์ร้อยละการเปลี่ยนของกรดปาลมิติกค่อนข้างสูงในช่วงร้อยละ 83-90.1 ที่อัตราส่วนโดยโมลของ Co/(Mo+Co) = 0.10-0.40 สำหรับ MoS₂ (Co=0) ร้อยละการเปลี่ยนของกรดปาลมิติก (ร้อยละ 82.8) ต่ำกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา CoMoS₂ แสดงว่าการเติมโคบอลตในตัวเร่งปฏิกิริยา MoS₂ ช่วยเพิ่มอัตราเร็วปฏิกิริยาไฮโดรดีออกซิจีเนชันของกรดปาลมิติก ซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัยของ Yoosuk และคณะ [28] ศึกษาตัวเร่งปฏิกิริยา CoMoS₂ ในไฮโดรดีซัลเฟอไรเซชัน และอัตราส่วนโดยโมล Co/(Mo+Co) ที่เหมาะสมที่สุดในการทำปฏิกิริยา คือ 0.3 CoMoS₂ โดยพิจารณาจากร้อยละการเปลี่ยนของกรดปาลมิติก (ร้อยละ 90.1) ร้อยละการเลือกเกิด (ร้อยละ 78.6) และร้อยละผลได้ (ร้อยละ 38.7) C₁₆ สูงที่สุด แต่เมื่อมีการเพิ่มของอัตราส่วนโดยโมลของ Co/(Mo+Co) = 0.40-1 ร้อยละการเปลี่ยนของกรดปาลมิติก (ร้อยละ 83-82.4) ร้อยละการเลือกเกิด (ร้อยละ 69.5-23.9) และร้อยละผลได้ (ร้อยละ 18.3-1.5) C₁₆ มีแนวโน้มลดลง เนื่องจากการเติมโคบอลตในปริมาณที่มากเกินไปโคบอลตนั้นมีโอกาสไปอุดรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยาหรือไปขัดขวางการเกิดไฮโดรดีออกซิจีเนชัน

ตารางที่ 4.6 ผลของอัตราส่วนโดยโมลของ Co/(Mo+Co) ในตัวเร่งปฏิกิริยา CoMoS₂ ที่มีต่อไฮโดรดีออกซิเจเนชันของกรดปาล์มติก

Catalysts	MoS ₂	CoMoS ₂				CoS
		0.1	0.2	0.3	0.4	
Co/(Mo+Co)	0	0.1	0.2	0.3	0.4	1
Conversion	82.8	86.8	84.4	90.1	83	82.4
Selectivity						
C ₁₄	2.3	1.8	2.3	1.8	2.5	9.4
C ₁₅	28.6	20	27.9	19.7	28	66.6
C ₁₆	69.1	78.3	69.7	78.6	69.5	23.9
Yield (wt%)						
C ₁₄	0.7	0.8	0.7	0.9	0.7	0.6
C ₁₅	8.7	8.7	8.8	9.7	7.4	4.1
C ₁₆	21	34.2	22.1	38.7	18.3	1.5
C ₁₆ / C ₁₅	2.4	3.9	2.5	4	2.5	0.4

ภาวะการทดลอง: อุณหภูมิ 320 องศาเซลเซียส ความดันไฮโดรเจนเริ่มต้น 70 บาร์ ความเข้มข้นสารตั้งต้นร้อยละ 1.5 โดยน้ำหนักของสารละลาย (กรดปาล์มติกในนอร์มัลเดกเคน) ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา CoMoS₂ ร้อยละ 0.375 โดยน้ำหนักของสารละลาย อัตราส่วนโดยโมลของ Co/(Mo+Co) = 0-1 และเวลา 60 นาที



รูปที่ 4.8 ผลของอัตราส่วนโดยโมลของ Co/(Mo+Co) ในตัวเร่งปฏิกิริยา CoMoS₂ ก) ร้อยละการเปลี่ยนของกรดปาล์มติกและร้อยละการเลือกเกิดของผลิตภัณฑ์ ข) ร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์

ภาวะการทดลอง: อุณหภูมิ 320 องศาเซลเซียส ความดันไฮโดรเจนเริ่มต้น 70 บาร์ ความเข้มข้นสารตั้งต้นร้อยละ 1.5 โดยน้ำหนักของสารละลาย (กรดปาล์มติกในนอร์มัลเดกเคน) ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา CoMoS₂ ร้อยละ 0.375 โดยน้ำหนักของสารละลาย อัตราส่วนโดยโมลของ Co/(Mo+Co) = 0-1 และเวลา 60 นาที

4.8 การเปรียบเทียบตัวเร่งปฏิกิริยา MoS_2 เชิงการค้าและ MoS_2 ที่เตรียมได้จากการสลายตัวทางความร้อนของ ATTM

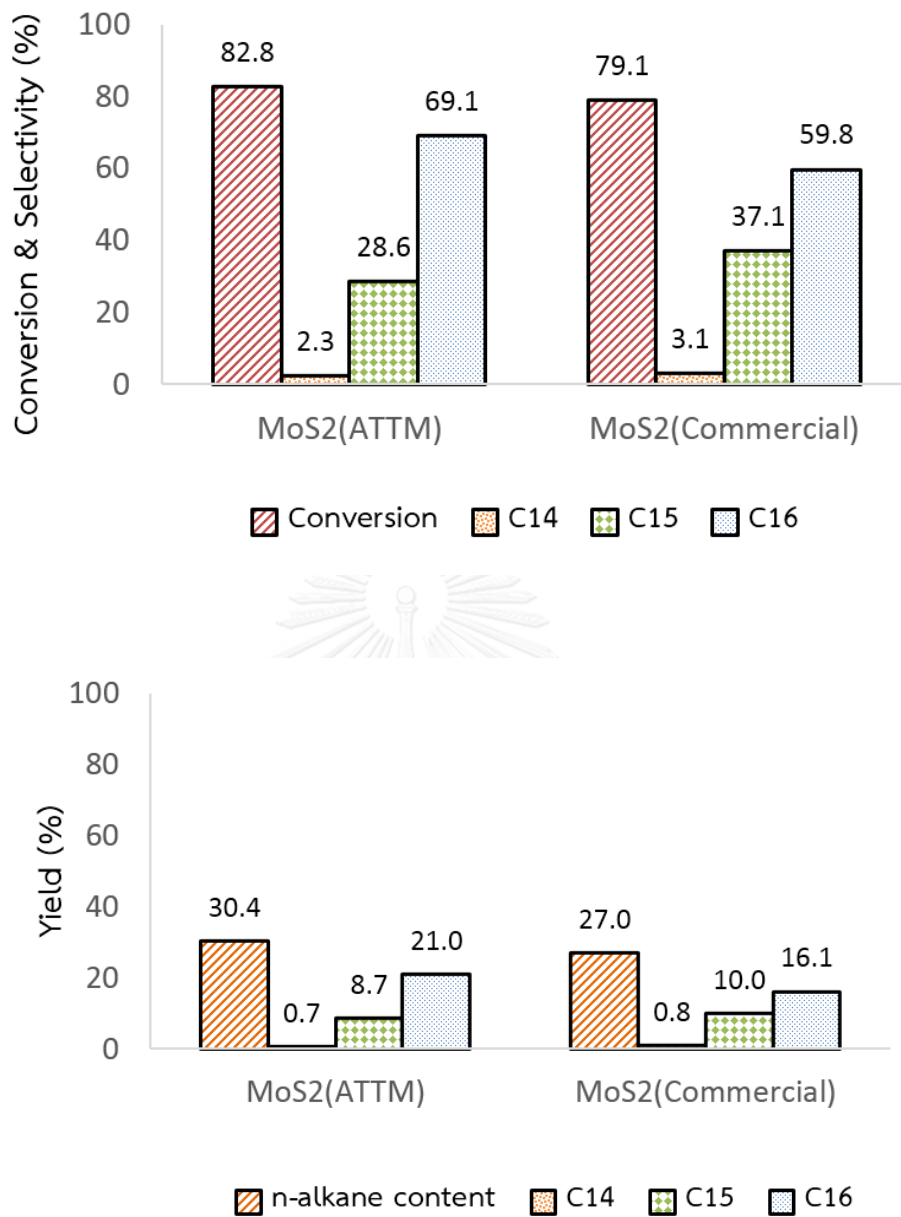
การทดลองนี้เป็นการศึกษาเปรียบเทียบตัวเร่งปฏิกิริยา MoS_2 เชิงการค้า และตัวเร่งปฏิกิริยา MoS_2 ที่เตรียมจากการสลายตัวด้วยความร้อนของ ATTM ต่อไฮโดรดีออกซิเจนชั้นของกรดปาล์มติก ต่อ ร้อยละการเปลี่ยนของกรดปาล์มติก ร้อยละการเลือกเกิดของผลิตภัณฑ์ และร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์ ที่อุณหภูมิ 320 องศาเซลเซียส ความดันไฮโดรเจนเริ่มต้น 70 บาร์ ความเข้มข้นสารตั้งต้น ร้อยละ 1.5 โดยน้ำหนักของสารละลาย ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาร้อยละ 0.375 โดยน้ำหนักของสารละลาย และเวลา 60 นาที

การเปรียบเทียบตัวเร่งปฏิกิริยา MoS_2 เชิงการค้าและ MoS_2 ที่เตรียมจากการสลายตัวด้วยความร้อนของ ATTM ใผลต่อไฮโดรดีออกซิเจนชั้นของกรดปาล์มติกที่แตกต่างกัน แสดงดังตารางที่ 4.7 และรูปที่ 4.9 โดยการใส่ตัวเร่งปฏิกิริยา MoS_2 ที่เตรียมจากการสลายตัวด้วยความร้อนของ ATTM จะให้ร้อยละการเปลี่ยนของกรดปาล์มติก (ร้อยละ 82.8) ร้อยละการเลือกเกิด (ร้อยละ 69.1) และร้อยละผลได้ (ร้อยละ 21) C_{16} สูงกว่าการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา MoS_2 เชิงการค้า ร้อยละการเปลี่ยนของกรดปาล์มติก (ร้อยละ 79.1) ร้อยละการเลือกเกิด (ร้อยละ 59.8) และร้อยละผลได้ (ร้อยละ 16.1) C_{16} แสดงว่าวิธีการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา MoS_2 จากการสลายตัวด้วยความร้อนของ ATTM นั้นมีประสิทธิภาพและให้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีแอกทีวิตีสูง ซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัยของ Yoneyama และคณะ [29] ศึกษาการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา MoS_2 แบบไม่มีตัวรองรับในปฏิกิริยาไฮโดรจิโนไลซิส

ตารางที่ 4.7 การเปรียบเทียบตัวเร่งปฏิกิริยา MoS₂ เสิงการค้าและตัวเร่งปฏิกิริยา MoS₂ ที่เตรียมได้ในไฮโดรไดออกซิเจนชั้นของกรดปาล์มติก

Catalysts	MoS ₂ (ATTM)	MoS ₂ (Commercial)
Conversion	82.8	79.1
Selectivity		
C ₁₄	2.3	3.1
C ₁₅	28.6	37.1
C ₁₆	69.1	59.8
Yield (wt%)	30.5	26.9
C ₁₄	0.7	0.8
C ₁₅	8.7	10
C ₁₆	21	16.1
C ₁₆ / C ₁₅	2.3	1.6

ภาวะการทดลอง: อุณหภูมิ 320 องศาเซลเซียส ความดันไฮโดรเจนเริ่มต้น 70 บาร์ ความเข้มข้นสารตั้งต้นร้อยละ 1.5 โดยน้ำหนักของสารละลาย (กรดปาล์มติกในนอร์มัลเดกเคน) ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาร้อยละ 0.375 โดยน้ำหนักของสารละลาย และเวลา 60 นาที



รูปที่ 4.9 การเปรียบเทียบของตัวเร่งปฏิกิริยา MoS₂ เชิงการค้า และ MoS₂ เตรียมจากการสลายตัวด้วยความร้อนของ ATTМ ในไฮโดรไดออกซิเจนชั้นของกรดปาล์มติก ก) ร้อยละการเปลี่ยนของกรดปาล์มติกและร้อยละการเลือกเกิดของผลิตภัณฑ์ ข) ร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์ **ภาวะการทดลอง:** อุณหภูมิ 320 องศาเซลเซียส ความดันไฮโดรเจนเริ่มต้น 70 บาร์ ความเข้มข้นสารตั้งต้นร้อยละ 1.5 โดยน้ำหนักของสารละลาย (กรดปาล์มติกในนอร์มัลเดกเคน) ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาร้อยละ 0.375 โดยน้ำหนักของสารละลาย และเวลา 60 นาที

4.9 การเปรียบเทียบตัวเร่งปฏิกิริยา

ตัวเร่งปฏิกิริยาที่แตกต่างกันส่งผลต่อความสามารถในการกำจัดออกซิเจนออกจากกรดปาลมิติก หากเปรียบเทียบในภาวะทดลองเดียวกันการเติมตัวส่งเสริม ได้แก่ นิกเกิลและโคบอลต์ลงบนตัวเร่งปฏิกิริยาโมลิบดีนัม จะช่วยเพิ่มความสามารถในการกำจัดออกซิเจนออกจากกรดปาลมิติกได้ดีกว่าแบบไม่เติมตัวส่งเสริมและแบบไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา โดยผลของตัวเร่งปฏิกิริยาที่แตกต่างกันมีผลต่อร้อยละการเปลี่ยนของกรดปาลมิติก ร้อยละการเลือกเกิดของผลิตภัณฑ์ และร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์ในปฏิกิริยาไฮโดรดีออกซิจีเนชันของกรดปาลมิติก แสดงดังตารางที่ 4.8 และรูปที่ 4.10

การทดลองนี้เป็นการศึกษาไฮโดรดีออกซิจีเนชันของกรดปาลมิติก โดยเปรียบเทียบตัวเร่งปฏิกิริยาแบบต่างๆดังนี้ Without catalyst, MoS_2 , 0.2 NiMoS_2 และ 0.2 CoMoS_2 ต่อร้อยละการเปลี่ยนของกรดปาลมิติก ร้อยละการเลือกเกิดของผลิตภัณฑ์ และร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์ ที่อุณหภูมิ 320 องศาเซลเซียส ความดันไฮโดรเจนเริ่มต้น 70 บาร์ ความเข้มข้นสารตั้งต้นร้อยละ 1.5 โดยน้ำหนักของสารละลาย ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาร้อยละ 0.375 โดยน้ำหนักของสารละลาย และเวลา 60 นาที

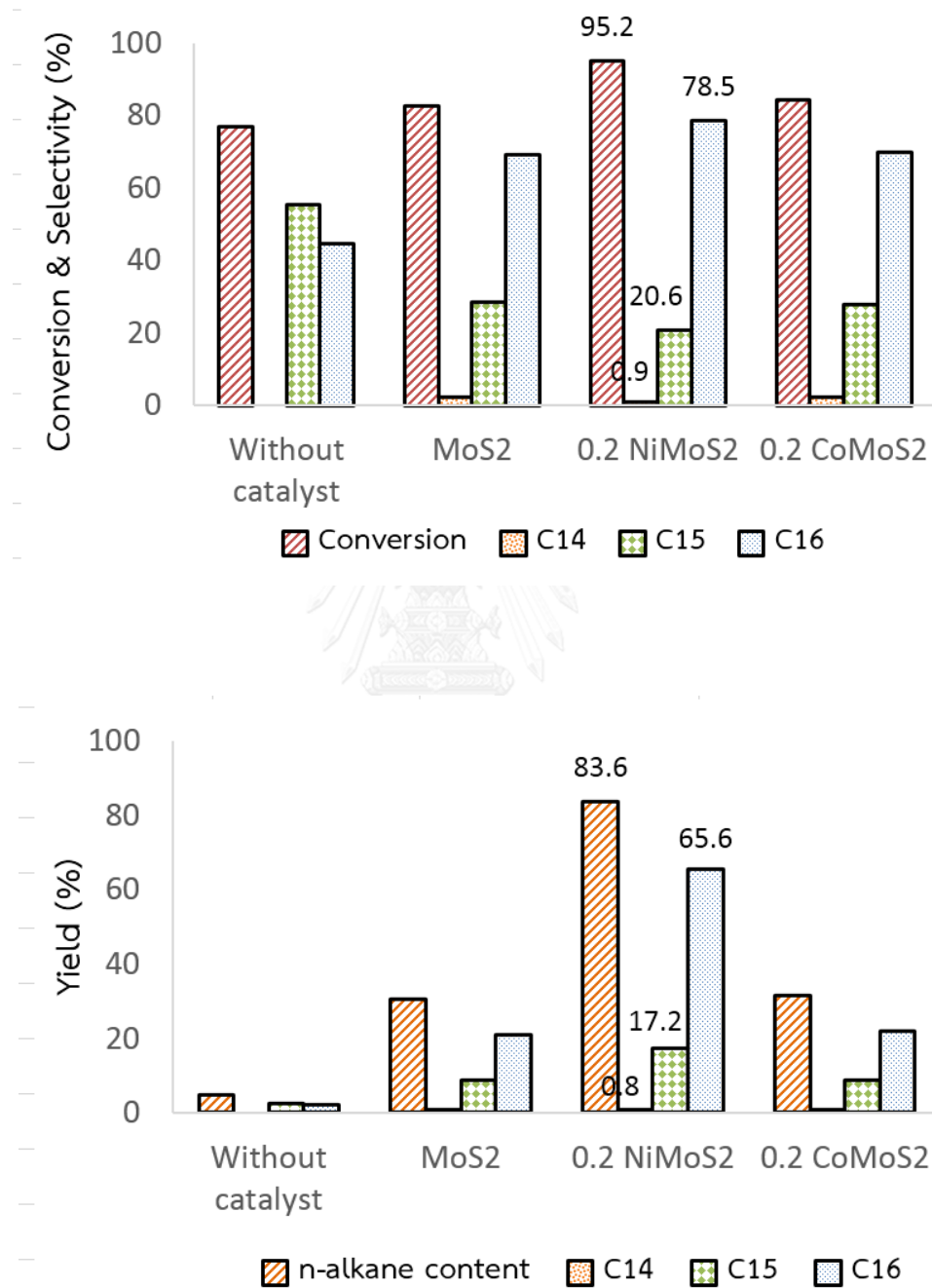
จากรูปที่ 4.10 เมื่อเปรียบเทียบประสิทธิภาพชนิดของ Without catalyst, MoS_2 , 0.2 NiMoS_2 และ 0.2 CoMoS_2 พบว่าการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา MoS_2 มีประสิทธิภาพในการกำจัดออกซิเจนออกจากกรดปาลมิติกได้มากกว่าแบบไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา (Without catalyst) สังเกตได้อย่างชัดเจนจากร้อยละการเปลี่ยนของกรดปาลมิติก (ร้อยละ 82.8) ร้อยละการเลือกเกิด (ร้อยละ 69.1) และร้อยละผลได้ (ร้อยละ 21) C_{16} ที่สูงกว่า จากนั้นเมื่อพิจารณาตัวเร่งปฏิกิริยา MoS_2 ที่มีการเติมตัวส่งเสริม ได้แก่ นิกเกิลและโคบอลต์ พบว่าการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 0.2 NiMoS_2 ให้ร้อยละการเปลี่ยนของกรดปาลมิติก (ร้อยละ 95.2) ร้อยละการเลือกเกิด (ร้อยละ 78.5) และร้อยละผลได้ (65.6) C_{16} สูงที่สุดและสูงกว่าการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 0.2 CoMoS_2 ร้อยละการเปลี่ยนของกรดปาลมิติก (ร้อยละ 84.4) ร้อยละการเลือกเกิด (ร้อยละ 69.7) และร้อยละผลได้ (22.1) C_{16} แสดงถึงตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลโมลิบดีนัมสามารถใช้เพื่อเร่งไฮโดรดีออกซิจีเนชันของกรดปาลมิติกได้ดีกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์โมลิบดีนัม สาเหตุหลักเนื่องมาจากการทำงานของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ต่างกัน โดยตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลโมลิบดีนัมสามารถทำปฏิกิริยาไฮโดรจีเนชันเพื่อเติมไฮโดรเจนลงในพันธะที่ไม่อิ่มตัวได้ดีกว่าตัวเร่ง ปฏิกิริยาโคบอลต์โมลิบดีนัม ดังนั้นการทำงานของตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลจะทำการเติมไฮโดรเจนลงสู่พันธะที่ว่างแล้วจึงตัดพันธะของออกซิเจนออก ซึ่งตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์โมลิบดีนัมจะมีความแตกต่างกัน คือ จะทำการตัดพันธะออกซิเจนก่อนแล้วจึงเติมไฮโดรเจนลงสู่พันธะที่ว่าง [22,

25] ปฏิกิริยาไฮโดรจีเนชันจึงเป็นสาเหตุสำคัญที่ทำให้ตัวเร่งนิเกิลโมลิบดีนัมทำงานได้ดีกว่า เนื่องจากพันธะที่อิ่มตัวของระหวาง (C-O) สามารถตัดได้ง่ายกว่าพันธะที่ไม่อิ่มตัวระหวาง C=O [25] ดังนั้นนิเกิลโมลิบดีนัมจึงเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่เหมาะสมสำหรับการใช้งาน เพื่อสังเคราะห์น้ำมันดีเซล ชีวภาพจากกรดปาล์มติก

ตารางที่ 4.8 การเปรียบเทียบตัวเร่งปฏิกิริยาแบบต่างๆ

Catalysts	Without catalyst	MoS ₂	0.2 NiMoS ₂	0.2 CoMoS ₂
Conversion	76.9	82.8	95.2	84.4
Selectivity				
C ₁₄	0	2.3	0.9	2.3
C ₁₅	55.5	28.6	20.6	27.9
C ₁₆	44.5	69.1	78.5	69.7
Yield (wt%)	4.7	30.4	83.6	31.6
C ₁₄	0	0.7	0.8	0.7
C ₁₅	2.6	8.7	17.2	8.8
C ₁₆	2.1	21.0	65.6	22.1
C ₁₆ / C ₁₅	0.8	2.4	3.8	2.5

ภาวะการทดลอง: อุณหภูมิ 320 องศาเซลเซียส ความดันไฮโดรเจนเริ่มต้น 70 บาร์ ความเข้มข้นสารตั้งต้นร้อยละ 1.5 โดยน้ำหนักของสารละลาย (กรดปาล์มติกในนอร์มัลเดกเคน) ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาร้อยละ 0.375 โดยน้ำหนักของสารละลาย และเวลา 60 นาที



รูปที่ 4.10 ผลของตัวเร่งปฏิกิริยา MoS₂, NiMoS₂ และ CoMoS₂ ต่อปฏิกิริยาไฮโดรดีออกซิเจนชั้นของกรดปาล์มติก ภาวะการทดลอง: อุณหภูมิ 320 องศาเซลเซียส ความดันไฮโดรเจนเริ่มต้น 70 บาร์

ความเข้มข้นสารตั้งต้นร้อยละ 1.5 โดยน้ำหนักของสารละลาย (กรดปาล์มติกในนอร์มัลเดกเคน) ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาร้อยละ 0.375 โดยน้ำหนักของสารละลาย และเวลา 60 นาที

4.10 ปริมาณออกซิเจน (Oxygen content) ในกรดปาล์มติกและน้ำมันปาล์ม

น้ำมันพืชหรือกรดไขมันมีองค์ประกอบของออกซิเจนอยู่ในรูปหมู่ฟังก์ชันต่างๆดังนี้ อนุพันธ์ ฟีนอล กรดคาร์บอกซิลิก แอลกอฮอล์ คีโตน แอลดีไฮด์ อีเทอร์ หรือเอสเทอร์ โดยคิดเป็นสัดส่วนร้อยละ 30-40 โดยมวล องค์ประกอบเหล่านี้ทำให้น้ำมันพืชและกรดไขมันมีปริมาณของออกซิเจนที่สูงขึ้น ส่งผลให้ความเป็นกรดและความหนืดสูงขึ้นด้วย ซึ่งมีผลเสียต่อเครื่องยนต์ในแง่ของการกัดกร่อนและการอุดตันของหัวฉีด อีกทั้งค่าความร้อนของน้ำมันลดลงต่ำทำให้ไม่สามารถนำมาไปผสมกับน้ำมันเชื้อเพลิงทั่วไปได้ ด้วยเหตุผลดังกล่าวน้ำมันพืชและกรดไขมันต้องผ่านกระบวนการปรับปรุงคุณภาพ เพื่อง่ายต่อการนำไปใช้งาน โดยกระบวนการปรับปรุงคุณภาพที่ถูกนำมาใช้ ได้แก่ กระบวนการไฮโดรทรีตติง

งานวิจัยส่วนนี้เป็นการศึกษาผลปริมาณของออกซิเจนที่หลงเหลืออยู่ในผลิตภัณฑ์ของเหลวไฮโดรดีออกซิเจนชั้นของกรดปาล์มติกและน้ำมันปาล์ม โดยเปรียบเทียบการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบต่างๆดังนี้ Without catalyst, MoS_2 , 0.2 NiMoS_2 และ 0.2 CoMoS_2 ต่อร้อยละการเปลี่ยนของกรดปาล์มติก ร้อยละการเลือกเกิดของผลิตภัณฑ์ และร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์ ที่อุณหภูมิ 320 องศาเซลเซียส ความดันไฮโดรเจนเริ่มต้น 70 บาร์ ความเข้มข้นสารตั้งต้นร้อยละ 1.5 โดยน้ำหนักของสารละลาย ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาร้อยละ 0.375 โดยน้ำหนักของสารละลาย และเวลา 60 นาที

จากตารางที่ 3. ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เหมาะสมที่สุดในการไฮโดรดีออกซิเจนชั้นของกรดปาล์มติกและน้ำมันปาล์ม คือ ตัวเร่งปฏิกิริยา 0.2 NiMoS_2 เนื่องจากมี Oxygen removal (wt%) ในผลิตภัณฑ์ของเหลวจากไฮโดรดีออกซิเจนชั้นในกรดปาล์มติก (ร้อยละ 72.5) และน้ำมันปาล์ม (ร้อยละ 41.9) สูงที่สุด

ตารางที่ 4.9 การเปรียบเทียบปริมาณของออกซิเจน (Oxygen content) ในตัวเร่งปฏิกิริยาต่างๆ

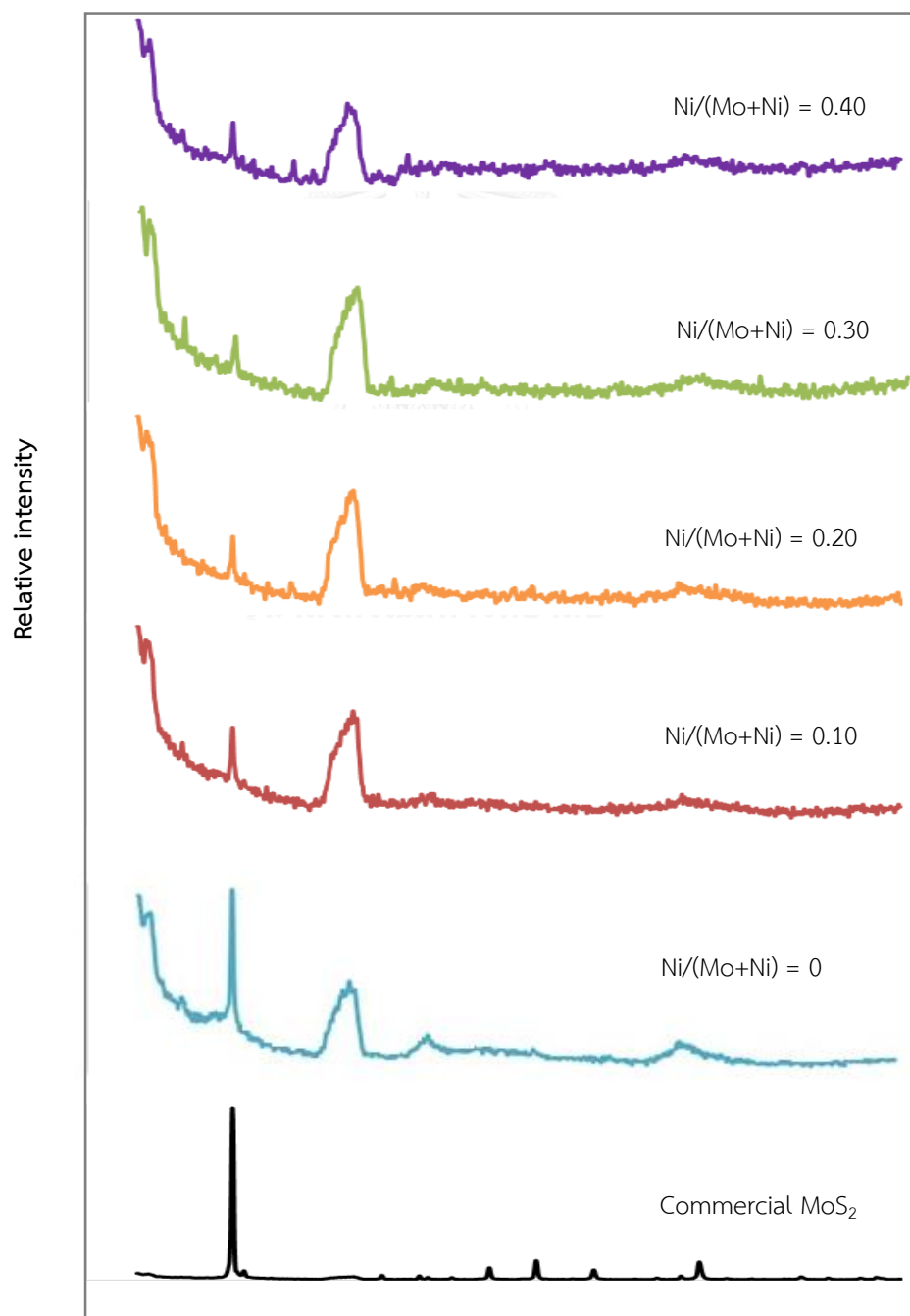
Reactant	Catalysts	C (wt%)	H (wt%)	O (wt%)	Oxygen removal (wt%)
Palmitic acid	-	80.4	13.4	6.3	-
Palmitic acid	MoS ₂	81.2	15.4	3.4	46.1
Palmitic acid	0.2 NiMoS ₂	82.2	16.1	1.7	72.5
Palmitic acid	0.2 CoMoS ₂	82	16.1	2	68.2
Palm oil	-	75.5	12.7	11.9	-
Palm oil	0.2 NiMoS ₂	79.6	13.6	6.9	41.9
Palm oil	0.2 CoMoS ₂	76.3	13.1	10.6	10.6

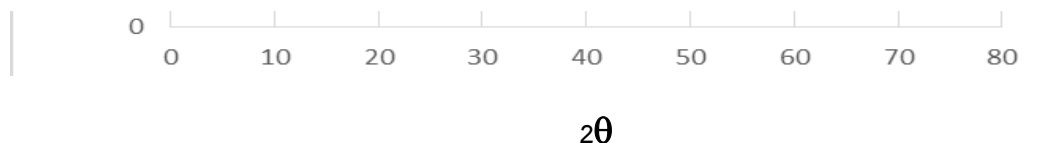
4.11 การวิเคราะห์ลักษณะเฉพาะของตัวเร่งปฏิกิริยา

ในส่วนนี้เป็นการวิเคราะห์ลักษณะเฉพาะของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (X-ray Diffraction: XRD) การวัดพื้นที่ผิวและขนาดรูพรุนโดยวิธีบีบีที (N₂ adsorption-desorption Measurement: BET) การวิเคราะห์ขนาดและโครงสร้างด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (Transmission electron microscope: TEM) และการวิเคราะห์การเกิดปฏิกิริยารีดักชันด้วยแก๊สไฮโดรเจนโดยเทคนิคโปรแกรมอุณหภูมิ (Temperature programmed reduction: H₂-TPR) เพื่ออธิบายการเกิดปฏิกิริยาไฮโดรต็อกซิเจนชันของกรดปาล์มติก

4.11.1 เทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (X-ray Diffraction: XRD)

จากรูปที่ 4.21 พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้มีความเข้มของพีคลดลง สังเกตได้อย่างชัดเจนที่ $2\theta = 14.4^\circ$ (MoS_2 crystalline) และ $24-28^\circ$ (MoS_2 amorphous) แสดงว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้นั้นมีโครงสร้างที่มีความเป็นผลึกมากและผลึกต่ำ จากนั้นเมื่อพิจารณาการเติมนิกเกิลซึ่งเป็นตัวส่งเสริมลงในตัวเร่งปฏิกิริยา MoS_2 พบว่าตรวจพบ NiS ที่ $2\theta = 31.2^\circ$ ในอัตราส่วนโดยโมลของ $\text{Ni}/(\text{Mo}+\text{Ni}) = 0.10-0.40$ งานวิจัยนี้ได้ผลสอดคล้องกับงานวิจัยของ Yoosuk และคณะ [27, 28]





รูปที่ 4.11 รูปแบบ XRD ของตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลโมลิบดีนัมซัลไฟด์ที่อัตราส่วนโดยโมลของ Ni/(Mo+Ni) โดยเทียบกับโมลิบดีนัมซัลไฟด์เชิงการค้า

4.11.2 การวัดพื้นที่ผิวและขนาดรูพรุนโดยวิธีบีอีที (N₂ adsorption–desorption Measurement: BET)

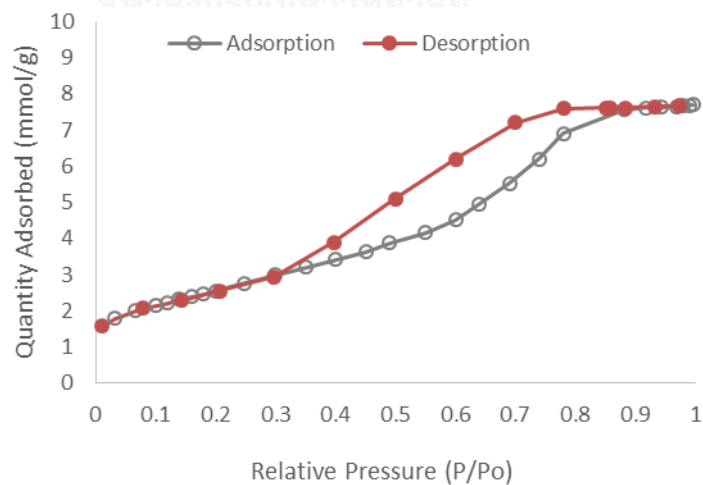
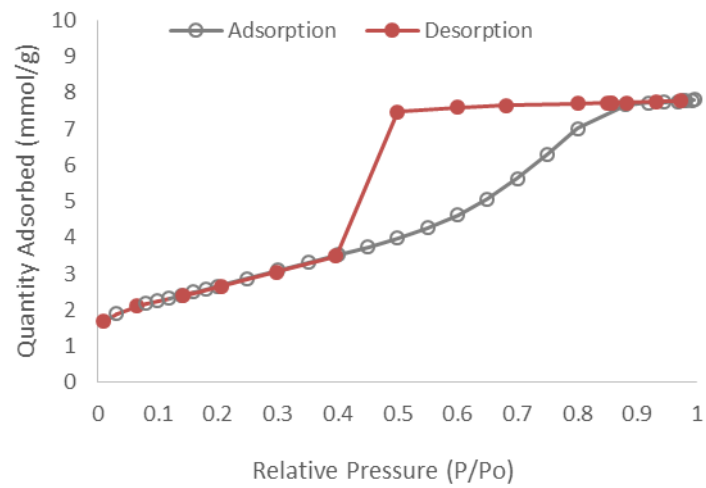
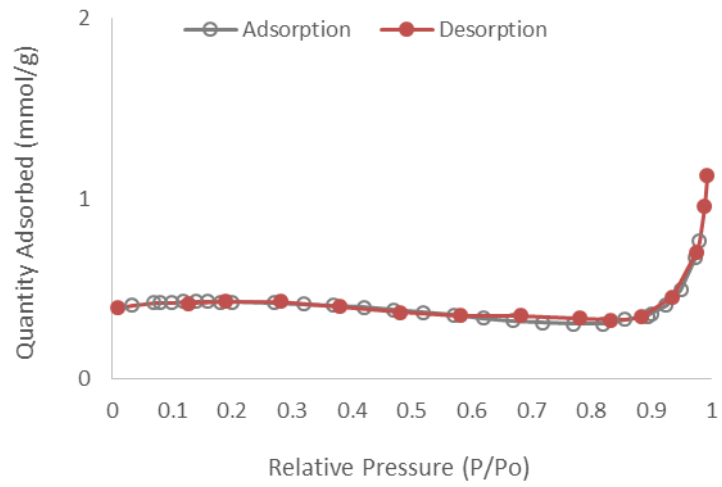
ผลของพื้นที่ผิว ขนาดรูพรุน และขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยา NiMoS₂ ที่อัตราส่วนโดยโมลของ Ni/(Mo+Ni) = 0.10-0.40 สำหรับไฮโดรดีออกซิเจนชั้นของกรดปาลมิดิก แสดงดังตารางที่ 4.10 พบว่าเมื่อมีการเติมนิกเกิลลงในตัวเร่งปฏิกิริยาในปริมาณที่มากขึ้น ส่งผลให้พื้นที่ผิวและเส้นผ่านศูนย์กลางรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยามีขนาดลดลง แสดงวานิกเกิลที่เติมลงไปนั้นไปเกาะบน MoS₂ จึงส่งผลต่อพื้นที่ผิวและขนาดของตัวเร่งปฏิกิริยา งานวิจัยนี้ได้ผลคล้ายคลึงกับ Yoosuk และคณะ [48] ศึกษาตัวเร่งปฏิกิริยา MoS₂, CoMoS₂ และ NiMoS₂ แบบไม่มีตัวรองรับในไฮโดรดีซัลเฟอไรเซชัน และ Olivas และคณะ [30] ศึกษาตัวเร่งปฏิกิริยา Ni(Co,Fe)/MoS₂ แบบไม่มีตัวรองรับในกระบวนการ Hydrotreating นอกจากนี้ยังพบว่าที่อัตราส่วนโดยโมลของนิกเกิลต่อโมลิบดีนัม = 0.20 มีขนาดของรูพรุนสูงที่สุด แสดงว่าที่อัตราส่วนนี้สารตั้งต้นสามารถเข้าทำปฏิกิริยาได้ง่ายกว่า ซึ่งสอดคล้องกับรอยละการเปลี่ยนของกรดปาลมิดิกในตารางที่ 4.5 รอยละการเปลี่ยนของกรดปาลมิดิก (รอยละ 95.2) ร้อยละการเลือกเกิด (รอยละ 78.5) และร้อยละผลได้ (ร้อยละ 65.6) C₁₆ สูงที่สุด

จากการวิเคราะห์ไอโซเทอรัมการดูดซับและการคายของไนโตรเจน ซึ่งใช้ยืนยันขนาดของรูพรุนขนาดกลางของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ศึกษา ลักษณะเฉพาะของตัวเร่งปฏิกิริยานั้นสามารถสังเกตได้จากรูปร่างของไอโซเทอรัม รูปที่ 4.12 และ 4.13 แสดงไอโซเทอรัมการดูดซับและการคายของไนโตรเจนและการกระจายตัวของขนาดรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยา MoS₂ เชิงการค้า MoS₂ และ NiMoS₂ เตรียมจากการสลายตัวด้วยความร้อนของ ATTM พบว่าไอโซเทอรัมของทุกตัวเร่งปฏิกิริยา (ยกเว้น MoS₂ เชิงการค้า) แสดงไอโซเทอรัมของการดูดซับแบบบีอีทีชนิด IV [31] ซึ่งให้เห็นถึงการมีรูพรุนขนาดกลาง โดยไอโซเทอรัมชนิดนี้เป็นารดูดซับแก๊สที่เกิดปรากฏการณ์การกลั่นตัวและการระเหยของแก๊สที่กลั่นตัวบนตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีรูปร่างเป็นโพรงขนาดเล็ก ซึ่งสอดคล้องกับการเกิดผล

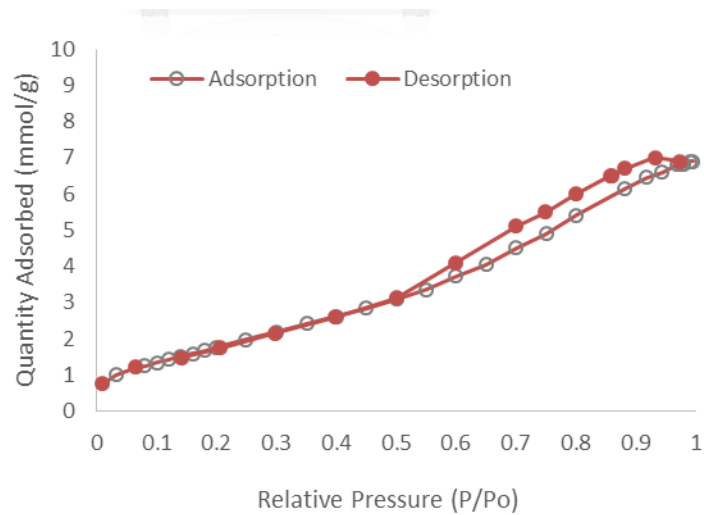
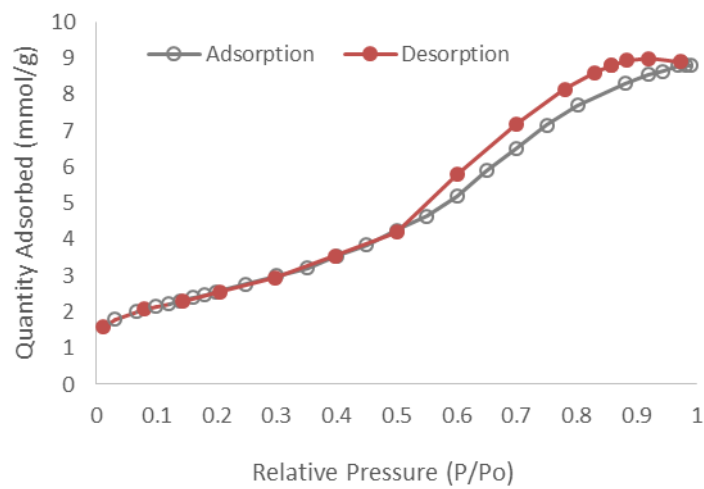
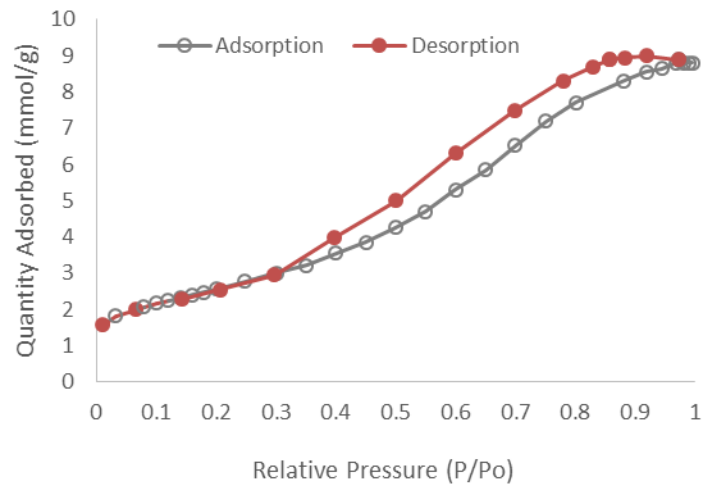
ฮิสเทอริซิส (Hysteresis effect) โดยผลฮิสเทอริซิสนั้นสามารถบอกถึงรูปร่างของตัวเร่งปฏิกิริยาได้จากรูปที่ 4.12 ข) และ ค) และรูปที่ 4.13 ก), ข) และ ค) แสดงผลฮิสเทอริซิสของตัวเร่งปฏิกิริยา MoS₂ และ NiMoS₂ เตรียมจากการสลายตัวด้วยความร้อนของ ATTM นั้น พบว่ามีรูปร่างแบบแท่งรูเข็มปลายเปิด คือมีการดูดซับแบบแลงเมียร์ที่ความดันต่ำและที่ความดันสูงทิศทางเพิ่มความดันและทิศทางลดความดันให้กราฟการดูดซับแก๊สไม่เท่ากันจึงบ่งชี้ที่ความดันต่ำ [31] ซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัยของ Devers และคณะ [32] แสดงลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยา MoS₂ เตรียมจากการสลายตัวด้วยความร้อนของ ATTM แต่ MoS₂ เซิงการค้า (รูปที่ 4.12 ก) มีไอโซเทอร์มที่แตกต่าง คือมีการคายสูงกว่าการดูดซับแก๊สไนโตรเจน อธิบายได้ว่าเมื่อตัวเร่งปฏิกิริยาได้ดูดซับแก๊สแล้ว อาจเกิดการแตกออกของรูพรุนทำให้รูพรุนเปลี่ยนแปลงรูปร่างจนไม่สามารถตรวจการคายไนโตรเจนได้ ซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัยของ Olivas และคณะ [33] ที่เติมนิกเกิลลงในตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งสแตนดาร์ดไนโตรเจนในปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของไซโครเฮกซโนน แต่ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางรูพรุนที่ Ni/(Mo+Ni) = 0.30–0.40 แสดงดังตารางที่ 4.13 มีขนาดเล็กกว่า 3 นาโนเมตร แสดงว่าเป็นรูพรุนขนาดเล็ก อาจทำให้เกิดการขัดขวางการเกิดไฮโดรตือออกซิเจนชั้นของกรดปาลมิติกเนื่องจากขนาดรูพรุน สังกเกตได้จากรอยละการเปลี่ยนของกรดปาลมิติก ร้อยละการเลือกเกิดและร้อยละผลได้ C₁₆ มีแนวโน้มลดลงดังตารางที่ 4.5

ตารางที่ 4.10 พื้นที่ผิว ขนาดรูพรุน และขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยา MoS₂ แบบ ต่างๆจากการวัดพื้นที่ผิวและขนาดรูพรุนโดยวิธีบีบีที

Catalysts	MoS ₂ powder	MoS ₂	NiMoS ₂			
Ni/(Mo+Ni)	(Commercial)		0.1	0.2	0.3	0.4
Surface area (m ² /g)	9.88	219	208	197	154	124
Pore volume (cm ³ /g)	0.02	0.27	0.25	0.31	0.24	0.21
Pore diameter (nm)	2.4	5	4.5	3.8	2.9	1.6



รูปที่ 4.12 ไอโซเทอร์มการดูดซับและการคายของไนโตรเจนและการกระจายตัวขนาดรูพรุนของ ก) MoS_2 เซิงการคา, ข) MoS_2 และ ค) NiMoS_2 ($\text{Ni}/\text{Mo}+\text{Ni} = 0.1$)



รูปที่ 4.13 ไอโซเทอร์มการดูดซับและการคายของไนโตรเจนและการกระจายตัวขนาดรูพรุนของ NiMoS_2 อัตราส่วนโดยโมลของ Ni/(Mo+Ni) ก) 0.20, ข) 0.30, ค) 0.40

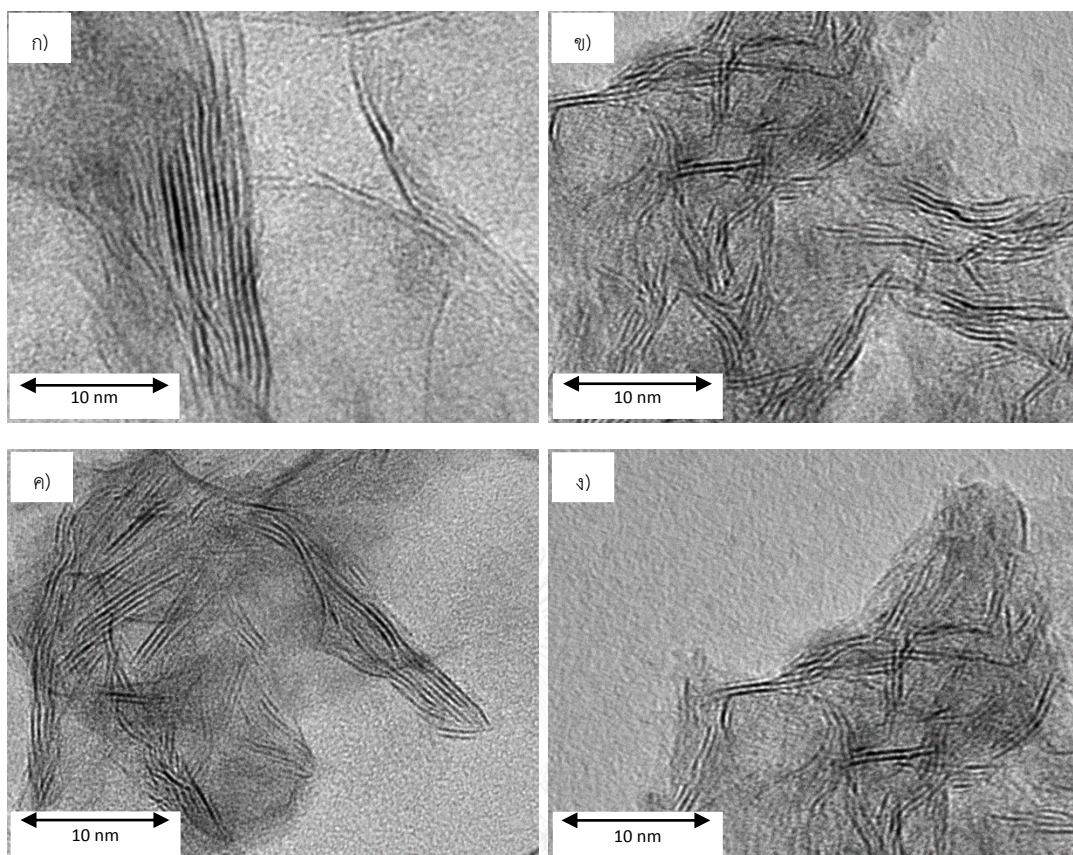
4.11.3 การวิเคราะห์ขนาดและโครงสร้างด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบสองผาน (Transmission electron microscope: TEM)

ผลจากการวิเคราะห์หัวเร่งปฏิกิริยา MoS_2 เซิงการค้าและ MoS_2 เตรียมจากการสลายตัวด้วยความร้อนของ ATTM ดังตารางที่ 4.11 และรูปที่ 4.14 พบว่าหัวเร่งปฏิกิริยา MoS_2 เตรียมจากการสลายตัวด้วยความร้อนของ ATTM มีความยาวของ Slab (10.3 นาโนเมตร) และจำนวนชั้น (5 ชั้น) น้อยกว่า MoS_2 เซิงการค้า ความยาวของ Slab (23 นาโนเมตร) และจำนวนชั้น (9 ชั้น) แสดงให้เห็นชัดเจนจากภาพกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบสองผาน รูปที่ 4.14 ก) และข) แสดงให้เห็นว่าหัวเร่งปฏิกิริยา MoS_2 เตรียมจากการสลายตัวด้วยความร้อนของ ATTM มีขนาดเล็กกว่าหัวเร่งปฏิกิริยา MoS_2 เซิงการค้า [28] และเมื่อเปรียบเทียบหัวเร่งปฏิกิริยาแบบมีตัวส่งเสริม โดยการใช้หัวเร่งปฏิกิริยา 0.2 NiMoS_2 จะให้ความยาวของ Slab (10 นาโนเมตร) และจำนวนชั้น (8 ชั้น) มากกว่าการใช้หัวเร่งปฏิกิริยา 0.2 CoMoS_2 มีความยาวของ Slab (9.7 นาโนเมตร) และจำนวนชั้น (2 ชั้น) อธิบายได้ว่าหัวเร่งปฏิกิริยา 0.2 NiMoS_2 ที่มีชั้นมาก จะช่วยส่งเสริมการเกิดปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันภายในไฮโดรดีออกซิเจเนชันได้ดี ทำให้การใช้หัวเร่งปฏิกิริยา 0.2 NiMoS_2 แสดงร้อยละการเลือกเกิดและร้อยละผลได้ C_{16} นั้นสูงกว่าการใช้หัวเร่งปฏิกิริยา 0.2 CoMoS_2 งานวิจัยนี้ได้ผลเหมือนกับ Yang และคณะ [34] สำหรับปฏิกิริยาไฮโดรดีออกซิเจเนชัน และ Hensen และคณะ [34] สำหรับกระบวนการ Hydrotreating

เมื่อพิจารณาหัวเร่งปฏิกิริยา MoS_2 ที่เตรียมจากการสลายตัวด้วยความร้อนของ ATTM และแบบมีตัวส่งเสริม ได้แก่ 0.2 NiMoS_2 และ 0.2 CoMoS_2 จะมีขนาด Slab ค่อนข้างเล็กและใกล้เคียงกัน ผลเหมือนงานวิจัยของ Yoosuk และคณะ [28] ศึกษาการใช้หัวเร่งปฏิกิริยา MoS_2 , CoMoS_2 และ NiMoS_2 แบบไม่มีตัวรองรับกับปฏิกิริยาไฮโดรดีซัลเฟอร์ไรเซชัน

ตารางที่ 4.11 สมบัติของหัวเร่งปฏิกิริยาแบบต่างๆ

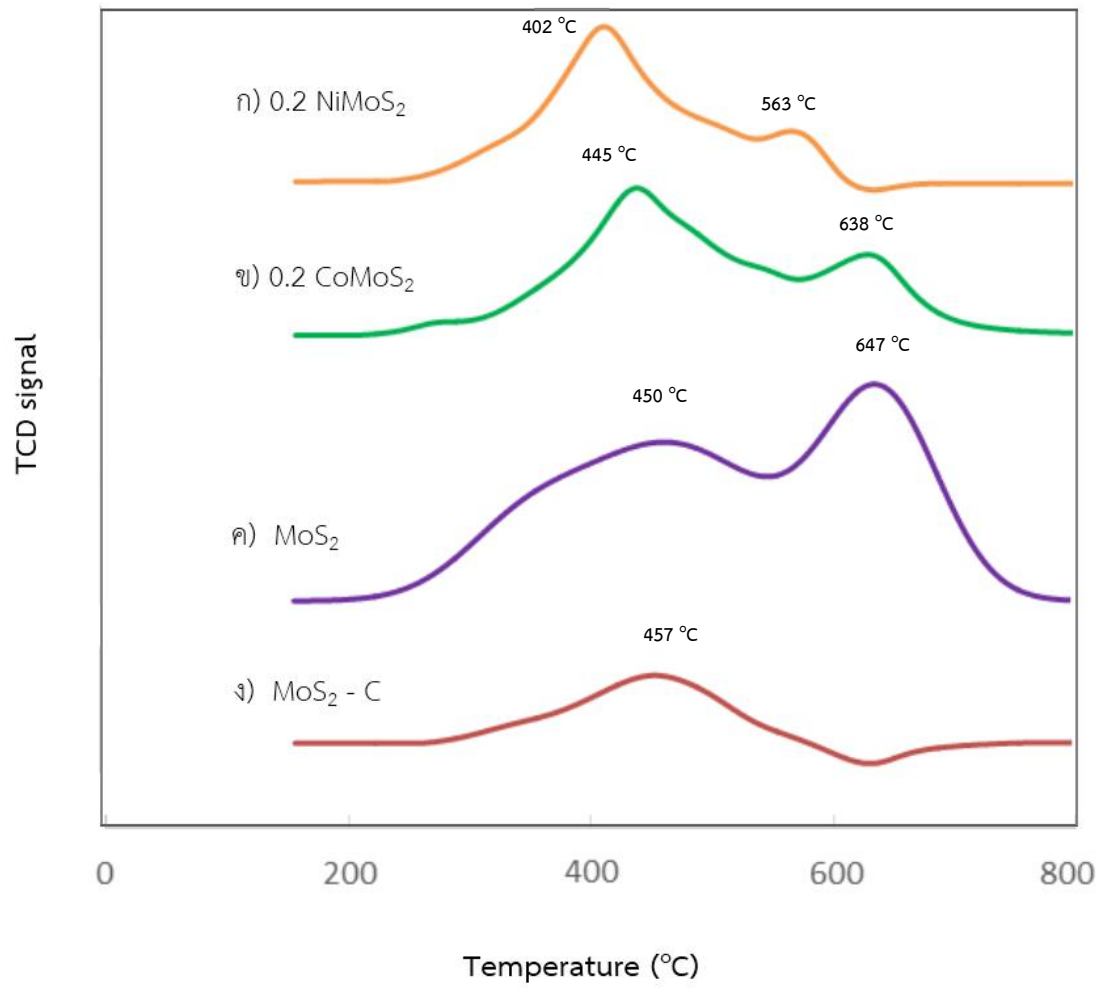
Catalysts	Slab length (nm)	Number of stacks	Number of layer
Commercial MoS_2	23	1	9
MoS_2	10.3	8	5
0.2 NiMoS_2	10	6	8
0.2 CoMoS_2	9.7	11	2



รูปที่ 4.14 ภาพจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบสองผาน ก) MoS₂ เซิงการคา, ข) MoS₂ ,
ค) 0.2 NiMoS₂ , ง) 0.2 CoMoS₂

4.11.4 การวิเคราะห์การเกิดปฏิกิริยารีดักชันด้วยแก๊สไฮโดรเจนโดยเทคนิคโปรแกรมอุณหภูมิ (Temperature programmed reduction: H₂-TPR)

จากผลการวิเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา MoS₂ (เชิงการค้า), MoS₂ (เตรียมจากการสลายตัวทางความร้อนของแอมโมเนียมเตตระไทโอโมลิบเดต: ATTM) และแบบที่มีตัวส่งเสริมของนิกเกิลและโคบอลต์ลงบนตัวเร่งปฏิกิริยาโมลิบดีนัมในอัตราส่วนโดยโมลที่เหมาะสม ได้แก่ 0.2 NiMoS₂ และ 0.2 CoMoS₂ จากผลการวิเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิคการเกิดปฏิกิริยารีดักชันด้วยแก๊สไฮโดรเจนโดยเทคนิคโปรแกรมอุณหภูมิ (Temperature programmed reduction: H₂-TPR) ดังรูปที่ 4.15 ซึ่งเป็นกราฟแสดงการเปรียบเทียบการเกิดรีดักชันด้วยการใช้แก๊สไฮโดรเจน จากผลทดลองพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา 0.2 NiMoS₂ เกิดกราฟการรีดักชันที่อุณหภูมิต่ำกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาอื่นๆ แสดงว่าตัวเร่งปฏิกิริยา 0.2 NiMoS₂ มีความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยามากกว่าและพบว่าการเติมตัวส่งเสริม ได้แก่ นิกเกิลและโคบอลต์ลงบนตัวเร่งปฏิกิริยาโมลิบดีนัม จะให้ปริมาณพื้นที่ของพีคหรือปริมาณไฮโดรเจนที่ใช้มากกว่าแบบที่ไม่มีการเติมตัวส่งเสริม และจากกราฟของตัวเร่งปฏิกิริยา 0.2 NiMoS₂ พบว่ามีปริมาณพื้นที่ของพีคมีค่าสูงสุด แสดงว่าการเติมนิกเกิลเป็นตัวส่งเสริมส่งผลให้ตัวเร่งปฏิกิริยามีความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยามากกว่า ซึ่งสอดคล้องกับผลของค่าร้อยละการเปลี่ยนของกรดปาล์มติก ร้อยละการเลือกเกิดและร้อยละผลได้ C₁₆ ดังตารางที่ 4.9



รูปที่ 4.15 กราฟความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณการใช้ไฮโดรเจนต่ออุณหภูมิของตัวเร่งปฏิกิริยาต่างๆ ดังนี้ ก) 0.2 NiMoS₂ ข) 0.2 CoMoS₂ ค) MoS₂ ง) MoS₂ เชิงการค้า

บทที่ 5

สรุปผลการทดลอง และขอเสนอแนะ

5.1 สรุปผลการทดลอง

งานวิจัยนี้เป็นการศึกษาไฮโดรต็อกซิเจนชั้นของกรดปาลมติก โดยการทดลองได้ศึกษาผลของปัจจัย คือ อุณหภูมิ ความดันไฮโดรเจน ความเข้มข้นสารตั้งต้น เวลาที่ใช้ทำปฏิกิริยา อัตราสวนโดยโมลของ Ni/(Mo+Ni) อัตราสวนโดยโมลของ Co/(Mo+Co) เปรียบเทียบตัวเร่งปฏิกิริยา MoS₂ ทางการค้าและตัวเร่งปฏิกิริยา MoS₂ ที่เตรียมจากการสลายตัวด้วยความร้อนของ ATTM เปรียบเทียบตัวเร่งปฏิกิริยา MoS₂ , NiMoS₂ , NiS , CoMoS₂ และ CoS

1. ผลของอุณหภูมิ

การเพิ่มอุณหภูมิทำให้การกำจัดออกซิเจนเกิดผ่านไฮโดรต็อกซิเจนชั้นลดลง แต่จะเกิดผ่านดีคาร์บอกซิเลชันและดีคาร์บอนิลเลชันมากขึ้น ที่อุณหภูมิ 300 ถึง 320 องศาเซลเซียส ร้อยละการเปลี่ยนของกรดปาลมติก ร้อยละการเลือกเกิดและร้อยละผลได้ C₁₆ มีแนวโน้มเพิ่มขึ้น เนื่องจากเกิดไฮโดรต็อกซิเจนชั้นได้ดี และเกิดได้ดีที่สุดที่อุณหภูมิ 320 องศาเซลเซียส จากนั้น ร้อยละการเลือกเกิดและร้อยละผลได้ C₁₆ จะมีแนวโน้มลดลงเมื่ออุณหภูมิสูงกว่า 320 องศาเซลเซียส เนื่องจากเกิดไฮโดรแครกกิงหรือเกิดการสลายตัวของผลิตภัณฑ์หลัก โดยอุณหภูมิที่เหมาะสมที่สุดในการทำปฏิกิริยา คือ 320 องศาเซลเซียส

2. ผลของความดันแก๊สไฮโดรเจน

การเพิ่มความดันทำให้การกำจัดออกซิเจนเกิดผ่านไฮโดรต็อกซิเจนชั้นมากขึ้น แต่จะเกิดผ่านดีคาร์บอกซิเลชันและดีคาร์บอนิลเลชันลดลง โดยความดันไฮโดรเจนที่เหมาะสมที่สุดในการทำปฏิกิริยา คือ 70 บาร์ โดยให้ร้อยละการเปลี่ยนของกรดปาลมติก (ร้อยละ 95.2) ร้อยละการเลือกเกิด (ร้อยละ 78.5) และร้อยละผลได้ (65.6) C₁₆ อธิบายได้ว่าการใช้ความดันแก๊สไฮโดรเจนที่เหมาะสมจะช่วยให้เพิ่มค่าการละลาย (solubility) ของแก๊สไฮโดรเจนและเพิ่มความเข้มข้นของแก๊สไฮโดรเจนในการเข้าทำปฏิกิริยา แต่การใช้ความดันแก๊สไฮโดรเจนที่สูงเกินไปหรือมากกว่า 70 บาร์ ทำให้ไฮโดรแครกกิงสามารถเกิดได้ดีขึ้นทำให้ผลิตภัณฑ์หลักมีปริมาณลดลง เนื่องจากไฮโดรแครกกิงเป็นปฏิกิริยาที่ต้องการแก๊สไฮโดรเจนที่มากพอเพื่อใช้สลายพันธะระหว่างคาร์บอน (จากสมการที่ 2.8) ทำให้ร้อยละ

ผลได้ (52.8) C_{16} มีแนวโน้มลดลง โดยความดันแก๊สไฮโดรเจนที่เหมาะสมที่สุดในการทำปฏิกิริยา คือ 70 บาร์

3. ผลของอัตราส่วนโดยโมลของนิกเกิลต่อโมลิบดีนัมในตัวเร่งปฏิกิริยา

การเติมนิกเกิลที่เป็นตัวส่งเสริมในตัวเร่งปฏิกิริยาโมลิบดีนัม ช่วยให้เกิดปฏิกิริยาได้ดี โดยอัตราส่วนโดยโมลของ $Ni/(Mo+Ni)$ คือ 0.2 เนื่องจากให้ร้อยละการเปลี่ยนของกรดปาลมิติก (ร้อยละ 95.2) ร้อยละการเลือกเกิด (78.5) และร้อยละผลได้ (65.6) C_{16} สูงที่สุด แต่การเติมนิกเกิลในปริมาณมากเกินไปมีโอกาสไปขัดขวางการเกิดไฮโดรดีออกซิเจนชั้น โดยอัตราส่วนโดยโมลของ $Ni/(Mo+Ni)$ ที่เหมาะสม จะช่วยเพิ่มอัตราเร็วไฮโดรดีออกซิเจนชั้นได้ดีที่สุด

4. ผลของอัตราส่วนโดยโมลของโคบอลต์ต่อโมลิบดีนัมในตัวเร่งปฏิกิริยา

การเติมโคบอลต์ที่เป็นตัวส่งเสริมในตัวเร่งปฏิกิริยาโมลิบดีนัม ช่วยให้เกิดปฏิกิริยาได้ดี โดยอัตราส่วนโดยโมลของ $Co/(Mo+Co)$ คือ 0.3 เนื่องจากให้ร้อยละการเปลี่ยนของกรดปาลมิติก (ร้อยละ 90.1) ร้อยละการเลือกเกิด (78.6) และร้อยละผลได้ (38.7) C_{16} สูงที่สุด แต่การเติมโคบอลต์ในปริมาณมากเกินไปมีโอกาสไปขัดขวางการเกิดไฮโดรดีออกซิเจนชั้น โดยอัตราส่วนโดยโมลของ $Co/(Mo+Co)$ ที่เหมาะสม จะช่วยเพิ่มอัตราเร็วไฮโดรดีออกซิเจนชั้นได้ดีที่สุด

5. การเปรียบเทียบตัวเร่งปฏิกิริยา

ร้อยละการเปลี่ยนของกรดปาลมิติก ร้อยละการเลือกเกิดและร้อยละผลได้ C_{16} เรียงลำดับจากมากไปน้อยดังนี้ $0.2 NiMoS_2 > 0.2 CoMoS_2 > MoS_2$ แสดงว่าชนิดของตัวส่งเสริมที่เติมลงในตัวเร่งปฏิกิริยาโมลิบดีนัมนั้นส่งผลต่อความว่องไวในการทำปฏิกิริยา และนิกเกิลเป็นตัวส่งเสริมที่ช่วยในการทำปฏิกิริยาได้ดีที่สุด เนื่องจากการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา $0.2 NiMoS_2$ ให้ร้อยละการเปลี่ยนของกรดปาลมิติก (ร้อยละ 95.2) ร้อยละการเลือกเกิด (ร้อยละ 78.5) และร้อยละผลได้ (ร้อยละ 65.6) C_{16} สูงกว่าการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา $0.2 CoMoS_2$ และ MoS_2 อธิบายได้ว่าการเติมตัวส่งเสริมได้แก่ นิกเกิล ลงบนตัวเร่งปฏิกิริยาโมลิบดีนัม สามารถเร่งปฏิกิริยาไฮโดรจีเนชันได้ดีกว่า จากนั้นเมื่อเปรียบเทียบตัวเร่งปฏิกิริยา $0.2 NiMoS_2$ กับ NiS ร้อยละการเปลี่ยนของกรดปาลมิติก (ร้อยละ 82.8) ร้อยละการเลือกเกิด (ร้อยละ 28.9) และร้อยละผลได้ (ร้อยละ 1.3) C_{16} พบว่าการมีโมลิบดีนัมเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาจะช่วยส่งเสริมการเกิดไฮโดรดีออกซิเจนชั้นได้ดีกว่า

6. การวิเคราะห์ลักษณะเฉพาะของตัวเร่งปฏิกิริยา

จากเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ ตัวเร่งปฏิกิริยา MoS_2 และ NiMoS_2 ที่เตรียมได้มีความเข้มของพีคลดลง สังเกตได้อย่างชัดเจนที่ $2\theta = 14.4^\circ$ ซึ่งเป็นลักษณะเฉพาะของ Basal plane (002) และการกระจายของพีคแคบ แสดงว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้นั้นมีโครงสร้างที่มีความเป็นผลึกมาก และเมื่อพิจารณาการเติม निकเกิดซึ่งเป็นตัวส่งเสริมลงในตัวเร่งปฏิกิริยา MoS_2 นอกจากนี้ยังตรวจพบ NiS ในตัวเร่งปฏิกิริยา NiMoS_2 ที่อัตราส่วนโดยโมลของ $\text{Ni}/(\text{Mo}+\text{Ni}) = 0.10-0.40$ งานวิจัยนี้ได้ผลสอดคล้องกับงานวิจัยของ Yoosuk และคณะ [27, 28]

จากการวัดพื้นที่ผิวและขนาดรูพรุนโดยวิธีบีอีที ตัวเร่งปฏิกิริยา MoS_2 เมื่อเติม निकเกิดลงในตัวเร่งปฏิกิริยาในปริมาณที่มากขึ้นส่งผลให้พื้นที่ผิวและเส้นผ่านศูนย์กลางของตัวเร่งปฏิกิริยามีขนาดลดลง และอัตราส่วนโดยโมลของ $\text{Ni}/(\text{Mo}+\text{Ni}) = 0.20$ มีขนาดของรูพรุนสูงที่สุด จากการวิเคราะห์ไอโซเทอร์มการดูดซับและการคายของไนโตรเจน ไอโซเทอร์มของทุกตัวเร่งปฏิกิริยา (ยกเว้น MoS_2 เชิงการค้า) แสดงไอโซเทอร์มของการดูดซับแบบบีอีทีชนิด IV ซึ่งชี้ให้เห็นถึงการมีรูพรุนขนาดกลางและผลฮิสเทอรีซิสของตัวเร่งปฏิกิริยา MoS_2 และ NiMoS_2 แสดงถึงรูปร่างของตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นแบบแท่งรูเข็มปลายเปิด

จากการวิเคราะห์ขนาดและโครงสร้างด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบสองผานตัวเร่งปฏิกิริยา MoS_2 ที่เตรียมจากการสลายตัวด้วยความร้อนของ ATTM มีความยาวของ Slab และจำนวนชั้นที่น้อยกว่า MoS_2 เชิงการค้า แสดงว่า MoS_2 ที่เตรียมได้มีขนาดเล็กกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา MoS_2 เชิงการค้า เมื่อพิจารณา MoS_2 , NiMoS_2 และ CoMoS_2 ที่เตรียมได้นั้นมีขนาดเล็กและใกล้เคียงกัน แต่จำนวนชั้นที่ต่างกันช่วยส่งเสริมปฏิกิริยาที่แตกต่างกัน โดยการใส่ตัวเร่งปฏิกิริยา NiMoS_2 แสดงจำนวนชั้นที่มากที่สุดและมากกว่าการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา CoMoS_2 ซึ่งส่งเสริมทำให้เกิดปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันในปฏิกิริยาไฮโดรต็อกซิเจนชันได้ดีที่สุด

การวิเคราะห์ความสามารถในการรีดิวซ์ของตัวเร่งปฏิกิริยา ตัวเร่งปฏิกิริยาโมลิบดีนัมที่มีการเติม निकเกิดเป็นตัวส่งเสริม นั้น แสดงปริมาณพื้นที่ของพีคหรือปริมาณไฮโดรเจนที่ใช้มากกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาโมลิบดีนัม และตัวเร่งปฏิกิริยาโมลิบดีนัมแบบเติมโคบอลต์เป็นตัวส่งเสริม แสดงว่าการเติม निकเกิดส่งผลให้ตัวเร่งปฏิกิริยามีความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันมากกว่า และตัวเร่งปฏิกิริยา 0.2 NiMoS_2 เกิดกราฟการรีดักชันที่อุณหภูมิต่ำกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา MoS_2 เชิงการค้า, MoS_2 และ 0.2 CoMoS_2 แสดงว่าตัวเร่งปฏิกิริยา 0.2 NiMoS_2 มีความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาสูงที่สุด

5.2 ข้อเสนอแนะ

1. ศึกษาการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา NiMoS_2 และ CoMoS_2 ที่เตรียมได้สำหรับไฮโดรไดออกซิเจนชั้นของน้ำมันปาล์ม
2. ศึกษาไฮโดรไดออกซิเจนชั้นโดยการดูดซับของกรดปาล์มิติกบนตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้ (โมลิตินัมซัลไฟด์ นิกเกิลโมลิตินัมซัลไฟด์ และโคบอลต์โมลิตินัมซัลไฟด์)



รายการอ้างอิง

- [1] Czernik S. and Bridgwater A.V. Overview of applications of biomass fast pyrolysis oil. *Energy & Fuels* 18 (2004): 590-598.
- [2] Guzman A., J.E.T., Prada P. and Nunez M. Hydroprocessing of crude palm oil at pilot plant scale. *Catalysis Today* 156 (2010): 38-43.
- [3] Chianelli R.R. Fundamental-studies of transition-metal sulfide hydrodesulfurization catalysts. *Catalysis Reviews-Science and Engineering* 26 (1984): 361-393.
- [4] Ratnasamy P. and Sivasanker S. Structural chemistry of Co-Mo-alumina catalysts. *Catalysis Reviews-Science and Engineering* 22 (1980): 401-429.
- [5] Hilton M.R. and Fleischauer P.D. TEM lattice imaging of the nanostructure of early-growth sputter-deposited MoS₂ solid lubricant films. *Journal of Materials Research* 5 (1990): 406-421..
- [6] Voorhoev R.J. and Stuijver J.C.M. Mechanism of hydrogenation of cyclohexene and benzene on nickel-tungsten sulfide catalysts. *Journal of Catalysis* 23 (1971): 243-252.
- [7] Farragher, A.L. and Cossee, P. Catalytic chemistry of molybdenum and tungsten sulfides and related ternary compounds. *Proceeding of the Fifth International Congress on Catalysis* 2 (1973): 1301-1318.
- [8] Inamura K. and Prins R. Co-Mo sulfides in the hydrodesulfurization of thiophene. *Journal of Catalysis* 147 (1994): 515-524.
- [9] Daage M. and Chianelli R.R. Structure-function relations in molybdenum sulfide catalysts - the rim-edge model. *Journal of Catalysis* 149 (1994): 414-427.
- [10] Whitehurst D.D., Isoda T. and Mochida I. Present state of the art and future challenges in the hydrodesulfurization of polyaromatic sulfur compounds. *Advances in Catalysis* 42 (1998): 345-471.
- [11] Schuit G.C.A. and Gates B.C. Chemistry and engineering of catalytic hydrodesulfurization. *AIChE Journal* 19 (1973): 417-438 1973.
- [12] Voorhoev R.J. Electron spin resonance study of active centers in nickel-tungsten sulfide hydrogenation. *Journal of Catalysis* 23 (1971): 236-242.

- [13] Voorhoev R.J and Stuver J.C.M. Kinetics of hydrogenation on supported and bulk nickel-tungsten sulfide catalysts. *Journal of Catalysis* 23 (1971): 228-235.
- [14] Alonso G., Berhault G., Aguilar A., Collins V., Ornelas C. and Fuentes S.R.R. Characterization and HDS activity of mesoporous MoS₂ catalysts prepared by In situ activation of tetraalkylammonium thiomolybdates Chianelli. *Journal of Catalysis* 208 (2002): 359–369.
- [15] Yoosuk B., Kim J.H., Song C.S., Ngamcharussrivichai C. and Prasassarakich P. High active MoS₂, CoMoS₂ and NiMoS₂ unsupported catalysts prepared by hydrothermal synthesis for hydrodesulfurization of 4,6dimethyldibenzothiophene. *Catalyst Today* 130 (2008): 14-23.
- [16] Yoneyama Y. and Song C.S. A new method for preparing highly active unsupported Mo sulfide. Catalytic activity for hydrogenolysis of 4-(1-naphthylmethyl)biphenyl. *Catalysis Today* 50 (1999): 19–27.
- [17] Inamura K. and Prins R. Co-Mo sulfides in the hydrodesulfurization of thiophene. *Journal of Catalysis* 147 (1994): 515-524.
- [18] Senol O. and Krause A. Hydrodeoxygenation of methyl esters on sulphided NiMo/Al₂O₃ and CoMo/Al₂O₃ Catalysts. *Catalysis Today* 100 (2005): 331-335.
- [19] Dusadee T., Yoosuk B., Ngamcharussrivichai C. and Prasassarakich P. of phenolic compounds over unsupported CoMoS₂ and NiMoS₂ catalysts. *Catalyst Today* 130 (2008): 14-23
- [20] Kubicka D. and Krause A. Deoxygenation of vegetable oils over sulfided Ni, Mo and NiMo catalysts. *Applied Catalysis A* 372 (2010): 199–208.
- [21] Tiwari R., Kumar R., Verma D., Kumar R., Joshi R., Garg M. and Sinha A. Hydrotreating and hydrocracking catalysts for processing of waste soya-oil and refinery-oil mixtures. *Catalysis Communications* 12 (2011): 559–562.
- [22] Bezergianni S. and Kovacs S. Catalyst evaluation for waste cooking oil hydroprocessing. *Fuel* 93 (2012): 638–641.
- [23] Veriansyah B., Kim S., Hong S., Kim Y. and Kim J. Production of renewable diesel by hydroprocessing of soybean oil: Effect of catalysts. *Fuel* 94 (2012): 578–585.

- [24] Krar M., Kovacs S., Kallo D. and Hancsok J. Bio gas oils with improved low temperature properties. *Fuel Processing Technology* 92 (2011): 886–892.
- [25] Yang Y., Zhang X. and Wang L. Hydrotreating of C18 fatty acids to hydrocarbons on sulphided NiW/SiO₂-Al₂O₃. *Fuel Processing Technology* 116 (2013): 165–174.
- [26] Bezergianni S. and Dimitriadis A. Temperature effect on co-hydroprocessing of heavy gas oil–waste cooking oil mixtures for hybrid diesel production. *Fuel* 103 (2013): 579–584.
- [27] Yoosuk B., Song C.S., Kim J.H., Ngamcharussrivichai C. and Prasassarakich P. Effect of preparation conditions in hydrothermal synthesis of highly active unsupported NiMo sulfide catalysts for simultaneous hydrodesulfurization of dibenzothio-phene and 4,6-dimethyldibenzothiophene. *Catalyst Today* 149 (2009): 52-61.
- [28] Yoosuk B., Kim J.H., Song C.S., Ngamcharussrivichai C. and Prasassarakich P. High active MoS₂, CoMoS₂ and NiMoS₂ unsupported catalysts prepared by hydrothermal synthesis for hydrodesulfurization of 4,6dimethyldibenzothiophene. *Catalyst Today* 130 (2008): 14-23.
- [29] Yoneyama Y. and Song C.S. A new method for preparing highly active unsupported Mo sulfide. Catalytic activity for hydrogenolysis of 4-(1-naphthylmethyl)bibenzyl. *Catalysis Today* 50 (1999): 19–27.
- [30] Olivas A., Zepeda T.A., Villalpando I. and Fuentes S. Performance of unsupported Ni(Co,Fe)/MoS₂ catalysts in hydrotreating reactions. *Catalysis Communications* 9 (2008): 1317-1328.
- [31] วิทยา เรื่องพรวิสุทธิ์. ปฏิบัติการเร่งเคมีเกี่ยวกับผิวและปฏิกิริยาเร่งเคมี. กรุงเทพฯ : สมาคมส่งเสริมเทคโนโลยี (ไทย-ญี่ปุ่น), 2547.
- [32] Devers E., Afanasiev P., Jouguet B. and Vrinat M. Hydrothermal syntheses and catalytic properties of dispersed molybdenum sulfides. *Catalysis Letters* 82 (1-2) (2002): 13-17.
- [33] Yang Y.Q., Tye C.T. and Smith K.J. Influence of MoS₂ catalyst morphology on the hydrodeoxygenation of phenols. *Catalyst Communications* 9 (2008): 1364-1368.
- [34] Hensen J., Kooyman P., Meer Y., Kraan A., Beer V., Veen J. and Santen A. The relation between morphology and hydrotreating activity for supported MoS₂

particles. *Journal of Catalysis* 199(2) (2001): 224-235.

- [35] Huber GW., Connor P. and Corma A. Processing biomass in conventional oil refineries: production of high quality diesel by hydrotreating vegetable oils in heavy vacuum oil mixtures. *Applied Catalysis A* 329 (2007): 120-9.





ภาคผนวก

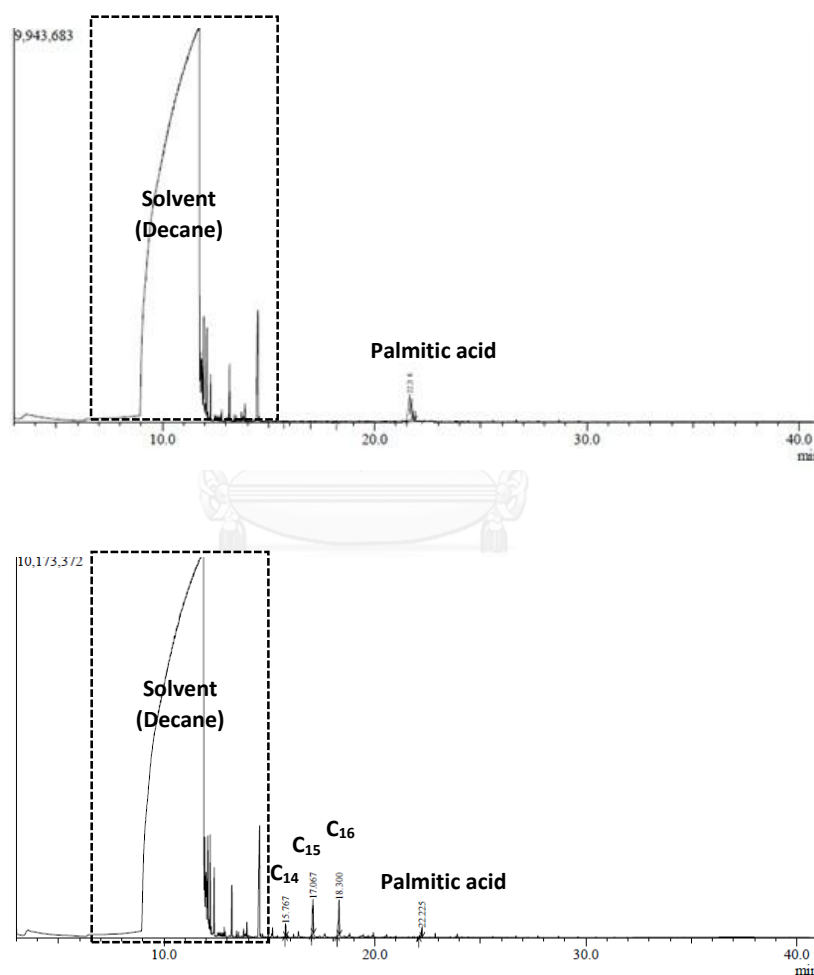
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
CHULALONGKORN UNIVERSITY

ภาคผนวก ก

การวิเคราะห์ผลิตภัณฑ์ของเหลว

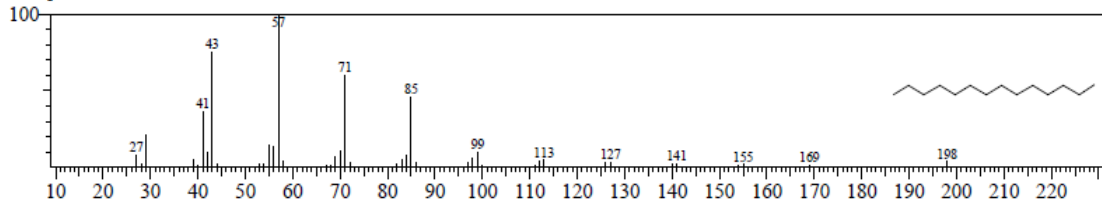
โครมาโทแกรมแสดงผลองค์ประกอบผลิตภัณฑ์ของเหลว

เครื่องแกสโครมาโทกราฟแมสสเปกโทรสโคปที่วิเคราะห์ คือ Agilent Technologies 5975C โดยใช้คอลัมน์แบบ DB-Wax โดยใช้ภาวะดังแสดงในหัวข้อ 3.3.3 ปรากฏผลการวิเคราะห์ดังรูปที่ ก.1,2

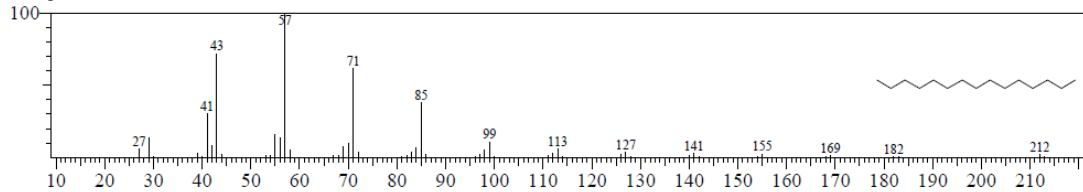


รูปที่ ก.1 ผลโครมาโตแกรมของผลิตภัณฑ์ของเหลวด้วยเครื่องแกสโครมาโทกราฟแบบ GC-MS ก) Pre-reaction ข) 0.2 NiMoS₂ ภาวะการทดลอง: อุณหภูมิ 320 องศาเซลเซียส ความดันไฮโดรเจนเริ่มต้น 70 บาร์ ความเข้มข้นสารตั้งต้นร้อยละ 1.5 โดยน้ำหนักของสารละลาย (กรดปาลมิติกในนอร์มัลเตกเคน) ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา NiMoS₂ ร้อยละ 0.375 โดยน้ำหนักของสารละลาย อัตราสวนโดย โมลของ Ni/(Mo+Ni) = 0.2 และเวลา 60 นาที

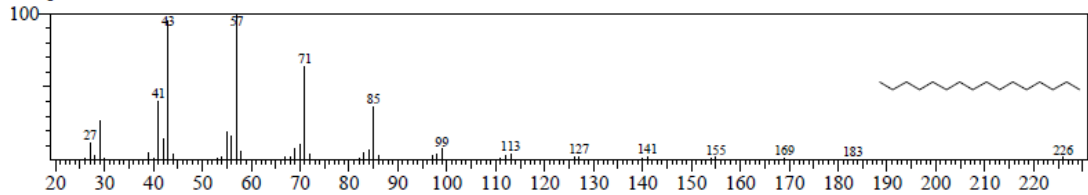
CompName:Tetradecane



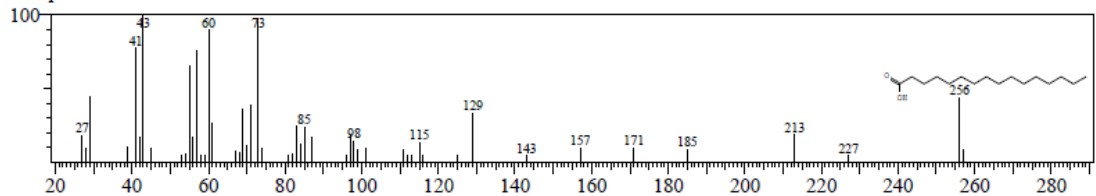
CompName: Pentadecane



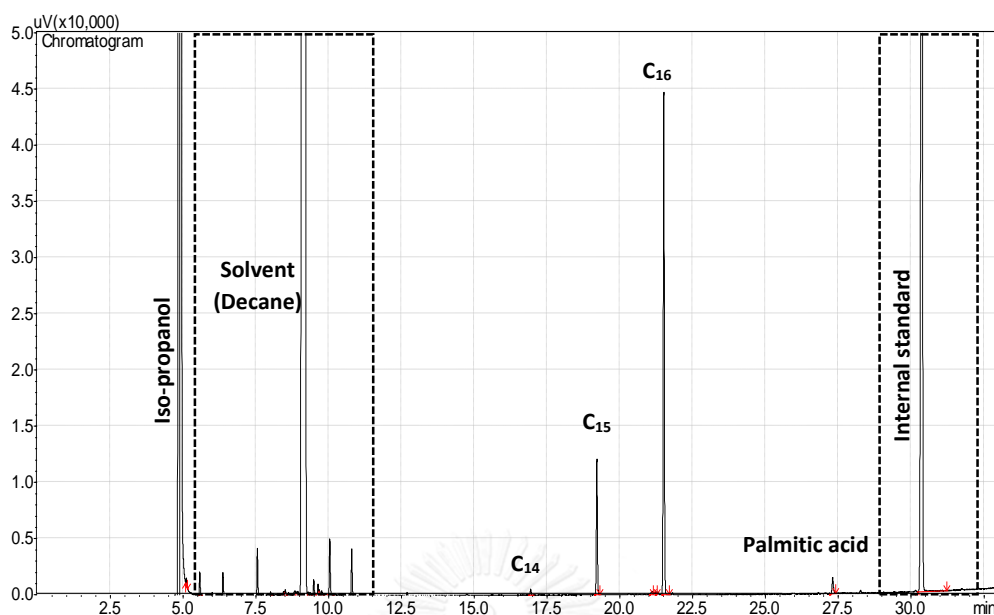
CompName: Hexadecane



CompName:n-Hexadecanoic acid



รูปที่ ก.2 ผล MS (Mass spectroscopy) ของผลิตภัณฑ์ของเหลวด้วยเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟแบบ GC-MS ก) Pre-reaction ข) 0.2 NiMoS₂ ภาวะการทดลอง: อุณหภูมิ 320 องศาเซลเซียส ความดันไฮโดรเจนเริ่มต้น 70 บาร์ ความเข้มข้นสารตั้งต้นร้อยละ 1.5 โดยน้ำหนักของสารละลาย (กรดปาล์มติกในนอร์มัลเดกเคน) ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา NiMoS₂ ร้อยละ 0.375 โดยน้ำหนักของสารละลาย อัตราสวนโดยโมลของ Ni/(Mo+Ni) = 0.2 และเวลา 60 นาที



รูปที่ ก.3 ผลโครมาโตแกรมของผลิตภัณฑ์ของเหลวหลังจากการทำปฏิกิริยา ด้วยเครื่องแกสโครมาโทกราฟแบบ GC-FID ของตัวเร่งปฏิกิริยา 0.2 NiMoS₂ **ภาวะการทดลอง:** อุณหภูมิ 320 องศาเซลเซียส ความดันไฮโดรเจนเริ่มต้น 70 บาร์ ความเข้มข้นสารตั้งต้นร้อยละ 1.5 โดยน้ำหนักของสารละลาย (กรดปาล์มิติกในนอร์มัลเดกเคน) ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา NiMoS₂ ร้อยละ 0.375 โดยน้ำหนักของสารละลาย อัตราสวนโดย โมลของ Ni/(Mo+Ni) = 0.2 และเวลา 60 นาที

ภาคผนวก ข

ตัวอย่างการคำนวณ

การคำนวณ

1. การคำนวณปริมาณการเติมตัวเร่งปฏิกิริยา

รอยละการเติมตัวเร่งปฏิกิริยา (โดยน้ำหนัก)

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

2. การคำนวณอัตราส่วนการเติม Me (Ni และ Co)

อัตราส่วนโดยโมล (mole ratio)

$$= \text{Me} / (\text{Me} + \text{Mo})$$

3. การคำนวณค่าแฟกเตอร์ตอบสนอง (Respond Factor, Rx)

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

โดย i คือ สารมาตรฐาน

M_i คือ ปริมาณสารมาตรฐานที่ใช้ในการวิเคราะห์ด้วย GC-FID (กรัม)

M internal standard คือ ปริมาณของ internal standard (กรัม)

4. การคำนวณหาค่าความเข้มข้นของสารตั้งต้น (W_i) และผลิตภัณฑ์ (X_i) ที่ได้จากการวิเคราะห์ด้วย GC-FID (% โดยน้ำหนัก)

$$W_i, X_i = \frac{1}{R_x} \times \frac{\text{Weight internal standard}}{\text{Weight sample}} \times \frac{\text{Area of } i}{\text{Peak Area of internal standard}} \times 100$$

โดย W_i คือ ปริมาณของสารตั้งต้นที่เหลือหลังปฏิกิริยา (% โดยน้ำหนัก)

X_i คือ ปริมาณของผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นหลังปฏิกิริยา (% โดยน้ำหนัก)

Weight internal standard คือ น้ำหนักของ internal standard (กรัม)

Weight sample คือ น้ำหนักของตัวอย่าง (กรัม)

5. การคำนวณหาค่าร้อยละการเปลี่ยนของสารตั้งต้น (Conversion, %)

$$\text{Conversion} = \frac{\text{Concentration of reactant} - W_i}{\text{Concentration of reactant}} \times 100$$

โดย W_i คือ ปริมาณของสารตั้งต้นที่เหลือหลังปฏิกิริยา (% โดยน้ำหนัก)

Concentration of reactant คือ ความเข้มข้นของสารตั้งต้นก่อนทำปฏิกิริยา (% โดยน้ำหนัก)

6. การคำนวณหาค่าร้อยละการเลือกเกิดของผลิตภัณฑ์ (Selectivity, %)

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

โดย X_i คือ ปริมาณของผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นหลังปฏิกิริยา (% โดยน้ำหนัก)

$\sum X_i$ คือ ผลรวมปริมาณของผลิตภัณฑ์ทั้งหมดที่เกิดขึ้น (% โดยน้ำหนัก)

7. การคำนวณหาค่าร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์ (Yield, %โดยน้ำหนัก)

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

โดย X_i คือ ปริมาณของผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นหลังปฏิกิริยา (% โดยน้ำหนัก)

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

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

9. การคำนวณหาค่าปริมาณรวมของผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้น (n-alkane contents, %)

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

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

ขั้นตอนการนำสารผลิตภัณฑ์มาวิเคราะห์ด้วย GC-FID

ในการจะนำสารผลิตภัณฑ์มาวิเคราะห์ด้วย GC-FID จะต้องนำมาผสมกับ Internal standard ซึ่งก็คือ เมทิลเฮปตะเดคาโนเอต (Methyl heptadecanoate) มีสถานะเป็นของแข็งจึงต้องทำการละลายด้วยไอโซโพรพานอล โดยจะละลายเมทิลเฮปตะเดคาโนเอตในไอโซโพรพานอลให้มีความเข้มข้น 0.5 % หลังจากนั้นก็นำสารขึ้นมา 1 ไมโครลิตร แล้วทำการฉีดเข้าไปใน GC

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

Compounds	Wieght (g)	Retention time (min)	Peak area	Rx
C14	0.1529	17.015	2559071	1.335834
C15	0.158	19.293	2644561.7	1.335901
C16	0.1509	21.586	2513438.3	1.329403
Palmitic acid	0.1505	29.159	1203957.7	0.638488
Methyl heptadecane	0.1506	30.422	1886893	1

จากตารางที่ ข-1 สามารถคำนวณหาค่า Response factor และค่าต่างๆได้ดังสมการ

สมการคำนวณค่าแฟกเตอร์ตอบสนอง (Respond Factor, Rx)

$$Rx_i = \frac{M \text{ internal standard}}{M_i} \times \frac{\text{Peak Area of } i}{\text{Peak Area of internal standard}}$$

โดย i คือ สารมาตรฐาน

M_i คือ ปริมาณสารมาตรฐานที่ใช้ในการวิเคราะห์ด้วย GC-FID (กรัม)

M internal standard คือ ปริมาณของ internal standard (กรัม)

ตัวอย่างการคำนวณ ค่า Response factor ของเพนตะเดเคน (C₁₅) และเฮกซะเดเคน (C₁₆)

$$R_{x_{C_{15}}} = \frac{0.1560}{0.1580} \times \frac{2644561.7}{1886893} = 1.335901$$

$$R_{x_{C_{15}}} = \frac{0.1509}{0.1580} \times \frac{2513438.3}{1886893} = 1.329403$$

ตัวอย่างการคำนวณ ความเข้มข้นของสารตั้งต้นหรือผลิตภัณฑ์ที่เหลือหลังปฏิกิริยา (Wi), ร้อยละการเปลี่ยนของกรดปาล์มติก (Conversion), ร้อยละการเลือกเกิดของผลิตภัณฑ์ (Selectivity), ร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์ (Yield), C₁₆/C₁₅ และปริมาณรวมของผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้น (n-alkane contents) จะขอยกตัวอย่างเฉพาะเพนตะเดเคน (C₁₅) และเฮกซะเดเคน (C₁₆) เนื่องจากวิธีคิดของสารตัวอื่น ๆ มีวิธีคิดคล้ายๆ กับสารสองตัวนี้

- 1) เตตระเดเคน (C₁₄) เพนตะเดเคน (C₁₅) และเฮกซะเดเคน (C₁₆)

$$\begin{aligned} X_{C_{14}} &= \frac{1}{R_x} \times \frac{\text{Wieght internal standard}}{\text{Weight sample}} \times \frac{\text{Area of Tetradecane}}{\text{Peak Area of internal standard}} \times 100 \\ &= \frac{1}{1.335901} \times \frac{3.16}{50} \times \frac{34,875}{529,649} \times 100 \\ &= 0.310 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} X_{C_{15}} &= \frac{1}{R_x} \times \frac{\text{Wieght internal standard}}{\text{Weight sample}} \times \frac{\text{Area of Pentadecane}}{\text{Peak Area of internal standard}} \times 100 \\ &= \frac{1}{1.335901} \times \frac{3.16}{50} \times \frac{34,875}{529,649} \times 100 \\ &= 0.310 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} X_{C_{16}} &= \frac{1}{R_x} \times \frac{\text{Wieght internal standard}}{\text{Weight sample}} \times \frac{\text{Area of Hexadecane}}{\text{Peak Area of internal standard}} \times 100 \\ &= \frac{1}{1.335901} \times \frac{3.16}{50} \times \frac{34,875}{529,649} \times 100 \\ &= 0.310 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \text{Selectivity}_{C14} &= \frac{X_i}{\sum X_i} \times 100 \\
 &= \frac{X_{C14}}{\sum X_i (X_{C14} + X_{C15} + X_{C16})} \times 100 \\
 &= \frac{0.310}{0.788} \times 100 \\
 &= 39.34
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \text{Selectivity}_{C15} &= \frac{X_i}{\sum X_i} \times 100 \\
 &= \frac{X_{C15}}{\sum X_i (X_{C14} + X_{C15} + X_{C16})} \times 100 \\
 &= \frac{0.310}{0.788} \times 100 \\
 &= 39.34
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \text{Selectivity}_{C16} &= \frac{X_i}{\sum X_i} \times 100 \\
 &= \frac{X_{C16}}{\sum X_i (X_{C14} + X_{C15} + X_{C16})} \times 100 \\
 &= \frac{0.310}{0.788} \times 100 \\
 &= 39.34
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \text{Yield}_{C14} &= \frac{X_{C14}}{\text{Concentration of Palmitic acid}} \times 100 \\
 &= \frac{0.310}{1.5} \times 100 \\
 &= 20.67
 \end{aligned}$$

$$\text{Yield}_{C15} = \frac{X_{C15}}{\text{Concentration of Palmitic acid}} \times 100$$

$$= \frac{0.310}{1.5} \times 100$$

$$= 20.67$$

$$\text{Yield}_{C_{16}} = \frac{X_{C_{16}}}{\text{Concentration of Palmitic acid}} \times 100$$

$$= \frac{0.310}{1.5} \times 100$$

$$= 20.67$$

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

$$= \frac{0.310}{1.5}$$

$$= 20.67$$

$$\text{n-alkane content (wt\%)} = \sum \text{Yield}$$

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

$$= 20.67$$

ภาคผนวก ค

ข้อมูลดิบจากแก๊สโครมาโทกราฟ

สารตัวอย่างและสารมาตรฐาน (Internal standard: Methyl heptadecanoate)

ผลของอุณหภูมิ

ภาวะทดลอง : อุณหภูมิ 300-360 องศาเซลเซียส ความดันไฮโดรเจนเริ่มต้น 30 บาร์ ความเข้มข้นสารตั้งต้นร้อยละ 1.5 โดยน้ำหนักของสารละลาย (กรดปาล์มติกในนอร์มัลเดกเคน) ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา NiMoS₂ ร้อยละ 0.375 โดยน้ำหนักของสารละลาย อัตราสวนโดยโมลของ Ni/(Mo+Ni) = 0.2 และเวลา 60 นาที

ภาวะสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา : อุณหภูมิ 350 องศาเซลเซียส ความดันไฮโดรเจนเริ่มต้น 28 บาร์ และเวลา 60 นาที

300 องศาเซลเซียส

Compounds	Area	Wi (wt%)
C ₁₄	1093	0.009
C ₁₅	34875	0.300
C ₁₆	57306	0.495
Palmitic acid	9634	0.173
Internal std.	529649	-

320 องศาเซลเซียส

Compounds	Area	Wi (wt%)
C ₁₄	1005	0.009
C ₁₅	36034	0.317
C ₁₆	60106	0.531
Palmitic acid	4735	0.087
Internal std.	530597	-

340 องศาเซลเซียส

Compounds	Area	Wi (wt%)
C ₁₄	1165	0.010
C ₁₅	44714	0.366
C ₁₆	61259	0.504
Palmitic acid	2000	0.034
Internal std.	565960	-

360 องศาเซลเซียส

Compounds	Area	Wi (wt%)
C ₁₄	1213	0.010
C ₁₅	57378	0.464
C ₁₆	60413	0.491
Palmitic acid	1017	0.017
Internal std.	560449	-

ผลของความดันไฮโดรเจน

ภาวะทดลอง : อุณหภูมิ 320 องศาเซลเซียส ความดันไฮโดรเจนเริ่มต้น 30-90 บาร์ ความเข้มข้นสารตั้งต้นร้อยละ 1.5 โดยน้ำหนักของสารละลาย (กรดปาลมิติกในนอร์มัลเดกเคน) ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา NiMoS₂ ร้อยละ 0.375 โดยน้ำหนักของสารละลาย อัตราสวนโมลของ Ni/(Mo+Ni) = 0.2 และเวลา 60 นาที

ภาวะสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา : อุณหภูมิ 350 องศาเซลเซียส ความดันไฮโดรเจนเริ่มต้น 28 บาร์ และเวลา 60 นาที

30 บาร์

Compounds	Area	Wi (wt%)
C ₁₄	1005	0.009
C ₁₅	36034	0.317
C ₁₆	60106	0.531
Palmitic acid	4735	0.087
Internal std.	530567	-

50 บาร์

Compounds	Area	Wi (wt%)
C ₁₄	1369	0.011
C ₁₅	35758	0.278
C ₁₆	108797	0.851
Palmitic acid	4549.5	0.074
Internal std.	536709	-

70 บาร์

Compounds	Area	Wi (wt%)
C ₁₄	1371	0.012
C ₁₅	30022	0.258
C ₁₆	113727	0.984
Palmitic acid	4034	0.073
Internal std.	501484	-

90 บาร์

Compounds	Area	Wi (wt%)
C ₁₄	1367	0.011
C ₁₅	21505	0.181
C ₁₆	93674	0.792
Palmitic acid	3887.5	0.068
Internal std.	539257	-

สารตัวอย่าง : ผลของความเข้มข้นสารตั้งต้น

ภาวะทดลอง : อุณหภูมิ 320 องศาเซลเซียส ความดันไฮโดรเจนเริ่มต้น 70 บาร์ ความเข้มข้นสารตั้งต้นร้อยละ 1-6 โดยน้ำหนักของสารละลาย (กรดปาลมิติกในนอร์มัลเดกเคน) ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา NiMoS₂ ร้อยละ 0.375 โดยน้ำหนักของสารละลาย อัตราสวนโมลของ Ni/(Mo+Ni) = 0.2 และเวลา 60 นาที

ภาวะสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา : อุณหภูมิ 350 องศาเซลเซียส ความดันไฮโดรเจนเริ่มต้น 28 บาร์ และเวลา 60 นาที

1 โดยน้ำหนักของสารละลาย

Compounds	Area	Wi (wt%)
C ₁₄	1193.1	0.009
C ₁₅	27719.4	0.205
C ₁₆	80354	0.598
Palmitic acid	1015.8	0.016
Internal std.	542636.1	-

1.5 โดยน้ำหนักของสารละลาย

Compounds	Area	Wi (wt%)
C ₁₄	1371	0.012
C ₁₅	30022	0.258
C ₁₆	113727	0.984
Palmitic acid	4034	0.073
Internal std.	501484	-

3 โดยน้ำหนักของสารละลาย

Compounds	Area	Wi (wt%)
C ₁₄	1843.2	0.015
C ₁₅	85212.6	0.687
C ₁₆	190264.8	1.541
Palmitic acid	9437.5	0.159
Internal std.	589857	-

4.5 โดยน้ำหนักของสารละลาย

Compounds	Area	Wi (wt%)
C ₁₄	2124	0.016
C ₁₅	124134.4	0.956
C ₁₆	295765.2	2.288
Palmitic acid	16485	0.266
Internal std.	566723.7	-

6 โดยน้ำหนักของสารละลาย

Compounds	Area	Wi (wt%)
C ₁₄	2835.1	0.022
C ₁₅	166548.5	1.307
C ₁₆	376629	2.970
Palmitic acid	21859.1	0.359
Internal std.	630710.8	-

สารตัวอย่าง : ผลของเวลา

ภาวะทดลอง : อุณหภูมิ 320 องศาเซลเซียส ความดันไฮโดรเจนเริ่มต้น 70 บาร์ ความเข้มข้นสารตั้งต้นร้อยละ 1.5 โดยน้ำหนักของสารละลาย (กรดปาลมิติกในนอร์มัลเดกเคน) ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา NiMoS₂ ร้อยละ 0.375 โดยน้ำหนักของสารละลาย อัตราสวนโดยโมลของ Ni/(Mo+Ni) = 0.2 และเวลา 15-120 นาที

ภาวะสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา : อุณหภูมิ 350 องศาเซลเซียส ความดันไฮโดรเจนเริ่มต้น 28 บาร์ และเวลา 60 นาที

15 นาที

Compounds	Area	Wi (wt%)
C ₁₄	1343.4	0.010
C ₁₅	34995.8	0.256
C ₁₆	77293.6	0.568
Palmitic acid	16239.3	0.249
Internal std.	646010.4	-

60 นาที

Compounds	Area	Wi (wt%)
C ₁₄	1371	0.012
C ₁₅	30022	0.258
C ₁₆	113727	0.984
Palmitic acid	4034	0.073
Internal std.	501484	-

90 นาที

Compounds	Area	Wi (wt%)
C ₁₄	1652.4	0.013
C ₁₅	37070	0.285
C ₁₆	99752.7	0.771
Palmitic acid	1325.3	0.021
Internal std.	673241.2	-

120 นาที

Compounds	Area	Wi (wt%)
C ₁₄	1683.1	0.013
C ₁₅	47823.8	0.381
C ₁₆	91170.8	0.729
Palmitic acid	1106.5	0.018
Internal std.	608118	-

สารตัวอย่าง : ผลของอัตราส่วนโดยโมลของ Ni/(Mo+Ni)

ภาวะทดลอง : อุณหภูมิ 320 องศาเซลเซียส ความดันไฮโดรเจนเริ่มต้น 70 บาร์ ความเข้มข้นสารตั้งต้นร้อยละ 1.5 โดยน้ำหนักของสารละลาย (กรดปาลมิติกในนอร์มัลเดกเคน) ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา NiMoS₂ ร้อยละ 0.375 โดยน้ำหนักของสารละลาย อัตราส่วนโดยโมลของ Ni/(Mo+Ni) = 0-1 และเวลา 60 นาที

ภาวะสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา : อุณหภูมิ 350 องศาเซลเซียส ความดันไฮโดรเจนเริ่มต้น 28 บาร์ และเวลา 60 นาที

0

Compounds	Area	Wi (wt%)
C ₁₄	1152.2	0.010
C ₁₅	14530.9	0.130
C ₁₆	34944.3	0.315
Palmitic acid	13760.4	0.259
Internal std.	481828.6	-

0.1

Compounds	Area	Wi (wt%)
C ₁₄	1434	0.011
C ₁₅	37517.4	0.281
C ₁₆	89005.9	0.669
Palmitic acid	6755.8	0.106
Internal std.	617315.3	-

0.2

Compounds	Area	Wi (wt%)
C ₁₄	1371	0.012
C ₁₅	30022	0.258
C ₁₆	113727	0.984
Palmitic acid	4034	0.073
Internal std.	501484	-

0.3

Compounds	Area	Wi (wt%)
C ₁₄	1467.3	0.011
C ₁₅	33085.1	0.244
C ₁₆	84572	0.626
Palmitic acid	5598.5	0.086
Internal std.	618341.9	-

0.4

Compounds	Area	Wi (wt%)
C ₁₄	1212.8	0.010
C ₁₅	22391.9	0.181
C ₁₆	45708.7	0.372
Palmitic acid	10433.9	0.177
Internal std.	551181.1	-

1

Compounds	Area	Wi (wt%)
C ₁₄	1377.4	0.011
C ₁₅	4492.9	0.036
C ₁₆	2377.4	0.019
Palmitic acid	15223	0.258
Internal std.	675387.1	-

สารตัวอย่าง : ผลของอัตราส่วนโดยโมลของ Co/(Mo+Co)

ภาวะทดลอง : อุณหภูมิ 320 องศาเซลเซียส ความดันไฮโดรเจนเริ่มต้น 70 บาร์ ความเข้มข้นสารตั้งต้นร้อยละ 1.5 โดยน้ำหนักของสารละลาย (กรดปาลมิติกในนอร์มัลเดกเคน) ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา CoMoS₂ ร้อยละ 0.375 โดยน้ำหนักของสารละลาย อัตราส่วนโดยโมลของ Co/(Mo+Co) = 0-1 และเวลา 60 นาที

ภาวะสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา : อุณหภูมิ 350 องศาเซลเซียส ความดันไฮโดรเจนเริ่มต้น 28 บาร์ และเวลา 60 นาที

0

Compounds	Area	Wi (wt%)
C ₁₄	1152.2	0.010
C ₁₅	14530.9	0.130
C ₁₆	34944.3	0.315
Palmitic acid	13760.4	0.259
Internal std.	481828.6	-

0.1

Compounds	Area	Wi (wt%)
C ₁₄	1247.6	0.012
C ₁₅	14084	0.131
C ₁₆	54967.6	0.513
Palmitic acid	10161.8	0.197
Internal std.	488331.5	-

0.2

Compounds	Area	Wi (wt%)
C ₁₄	1233.5	0.011
C ₁₅	14925.1	0.133
C ₁₆	37071.5	0.331
Palmitic acid	12578.6	0.234
Internal std.	513347.7	-

0.3

Compounds	Area	Wi (wt%)
C ₁₄	1237.5	0.013
C ₁₅	13838.2	0.145
C ₁₆	54951.2	0.580
Palmitic acid	6758.9	0.149
Internal std.	488078.2	-

0.4

Compounds	Area	Wi (wt%)
C ₁₄	1242.5	0.010
C ₁₅	13735.1	0.111
C ₁₆	33940.3	0.275
Palmitic acid	15145.7	0.255
Internal std.	584967.9	-

1

Compounds	Area	Wi (wt%)
C ₁₄	1081.5	0.009
C ₁₅	7624.4	0.061
C ₁₆	2728.2	0.022
Palmitic acid	15716.9	0.265
Internal std.	577480.7	-

สารตัวอย่าง : ผลของตัวเร่งปฏิกิริยา MoS₂

ภาวะทดลอง : อุณหภูมิ 320 องศาเซลเซียส ความดันไฮโดรเจนเริ่มต้น 70 บาร์ ความเข้มข้นสารตั้งต้นร้อยละ 1.5 โดยน้ำหนักของสารละลาย (กรดปาลมิติกในนอร์มัลเดกเคน) ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา MoS₂ ร้อยละ 0.375 โดยน้ำหนักของสารละลาย และเวลา 60 นาที

ภาวะสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา : อุณหภูมิ 350 องศาเซลเซียส ความดันไฮโดรเจนเริ่มต้น 28 บาร์ และเวลา 60 นาที

MoS₂ ทางการค้า

MoS₂ ที่เตรียมได้

Compounds	Area	Wi (wt%)	Compounds	Area	Wi (wt%)
C ₁₄	1320.4	0.013	C ₁₄	1152.2	0.010
C ₁₅	13759.8	0.132	C ₁₅	14530.9	0.130
C ₁₆	30578.6	0.296	C ₁₆	34944.3	0.315
Palmitic acid	14063.1	0.283	Palmitic acid	13760.4	0.259
Internal std.	539075.3	-	Internal std.	481828.6	-

ประวัติผู้เขียนวิทยานิพนธ์

นายศักดิ์พัฒน์ เวียงเกตุ เกิดวันที่ 22 พฤษภาคม 2535 สำเร็จการศึกษาปริญญาตรี
วิทยาศาสตร์บัณฑิต สาขาเคมีอุตสาหกรรม ภาควิชาเคมีอุตสาหกรรม คณะวิทยาศาสตร์
มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าพระนครเหนือ ปริญญา 2557 และเข้าศึกษาต่อใน
หลักสูตร วิทยาศาสตร์มหาบัณฑิต สาขาเคมีเทคนิค ภาควิชาเคมีเทคนิค คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ปริญญา 2557

ผลงานทางวิชาการในการประชุมเรื่อง "ไฮโดรดีออกซิจีเนชันของกรดปาล์มิติกบนตัวเร่ง
ปฏิกิริยาซัลไฟด์ของ Ni-Mo และ Co-Mo แบบไม่มีตัวรองรับ" / การประชุม ITICHe & TICHe
2016 conference / Innovative technology toward sustainable development /
October 28, 2016 / Bangkok, Thailand

