

การผลิตเชื้อเพลิงชีวภาพสำหรับอากาศยานจากน้ำมันปาล์มผ่านไฮโดรไดออกซิจีเนชันและไฮโดรไอโซ  
เมอไรเซชัน



วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต  
สาขาวิชาเคมีเทคนิค ภาควิชาเคมีเทคนิค  
คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย  
ปีการศึกษา 2562  
ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

BIO-JET FUEL PRODUCTION FROM PALM OIL VIA HYDRODEOXYGENATION AND  
HYDROISOMERIZATION



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

Department of Chemical Technology

FACULTY OF SCIENCE

Chulalongkorn University

Academic Year 2019

Copyright of Chulalongkorn University



พชร ฉินทกานันท์ : การผลิตเชื้อเพลิงชีวภาพสำหรับอากาศยานจากน้ำมันปาล์มผ่านไฮโดรดีออกซิเจนชันและไฮโดรไอโซเมอไรเซชัน. ( BIO-JET FUEL PRODUCTION FROM PALM OIL VIA HYDRODEOXYGENATION AND HYDROISOMERIZATION) อ.ที่ปรึกษาหลัก : รศ. ดร.นพิตา หิญาชีระนันท์

จากความต้องการใช้น้ำมันอากาศยานที่เพิ่มขึ้น ตลอดจนความตระหนักในปัญหาสิ่งแวดล้อมอันเกิดจากการเผาไหม้ของเชื้อเพลิงฟอสซิล นานาประเทศจึงได้มีความพยายามที่จะผลิตน้ำมันอากาศยานชีวภาพเพื่อทดแทนการใช้เชื้อเพลิงจากฟอสซิล อย่างไรก็ตามน้ำมันชีวภาพอากาศยานซึ่งผลิตด้วยน้ำมันปาล์มหรือไขมันสัตว์มักจะมีสมบัติด้อยในด้านการไหลที่อุณหภูมิต่ำเนื่องจากมีจุดเยือกแข็งสูง ดังนั้นวัตถุประสงค์ของงานวิจัยนี้ คือ เพื่อศึกษาและพัฒนากระบวนการผลิตน้ำมันชีวภาพอากาศยานจากน้ำมันปาล์มโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาฐานซีโอไลต์ โดยต้องการให้น้ำมันชีวภาพที่ผลิตได้มีสัดส่วนของสารประกอบไอโซอัลเคน (iso-alkanes) ในปริมาณมากเพื่อลดจุดเยือกแข็งของน้ำมันด้วยไฮโดรไฮโซเมอไรเซชัน (hydroisomerization, HI) ของนอร์มัลอัลเคนควบคู่ไปกับไฮโดรดีออกซิเจนชัน (hydrodeoxygenation, HDO) และไฮโดรจิเนชัน (hydrogenation, HG) เพื่อกำจัดสารประกอบที่มีออกซิเจนและพันธะคู่ ในงานวิจัยนี้ ผลของตัวเร่งปฏิกิริยาซึ่งมีนิกเกิล (Ni) ปริมาณ 10% โดยน้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยาบนตัวรองรับซีโอไลต์ทั้งหมดสี่ชนิด (NH<sub>4</sub>-Beta, H-Beta, ZSM-5 และ Y) ต่อประสิทธิภาพในการทำปฏิกิริยาได้ถูกทดสอบ ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลฐานซีโอไลต์ถูกเตรียมด้วยวิธีการฝังตัวแบบเปียกชุ่มพอดี (incipient-wetness impregnation) และในงานวิจัยนี้ยังได้ศึกษาการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบโลหะคู่ Pt-Ni ซึ่งมีสัดส่วนโดยมวลของ Pt/(Pt+Ni) ตั้งแต่ 0.05-0.15 และปริมาณโลหะสุทธิของตัวเร่งปฏิกิริยาถูกควบคุมที่ 10% โดยน้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยา ตัวเร่งปฏิกิริยาจะถูกทดสอบกับมันดภาพในกระบวนการผลิตน้ำมันชีวภาพอากาศยานในเครื่องปฏิกรณ์แบบกะ ผลของตัวแปรที่ใช้ในการศึกษา ได้แก่ อุณหภูมิ (300-380 องศาเซลเซียส), ความดันแก๊สไฮโดรเจน (H<sub>2</sub>) เริ่มต้น (25-40 บาร์), เวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา (2-8 ชั่วโมง) และปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา (2.8-17.0% โดยน้ำหนักของน้ำมันปาล์ม) ต่อค่าการเลือกเกิดและผลได้ของผลิตภัณฑ์ได้ถูกตรวจสอบ ก่อนการทำปฏิกิริยาจะทำการรีดิวตัวเร่งปฏิกิริยาแบบอิน-ซิตู (in-situ reduction) ที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส ด้วยความดันแก๊ส H<sub>2</sub> เริ่มต้น 10 บาร์ เป็นเวลา 2 ชั่วโมง จากผลการทดลองพบว่า สามารถผลิตน้ำมันชีวภาพอากาศยานซึ่งมีสัดส่วนโดยน้ำหนักของไอโซอัลเคน/นอร์มัลอัลเคน (iso/n) สูงที่สุด คือ 1.67 และมีปริมาณสารประกอบออกซิเจนและสารประกอบไม่อิ่มตัวในปริมาณต่ำ เมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 10%Ni/NH<sub>4</sub>-Beta ปริมาณ 5.7% โดยน้ำหนักของน้ำมันปาล์มภายใต้ความดันแก๊ส H<sub>2</sub> เริ่มต้น 40 บาร์ ที่ 360 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 4 ชั่วโมง ซึ่งทำให้ได้ผลได้ของน้ำมันชีวภาพอากาศยานเท่ากับ 20.8% โดยน้ำหนักของน้ำมันปาล์มเริ่มต้น เนื่องจากน้ำมันชีวภาพที่ได้นี้มีปริมาณโครงสร้างแบบไอโซอัลเคนถึง 24.9% โดยน้ำหนัก ทำให้น้ำมันชีวภาพมีจุดเยือกแข็งต่ำถึง -72 องศาเซลเซียส นอกจากนี้ยังพบว่าการผสมน้ำมันชีวภาพซึ่งมีจุดเยือกแข็ง -28 องศาเซลเซียสกับน้ำมันอากาศยานเชิงพาณิชย์เกรด JETA-1 ที่สัดส่วน 30% โดยปริมาตรของน้ำมันผสม ทำให้น้ำมันชีวภาพอากาศยานผสมที่ได้มีจุดเยือกแข็ง -53 องศาเซลเซียส ซึ่งยังคงเป็นตามข้อกำหนดของ ASTM D7566 (-47 องศาเซลเซียส)

สาขาวิชา เคมีเทคนิค  
ปีการศึกษา 2562

ลายมือชื่อนิสิต .....  
ลายมือชื่อ อ.ที่ปรึกษาหลัก .....

# # 6071964323 : MAJOR CHEMICAL TECHNOLOGY

KEYWORD: bimetallic catalyst, hydrotreating, zeolite, freezing point

Pachara Chintakanan : BIO-JET FUEL PRODUCTION FROM PALM OIL VIA HYDRODEOXYGENATION AND HYDROISOMERIZATION. Advisor: Assoc. Prof. NAPIDA HINCHIRANAN, Ph.D.

According to the increasing demand for air transport with growing awareness of environmental issues caused by fossil fuels burning, every country attempts to produce bio-jet fuel for replacing the fossil fuel. However, bio-jet fuel produced from palm olein or animal fat is usually suffered from poor cold flow properties due to its high freezing point. Hence, the objective of this research is to study and develop the production process of bio-jet fuel derived from palm oil using zeolites-based catalysts. This research aimed to produced bio-jet fuel with high content of iso-alkanes to reduce the freezing point of fuel via hydroisomerization (HI) of normal-alkanes along with hydrodeoxygenation (HDO) and hydrogenation (HG) to eliminate oxygenated compounds and unsaturated compounds. In this research, the effects of 10 wt% nickel (Ni) based on the weight of catalyst and loaded on four types of zeolite support (NH<sub>4</sub>-Beta, H-Beta, ZSM-5 and Y) on the catalytic efficiency were investigated. The Ni-based zeolite catalysts were prepared by incipient-wetness impregnation method. The used of Pt-Ni bimetallic catalysts with Pt/(Pt+Ni) wt ratio between 0.05-0.15 at a net metal content of 10 wt% were also studied. Catalyst activity was tested in a batch reactor and the effect of various reaction parameters such as initial H<sub>2</sub> pressure (25-40 bar), reaction temperature (300-380 °C) reaction time (2-8 h) and catalyst concentration (2.8-17.0 wt% of palm oil) on the product selectivity and yield were investigated. Before the reaction, the catalyst was in-situ reduced at 400 °C for 2 h under 10 bar of H<sub>2</sub> pressure. From the results, bio-jet fuel with the highest iso-/n-alkanes ratio of 1.67 with low content of oxygenated and unsaturated compounds was obtained with 10%Ni/NH<sub>4</sub>-Beta when the concentration of catalyst at 5.7 wt% based on palm oil was applied under 40 bar initial H<sub>2</sub> pressure at 360 °C for 4 h to achieve the bio-jet fuel yield of 20.8 wt% based on fed palm oil. Since the obtained bio-jet fuel had high iso-alkanes content of 24.9% it could reduce the freezing point to -72 °C. In addition, it was found that the blending of liquid product having the freezing point of -28 °C with a commercial jet fuel (JETA-1) at 30 vol% yielded a blended bio-jet fuel with a freezing point of -53 °C, which was still in the requirement of the ASTM D7566 criteria.

Field of Study: Chemical Technology

Student's Signature .....

Academic Year: 2019

Advisor's Signature .....

## กิตติกรรมประกาศ

วิทยานิพนธ์เรื่องการผลิตน้ำมันชีวภาพอากาศยานจากน้ำมันปาล์มผ่านไฮโดรตีออกซิเจนชั้น และไฮโดรไอโซเมอไรเซชันฉบับนี้ จะไม่สามารถเสร็จสมบูรณ์ไปได้เลยหากปราศจากการให้ความช่วยเหลือและสนับสนุนในการทำวิจัยจากบุคคลเหล่านี้

ขอกราบขอบพระคุณ รองศาสตราจารย์ ดร. นพิตา ทิพย์ชिरะนันท์ อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ ที่ได้กรุณาให้ ความรู้ คำแนะนำ และให้คำปรึกษาที่มีประโยชน์ ตลอดจนอำนวยความสะดวกในการดำเนินงานวิจัยของข้าพเจ้าให้สำเร็จลุล่วงได้ด้วยดี

ขอขอบพระคุณ รองศาสตราจารย์ ดร. ประเสริฐ เรียบร้อยเจริญ ประธานกรรมการสอบวิทยานิพนธ์ รองศาสตราจารย์ ดร. ขวาลิต งามจรัสศรีวิชัย กรรมการสอบวิทยานิพนธ์ และรองศาสตราจารย์ ดร. เอกสิทธิ์ สมสุข กรรมการสอบวิทยานิพนธ์ภายนอกมหาวิทยาลัยที่ให้ความกรุณาเป็นกรรมการสอบวิทยานิพนธ์ในครั้งนี้ ตลอดจนได้ให้คำแนะนำและข้อเสนอแนะ เพื่อให้วิทยานิพนธ์ฉบับนี้ มีความสมบูรณ์มากยิ่งขึ้น

ขอขอบคุณ ทุนอุดหนุนการศึกษาสำหรับผู้ช่วยวิจัยระดับปริญญาโทจากศูนย์ความเป็นเลิศด้านเทคโนโลยีปิโตรเคมีและวัสดุ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย (PETROMAT) และทุน JEP Short-Term Exchange Program for International Postgraduate Student จาก Japan Student Service Organization (JASSO) สำหรับการไปแลกเปลี่ยนและทำวิจัยระยะสั้นที่เมืองคุมาโมโตะ ประเทศญี่ปุ่น

ขอขอบคุณ โครงการสนับสนุนการศึกษา วิจัยพัฒนาเทคโนโลยีพลังงานทดแทน ปีงบประมาณ 2561 แม่ข่ายงานวิจัยมหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์ รอบที่ 2 (สนอ. 07-02-61-001/05 และ AE-KU-61-02/03)

ขอขอบคุณ คณาจารย์ และเจ้าหน้าที่ของภาควิชาเคมีเทคนิคทุกท่านที่เมตตาและอำนวยความสะดวกในการดำเนินงานวิจัยเป็นอย่างดีมาโดยตลอด และขอขอบคุณเพื่อนๆ พี่ๆ และน้องๆ ทุกคนในกลุ่มวิจัยที่ได้ให้ความช่วยเหลือ ตลอดจนให้กำลังใจในการทำงานวิจัย

สุดท้ายนี้ขอขอบพระคุณบิดา มารดา และครอบครัว ที่ให้การสนับสนุนในด้านต่างๆ และเป็นกำลังในการเรียนและทำวิจัยในระดับบัณฑิตศึกษาตลอดมา

พชร ฉินทกานันท์

## สารบัญ

	หน้า
.....	ค
บทคัดย่อภาษาไทย.....	ค
.....	ง
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ.....	ง
กิตติกรรมประกาศ.....	จ
สารบัญ.....	ฉ
สารบัญตาราง.....	ญ
สารบัญรูป.....	ฎ
บทที่ 1 บทนำ.....	1
1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา.....	1
1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย.....	3
1.3 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ.....	3
1.4 ขอบเขตงานวิจัย.....	4
1.5 ขั้นตอนดำเนินงานวิจัย.....	4
บทที่ 2 ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	6
2.1 ภาวะโลกร้อน.....	6
2.1.1 สาเหตุของภาวะโลกร้อน.....	6
2.1.2 ผลกระทบของภาวะโลกร้อน.....	6
2.1.3 การปรับตัวของอุตสาหกรรมการบินเพื่อลดผลกระทบต่อภาวะโลกร้อน.....	8
2.2 น้ำมันอากาศยาน (jet fuel).....	9
2.2.1 องค์ประกอบของน้ำมันอากาศยาน.....	9

2.2.2 สมบัติของน้ำมันอากาศยาน.....	9
2.3 น้ำมันจากพืช (Plant oil) .....	14
2.3.1 องค์ประกอบและสมบัติของน้ำมันจากพืช .....	15
2.3.2 ปริมาณผลผลิตพืชให้น้ำมันภายในประเทศไทย .....	16
2.4 ปฏิกิริยาที่ใช้ในกระบวนการเปลี่ยนน้ำมันจากพืชเป็นน้ำมันชีวภาพอากาศยาน .....	19
2.4.1 ปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชัน (hydrogenation, HG) .....	19
2.4.2 ปฏิกิริยาดีออกซิจิเนชัน (deoxygenation) .....	20
2.4.3 ปฏิกิริยาไฮโดรไอโซเมอไรเซชัน (hydrosomerization, HI).....	21
2.4.4 ปฏิกิริยาการแตกตัว (cracking) .....	21
2.5 ตัวเร่งปฏิกิริยาในกระบวนการเปลี่ยนน้ำมันจากพืชเป็นน้ำมันอากาศยาน .....	22
2.5.1 โลหะกัมมันต์ (active metals).....	22
2.5.2 ตัวรองรับ (supports) .....	24
2.6 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	26
บทที่ 3 วิธีการดำเนินงานวิจัย .....	30
3.1 สารตั้งต้นและสารเคมี .....	30
3.2 เครื่องมือและอุปกรณ์ที่ใช้ในงานวิจัย .....	31
3.3 ขั้นตอนการดำเนินงานวิจัย.....	33
3.3.1 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา .....	33
3.3.2 การวิเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา .....	34
3.3.3 ไฮโดรดีออกซิจิเนชันและไฮโดรไอโซเมอไรเซชันของน้ำมันปาล์ม .....	39
3.3.4 การวิเคราะห์ผลิตภัณฑ์.....	41
3.3.5 การวิเคราะห์สมบัติของผลิตภัณฑ์เหลวและของผสมระหว่างผลิตภัณฑ์เหลวและน้ำมัน อากาศยานเชิงพาณิชย์ (JATA-1).....	45
บทที่ 4 ผลการทดลองและการอภิปราย .....	48



4.1 การวิเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาและตัวรองรับซีโอไลต์.....	48
4.1.1 สมบัติทางกายภาพ ปริมาณโลหะกัมมันต์ และขนาดผลึกของนิกเกิลของตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/zeolite.....	48
4.1.2 ความสามารถในการเกิดปฏิกิริยารีดักชันของตัวเร่งปฏิกิริยา.....	51
4.2 ผลของปัจจัยต่างๆ ต่อการผลิตน้ำมันชีวภาพอากาศยานจากน้ำมันปาล์ม .....	57
4.2.1 ผลของชนิดตัวรองรับซีโอไลต์ .....	59
4.2.2 ผลของอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา .....	63
4.2.3 ผลของความดันแก๊สไฮโดรเจนเริ่มต้น .....	66
4.2.4 ผลของเวลาในการทำปฏิกิริยา.....	69
4.2.5 ผลของปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา.....	73
4.2.6 ผลของอัตราส่วนโดยน้ำหนักของ Pt/(Pt+Ni).....	76
4.3 สมบัติของผลิตภัณฑ์เหลวและของผสมระหว่างผลิตภัณฑ์เหลวและน้ำมันอากาศยานเชิง พาณิชย์ (JATA-1) .....	79
4.3.1 จุดเยือกแข็งของผลิตภัณฑ์ที่ได้จากกระบวนการผลิตน้ำมันชีวภาพอากาศยานจาก น้ำมันปาล์ม .....	79
4.3.2 จุดเยือกแข็งของน้ำมันผสมระหว่างผลิตภัณฑ์ที่ได้จากกระบวนการผลิตน้ำมันชีวภาพ อากาศยานจากน้ำมันปาล์มกับน้ำมันอากาศยานเชิงพาณิชย์.....	82
4.3.3 ค่าความร้อนของผลิตภัณฑ์ที่ได้จากกระบวนการผลิตน้ำมันชีวภาพอากาศยานจาก น้ำมันปาล์ม .....	84
บทที่ 5 สรุปผลการทดลองและข้อเสนอแนะ .....	86
5.1 สรุปผลการทดลอง .....	86
5.1.1 สมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยา.....	86
5.1.2 ผลการผลิตน้ำมันชีวภาพอากาศยานจากน้ำมันปาล์มผ่าน HDO และ HI.....	87
5.1.3 จุดเยือกแข็งของผลิตภัณฑ์เหลวที่ผลิตได้ และผลของการผสมผลิตภัณฑ์เหลวกับน้ำมัน อากาศยานเชิงพาณิชย์.....	88

5.2 ข้อเสนอแนะ .....	89
ภาคผนวก ก. การคำนวณในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา .....	90
ภาคผนวก ข. การคำนวณผลได้ของผลิตภัณฑ์ .....	92
ภาคผนวก ค. การหาปริมาณโลหะกัมมันต์ในตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิค ICP-OES .....	93
บรรณานุกรม.....	95
ประวัติผู้เขียน.....	101



## สารบัญตาราง

หน้า

ตารางที่ 2.1 ค่าความร้อน จุดเดือด และจุดเยือกแข็งของสารประกอบแอโรมาติก ไฮโคอัลเคน นอร์ มันอัลเคน และไอโซอัลเคน ที่จำนวนอะตอมคาร์บอนเท่ากัน .....	10
ตารางที่ 2.2 ข้อกำหนดมาตรฐานของน้ำมันอากาศยานประเภทต่างๆ .....	11
ตารางที่ 2.3 องค์ประกอบของกรดไขมันในไตรกลีเซอไรด์จากน้ำมันพืชแต่ละชนิด .....	15
ตารางที่ 2.4 สมบัติทางเคมีฟิสิกส์ของน้ำมันพืชแต่ละชนิด .....	16
ตารางที่ 2.5 ปริมาณการผลิตพืชให้น้ำมันที่สำคัญทั่วโลกและภายในประเทศไทย .....	17
ตารางที่ 2.6 ผลของชนิดโลหะกัมมันต์ต่อการทำปฏิกิริยา HI ของนอร์มัลเฮกเซน .....	24
ตารางที่ 2.7 ผลของการใช้ตัวรองรับและโลหะกัมมันต์ชนิดต่างๆ ต่อค่าการเปลี่ยนแปลงและผลได้ หรือค่าการเลือกเกิดไอโซเมอร์.....	26
ตารางที่ 3.1 จุดตัดอุณหภูมิของเชื้อเพลิงชีวภาพชนิดต่างๆ .....	42
ตารางที่ 3.2 อุณหภูมิที่องค์ประกอบแต่ละประเภทในผลิตภัณฑ์ของแข็งเกิดการสลายตัว.....	44
ตารางที่ 4.1 สมบัติทางกายภาพ ปริมาณโลหะกัมมันต์ และขนาดผลึก NiO ของตัวรองรับซีโอไลต์ และตัวเร่งปฏิกิริยา.....	49
ตารางที่ 4.2 ปริมาณของโลหะนิกเกิลแต่ละรูปแบบในตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้ภายหลังการรีดิวซ์	54
ตารางที่ 4.3 ความเป็นกรดของตัวรองรับซีโอไลต์และตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้ .....	55
ตารางที่ 4.4 ธาตุองค์ประกอบของผลิตภัณฑ์เหลวซึ่งได้จากปฏิกิริยาไฮโดรทรีตของน้ำมันปาล์ม ....	58
ตารางที่ 4.5 ผลของชนิดตัวรองรับซีโอไลต์ต่อผลได้ของผลิตภัณฑ์ของเหลว ของแข็ง และแก๊ส.....	60
ตารางที่ 4.6 ผลของอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาต่อผลได้ของผลิตภัณฑ์ของเหลว ของแข็ง และแก๊ส	63
ตารางที่ 4.7 ผลของอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาต่อองค์ประกอบในผลิตภัณฑ์แก๊ส.....	64
ตารางที่ 4.8 ผลของความดัน H <sub>2</sub> เริ่มต้นในการทำปฏิกิริยาต่อผลได้ของผลิตภัณฑ์ของเหลว ของแข็ง และแก๊ส .....	67

ตารางที่ 4.9 ผลของระยะเวลาในการทำปฏิกิริยาต่อผลได้ของผลิตภัณฑ์ของเหลว ของแข็ง และแก๊ส ..... 70

ตารางที่ 4.10 ผลของปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาต่อผลได้ของผลิตภัณฑ์ของเหลว ของแข็ง และแก๊ส.... 73

ตารางที่ 4.11 ผลของอัตราส่วนโดยน.ของ Pt/(Pt+Ni) ต่อผลได้ของผลิตภัณฑ์ของเหลว ของแข็ง และแก๊ส ..... 77

ตารางที่ 4.12 จุดเยือกแข็งของผลิตภัณฑ์ของเหลวที่ผลิตได้จากน้ำมันปาล์มผ่าน HDO และ HI ..... 82

ตารางที่ 4.13 จุดเยือกแข็งของน้ำมันผสมที่ได้จากการผสมระหว่างผลิตภัณฑ์ของเหลวที่ได้จากปฏิกิริยากับน้ำมันอากาศยานที่ใช้ในเชิงพาณิชย์ (Jet A-1) ในอัตราส่วนต่างๆ ..... 84

ตารางที่ 4.14 ค่าความร้อนของ น้ำมันปาล์ม เชื้อเพลิงอากาศยานเชิงพาณิชย์ และผลิตภัณฑ์เหลวซึ่งได้จากปฏิกิริยาไฮโดรทรีตของน้ำมันปาล์ม..... 85



## สารบัญรูป

หน้า

รูปที่ 2.1 ค่าผลต่างจากค่าปกติของอุณหภูมิ (TA) ในปีค.ศ.1987-2019 ที่ชั้นบรรยากาศ (a) โทรโพสเฟียร์ส่วนล่าง (b) โทรโพสเฟียร์ส่วนกลาง (c) โทรโพพอส และ (d) สตราโทสเฟียร์ส่วนล่าง.....	7
รูปที่ 2.2 พื้นที่ซึ่งมีศักยภาพสำหรับปลูกต้นปาล์มในประเทศไทย .....	18
รูปที่ 2.3 เส้นทางการเกิดปฏิกิริยาในกระบวนการผลิตน้ำมันชีวภาพอากาศยานจากไตรกลีเซอไรด์	19
รูปที่ 2.4 ผลของอุณหภูมิและชนิดของโลหะกัมมันต์ (ก) Pt (ข) Pd (ค) Rh และ (ง) Ni ต่อค่าการเปลี่ยนแปลงและค่าการเลือกเกิดของผลิตภัณฑ์ในการทำปฏิกิริยา HDO ของ กรดโพรพานอิก .....	23
รูปที่ 3.1 ชุดเครื่องปฏิกรณ์แบบกะที่ใช้ในงานวิจัย (ก) ภาพรวมระบบเครื่องปฏิกรณ์ (ข) ถังปฏิกรณ์ (ค) เครื่องควบคุม Parr 4848.....	32
รูปที่ 3.2 เครื่องทดสอบการดูดซับและการคายแก๊สไนโตรเจน ยี่ห้อ MicrotracBEL รุ่น Belsorp mini II.....	34
รูปที่ 3.3 เครื่องเอ็กซ์เรย์ดิฟแฟรกโทมิเตอร์ Bruker รุ่น D8 advance .....	35
รูปที่ 3.4 เครื่องวิเคราะห์ชนิดและปริมาณธาตุองค์ประกอบ SPECTRO รุ่น CIROS.....	36
รูปที่ 3.5 เครื่องวิเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา MicrotracBEL รุ่น BELCAT II.....	37
รูปที่ 3.6 เครื่องเอ็กซ์เรย์โฟโตอิเล็กตรอนสเปกโตรสโคปี Kratos รุ่น AXIS Ultra DLD .....	38
รูปที่ 3.7 ชุดกรองแบบบุชเนอร์.....	40
รูปที่ 3.8 เครื่องแก๊สโครมาโตกราฟีประกอบด้วยแมสสเปกโตรมิเตอร์ ยี่ห้อ Shimadzu รุ่น QP2010A .....	41
รูปที่ 3.9 เครื่องจำลองการกลั่นด้วยแก๊สโครมาโตกราฟี Agilent รุ่น 7890A .....	42
รูปที่ 3.10 เครื่องวิเคราะห์ปริมาณธาตุองค์ประกอบ PerkinElmer รุ่น PE 2410.....	43
รูปที่ 3.11 เครื่องวิเคราะห์การสลายตัวทางความร้อนของสาร LECO รุ่น TGA701 .....	44
รูปที่ 3.12 เครื่องแก๊สโครมาโตกราฟีประกอบด้วยตัวตรวจวัดชนิดสภาพนำความร้อน Shimadzu รุ่น GC-2014 .....	45

รูปที่ 3.13 เครื่องวิเคราะห์ปริมาณความร้อนของสสารแบบดิฟเฟอเรนเชียล METTLER รุ่น DSC82 .....	46
รูปที่ 4.1 ไอโซเทิร์มของการดูดและคายไนโตรเจนของตัวรองรับซีโอไลต์ชนิดต่างๆ.....	48
รูปที่ 4.2 รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้.....	50
รูปที่ 4.3 โพรไฟล์การรีดักชันจากวิเคราะห์ด้วยเทคนิค H <sub>2</sub> -TPR ของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้.....	52
รูปที่ 4.4 โพรไฟล์การวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XPS ของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้.....	53
รูปที่ 4.5 โพรไฟล์การคายแอมโมเนียที่ถูกดูดซับด้วยตัวรองรับซีโอไลต์และตัวเร่งปฏิกิริยาจากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค NH <sub>3</sub> -TPD .....	55
รูปที่ 4.6 โครมาโตแกรมของผลิตภัณฑ์เหลวซึ่งได้จากปฏิกิริยาไฮโดรทรีตของน้ำมันปาล์มโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 10%Ni/NH <sub>4</sub> -Beta ปริมาณ 5.7% โดยน.ของน้ำมันปาล์ม ทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 360 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 4 ชั่วโมง ที่ความดัน H <sub>2</sub> เริ่มต้น (a) 25 บาร์ และ (b) 40 บาร์ .....	58
รูปที่ 4.7 ผลของชนิดตัวรองรับซีโอไลต์ในตัวเร่งปฏิกิริยา Ni ต่อ (a) ผลได้ของน้ำมันชีวภาพแต่ละประเภท และ (b) องค์ประกอบทางเคมีของผลิตภัณฑ์ของเหลว ซึ่งได้จากปฏิกิริยาไฮโดร ทรีตของน้ำมันปาล์ม.....	61
รูปที่ 4.8 ผลของอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาต่อ (a) ผลได้ของน้ำมันชีวภาพแต่ละประเภท และ (b) องค์ประกอบทางเคมีของผลิตภัณฑ์ของเหลว ซึ่งได้จากปฏิกิริยาไฮโดรทรีตของน้ำมันปาล์ม .....	65
รูปที่ 4.9 ผลของความดัน H <sub>2</sub> เริ่มต้นต่อ (a) ผลได้ของน้ำมันชีวภาพแต่ละประเภท และ (b) องค์ประกอบทางเคมีของผลิตภัณฑ์ของเหลว ซึ่งได้จากปฏิกิริยาไฮโดรทรีตของน้ำมันปาล์ม .....	68
รูปที่ 4.10 ผลของระยะเวลาในการทำปฏิกิริยาต่อ (a) ผลได้ของน้ำมันชีวภาพแต่ละประเภท และ (b) องค์ประกอบทางเคมีของผลิตภัณฑ์ของเหลว ซึ่งได้จากปฏิกิริยาไฮโดรทรีตของน้ำมันปาล์ม (ภาวะที่ใช้: ตัวเร่งปฏิกิริยา = 10%Ni/NH <sub>4</sub> -Beta; ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา = 5.7% โดยน.ของน้ำมันปาล์ม; ความดัน H <sub>2</sub> เริ่มต้น = 30 บาร์; อุณหภูมิ = 360 องศาเซลเซียส) .....	71
รูปที่ 4.11 เส้นทางการการเกิดปฏิกิริยาในกระบวนการไฮโดรทรีตตั้งของน้ำมันปาล์ม .....	72
รูปที่ 4.12 ผลของปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาต่อ (a) ผลได้ของน้ำมันชีวภาพแต่ละประเภท และ (b) องค์ประกอบทางเคมีของผลิตภัณฑ์ของเหลว ซึ่งได้จากปฏิกิริยาไฮโดรทรีตของน้ำมันปาล์ม .....	75
รูปที่ 4.13 ผลของของอัตราส่วนโดยน.ของ Pt/(Pt+Ni) ต่อ (a) ผลได้ของน้ำมันชีวภาพแต่ละประเภท และ (b) องค์ประกอบทางเคมีของผลิตภัณฑ์ของเหลว ซึ่งได้จากปฏิกิริยาไฮโดรทรีตของน้ำมันปาล์ม..	78

- รูปที่ 4.14 การวิเคราะห์จุดเยือกแข็งด้วยเครื่องวิเคราะห์ปริมาณความร้อนของสสารแบบดิฟเฟอเรนเทียลของผลิตภัณฑ์เหลวที่ได้จากกระบวนการผลิตน้ำมันชีวภาพอากาศยานผ่านปฏิกิริยาไฮโดรทรีตโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาและภาวะดำเนินการต่างๆกัน ..... 80
- รูปที่ 4.15 จุดเยือกแข็งของน้ำมันผสมที่ได้จากการผสมระหว่างผลิตภัณฑ์ของเหลวที่ได้จากปฏิกิริยากับน้ำมันอากาศยานที่ใช้ในเชิงพาณิชย์ (Jet A-1) ..... 83



## บทที่ 1

### บทนำ

#### 1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา

จากการลดลงของแหล่งเชื้อเพลิงปิโตรเลียม ตลอดจนความตระหนักในการเพิ่มขึ้นของปัญหาสิ่งแวดล้อมอันเกิดจากการเผาไหม้ของเชื้อเพลิงฟอสซิล ทำให้เกิดการค้นหาแหล่งพลังงานทดแทนชนิดใหม่สำหรับนำมาใช้แทนเชื้อเพลิงจากฟอสซิล โดยเมื่อพิจารณาภาคการขนส่ง การขนส่งทางอากาศก่อให้เกิดการปลดปล่อยแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ (CO<sub>2</sub>) 12% ของภาคการขนส่งทั้งหมด [1] อีกทั้งในอนาคตการปลดปล่อย CO<sub>2</sub> จากภาคการขนส่งทางอากาศอาจเพิ่มสูงขึ้นอีกมาก โดยสมาคมขนส่งทางอากาศระหว่างประเทศ (The International Air Transport Association, IATA) ได้คาดคะเนว่าปริมาณความต้องการการขนส่งทางอากาศจะเพิ่มขึ้นถึงสองเท่าภายในอีกสองทศวรรษข้างหน้า [2] ดังนั้นเพื่อหลีกเลี่ยงปัญหาสิ่งแวดล้อมเนื่องจากการเพิ่มขึ้นของความต้องการการขนส่งทางอากาศ IATA จึงได้ออกมาตรการ 3 ข้อเพื่อควบคุมการปลดปล่อย CO<sub>2</sub> จากอุตสาหกรรมการบิน ได้แก่ 1) การเพิ่มประสิทธิภาพของเชื้อเพลิง 1.5% ต่อปี, 2) การรักษาปริมาณการปลดปล่อย CO<sub>2</sub> จากภาคการบินระหว่างประเทศทั่วโลกไว้ที่ระดับการปล่อยในปี ค.ศ. 2020 และ 3) การลดการปลดปล่อย CO<sub>2</sub> สุทธิในปี ค.ศ. 2050 ลงครึ่งหนึ่งเมื่อเทียบกับปี ค.ศ. 2005

เพื่อแก้ไขทั้งปัญหาการปลดปล่อย CO<sub>2</sub> และความต้องการเชื้อเพลิงสำหรับอากาศยานที่เพิ่มสูงขึ้น การนำน้ำมันชีวภาพอากาศยานมาใช้เป็นพลังงานทดแทนเชื้อเพลิงจากฟอสซิลเป็นวิธีการที่น่าสนใจ เนื่องจากมีการคาดคะเนไว้ว่าการใช้น้ำมันอากาศยานซึ่งผลิตจากชีวมวล สามารถลดปริมาณการปลดปล่อย CO<sub>2</sub> ได้ถึง 41-89% ขึ้นอยู่กับกระบวนการที่ใช้ผลิต [3] ในปัจจุบันมีการวิจัยและพัฒนากระบวนการจำนวนมากเพื่อผลิตน้ำมันชีวภาพอากาศยานจากชีวมวลหลากหลายประเภท เช่น การผลิตโดยใช้แก๊สสังเคราะห์ที่ผลิตจากกระบวนการทางชีวภาพผ่านปฏิกิริยาฟิชเชอร์-โทรป (Fisher-Tropsch synthesis) การผลิตจากแอลกอฮอล์ผ่านปฏิกิริยาโอลิโกเมไรเซชัน (alcohol oligomerization) การผลิตด้วยการปรับปรุงคุณภาพของเอสเทอร์และกรดไขมันอิ่มตัวโดยใช้แก๊สไฮโดรเจน (hydroprocessed ester and fatty acids, HEFA) หรือการผลิตด้วยการหมักน้ำตาล (sugar) ให้กลายเป็นไฮโดรคาร์บอน (hydrocarbon) โดยตรง [4] เมื่อพิจารณากระบวนการที่มีการ



วิจัยและพัฒนา การผลิตน้ำมันชีวภาพอากาศยานด้วยกระบวนการ HEFA ถือเป็นกระบวนการที่มีความเป็นไปได้สำหรับการผลิตในเชิงพาณิชย์และมีความเป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อมมากที่สุด [4] นอกจากนี้ น้ำมันชีวภาพอากาศยานที่ผลิตจากกระบวนการ HEFA ยังสามารถนำไปผสมกับน้ำมันอากาศยานเชิงพาณิชย์ได้สูงถึง 50% ตามที่ระบุไว้ใน ASTM D7566 [5]

เมื่อพิจารณาวัตถุดิบทางชีวภาพเพื่อนำมาใช้ในการแปรรูปเป็นพลังงานสำหรับภาคอุตสาหกรรมและภาคการขนส่ง น้ำมันปาล์มถือเป็นทางเลือกที่น่าสนใจ เนื่องจากเป็นน้ำมันพืชที่ประเทศไทยสามารถผลิตได้เองเป็นจำนวนมาก สำนักงานเศรษฐกิจการเกษตรคาดการณ์ว่าในปี 2562 ประเทศไทยจะมีผลผลิตน้ำมันปาล์มถึง 16.8 ล้านตัน เพิ่มขึ้น 8.0% จากปี 2560 [6] ซึ่งอาจส่งผลให้น้ำมันปาล์มมีราคาถูกลง ดังนั้นเพื่อรักษาเสถียรภาพด้านราคาและคงความต้องการใช้น้ำมันปาล์ม ทำให้น้ำมันปาล์มเป็นวัตถุดิบที่น่าสนใจในการนำมาแปรรูปเป็นพลังงานทดแทน อย่างไรก็ตามการแปรรูปน้ำมันปาล์มผ่านการทำเป็นไบโอดีเซล (biodiesel) หรือเมทิลเอสเทอร์ของกรดไขมัน (fatty acid methyl ester, FAME) ยังไม่สามารถนำไปใช้ผสมกับน้ำมันอากาศยานที่ใช้กันโดยทั่วไปได้ เนื่องจากไบโอดีเซลมีจุดเยือกแข็ง (freezing point) สูง หมู่เอสเทอร์สามารถถูกไฮโดรไลซ์ได้ง่าย ก่อให้เกิดยางเหนียวและจับเป็นก้อนในแท็งก์ ส่งผลให้เกิดการสูญเสียปริมาณเชื้อเพลิงในระหว่างการเก็บได้ นอกจากนี้โครงสร้างของไตรกลีเซอไรด์ (glyceride) ของน้ำมันปาล์มยังมีปริมาณออกซิเจนและพันธะคู่เป็นจำนวนมาก ก่อให้เกิดความไม่เสถียรในระหว่างการจัดเก็บและยังทำให้มีค่าความร้อนต่ำ [7] ดังนั้นเพื่อให้ น้ำมันปาล์มสามารถเปลี่ยนไปเป็นน้ำมันเชื้อเพลิงในช่วงของเคโรซีน (kerosene) และมีค่าจุดเยือกแข็งต่ำได้ ต้องใช้ปฏิกิริยาไฮโดรไอโซเมอไรเซชัน (hydroisomerization, HI) ควบคู่ไปกับไฮโดรดีออกซิจีเนชัน (hydrodeoxygenation, HDO), ไฮโดรจิเนชัน (hydrogenation, HG) และแครกกิง (cracking) เพื่อให้ได้โครงสร้างแบบไอโซแอลเคน (iso-alkanes) ที่มีความอิมพัลสูงและมีปริมาณออกซิเจนต่ำ

เมื่อพิจารณาชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาไฮโดรไอโซเมอไรเซชัน ควบคู่ไปกับปฏิกิริยาดีออกซิจีเนชัน ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะกัมมันต์แพลตินัม (platinum, Pt) แพลเลเดียม (palladium, Pd) และนิกเกิล (nickel, Ni) บนตัวรองรับซีโอไลต์สามารถเร่งปฏิกิริยาดังกล่าวได้อย่างมีประสิทธิภาพ เนื่องจาก Pt Pd และ Ni มีกัมมันตภาพในการเร่งการเกิดปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชัน ไฮโดรดีออกซิจีเนชัน และไฮโดรไอโซเมอไรเซชัน [5, 8-11] จากงานวิจัยที่ผ่านมาพบว่าโลหะ Pt มีกัมมันตภาพในการเร่งปฏิกิริยาไฮโดรไอโซเมอไรเซชันที่สูงกว่า Ni [12] ในขณะที่ตัวรองรับฐานซี

โอไลต์มีขนาดรูพรุนที่เหมาะสมต่อการเลือกเกิดโครงสร้างแบบไอโซแอลเคน และสภาพความเป็นกรดของซีโอไลต์ช่วยให้เกิดการแตกตัวของสายไฮโดรคาร์บอนที่มีขนาดใหญ่ให้อยู่ในช่วงของน้ำมันอากาศยาน [5, 8, 9, 11] ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะกัมมันต์ Pt Pd และ Ni บนตัวรองรับฐานซีโอไลต์จึงมีประสิทธิภาพในการแปลงน้ำมันปาล์มให้เป็นไฮโดรคาร์บอนในช่วงของน้ำมันอากาศยานที่มีความอิมตัวสูง รวมถึงมีการเลือกเกิดโครงสร้างแบบไอโซแอลเคนในปริมาณมาก

ในงานวิจัยนี้จะทำการศึกษากระบวนการผลิตน้ำมันชีวภาพอากาศยานจากน้ำมันปาล์ม ผ่านปฏิกิริยาดีออกซิเจนชันและไอโซเมอไรเซชันโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาฐานซีโอไลต์ โดยจะมีการศึกษาทั้งผลของชนิดตัวรองรับ ผลของการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบโลหะคู่ รวมถึงผลของภาวะการดำเนินปฏิกิริยาต่างๆ ต่อผลิตภัณฑ์ที่ผลิตได้ภายในงานวิจัยตัวอย่างครบครัน ซึ่งการวิเคราะห์ผลิตภัณฑ์ที่ผลิตได้นั้นจะกระทำอย่างถี่ถ้วน โดยจะมีการวิเคราะห์ทั้งผลได้ของน้ำมันชีวภาพชนิดต่างๆ และสัดส่วนของสารประกอบไฮโดรคาร์บอนแต่ละชนิดในผลิตภัณฑ์เหลว ซึ่งจะทำให้ทราบถึงความสมบูรณ์ในการเกิดปฏิกิริยาไฮโดรดีออกซิเจนชัน ไฮโดรไอโซเมอไรเซชัน และ ไฮโดรจิเนชัน รวมถึงการแสดงผลได้ผลิตภัณฑ์ของแข็ง ของเหลว และแก๊สที่ได้จากการทำปฏิกิริยา นอกจากนี้ยังได้ทำการศึกษาสมบัติของน้ำมันชีวภาพที่ผลิตได้ทั้งก่อนและหลังนำไปผสมกับน้ำมันอากาศยานเชิงพาณิชย์เกรด JETA-1 ในสัดส่วนต่างๆอีกด้วย

## 1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย

- 1.2.1 เพื่อศึกษาผลของตัวแปรดำเนินการต่างๆ ต่อการผลิตน้ำมันชีวภาพอากาศยานจากน้ำมันปาล์มผ่านปฏิกิริยาไฮโดรดีออกซิเจนชันและไฮโดรไอโซเมอไรเซชันโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาฐานซีโอไลต์
- 1.2.2 เพื่อศึกษาสมบัติทางกายภาพและสมบัติทางความร้อนของน้ำมันชีวภาพอากาศยานที่ได้จากน้ำมันปาล์ม

## 1.3 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

ได้ภาวะและตัวเร่งปฏิกิริยาที่เหมาะสมต่อการผลิตน้ำมันชีวภาพอากาศยานจากน้ำมันปาล์ม

## 1.4 ขอบเขตงานวิจัย

พัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยาฐานซีโอไลต์สำหรับใช้ในกระบวนการผลิตน้ำมันชีวภาพอากาศยานซึ่งมีไอโซอัลเคนในสัดส่วนที่สูงจากน้ำมันปาล์ม และวิเคราะห์สมบัติของน้ำมันที่ผลิตได้ทั้งก่อนและหลังนำไปผสมกับน้ำมันอากาศยานเชิงพาณิชย์เกรด JETA-1

## 1.5 ขั้นตอนดำเนินงานวิจัย

1.5.1 ค้นคว้าเอกสารและข้อมูลที่เกี่ยวข้องและจัดเตรียมเครื่องมือและอุปกรณ์ที่ใช้ในการดำเนินงานวิจัย

1.5.2 สังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา Pt Ni และ Pt-Ni บนตัวรองรับซีโอไลต์ด้วยวิธีอิมเพกเนชันแบบเอิบซุ่มพอดี้

1.5.3 วิเคราะห์ลักษณะและองค์ประกอบของตัวเร่งปฏิกิริยา

- วิเคราะห์สมบัติทางกายภาพ เช่น พื้นที่ผิว ปริมาตรรูพรุน ขนาดรูพรุน ด้วยเทคนิคการดูดซับ-การคายของแก๊สไนโตรเจน ( $N_2$  adsorption-desorption measurement)
- วิเคราะห์ความเป็นผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ (X-ray diffraction, XRD)
- วิเคราะห์ชนิดและปริมาณธาตุองค์ประกอบของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิคการคายแสงของธาตุจากการกระตุ้นด้วยพลาสมา (inductively coupled plasma-optical emission spectrometry, ICP-OES)
- วิเคราะห์ความว่องไวต่อการถูกรีดิวซ์ของตัวเร่งปฏิกิริยาภายใต้บรรยากาศที่มีไฮโดรเจนด้วยเทคนิค Temperature-programmed reduction ( $H_2$ -TPR)
- วิเคราะห์สภาพความเป็นกรดของตัวเร่งปฏิกิริยาภายใต้บรรยากาศที่มีแอมโมเนียด้วยเทคนิค  $NH_3$ -temperature-programmed desorption ( $NH_3$ -TPD)

1.5.4 ศึกษาผลของตัวแปรต่างๆ ที่ใช้ในการผลิตน้ำมันชีวภาพอากาศยานจากน้ำมันปาล์มต่อผลได้และองค์ประกอบในน้ำมันชีวภาพที่ผลิตได้

- อัตราส่วนโดยน้ำหนักของ  $\frac{Pt}{Pt+Ni}$  ในตัวเร่งปฏิกิริยา: 0.05 – 0.15 (ปริมาณรวมของโลหะ = 10% โดยน.น.ของตัวเร่งปฏิกิริยา)
- ชนิดของตัวรองรับซีโอไลต์: NH<sub>4</sub>-Beta H-Beta ZSM-5 และ Y zeolite
- ชนิดของโลหะกัมมันต์ที่ใช้ในตัวเร่งปฏิกิริยา : Pt และ Ni
- ปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยา (% โดยน้ำหนักของน้ำมันปาล์ม) : 2.8-17.0
- อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา (องศาเซลเซียส): 300 – 380
- ความดันไฮโดรเจนเริ่มต้น (บาร์): 25-40
- ระยะเวลาทำปฏิกิริยา (ชั่วโมง): 2-8 ชั่วโมง

1.5.5 วิเคราะห์ผลิตภัณฑ์ที่ผลิตจากน้ำมันปาล์มโอเลอิน (olein) ด้วยไฮโดรดิออกซิเจนชั้นและไฮโดรไอโซเมอไรเซชันในข้อที่ 1.5.4 ดังนี้

- วิเคราะห์ชนิดและปริมาณขององค์ประกอบในผลิตภัณฑ์ของเหลวด้วยเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี-แมสสเปกโตรมิเตอร์ (GC-MS)
- วิเคราะห์สัดส่วนของเชื้อเพลิงชีวภาพประเภทต่างๆ ในผลิตภัณฑ์ของเหลวด้วยเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี-ซิมูเลตดิสทิลเลชัน (GC-SIMDIST)
- วิเคราะห์ชนิดและปริมาณขององค์ประกอบในผลิตภัณฑ์แก๊สด้วยเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟีดีเทคเตอร์แบบนำความร้อน (GC-TCD)
- วิเคราะห์ปริมาณของแข็งหรือคาร์บอนที่สะสมอยู่บนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิคเทอร์โมกราวิเมตริก (thermogravimetric analyzer, TGA)
- วิเคราะห์จุดเยือกแข็งด้วยเครื่องวิเคราะห์ปริมาณความร้อนของสสารแบบดิฟเฟอเรนเชียล (differential scanning calorimeter, DSC)

1.5.6 ศึกษาการเปลี่ยนแปลงของจุดเยือกแข็ง เมื่อผสมผลิตภัณฑ์เหลวที่ได้ในข้อที่ 1.5.4 กับน้ำมันอากาศยานที่ใช้ในเชิงพาณิชย์ JETA-1 ที่อัตราส่วน 10% ถึง 50% โดยปริมาตรของน้ำมันผสม

1.5.7 วิเคราะห์ สรุปผลการทดลอง และเขียนวิทยานิพนธ์

## บทที่ 2

### ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

#### 2.1 ภาวะโลกร้อน

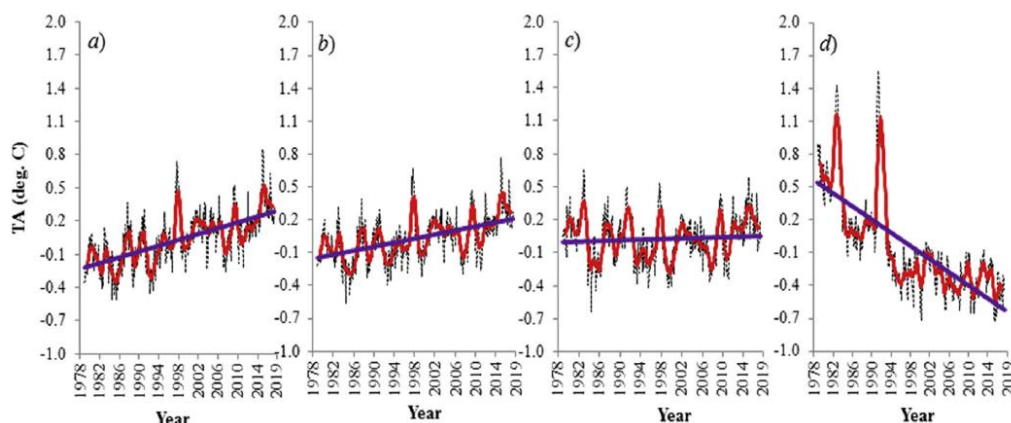
##### 2.1.1 สาเหตุของภาวะโลกร้อน

ภาวะโลกร้อน (global warming) เกิดจากแก๊สเรือนกระจก (greenhouse gases) ที่มีปริมาณเพิ่มสูงขึ้น ซึ่งปริมาณแก๊สเรือนกระจกที่มากขึ้นนี้จะทำให้เกิดการเก็บกักพลังงานความร้อนจากดวงอาทิตย์ไว้ในชั้นบรรยากาศของโลกไม่ให้ออกไปสู่อวกาศ แก๊สที่ทำให้เกิดปรากฏการณ์เรือนกระจก (greenhouse effect) มีด้วยกันหลายชนิด เช่น คาร์บอนไดออกไซด์ ( $\text{CO}_2$ ) มีเทน ( $\text{CH}_4$ ) ไนตรัสออกไซด์ ( $\text{N}_2\text{O}$ ) คลอโรฟลูออโรคาร์บอน (CFCs) และไอน้ำ ( $\text{H}_2\text{O}$ ) โดยในปัจจุบัน  $\text{CO}_2$  ถือเป็นแก๊สเรือนกระจกที่สำคัญที่สุดที่ทำให้เกิดภาวะโลกร้อน เนื่องจากมีปริมาณในชั้นบรรยากาศมากและยังคงถูกปล่อยออกสู่บรรยากาศอย่างต่อเนื่องจากการเผาไหม้ของเชื้อเพลิงฟอสซิล โดยนับตั้งแต่ยุคปฏิวัติอุตสาหกรรม มนุษย์ได้เพิ่มความเข้มข้นของ  $\text{CO}_2$  ในชั้นบรรยากาศกว่า 30% [13] โดยหนึ่งในกิจกรรมของมนุษย์ที่มีการปลดปล่อยแก๊ส  $\text{CO}_2$  มากที่สุด คือ ภาคการขนส่ง

##### 2.1.2 ผลกระทบของภาวะโลกร้อน

- อุณหภูมิเฉลี่ยของโลกเพิ่มสูงขึ้น

จากข้อมูลอุณหภูมิในชั้นบรรยากาศของโลกที่ได้มีการบันทึกไว้ พบว่าอุณหภูมิเฉลี่ยของโลกมีค่าเพิ่มสูงขึ้นอย่างต่อเนื่องนับตั้งแต่ช่วงปลายศตวรรษที่ 19 รูปที่ 2.1 แสดงค่าผลต่างจากค่าปกติของอุณหภูมิ (Temperature anomalies, TA) ที่ชั้นบรรยากาศต่างๆของโลกตั้งแต่ปี ค.ศ. 1978-2019 ซึ่งจากข้อมูลได้แสดงให้เห็นถึงการเพิ่มขึ้นของอุณหภูมิในชั้นโทรโพสเฟียร์ (troposphere) ดังแสดงในรูปที่ 2.1a และ 2.1b ซึ่งสวนทางกับอุณหภูมิในชั้นโทรโปพอส (tropopause) และสตราโทสเฟียร์ (stratosphere) ที่มีค่าคงที่และลดลงตามลำดับ ซึ่งปรากฏการณ์นี้เป็นหลักฐานชิ้นสำคัญที่แสดงให้เห็นถึงผลกระทบของแก๊สเรือนกระจกซึ่งเป็นสาเหตุที่ทำให้เกิดการกักความร้อนในชั้นบรรยากาศส่วนล่างของโลกอย่างเช่นชั้นโทรโพสเฟียร์ [14]



รูปที่ 2.1 ค่าผลต่างจากค่าปกติของอุณหภูมิ (TA) ในปีค.ศ.1987-2019 ที่ชั้นบรรยากาศ (a) โทรโพสเฟียร์ส่วนล่าง (b) โทรโพสเฟียร์ส่วนกลาง (c) โทรโพพอส และ (d) สตราโทสเฟียร์ส่วนล่าง [14, 15]

- การละลายของน้ำแข็งขั้วโลก

ระหว่างปี ค.ศ. 1993-2016 พบว่าน้ำแข็งที่ขั้วโลกใต้ (antarctica) มีปริมาณที่ลดลงโดยเฉลี่ยถึง 127 ล้านตันต่อปี นอกจากนี้กรีนแลนด์ก็พบการสูญเสียน้ำแข็งถึง 286 ล้านตันต่อปีในช่วงเวลาเดียวกัน โดยอัตราการสูญเสียน้ำแข็งของขั้วโลกใต้นี้มีค่าเพิ่มสูงขึ้นถึงสามเท่าในทศวรรษที่ผ่านมา [16]

- ระดับน้ำทะเลที่เพิ่มสูงขึ้น

จากข้อมูลที่มีการบันทึกไว้พบว่าระดับน้ำทะเลได้เพิ่มสูงขึ้นอย่างต่อเนื่องตั้งแต่ปีค.ศ. 1880 โดยในศตวรรษที่ผ่านมาระดับน้ำทะเลได้เพิ่มสูงขึ้นถึง 8 นิ้ว ซึ่งการเพิ่มขึ้นของระดับน้ำทะเลนี้ยังพบว่าเป็นการเพิ่มขึ้นแบบมีอัตราเร่ง ซึ่งมีการคาดการณ์ว่าภายในปีค.ศ. 2100 ระดับน้ำทะเลอาจจะเพิ่มสูงขึ้นถึง 1-4 ฟุต ซึ่งการเพิ่มขึ้นของระดับน้ำทะเลอย่างต่อเนื่องนี้ทำให้มหานครหลายแห่งของโลกตกอยู่ภายใต้ความเสี่ยงที่จะเกิดอุทกภัยขึ้น ถ้าปัญหาระดับน้ำทะเลที่สูงขึ้นยังไม่ได้รับแก้ไขอย่างจริงจัง [15]

- ค่าความเป็นกรดของน้ำทะเลที่เพิ่มสูงขึ้น

นอกจากการปลดปล่อย CO<sub>2</sub> จะก่อให้เกิดภาวะเรือนกระจกแล้ว ยังส่งผลให้ค่าความเป็นกรดของน้ำทะเลชั้นบนมีค่าความเป็นกรดสูงขึ้นถึง 30% นับตั้งแต่ยุคของการ

ปฏิวัติอุตสาหกรรม เนื่องจาก CO<sub>2</sub> ที่ถูกปลดปล่อยออกสู่บรรยากาศในปริมาณที่สูงขึ้นอย่างต่อเนื่องได้ถูกน้ำทะเลดูดซับไว้ส่วนหนึ่ง โดยปริมาณ CO<sub>2</sub> ที่ถูกน้ำทะเลดูดซับในแต่ละปีนั้นมีปริมาณมากถึง 2 พันล้านตันต่อปี [16]

### 2.1.3 การปรับตัวของอุตสาหกรรมการบินเพื่อลดผลกระทบต่อภาวะโลกร้อน

อุตสาหกรรมการบินมีการปลดปล่อย CO<sub>2</sub> ปริมาณมหาศาลในแต่ละปี จากข้อมูลปี พ.ศ. 2558 อุตสาหกรรมการบินได้ปลดปล่อย CO<sub>2</sub> ปริมาณมากถึง 781 เมกะตัน ซึ่งคิดเป็นสัดส่วน 12% ของการปลดปล่อยแก๊ส CO<sub>2</sub> จากภาคการขนส่งทั้งหมด [17] โดยสัดส่วนนี้มีแนวโน้มที่จะเพิ่มสูงขึ้นในอนาคตเนื่องจากสมาคมการขนส่งทางอากาศระหว่างประเทศ (International Air Transport Association, IATA) ได้มีการคาดการณ์ไว้ว่าอัตราการบริโภคเชื้อเพลิงของอุตสาหกรรมการบินจะเพิ่มสูงขึ้นอย่างต่อเนื่องโดยเฉลี่ย 3% ต่อปี จนกระทั่งปี พ.ศ. 2593 ซึ่งนั่นหมายถึงอัตราการบริโภคเชื้อเพลิงที่เพิ่มขึ้นกว่า 2 เท่า เมื่อเทียบกับปัจจุบัน [5] ดังนั้นเพื่อเป็นการควบคุมปริมาณการปลดปล่อย CO<sub>2</sub> ของภาคอุตสาหกรรมการบินไม่ให้เพิ่มสูงขึ้นตามปริมาณการบริโภคเชื้อเพลิงจนเกิดปัญหาสิ่งแวดล้อมในอนาคต IATA จึงได้กำหนดเป้าหมายสำหรับอุตสาหกรรมการบินในการควบคุมการปลดปล่อยแก๊ส CO<sub>2</sub> ขึ้นมา 3 ข้อ ได้แก่ [2]

1. การพัฒนาประสิทธิภาพการใช้เชื้อเพลิง (fuel efficiency) 1.5% ต่อปี ถึงพ.ศ. 2563
2. การควบคุมปริมาณการปลดปล่อย CO<sub>2</sub> สุทธิของอุตสาหกรรมการบินไม่ให้เพิ่มขึ้นนับตั้งแต่ พ.ศ. 2563 (CNG2020)
3. การลดปริมาณการปลดปล่อยแก๊ส CO<sub>2</sub> ของอุตสาหกรรมการบินลงร้อยละ 50 ภายในปี พ.ศ. 2593 โดยเทียบกับปริมาณการปลดปล่อยในปี พ.ศ. 2548

เพื่อให้บรรลุเป้าหมายทั้ง 3 ข้อ IATA ได้พยายามผลักดันให้มีการพัฒนาและนำน้ำมันชีวภาพอากาศยานมาใช้ในอุตสาหกรรมการบิน เนื่องจากการใช้น้ำมันชีวภาพอากาศยานสามารถลดการปลดปล่อย CO<sub>2</sub> ลงได้มากถึง 80% เมื่อเปรียบเทียบกับน้ำมันอากาศยานจากฟอสซิลที่ใช้กันทั่วไป โดยในปัจจุบันมีสายการบินทั่วโลกกว่า 40 สายการบินแล้วที่ริเริ่มนำน้ำมันชีวภาพอากาศยานมาใช้สำหรับเครื่องบินของตน ซึ่ง IATA มีเป้าหมายที่จะผลักดันให้มี

การโดยสารที่ยาวบินพาณิชย์ที่ใช้เชื้อเพลิงผสมระหว่างน้ำมันชีวภาพอากาศยานและเชื้อเพลิงฟอสซิลถึงหนึ่งพันล้านที่นึ่งภายในปี พ.ศ. 2568 [2]

## 2.2 น้ำมันอากาศยาน (jet fuel)

### 2.2.1 องค์ประกอบของน้ำมันอากาศยาน

น้ำมันอากาศยาน คือ ของผสมของสารประกอบไฮโดรคาร์บอนซึ่งมีขนาดโมเลกุลตั้งแต่ 8 ถึง 16 อะตอมคาร์บอนเป็นหลัก โดยสารประกอบไฮโดรคาร์บอนในน้ำมันอากาศยานสามารถจำแนกออกได้ตามโครงสร้างโมเลกุลออกเป็น 4 ประเภท ได้แก่ ไอโซอัลเคน (iso-alkanes) นอร์มัลอัลเคน (normal-alkanes) ไซโคลอัลเคน (cycloalkanes) และแอโรมาติก (aromatics) ที่มีสัดส่วนโดยประมาณ 40, 20, 20 และ 20% ตามลำดับ [18] โดยสัดส่วนของสารประกอบไฮโดรคาร์บอนแต่ละชนิดจะส่งผลโดยตรงต่อสมบัติของน้ำมันอากาศยาน เช่น น้ำมันอากาศยานที่มีองค์ประกอบของนอร์มัลอัลเคนมากจะมีจุดเยือกแข็งที่สูงกว่าน้ำมันอากาศยานที่มีองค์ประกอบของนอร์มัลอัลเคนต่ำ [5] ทั้งนี้เป็นเพราะว่านอร์มัลอัลเคนมีจุดเยือกแข็งที่สูงกว่าสารประกอบชนิดอื่นๆ โดยเฉพาะอย่างยิ่งไอโซอัลเคนซึ่งถือเป็นสารประกอบประเภทที่มีจุดเยือกแข็งต่ำที่สุดในสารประกอบทั้ง 4 ชนิด เมื่อเปรียบเทียบที่จำนวนอะตอมคาร์บอนเท่ากันดังแสดงในตารางที่ 2.1 ในขณะที่สารประกอบประเภทแอโรมาติกจะช่วยในด้านสมบัติการหล่อลื่นของเชื้อเพลิงและป้องกันการรั่วไหลจากซีลของอากาศยานบางประเภท อย่างไรก็ตามสัดส่วนของแอโรมาติกที่มากในน้ำมันอากาศยานจะทำให้เกิดควันได้มากขึ้น ซึ่งอาจทำความเสียหายต่อเครื่องยนต์ และส่งผลให้เครื่องยนต์มีอายุการใช้งานที่สั้นลงได้ อีกทั้งสารประกอบแอโรมาติกยังมีค่าความร้อนที่ต่ำกว่าสารประกอบประเภทอื่นอีกด้วย ดังนั้นน้ำมันอากาศยานจึงต้องมีสารประกอบแอโรมาติกอยู่ในปริมาณที่เหมาะสม ซึ่งน้ำมันอากาศยานทุกๆ ไปจะมีสัดส่วนของสารประกอบแอโรมาติกอยู่ในช่วง 5-25% [18]

### 2.2.2 สมบัติของน้ำมันอากาศยาน

เนื่องจากเหตุผลด้านความปลอดภัย การควบคุมสมบัติของน้ำมันอากาศยานจึงมีความเคร่งครัดมากกว่าเชื้อเพลิงชนิดอื่นๆ [4] ในปัจจุบันมีเกณฑ์มาตรฐานของน้ำมันอากาศยาน (jet fuel specification) ที่ได้รับความนิยมนอยู่ 3 มาตรฐาน ได้แก่ ASTM-D1655 ซึ่งกำหนดโดย American Society for Testing and Material (ASTM), Defense Standard 91-91



**ตารางที่ 2.1** ค่าความร้อน จุดเดือด และจุดเยือกแข็งของสารประกอบแอโรมาติก ไฮโคอัลเคน นอร์มันอัลเคน และไอโซอัลเคน ที่จำนวนอะตอมคาร์บอนเท่ากัน [19]

อะตอมคาร์บอน	ชื่อสารประกอบ	ค่าความร้อน		จุดเดือด (°ซ)	จุดเยือกแข็ง (°ซ)
		เมกะจูล/ลบ.ม.	เมกะจูล/กก.		
C12	n-Hexyl-benzene	32.8	39.5	258	-42
	n-Hexyl-cyclohexane	36.5	45.0	254	-52
	n-Dodecane	33.2	44.1	264	-10
	4-Methyl-undecane	33.2	44.1	205	-68
C13	n-Heptyl-benzene	33.4	39.7	262	-40
	n-Heptyl-cyclohexane	36.6	44.9	260	-47
	n-Tridecane	33.6	44.1	268	-6
	3-Methyl-dodecane	33.5	44.1	213	-60
C14	n-Octyl-benzene	33.9	39.8	284	-39
	n-Octyl-cyclohexane	35.5	43.5	280	-20
	n-Tetradecane	33.8	44.1	279	6
	5-Methyl-tetradecane	33.8	44.1	222	-51

(DEFSTAN91-91) กระทรวงกลาโหมแห่งสหราชอาณาจักร และ IATA Guidance Material (Kerosene Type) ซึ่งออกโดย IATA [4] ซึ่งในมาตรฐานเหล่านี้จะมีการกำหนดสมบัติของน้ำมันอากาศยานในด้านต่างๆ ได้แก่ สมบัติการระเหย (volatility) สมบัติการไหล (fluidity) สมบัติด้านการเผาไหม้ (combustion properties) การกัดกร่อน (corrosion) เสถียรภาพทางความร้อน (thermal stability) สิ่งเจือปน (contaminant) และสารเติมแต่ง (additives) ซึ่งมาตรฐานทั้ง 3 เกณฑ์ข้างต้นใช้สำหรับน้ำมันอากาศยานทั่วไปที่ผลิตจากฟอสซิล ส่วนในกรณีของน้ำมันอากาศยานทางเลือกหรือน้ำมันชีวภาพอากาศยาน จะใช้เกณฑ์ของ ASTM-D7566 ในการควบคุมคุณภาพ สมบัติของน้ำมันอากาศยานตามเกณฑ์มาตรฐานประเภทต่างๆ ได้สรุปไว้ในตารางที่ 2.2

ตารางที่ 2.2 ข้อกำหนดมาตรฐานของน้ำมันอากาศยานประเภทต่างๆ [4, 18, 20]

คุณสมบัติ	หน่วย	JET A-1					
		ASTM	IATA	Def Stan	ASTM	JP-5	JP-8
		D1655-04a		91-91	D7566		
ความเป็นกรดสุทธิ	มิลลิกรัมโพแทสเซียม-ไฮดรอกไซด์ต่อกรัม	< 0.1	< 0.015	< 0.012	< 0.1	< 0.015	< 0.015
ปริมาณแอมโรมาติก	ร้อยละโดยปริมาตร	< 25	< 25	< 25	8-25	< 20.36	< 13.5
ปริมาณซัลเฟอร์สุทธิ	ร้อยละโดยน้ำหนัก	< 0.30	< 0.30	< 0.30	< 0.30	< 0.40	< 0.30
จุดวาบไฟ	องศาเซลเซียส	> 38	> 38	> 38	> 38	> 60	> 38
ความหนาแน่นที่ 15 °ซ	กก/ลบ.ม.	775-840	775-840	775-840	775-840	< 814	779-806
จุดเยือกแข็ง	องศาเซลเซียส	< -47	< -47	< -47	< -47	< -50	< -47
ความหนืดที่ 20 °ซ	เซนติสโตก	< 8	< 8	< 8	< 8	< 5.39	< 8
ค่าความร้อนการเผาไหม้สุทธิ	เมกะจูลต่อกิโลกรัม	> 42.8	> 42.8	> 42.8	> 42.8	> 43	> 42.8
จุดเกิดควัน	มิลลิเมตร	> 25	> 25	> 25	> 25	> 19	> 25
ปริมาณเนพทาไลน์	ร้อยละโดยปริมาตร	< 3	< 3	< 3	< 3	NM	< 3
ความเสถียรต่อออกซิเดชันที่ 260 °ซ	ความดันแตกต่าง, มิลลิเมตรปรอท	< 25	< 25	< 25	< 25	< 25	< 25
ค่าการเกาะติดท่อ	อันดับไร้หน่วย	< 3	< 3	< 3	< 3	< 3	< 3
ความหล่อลื่น (ไบเคิล)	มิลลิเมตร	-	< 0.85	< 0.85	< 0.85	-	-
อุณหภูมิการกลั่น							
▪ ผลได้การกลั่นร้อยละ 10	องศาเซลเซียส	< 205	< 205	< 205	< 205	< 205	< 205
▪ ผลได้การกลั่นร้อยละ 50	องศาเซลเซียส	-	-	-	> 15	-	-
▪ จุดเดือดสุดท้าย	องศาเซลเซียส	< 300	< 300	< 300	< 300	300-330	< 300

คุณภาพของน้ำมันอากาศยานจะขึ้นอยู่กับสมบัติทางเคมีฟิสิกส์ของเชื้อเพลิง ได้แก่ ปริมาณออกซิเจน (oxygen content) ปริมาณสารประกอบแอมโรมาติก ค่าความหนืด (viscosity) ค่าความร้อน (heating value) ความหนาแน่น (density) จุดวาบไฟ (flash point) ความเป็นกรด (acidity) และจุดเยือกแข็ง (freezing point) [18] โดยคำนึงถึงและความหมายของสมบัติแต่ละประการมีรายละเอียดดังต่อไปนี้

- ค่าความร้อนการเผาไหม้สุทธิ (net heat of combustion)

ค่าความร้อนการเผาไหม้สุทธิเป็นสมบัติที่สำคัญสำหรับน้ำมันอากาศยาน ซึ่งค่าความร้อนการเผาไหม้สุทธิบ่งบอกถึงปริมาณความร้อนที่ได้รับจากเชื้อเพลิง ซึ่งส่งผลโดยตรงต่อประสิทธิภาพของอากาศยาน ถ้าเชื้อเพลิงมีค่าความร้อนการเผาไหม้สุทธิต่ำจะทำให้ระยะทางของเที่ยวบินสั้นลง รวมถึงมีอัตราการกินน้ำมันที่สูงขึ้น [7] โดยทั่วไปแล้วเกณฑ์ของค่าความร้อนการเผาไหม้สุทธิขั้นต่ำสำหรับน้ำมันอากาศยาน คือ 42.8 เมกะจูลต่อกิโลกรัม ซึ่งมีการรายงานว่าค่าความร้อนของน้ำมันอากาศยานทางเสือนั้นมีค่าที่ใกล้เคียงกับน้ำมันอากาศยานจากฟอสซิลที่ใช้กันทั่วไป [18]

- จุดเยือกแข็ง (freezing point)

จุดเยือกแข็งของน้ำมันอากาศยาน คือ อุณหภูมิต่ำสุดที่เชื้อเพลิงยังคงปราศจากการเกิดผลึกของไฮโดรคาร์บอนที่เริ่มเกิดการแข็งตัวซึ่งอาจขัดขวางการไหลของเชื้อเพลิงผ่านชุดกรองได้ ซึ่งค่าจุดเยือกแข็งนี้ถือเป็นสมบัติที่มีความสำคัญเป็นอย่างยิ่งสำหรับน้ำมันอากาศยานซึ่งอาจจะต้องถูกใช้งานในภาวะที่มีอุณหภูมิต่ำ โดยเกณฑ์ของน้ำมันอากาศยานประเภท JETA-1 กำหนดให้จุดเยือกแข็งของน้ำมันจะต้องมีค่าไม่เกิน -47 องศาเซลเซียส [18] ซึ่งเกณฑ์ของจุดเยือกแข็งดังกล่าวถือว่าค่อนข้างท้าทายสำหรับน้ำมันชีวภาพอากาศยาน เนื่องจากสารตั้งต้นในการผลิตน้ำมันชีวภาพอากาศยานมักจะเป็นสารประกอบประเภทโซ่ตรง เช่น กรดไขมันอิ่มตัว ทำให้ผลิตภัณฑ์ที่ได้จากกระบวนการเป็นสารประกอบประเภทนอร์มัลอัลเคนซึ่งมีค่าจุดเดือดสูง ดังนั้นในกระบวนการผลิตน้ำมันอากาศยานจึงควรมีการเปลี่ยนโครงสร้างของนอร์มัลอัลเคนให้เป็นสารประกอบชนิดอื่นๆ ที่มีจุดเดือดต่ำอย่าง เช่น ไอโซอัลเคน ร่วมด้วย [5]

- ความเป็นกรด (acidity)

ค่าความเป็นกรดของน้ำมันอากาศยานจะขึ้นอยู่กับปริมาณของกรดอินทรีย์ซึ่งมักจะมีกรดแนฟเทนิก (naphthenic acid) เป็นองค์ประกอบ โดยความเป็นกรดของน้ำมันอากาศยานที่มากเกินไปอาจส่งผลให้เกิดการกัดกร่อนโลหะอย่างรุนแรงได้ ตามมาตรฐานของ ASTM-D1655 ระบุเกณฑ์ค่าความเป็นกรดของน้ำมันอากาศยานไว้ว่าต้องมีค่าไม่เกิน 0.1 มิลลิกรัมโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ต่อกรัม [18]

- จุดวาบไฟ (flash point)

จุดวาบไฟ คือ อุณหภูมิต่ำสุดที่จะทำให้ไอระเหยของเชื้อเพลิงมีปริมาณมากพอที่จะจุดติดไฟในอากาศได้ด้วยแหล่งกำเนิดความร้อนภายนอก ดังนั้นการทราบค่าจุดวาบไฟของเชื้อเพลิงจึงมีความจำเป็นอย่างยิ่งในการประเมินความปลอดภัยในการจัดเก็บและการใช้งานน้ำมันอากาศยาน โดยในน้ำมันอากาศยานพาณิชย์ทั่วไปจะมีเกณฑ์ของจุดวาบไฟที่ 38 องศาเซลเซียส แต่ในกรณีของเชื้อเพลิงสำหรับอากาศยานทางการทหารซึ่งมีมาตรฐานความปลอดภัยที่สูงเป็นพิเศษ เช่น น้ำมันอากาศยานชนิด JP-5 จะมีเกณฑ์ของจุดวาบไฟสูงถึง 60 องศาเซลเซียส [7] จากงานวิจัยก่อนหน้าได้มีการระบุว่าค่าจุดวาบไฟของน้ำมันชีวภาพอากาศยานจากน้ำมันพืชหลายชนิดมีค่าใกล้เคียงกับค่าจุดวาบไฟของน้ำมันอากาศยานที่ใช้กันทั่วไป [18]

- ความหนาแน่น (density)

ค่าความหนาแน่นของน้ำมันอากาศยานมีความสัมพันธ์โดยตรงต่อค่าความร้อนโดยเชื้อเพลิงที่มีค่าความหนาแน่นต่ำจะมีค่าความร้อนที่ต่ำด้วย เกณฑ์ค่าความหนาแน่นมาตรฐานของน้ำมันอากาศยานจะอยู่ในช่วง 775-840 กิโลกรัมต่อลูกบาศก์เมตร [7] ค่าความหนาแน่นของเชื้อเพลิงนั้นจะขึ้นอยู่กับอุณหภูมิ เมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นค่าความหนาแน่นของเชื้อเพลิงจะมีค่าลดลง [18]

- ความหนืด (viscosity)

ค่าความหนืดที่เหมาะสมนั้นมีความสำคัญอย่างมากต่อสมบัติการไหลของเชื้อเพลิง เชื้อเพลิงที่มีค่าความหนืดสูงจะเกิดปัญหาในการทำให้เป็นฝอยละอองและทำความเสียหายต่อหัวฉีดเชื้อเพลิงในเครื่องยนต์ได้ ซึ่งจะส่งผลให้ประสิทธิภาพของเครื่องยนต์ต่ำลงรวมถึงเกิดการสะสมของของแข็งที่ไม่ถูกเผาไหม้ ในทางตรงกันข้าม ถ้าเชื้อเพลิงมีค่าความหนืดต่ำจะส่งผลให้เกิดปัญหาในการหล่อลื่นระบบหัวฉีดและปั๊ม [18] ตามเกณฑ์แล้วค่าความหนืดของน้ำมันอากาศยานประเภท JETA-1 จะต้องไม่เกิน 8 เซนติสโตรก [4]

- ปริมาณสารประกอบแอโรมาติก

ปริมาณของสารประกอบแอโรมาติกส่งผลต่อสมบัติของเชื้อเพลิงในหลายด้าน น้ำมันอากาศยานจากฟอสซิลโดยทั่วไปจะมีปริมาณองค์ประกอบของแอโรมาติกอยู่ในช่วง 5 -25% ถ้ามีปริมาณของสารประกอบแอโรมาติกที่มากเกินไป จะส่งผลให้ค่าความร้อนสุทธิของเชื้อเพลิงต่ำลงรวมถึงทำให้เกิดปัญหาเขม่าควัน แต่ในขณะเดียวกันก็จะส่งผลทำให้ค่าจุดเยือกแข็งของเชื้อเพลิงมีค่าลดลงด้วย ในทางตรงกันข้าม ถ้ามีปริมาณสารประกอบแอโรมาติกที่น้อยเกินไปจะส่งผลให้เกิดปัญหาด้านการหล่อลื่น และอาจเกิดการรั่วไหลจากซีลส่งผลให้ระบบสูญเสียความดันได้ ดังนั้นปริมาณของสารประกอบแอโรมาติกที่เหมาะสมจึงมีความสำคัญอย่างมาก

จากสมบัติต่างๆที่กล่าวมา ทำให้สามารถจำแนกน้ำมันอากาศยานออกเป็นประเภทต่างๆ ได้เป็น Jet A, Jet A-1, JP-5 และ JP-8 ตามสมบัติของเชื้อเพลิง ซึ่งน้ำมันอากาศยานแต่ละประเภทก็จะมีควมจำเพาะต่อการใช้งานที่แตกต่างกัน โดยน้ำมันอากาศยานประเภท Jet A และ Jet A-1 เหมาะสำหรับอากาศยานพาณิชย์ทั่วไป ในขณะที่น้ำมันอากาศยานประเภท JP-5 และ JP-8 จะมีความเหมาะสมสำหรับใช้ในอากาศยานทางการทหาร ซึ่งมาตรฐานของน้ำมันอากาศยานแต่ละชนิดจะมีความแตกต่างกันเพียงเล็กน้อย เช่น น้ำมันอากาศยานประเภท Jet A กับ Jet A-1 จะมีสมบัติแตกต่างกันเพียงแค่เกณฑ์ของจุดเยือกแข็งสูงสุดเท่านั้น โดยจุดเยือกแข็งของน้ำมันอากาศยานประเภท Jet A และ Jet A-1 คือ -40 องศาเซลเซียสและ -47 องศาเซลเซียสตามลำดับ ทั้งนี้ น้ำมันอากาศยานประเภท JET A จะถูกใช้ในประเทศสหรัฐอเมริกาในขณะที่น้ำมันอากาศยานประเภท JET A-1 จะถูกใช้สำหรับประเทศอื่นๆ นอกประเทศสหรัฐอเมริกา [18]

### 2.3 น้ำมันจากพืช (Plant oil)

เมื่อพิจารณาถึงชนิดของสารป้อนที่เหมาะสมสำหรับการใช้ในการผลิตน้ำมันชีวภาพอากาศยาน น้ำมันจากพืชถือเป็นหนึ่งในสารป้อนที่มีศักยภาพสูงในการนำมาผลิตเป็นน้ำมันชีวภาพอากาศยาน [21] ซึ่งน้ำมันชีวภาพอากาศยานที่ผลิตจากน้ำมันพืชนั้นถือเป็นแหล่งพลังงานทางเลือกชนิดหนึ่ง (alternative energy source) เนื่องจากใช้สารป้อนเป็นน้ำมันจากพืช จึงสามารถผลิตทดแทนใหม่ได้ โดยไม่มีการใช้ทรัพยากรที่ใช้แล้วหมดไปอย่างฟอสซิล [4]

### 2.3.1 องค์ประกอบและสมบัติของน้ำมันจากพืช

น้ำมันพืชมีองค์ประกอบหลักเป็นไตรกลีเซอไรด์ซึ่งประกอบด้วยกลีเซอรอลหนึ่งโมเลกุลต่อกับกรดไขมันอีกสามโมเลกุล โดยไตรกลีเซอไรด์ที่อยู่ในน้ำมันพืชนั้นสามารถนำมาทำปฏิกิริยาให้กลายเป็นสารประกอบอัลเคิล ไฮโดรอัลเคน และแอโรมาติกสำหรับใช้เป็นน้ำมันชีวภาพอากาศยานได้โดยตรง เนื่องจากองค์ประกอบเหล่านี้มีสมบัติที่ตรงตามมาตรฐานของน้ำมันอากาศยาน เช่น ค่าความร้อน อัตราส่วนโดยโมลของไฮโดรเจนต่อคาร์บอน และมวลโมเลกุลเฉลี่ย นอกจากนี้ไตรกลีเซอไรด์ที่ได้จากน้ำมันพืชยังมีสัดส่วนของออกซิเจนต่ำ (8-22%) เมื่อเปรียบเทียบกับน้ำมันโพลีไลซีธจากชีวมวลซึ่งมีสัดส่วนของออกซิเจนในช่วงที่สูงกว่า (26-47%) ไตรกลีเซอไรด์ในน้ำมันพืชแต่ละชนิดมีโครงสร้างโมเลกุลที่คล้ายคลึงกัน ทำให้มีน้ำมันพืชหลากหลายชนิดสามารถนำมาใช้ผลิตน้ำมันชีวภาพอากาศยานได้ [18] อย่างไรก็ตามไตรกลีเซอไรด์จากน้ำมันพืชแต่ละชนิดมีสัดส่วนของกรดไขมันและปริมาณพันธะคู่ที่แตกต่างกันดังแสดงในตารางที่ 2.3 และมีสมบัติทางเคมีฟิสิกส์ที่แตกต่างกันดังแสดงในตารางที่ 2.4 ซึ่งอาจส่งผลต่อคุณภาพของผลิตภัณฑ์จากกระบวนการผลิตน้ำมันชีวภาพอากาศยานได้

**ตารางที่ 2.3** องค์ประกอบของกรดไขมันในไตรกลีเซอไรด์จากน้ำมันพืชแต่ละชนิด [11, 18]

Fatty acid	Structure	Typical fatty acid composition in (wt%)						
		Palm olein	Palm kernel	Jatropha	Algal oil	Soybean	Olive	Waste cooking oil
Capric acid	C10:0	-	2.4	-	-	-	-	-
Lauric acid	C12:0	0.1	44.6	0.0	-	0.0	0.0	-
Myristic acid	C14:0	0.7	14.1	0.0	2.7	0.0	0.0	0.2
Palmitic acid	C16:0	36.7	10.8	15.9	13.2	11.3	11.6	9.3
Palmitoleic acid	C16:1	0.1	-	0.9	17.2	0.1	1.0	0.5
Stearic acid	C18:0	6.6	2.3	6.9	0.4	3.6	3.1	4.0
Oleic acid	C18:1	46.1	12.4	41.1	0.6	24.9	75.0	54.6
Linoleic acid	C18:2	8.6	0.7	34.7	0.4	53.0	7.8	29.7
Linolenic acid	C18:3	0.3	-	0.3	0.4	6.1	0.6	0.3
Arachidic acid	C20:0	0.4	0.1	0.0	-	0.3	0.3	-
Eicosenoic acid	C20:1	0.2	1.8	0.2	-	0.3	0.0	-
Behenic acid	C22:0	0.1	-	0.0	-	0.0	0.1	-
Erucic acid	C22:1	0.0	-	0.0	-	0.3	0.0	-
Total saturated content		44.7	76.6	22.8	16.3	15.3	15.1	13.5
Total unsaturated content		55.3	14.9	77.2	18.6	84.7	84.9	85.1

ตารางที่ 2.4 สมบัติทางเคมีฟิสิกส์ของน้ำมันพืชแต่ละชนิด [18]

ชนิดของน้ำมันพืช	คุณสมบัติทางเคมีฟิสิกส์ของน้ำมันพืช				
	ปริมาณ ออกซิเจน (%โดยน้ำหนัก)	ความเป็นกรด (มิลลิกรัมโพแทส- เซียมไฮดรอกไซด์ ต่อกรัม)	ความหนืดที่ 30-40 องศา เซลเซียส (เซนติพอยส์) (เซนติพอยส์)	ความหนาแน่นที่ 25 องศา เซลเซียส (กรัม/มิลลิลิตร)	ค่าความร้อนสูง (เมกะจูล/ กิโลกรัม)
ปาล์มโอเลอิน	-	11.5	48.71	0.92	-
น้ำมันสบู่ดำ	22.05	27.2	49.40	0.92	37.61
น้ำมันถั่วเหลือง	-	0.20	32.61	0.84	39.53
น้ำมันเมล็ดทานตะวัน	10.22	3.57	-	0.88	39.52
น้ำมันเรพซีด	-	1.14	35.21	0.91	39.52
น้ำมันคาโนลา	-	1.80	87.20	0.91	38.82
น้ำมันเมล็ดฝ้าย	-	0.30	58.20	0.92	39.41
น้ำมันเมล็ดถั่วลิสง	-	1.23	25.03	0.97	38.41
น้ำมันเมล็ดมัสตาร์ด	-	0.55	73.01	0.92	39.01

### 2.3.2 ปริมาณผลผลิตพืชให้น้ำมันภายในประเทศไทย

ในปัจจุบันประเทศไทยมีการปลูกพืชให้น้ำมันอยู่ 3 ชนิดหลัก ได้แก่ ปาล์ม น้ำมัน ถั่วเหลือง และมะพร้าว ตารางที่ 2.5 แสดงปริมาณผลผลิต เนื้อที่ให้ผล และผลผลิตต่อไร่ของพืชน้ำมันที่สำคัญภายในประเทศไทยและทั่วโลก จากตารางจะเห็นได้ว่าประเทศไทยมีกำลังการผลิตปาล์มน้ำมันสูงกว่าพืชน้ำมันอีกสองชนิดอย่างเห็นได้ชัด ซึ่งประเทศไทยถือได้ว่าเป็นผู้ผลิตปาล์มน้ำมันรายใหญ่ที่สุดอันดับที่สามของโลก [22] โดยในปี พ.ศ. 2560 ประเทศไทยสามารถผลิตปาล์มน้ำมันได้มากถึง 14.1 ล้านตัน [23] ซึ่งปาล์มเป็นพืชให้น้ำมันที่มีสัดส่วนของน้ำมันสูงและให้ปริมาณผลผลิตน้ำมันต่อพื้นที่ทำการเพาะปลูกสูงที่สุดเมื่อเปรียบเทียบกับพืชให้น้ำมันชนิดอื่นๆ [24, 25]

จากข้อมูลของสำนักงานเศรษฐกิจการเกษตร ในปีพ.ศ. 2556 ประเทศไทยสามารถผลิตน้ำมันปาล์มดิบ (crude palm oil) ได้ถึง 2.4 ล้านตัน โดยประเทศไทยมีการบริโภคน้ำมันปาล์มภายในประเทศทั้งหมด 2.08 ล้านตัน หรือคิดเป็น 86.6% ของกำลังการผลิตน้ำมันปาล์มดิบภายในประเทศ โดยน้ำมันปาล์มส่วนที่เหลือจะถูกนำไปจัดเก็บอีก 0.25 ล้านตัน (10.7%)

ตารางที่ 2.5 ปริมาณการผลิตพืชให้น้ำมันที่สำคัญทั่วโลกและภายในประเทศไทย [23, 26]

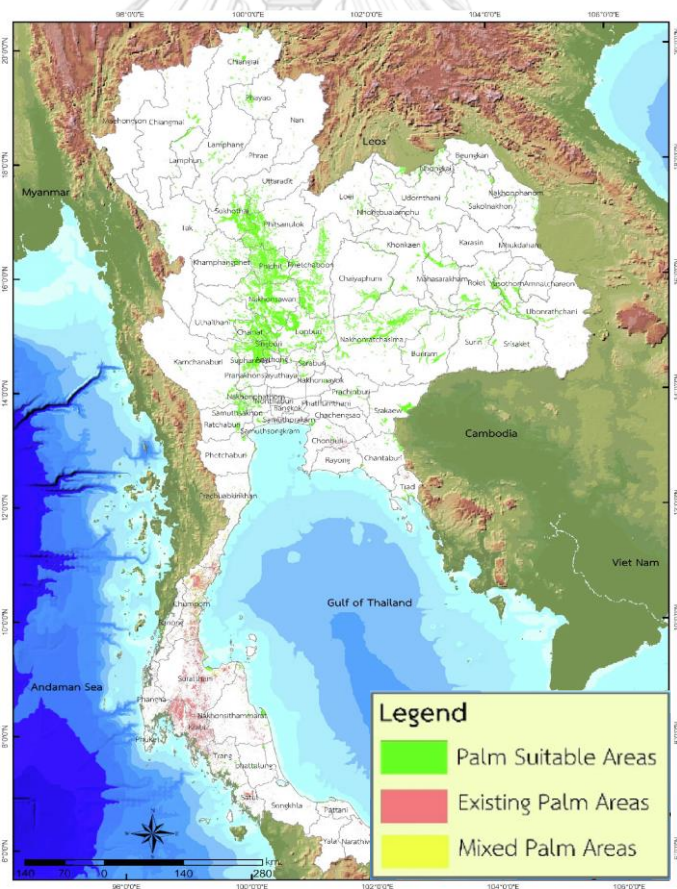
		เนื้อที่ให้ผล (พันไร่)	ผลผลิต (พันตัน)	ผลผลิตต่อไร่ (กิโลกรัมต่อไร่)
ผลผลิตในไทย	ปาล์มน้ำมัน	4,834	14,103	2,918
	ถั่วเหลือง	151	43	283
	มะพร้าว	756	762	1,007
ผลผลิตโลก	ปาล์มน้ำมัน	133,570	317,083	2,374
	ถั่วเหลือง	771,216	352,409	457
	มะพร้าว	77,656	60,640	781
	เรพซีด	234,872	75,001	319
	เมล็ดทานตะวัน	166,678	51,956	312
	มะกอก	66,652	21,561	323
	เมล็ดละหุ่ง	8,105	1,396	172

และส่งออกอีก 0.07 ล้านตัน (2.6%) สำหรับการบริโภคน้ำมันปาล์มภายในประเทศนั้น ประกอบไปด้วยการนำน้ำมันปาล์มมาใช้สำหรับประกอบอาหารปริมาณ 0.66 ล้านตัน ใช้ในอุตสาหกรรมการผลิตสินค้าต่างๆ (เช่น เครื่องสำอาง สบู่ เทียนไข สิ่งทอ พลาสติก) ในปริมาณ 0.42 ล้านตัน และใช้สำหรับเป็นสารตั้งต้นในการผลิตน้ำมันชีวภาพ เช่น ไบโอดีเซล อีก 1.00 ล้านตัน [25] จากข้อมูลดังกล่าวจะเห็นได้ว่าแม้ประเทศไทยจะมีกำลังการผลิตน้ำมันปาล์มดิบที่สูง แต่อัตราการบริโภคน้ำมันภายในก็ค่อนข้างเต็มกำลังที่ผลิตได้แล้ว ดังนั้นหากต้องการนำน้ำมันปาล์มมาใช้เป็นสารตั้งต้นสำหรับกระบวนการผลิตน้ำมันชีวภาพอากาศยานเพิ่มเติมอีก ก็จำเป็นที่จะต้องสนับสนุนการเพาะปลูกปาล์มน้ำมันภายในประเทศให้มีปริมาณมากขึ้น เพื่อให้สอดคล้องกับความต้องการใช้น้ำมันปาล์มที่จะเพิ่มขึ้นในอนาคตทั้งจากการใช้ผลิตน้ำมันชีวภาพอากาศยาน ไบโอดีเซล รวมถึงการนำมาประกอบอาหารให้มีใช้อย่างเพียงพอ

จากการศึกษาของ Pranee และคณะ [25] แสดงให้เห็นว่าประเทศไทยนั้นมีความศักยภาพสูงในการรองรับความต้องการใช้น้ำมันปาล์มที่เพิ่มขึ้นในอนาคต จากวิเคราะห์โดยใช้เกณฑ์ต่างๆ เช่น ความอุดมสมบูรณ์ของดิน ปริมาณน้ำฝน อุณหภูมิเฉลี่ย รวมถึงแผนการจัดสรรที่ดิน (ผังเมือง) พบว่าประเทศไทยนั้นมีพื้นที่ที่เหมาะสมสำหรับการเพาะปลูกปาล์มน้ำมันเพิ่มเติมอีกถึง 14,000 ตารางกิโลเมตร แบ่งเป็นพื้นที่ที่มีความเหมาะสมเป็นอย่างมาก



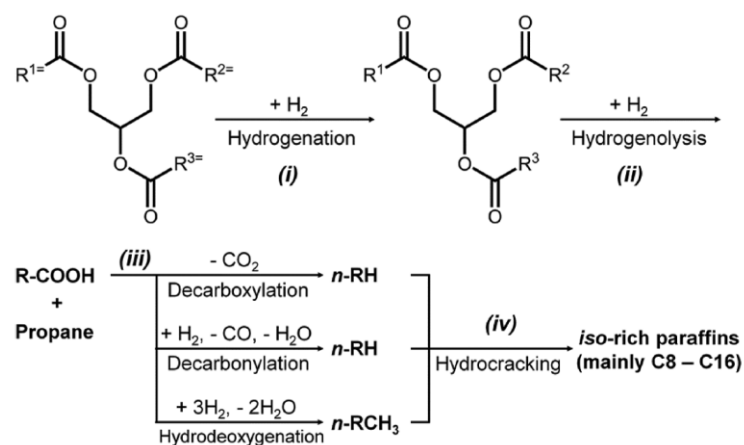
9,666 ตารางกิโลเมตร และพื้นที่ที่มีความเหมาะสมปานกลางอีก 4,975 ตารางกิโลเมตร ซึ่งเมื่อนำมารวมกับพื้นที่ที่ทำการเพาะปลูกปาล์มน้ำมันอยู่แล้วในปัจจุบันอีก 7520 ตารางกิโลเมตร จะได้ว่าประเทศไทยนั้นมีพื้นที่สำหรับการเพาะปลูกปาล์มน้ำมันมากถึง 21,000 ตารางกิโลเมตร โดยรูปที่ 2.2 แสดงพื้นที่ซึ่งมีศักยภาพสำหรับใช้ปลูกปาล์มน้ำมันเพิ่มเติมในอนาคต จากรูปจะเห็นได้ว่าไม่ได้มีเพียงแต่ภาคใต้ของไทยเท่านั้นที่สามารถปลูกปาล์มน้ำมันได้ แต่บริเวณภาคกลางและภาคอีสานรวมถึงบางเหนือในบางพื้นที่ก็มีศักยภาพในการปลูกปาล์มน้ำมันเช่นกัน ดังนั้นเมื่อพิจารณาจากทั้งกำลังการผลิตในปัจจุบันและศักยภาพในการเพิ่มการผลิตในอนาคต รวมถึงผลผลิตน้ำมันต่อพื้นที่ที่ทำการเพาะปลูกที่สูง จะเห็นว่าปาล์มน้ำมันเป็นพืชที่มีศักยภาพสำหรับนำมาใช้เป็นสารป้อนในกระบวนการผลิตน้ำมันชีวภาพอากาศยาน



รูปที่ 2.2 พื้นที่ซึ่งมีศักยภาพสำหรับปลูกต้นปาล์มในประเทศไทย[25]

## 2.4 ปฏิกริยาที่ใช้ในกระบวนการเปลี่ยนน้ำมันพืชเป็นน้ำมันชีวภาพอากาศยาน

เพื่อปรับปรุงคุณสมบัติของน้ำมันพืชให้เหมาะสมสำหรับนำมาใช้เป็นน้ำมันชีวภาพอากาศยาน จะต้องนำมาผ่านกระบวนการซึ่งประกอบด้วยปฏิกริยาย่อยต่างๆ ได้แก่ ปฏิกริยาไฮโดรจิเนชัน (hydrogenation, HG) ปฏิกริยาไฮโดรดีออกซิจีเนชัน (hydrodeoxygenation, HDO) ปฏิกริยาไฮโดรไอโซเมอไรเซชัน (hydroisomerization, HI) และปฏิกริยาการแตกตัว (hydrocracking) ดังแสดงในรูปที่ 2.3



รูปที่ 2.3 เส้นทางการเกิดปฏิกริยาในกระบวนการผลิตน้ำมันชีวภาพอากาศยานจากไตรกลีเซอไรด์

[5]



จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

CHULALONGKORN UNIVERSITY

### 2.4.1 ปฏิกริยาไฮโดรจิเนชัน (hydrogenation, HG)

การนำสารป้อนซึ่งมีส่วนประกอบหลักเป็นไตรกลีเซอไรด์ทำปฏิกริยาไฮโดรจิเนชันจะเปลี่ยนสารประกอบไฮโดรคาร์บอนที่ไม่อิ่มตัวให้กลายเป็นสารประกอบไฮโดรคาร์บอนอิ่มตัวภายใต้ภาวะการอัดไฮโดรเจนที่ความดันสูง โดยโมเลกุลของไฮโดรเจนสองโมเลกุลจะถูกเติมเข้าไปในพันธะคู่ C=C ของกรดไขมันที่ไม่อิ่มตัวในไตรกลีเซอไรด์ จากนั้นจึงเกิดปฏิกริยาการแตกตัวด้วยไฮโดรเจน (hydrogenolysis) ของกรดไขมันที่อิ่มตัวแล้วออกจากโมเลกุลไตรกลีเซอไรด์ได้ผลิตภัณฑ์เป็นกรดไขมันอิ่มตัว (free fatty acid) จำนวนสามโมเลกุล และโพรเพนอีกหนึ่งโมเลกุล การเกิดปฏิกริยาไฮโดรจิเนชันจะช่วยให้ไขมันชีวภาพอากาศยานที่ได้มีความเสถียรต่อปฏิกริยาออกซิเดชันที่สูงขึ้น ส่งผลให้สามารถจัดเก็บน้ำมันได้นานโดยไม่เกิดการเสื่อมสภาพ [27]

#### 2.4.2 ปฏิกริยาดีออกซิเจเนชัน (deoxygenation)

กรดไขมันอิ่มตัวซึ่งได้จากปฏิกริยาไฮโดรจิเนชันและปฏิกริยาการแตกตัวด้วยไฮโดรเจนในขั้นตอนก่อนหน้าจะถูกกำจัดเอาโมเลกุลของออกซิเจนออกด้วยปฏิกริยาดีออกซิเจเนชัน ซึ่งการกำจัดโมเลกุลของออกซิเจนออกไปนี้จะช่วยลดความเป็นกรดของน้ำมันชีวภาพที่ผลิตได้ โดยหากน้ำมันชีวภาพมีความเป็นกรดสูงเกินไปอาจจะส่งผลให้เกิดการกัดกร่อนโลหะอย่างรุนแรงได้ [18] ปฏิกริยาดีออกซิเจเนชันสามารถเกิดได้ทั้งหมดสามเส้นทางที่แตกต่างกัน ดังนี้

- ไฮโดรดีออกซิเจเนชัน (hydrodeoxygenation, HDO)

กระบวนการกำจัดออกซิเจนออกจากโมเลกุลโดยเส้นทาง HDO จะเกิดขึ้นภายใต้บรรยากาศแก๊สไฮโดรเจน ( $H_2$ ) ปริสุทธ์ที่ช่วงความดันและอุณหภูมิซึ่งจำเพาะต่อการแตกออกของพันธะ C – O โดยตรง ในเส้นทาง HDO โมเลกุลของออกซิเจนจะถูกกำจัดออกจากโมเลกุลของกรดไขมันในรูปของน้ำ ซึ่งจะทำให้ได้ผลิตภัณฑ์เป็นนอมัลอัลเคนที่มีจำนวนอะตอมของคาร์บอนเท่ากับกรดไขมันตั้งต้น อย่างไรก็ตามในระหว่างการผลิต HDO อาจเกิดปฏิกริยาข้างเคียงอีก 2 ปฏิกริยา ได้แก่ ปฏิกริยาแวนเดอร์แก๊สซิฟ (water gas shift) และปฏิกริยาเมเทนเนชัน (methanation) ซึ่งการเกิดปฏิกริยาข้างเคียงนี้อาจทำให้ปริมาณการบริโภคแก๊ส  $H_2$  นั้นสูงขึ้นได้ [18]

- ดีคาร์บอกซิเลชัน (decarboxylation, DCO<sub>2</sub>)

ในเส้นทาง DCO<sub>2</sub> โมเลกุลของออกซิเจนจะถูกกำจัดออกจากโมเลกุลของกรดไขมันในรูปของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ (CO<sub>2</sub>) ซึ่งจะทำให้ได้ผลิตภัณฑ์เป็นนอมัลอัลเคนซึ่งมีจำนวนอะตอมของคาร์บอนน้อยกว่ากรดไขมันตั้งต้นจำนวนหนึ่งอะตอม โดยในงานวิจัยก่อนหน้านี้จะพบว่าผลิตภัณฑ์หลักจากปฏิกริยา DCO<sub>2</sub> ของไตรกลีเซอไรด์ซึ่งจากพืช จะให้ผลิตภัณฑ์หลักเป็นไฮโดรคาร์บอน C<sub>15</sub> และ C<sub>17</sub> ซึ่งเกิดจากนอมัลเฮกซะเดเคน (n-hexadecane) และนอร์มัลออกตะเดเคน (n-octadecane) ตามลำดับ [5]

- ดีคาร์บอนิเลชัน (decarbonylation, DCO)

ในเส้นทาง DCO โมเลกุลของออกซิเจนจะถูกกำจัดออกจากโมเลกุลของกรดไขมันในรูปของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ (CO) โดยการกำจัดโมเลกุลออกซิเจนผ่านเส้นทาง DCO จะเกิดขึ้นเมื่อเกิดการปลดปล่อยกรดฟอร์มิก (formic acid) ออกจาก

กรดไขมันอิ่มตัวมัธยันต์ซึ่งเกิดขึ้นในปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสระหว่างปฏิกิริยา deoxygenation ซึ่งกรดฟอร์มิกนั้นจะเกิดการสลายตัวได้สองเส้นทาง คือ ดีไฮเดรชันและไฮโดรจิเนชัน โดยในเส้นทางดีไฮเดรชันจะทำให้เกิดการปลดปล่อย CO และ H<sub>2</sub>O ในขณะที่เส้นทางไฮโดรจิเนชันจะทำให้เกิดการปลดปล่อย CO<sub>2</sub> และ H<sub>2</sub> อย่างไรก็ตามภายใต้บรรยากาศของ H<sub>2</sub> กรดฟอร์มิกมักจะเกิดการสลายตัวผ่านเส้นทางดีไฮเดรชันมากกว่าเส้นทางไฮโดรจิเนชัน ดังนั้นเส้นทาง DCO จึงให้ผลิตภัณฑ์จึงเป็นนอมัลอัลเคนซึ่งมีจำนวนอะตอมของคาร์บอนน้อยกว่ากรดไขมันตั้งต้นจำนวนสองอะตอม [18]

#### 2.4.3 ปฏิกิริยาไฮโดรไอโซเมอไรเซชัน (hydrosomerization, HI)

ปฏิกิริยาไฮโดรไอโซเมอไรเซชันเป็นปฏิกิริยาที่ทำให้อัลเคนโซ่ตรง (n-alkanes) เกิดการเปลี่ยนโครงสร้างกลายเป็นโครงสร้างแบบโซ่กิ่ง (iso-alkanes) ภายใต้บรรยากาศ H<sub>2</sub> ซึ่งปฏิกิริยาไฮโดรไอโซเมอไรเซชันถือเป็นปฏิกิริยาที่สำคัญมากในการลดจุดเยือกแข็งและปรับปรุงสมบัติด้านการไหลที่อุณหภูมิต่ำ (cold flow properties) ของน้ำมันที่ผลิตได้ เนื่องจากโครงสร้างแบบโซ่กิ่งจะมีจุดเยือกแข็งที่ต่ำกว่าโครงสร้างแบบโซ่ตรงเมื่อเปรียบเทียบระหว่างโมเลกุลซึ่งมีจำนวนอะตอมของคาร์บอนเท่ากัน ปฏิกิริยาไฮโดรไอโซเมอไรเซชันจะเกิดขึ้นโดยตัวเร่งปฏิกิริยาแบบสองหน้าที่ (bifunctional catalyst) ซึ่งสามารถเร่งได้ทั้งปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันและดีไฮโดรจิเนชันและเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีความเป็นกรดในตัวด้วย โดยเส้นทางการเกิดปฏิกิริยาไฮโดรไอโซเมอไรเซชันจะประกอบด้วยสี่ขั้นตอน ได้แก่ 1) ปฏิกิริยาการกำจัดไฮโดรเจน (dehydrogenation) เพื่อทำให้เกิดพันธะคู่ 2) เกิดการปฏิกิริยาการเติมโปรตอน (protonated) ที่พันธะคู่เพื่อสร้างคาร์โบแคทไอออน (carbocation) 3) การจัดรูปโครงสร้างแบบใหม่โดยคาร์โบแคทไอออนกลายเป็นอัลเคนแบบโซ่กิ่ง และ 4) การปลดปล่อยโปรตอนและเกิดปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันที่ตำแหน่งพันธะคู่กลายเป็นโครงสร้างอัลเคนแบบโซ่กิ่ง [28]

#### 2.4.4 ปฏิกิริยาการแตกตัว (cracking)

ปฏิกิริยาการแตกตัวเป็นปฏิกิริยาซึ่งทำให้ขนาดโมเลกุลของไฮโดรคาร์บอนขนาดใหญ่เกิดการแตกตัวเป็นโมเลกุลที่มีขนาดเล็กลง ซึ่งปฏิกิริยาการแตกตัวนี้จำเป็นสำหรับกระบวนการผลิตน้ำมันชีวภาพอากาศยานจากไตรกลีเซอไรด์ที่ได้จากพืช โดยจากข้อมูลปริมาณของกรดไขมันแต่ละชนิดในน้ำมันพืชซึ่งแสดงในตารางที่ 2.4 จะเห็นได้ว่าพืชให้น้ำมันส่วนจะมี

ขนาดของกรดไขมัน 16-18 อะตอมคาร์บอน ซึ่งเมื่อไตรกลีเซอไรด์เกิดปฏิกิริยา HDO, HG และ hydrogenolysis จะได้ผลิตภัณฑ์เป็นนอร์มัลอัลเคนซึ่ง มีจำนวนอะตอมคาร์บอนลดลงไม่เกินสองอะตอมกรดไขมันที่เป็นองค์ประกอบตั้งต้นของไตรกลีเซอไรด์ ดังนั้นผลิตภัณฑ์ที่ได้จึงยังมีขนาดที่ใหญ่เกินไปสำหรับใช้เป็นน้ำมันชีวภาพอากาศยานซึ่งควรมีขนาดคาร์บอนอะตอมอยู่ในช่วง C<sub>8</sub>-C<sub>16</sub> ซึ่งโดยปกติแล้วปฏิกิริยาการแตกตัวจะทำให้ภายใต้ภาวะอุณหภูมิสูงและใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีความเป็นกรด [5]

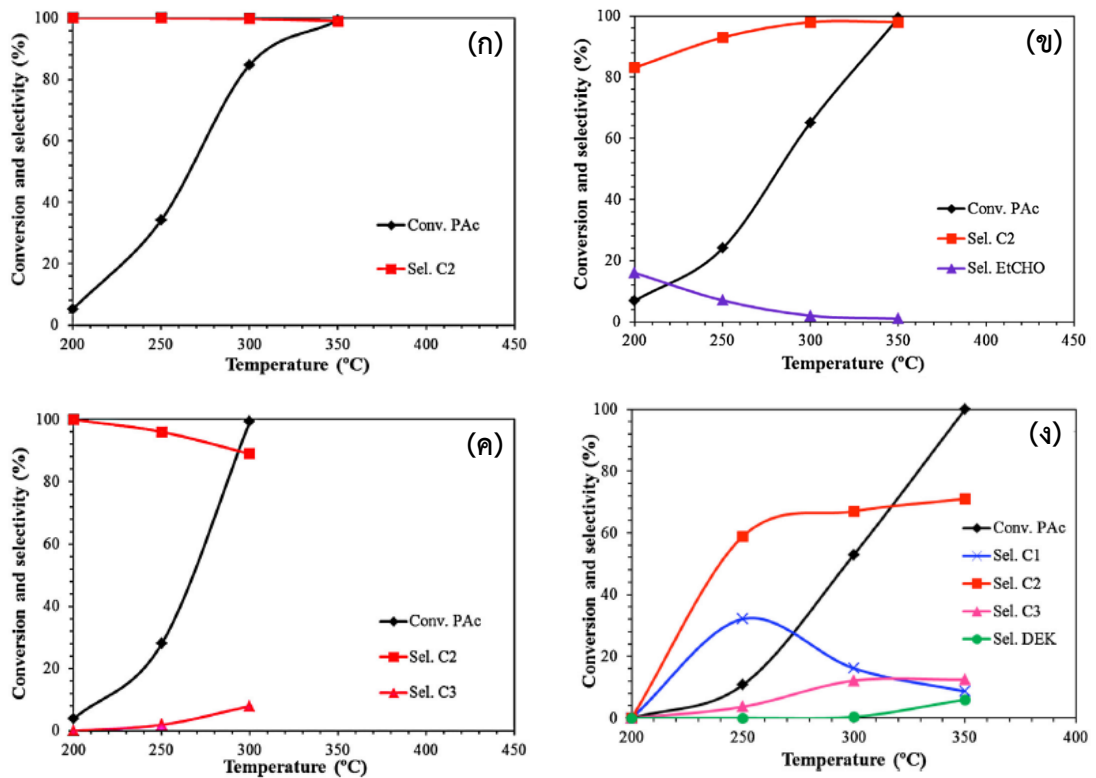
## 2.5 ตัวเร่งปฏิกิริยาในกระบวนการเปลี่ยนน้ำมันจากพืชเป็นน้ำมันอากาศยาน

### 2.5.1 โลหะกัมมันต์ (active metals)

โลหะกัมมันต์ คือ ส่วนประกอบหลักในตัวเร่งปฏิกิริยาซึ่งทำหน้าที่ในการเร่งปฏิกิริยาต่างๆ ให้สามารถเกิดได้ โดยโลหะกัมมันต์แต่ละชนิดก็จะมีกัมมันตภาพต่อปฏิกิริยาแต่ละชนิดแตกต่างกันไป ซึ่งในกระบวนการผลิตน้ำมันชีวภาพอากาศยานจากไตรกลีเซอไรด์นี้จะมีปฏิกิริยาย่อยเกิดขึ้นหลายปฏิกิริยา ได้แก่ ปฏิกิริยา HG, HDO, HI และปฏิกิริยาการแตกตัว ดังนั้นการเลือกโลหะกัมมันต์สำหรับใช้ในตัวเร่งปฏิกิริยาในกระบวนการผลิตน้ำมันอากาศยานชีวภาพจึงมีข้อต้องคำนึงถึงหลายประการ สำหรับปฏิกิริยา HDO นั้น สามารถเร่งปฏิกิริยาได้ด้วยโลหะกัมมันต์หลากหลายชนิด เช่น Pt, Pd, Ni, Ir, Rh, Ru และ Ag รวมถึงการใช้โลหะกัมมันต์มากกว่าหนึ่งชนิดพร้อมกัน เช่น Ni-Mo, Ni-Pt, Ni-Pd และ Ni-MoS<sub>2</sub> เป็นต้น [5, 18, 29, 30]

Yuliana และคณะ [29] ศึกษาความกัมมันตภาพของโลหะกัมมันต์ Pd, Pt, Ph, Ru และ Ni บนตัวรองรับ SiO<sub>2</sub> ในการทำปฏิกิริยา HDO ของกรดโพรพาโนอิก (propanoic acid) ผลการศึกษาได้แสดงไว้ในรูปที่ 2.4 จากผลการทดลองแสดงให้เห็นว่าโลหะกัมมันต์ Pt, Pd และ Rh นั้นจะเกิดปฏิกิริยาการกำจัดอะตอมออกซิเจนผ่านเส้นทาง DCO เป็นหลัก โดยจะสังเกตเห็นได้จากผลิตภัณฑ์หลักที่ได้จากปฏิกิริยาซึ่งมีจำนวนอะตอมคาร์บอนเท่ากับสอง โดยโลหะ Rh นั้นให้ค่าการเปลี่ยนแปลงโดยสมบูรณ์ของกรดโพรพาโนอิกที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส ส่วนโลหะ Pt และ Pd นั้นให้ค่าการเปลี่ยนแปลงของกรดโพรพาโนอิกที่ 350 องศาเซลเซียส ในขณะที่โลหะกัมมันต์ Ni นั้นจะกำจัดอะตอมออกซิเจนผ่านเส้นทาง DCO และ DCO<sub>2</sub> ที่อุณหภูมิต่ำ แต่เมื่ออุณหภูมิเพิ่มสูงขึ้นจะเกิดการกำจัดอะตอมออกซิเจนผ่านเส้นทาง HDO แทน และยังเกิดผลิตภัณฑ์ข้างเคียง คือ ไดเอทิลคีโตนซึ่งเกิดจาก (diethyl ketone,

DEK) ซึ่งเกิดจากปฏิกิริยาคีโตไนเซชัน (ketonization) เนื่องจากอัตราการระหว่างกรดและตัวรองรับที่แข็งแรง ซึ่งผลข้างต้นแสดงให้เห็นว่าการใช้ Ni ทำปฏิกิริยา HDO ที่อุณหภูมิสูงเกินไป อาจจะทำให้ประสิทธิภาพในการกำจัดออกซิเจนลดลงได้



รูปที่ 2.4 ผลของอุณหภูมิและชนิดของโลหะกัมมันต์ (ก) Pt (ข) Pd (ค) Rh และ (ง) Ni ต่อค่าการเปลี่ยนแปลงและค่าการเลือกเกิดของผลิตภัณฑ์ในการทำปฏิกิริยา HDO ของ กรดโพรพานอิก (ตัวรองรับ =  $\text{SiO}_2$ , ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา = 200 มิลลิกรัม และสารป้อน = แก๊สผสมของกรดโพรพานอิกเข้มข้น 1%,  $\text{H}_2$  20% และ He 79% ที่ความดัน 1 บรรยากาศ และอัตราการป้อน 50 ลูกบาศก์เซนติเมตรต่อนาที) [29]

สำหรับปฏิกิริยา HI นั้น จะมีจำนวนชนิดของโลหะกัมมันต์ซึ่งสามารถใช้ในการเร่งปฏิกิริยาได้น้อยกว่า HDO โดยโลหะกัมมันต์ในกลุ่มโลหะมีตระกูลเช่น Pt และ Pd จะมีกัมมันตภาพต่อปฏิกิริยา HI ที่สูงกว่าโลหะไม่มีตระกูล เช่น Ni, Co, Mo หรือ W [31, 32] โดย Deldari [31] ได้ศึกษาการทำปฏิกิริยา HI ของนอร์มัลอัลเคนโดยใช้โลหะ Pt, Pd และ Ni เป็น

ตัวสนับสนุนในตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{WO}_3/\text{ZrO}_2$  [31] ผลการศึกษาได้แสดงในตารางที่ 2.6 จากผลการทดลองแสดงให้เห็นว่าโลหะ Pt มีกัมมันตภาพในการทำปฏิกิริยา HI ที่สูงกว่าโลหะอีกสองชนิด โดยสังเกตได้ว่าทั้งค่าการเปลี่ยนแปลงของนอร์มัลเฮกซะเดเคนและค่าการเลือกเกิดของไอโซเฮกซะเดเคนล้วนมีค่าสูง ทำให้ผลได้สุทธิของไอโซเฮกซะเดเคนมีค่าสูงที่สุด คือ 48.3% ในขณะที่ตัวเร่งปฏิกิริยา Pd นั้นให้ผลได้สุทธิของนอร์มัลเฮกซะเดเคนเพียง 17.5% เมื่อใช้ปริมาณโลหะกัมมันต์เท่ากับตัวเร่งปฏิกิริยา Pt ส่วนในกรณีของตัวเร่งปฏิกิริยา Ni นั้น แม้จะใช้โลหะกัมมันต์ในปริมาณที่มากกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา Pt ถึงสิบเท่า แต่กลับให้ผลได้ของนอร์มัลเฮกซะเดเคนสุทธิเพียง 31.2%

ตารางที่ 2.6 ผลของชนิดโลหะกัมมันต์ต่อการทำปฏิกิริยา HI ของนอร์มัลเฮกเซน [31]

Metal loading	WHSV ( $\text{h}^{-1}$ )	<i>n</i> -C <sub>16</sub> conversion (wt%)	<i>i</i> -C <sub>16</sub> selectivity (wt%)	<i>i</i> -C <sub>16</sub> yield (wt%)
0.5 wt% Pt	74.9	94.0	51.4	48.3
2.0 wt% Ni	75.5	76.0	41.7	31.7
5.0 wt% Ni	71.4	90.8	34.4	31.2
0.5 wt% Pd	75.2	49.0	35.8	17.5

\*ภาวะที่ใช้; ตัวรองรับ =  $\text{ZrO}_2$ ; อุณหภูมิ = 300 องศาเซลเซียส; ความดัน = 300 psig; เวลา = 6 ชั่วโมง

### 2.5.2 ตัวรองรับ (supports)

นอกจากชนิดของโลหะกัมมันต์แล้ว การเลือกชนิดของตัวรองรับที่ใช้เตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาให้เหมาะสมกับกระบวนการก็มีความสำคัญเช่นกัน โดยชนิดของตัวรองรับที่เลือกใช้ถือเป็นอีกหนึ่งปัจจัยสำคัญที่ส่งผลต่อผลได้และองค์ประกอบในน้ำมันชีวภาพที่ผลิตได้จากน้ำมันพืช ตัวรองรับในอุดมคติสำหรับกระบวนการผลิตน้ำมันชีวภาพอากาศยานนั้นควรจะต้องมีพื้นที่ผิวจำเพาะที่สูง มีอัตราการระหว่งตัวรองรับ-โลหะกัมมันต์ที่แข็งแรงและมีความเสถียรทางเคมีสูง นอกจากนี้ตัวรองรับก็ควรจะมีค่าความเป็นกรดปานกลาง เพื่อทำให้เกิดปฏิกิริยาการแตกตัวของโมเลกุลขนาดใหญ่ และตัวรองรับที่มีความเป็นกรดจะช่วยสนับสนุนการเกิดปฏิกิริยา HDO HG และ HI อย่างไรก็ตามตัวรองรับที่มีค่าความเป็นกรดมากเกินไปอาจทำ

ให้เกิดปฏิกิริยาการแตกตัวที่มากเกินไป ส่งผลให้ปริมาณผลได้ของน้ำมันชีวภาพอากาศยานลดลงได้ [18, 28]

มีงานวิจัยจำนวนมากที่รายงานถึงการใช้ตัวรองรับโลหะออกไซด์ในกระบวนการ HDO เช่น  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$  ซึ่งตัวรองรับโลหะออกไซด์ดังกล่าว มีค่าความเป็นกรดที่พอเหมาะสำหรับปฏิกิริยา HG และไฮโดรจิโนไลซิสโดยไม่ทำให้เกิดการแตกตัวของผลิตภัณฑ์ที่มากเกินไป [33] นอกจากนี้ตัวรองรับแกมมา-อะลูมินา ( $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) ก็เป็นตัวรองรับที่ใช้ในหลายๆกระบวนการ เนื่องจากตัวรองรับแกมมา-อะลูมินามีสมบัติที่น่าสนใจหลายประการ เช่น ความเสถียรทางเคมีและความเป็นกรดที่พอเหมาะอันเนื่องมาจากโครงสร้าง Al-octahedral จึงส่งผลดีต่อการทำปฏิกิริยา HDO ของหมู่คาร์บอกซิล [34] ตัวรองรับอีกกลุ่มหนึ่งซึ่งได้รับความนิยมและถูกนำมาศึกษาในกระบวนการผลิตน้ำมันชีวภาพจากไตรกลีเซอไรด์อย่างแพร่หลาย คือ ตัวรองรับซีโอไลต์ เนื่องจากซีโอไลต์มีสมบัติในการเลือกสรรรูปร่าง (shape selectivity) และมีค่าความเป็นกรดที่ค่อนข้างสูงกว่าตัวรองรับอื่นๆ ในกลุ่มของซีโอไลต์จำนวนกว่า 200 ชนิดพบว่า ZSM-5, Y, Beta, SAPO-11 เป็นซีโอไลต์ที่ได้รับความนิยมมากที่สุด [5, 18]

ชนิดของตัวรองรับมีผลเป็นอย่างมากต่อค่าการเลือกเกิดของผลิตภัณฑ์ประเภทไอโซอัลเคนในปฏิกิริยา HI ตารางที่ 2.7 เปรียบเทียบการทำปฏิกิริยา HI ของนอร์มัลเฮกซะเดเคนโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาซึ่งมีตัวรองรับที่แตกต่างกัน จากผลการศึกษาจะเห็นได้ว่าการใช้โลหะ Pt บนตัวรองรับซีโอไลต์ H-Beta และ SAPO-11 สามารถให้ค่าการเลือกเกิดของสารประกอบไอโซอัลเคนในผลิตภัณฑ์สูงถึง 80% โดยตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งสองให้ค่าการเปลี่ยนแปลงของเฮกซะเดเคนเท่ากับ 95% และ 88% ตามลำดับ ในขณะที่การใช้โลหะ Pt บนตัวรองรับซีโอไลต์ ZSM-23 ให้ค่าการเลือกเกิดของสารประกอบไอโซอัลเคนเพียง 29% แม้จะฝังโลหะ Pt ลงไปในปริมาณที่มากกว่า ในตาราง 2.7 ยังแสดงผลของการใช้ตัวรองรับมากกว่าหนึ่งชนิดเพื่อเพิ่มประสิทธิภาพในการทำปฏิกิริยา HI ของเฮกซะเดเคนอีกด้วย เช่น มีการเติม  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ลงไปในตัวรองรับ H-Beta เพื่อปรับสมดุลระหว่างตำแหน่งกรด/ตำแหน่งกัมมันต์ และใช้เป็นสารช่วยยึดเกาะ (binder) อีกด้วย อย่างไรก็ตามพบว่าการใช้ตัวรองรับคู่ HBeta- $\text{Al}_2\text{O}_3$  ให้ค่าการเลือกเกิดของสารประกอบไอโซอัลเคนเพียง 35.5%



**ตารางที่ 2.7** ผลของการใช้ตัวรองรับและโลหะกัมมันต์ชนิดต่างๆ ต่อค่าการเปลี่ยนแปลงและผลได้หรือค่าการเลือกเกิดไอโซเมอร์

Support	Metal	Condition	Conversion (%)	Yield or selectivity of isomer (%)	Ref.
H-Beta	0.7 wt%Pt	220 °C, 30 bar	95	80	[35]
SAPO-11	0.5 wt%Pt	280 °C, 60 bar	88	80	[36]
ZSM-22	0.5 wt%Pt	280 °C, 40 bar	70	49	[37]
		WHSV = 1 hr <sup>-1</sup>			
60 wt% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.06 wt%Pt	310 °C, 30 bar	53	35	[38]
40 wt% SiO <sub>2</sub> ,					
80 wt% H-Beta	0.3 wt%Pt	290 °C, 75 bar	36.5	35.5	[39]
20 wt% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		WHSV = 1.3 hr <sup>-1</sup>			
ZSM-23	0.91 wt% Pt	270 °C, 40 bar	32	29	[40]

## 2.6 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

Cheng และคณะ [8] พัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลบนตัวรองรับซีโอไลต์ชนิดต่างๆ เพื่อใช้ในการผลิตน้ำมันชีวภาพอากาศยานที่มีปริมาณแอลเคนสูงแต่มีปริมาณแอริน (arene) ต่ำจากน้ำมันปาล์ม ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลบนซีโอไลต์ที่ใช้ในการศึกษา ได้แก่ Ni/SAPO-34 Ni/MCM-41 Ni/HY Ni/SAPO-11 และ Ni/Hbeta จากผลการทดลองพบว่า Ni/SAPO-34 แสดงค่าการเลือกเกิดแอลเคนถึง 65% และให้ค่าการเลือกเกิดแอรินต่ำสุด (11%) โดยเมื่อเพิ่มอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาจาก 370 ไปเป็น 390 องศาเซลเซียส พบว่าผลได้ของน้ำมันอากาศยานเพิ่มขึ้นจาก 21.1 เป็น 42% และเมื่ออัตราส่วนโดยน้ำหนักของซิลิกา/อะลูมินา (Si/Al) ในตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/HY ลดลงจาก 11 ไปเป็น 5 ปริมาณแอลเคนของน้ำมันอากาศยานเพิ่มขึ้นจาก 71 เป็น 80% และปริมาณแอรินลดลงจาก 29 ไปเป็น 20% ในขณะที่การเพิ่มปริมาณนิกเกิลจาก 5 ไปเป็น 20% กลับไม่มีผลต่อการเปลี่ยนแปลงปริมาณแอลเคนของน้ำมันอากาศยานหรือปริมาณแอริน

Kim และคณะ [5] เปรียบเทียบการผลิตน้ำมันชีวภาพอากาศยานจากน้ำมันปาล์มแบบขั้นตอนเดียวและแบบสองขั้นตอนในเครื่องปฏิกรณ์แบบเบดนิ่ง โดยกระบวนการแบบสองขั้นตอนประกอบด้วยขั้นตอนการทำไฮโดรทรีตติ้ง (hydrotreating step) และขั้นตอนไฮโดรแครกกิง (hydrocracking step) โดยในขั้นตอนแรกใช้ Pt บน  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  (1 wt% Pt/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) ขณะที่ขั้นตอนที่สองใช้ Pt บนตัวรองรับต่างๆ ได้แก่ bulk-ZSM-5 nano-ZSM-5 bulk-beta และ nano-beta (1 wt% Pt/zeolite) จากผลการทดลองสามารถสรุปได้ว่าตัวเร่งปฏิกิริยาในกระบวนการแบบสองขั้นตอนเกิดการเสื่อมสภาพช้ากว่าในกระบวนการแบบขั้นตอนเดียวซึ่งเป็นผลมาจากการเกิดความเป็นพิษ (poisoning) ของ Pt ด้วย CO นอกจากนี้ยังพบว่าการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/nano-beta ให้ผลิตภัณฑ์ที่มีอัตราส่วนไอโซพาราฟินส์/นอร์มัลพาราฟินส์สูงสุดเท่ากับ 7.54 ที่อุณหภูมิ 235 องศาเซลเซียส และเมื่อทดสอบจุดเยือกแข็งของน้ำมันชีวภาพอากาศยานที่ผลิตได้พบว่ามีค่าเท่ากับ -48 องศาเซลเซียส ซึ่งผ่านมาตรฐานสำหรับน้ำมันอากาศยาน JET-A1

Sousa และคณะ [11] ศึกษากระบวนการได้ออกซิเจนชั้น การแตกตัว และไอโซเมอไรเซชันในเวลาเดียวกันของน้ำมันเมล็ดปาล์มและปาล์มโอเลอินโดยใช้เบตาซีโอไลต์ (15% ของวัตถุดิบน้ำมัน) ในการผลิตแก๊สอินชีวภาพ กรีนดีเซล และน้ำมันชีวภาพอากาศยาน ปฏิกริยาได้ออกซิเจนชั้น (5 ชม. ภายใต้ความเร็วในการหมุน 800 รอบ/นาทีในเครื่องปฏิกรณ์แบบกะ) ที่ 350 องศาเซลเซียส ความดันไฮโดรเจน 10 บาร์สามารถเปลี่ยนกรดไขมันไปเป็นไฮโดรคาร์บอนเหลวได้ถึง 96% อย่างไรก็ตามการเลือกเกิดเป็นไอโซแอลเคนยังมีค่าน้อย ทำให้จุดเยือกแข็งมีค่าค่อนข้างสูง (-18 และ -30 องศาเซลเซียส) เนื่องจากการขาดโลหะกัมมันต์ซึ่งมีกัมมันตภาพในการเร่งปฏิกิริยาไอโซเมอไรเซชัน อย่างไรก็ตามไฮโดรคาร์บอนชีวภาพที่ได้ยังถือว่ามีศักยภาพเพียงพอที่จะนำไปผสมเคโรซีนที่มาจากฟอสซิลซึ่งภายหลังการผสมจะช่วยให้ น้ำมันอากาศยานที่ได้มีจุดเยือกแข็งลดลงได้

Choi และคณะ [1] ศึกษาการผลิตน้ำมันอากาศยานจากน้ำมันที่ไม่สามารถรับประทานได้ ได้แก่ น้ำมันถั่วเหลืองเหลือง และกรดไขมันปาล์ม โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Pd บนตัวรองรับซีโอไลต์ (Pd/Beta-zeolite) แต่ในการทดลองนี้ไม่ใช้ไฮโดรเจน จากผลการทดลองพบว่าที่อุณหภูมิ 270 องศาเซลเซียส ค่าการเปลี่ยนแปลงของกรดสเตียริกซึ่งถูกใช้เป็นส่วนจำลองของกรดไขมันมีค่าสูงถึง 100% และสัดส่วนของไฮโดรคาร์บอนในช่วงของน้ำมันอากาศยานมีค่า 69.3% นอกจากนี้เชื้อเพลิงที่ได้ยังประกอบด้วยไฮโดรคาร์บอนที่มีโครงสร้างแบบนอร์มัลแอลเคน ไอโซแอลเคน และแอโรมาติกส์ และ

ปราศจากโมเลกุลของออกซิเจน แต่ในกรณีที่ใช้น้ำมันถั่วเหลืองเหลือทิ้งและกรดไขมันปาล์มเป็นวัตถุดิบ พบว่าระดับการกำจัดปริมาณออกซิเจนมีค่าประมาณ 95%

Chen และคณะ [8] ศึกษาผลของอัตราส่วน Si/Al และปริมาณ Pt บนตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/SAPO-11 ในการเปลี่ยนน้ำมันสบู่ดำด้วยกระบวนการดื่อกซิเจนชั้นและไอโซเมอไรเซชันในเครื่องปฏิกรณ์แบบเบดนิ่ง จากผลการทดลองพบว่าที่อัตราส่วน Si/Al ของตัวเร่งปฏิกิริยาเท่ากับ 0.4 จะมีความเหมาะสมที่สุด เนื่องจากจะทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยามีตำแหน่งความเป็นกรดปานกลางจำนวนมาก ทำให้มีความว่องไวต่อปฏิกิริยาดื่อกซิเจนชั้นและไอโซเมอไรเซชันสูง เมื่อใช้ปริมาณ Pt เท่ากันกับตัวเร่งปฏิกิริยาอื่นๆ นอกจากนี้ความว่องไวต่อดื่อกซิเจนชั้น ไอโซเมอไรเซชัน และการแตกตัวยังขึ้นกับปริมาณ Pt เป็นอย่างมาก โดยกัมมันตภาพที่สูงที่สุดถูกพบเมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มี Pt 3% โดยน้ำหนัก ซึ่งให้ผลได้ของ iso C<sub>15</sub>-C<sub>18</sub> จำนวน 83% เมื่อใช้อัตราการไหลของน้ำมันต่อตัวเร่งปฏิกิริยาเท่ากับ 0.5 ชม.<sup>-1</sup>

Sousa และคณะ [11] ศึกษาการผลิตไฮโดรคาร์บอนชีวภาพจากน้ำมันปาล์มในช่วงการกลั่นน้ำมันดีเซลและน้ำมันอากาศยานโดยนำน้ำมันปาล์มมาทำปฏิกิริยาไฮโดรดื่อกซิเจนชั้นและไฮโดรไลซ์ผลิตภัณฑ์ที่ได้ด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา Pd/C พบว่าภาวะที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา ได้แก่ ที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส ภายใต้อัตราดันไฮโดรเจน 10 บาร์ เป็นเวลา 5 ชั่วโมง ให้ผลได้เท่ากับ 96% ค่าความร้อนเท่ากับ 44 เมกะจูล/กก. และค่าความหนืดไคเนมาติก (kinematic viscosity) เฉลี่ยเท่ากับ 2.2 มม.<sup>2</sup>/วินาที เมื่อทำการวิเคราะห์อุณหภูมิเยือกแข็งของผลิตภัณฑ์ที่ได้ด้วยดิฟเฟอเรนเชียลสแกนนิ่งแคลอริมิเตอร์ (differential scanning calorimeter, DSC) พบว่ามีอุณหภูมิเยือกแข็งประมาณ -10 องศาเซลเซียส ซึ่งสามารถนำไปผสมกับน้ำมันดีเซลและน้ำมันอากาศยานได้ ซึ่งผลิตภัณฑ์เหลวที่ได้จำนวน 5% สามารถนำไปผสมกับน้ำมันอากาศยานเชิงพาณิชย์ได้โดยไม่กระทบต่อสมบัติของน้ำมันเชื้อเพลิง

Jordão และคณะ [12] ศึกษาการเปลี่ยนแปลงของตัวเร่งปฏิกิริยาแบบโลหะเดี่ยว (monometallic catalyst) และโลหะคู่ (bimetallic catalyst) ในการเร่งปฏิกิริยาไอโซเมอไรเซชันของนอร์มัลเฮกเซน โดยใช้ Ni และ Pt เป็นโลหะกัมมันต์บนตัวรองรับซีโอไลต์ จากผลการทดลองพบว่า Pt แบบโลหะเดี่ยวให้ค่าการเปลี่ยนแปลงของนอร์มัลเฮกเซนเป็นไอโซเฮกเซนเท่ากับ 18% ซึ่งสูงกว่า Ni

แบบโลหะเดี่ยวซึ่งมีค่าการเปลี่ยนแปลงเพียง 0.5% ส่วนในกรณีของโลหะคู่ พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะคู่ Pt-Ni ที่ประกอบด้วย Pt เพียง 20% ให้ค่าการเปลี่ยนแปลงเท่ากับ 25% ซึ่งสูงกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา Pt แบบโลหะเดี่ยวเมื่อเปรียบเทียบที่ปริมาณโลหะสุทธิเท่ากัน นอกจากนี้ตัวเร่งแบบโลหะคู่ยังให้ค่าการเลือกเกิดเป็นไอโซแอลเคนแบบสองกิ่งสูงกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาแบบโลหะเดี่ยวอีกด้วย

Lima และคณะ [32] ศึกษาปฏิกิริยาไอโซเมอไรเซชันของนอร์มัลเฮกเซน โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะคู่ Pt-Ni บนตัวรองรับซีโอไลต์ nano H-beta และ H-USY พบว่ากัมมันตภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา Pt-Ni/H-Beta สูงกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา Pt-Ni/H-USY อย่างเห็นได้ชัด ซึ่งเป็นผลมาจากขนาดผลึกของตัวรองรับ nano H-Beta ที่มีขนาด 20 นาโนเมตร ซึ่งเล็กกว่าขนาดผลึกของตัวรองรับ H-USY ที่มีขนาด 800 นาโนเมตร โดยขนาดผลึกที่เล็กจะทำให้เส้นทางการแพร่สั้นลงจึงช่วยเพิ่มอัตราการแพร่ของสารตั้งต้นและสารผลิตภัณฑ์เข้าและออกจากผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยาได้ กัมมันตภาพสูงสุดถูกพบที่สัดส่วนโดยโมลของ Pt/(Pt+Ni) เท่ากับ 60% เป็นผลมาจากการกระจายตัวของโลหะกัมมันต์ที่เกิดขึ้นได้ดีกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาซึ่งมี Pt เป็นโลหะกัมมันต์เพียงชนิดเดียว

### บทที่ 3

#### วิธีการดำเนินงานวิจัย

งานวิจัยนี้มุ่งศึกษากระบวนการผลิตน้ำมันชีวภาพอากาศยาน จากน้ำมันปาล์มผ่านไฮโดรดีออกซิเจนชั้นและไฮโดรไอโซเมอไรเซชันโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาฐานซีโอไลต์ ซึ่งผลของชนิดตัวรองรับซีโอไลต์และโลหะกัมมันต์ได้ถูกศึกษาควบคู่ไปกับผลของตัวแปรดำเนินการต่างๆ ต่อผลได้และองค์ประกอบภายในของผลิตภัณฑ์เหลวที่ผลิตได้ โดยสารเคมีและอุปกรณ์ที่ใช้ในการทดลอง วิธีการทดลอง ตลอดจนการวิเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาและผลิตภัณฑ์ มีรายละเอียดดังต่อไปนี้

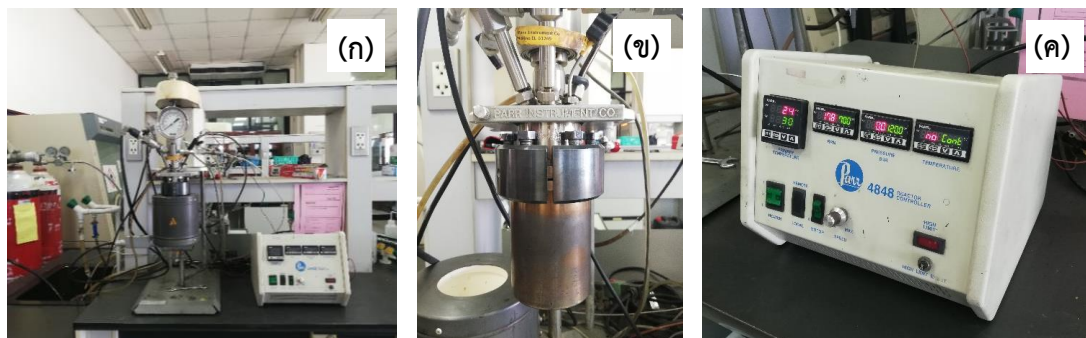
#### 3.1 สารตั้งต้นและสารเคมี

1. น้ำมันปาล์ม (refined palm olein, Morakot Industries Co., Ltd., Thailand)
2. น้ำมันอากาศยาน (jet fuel, JETA-1 grade, PTT Public Co., Ltd., Thailand)
3. นิกเกิล (II) ไนเตรตเฮกซะไฮเดรต (nickel (II) nitrate hexahydrate,  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) (AR grade, Ajax Finechem Pty Ltd., Australia)
4. เตตระเอมีนแพลตินัม (II) ไนเตรต (tetraammineplatinum (II) nitrate,  $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_3)_2$ ) (AR grade, Sigma-Aldrich, Singapore)
5. แอมโมเนีย-บีต้า ซีโอไลต์ ( $\text{NH}_4$ -Beta zeolite, TOSOH Co., Ltd., Japan)
6. เอช-บีต้า ซีโอไลต์ (H-Beta zeolite, TOSOH Co., Ltd., Japan)
7. ซีเอสเอ็ม-ไฟว์ ซีโอไลต์ (ZSM-5 zeolite, TOSOH Co., Ltd., Japan)
8. วาย ซีโอไลต์ (Y zeolite, TOSOH Co., Ltd., Japan)
9. แก๊สไฮโดรเจน ( $\text{H}_2$ ) (99.99% purity, Bangkok Industrial Gas Co., Ltd., Thailand)
10. อากาศอัด (Air zero) (purity plus zero, Bangkok Industrial Gas Co., Ltd., Thailand)
11. แก๊สไนโตรเจน ( $\text{N}_2$ ) (99.99% purity, Bangkok Industrial Gas Co., Ltd., Thailand)
12. แก๊สออกซิเจน ( $\text{O}_2$ ) (99.99% purity, Bangkok Industrial Gas Co., Ltd., Thailand)
13. แก๊สฮีเลียม (He) (99% purity, Praxair Co., Ltd., Thailand)
14. แก๊สอาร์กอน (Ar) (99.95% purity, Bangkok Industrial Gas Co., Ltd., Thailand)

15. แก๊สผสมระหว่างไฮโดรเจน ( $H_2$ ) และอาร์กอน (Ar) สัดส่วนโดยปริมาตร 1 : 19 (Bangkok Industrial Gas Co., Ltd., Thailand)
16. แก๊สผสมระหว่างแอมโมเนีย ( $NH_3$ ) และฮีเลียม (He) สัดส่วนโดยปริมาตร 1 : 19 (Bangkok Industrial Gas Co., Ltd., Thailand)
17. กรดแอซิติค (acetic acid) (AR grade, QRëC, New Zealand)
18. กรดไฮโดรคลอริก (hydrochloric acid, HCl) (AR grade, QRëC, New Zealand)
19. กรดไนตริก (nitric acid,  $HNO_3$ ) (AR grade, QRëC, New Zealand)
20. แอซีโตน (acetone) (AR grade, QRëC, New Zealand)
21. คาร์บอนไดซัลไฟด์ (carbon disulfide,  $CS_2$ ) (AR grade, QRëC, New Zealand)

### 3.2 เครื่องมือและอุปกรณ์ที่ใช้ในงานวิจัย

1. ชุดเครื่องปฏิกรณ์แบบกะ รุ่น Parr 4848 ดังแสดงในรูปที่ 3.1 ประกอบด้วยถังปฏิกรณ์ สเตนเลส มีปริมาตร 300 มิลลิลิตร (stainless steel vessel) ส่วนให้ความร้อน (heater) และเครื่องควบคุมอุณหภูมิ ความดัน และอัตราการกวน (controller)
2. เครื่องระเหยแบบหมุนภายใต้ระบบสุญญากาศ (vacuum rotary evaporator) Heidolph
3. เครื่องทำความเย็นให้กับคอนเดนเซอร์ (chiller) Gongyi city yuxiang instrument รุ่น DLSB 10/20
4. ปั๊มสุญญากาศ (vacuum pump) Ilmvac รุ่น MPC 105T
5. เตาอบ (oven) Binder รุ่น ED115
6. เตาเผาอุณหภูมิสูง (muffle furnace) Carbolite รุ่น CWF-1300
7. เครื่องกวนและให้ความร้อนแบบแผ่น (hot plate and stirrer) IKA® C-MAG HS
8. ชุดกรองแบบบุชเนอร์ (Buchner funnel filtration apparatus)
9. เข็มฉีดยาขนาดเล็ก (micro syringe) ขนาด 10 ไมโครลิตร
10. เข็มฉีดยา (syringe) ขนาด 10 มิลลิลิตร
11. เครื่องไตเตรทแบบอัตโนมัติ METTLER TOLEDO รุ่น G20 compact
12. เครื่องวิเคราะห์พื้นที่ผิวจำเพาะและรูพรุน (surface area and porosity analyzer) MicrotracBEL Corp. รุ่น Belsorp mini II



รูปที่ 3.1 ชุดเครื่องปฏิกรณ์แบบกะที่ใช้ในงานวิจัย (ก) ภาพรวมระบบเครื่องปฏิกรณ์ (ข) ถังปฏิกรณ์ (ค) เครื่องควบคุม Parr 4848

13. เครื่องทำปฏิกิริยารีดักชันด้วยแก๊สไฮโดรเจนแบบควบคุมอุณหภูมิได้ (temperature programmed reduction by hydrogen gas,  $H_2$ -TPR) MicrotracBEL รุ่น BELCAT II
14. เครื่องทำปฏิกิริยาการคายซับของแก๊สแอมโมเนียแบบควบคุมอุณหภูมิได้ (temperature programmed desorption of ammonia,  $NH_3$ -TPD) MicrotracBEL รุ่น BELCAT II
15. เครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X-ray diffraction, XRD) Bruker รุ่น D8 advance
16. เครื่องเอ็กซ์เรย์โฟโตอิเล็กตรอนสเปกโตรสโคปี (X-ray photoelectron spectroscopy, XPS) Kratos รุ่น AXIS Ultra DLD
17. เครื่องวิเคราะห์การสลายตัวทางความร้อนของสสาร (thermo gravimetric analyzer, TGA) LECO รุ่น TGA 701
18. เครื่องจำลองการกลั่นด้วยแก๊สโครมาโตกราฟี (simulated-distillation gas chromatography, GC-SIMDIST) Agilent รุ่น 7890A
19. เครื่องแก๊สโครมาโตกราฟีแมสสเปกโตรมิเตอร์ (gas chromatograph - mass spectrometer, GC-MS) Shimadzu รุ่น QP2010A ประกอบด้วยคอลัมน์ชนิด DB-5MS ขนาด 0.25 มิลลิเมตร x 60 เมตร
20. เครื่องแก๊สโครมาโตกราฟีประกอบด้วยตัวตรวจวัดชนิดสภาพนำความร้อน (gas chromatograph - thermal conductivity detector, GC-TCD) Shimadzu รุ่น GC-2014
21. เครื่องวิเคราะห์ปริมาณธาตุองค์ประกอบ (CHNS analyzer) PerkinElmer รุ่น PE 2410

22. เครื่องวิเคราะห์ปริมาณความร้อนของสารแบบดิฟเฟอเรนเชียล (differential scanning calorimeter, DSC) METTLER รุ่น DSC822

### 3.3 ขั้นตอนการดำเนินงานวิจัย

#### 3.3.1 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา

ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลบนตัวรองรับซีโอไลต์ (Ni/zeolites) ถูกเตรียมด้วยวิธีฝังตัวแบบเอิบชุ่มพอดี (incipient wetness impregnation) นำตัวรองรับซีโอไลต์ที่ต้องการปริมาณ 12 กรัม มาอบที่อุณหภูมิ 110 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 12 ชั่วโมง เพื่อไล่ความชื้นออกจากภายในรูพรุนของตัวรองรับก่อนทำการฝังโลหะกัมมันต์ และทิ้งไว้ให้เย็นในตู้ดูดความชื้น (desiccator cabinet) จากนั้นหาปริมาณน้ำสูงสุดที่ตัวรองรับซีโอไลต์แต่ละประเภทสามารถดูดซับได้ โดยนำตัวรองรับปริมาณ 1 กรัม มาหยดน้ำปราศจากไอออน (deionized water, DI water) จนกระทั่งตัวรองรับเอิบชุ่มพอดีด้วยน้ำ ซึ่งปริมาณน้ำที่ได้จากการทดสอบนี้จะถูกนำไปใช้ในการเตรียมสารละลาย  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  ต่อไป โดยการคำนวณปริมาณของ  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  ที่ต้องใช้เพื่อให้ตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/zeolite ที่ได้มีปริมาณโลหะ Ni อยู่ 10% โดยน้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยา นำสารละลาย  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$  ที่เตรียมได้มาหยดลงบนซีโอไลต์ในขวดก้นกลมอย่างช้าๆ พร้อมทั้งเขย่าไปด้วย เมื่อหยดสารละลาย  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$  จนหมดแล้วให้เขย่าจนกว่าตัวรองรับและสารละลายกลายเป็นเนื้อเดียวกัน แล้วจึงนำตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้ไประเหยเอาน้ำออกด้วยเครื่องกลั่นระเหยสารแบบหมุนภายใต้ระบบสุญญากาศและเข้าเตาอบที่อุณหภูมิ 110 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 4 ชั่วโมง สุดท้ายจึงนำตัวเร่งปฏิกิริยาที่แห้งแล้วไปเผาที่อุณหภูมิ 550 องศาเซลเซียส ด้วยอัตราการให้ความร้อน 10 องศาเซลเซียส/นาที่ เป็นเวลา 4 ชั่วโมง จะได้ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลออกไซด์บนตัวรองรับซีโอไลต์

ในกรณีของตัวเร่งปฏิกิริยาแบบโลหะคู่ Pt-Ni จะถูกเตรียมด้วยวิธีฝังตัวร่วมแบบเอิบชุ่มพอดี (co-incipient wetness impregnation) โดยในวิธีนี้  $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_3)_2$  และ  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  ซึ่งถูกใช้เป็นแหล่งของโลหะแพลตินัมและนิกเกิลตามลำดับ ถูกนำมาละลายในน้ำปราศจากไอออนและนำไปฝังพร้อมๆ กันบนตัวรองรับซีโอไลต์  $\text{NH}_4$ -Beta ที่สัดส่วนโดยน้ำหนักของโลหะ Pt/(Pt+Ni) แตกต่างกันตั้งแต่ 0.05-0.15 และปริมาณโลหะสุทธิเท่ากับ 10% โดยน้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยา โดยขั้นตอนต่างๆ ในการฝังโลหะลงบนตัวรองรับนั้นจะคล้ายคลึงกับวิธีฝังตัวแบบเอิบชุ่มพอดีของตัวเร่งปฏิกิริยาแบบโลหะเดี่ยว Ni/zeolites ทั้งนี้



ปริมาณของน้ำปราศจากไอออนและปริมาณของ  $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_3)_2$  และ  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  ที่ต้องใช้ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาแบบโลหะคูก่ที่สัดส่วนของ Pt/(Pt+Ni) ต่างๆ ได้สรุปไว้ในภาคผนวก ก เมื่อทำการฝังโลหะแพลตินัมและนิกเกิลลงบนตัวรองรับแล้ว จึงนำตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้ไประเหยน้ำออก ทำให้แห้ง และเผาด้วยวิธีการเช่นเดียวกันกับการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาแบบโลหะเดี่ยว จะได้ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบโลหะคูก่  $m\text{PtNi}/\text{NH}_4\text{-Beta}$  เมื่อ  $m$  แสดงถึงอัตราส่วนโดยน.ของ Pt/(Pt+Ni) โดยมีค่าตั้งแต่ 0.05-0.15

### 3.3.2 การวิเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา

➤ พื้นที่ผิวจำเพาะ ปริมาตรรูพรุน และขนาดรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยา

พื้นที่ผิวจำเพาะ ปริมาตรรูพรุน รวมถึงขนาดรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยาถูกวิเคราะห์ด้วยเทคนิคการดูดซับและการคายแก๊สไนโตรเจน (Nitrogen adsorption-desorption technique) ด้วยเครื่องวิเคราะห์ MicrotracBEL รุ่น Belsorp mini II ดังแสดงในรูปที่ 3.2 ก่อนการวิเคราะห์ ตัวอย่างปริมาณ 0.05 กรัม จะถูกกำจัดแก๊สและความชื้นภายในรูพรุนออกที่อุณหภูมิ 200 องศาเซลเซียส เป็นระยะเวลา 4 ชั่วโมง แล้วจึงทำการวิเคราะห์ด้วยการดูดซับและการคายแก๊สไนโตรเจนที่อุณหภูมิ -196 องศาเซลเซียส ค่าการดูดซับและการคายแก๊สไนโตรเจนในช่วงความดัน  $P/P_0$  เท่ากับ 0.05 – 0.50 จะถูกบันทึกและนำมาพล็อตเป็นไอโซเทอรัม ซึ่งไอโซเทอรัมที่ได้นี้จะถูกนำไปใช้ในการคำนวณหาพื้นที่ผิวจำเพาะ ปริมาตรรูพรุน และขนาดรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยสมการของ BET. LONGKORN UNIVERSITY



รูปที่ 3.2 เครื่องทดสอบการดูดซับและการคายแก๊สไนโตรเจน ยี่ห้อ MicrotracBEL รุ่น Belsorp mini II

➤ ลักษณะความเป็นผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยา และขนาดผลึกของโลหะออกไซด์

ลักษณะความเป็นผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยา และขนาดผลึกของโลหะออกไซด์ ในตัวเร่งปฏิกิริยาแต่ละชนิด สามารถวิเคราะห์ได้ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ ด้วยเครื่องเอ็กซ์เรย์ดิฟแฟรคโทมิเตอร์ (X-ray diffractometer) ยี่ห้อ Bruker รุ่น D8 advance ดังแสดงในรูปที่ 3.3 ในการวิเคราะห์จะใช้คอปเปอร์ (Cu-K $\alpha$ ) เป็นแหล่งให้กำเนิดรังสีเอ็กซ์ โดยทำการสแกนที่มุมองศา ( $2\theta$ ) เท่ากับ 5 – 85 องศา ด้วยอัตราเร็ว 1 องศาต่อวินาที โดยเครื่องจะนำค่าการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของแต่ละองศามาพล็อตเป็นรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของตัวอย่างนั้นๆ ซึ่งขนาดผลึกของโลหะออกไซด์สามารถคำนวณได้จากรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์โดยใช้สมการของเชอร์เรอร์ (Scherrer's equation) (สมการที่ 3.1) [41]

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

โดย  $K$  คือ แฟกเตอร์รูปร่าง (shape factor) เป็นค่าคงที่ไร้หน่วย มีค่าเท่ากับ 0.90

$\lambda$  คือ ความยาวคลื่นของรังสีเอ็กซ์ มีค่าเท่ากับ 1.54 อังสตรอม (Å)

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



รูปที่ 3.3 เครื่องเอ็กซ์เรย์ดิฟแฟรคโทมิเตอร์ Bruker รุ่น D8 advance

➤ ชนิดและปริมาณธาตุองค์ประกอบในตัวเร่งปฏิกิริยา

ปริมาณที่แท้จริงของนิกเกิลและแพลตินัมที่ฝังอยู่ในตัวเร่งปฏิกิริยา สามารถวิเคราะห์ได้โดยการใช้เทคนิคการคายแสงของธาตุจากการกระตุ้นด้วยพลาสมา (inductively coupled plasma-optical emission spectrometry, ICP-OES) โดยใช้เครื่องวิเคราะห์ชนิดและปริมาณธาตุยี่ห้อ SPECTRO รุ่น CIROS VISION ดังแสดงในรูปที่ 3.4 โดยหลักการของเครื่องวิเคราะห์นี้ คือ การทำให้ไอเล็กตรอนของธาตุเปลี่ยนจากสถานะพื้นไปยังสถานะกระตุ้น เพื่อให้โมเลกุลของธาตุนั้นปล่อยสเปกตรัมซึ่งเป็นลักษณะเฉพาะของแต่ละธาตุออกมา ทำให้สามารถหาชนิดและปริมาณของธาตุองค์ประกอบในตัวอย่างได้ ขั้นตอนการเตรียมตัวอย่าง เริ่มจากการนำตัวเร่งปฏิกิริยาที่ต้องการวิเคราะห์น้ำหนักประมาณ 40 มิลลิกรัม มาย่อยด้วยกรดไนตริก ( $\text{HNO}_3$ ) เข้มข้น 70% โดยน้ำหนัก เป็นเวลา 48 ชั่วโมง เพื่อให้ธาตุที่ต้องการวิเคราะห์หลุดออกจากตัวรองรับและละลายอยู่ในสารละลายกรดไนตริกแทน จากนั้นเจือจางกรดไนตริกลงเหลือ 2% โดยน้ำหนัก ด้วยการปรับปริมาตรด้วยน้ำปราศจากไอออนจนได้ปริมาตรเป็น 1000 มิลลิลิตร และนำสารละลายสุดท้ายนี้ไปวิเคราะห์เพื่อหาปริมาณของธาตุนิกเกิลและแพลตินัม ซึ่งสามารถทำได้โดยการเปรียบเทียบจากกราฟมาตรฐานระหว่างความเข้มข้นของแสงที่วัดได้ (emission counts) กับความเข้มข้นของสารละลายมาตรฐานที่ความเข้มข้นต่างๆ ด้วยวิธี External standard



รูปที่ 3.4 เครื่องวิเคราะห์ชนิดและปริมาณธาตุองค์ประกอบ SPECTRO รุ่น CIROS

➤ ความสามารถในการเกิดปฏิกิริยารีดักชัน (reduction) ของตัวเร่งปฏิกิริยา

ความสามารถในการเกิดปฏิกิริยารีดักชันของตัวเร่งปฏิกิริยา สามารถวิเคราะห์ได้โดยใช้เทคนิคการรีดักชันด้วยไฮโดรเจนแบบควบคุมอุณหภูมิได้ (Temperature programmed reduction by hydrogen gas, H<sub>2</sub>-TPR) ด้วยเครื่องวิเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาี่ห้อ MicrotracBEL รุ่น BELCAT II ดังแสดงในรูปที่ 3.5 โดยใช้ตัวอย่างปริมาณ 0.05 กรัมในการวิเคราะห์ ก่อนการทดสอบตัวเร่งปฏิกิริยาในรูปออกไซด์จะถูกปรับสภาพด้วยความร้อน (pretreatment) ที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส ภายใต้แก๊สอาร์กอนที่อัตราการไหล 50 มิลลิลิตร/นาที่ เป็นเวลา 30 นาที จากนั้นเมื่ออุณหภูมิลดลงเหลือ 100 องศาเซลเซียส จึงเริ่มวิเคราะห์ขั้นตอนของปฏิกิริยารีดักชัน ด้วยการค่อยๆ เพิ่มอุณหภูมิของตัวอย่างด้วยอัตรา 10 องศาเซลเซียส/นาที่ ตั้งแต่ 100-900 องศาเซลเซียส ภายใต้แก๊สผสมระหว่างไฮโดรเจนและอาร์กอนสัดส่วนโดยปริมาตร 1 : 19 ที่อัตราการไหล 50 มิลลิลิตร/นาที่ ในขั้นตอนนี้เครื่องจะทำการวัดค่าปริมาณแก๊สไฮโดรเจนที่ถูกดูดซับในแต่ละช่วงอุณหภูมิด้วยตัวตรวจจับค่าการนำความร้อน (thermal conductivity detector, TCD) แล้วนำมาพล็อตเป็นกราฟแสดงโพรไฟล์การรีดักชัน (TPR profile) ของสารนั้นๆ ซึ่งปริมาณไฮโดรเจนสุทธิที่ใช้ในปฏิกิริยารีดักชันสามารถคำนวณได้จากพื้นที่ใต้กราฟของโพรไฟล์การรีดักชัน

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย  
CHULALONGKORN UNIVERSITY



รูปที่ 3.5 เครื่องวิเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา MicrotracBEL รุ่น BELCAT II

ความสามารถในการรีดักชันของตัวเร่งปฏิกิริยาแบบโลหะคู่จะถูกทำการวิเคราะห์เพิ่มเติมด้วยเทคนิคเอ็กซ์เรย์โฟโตอิเล็กตรอนสเปกโทรสโคปี (X-ray photoelectron spectroscopy, XPS) ด้วยเครื่องวิเคราะห์ที่ชื่อ Kratos รุ่น AXIS Ultra DLD ดังแสดงในรูปที่ 3.6 โดยใช้ Al-K $\alpha$  ( $h\nu = 1486.6$  eV) เป็นแหล่งกำเนิดรังสีเอ็กซ์ และใช้ค่าพลังงานยึดเหนี่ยว (binding energy) ของ C 1s เท่ากับ 284.8 eV เป็นค่าการปรับแก้มาตรฐาน (correction standard) โดยก่อนการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XPS ตัวเร่งปฏิกิริยาจะถูกนำไปรีดิวซ์ภายใต้แก๊สไฮโดรเจนที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XPS ที่ได้จะถูกนำมาลบค่าพื้นหลัง (background) ด้วยวิธีของเซอร์เลย์ (Shirley's method) และทำการแยกสัญญาณ (convolution) ด้วยฟังก์ชัน Gaussian-Lorentzian ในซอฟต์แวร์ Vision 2 ซึ่งเมื่อนำตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านการรีดิวซ์แล้วมาวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XPS จะทำให้สามารถจำแนกประเภทของโลหะนิกเกิลออกเป็น นิกเกิลแบบโลหะศูนย์ (metallic Ni, Ni<sup>0</sup>), นิกเกิลออกไซด์ (NiO) และนิกเกิลไฮดรอกไซด์ (NiOH) ซึ่งนิกเกิลแบบโลหะศูนย์เป็นสัญญาณของนิกเกิลซึ่งถูกรีดิวซ์แล้วและเป็นที่ต้องการสำหรับใช้ในการทำปฏิกิริยา



รูปที่ 3.6 เครื่องเอ็กซ์เรย์โฟโตอิเล็กตรอนสเปกโทรสโคปี Kratos รุ่น AXIS Ultra DLD

➤ สภาพความเป็นกรดของตัวเร่งปฏิกิริยา

สภาพความเป็นกรดของตัวเร่งปฏิกิริยาและตัวรองรับซีโอไลต์ สามารถวิเคราะห์ได้โดยใช้เทคนิคการคายของแอมโมเนียแบบควบคุมอุณหภูมิได้ (Temperature programmed desorption by ammonia gas, NH<sub>3</sub>-TPD) ด้วย

เครื่องวิเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาชื่อ MicrotracBEL รุ่น BELCAT II ดังแสดงในรูปที่ 3.5 โดยใช้ตัวอย่างปริมาณ 0.05 กรัมในการวิเคราะห์ การทดสอบตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิค  $\text{NH}_3$ -TPD จะประกอบไปด้วย 4 ขั้นตอน ได้แก่ขั้นตอนการปรับสภาพตัวอย่างด้วยความร้อน (pretreatment step) ขั้นตอนการดูดซับแก๊สแอมโมเนีย (ammonia adsorption step) ขั้นตอนการไล่ด้วยแก๊สฮีเลียม (helium purging step) และการคายแก๊สแอมโมเนีย (ammonia desorption step) ในขั้นตอนการปรับสภาพตัวอย่างด้วยความร้อน ตัวอย่างจะถูกให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียสภายใต้แก๊สฮีเลียมที่อัตราการไหล 50 มิลลิลิตร/นาที่ เป็นเวลา 30 นาที จากนั้นเมื่ออุณหภูมิลดลงเหลือ 100 องศาเซลเซียส จะเริ่มขั้นตอนการดูดซับแก๊สแอมโมเนีย ภายใต้แก๊สผสมระหว่างแอมโมเนีย (7.5%) และฮีเลียม (92.5%) ที่อัตราการไหล 50 มิลลิลิตร/นาที่เป็นระยะเวลา 30 นาที แก๊สแอมโมเนียที่ไม่เกิดการดูดซับ หรือเกิดเพียงการดูดซับทางกายภาพ จะถูกไล่ออกจากตัวอย่างด้วยแก๊สฮีเลียมที่อัตราการไหล 50 มิลลิลิตร/นาที่เป็นระยะเวลา 30 นาที จากนั้นจึงเริ่มทดสอบสภาพความเป็นกรดของตัวอย่างในขั้นตอนการคายแอมโมเนียที่ถูกดูดซับด้วยการค่อยๆเพิ่มอุณหภูมิของตัวอย่างด้วยอัตราการไหล 50 มิลลิลิตร/นาที่ ในขั้นตอนนี้เครื่องจะทำการตรวจวัดปริมาณแก๊สแอมโมเนียที่ถูกคายออกจากตัวอย่างในแต่ละช่วงอุณหภูมิด้วยตัวตรวจจับค่าการนำความร้อน (thermal conductivity detector, TCD)

### 3.3.3 ไฮโดรดีออกซิเจนชันและไฮโดรไอโซเมอไรเซชันของน้ำมันปาล์ม

ปฏิกิริยาไฮโดรดีออกซิเจนชันและไฮโดรไอโซเมอไรเซชันของน้ำมันปาล์มถูกดำเนินการในเครื่องปฏิกรณ์แบบกะ โดยนำตัวเร่งปฏิกิริยาปริมาณ 5.6% โดยน้ำหนักของน้ำมันปาล์มที่ใช้ทำปฏิกิริยาใส่ลงในถังปฏิกรณ์ของเครื่อง ก่อนนำตัวถังไปประกอบเข้ากับชุดเครื่องปฏิกรณ์ แล้วทำการรีดิวซ์ตัวเร่งปฏิกิริยาภายในเครื่องปฏิกรณ์ (*in-situ* reduction) ภายใต้บรรยากาศแก๊สไฮโดรเจนที่ความดัน 10 บาร์ อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส เป็นระยะเวลา 2 ชั่วโมง เพื่อรีดิวซ์ให้โลหะออกไซด์ในตัวเร่งปฏิกิริยาเปลี่ยนรูปไปเป็นโลหะประจุศูนย์ตามสมการที่ 3.3 และ 3.4



หลังจากรีดิวซ์ตัวเร่งปฏิกิริยาและรอกจนอุณหภูมิของเครื่องปฏิกรณ์ลดลงจนเท่าอุณหภูมิห้องแล้วจึงป้อนน้ำมันปาล์มปริมาณ 25 มิลลิลิตร (22.10 กรัม) เข้าสู่เครื่องปฏิกรณ์โดยใช้เข็มฉีดยา จากนั้นจึงดำเนินการทดลองภาวะที่ต้องการศึกษา ได้แก่ ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา (2.8-17% โดยน้ำหนักของน้ำมันปาล์ม) ความดันแก๊สไฮโดรเจนเริ่มต้น (25-40 บาร์) อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา (300-380 องศาเซลเซียส) และระยะเวลา (2-8 ชั่วโมง) โดยใช้อัตราการกวนคงที่เท่ากับ 400 รอบ/นาที นอกจากนี้ยังศึกษาผลของชนิดตัวรองรับซีโอไลต์ ( $\text{NH}_4\text{-Beta}$  H-Beta ZSM-5 และ Y zeolite) และสัดส่วนโดยน.น.ของ Pt/(Pt+Ni) (0, 0.05, 0.10 และ 0.15) เมื่อเสร็จสิ้นการทำปฏิกิริยาตามระยะเวลาที่ต้องการและลดอุณหภูมิของเครื่องปฏิกรณ์ลงจนต่ำกว่า 40 องศาเซลเซียส จึงเก็บตัวอย่างแก๊สด้วยถุงเก็บตัวอย่างแก๊ส (gas sampling bag) และแยกผลิตภัณฑ์ของเหลวออกจากตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้แล้วด้วยชุดกรองแบบบุชเนอร์ (Buchner funnel filtration apparatus) ดังแสดงในรูปที่ 3.7 นำผลิตภัณฑ์ของเหลวที่ได้เก็บใส่ขวดและเก็บไว้ในตู้แช่เย็น เพื่อนำไปวิเคราะห์ห้องประกอบในตัวอย่างและผลได้ของเชื้อเพลิงเหลวแต่ละประเภทด้วยเทคนิคแก๊สโครมาโตกราฟีแมสสเปกโตรเมตรี (gas chromatography - mass spectrometry, GC-MS) และ GC-SIMDIST ส่วนตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้แล้วนำไปอบให้แห้งที่อุณหภูมิ 110 องศาเซลเซียสเป็นระยะเวลา 24 ชั่วโมง เพื่อเก็บไว้สำหรับการวิเคราะห์หาปริมาณโค้กบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิคการวิเคราะห์การสลายตัวทางความร้อนของสสาร (thermogravimetric analysis, TGA)



รูปที่ 3.7 ชุดกรองแบบบุชเนอร์

### 3.3.4 การวิเคราะห์ผลิตภัณฑ์

#### ➤ การวิเคราะห์ผลิตภัณฑ์ของเหลว

ชนิดและปริมาณของสารประกอบแต่ละชนิดในผลิตภัณฑ์ของเหลวถูกวิเคราะห์ด้วยเครื่องแก๊สโครมาโตกราฟีแมสสเปกโตรมิเตอร์ (gas chromatograph - mass spectrometer, GC-MS) Shimadzu รุ่น QP2010A ดังแสดงในรูปที่ 3.8 ประกอบด้วยคอลัมน์ชนิด DB-5MS (ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 0.25 มิลลิเมตร และความยาว 60 เมตร) ก่อนการวิเคราะห์ตัวอย่างจะถูกเจือจางในแอซีโตน (acetone) ที่ความเข้มข้น 800 ส่วนต่อล้านส่วน (part per million, ppm) ภาวะที่ใช้ในการวิเคราะห์ คือ ใช้สารละลายตัวอย่างปริมาณ 1 ไมโครลิตร ฉีดเข้าสู่คอลัมน์ในอัตราส่วนแยก (split ratio) เท่ากับ 1 : 100 และใช้อุณหภูมิหัวฉีด (injection temperature) เท่ากับ 270 องศาเซลเซียส อุณหภูมิดีเทคเตอร์ (detector temperature) เท่ากับ 270 องศาเซลเซียส ส่วนของคอลัมน์จะใช้อุณหภูมิเริ่มต้นที่ 40 องศาเซลเซียส ก่อนทำการเพิ่มอุณหภูมิจนถึง 200 องศาเซลเซียส ด้วยอัตราการเพิ่มอุณหภูมิเท่ากับ 5 องศาเซลเซียส/นาที ก่อนเพิ่มอัตราการให้ความร้อนเป็น 15 องศาเซลเซียส/นาที จนกระทั่งอุณหภูมิเท่ากับ 270 องศาเซลเซียส และคงที่ที่อุณหภูมินี้เป็นเวลา 15 นาที เมื่อวิเคราะห์จนทราบปริมาณของสารประกอบแต่ละชนิดในตัวอย่างแล้ว จึงทำการจำแนกชนิดของสารประกอบออกเป็น 6 ประเภทตามลักษณะโครงสร้างของโมเลกุล ได้แก่ สารประกอบนอร์มัลอัลเคน (normal-alkanes) สารประกอบไอโซอัลเคน (iso-alkanes) สารประกอบแอโรมาติก (aromatics) สารประกอบแบบวง (cyclics) สารประกอบออกซิเจน (oxygenated compounds) และสารประกอบที่ไม่อิ่มตัว (unsaturated compounds)



รูปที่ 3.8 เครื่องแก๊สโครมาโตกราฟีประกอบด้วยแมสสเปกโตรมิเตอร์ ยี่ห้อ Shimadzu รุ่น QP2010A



ผลิตภัณฑ์ของเหลวที่ได้ภายหลังจากการทำปฏิกิริยายังสามารถจำแนกตามจุดเดือด (boiling point) ออกเป็นเชื้อเพลิงชีวภาพ 3 ชนิด คือ น้ำมันชีวภาพแกโซลีน (bio-gasoline) น้ำมันชีวภาพอากาศยาน (bio-jet) และน้ำมันกรีนดีเซล (green diesel) โดยใช้เครื่องจำลองการกลั่นด้วยแก๊สโครมาโตกราฟี (simulated-distillation gas chromatography, GC-SIMDIST) Agilent รุ่น 7890A ดังแสดงในรูปที่ 3.9 ใช้คอลัมน์ DB-HT-SIMDIST (ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 0.530 มิลลิเมตร และมีความยาว 5 เมตร) ก่อนการวิเคราะห์ ตัวอย่างจะถูกเจือจางด้วยสารละลายคาร์บอนไดซัลไฟด์ (carbon disulfide) ที่ความเข้มข้น 2000 ppm แล้วดำเนินการวิเคราะห์โดยใช้ภาวะตามที่ระบุไว้ใน ASTM D2887 ผลได้ของเชื้อเพลิงชีวภาพชนิดต่างๆ จะถูกคำนวณจากเส้นการกลั่นจุดเดือดจริง (true boiling point curve) ซึ่งได้จากการวิเคราะห์ โดยยึดจุดตัดของอุณหภูมิดังแสดงในตารางที่ 3.1

ตารางที่ 3.1 จุดตัดอุณหภูมิของเชื้อเพลิงชีวภาพชนิดต่างๆ [5]

สัดส่วนผลิตภัณฑ์เหลว	ช่วงจุดเดือด (องศาเซลเซียส)
น้ำมันชีวภาพแกโซลีน	70-168
น้ำมันชีวภาพอากาศยาน	168-269
น้ำมันกรีนดีเซล	269-427



รูปที่ 3.9 เครื่องจำลองการกลั่นด้วยแก๊สโครมาโตกราฟี Agilent รุ่น 7890A

ธาตุองค์ประกอบในผลิตภัณฑ์จะถูกจำแนกตามสัดส่วนโดยน้ำหนักออกเป็น ธาตุคาร์บอน (C), ธาตุไฮโดรเจน (H), ธาตุไนโตรเจน (N) และธาตุซัลเฟอร์ (S) ด้วย เครื่องวิเคราะห์ปริมาณธาตุองค์ประกอบ (CHNS analyzer) ยี่ห้อ PerkinElmer รุ่น PE 2410 ดังแสดงในรูปที่ 3.10 โดยหลักการของเครื่องจะทำให้ตัวอย่างของเหลวเกิดการเผาไหม้ และทำการรีดักชันแก๊สที่เกิดขึ้นให้เป็นแก๊สพื้นฐาน ได้แก่ คาร์บอนไดออกไซด์ (CO<sub>2</sub>) ไนโตรเจน (N<sub>2</sub>) ซัลเฟอร์ไดออกไซด์ (SO<sub>2</sub>) และไอน้ำ (H<sub>2</sub>O) จากนั้นเครื่องจะทำการแยกและวิเคราะห์ปริมาณแก๊สแต่ละชนิดที่เกิดขึ้นจากการเผาไหม้ ซึ่งจะทำให้สามารถทราบปริมาณของธาตุ C H N และ S ในตัวอย่างได้ โดยในการวิเคราะห์จะใช้ตัวอย่างน้ำหนัก 2 มิลลิกรัม ทำการวิเคราะห์ในโหมด CHNS โดยใช้ อุณหภูมิสำหรับการเผาไหม้เท่ากับ 675 องศาเซลเซียส อุณหภูมิสำหรับการรีดักชันเท่ากับ 501 องศาเซลเซียส และอุณหภูมิของดีเทกเตอร์เท่ากับ 82 องศาเซลเซียส



รูปที่ 3.10 เครื่องวิเคราะห์ปริมาณธาตุองค์ประกอบ PerkinElmer รุ่น PE 2410

➤ การวิเคราะห์ผลิตภัณฑ์ของแข็ง

ผลิตภัณฑ์ของแข็งที่ได้ภายหลังจากการทำปฏิกิริยาประกอบไปด้วย องค์ประกอบทั้งหมด 3 ชนิด ได้แก่ สารระเหย (volatile component) ไค้ก (coke) และออกไซด์ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านการใช้งานแล้ว (spent catalyst) ซึ่งองค์ประกอบแต่ละชนิดจะสลายตัว (decompose) ที่อุณหภูมิที่แตกต่างกัน จึงสามารถวิเคราะห์หา ปริมาณขององค์ประกอบแต่ละชนิดในตัวอย่างได้โดยใช้เทคนิควิเคราะห์การสลายตัว ทางความร้อนของสสาร (thermo gravimetric analysis, TGA) ด้วยเครื่อง LECO รุ่น TGA 701 ดังแสดงในรูปที่ 3.11 ใช้ตัวอย่างปริมาณ 0.2 กรัม มาวิเคราะห์ภายใต้

บรรยากาศแก๊สออกซิเจน (oxygen) ความเข้มข้น 99.99% โดยเริ่มต้นที่อุณหภูมิ 40 องศาเซลเซียส และค่อยๆเพิ่มอุณหภูมิด้วยอัตรา 10 องศาเซลเซียส/นาที จนกระทั่งถึง 900 องศาเซลเซียส ภายหลังจากการวิเคราะห์จะทราบความสัมพันธ์ของอุณหภูมิกับน้ำหนักของสารที่คงเหลืออยู่ จึงสามารถทำการจำแนกผลิตภัณฑ์ของแข็งออกได้โดยใช้ช่วงอุณหภูมิที่เกิดการสลายตัวดังแสดงในตารางที่ 3.2



รูปที่ 3.11 เครื่องวิเคราะห์การสลายตัวทางความร้อนของสาร LECO รุ่น TGA701

ตารางที่ 3.2 อุณหภูมิที่องค์ประกอบแต่ละประเภทในผลิตภัณฑ์ของแข็งเกิดการสลายตัว [42]

องค์ประกอบในผลิตภัณฑ์ของแข็ง	ช่วงอุณหภูมิการสลายตัว (องศาเซลเซียส)
สารระเหย	110-300
โค้ก	300-700
ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้งานแล้ว	>700

➤ การวิเคราะห์ผลิตภัณฑ์แก๊ส

ชนิดและปริมาณของสารประกอบแต่ละชนิดในผลิตภัณฑ์แก๊สถูกวิเคราะห์ด้วยเครื่องแก๊สโครมาโตกราฟีประกอบด้วยตัวตรวจวัดชนิดสภาพนำความร้อน (gas chromatograph – thermal conductivity detector, GC-TCD) Shimadzu รุ่น GC-2014 ดังแสดงในรูปที่ 3.12 ประกอบด้วยคอลัมน์ชนิด UNIBEADS-C (ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 3.00 มิลลิเมตร และมีความยาว 2 เมตร) ภาวะที่ใช้ในการวิเคราะห์ คือ ใช้แก๊สตัวอย่างปริมาณ 1 ไมโครลิตร อุณหภูมิดีเทคเตอร์ (detector temperature)

เท่ากับ 270 องศาเซลเซียส และใช้แก๊สอาร์กอน (ความเข้มข้น 99.95%) เป็นแก๊สตัวพาด้วยอัตราการไหล 30 มิลลิลิตร/นาที ส่วนของคอลัมน์จะใช้อุณหภูมิเริ่มต้นที่ 50 องศาเซลเซียส ก่อนทำการเพิ่มอุณหภูมิจนถึง 180 องศาเซลเซียส ด้วยอัตราการเพิ่มอุณหภูมิเท่ากับ 30 องศาเซลเซียส/นาที และคงที่ที่อุณหภูมินี้เป็นเวลา 5 นาที รีเทนชันไทม์ (retention time) และพื้นที่ของแต่ละองค์ประกอบที่ตรวจพบจะถูกนำมาเปรียบเทียบกับกับสัญญาณของแก๊สมาตรฐาน เพื่อใช้ในการระบุชนิดและสัดส่วนของแก๊สที่ตรวจพบ



รูปที่ 3.12 เครื่องแก๊สโครมาโตกราฟีประกอบด้วยตัวตรวจวัดชนิดสภาพนำความร้อน Shimadzu รุ่น GC-2014

### 3.3.5 การวิเคราะห์สมบัติของผลิตภัณฑ์เหลวและของผสมระหว่างผลิตภัณฑ์เหลวและน้ำมันอากาศยานเชิงพาณิชย์ (JATA-1)

#### ➤ การวิเคราะห์จุดเยือกแข็ง

จุดเยือกแข็ง (freezing point) ของผลิตภัณฑ์เหลวที่ผลิตได้จากกระบวนการไฮโดรทรีตติงของน้ำมันปาล์มจะถูกวิเคราะห์ด้วยเครื่องวิเคราะห์ปริมาณความร้อนของสารแบบดิฟเฟอเรนเชียล (differential scanning calorimeter, DSC) METTLER รุ่น DSC822 ดังแสดงในรูปที่ 3.13 โดยการหาจุดเยือกแข็งด้วยเทคนิคนี้ จะเป็นการวัดค่าการถ่ายโอนพลังงานเข้าหรือออกจากตัวอย่างเมื่ออุณหภูมิเปลี่ยนแปลง ซึ่งที่อุณหภูมิจุดเยือกแข็งของสารจะมีการถ่ายโอนพลังงานที่มากขึ้น จึงทำให้ทราบจุดเยือกแข็งของสารตัวอย่าง ในการทดสอบใช้สารตัวอย่างปริมาณ 5 มิลลิกรัม เริ่มต้นอุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส จากนั้นค่อยๆ ลดอุณหภูมิลงด้วยอัตรา 10 องศาเซลเซียสต่อนาที

จนกระทั่งถึงอุณหภูมิ – 80 องศาเซลเซียส โดยทำการทดสอบภายใต้บรรยากาศของ แก๊สไนโตรเจน และเนื่องจากในปัจจุบัน ASTM D7566-14 กำหนดให้น้ำมันชีวภาพ อากาศยานซึ่งได้จากกระบวนการปรับปรุงคุณภาพด้วยไฮโดรเจนของเอสเทอร์และกรด ไขมันอิ่มตัว (hydroprocessed esters and fatty acids, HEFA) สามารถนำไปผสม กับน้ำมันอากาศยานจากฟอสซิลเพื่อใช้ในเชิงพาณิชย์ได้สูงสุดเพียง 50% เท่านั้น [5] ดังนั้นเพื่อศึกษาผลของการผสมเชื้อเพลิงชีวภาพที่ผลิตได้กับน้ำมันอากาศยานเชิง พาณิชย์ต่อการเปลี่ยนแปลงของจุดเยือกแข็ง ผลิตภัณฑ์ของเหลวซึ่งได้จากการทำ ปฏิกิริยาจะถูกนำมาผสมกับน้ำมันอากาศยานเชิงพาณิชย์ (JETA-1) ที่สัดส่วนตั้งแต่ 0/100 จนถึง 50/50 โดยปริมาตร และนำไปวิเคราะห์จุดเยือกแข็งด้วยเทคนิค DSC เช่นกัน



รูปที่ 3.13 เครื่องวิเคราะห์ปริมาณความร้อนของสสารแบบดิฟเฟอเรนเชียล METTLER รุ่น DSC82

➤ การวิเคราะห์ค่าความร้อนสุทธิ

โดยปกติแล้วค่าความร้อนจะมี 2 ประเภท ได้แก่ ค่าความร้อนสูง (higher heating value, HHV) และค่าความร้อนต่ำ (lower heating value, LHV) ซึ่งความแตกต่างระหว่าง HHV และ LHV จะมีค่าเท่ากับค่าความร้อนแฝงของการระเหยของน้ำ ที่เกิดจากการเผาไหม้ของเชื้อเพลิง [43] ในงานวิจัยนี้ค่า HHV จะถูกคำนวณโดยใช้ สมการของดulong (Dulong's equation) ดังแสดงในสมการที่ 3.4 [43] โดยในการ คำนวณจะใช้สัดส่วนโดยน้ำหนักของธาตุคาร์บอน ไฮโดรเจน และออกซิเจนในน้ำมัน

ชีวภาพซึ่งได้จากเทคนิคการวิเคราะห์แบบละเอียด (ultimate analysis) ด้วยเครื่องวิเคราะห์แบบแยกธาตุ (CHNS analyzer) ดังแสดงในหัวข้อที่ 3.3.4 สำหรับค่า LHV จะถูกคำนวณจากค่า HHV ตามสมการซึ่งเสนอโดย Oasmaa ดังแสดงในสมการที่ 3.5 [43]

$$\text{HHV (MJ/kg)} = \frac{338.2 \times C + 1442.8 \times (H - \frac{O}{8})}{1000} \quad (3.4)$$

$$\text{LHV (MJ/kg)} = \text{HHV} - (0.218 \times H) \quad (3.5)$$



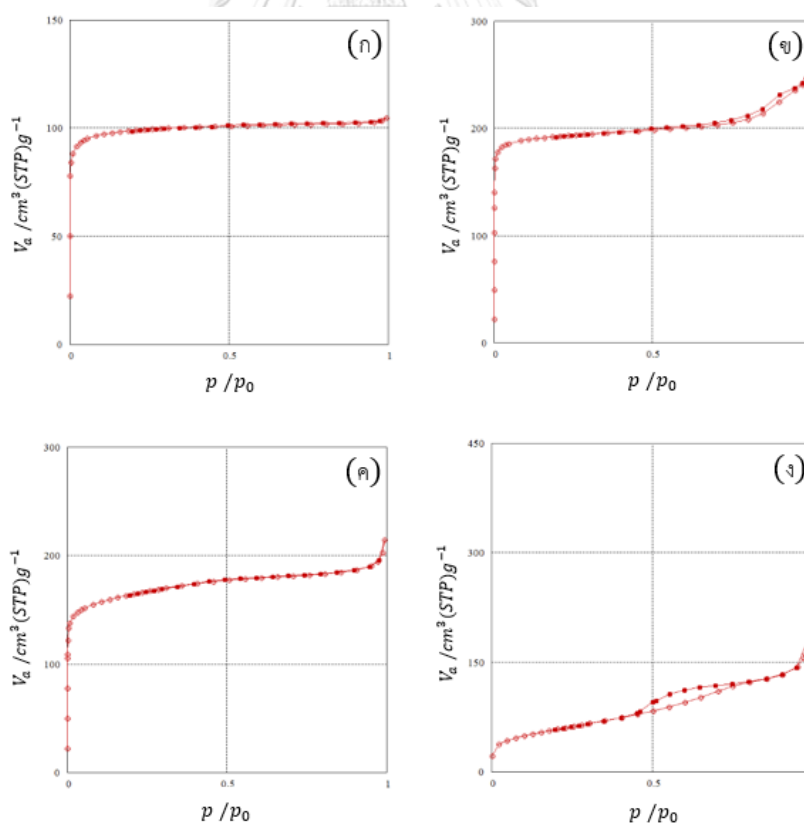
## บทที่ 4

### ผลการทดลองและการอภิปราย

#### 4.1 การวิเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาและตัวรองรับซีโอไลต์

4.1.1 สมบัติทางกายภาพ ปริมาณโลหะกัมมันต์ และขนาดผลึกของนิกเกิลของตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/zeolite

ผลการวิเคราะห์สมบัติทางกายภาพของตัวรองรับซีโอไลต์แต่ละชนิดและตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้แสดงในรูปที่ 4.1 และตารางที่ 4.1 จากผลการวิเคราะห์จะเห็นได้ว่าตัวรองรับซีโอไลต์แต่ละประเภทจะมีสมบัติทางกายภาพที่แตกต่างกัน โดยขนาดพื้นที่ผิวของตัวรองรับซีโอไลต์แต่ละประเภทสามารถเรียงลำดับจากมากไปน้อยได้ดังนี้  $Y > NH_4\text{-Beta} > H\text{-Beta} > ZSM\text{-}5$  ในขณะที่ขนาดรูพรุนและปริมาตรรูพรุนของตัวรองรับซีโอไลต์แต่ละประเภท



รูปที่ 4.1 ไอโซเทิร์มของการดูดและคายไนโตรเจนของตัวรองรับซีโอไลต์ชนิดต่างๆ (ก) ZSM-5 (ข) Y (ค) H-Beta และ (ง)  $NH_4\text{-Beta}$

**ตารางที่ 4.1** สมบัติทางกายภาพ ปริมาณโลหะกัมมันต์ และขนาดผลึก NiO ของตัวรองรับซีโอไลต์ และตัวเร่งปฏิกิริยา

ตัวอย่าง	ปริมาณโลหะกัมมันต์		พื้นที่ผิว (m <sup>2</sup> /g)	ขนาดรู พรุน (Å)	ปริมาตรรูพรุน (cm <sup>3</sup> /g)	ขนาดผลึก NiO (nm)
	Ni (wt%)	Pt (wt%)				
ZSM-5 zeolite	-	-	393	8.2	0.162	-
Y zeolite	-	-	719	10.8	0.389	-
H-Beta zeolite	-	-	620	10.4	0.323	-
NH <sub>4</sub> Beta zeolite	-	-	687	20.1	0.594	-
10%Ni/ZSM-5	9.8	-	317	7.9	0.156	21.0
10%Ni/Y	9.2	-	632	9.6	0.304	18.0
10%Ni/H-Beta	10.4	-	532	10.9	0.292	16.3
10%Ni/NH <sub>4</sub> -Beta	9.4	-	602	17.3	0.512	31.4
0.05PtNi/NH <sub>4</sub> -Beta*	8.6	0.6	575	17.0	0.488	16.0
0.10PtNi/NH <sub>4</sub> -Beta*	9.6	1.0	582	17.1	0.498	18.4
0.15PtNi/NH <sub>4</sub> -Beta*	9.0	2.8	636	18.5	0.589	16.1

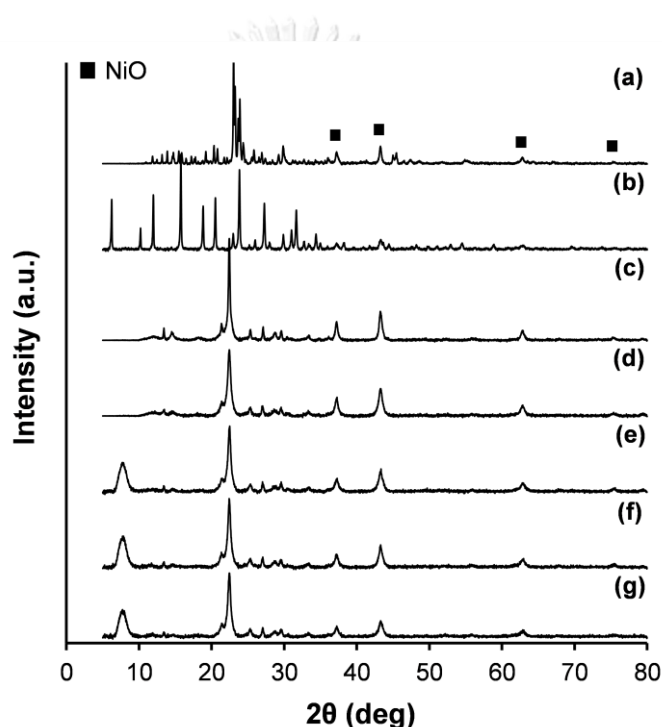
\*ปริมาณโลหะ = 10% โดยน.น.ของตัวเร่งปฏิกิริยา

จะแปรผันตามกันและสามารถเรียงลำดับจากมากไปน้อยได้ดังนี้ NH<sub>4</sub>-Beta > Y > H-Beta > ZSM-5 โดยขนาดรูพรุนของตัวรองรับซีโอไลต์จัดอยู่ในช่วงของไมโครพอร์ (micropore) อย่างไรก็ตามรูพรุนของตัวรองรับ NH<sub>4</sub>-Beta มีขนาดใหญ่กว่าตัวรองรับประเภทอื่นๆ อย่างเห็นได้ชัด สอดคล้องกับไอโซเทิร์มของการดูดและคายของตัวรองรับซีโอไลต์ทั้ง 4 ประเภท ซึ่งได้แสดงไว้ในรูปที่ 4.1 โดยจากไอโซเทิร์มได้แสดงให้เห็นว่าตัวรองรับซีโอไลต์ NH<sub>4</sub>-Beta ยังคงมีการดูดซับเกิดขึ้นมากที่ความดันสัมพัทธ์ (P/P<sub>0</sub>) สูง ในขณะที่ตัวรองรับซีโอไลต์ประเภทอื่น ล้วนเกิดการดูดซับที่ความดันสัมพัทธ์น้อยกว่า 0.1 ทั้งสิ้น

เมื่อทำการฝังโลหะกัมมันต์ลงบนตัวรองรับซีโอไลต์และตรวจสอบปริมาณธาตุ Ni และ Pt ที่ใช้เป็นโลหะกัมมันต์ของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิค ICP-OES พบว่าปริมาณธาตุที่วิเคราะห์ได้มีค่าตรงกับที่คำนวณไว้ (ตารางที่ 4.1) และจะสังเกตได้ว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้มีค่าพื้นที่ผิวจำเพาะ ปริมาตรรูพรุน และขนาดรูพรุนลดลงอย่างเห็นได้ชัดเมื่อเปรียบเทียบกับตัวรองรับก่อนทำการฝังโลหะกัมมันต์ ทั้งนี้เป็นเพราะเกิดการสะสมของโลหะกัมมันต์ในรู



พรมของตัวเร่งปฏิกิริยา ทำให้พื้นที่ผิว ปริมาตรพรม และขนาดพรมลดลง [44] และจากรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ ซึ่งแสดงในรูปที่ 4.2 พบว่าการฝังโลหะนิกเกิลหรือแพลตตินัมลงในตัวรองรับซีโอไลต์แต่ละชนิดไม่ได้ทำให้โครงสร้างพื้นฐานของซีโอไลต์ (zeolite framework) เกิดการเปลี่ยนแปลง โดยพบว่ารูปแบบการเลี้ยวเบนของตัวเร่งปฏิกิริยาซึ่งเตรียมจากตัวรองรับซีโอไลต์ชนิดต่างๆ ได้แก่ NH<sub>4</sub>-Beta, H-Beta, Y และ ZSM-5 ตรงกับรูปแบบการเลี้ยวเบนของโครงสร้าง BEA [45], FAU [46] และ MFI [47] ซึ่งเป็นโครงสร้างผลึกพื้นฐานของซีโอไลต์เหล่านี้ตามลำดับ



รูปที่ 4.2 รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้ (a) 10%Ni/ZSM-5, (b) 10%Ni/Y-Beta, (c) 10%Ni/H-Beta, (d) 10%Ni/NH<sub>4</sub>-Beta, (e) 0.05PtNi/NH<sub>4</sub>-Beta, (f) 0.10PtNi/NH<sub>4</sub>-Beta และ (g) 0.15PtNi/NH<sub>4</sub>-Beta

ในกรณีของตัวเร่งปฏิกิริยา Ni แบบโลหะเดี่ยว (10%Ni/zeolite) ซึ่งเตรียมโดยการฝังนิกเกิลปริมาณ 10% โดยน้ำหนักลงบนตัวรองรับประเภทต่างๆ ได้ตรวจพบสัญญาณการเลี้ยวเบนซึ่งสอดคล้องกับตำแหน่งการเลี้ยวเบนของผลึก NiO ที่ตำแหน่ง  $2\theta = 37.2^\circ, 43.3^\circ, 62.9^\circ,$  และ  $75.3^\circ$  [9] ดังแสดงในรูปที่ 4.2e-4.2g โดยขนาดผลึก NiO ซึ่งคำนวณโดยใช้สมการของเชอร์เรอร์ (Scherrer's equation) ได้แสดงไว้ในตารางที่ 4.1 จากผลการคำนวณพบว่า

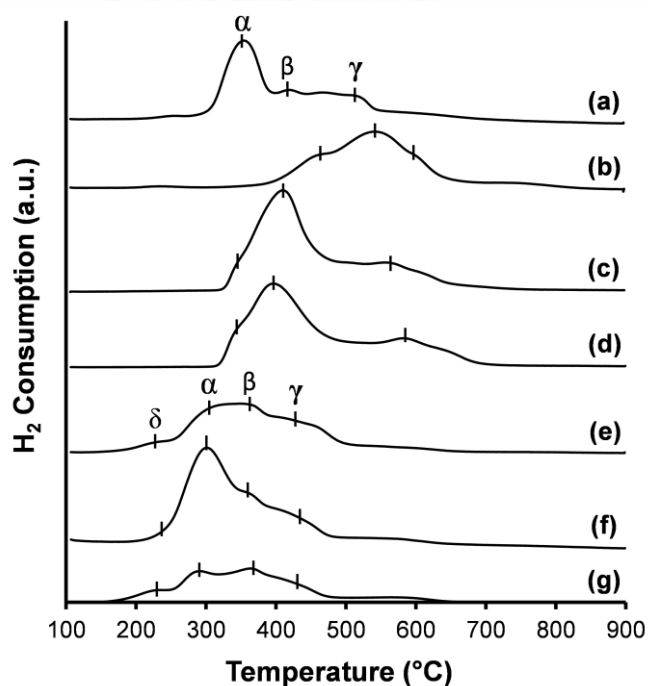
ขนาดผลึก NiO ของตัวเร่งปฏิกิริยาแบบโลหะเดี่ยวนิกเกิลสามารถเรียงลำดับจากน้อยไปมาก ได้ดังนี้ 10%Ni/H-Beta (16.3 nm) < 10%Ni/Y (18.0 nm) < 10%Ni/ZSM-5 (21.0 nm) < 10%Ni/NH<sub>4</sub>-Beta (31.4 nm) ซึ่งผลึกที่มีขนาดเล็กของ 10%Ni/H-Beta และ 10%Ni/Y แสดงให้เห็นว่าแรงปฏิสัมพันธ์ระหว่างผลึก NiO และไอออนของไฮโดรเจน (H<sup>+</sup>) ใน H-beta และ Y มีความแข็งแรงมากกว่าแรงปฏิสัมพันธ์ระหว่าง NiO และไอออนของแอมโมเนียม (NH<sub>4</sub><sup>+</sup>) NH<sub>4</sub>-beta และ ZSM-5 นอกจากนี้แล้ว ยังพบว่าขนาดผลึก NiO ของตัวเร่งปฏิกิริยา 10%Ni/zeolite ทุกชนิดล้วนมีขนาดที่ใหญ่กว่าขนาดรูพรุนของตัวรองรับซีโอไลต์ที่ใช้ดังแสดง ในตารางที่ 4.1 แสดงให้เห็นว่าอนุภาค NiO บางส่วนอาจเกิดการยึดเกาะบริเวณพื้นผิวด้านนอกของซีโอไลต์

สำหรับกรณีของตัวเร่งปฏิกิริยาแบบโลหะคู่ Pt-Ni จะสังเกตเห็นได้ว่า พื้นที่ผิวจำเพาะขนาดรูพรุนและปริมาตรรูพรุนนั้นมีค่าเพิ่มขึ้น เมื่อสัดส่วนโดยมวล Pt/(Pt+Ni) ที่ใช้เตรียมตัวเร่งปฏิกิริยามีค่าสูงขึ้น (ตารางที่ 4.1) และเมื่อเปรียบเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยา Ni แบบโลหะเดี่ยว จะเห็นว่าตัวเร่งปฏิกิริยา 0.15PtNi/NH<sub>4</sub>-Beta นั้นมีพื้นที่ผิวจำเพาะ ขนาดรูพรุนและปริมาตรรูพรุนที่เพิ่มขึ้นเช่นกัน ซึ่งเป็นไปได้ว่าการโหลด Pt ลงไปพร้อมกันกับ Ni นั้นทำให้อนุภาคของ Ni มีขนาดที่เล็กลงและเกิดการกระจายตัวบนตัวรองรับซีโอไลต์ได้ดีขึ้น [48] ส่งผลให้พื้นที่ผิวจำเพาะ ขนาดรูพรุนและปริมาตรรูพรุนที่วัดได้มีค่าเพิ่มขึ้น โดยจากตารางที่ 4.1 จะเห็นได้ว่าขนาดผลึก NiO ในตัวเร่งปฏิกิริยาแบบโลหะคู่ Pt-Ni มีขนาดที่เล็กลงจาก 31.4 นาโนเมตร เหลือเพียง 16-18 นาโนเมตรเมื่อเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยา 10%Ni/NH<sub>4</sub>-Beta อย่างไรก็ตามในรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของตัวเร่งปฏิกิริยาแบบโลหะคู่ Pt-Ni กลับพบเพียงสัญญาณการเลี้ยวเบนของ NiO แต่ไม่พบพีคการเลี้ยวเบนของ Pt ดังแสดงในรูปที่ 4.2h-4.2j แสดงให้เห็นว่า Pt นั้นเกิดการกระจายตัวได้ดีบนพื้นผิวของตัวรองรับซีโอไลต์ ทำให้ขนาดผลึก Pt มีเล็กกว่า 5 นาโนเมตร จนทำให้ยากต่อการตรวจจับ [49]

#### 4.1.2 ความสามารถในการเกิดปฏิกิริยารีดักชันของตัวเร่งปฏิกิริยา

รูปที่ 4.3 แสดงโพรไฟล์การรีดักชันของตัวเร่งปฏิกิริยาซึ่งวิเคราะห์ด้วยเทคนิค H<sub>2</sub>-TPR จากโพรไฟล์การรีดักชันของตัวเร่งปฏิกิริยา Ni แบบโลหะเดี่ยวซึ่งแสดงในรูปที่ 4.3a-4.3d พบสัญญาณการรีดักชันที่ตำแหน่ง  $\alpha$   $\beta$  และ  $\gamma$  ซึ่งเกิดจากการรีดักชันของโมเลกุล Ni<sup>2+</sup> ใน NiO ไปเป็นโลหะนิกเกิลบนพื้นผิวซีโอไลต์ที่ตำแหน่งโพรงแอลฟา ( $\alpha$  cavity) โพรงโซดาไลต์

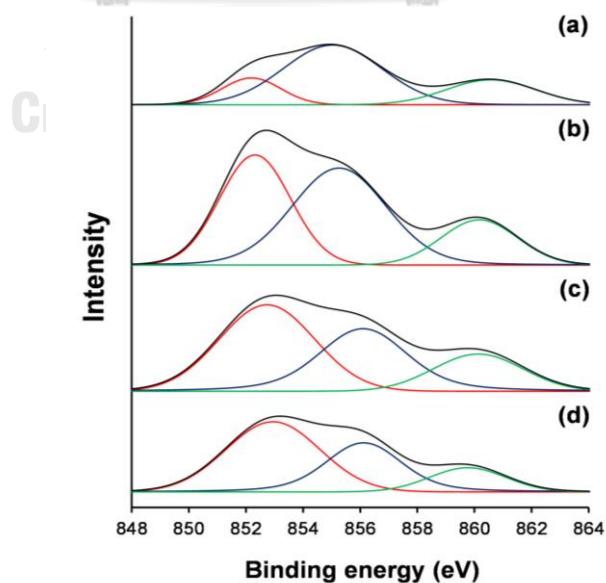
(sodalite cavity) และเฮกซะโกนัลปริซึม (hexagonal prism) ตามลำดับ [12, 50] โดยตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลแบบโลหะเดี่ยวซึ่งใช้ตัวรองรับซีโอไลต์ต่างชนิดกันจะมีสัญญาณการรีดักชันเกิดขึ้นที่อุณหภูมิแตกต่างกัน โดยเริ่มตั้งแต่ 300 องศาเซลเซียส ถึง 600 องศาเซลเซียส ความแตกต่างของอุณหภูมิในการเกิดปฏิกิริยารีดักชันนี้เกิดจากแรงอัตรากิริยาที่แตกต่างกันระหว่างโมเลกุล  $\text{Ni}^{2+}$  กับโครงสร้างของตัวรองรับซีโอไลต์แต่ละชนิด จึงส่งผลต่อความสามารถในการเกิดปฏิกิริยารีดักชันของโมเลกุล  $\text{Ni}^{2+}$  เมื่อพิจารณาผลการวิเคราะห์ขนาดของ NiO ในตารางที่ 4.1 จะเห็นได้ว่าตัวเร่งปฏิกิริยา 10%Ni/zeolites ที่มีผลึก NiO ขนาดเล็ก เช่น 10%Ni/Y และ 10%Ni/H-Beta จะมีการกระจายตัวที่ดีและมีแรงปฏิกิริยาระหว่าง NiO กับตัวรองรับที่แข็งแกร่งกว่า ทำให้ถูกรีดิวซ์ได้ยากจึงพบสัญญาณการรีดิวซ์ที่อุณหภูมिसูงกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีผลึก NiO ขนาดใหญ่ เช่น 10%Ni/ $\text{NH}_4$ -Beta และ 10%Ni/ZSM-5 [51]



**รูปที่ 4.3** โพรไฟล์การรีดักชันจากวิเคราะห์ด้วยเทคนิค  $\text{H}_2$ -TPR ของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้ (a) 10% Ni/ZSM-5, (b) 10% Ni/Y, (c) 10% Ni/H-Beta, (d) 10% Ni/ $\text{NH}_4$ -Beta, (e) 0.05PtNi/ $\text{NH}_4$ -Beta, (f) 0.10PtNi/ $\text{NH}_4$ -Beta, (g) 0.15PtNi/ $\text{NH}_4$ -Beta

สำหรับโพรไฟล์การรีดักชันของตัวเร่งปฏิกิริยาแบบโลหะคู่ Pt-Ni ได้แสดงไว้ในรูปที่ 4.3e-4.3g จากโพรไฟล์ดังกล่าวได้มีการพบสัญญาณการรีดักชันของแคทไอออน  $Pt^{2+}$  ที่อุณหภูมิประมาณ 210 องศาเซลเซียส [32] เพิ่มเติมจากสัญญาณการรีดักชันของ Ni โดยสัญญาณการรีดักชันของแคทไอออน  $Pt^{2+}$  ได้ถูกแสดงด้วยสัญลักษณ์  $\delta$  นอกจากนี้ยังพบว่าปริมาณของ Pt ที่เพิ่มขึ้นจาก 0.5-1.5 % โดยน้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยา ได้ส่งผลให้ NiO เกิดการรีดิวซ์ที่อุณหภูมิต่ำลงในช่วง 200-500 องศาเซลเซียส ซึ่งแสดงให้เห็นว่าการเติม Pt ปริมาณเล็กน้อยลงไปในตัวเร่งปฏิกิริยาได้ช่วยให้อนุภาค NiO เกิดการรีดิวซ์ได้ง่ายขึ้น ปรากฏการณ์ดังกล่าวนี้ยังได้ถูกค้นพบก่อนหน้านี้ในการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบโลหะคู่ Pt-Ni ทำปฏิกิริยาไอโซเมอไรเซชันของนอมัลเฮกเซน [32] โดยการที่อนุภาค NiO เกิดการรีดิวซ์ได้ง่ายขึ้นเมื่อเติมโลหะ Pt สามารถอธิบายด้วยเหตุผลสองประการ ได้แก่: 1)  $PtO_2$  ซึ่งสามารถถูกรีดิวซ์ได้ที่อุณหภูมิต่ำกว่า NiO ได้ทำหน้าที่เป็นเสมือนตัวเร่งปฏิกิริยา กล่าวคืออนุภาค Pt ที่ถูกรีดิวซ์ก่อนหน้าจะทำหน้าที่เป็นตำแหน่งกัมมันต์ (active site) สำหรับปฏิกิริยาการแตกตัวของไฮโดรเจน และ 2) การเกิดสปิลโอเวอร์ของโมเลกุลไฮโดรเจน (hydrogen spillover)

รูปที่ 4.4 แสดงโพรไฟล์จากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XPS ของตัวเร่งปฏิกิริยา 10%Ni/NH<sub>4</sub>-Beta และตัวเร่งปฏิกิริยาแบบโลหะคู่ Pt-Ni ภายหลังจากการรีดิวซ์เพื่อศึกษาผลของการเพิ่มโลหะ Pt ต่อความสามารถในการรีดิวซ์ของ NiO ในตัวเร่งปฏิกิริยาเพิ่มเติม



รูปที่ 4.4 โพรไฟล์การวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XPS ของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้ (a) 10%Ni/NH<sub>4</sub>-Beta, (b) 0.05PtNi/NH<sub>4</sub>-Beta, (c) 0.10PtNi/NH<sub>4</sub>-Beta, (d) 0.15PtNi/NH<sub>4</sub>-Beta

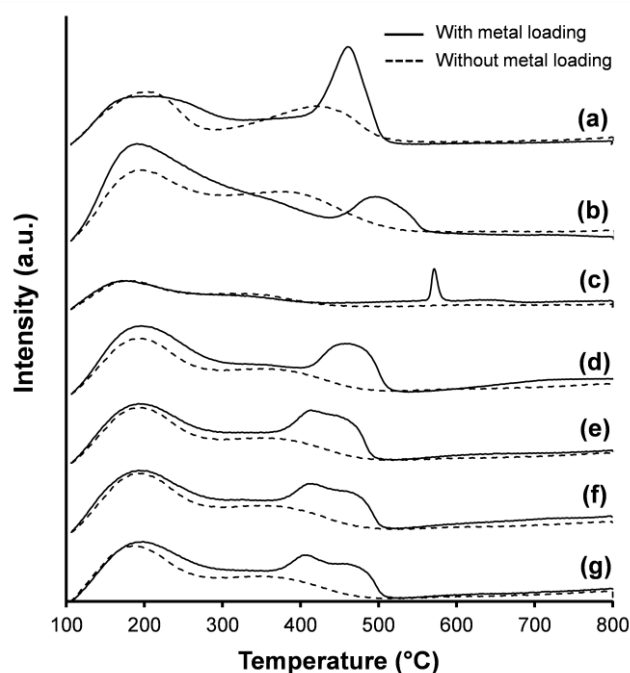
และตารางที่ 4.2 แสดงปริมาณของโลหะนิกเกิลแบบ  $Ni^0$ , NiO และ NiOH ซึ่งคำนวณจากพื้นที่ของสัญญาณที่พบในรูปที่ 4.4 ณ ตำแหน่ง 852 856 และ 858 eV ตามลำดับ จากผลการวิเคราะห์ทำให้สามารถยืนยันได้ว่าการเติมแพลตินั่มลงไปได้ช่วยให้อนุภาค NiO เกิดการรีดิวซ์ไปเป็น Metallic Ni ( $Ni^0$ ) ได้มากขึ้น โดยจะสังเกตได้ว่าตัวเร่งปฏิกิริยาแบบโลหะคู่ภายหลังการรีดิวซ์นั้นมีปริมาณของ  $Ni^0$  ที่เพิ่มขึ้นเมื่อเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยา 10%Ni/NH<sub>4</sub>-Beta อย่างเห็นได้ชัด โดยยิ่งสัดส่วนของ Pt/(Pt+Ni) ที่ใช้ในตัวเร่งปฏิกิริยาแบบโลหะคู่มีค่าสูงขึ้น จะทำให้ NiO นั้นสามารถรีดิวซ์ไปเป็น  $Ni^0$  ได้มากขึ้น

ตารางที่ 4.2 ปริมาณของโลหะนิกเกิลแต่ละรูปแบบในตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้ภายหลังการรีดิวซ์

ตัวเร่งปฏิกิริยา	Relative peak (%)		
	Metallic Ni (852 eV)	NiO (856 eV)	NiOH (858 eV)
10%Ni/NH <sub>4</sub> -Beta	15.8	61.0	23.2
0.05PtNi/NH <sub>4</sub> -Beta	38.1	44.9	16.9
0.10PtNi/NH <sub>4</sub> -Beta	47.0	33.5	19.5
0.15PtNi/NH <sub>4</sub> -Beta	53.0	31.9	15.1

#### 4.1.3 สภาพความเป็นกรดของตัวเร่งปฏิกิริยา

สภาพความเป็นกรดของตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นสมบัติที่มีความสำคัญเป็นอย่างยิ่งในกระบวนการไฮโดรทรีตติงของน้ำมันปาล์ม เนื่องจากสภาพความเป็นกรดของตัวเร่งปฏิกิริยามีผลกระทบโดยตรงต่อการเกิดปฏิกิริยาการแตกตัวและค่าการเลือกเกิดของผลิตภัณฑ์ประเภทต่างๆ [18] สำหรับตัวรองรับซีโอไลต์ ค่าความเป็นกรดจะขึ้นอยู่กับสัดส่วนของ Si/Al โดยยิ่งสัดส่วน Si/Al มีค่าน้อย จะทำให้ค่าความเป็นกรดของตัวรองรับมีค่ามาก [8] รูปที่ 4.5 แสดงโปรไฟล์การคายแอมโมเนียที่ถูกดูดซับของตัวเร่งปฏิกิริยาแต่ละชนิดซึ่งวิเคราะห์ด้วยเทคนิค NH<sub>3</sub>-TPD โดยเส้นประแสดงโปรไฟล์การคายแอมโมเนียของตัวรองรับซีโอไลต์ก่อนฝังโลหะกัมมันต์ และเส้นทึบแสดงโปรไฟล์การคายแอมโมเนียของตัวเร่งปฏิกิริยาภายหลังการฝังโลหะกัมมันต์ ในกรณีของตัวรองรับซีโอไลต์ก่อนฝังโลหะกัมมันต์ ตัวรองรับทุกชนิดล้วนพบสัญญาณการดูดซับแอมโมเนียในช่วงอุณหภูมิ 100-500 °C อย่างไรก็ตามโปรไฟล์การคายแอมโมเนียของตัวรองรับซีโอไลต์แต่ละชนิดมีลักษณะและความเข้มข้นสูงสุดที่แตกต่างกัน บ่งบอกถึงสภาพความเป็นกรดที่แตกต่างกัน ค่าความเป็นกรดสุทธิของตัวรองรับได้แสดงในตารางที่ 4.3



**รูปที่ 4.5** โพรไฟล์การคายแอมโมเนียที่ถูกดูดซับด้วยตัวรองรับซีโอไลต์และตัวเร่งปฏิกิริยาจากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค  $\text{NH}_3$ -TPD (a) 10%Ni/ZSM-5, (b) 10%Ni/Y, (c) 10%Ni/H-Beta, (d) 10% Ni/ $\text{NH}_4$ -Beta, (e) 0.5PtNi/ $\text{NH}_4$ -Beta, (f) 0.10PtNi/ $\text{NH}_4$ -Beta, (g) 0.15PtNi/ $\text{NH}_4$ -Beta

**ตารางที่ 4.3** ความเป็นกรดของตัวรองรับซีโอไลต์และตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้

ตัวอย่าง	ค่าความเป็นกรด ( $\text{mmol NH}_3/\text{g}$ )			รวม
	กรดอ่อน ( $<200^\circ\text{C}$ )	กรดกลาง ( $200-350^\circ\text{C}$ )	กรดแก่ ( $350-600^\circ\text{C}$ )	
ZSM-5 (Si/Al = 12)	0.27	0.36	0.42	1.05
Y (Si/Al = 3)	0.35	0.69	0.48	1.52
H-Beta (Si/Al = 24)	0.17	0.23	0.07	0.47
$\text{NH}_4$ -Beta (Si/Al = 14)	0.29	0.44	0.19	0.92
10%Ni/ZSM-5	0.27	0.50	0.70	1.47
10%Ni/Y	0.50	0.90	0.58	1.97
10%Ni/H-Beta	0.17	0.22	0.13	0.52
10%Ni/ $\text{NH}_4$ -Beta	0.36	0.59	0.53	1.48
0.05PtNi/ $\text{NH}_4$ -Beta	0.32	0.53	0.52	1.37
0.10PtNi/ $\text{NH}_4$ -Beta	0.34	0.56	0.51	1.41
0.15PtNi/ $\text{NH}_4$ -Beta	0.32	0.54	0.50	1.35

จากตารางจะเห็นได้ว่าค่าความเป็นกรดสุทธิของตัวรองรับซีโอไลต์สามารถเรียงลำดับจากน้อยไปมากได้ดังนี้ H-Beta (0.47 mmol/g) < NH<sub>4</sub>-Beta (0.92 mmol/g) < ZSM-5 (1.05 mmol/g) < Y (1.52 mmol/g) ซึ่งแปรผกผันกับสัดส่วน Si/Al ในตัวรองรับแต่ละชนิด

สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาภายหลังการฝังโลหะกัมมันต์ จะพบว่าโพรไฟล์การคายแอมโมเนียของตัวเร่งปฏิกิริยาทุกตัวประกอบไปด้วยสัญญาณการดูดซับจำนวนสองสัญญาณคือ สัญญาณการคายของตำแหน่งกรดอ่อนในช่วงอุณหภูมิ 100-300 °ซ และตำแหน่งกรดแก่ในช่วงอุณหภูมิ 350-600 °ซ อย่างละหนึ่งสัญญาณ ดังแสดงในรูปที่ 4.5 และจากโพรไฟล์จะสังเกตได้ว่าการฝังโลหะกัมมันต์ จะทำให้สภาพความเป็นกรดของตัวเร่งปฏิกิริยาเพิ่มขึ้นในตำแหน่งกรดแก่มากกว่าตำแหน่งกรดอ่อน ซึ่งเป็นผลมาจากการเกิดโพลาไรเซชัน (polarization) และการแทนที่ของไอออน Al<sup>3+</sup> ด้วยไอออน Ni<sup>2+</sup> ในโครงสร้างของตัวรองรับ ส่งผลให้ความเป็นกรดและความแข็งแรงของกรดมีค่าสูงขึ้น [52] ตัวเร่งปฏิกิริยาภายหลังการฝังโลหะกัมมันต์จึงค่าความเป็นกรดที่สูงขึ้นเมื่อเทียบกับตัวรองรับซีโอไลต์ก่อนทำการฝังโลหะกัมมันต์ ดังแสดงในตารางที่ 4.3 ซึ่งในกรณีของตัวเร่งปฏิกิริยา Ni แบบโลหะเดี่ยวจะมีค่าความเป็นกรดสุทธิเพิ่มขึ้นจากน้อยไปมาก ดังนี้ 10%Ni/H-Beta (0.52 mmol/g) < 10%Ni/ZSM-5 (1.47 mmol/g) < 10%Ni/NH<sub>4</sub>-Beta (1.48 mmol/g) < 10%Ni/Y (1.97 mmol/g) และในกรณีของตัวเร่งปฏิกิริยาแบบโลหะคู่ Pt-Ni พบว่าการเพิ่ม Pt ไม่ได้ส่งผลอย่างมีนัยยะสำคัญต่อสภาพความเป็นกรดของตัวเร่งปฏิกิริยา โดยจะสังเกตได้ว่าโพรไฟล์การคายแอมโมเนียของตัวเร่งปฏิกิริยาแบบโลหะคู่ Pt-Ni มีโพรไฟล์การดูดซับที่คล้ายกับตัวเร่งปฏิกิริยา 10%Ni/NH<sub>4</sub>-Beta (1.48 mmol NH<sub>3</sub>/g) ดังแสดงในรูปที่ 4.5e-4.5g และพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาแบบโลหะคู่ Pt-Ni มีค่าความเป็นกรดสุทธิที่ลดลงเล็กน้อยเมื่อเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยา 10%Ni/NH<sub>4</sub>-Beta คือ มีค่าความเป็นกรดสุทธิเปลี่ยนแปลงอยู่ในช่วง 1.35-1.41 mmol/g เมื่อเพิ่มสัดส่วน Pt/(Pt+Ni) จาก 0.05-0.15 ดังแสดงในตารางที่ 4.3

## 4.2 ผลของปัจจัยต่างๆ ต่อการผลิตน้ำมันชีวภาพอากาศยานจากน้ำมันปาล์ม

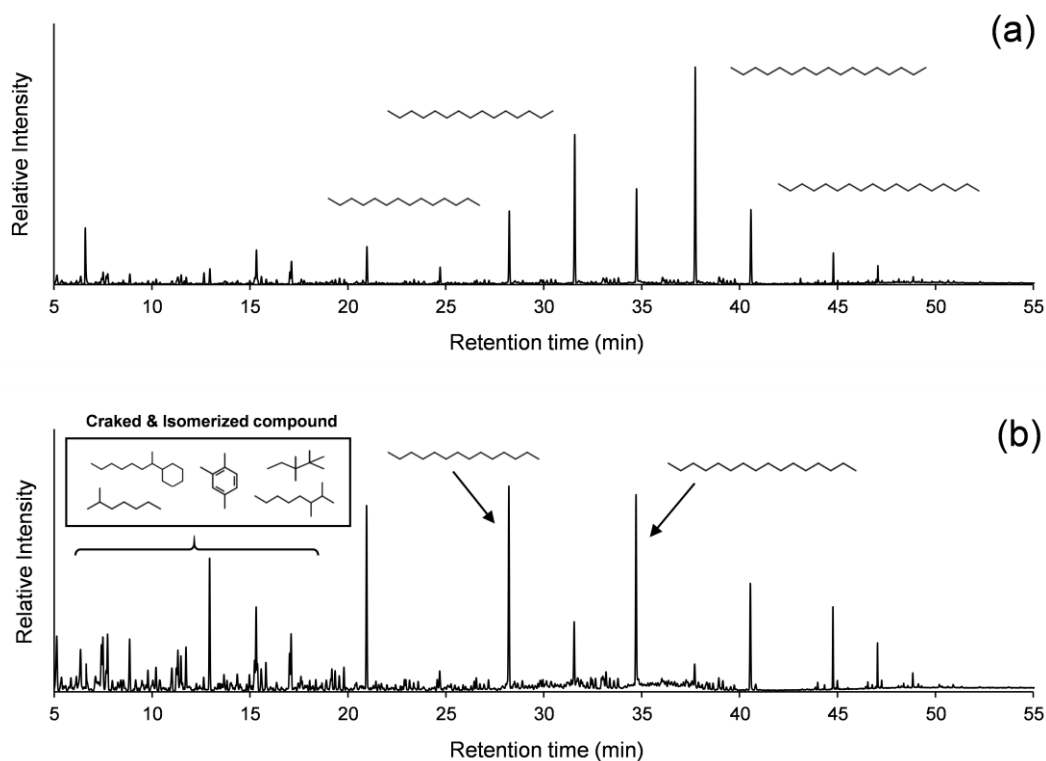
ในการผลิตน้ำมันชีวภาพอากาศยานจากน้ำมันปาล์มให้มีผลได้ที่สูง และมีสัดส่วนของสารประกอบประเภทไอโซอัลเคน (iso-alkanes) ที่มากขึ้น (ซึ่งจะส่งผลให้จุดเยือกแข็งของน้ำมันมีค่าลดลง) จำเป็นอย่างยิ่งที่จะต้องทราบภาวะดำเนินการที่เหมาะสม ซึ่งการดำเนินงานที่ผ่านมาได้ทำการศึกษาผลของตัวแปรดำเนินการต่างๆ ดังนี้

- ชนิดของตัวรองรับซีโอไลต์ :  $\text{NH}_4$ -beta H-beta ZSM-5 และ Y
- อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา : 300 320 340 360 และ 380 องศาเซลเซียส
- ความดันของแก๊สไฮโดรเจนเริ่มต้น : 10 20 25 30 35 และ 40 บาร์
- เวลาในการทำปฏิกิริยา : 2 4 6 และ 8 ชั่วโมง
- ปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยา : 2.8 5.7 11.4 และ 17.0% โดยน.น.ของน้ำมันปาล์ม
- อัตราส่วนโดยน.น.ของ Pt/(Pt+Ni) : 0.05 0.10 และ 0.15

รูปที่ 4.6 แสดงโครมาโตแกรมจากการวิเคราะห์ GC-MS ของผลิตภัณฑ์เหลวจากการทำปฏิกิริยาโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 10%Ni/ $\text{NH}_4$ -Beta ปริมาณ 5.7% โดยน.น.ของน้ำมันปาล์ม ทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 360 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 4 ชั่วโมง ที่ความดัน  $\text{H}_2$  เริ่มต้น 25 บาร์ และ 40 บาร์ จากรูปจะเห็นได้ว่าการทำปฏิกิริยาโดยใช้ความดันเริ่มต้นทั้งสองค่า สามารถให้ผลิตภัณฑ์เป็นอัลเคนโซ่ตรงเป็นส่วนใหญ่ ซึ่งแสดงให้เห็นว่าปฏิกิริยา HDO HG และ Hydrogenolysis สามารถเกิดได้ดี จึงสามารถเปลี่ยนรูปสารประกอบที่มีออกซิเจนและพันธะคู่ให้เป็นอัลเคนโซ่ตรงได้ อย่างไรก็ตามเมื่อใช้ความดัน  $\text{H}_2$  เริ่มต้น 40 บาร์ จะให้ผลิตภัณฑ์ที่มีขนาดโมเลกุลเล็กกว่าและมีโครงสร้างแบบโซ่กิ่งมากกว่าการทำปฏิกิริยาที่ 25 บาร์ แสดงให้เห็นว่าปฏิกิริยาการแตกตัวและ HI สามารถเกิดขึ้นได้ดีกว่าเมื่อใช้ความดันสูง ทั้งหมดนี้แสดงให้เห็นว่าภาวะที่ใช้ในการทำปฏิกิริยานั้นมีผลอย่างมากต่อทั้งองค์ประกอบในของเหลวที่ผลิตได้และการเกิดปฏิกิริยาการแตกตัว ซึ่งจะส่งผลต่อผลได้และคุณภาพของน้ำมันชีวภาพที่ผลิตได้

ตารางที่ 4.4 แสดงสัดส่วนของธาตุองค์ประกอบในน้ำมันปาล์ม, ผลิตภัณฑ์เหลวจากกระบวนการไฮโดรทรีตติงของน้ำมันปาล์ม และเชื้อเพลิงอากาศยานเจ็ทพาวนิช (JETA-1) ซึ่งได้จากการวิเคราะห์แบบละเอียด (ultimate analysis) ด้วยเครื่องวิเคราะห์แบบแยกธาตุ (CHNS analyzer) จากผลการวิเคราะห์จะเห็นได้ว่าผลิตภัณฑ์ของเหลวที่ได้ภายหลังจากการทำปฏิกิริยาจะมีสัดส่วนของธาตุ





**รูปที่ 4.6** โครมาโตแกรมของผลิตภัณฑ์เหลวซึ่งได้จากปฏิกิริยาไฮโดรทรีตของน้ำมันปาล์มโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 10%Ni/NH<sub>4</sub>-Beta ปริมาณ 5.7% โดยน.น.ของน้ำมันปาล์ม ทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 360 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 4 ชั่วโมง ที่ความดัน H<sub>2</sub> เริ่มต้น (a) 25 บาร์ และ (b) 40 บาร์

**ตารางที่ 4.4** ธาตุองค์ประกอบของผลิตภัณฑ์เหลวซึ่งได้จากปฏิกิริยาไฮโดรทรีตของน้ำมันปาล์ม

ตัวอย่าง	สัดส่วนของธาตุ (% โดย น.น.)					สัดส่วน H / C (โดยโมล)
	C	H	N	S	O*	
น้ำมันปาล์ม	78.0	12.3	0.9	1.7	7.0	1.877
ผลิตภัณฑ์ของเหลว**						
● ความดัน H <sub>2</sub> เริ่มต้น 25 บาร์	80.6	13.2	1.1	1.8	3.3	1.956
● ความดัน H <sub>2</sub> เริ่มต้น 30 บาร์	79.7	13.0	1.2	1.8	4.3	1.944
● ความดัน H <sub>2</sub> เริ่มต้น 35 บาร์	80.9	13.2	1.2	1.8	2.9	1.945
● ความดัน H <sub>2</sub> เริ่มต้น 40 บาร์	81.2	13.3	1.1	1.7	2.8	1.949
เชื้อเพลิงอากาศยานเชิงพาณิชย์ (JETA-1)	82.7	13.1	1.0	1.6	1.8	1.894

\* สัดส่วนของธาตุ O = 100 - C - H - N - S

\*\*ภาวะที่ใช้: ตัวเร่งปฏิกิริยา = 10%Ni/NH<sub>4</sub>-Beta; ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา = 5.7% โดยน.น.ของน้ำมันปาล์ม; อุณหภูมิ = 360 องศาเซลเซียส; เวลา = 4 ชั่วโมง

C ที่สูงขึ้นและมีสัดส่วนของธาตุ O ที่ลดลงเมื่อเปรียบเทียบกับน้ำมันปาล์มเริ่มต้น แสดงให้เห็นว่า อะตอมของออกซิเจนได้ถูกกำจัดออกจากผลิตภัณฑ์ผ่านการทำปฏิกิริยา ซึ่งสัดส่วนของธาตุ O นี้ คำนวณจากสัดส่วน C H N และ S โดยใช้การสมมติให้สัดส่วนธาตุที่เหลือทั้งหมดที่ไม่ถูกตรวจพบ เป็นธาตุ O ดังนั้นค่าสัดส่วนของ O ที่แท้จริงอาจจะมีค่าต่ำกว่าที่แสดงในตาราง HDO จากผลการ วิเคราะห์ยังพบว่าสัดส่วนโดยโมลของ C/H ในผลิตภัณฑ์เหลวซึ่งได้จากปฏิกิริยามีค่าสูงขึ้นแสดงให้เห็นว่าโมเลกุลของผลิตภัณฑ์มีความอึดตัวมากขึ้นเมื่อเปรียบเทียบกับน้ำมันปาล์มเริ่มต้น โดย ผลิตภัณฑ์เหลวที่ผลิตได้ยังมีสัดส่วนของธาตุองค์ประกอบที่ใกล้เคียงกับเชื้อเพลิงอากาศยานเชิงพาณิชย์

#### 4.2.1 ผลของชนิดตัวรองรับซีโอไลต์

เพื่อศึกษาผลของตัวรองรับซีโอไลต์ประเภทต่างๆ ต่อผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการทำ ไฮโดรทรีตติงของน้ำมันปาล์ม ปริมาณของโลหะกัมมันต์ Ni จะถูกควบคุมที่ 10% โดยน้ำหนัก ของตัวเร่งปฏิกิริยาและฝังลงบนตัวรองรับซีโอไลต์ทั้งหมดสี่ชนิดที่ทำการทดสอบ ได้แก่ NH<sub>4</sub>-Beta, H-Beta, ZSM-5 และ Y จากนั้นจึงนำตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/zeolite ที่เตรียมได้ปริมาณ 5.7% โดยน. ของน้ำมันปาล์ม ไปทดสอบกัมมันตภาพในเครื่องปฏิกรณ์แบบกะด้วยความดัน ไฮโดรเจนเริ่มต้นเท่ากับ 30 บาร์ ที่อุณหภูมิ 360 องศาเซลเซียส โดยใช้ระยะเวลาการทำ ปฏิกิริยา 4 ชั่วโมง ตารางที่ 4.5 แสดงปริมาณผลได้ของผลิตภัณฑ์ของแข็ง ของเหลว และแก๊ส ที่ได้จากการทำปฏิกิริยาโดยเทียบกับน้ำหนักเริ่มต้นของน้ำมันปาล์ม พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา 10%Ni/ZSM-5 และ 10%Ni/Y สามารถให้ปริมาณผลได้ของผลิตภัณฑ์ของเหลวในสัดส่วนที่ สูงถึง 79-80% ในขณะที่ตัวเร่งปฏิกิริยา 10%Ni/NH<sub>4</sub>-Beta และ 10%Ni/H-Beta จะให้ ปริมาณผลิตภัณฑ์ของเหลวน้อยกว่า เนื่องจากเกิดผลิตภัณฑ์แก๊สในปริมาณมากถึง 35.2% และ 26.2% ตามลำดับ ทั้งนี้ปฏิกิริยาการแตกตัวจะเกิดขึ้นเป็นลำดับสุดท้ายในกระบวนการไฮโดรทรีตติง [5] ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมจากซีโอไลต์ Beta ซึ่งมีพื้นที่ผิว ขนาดรูพรุน และปริมาตรรูพรุนที่มาก อีกทั้งยังมีความว่องไวต่อการถูกรีดักชันได้ง่ายกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา 10%Ni/Y (รูปที่ 4.3) จึงสามารถทำปฏิกิริยาไฮโดรทรีตติงได้รวดเร็ว นำไปสู่การเกิดปฏิกิริยาการแตกตัวที่ มากกว่า ตารางที่ 4.5 ยังแสดงให้เห็นว่าตัวเร่งปฏิกิริยาทุกชนิดที่ทำการทดสอบให้ปริมาณ ผลได้ของผลิตภัณฑ์ของแข็งที่น้อย (0.9-1.2% โดยน.) แสดงให้เห็นถึงอัตราการเกิดโค้กที่

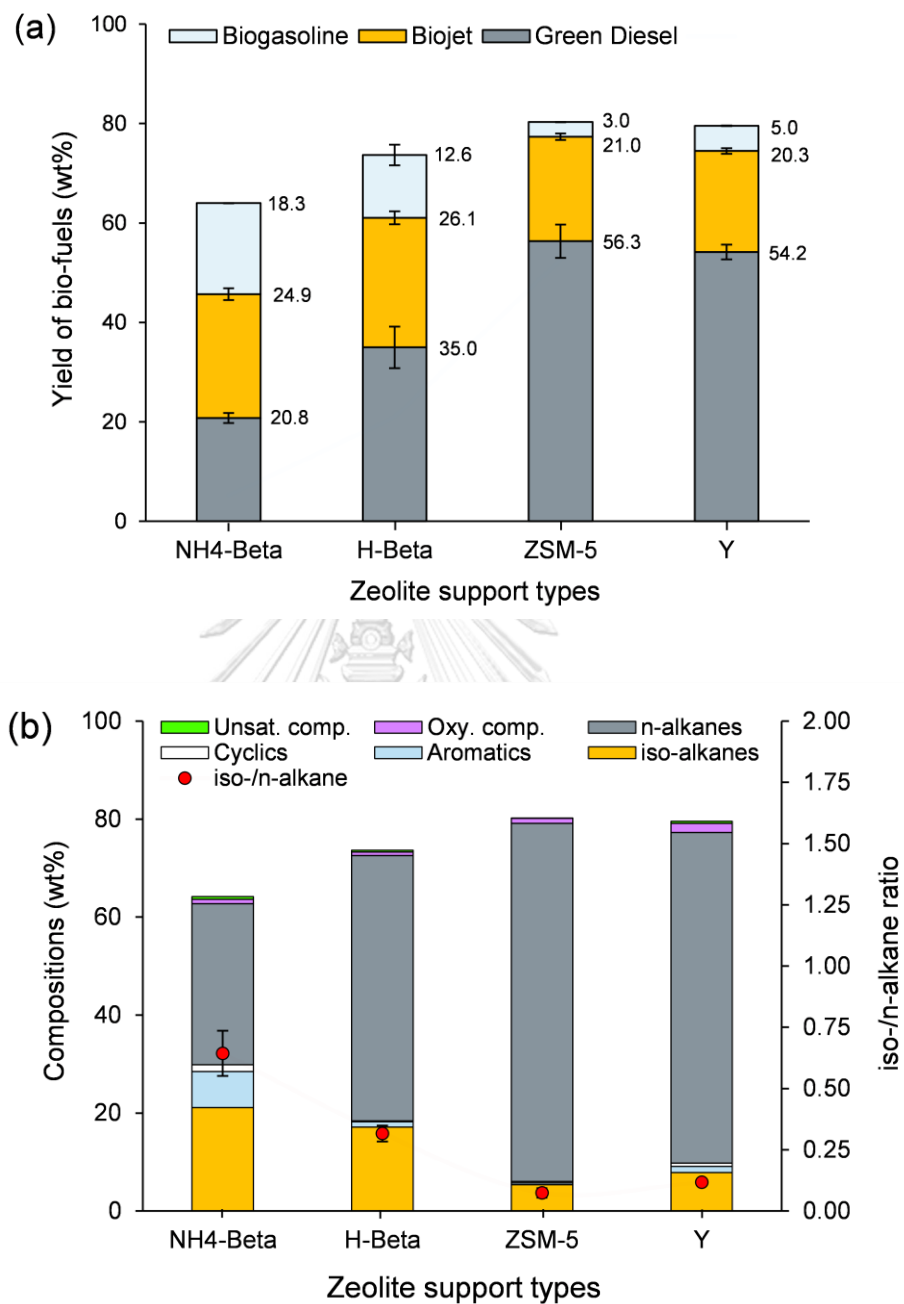
ตารางที่ 4.5 ผลของชนิดตัวรองรับซีโอไลต์ต่อผลได้ของผลิตภัณฑ์ของเหลว ของแข็ง และแก๊ส

ตัวรองรับซีโอไลต์	ผลได้ผลิตภัณฑ์ (% โดยน.น.ของน้ำมันปาล์ม)		
	ของเหลว	ของแข็ง	แก๊ส
ZSM-5	80.3 ± 4.0	1.2 ± 0.4	18.5 ± 1.3
Y	79.5 ± 0.9	1.2 ± 0.4	19.3 ± 1.3
H-Beta	73.6 ± 0.8	0.5 ± 0.1	25.9 ± 0.9
NH <sub>4</sub> -Beta	63.9 ± 2.2	0.9 ± 0.4	35.2 ± 2.6

(ภาวะที่ใช้: ปริมาณโลหะ Ni = 10% โดยน.น.ของตัวเร่งปฏิกิริยา; ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา = 5.7% โดยน.น.ของน้ำมันปาล์ม; ความดัน H<sub>2</sub> เริ่มต้น = 30 บาร์; อุณหภูมิ = 360 องศาเซลเซียส; เวลา = 4 ชั่วโมง)

น้อย ซึ่งส่งผลดีต่อการนำตัวเร่งปฏิกิริยาไปใช้ซ้ำ อย่างไรก็ตาม สามารถสังเกตได้ว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมจากตัวรองรับซีโอไลต์ ZSM-5 และ Y ให้ปริมาณผลได้ของแข็งมากกว่าตัวรองรับซีโอไลต์ NH<sub>4</sub>-Beta และ H-Beta ทั้งนี้เป็นเพราะว่าตัวรองรับซีโอไลต์ ZSM-5 และ Y นั้นมีความเป็นกรดสูงทำให้เกิดโค้กได้ง่าย อีกทั้งยังมีขนาดรูพรุนที่เล็กจึงทำให้สารประกอบไฮโดรคาร์บอนขนาดใหญ่หรือโค้กที่เกิดขึ้นติดค้างอยู่ในรูพรุนได้ง่าย [53]

รูปที่ 4.7a เปรียบเทียบผลได้ของน้ำมันชีวภาพแต่ละชนิดที่ผลิตได้จากตัวเร่งปฏิกิริยา Ni ที่เตรียมจากตัวรองรับที่แตกต่างกันโดยเทียบกับน้ำหนักเริ่มต้นของน้ำมันปาล์มซึ่งวิเคราะห์ด้วย GC-SIMDIST จากผลการวิเคราะห์พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา 10%Ni/NH<sub>4</sub>-Beta และ 10%Ni/H-Beta ให้ปริมาณผลผลิตในช่วงของน้ำมันชีวภาพอากาศยานสูงกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา 10%Ni/ZSM-5 และ 10%Ni/Y อย่างเห็นได้ชัดเจน โดยตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมจากตัวรองรับ H-Beta ให้ปริมาณผลได้ของน้ำมันชีวภาพอากาศยานสูงสุด คือ 26.1% โดยน.น.เริ่มต้นของน้ำมันปาล์ม ในขณะที่ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมจากตัวรองรับซีโอไลต์ ZSM-5 และ Y จะให้ผลิตภัณฑ์เหลวในช่วงน้ำมันกรีนดีเซลมากกว่า ซึ่งแสดงถึงปฏิกิริยาการแตกตัวที่เกิดขึ้นน้อย แม้ว่าตัวรองรับ ZSM-5 และ Y จะมีค่าความเป็นกรดที่สูง ซึ่งอาจเป็นเพราะตัวรองรับซีโอไลต์ ZSM-5 นั้นมีขนาดรูพรุน พื้นที่ผิว และปริมาตรรูพรุนที่น้อยกว่าตัวรองรับชนิดอื่นๆ ในขณะที่ตัวเร่งปฏิกิริยา 10%Ni/Y ก็เกิดการรีดิวซ์ได้ยากกว่าที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส (ดังแสดงในรูปที่ 4.3) จึงทำให้มีปริมาณนิกเกิลในรูปโลหะ (metallic form, Ni<sup>0</sup>) อยู่่น้อย ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมด้วยตัวรองรับทั้งสองชนิดจึงทำปฏิกิริยาการแตกตัวของน้ำมันปาล์มได้น้อยกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา 10%Ni/NH<sub>4</sub>-Beta และ 10%Ni/H-Beta



**รูปที่ 4.7** ผลของชนิดตัวรองรับซีโอไลต์ในตัวเร่งปฏิกิริยา Ni ต่อ (a) ผลได้ของน้ำมันชีวภาพแต่ละประเภท และ (b) องค์ประกอบทางเคมีของผลิตภัณฑ์ของเหลว ซึ่งได้จากปฏิกิริยาไฮโดรทรีตของน้ำมันปาล์ม (ภาวะที่ใช้: ปริมาณโลหะกัมมันต์ = 10% โดยนน.ของตัวเร่งปฏิกิริยา; ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา = 5.7% โดยนน.ของน้ำมันปาล์ม; ความดัน H<sub>2</sub> เริ่มต้น = 30 บาร์; อุณหภูมิ = 360 องศาเซลเซียส; เวลา = 4 ชั่วโมง)

รูปที่ 4.7b แสดงองค์ประกอบทางเคมีของผลิตภัณฑ์ของเหลวจากการวิเคราะห์ด้วย GC-MS จากผลการวิเคราะห์แสดงให้เห็นว่าโครงสร้างของตัวรองรับนั้นส่งผลต่อการเลือกเกิดของผลิตภัณฑ์อย่างมีนัยยะสำคัญ ตัวเร่งปฏิกิริยา 10%Ni/NH<sub>4</sub>-Beta และ 10%Ni/H-Beta สามารถให้ผลิตภัณฑ์ของเหลวซึ่งมี iso-alkanes ในสัดส่วนที่สูงกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา 10%Ni/ZSM-5 และ 10%Ni/Y อย่างชัดเจน โดยตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/NH<sub>4</sub>-Beta ให้ผลิตภัณฑ์ของเหลวที่มีสัดส่วน iso-/n-alkane สูงที่สุด คือ 0.64 ทั้งนี้เป็นไปได้ว่ารูพรุนที่มีขนาดใหญ่ของซีโอไลต์ NH<sub>4</sub>-Beta (20.1 Å) ทำให้การแพร่ของสารประกอบที่โครงสร้างมีขนาดใหญ่ อย่างเช่น iso-alkanes นั้นเกิดได้ดีขึ้น ส่งผลให้ค่าการเลือกเกิดของ iso-alkanes มีค่าสูงขึ้น [5, 54] ซึ่งสารประกอบนอร์มัลอัลเคนจะมีขนาดโมเลกุลประมาณ 4.5 Å ส่วนสารประกอบไอโซอัลเคนจะมีขนาดโมเลกุลตั้งแต่ 5.8 Å ขึ้นไป ขึ้นอยู่กับจำนวนและขนาดของโครงสร้างกิ่ง [5] ขนาดรูพรุนที่ใหญ่ของ 10%Ni/NH<sub>4</sub>-Beta ยังมีส่วนช่วยสนับสนุนการเลือกเกิดของผลิตภัณฑ์ประเภทแอมโรมาติก (7.3% โดยนน.) ซึ่งแอมโรมาติกถือเป็นองค์ประกอบที่สำคัญของน้ำมันชีวภาพอากาศยาน ในขณะที่ตัวเร่งปฏิกิริยา 10%Ni/ZSM-5 และ 10%Ni/Y กลับให้องค์ประกอบในผลิตภัณฑ์เหลวเป็นสารประกอบในกลุ่ม n-alkanes มากกว่า นอกจากนี้เมื่อเปรียบเทียบระหว่างตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมจากตัวรองรับ NH<sub>4</sub>-Beta และ H-Beta จะเห็นว่าตัวเร่งปฏิกิริยา 10%Ni/NH<sub>4</sub>-Beta จะมีกัมมันตภาพต่อปฏิกิริยา HI, aromatization รวมถึงปฏิกิริยาการแตกตัวที่สูงกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา 10%Ni/H-Beta ซึ่งเป็นผลมาจากความเป็นกรดของตัวเร่งปฏิกิริยา 10%Ni/NH<sub>4</sub>-Beta ที่สูงกว่า 10%Ni/H-Beta [55-57] นอกจากนี้ยังพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา 10%Ni/zeolite ซึ่งเตรียมจากตัวรองรับทุกชนิดมีกัมมันตภาพสูงต่อปฏิกิริยา HDO โดยจะสังเกตได้ว่าสัดส่วนขององค์ประกอบที่มีออกซิเจนในโมเลกุลนั้นต่ำกว่า 2% โดยนน. ในทุกตัวเร่งปฏิกิริยาที่ทำการทดสอบ แสดงให้เห็นถึงความสมบูรณ์ของการเกิดปฏิกิริยา HDO และเมื่อเปรียบเทียบประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาไฮโดรทรีต (hydrotreat) ของตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งสี่ประเภท พบว่าตัวรองรับซีโอไลต์ NH<sub>4</sub>-Beta มีความเหมาะสมในการเป็นตัวรองรับของตัวเร่งปฏิกิริยา Ni สำหรับใช้ในกระบวนการผลิตน้ำมันชีวภาพอากาศยานให้มีสารประกอบ iso-alkanes มากที่สุด ดังนั้นในการทดลองต่อจากนี้จึงเลือกใช้ตัวรองรับซีโอไลต์ NH<sub>4</sub>-Beta ในการศึกษาผลของตัวแปรดำเนินการอื่นๆ ต่อไป

#### 4.2.2 ผลของอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา

อุณหภูมิมีความสำคัญอย่างยิ่งต่อทั้งจลศาสตร์เคมีและสมดุลเคมีของปฏิกิริยา ดังนั้นอุณหภูมิจึงเป็นปัจจัยที่มีผลอย่างมากต่อการดำเนินไปของปฏิกิริยาอย่างต่างๆ ของการผลิตน้ำมันชีวภาพอากาศยานจากน้ำมันปาล์ม โดยเฉพาะอย่างยิ่งปฏิกิริยาการแตกตัว ผลของอุณหภูมิต่อปริมาณผลได้ของผลิตภัณฑ์ของแข็ง ของเหลว และแก๊ส ได้แสดงไว้ในตารางที่ 4.6 การทดลองใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 10%Ni/NH<sub>4</sub>-Beta ปริมาณ 5.7% โดยน.ของน้ำมันปาล์มทำปฏิกิริยาที่ความดัน H<sub>2</sub> เริ่มต้นเท่ากับ 30 บาร์ เป็นระยะเวลา 4 ชั่วโมง จากผลการทดลองพบว่าเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้นจะทำให้ผลได้ของแก๊สเพิ่มขึ้นในขณะที่ผลได้ของของเหลวมีค่าลดลง แสดงให้เห็นถึงปฏิกิริยาการแตกตัวที่มากขึ้น โดยที่อุณหภูมิการทำปฏิกิริยา 300 องศาเซลเซียส ให้ปริมาณผลได้ของของเหลวมากที่สุด คือ 83.8% โดยที่อุณหภูมิสูงพบการเกิดผลิตภัณฑ์ของแข็งที่มากขึ้น เนื่องจากการเพิ่มอุณหภูมิจะเลื่อนสมดุลไปทางปฏิกิริยา dehydrogenation ซึ่งส่งผลต่อการก่อตัวของโค้กที่มากขึ้น [56] และยังเป็นไปได้ว่าเกิดจากแก๊สมีเทนในผลิตภัณฑ์ซึ่งมีปริมาณที่มากขึ้น เมื่อใช้อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาสูง ซึ่งจะส่งผลให้เกิดการสะสมของโค้กบนตัวเร่งปฏิกิริยาได้มากขึ้น [58] โดยจากตารางที่ 4.7 ซึ่งแสดงองค์ประกอบในผลิตภัณฑ์แก๊สจากการทำปฏิกิริยา จะเห็นได้ว่าเมื่อใช้อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาสูงขึ้นจะทำให้เกิดแก๊ส CH<sub>4</sub> ในปริมาณมากขึ้น (แม้สัดส่วนของ CH<sub>4</sub> จะมีค่าค่อนข้างเท่าเดิม แต่ปริมาณผลได้ของแก๊สรวมนั้นมีค่าเพิ่มขึ้นเป็นอย่างมาก) นอกจากนี้ยังสามารถสังเกตเห็นว่าเกิดแก๊ส CO<sub>2</sub> ขึ้นภายหลังการทำปฏิกิริยาในขณะที่ไม่ตรวจพบแก๊ส CO ซึ่งแสดงให้เห็นว่าปฏิกิริยาการกำจัดออกซิเจนนั้นเกิดผ่านเส้นทาง decarboxylation แต่ไม่เกิดผ่านเส้นทาง decarbonylation [5]

**ตารางที่ 4.6** ผลของอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาต่อผลได้ของผลิตภัณฑ์ของเหลว ของแข็ง และแก๊ส

อุณหภูมิ (องศาเซลเซียส)	ผลได้ผลิตภัณฑ์ (% โดยน.ของน้ำมันปาล์ม)		
	ของเหลว	ของแข็ง	แก๊ส
300	83.8 ± 3.9	0.5 ± 0.1	15.7 ± 3.8
320	76.4 ± 4.9	0.8 ± 0.4	22.8 ± 4.5
340	76.0 ± 2.9	0.5 ± 0.2	23.5 ± 2.7
360	63.9 ± 2.2	0.9 ± 0.4	35.2 ± 2.6
380	61.8 ± 1.7	1.4 ± 0.2	36.8 ± 1.8

(ภาวะที่ใช้: ตัวเร่งปฏิกิริยา = 10%Ni/NH<sub>4</sub>-Beta; ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา = 5.7% โดยน.ของน้ำมันปาล์ม; ความดัน H<sub>2</sub> เริ่มต้น = 30 บาร์; เวลา = 4 ชั่วโมง)

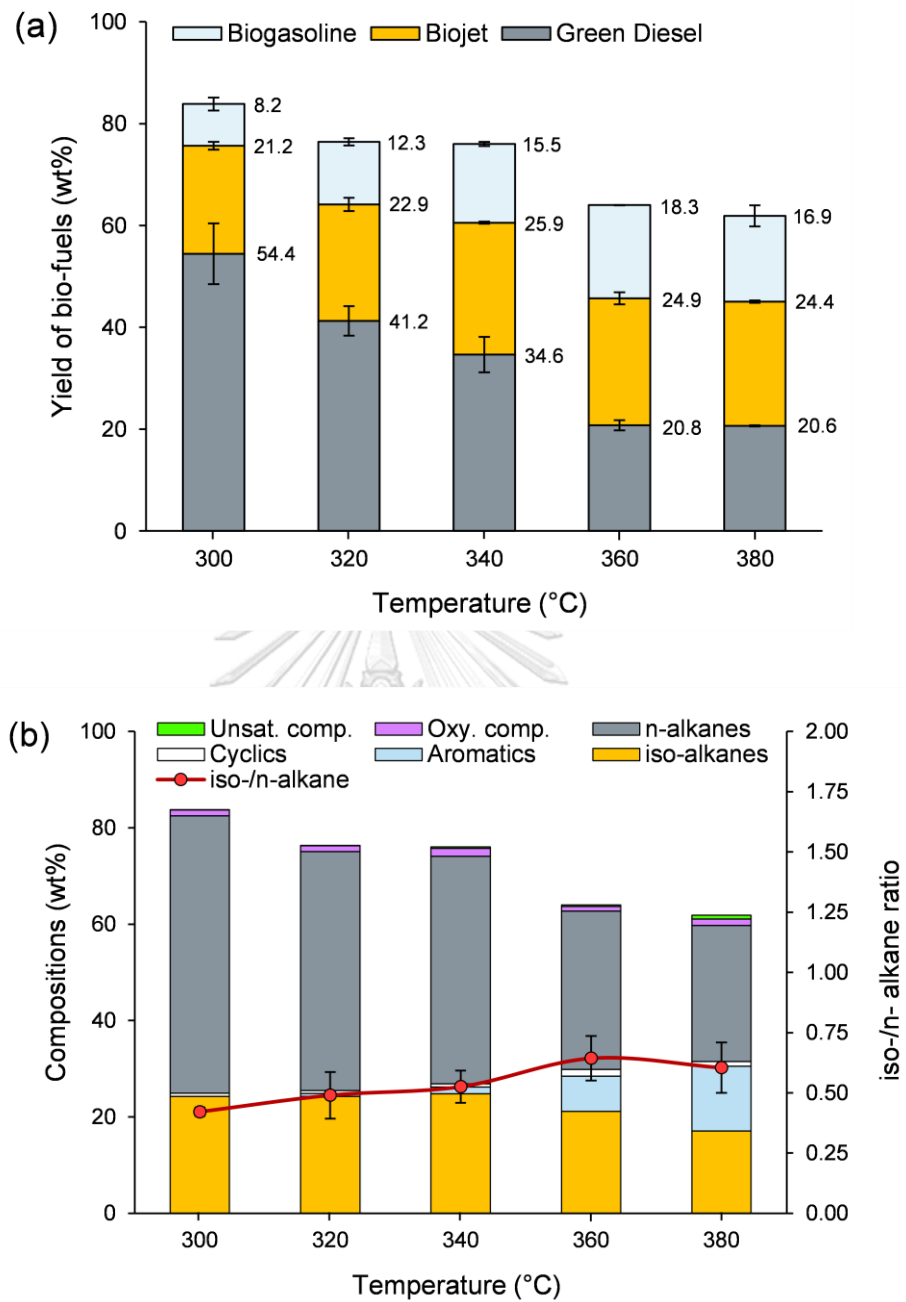
ตารางที่ 4.7 ผลของอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาต่อองค์ประกอบในผลิตภัณฑ์แก๊ส

อุณหภูมิ (องศาเซลเซียส)	องค์ประกอบในผลิตภัณฑ์แก๊ส (% โดยโมล)					ผลได้สุทธิของแก๊ส* (% โดยน.น.เทียบกับ น้ำมันปาล์ม)
	H <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	CO	CO <sub>2</sub>	อื่นๆ	
300	51.4	18.3	0	1.1	39.3	15.7
320	40.4	30.1	0	4.8	34.2	22.8
340	30.6	29.4	0	3.3	47.9	23.5
360	34.1	29.6	0	3.3	40.3	35.2
380	26.3	30.8	0	3.1	65.1	36.8

(ภาวะที่ใช้: ตัวเร่งปฏิกิริยา = 10%Ni/NH<sub>4</sub>-Beta; ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา = 5.7% โดยน.น.ของน้ำมันปาล์ม; ความดัน H<sub>2</sub> เริ่มต้น = 30 บาร์; เวลา = 4 ชั่วโมง)

\*ผลได้สุทธิของแก๊ส (% โดยน.น.) = 100 - ผลได้สุทธิของของเหลว (% โดยน.น.) - ผลได้สุทธิของของแข็ง (% โดยน.น.)

ผลของอุณหภูมิต่อผลได้ของน้ำมันชีวภาพชนิดต่างๆ ได้แสดงไว้ในรูปที่ 4.8a จากผลการทดลองพบว่าเมื่ออุณหภูมิเพิ่มสูงขึ้นผลได้ของน้ำมันกรีนดีเซลมีค่าลดลง ในขณะที่ผลได้ของน้ำมันชีวภาพแกโซลีนมีค่าเพิ่มสูงขึ้นอย่างชัดเจน แสดงให้เห็นว่าผลิตภัณฑ์ในช่วงของน้ำมันกรีนดีเซลซึ่งมีขนาดโมเลกุลใหญ่ได้เกิดปฏิกิริยาแตกตัวเป็นโมเลกุลที่มีขนาดเล็กลงในช่วงของน้ำมันชีวภาพแกโซลีนจากภาวะการทำปฏิกิริยาที่รุนแรงขึ้น [5] ส่วนผลได้ของน้ำมันชีวภาพอากาศยานมีค่าเพิ่มสูงขึ้นเมื่อเพิ่มอุณหภูมิในช่วงแรก โดยที่อุณหภูมิการทำปฏิกิริยาเท่ากับ 340 องศาเซลเซียส ให้ผลได้ของน้ำมันชีวภาพอากาศยานสูงสุด คือ 25.9% แต่เมื่อเพิ่มอุณหภูมิสูงกว่า 340 องศาเซลเซียส พบว่าผลได้ของน้ำมันชีวภาพอากาศยานจะมีค่าลดลงเนื่องจากเกิดปฏิกิริยาการแตกตัวที่มากเกินไป (overcracking) สอดคล้องกับปริมาณแก๊สที่เพิ่มมากขึ้น นอกจากนี้เป็นที่น่าสังเกตว่าที่อุณหภูมิการทำปฏิกิริยา 300 องศาเซลเซียสนั้นให้ผลได้ของน้ำมันกรีนดีเซลในปริมาณมากถึง 54.4% ซึ่งน้ำมันกรีนดีเซลนี้ถือเป็นน้ำมันชีวภาพที่มีคุณค่าไม่น้อยไปกว่าน้ำมันชีวภาพอากาศยาน



รูปที่ 4.8 ผลของอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาต่อ (a) ผลได้ของน้ำมันชีวภาพแต่ละประเภท และ (b) องค์ประกอบทางเคมีของผลิตภัณฑ์ของเหลว ซึ่งได้จากปฏิกิริยาไฮโดรทรีตของน้ำมันปาล์ม (ภาวะที่ใช้: ตัวเร่งปฏิกิริยา = 10%Ni/NH<sub>4</sub>-Beta; ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา = 5.7% โดยน. ของน้ำมันปาล์ม; ความดัน H<sub>2</sub> เริ่มต้น = 30 บาร์; เวลา = 4 ชั่วโมง)



นอกจากส่งผลต่อปฏิกิริยาการแตกตัวแล้ว อุณหภูมิยังส่งผลต่อองค์ประกอบทางเคมีสามารถของผลิตน้ำมันชีวภาพที่ผลิตได้ดังแสดงในรูปที่ 4.8b โดยปกติแล้วปฏิกิริยา HI เป็นปฏิกิริยาที่คายความร้อน [56] ดังนั้นในมุมมองของเทอร์โมไดนามิก iso-alkanes จะสามารถเกิดขึ้นได้ดีที่อุณหภูมิต่ำ อย่างไรก็ตามอุณหภูมิต่ำที่สูงยังคงจำเป็นสำหรับการกระตุ้นและเปลี่ยนรูปของ n-alkanes ดังนั้นการผลิตน้ำมันชีวภาพให้มีปริมาณ iso-alkanes สูงสุดจึงต้องใช้อุณหภูมิการทำปฏิกิริยาที่เหมาะสม [56] จากผลการทดลองพบว่าที่อุณหภูมิ 340 องศาเซลเซียส ให้น้ำมันชีวภาพที่มีผลได้สุทธิของ iso-alkanes สูงที่สุด คือ 24.8% โดยน.ของน้ำมันปาล์ม โดยการเพิ่มอุณหภูมิต่อไปจนถึง 380 องศาเซลเซียสจะทำให้ผลได้ของ iso-alkanes มีค่าลดลง เนื่องจากผลได้ของของเหลวที่ลดลงและการเลื่อนสมดุลการเกิดปฏิกิริยาไปทาง dehydrogenation ซึ่งจะสนับสนุนการเกิดสารประกอบแอโรมาติก [56] โดยสามารถสังเกตได้ว่าผลได้ของสารประกอบแอโรมาติกมีปริมาณเพิ่มขึ้นจาก 0.0% เป็น 13.5% โดยน้ำหนักของน้ำมันปาล์มเมื่อเพิ่มอุณหภูมิจาก 300 เป็น 380 องศาเซลเซียส ส่วนปริมาณของสารประกอบที่มีออกซิเจนพบว่ามีค่าน้อยในทุกอุณหภูมิที่ทำการทดสอบ คือ มีปริมาณอยู่ในช่วง 1.0-1.7% เช่นเดียวกับปริมาณของสารประกอบไม่อิ่มตัวที่มีอยู่ในช่วง 0.0-0.7% แสดงให้เห็นว่าปฏิกิริยา HDO และ HG เกิดขึ้นได้ค่อนข้างสมบูรณ์ในช่วงอุณหภูมิการทำปฏิกิริยาตั้งแต่ 300-380 องศาเซลเซียส

#### 4.2.3 ผลของความดันแก๊สไฮโดรเจนเริ่มต้น

นอกจากอุณหภูมิแล้ว ความดันแก๊ส  $H_2$  เริ่มต้นถือเป็นปัจจัยที่มีความสำคัญเป็นอย่างยิ่งต่อกระบวนการผลิตน้ำมันชีวภาพอากาศยานจากน้ำมันปาล์ม เนื่องจากทุกปฏิกิริยาในกระบวนการไฮโดรทรีตลั่วนแต่ใช้  $H_2$  เป็นสารตั้งต้น เช่น ปฏิกิริยา HI HDO HG รวมถึงปฏิกิริยาการแตกตัว [11] ในงานวิจัยนี้ได้ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 10%Ni/NH<sub>4</sub>-Beta ปริมาณ 5.7% โดยน.ของน้ำมันปาล์ม ทำปฏิกิริยาภายใต้ความดันของแก๊ส  $H_2$  เริ่มต้นตั้งแต่ 10-40 บาร์ ที่อุณหภูมิ 360 องศาเซลเซียส เพื่อศึกษาผลของความดันของแก๊ส  $H_2$  เริ่มต้นต่อผลได้และองค์ประกอบในน้ำมัน ตารางที่ 4.8 แสดงผลของความดัน  $H_2$  เริ่มต้นในการทำปฏิกิริยาต่อผลได้ของผลิตภัณฑ์ของเหลว ของแข็ง และแก๊ส จากผลการทดลองพบว่า การใช้ความดันเริ่มต้นของแก๊ส  $H_2$  เริ่มต้นตั้งแต่ 10-20 บาร์ จะทำให้ได้ผลิตภัณฑ์ออกมาเป็นแว็กซ์ ซึ่งคาดว่าเกิดจากการที่น้ำมันปาล์มเกิดปฏิกิริยา HG และ HDO กลายเป็นนอร์มัลอัลเคน แต่ไม่สามารถ

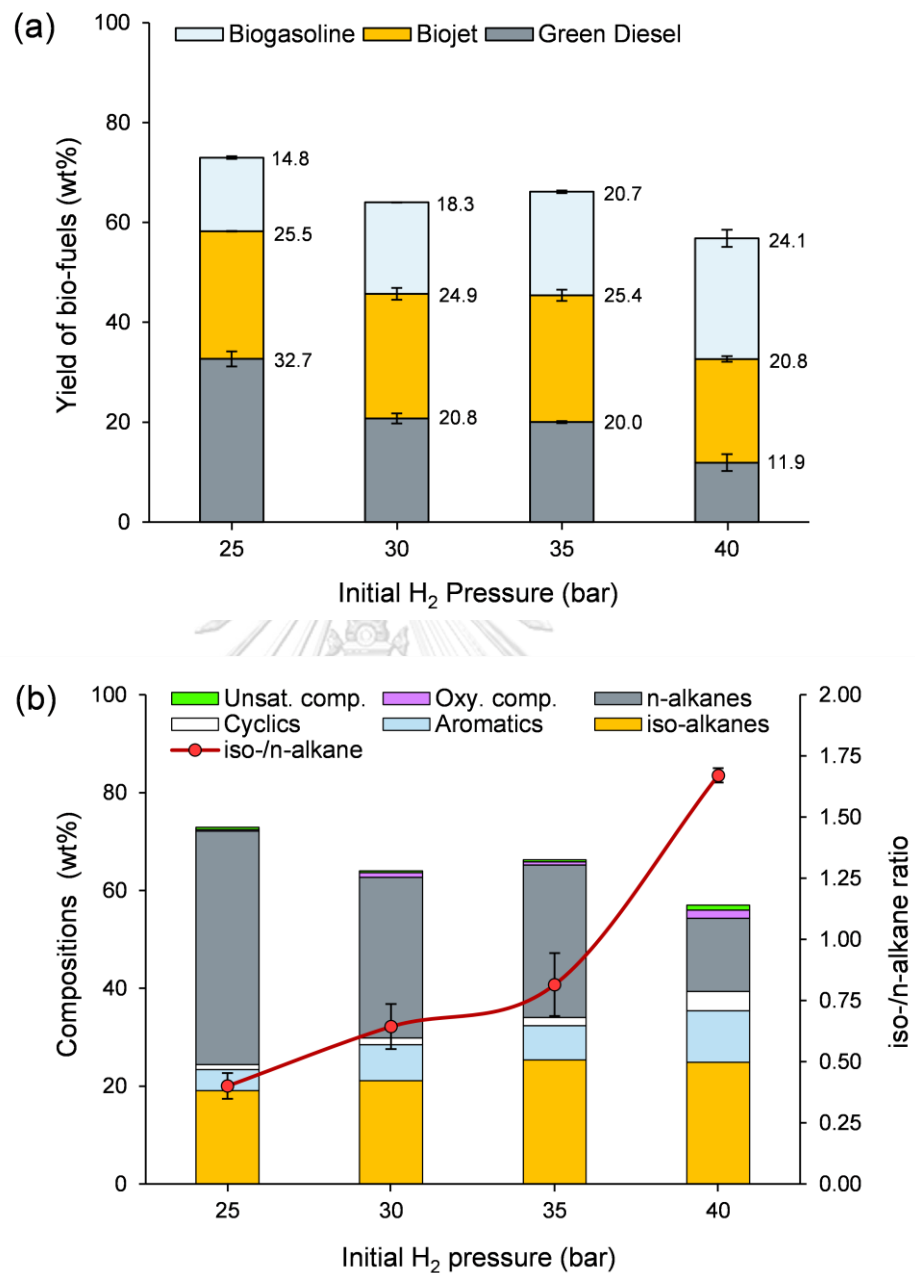
เกิดปฏิกิริยาการแตกตัวและ HI ต่อได้ดีพอเนื่องจากไฮโดรเจนซึ่งเป็นสารตั้งต้นสำหรับปฏิกิริยาการแตกตัวมีคงเหลือในระบบน้อย ทำให้ได้ผลิตภัณฑ์เป็นของแข็งคล้ายแวกซ์ที่อุณหภูมิต่ำ ส่วนการใช้ความดันตั้งแต่ 25-40 บาร์ จะได้ผลิตภัณฑ์เป็นของเหลวตามปกติ โดยพบว่าการเพิ่มความดันจะทำให้ผลได้ของของเหลวลดลง สวนทางกับผลได้ของแก๊สที่เพิ่มขึ้น เนื่องจากปฏิกิริยาการแตกตัว (hydrocracking) สามารถเกิดขึ้นได้ดีที่ความดัน  $H_2$  เริ่มต้นสูง [59] ในขณะที่ปริมาณผลิตภัณฑ์ของแข็งที่เกิดขึ้นนั้นอยู่ในช่วง 0.8-1.1% โดยน.น.ของน้ำมันปาล์ม

**ตารางที่ 4.8** ผลของความดัน  $H_2$  เริ่มต้นในการทำปฏิกิริยาต่อผลได้ของผลิตภัณฑ์ของเหลว ของแข็ง และแก๊ส

ความดัน $H_2$ เริ่มต้น (บาร์)	ผลได้ผลิตภัณฑ์ (% โดยน.น.ของน้ำมันปาล์ม)		
	ของเหลว	ของแข็ง	แก๊ส
10 - 20	เกิดผลิตภัณฑ์ที่ไม่ต้องการ (แวกซ์)		
25	72.9 ± 1.3	0.8 ± 0.2	26.3 ± 1.4
30	63.9 ± 2.2	0.9 ± 0.4	35.2 ± 2.6
35	66.0 ± 0.7	1.0 ± 0.1	32.9 ± 0.8
40	57.1 ± 0.2	1.1 ± 0.1	41.8 ± 0.4

(ภาวะที่ใช้: ตัวเร่งปฏิกิริยา = 10%Ni/NH<sub>4</sub>-Beta; ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา = 5.7% โดยน.น.ของน้ำมันปาล์ม; อุณหภูมิ = 360 องศาเซลเซียส; เวลา = 4 ชั่วโมง)

ผลของความดัน  $H_2$  เริ่มต้นต่อผลได้ของน้ำมันชีวภาพชนิดต่างๆได้แสดงไว้ในรูปที่ 4.9a จากผลการทดลองพบว่าเมื่อความดัน  $H_2$  เริ่มต้นเพิ่มสูงขึ้นจะทำให้ปฏิกิริยาการแตกตัวเกิดได้ดีขึ้น โดยสังเกตได้จากผลผลิตของน้ำมันกรีนดีเซลที่ลดลงจาก 32.7% เป็น 11.9% และผลผลิตของน้ำมันแก๊ซอลีนที่เพิ่มขึ้นจาก 14.8% เป็น 24.1% เมื่อความดันเพิ่มขึ้นจาก 25 บาร์ เป็น 40 บาร์ ทั้งนี้เป็นเพราะปฏิกิริยาการแตกตัวของโมเลกุล จะต้องใช้  $H_2$  เป็นสารตั้งต้น [11] ดังนั้นการเพิ่มความดันของ  $H_2$  ในระบบจึงทำให้ปฏิกิริยาการแตกตัวเกิดได้ดีขึ้น อย่างไรก็ตามผลได้ของน้ำมันชีวภาพอากาศยานในปริมาณสูงที่สุด คือ เท่ากับ 25.5% โดยน.น.ของน้ำมันปาล์ม ถูกผลิตได้ที่ความดัน  $H_2$  เพียงเท่ากับ 25 บาร์ เนื่องจากการใช้ความดัน  $H_2$  เริ่มต้นที่สูงกว่านี้จะทำให้สูญเสียผลได้ไปในรูปของน้ำมันชีวภาพแก๊ซอลีนและผลิตภัณฑ์แก๊ส



**รูปที่ 4.9** ผลของความดัน H<sub>2</sub> เริ่มต้นต่อ (a) ผลได้ของน้ำมันชีวภาพแต่ละประเภท และ (b) องค์ประกอบทางเคมีของผลิตภัณฑ์ของเหลว ซึ่งได้จากปฏิกิริยาไฮโดรทรिटของน้ำมันปาล์ม (ภาวะที่ใช้: ตัวเร่งปฏิกิริยา = 10%Ni/NH<sub>4</sub>-Beta; ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา = 5.7% โดยน.ของน้ำมันปาล์ม; อุณหภูมิ = 360 องศาเซลเซียส; เวลา = 4 ชั่วโมง)

รูปที่ 4.9b แสดงผลของความดัน  $H_2$  เริ่มต้นต่อองค์ประกอบทางเคมีของผลิตภัณฑ์ของเหลวจากการวิเคราะห์ด้วย GC-MS จากผลการวิเคราะห์แสดงให้เห็นว่าเมื่อความดัน  $H_2$  เริ่มต้นสูงขึ้น ปริมาณของสารประกอบประเภท iso-alkanes จะมีค่าเพิ่มขึ้น ในขณะที่ปริมาณของสารประกอบประเภท n-alkanes มีค่าลดลงอย่างเห็นได้ชัด ซึ่งแสดงให้เห็นว่าปฏิกิริยา HI สามารถเกิดขึ้นได้ดีที่ความดัน  $H_2$  เริ่มต้นสูง สอดคล้องกับผลการวิจัยของ Stephen และคณะ [28] โดยสัดส่วนของ iso-/n-alkane มีค่าสูงถึง 1.67 ที่ความดัน  $H_2$  เริ่มต้นเท่ากับ 40 บาร์ นอกจากการเพิ่มขึ้นของ iso-alkanes แล้ว ยังพบการเพิ่มขึ้นของสารประกอบประเภทแอลโรมาติกเมื่อความดัน  $H_2$  เริ่มต้นสูงขึ้น เนื่องจากปฏิกิริยา aromatization จะเกิดขึ้นภายหลังปฏิกิริยาการแตกตัว ดังนั้นการมีไฮโดรเจนในระบบอย่างเพียงพอในระหว่างปฏิกิริยาการแตกตัว จึงทำให้ปฏิกิริยา aromatization เกิดได้ดีขึ้นตามไปด้วย แม้ว่าปฏิกิริยา aromatization จะไม่ได้มีการใช้  $H_2$  โดยตรง [60] นอกจากนี้ความดัน  $H_2$  สูงยังช่วยสนับสนุนการเกิดปฏิกิริยา hydrogenation ของสารประกอบแอลโรมาติกไปเป็นสารประกอบไซคลิก [61] ทำให้ผลได้ของไซคลิกมีแนวโน้มเพิ่มขึ้นเมื่อความดัน  $H_2$  เริ่มต้นสูงขึ้น ส่วนสารประกอบที่มีองค์ประกอบของออกซิเจนและสารประกอบไม่อิ่มตัวนั้นมีปริมาณน้อยในทุกความดัน  $H_2$  เริ่มต้นที่ทำการทดสอบ แสดงให้เห็นว่าปฏิกิริยา HDO และ HG นั้นเกิดขึ้นได้อย่างสมบูรณ์ที่ความดัน  $H_2$  เริ่มต้น 25-40 บาร์

#### 4.2.4 ผลของเวลาในการทำปฏิกิริยา

งานวิจัยนี้ได้ทำการทดสอบผลของระยะเวลาในการทำปฏิกิริยาไฮโดรทรีตของน้ำมันปาล์ม โดยเร่งปฏิกิริยาด้วย 10%Ni/NH<sub>4</sub>-Beta (5.7% โดยน้ำหนักของน้ำมันปาล์ม) ภายใต้ความดันแก๊ส  $H_2$  เริ่มต้น 30 บาร์ ที่อุณหภูมิ 360 องศาเซลเซียส โดยได้ทดลองใช้ระยะเวลาในการทำปฏิกิริยาตั้งแต่ 2-8 ชั่วโมง ตารางที่ 4.9 แสดงผลระยะเวลาในการทำปฏิกิริยาต่อผลได้ของผลิตภัณฑ์ของเหลว ของแข็ง และแก๊ส จากผลการทดลองพบว่าเมื่อใช้ระยะเวลาในการทำปฏิกิริยานานขึ้น ผลได้ของแก๊สและของแข็งจะมีค่าเพิ่มขึ้นอย่างชัดเจน ขณะที่ผลได้ของของเหลวลดลง ซึ่งแสดงให้เห็นว่าระยะเวลาทำปฏิกิริยาที่นานเกินไป จะทำให้เกิดการสูญเสียผลได้ของของเหลวไปเป็นผลิตภัณฑ์แก๊สเนื่องจากเกิดการแตกตัวมากเกินไป โดยที่ระยะเวลาการทำปฏิกิริยาเท่ากับ 8 ชั่วโมงจะให้ผลได้ของผลิตภัณฑ์แก๊สมากถึง 39.4% และส่งผลทำให้เกิดโค้กมากขึ้นอีกด้วย

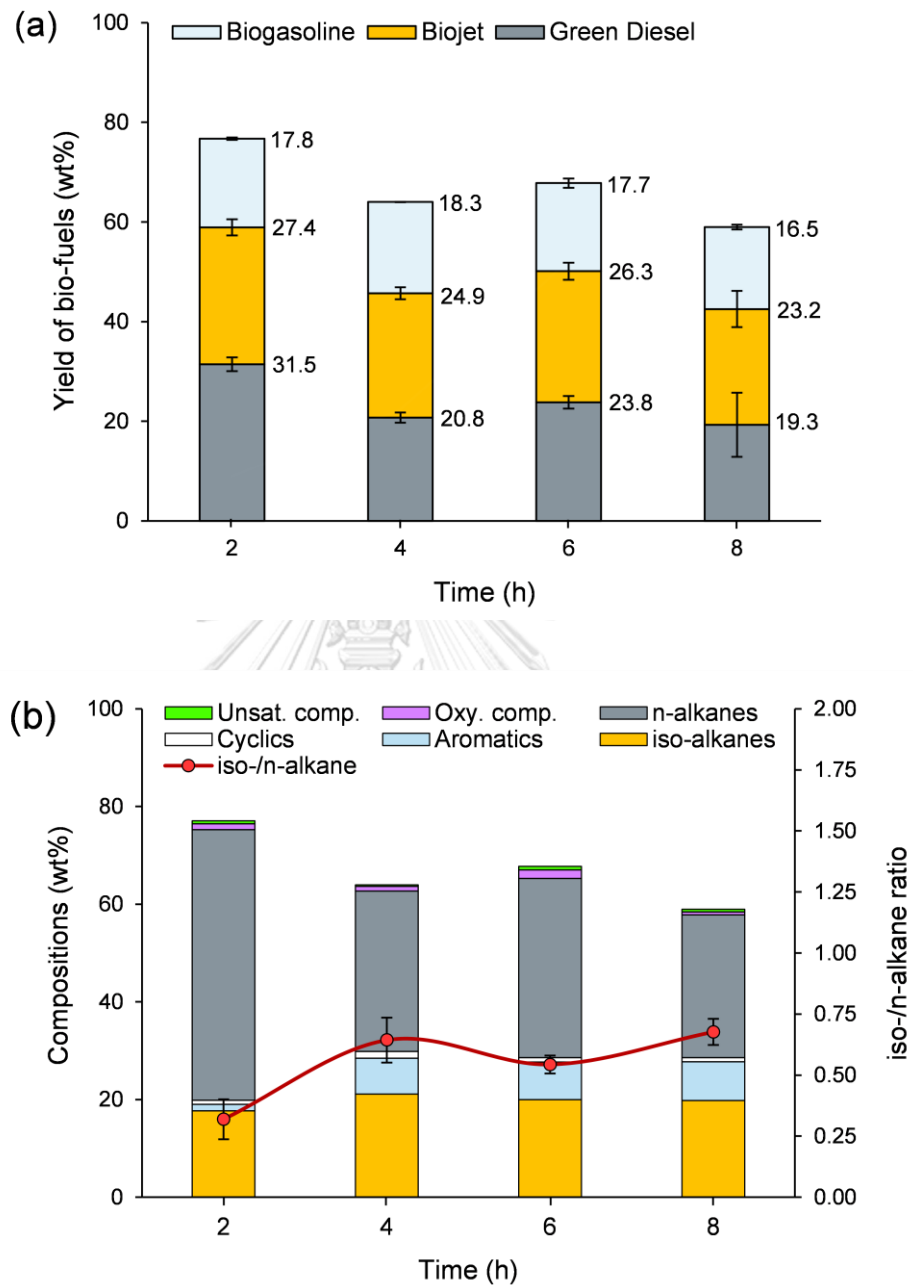
ตารางที่ 4.9 ผลของระยะเวลาในการทำปฏิกิริยาต่อผลได้ของผลิตภัณฑ์ของเหลว ของแข็ง และ แก๊ส

เวลา (ชั่วโมง)	ผลได้ผลิตภัณฑ์ (% โดยน.น.ของน้ำมันปาล์ม)		
	ของเหลว	ของแข็ง	แก๊ส
2	77.1 ± 0.9	0.6 ± 0.1	22.4 ± 0.8
4	63.9 ± 2.2	0.9 ± 0.4	35.2 ± 2.6
6	67.7 ± 2.0	1.5 ± 0.4	30.8 ± 1.6
8	59.0 ± 9.6	1.6 ± 0.3	39.4 ± 9.3

(ภาวะที่ใช้: ตัวเร่งปฏิกิริยา = 10%Ni/NH<sub>4</sub>-Beta; ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา = 5.7% โดยน.น.ของน้ำมันปาล์ม; ความดัน H<sub>2</sub> เริ่มต้น = 30 บาร์; อุณหภูมิ = 360 องศาเซลเซียส)

เมื่อพิจารณาถึงผลของระยะเวลาต่อผลได้ของน้ำมันชีวภาพชนิดต่างๆพบว่า เมื่อใช้ระยะเวลาทำปฏิกิริยานานขึ้นจะมีแนวโน้มทำให้ผลได้ของน้ำมันชีวภาพทุกชนิดมีค่าลดลงดังแสดงในรูปที่ 4.10a ทั้งนี้เป็นเพราะผลสืบเนื่องจากผลในตารางที่ 4.9 ที่แสดงให้เห็นว่าหากใช้ระยะเวลาการทำปฏิกิริยาที่นานเกินไปจะทำให้เกิดการสูญเสียผลได้ของของเหลวไปในรูปผลิตภัณฑ์แก๊สในปริมาณมาก ทำให้ผลได้ของน้ำมันชีวภาพชนิดต่างๆ ลดลง เมื่อคำนวณเทียบกับน้ำหนักเริ่มต้นของน้ำมันปาล์ม ซึ่งผลได้ของน้ำมันกรีนดีเซลจะมีค่าลดลงมากที่สุดเมื่อใช้ระยะเวลาทำปฏิกิริยานานขึ้น เนื่องจากเกิดการแตกตัวไปเป็นผลิตภัณฑ์ในช่วงของน้ำมันชีวภาพอากาศยานและน้ำมันชีวภาพแกโซลีน โดยจากผลการทดลองพบว่าที่ระยะเวลาการทำปฏิกิริยา 2 ชั่วโมงให้ผลได้ของน้ำมันชีวภาพอากาศยานสูงที่สุดที่ 27.4% โดยน.น.ของน้ำมันปาล์ม

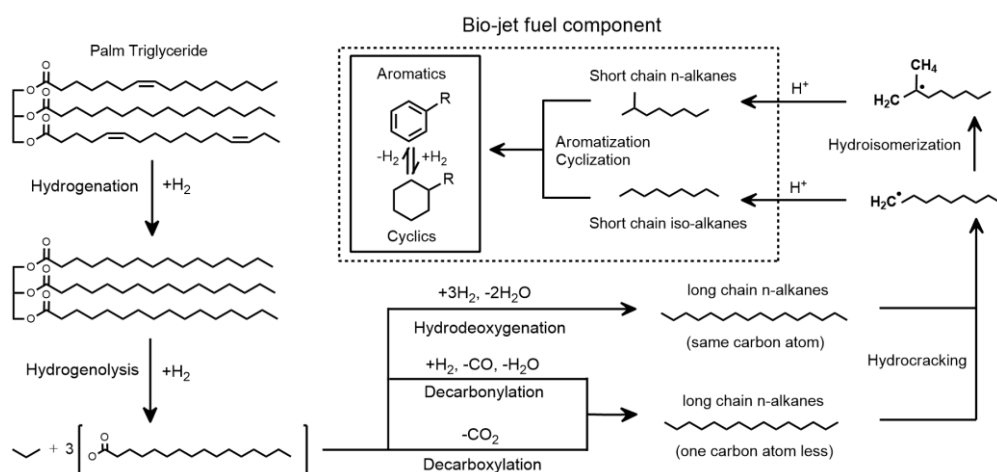
ถึงแม้ว่าการใช้ระยะเวลาการทำปฏิกิริยานานจะทำให้ผลได้ของน้ำมันชีวภาพอากาศยานลดลง แต่จากผลในรูปที่ 4.10b แสดงให้เห็นว่า สัดส่วนของ iso-/n-alkane มีค่าเพิ่มสูงขึ้นจาก 0.32 เป็น 0.68 เมื่อเพิ่มระยะเวลาการทำปฏิกิริยาจาก 2 เป็น 8 ชั่วโมง ในขณะที่ปฏิกิริยา HDO และ HG นั้นเกิดได้ค่อนข้างรวดเร็ว โดยใช้ระยะเวลาเพียง 2 ชั่วโมงก็สามารถเกิดปฏิกิริยาได้ค่อนข้างสมบูรณ์แล้ว ดังจะเห็นได้ว่าปริมาณของสารประกอบซึ่งมีออกซิเจนและสารประกอบไม่อิ่มตัวนั้นมีค่าที่น้อยตั้งแต่ระยะเวลาการทดลองที่ 2 ชั่วโมงแสดงให้เห็นว่าปฏิกิริยา HDO และ HG นั้นเกิดขึ้นเป็นอันดับแรกในกระบวนการไฮโดรทรินดิงของน้ำมันปาล์มอีกทั้งยังแสดง



รูปที่ 4.10 ผลของระยะเวลาในการทำปฏิกิริยาต่อ (a) ผลได้ของน้ำมันชีวภาพแต่ละประเภท และ (b) องค์ประกอบทางเคมีของผลิตภัณฑ์ของเหลว ซึ่งได้จากปฏิกิริยาไฮโดรทรีตของน้ำมันปาล์ม (ภาวะที่ใช้: ตัวเร่งปฏิกิริยา = 10%Ni/NH<sub>4</sub>-Beta; ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา = 5.7% โดยน.ของน้ำมันปาล์ม; ความดัน H<sub>2</sub> เริ่มต้น = 30 บาร์; อุณหภูมิ = 360 องศาเซลเซียส)

ให้เห็นว่านิกเกิลซึ่งใช้เป็นโลหะกัมมันต์ในตัวเร่งปฏิกิริยา 10%Ni/NH<sub>4</sub>-Beta นั้นมีกัมมันตภาพต่อปฏิกิริยา HDO และ HG สูง แต่กัมมันตภาพต่อปฏิกิริยา HI ค่อนข้างต่ำ [12] นอกจากนี้ยังสามารถสังเกตได้ว่าผลได้สารประกอบประเภทเอโรมาตินั้นมีค่าน้อยที่ระยะเวลาการทำปฏิกิริยาเท่ากับ 2 ชั่วโมง และจะมีค่าเพิ่มขึ้นเมื่อใช้ระยะเวลาการทำปฏิกิริยานานขึ้นเนื่องจากปฏิกิริยา aromatization นั้นจะเกิดเป็นลำดับสุดท้ายหลังจากปฏิกิริยา HDO, ปฏิกิริยา hydrogenolysis และปฏิกิริยาการแตกตัว [60]

จากผลการทดลองดังกล่าวและการค้นคว้าวิจัยเพิ่มเติม ทำให้สามารถสรุปเส้นทางการเกิดปฏิกิริยาในกระบวนการไฮโดรทรีตติงของน้ำมันปาล์มได้ดังแสดงในรูปที่ 4.11 โดยในขั้นตอนแรกโมเลกุลของไตรกลีเซอไรด์ในน้ำมันปาล์มจะถูกทำให้อิ่มตัวด้วยปฏิกิริยา HG จากนั้นไตรกลีเซอไรด์ที่อิ่มตัวจะเกิดปฏิกิริยาไฮโดรจิโนไลซิสได้ผลิตภัณฑ์เป็นกรดไขมันอิ่มตัวจำนวน 3 โมเลกุลและโพรเพน [5, 8] ในลำดับถัดมากรดไขมันอิ่มตัวจะถูกกำจัดออกซิเจนออกกลายเป็นนอร์มัลอัลเคน ด้วยปฏิกิริยาดีออกซิเจเนชันซึ่งสามารถเกิดปฏิกิริยาได้สามเส้นทาง ได้แก่ ไฮโดรดีออกซิเจเนชัน ดีคาร์บอนิลเลชัน และดีคาร์บอกซิเลชัน [5, 11] จากนั้นนอร์มัลอัลเคนจะเกิดปฏิกิริยาการแตกตัวกลายเป็นโมเลกุลที่เล็กลงโดยจะเกิดสารมันยันต์คาร์โบแคทไอออนขึ้น ซึ่งในระหว่างนี้สามารถเกิดการจัดรูปโครงสร้างโมเลกุลใหม่ผ่านปฏิกิริยา HI ได้ [11] และในขั้นตอนสุดท้าย n-alkanes หรือ iso-alkanes ที่เกิดขึ้นนี้จะเกิดการจัดรูปเป็นโครงสร้างแบบวงผ่านปฏิกิริยา cyclization และ aromatization โดยการเปลี่ยนรูปไปมาระหว่างสารประกอบ aromatics และ cyclics สามารถเกิดขึ้นผ่าน hydrogenation /dehydrogenation



รูปที่ 4.11 เส้นทางการการเกิดปฏิกิริยาในกระบวนการไฮโดรทรีตติงของน้ำมันปาล์ม

#### 4.2.5 ผลของปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา

ในงานวิจัยนี้ได้ศึกษาผลของปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาแตกต่างกันตั้งแต่ 2.8-17.0% โดยน.ของน้ำมันปาล์มต่อกระบวนการผลิตน้ำมันชีวภาพอากาศยานจากน้ำมันปาล์มผ่านกระบวนการไฮโดรทรีตภายใต้ความดัน  $H_2$  เริ่มต้น 30 บาร์ ที่อุณหภูมิ 360 องศาเซลเซียส เป็นระยะเวลา 4 ชั่วโมง ตารางที่ 4.10 แสดงผลของความดัน  $H_2$  เริ่มต้นในการทำปฏิกิริยาต่อผลได้ของผลิตภัณฑ์ของเหลว ของแข็ง และแก๊ส จากผลการทดลองพบว่าการเพิ่มปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาจะทำให้ผลได้ของแก๊สและของแข็งมีค่าเพิ่มขึ้นอย่างมาก จึงทำให้ผลได้ของของเหลวมีค่าลดลง โดยที่สัดส่วนตัวเร่งปฏิกิริยาต่อน้ำมันปาล์มเท่ากับ 17.0% โดยน.ของน้ำมันปาล์ม ทำให้เกิดผลิตภัณฑ์แก๊สและของแข็งมากถึง 45.5% และ 5.0% ตามลำดับ เนื่องจากการเพิ่มปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นการเพิ่มปริมาณ Ni ซึ่งจะช่วยให้ปฏิกิริยาการแตกตัวไปเป็นผลิตภัณฑ์แก๊สเกิดได้ดีขึ้นผ่านปฏิกิริยาเมเทนเนชัน (methanation) จึงเร่งให้เกิดการก่อตัวของโค้กมากขึ้น [62] ดังนั้นในกระบวนการผลิตน้ำมันชีวภาพอากาศยานจึงควรใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาในปริมาณที่เหมาะสม เพราะตัวเร่งปฏิกิริยาที่มากเกินไปนั้นนอกจากจะทำให้สิ้นเปลืองเงินแล้วยังอาจทำให้ผลได้ของของเหลวลดลงอีกด้วย

ตารางที่ 4.10 ผลของปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาต่อผลได้ของผลิตภัณฑ์ของเหลว ของแข็ง และแก๊ส

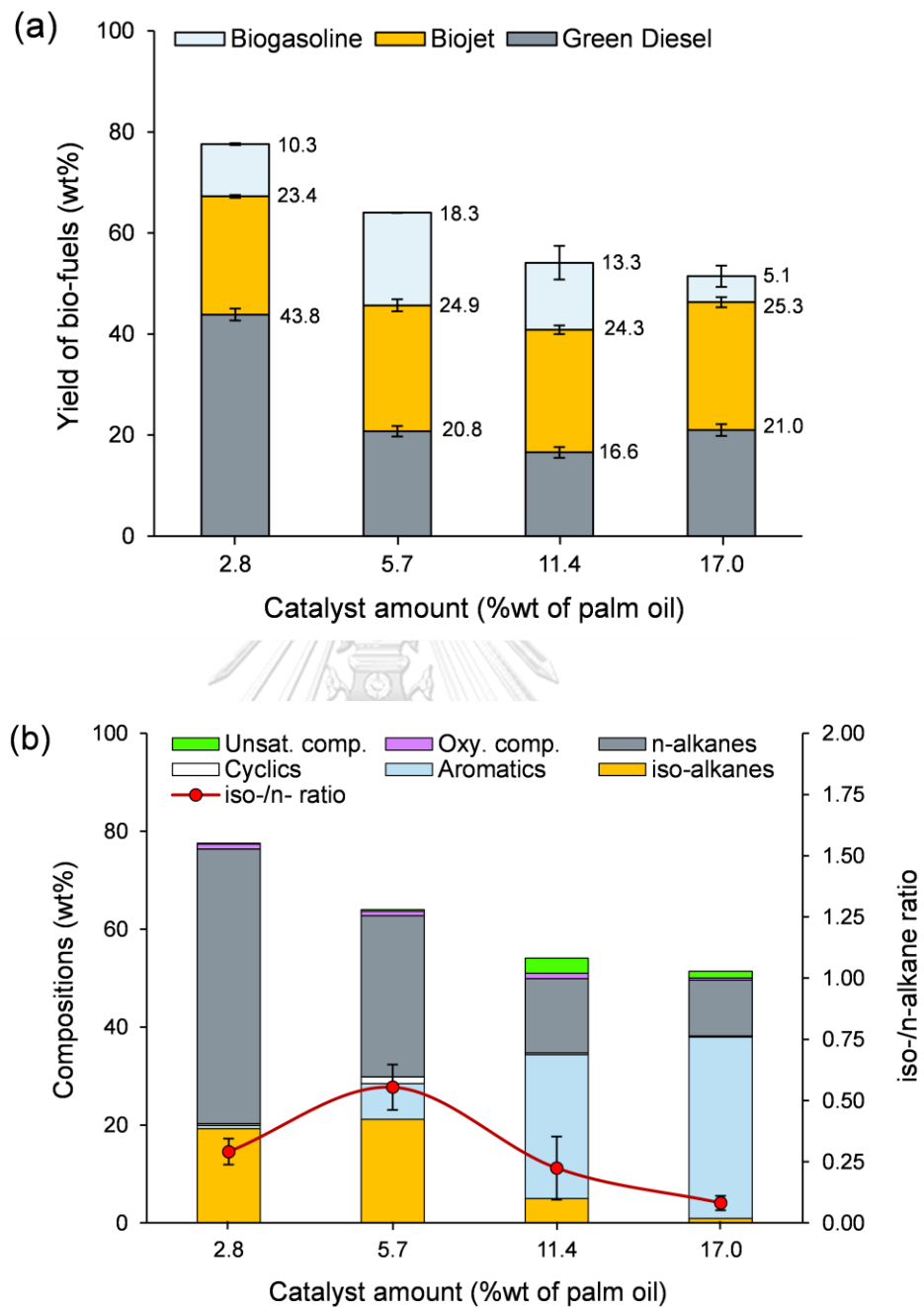
ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา (% โดยน.ของน้ำมันปาล์ม)	ผลได้ผลิตภัณฑ์ (% โดยน.ของน้ำมันปาล์ม)		
	ของเหลว	ของแข็ง	แก๊ส
2.8	77.5 ± 1.1	0.3 ± 0.1	22.2 ± 1.1
5.7	63.9 ± 2.2	0.9 ± 0.4	35.2 ± 2.6
11.4	54.1 ± 1.4	3.4 ± 0.1	42.5 ± 1.4
17.0	49.6 ± 1.9	5.0 ± 0.2	45.5 ± 1.7

(ภาวะที่ใช้: ตัวเร่งปฏิกิริยา = 10%Ni/NH<sub>4</sub>-Beta; ความดัน  $H_2$  เริ่มต้น = 30 บาร์; อุณหภูมิ = 360 องศาเซลเซียส; เวลา = 4 ชั่วโมง)



ผลของปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาต่อผลได้ของน้ำมันชีวภาพชนิดต่างๆ ได้แสดงไว้ในรูปที่ 4.12a จากผลการทดลองพบว่าเมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาในปริมาณที่มากขึ้นจะทำให้ปฏิกิริยาการแตกตัวเกิดได้มากขึ้น โดยการเพิ่มปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาจาก 2.8% เป็น 17.0% โดยน.ของน้ำมันปาล์มจะทำให้ผลได้ของน้ำมันกรีนดีเซลและน้ำมันชีวภาพแกโซลีนมีปริมาณลดลง ส่วนผลได้ของน้ำมันชีวภาพอากาศยานอยู่ในช่วง 23.4-25.3% โดยน. เพราะว่าแม้การใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาปริมาณมากขึ้นจะทำให้ น้ำมันชีวภาพอากาศยานเกิดการแตกตัวไปเป็นผลิตภัณฑ์ในช่วงน้ำมันชีวภาพแกโซลีนมากขึ้น แต่ก็มีการแตกตัวของผลิตภัณฑ์ในช่วงน้ำมันกรีนดีเซลมาเป็นน้ำมันชีวภาพอากาศยานทดแทน เมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาปริมาณ 17.0 % โดยน.ของน้ำมันปาล์ม จะได้ผลได้ของน้ำมันชีวภาพอากาศยานสูงที่สุดที่ 25.3% โดยน. อย่างไรก็ตาม การใช้ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาเท่ากับ 5.7% โดยน.ของน้ำมันปาล์ม ก็ให้ผลได้ของน้ำมันชีวภาพอากาศยานในปริมาณที่ใกล้เคียงกัน คือ 24.9%

รูปที่ 4.12b แสดงผลของปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาต่อองค์ประกอบทางเคมีของผลิตภัณฑ์ของเหลว จากผลการศึกษาพบว่าสัดส่วนของสารประกอบประเภทแอมโรแมติกนั้นเพิ่มขึ้นเป็นอย่างมากเมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาในปริมาณเพิ่มขึ้น ขณะที่สารประกอบชนิดอื่นๆ มีแนวโน้มลดลงเนื่องจากอิทธิพลของการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลบนตัวรองรับซีโอไลต์ Beta ที่สนับสนุนการเกิดปฏิกิริยา aromatization [10] โดยเมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาปริมาณเท่ากับ 17.0% โดยน้ำหนักเทียบกับน้ำมันปาล์ม จะทำให้เกิดสารประกอบแอมโรแมติกในสัดส่วนถึง 37% ซึ่งเป็นปริมาณที่สูงเกินกว่าเกณฑ์ของน้ำมันชีวภาพอากาศยานใน ASTM-D7566 ที่กำหนดให้มีปริมาณสารประกอบแอมโรแมติกไม่เกิน 25% โดยปริมาตร [4] และได้ iso-alkanes เพียง 0.9% โดยน. ในขณะที่สารประกอบประเภท iso-alkanes นั้นมีผลได้สูงที่สุดเท่ากับ 21.1% เมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาปริมาณ 5.7% โดยน.ของน้ำมันปาล์ม จากผลการทดลองยังพบว่าปฏิกิริยา HDO และ HG สามารถเกิดได้อย่างสมบูรณ์แม้ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาปริมาณเพียง 2.8% โดยน.ของน้ำมัน อย่างไรก็ตามปริมาณของสารประกอบไม่อิ่มตัวกลับมีปริมาณเพิ่มขึ้นเมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยามากขึ้น ซึ่งเป็นไปได้ว่าเกิดจากปฏิกิริยาแตกตัวที่เกิดเพิ่มขึ้น เนื่องจากระหว่างการทำปฏิกิริยาการแตกตัวจะมีสารมัธยันต์ที่มีคาร์บอนเนียมไอออน (C<sup>+</sup>) เกิดขึ้น [11] ซึ่งถ้าไฮโดรเจนในระบบมีไม่เพียงพอ อาจจะทำให้มีสารประกอบคาร์บอนเนียมไอออนบางส่วนที่กลายเป็นสารประกอบที่ไม่อิ่มตัวภายหลังปฏิกิริยาการแตกตัวได้



รูปที่ 4.12 ผลของปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาต่อ (a) ผลได้ของน้ำมันชีวภาพแต่ละประเภท และ (b) องค์ประกอบทางเคมีของผลิตภัณฑ์ของเหลว ซึ่งได้จากปฏิกิริยาไฮโดรทรีตของน้ำมันปาล์ม (ภาวะที่ใช้: ตัวเร่งปฏิกิริยา = 10%Ni/NH<sub>4</sub>-Beta; ความดัน H<sub>2</sub> เริ่มต้น = 30 บาร์; อุณหภูมิ = 360 องศาเซลเซียส; เวลา = 4 ชั่วโมง)

#### 4.2.6 ผลของอัตราส่วนโดยน้ำหนักของ Pt/(Pt+Ni)

จากงานวิจัยของ Kim และคณะ[5] พบว่าการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 1%Pt/Beta ทำไฮโดรทรีตติ้งของน้ำมันปาล์ม พบว่าให้น้ำมันชีวภาพอากาศยานซึ่งมีสัดส่วนของ iso-/n-alkanes สูงถึง 7.54 แสดงให้เห็นว่าโลหะ Pt มีกัมมันตภาพต่อปฏิกิริยา HI สูง อย่างไรก็ตาม Pt เป็นโลหะมีตระกูลซึ่งหายากและมีราคาแพง จึงมีหลายงานวิจัยที่ศึกษาการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบโลหะคู่ Pt-Ni ซึ่งช่วยให้สามารถเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโดยใช้ Pt ในปริมาณที่น้อยลง แต่ยังคงมีกัมมันตภาพสูงต่อปฏิกิริยา HI [12, 49] ดังนั้น เพื่อศึกษานำตัวเร่งปฏิกิริยาแบบโลหะคู่ Pt-Ni มาใช้ในกระบวนการผลิตน้ำมันชีวภาพอากาศยานจากน้ำมันปาล์ม งานวิจัยนี้ได้เตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาแบบโลหะคู่ Pt-Ni ที่สัดส่วนโดยน.ของ Pt/(Pt+Ni) ตั้งแต่ 0.05-0.15 บนตัวรองรับ NH<sub>4</sub>-Beta ที่ปริมาณโลหะสุทธิเท่ากับ 10% โดยน.ของตัวเร่งปฏิกิริยา และในงานวิจัยนี้ยังได้ศึกษาผลของการเพิ่มความดัน H<sub>2</sub> เริ่มต้นเมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบโลหะคู่ โดยนำตัวเร่งปฏิกิริยาแบบโลหะคู่ Pt-Ni ที่อัตราส่วน Pt/(Pt+Ni) เท่ากับ 0.10 มาทำการทดสอบที่ความดัน H<sub>2</sub> เริ่มต้น 40 บาร์ เนื่องจากผลการทดลองในส่วนก่อนหน้าแสดงให้เห็นว่าการเพิ่มความดัน H<sub>2</sub> เริ่มต้นสามารถเพิ่มอัตราส่วนของ iso-/n-alkane ในผลิตภัณฑ์เหลวได้เป็นอย่างมาก ตารางที่ 4.11 แสดงผลของอัตราส่วนโดยน.ของ Pt/(Pt+Ni) ต่อผลได้ของผลิตภัณฑ์ของเหลว ของแข็ง และแก๊ส จากผลการทดลองพบว่าการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีอัตราส่วนโดยน.ของ Pt/(Pt+Ni) ในช่วง 0.05-0.15 ส่งผลให้ผลได้ของผลิตภัณฑ์เหลวมีค่าเพิ่มขึ้น เนื่องจากมีปริมาณ Ni ลดลงจึงลดการเกิดผลิตภัณฑ์แก๊สผ่านปฏิกิริยาเมเทนชัน ทำให้ผลได้ของผลิตภัณฑ์แก๊สมีค่าลดลงเมื่อเทียบกับการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีโลหะ Ni เพียงชนิดเดียว นอกจากนี้ Pt ในตัวเร่งปฏิกิริยาแบบโลหะคู่ Pt-Ni ยังช่วยเพิ่มการกระจายตัวและความสามารถในการรีดิวซ์ของ NiO ส่งผลให้สัดส่วนของตำแหน่งกัมมันต์/ตำแหน่งกรดของตัวเร่งปฏิกิริยามีค่าเพิ่มขึ้น จึงช่วยควบคุมปฏิกิริยาการแตกตัวไม่ให้เกิดมากจนเกินไป [49] แต่เมื่อเพิ่มความดัน H<sub>2</sub> เริ่มต้นจาก 30 บาร์ เป็น 40 บาร์ โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบโลหะคู่ Pt-Ni ที่อัตราส่วน Pt/(Pt+Ni) เท่ากับ 0.10 พบว่าผลได้ของผลิตภัณฑ์เหลวมีค่าลดลงจาก 70.7% เหลือ 54.5% โดยน. และมีผลิตภัณฑ์แก๊สเพิ่มขึ้นจาก 27.7% เป็น 44.9% โดยน. เพราะการเพิ่มความดัน H<sub>2</sub> ในระบบจะทำให้ปฏิกิริยาการแตกตัวเกิดได้มากขึ้น เนื่องจากการเกิดปฏิกิริยาแตกตัวจะต้องใช้ H<sub>2</sub> ในการกำจัดสารมัธยันต์คาร์โบแคทไอออน [11]

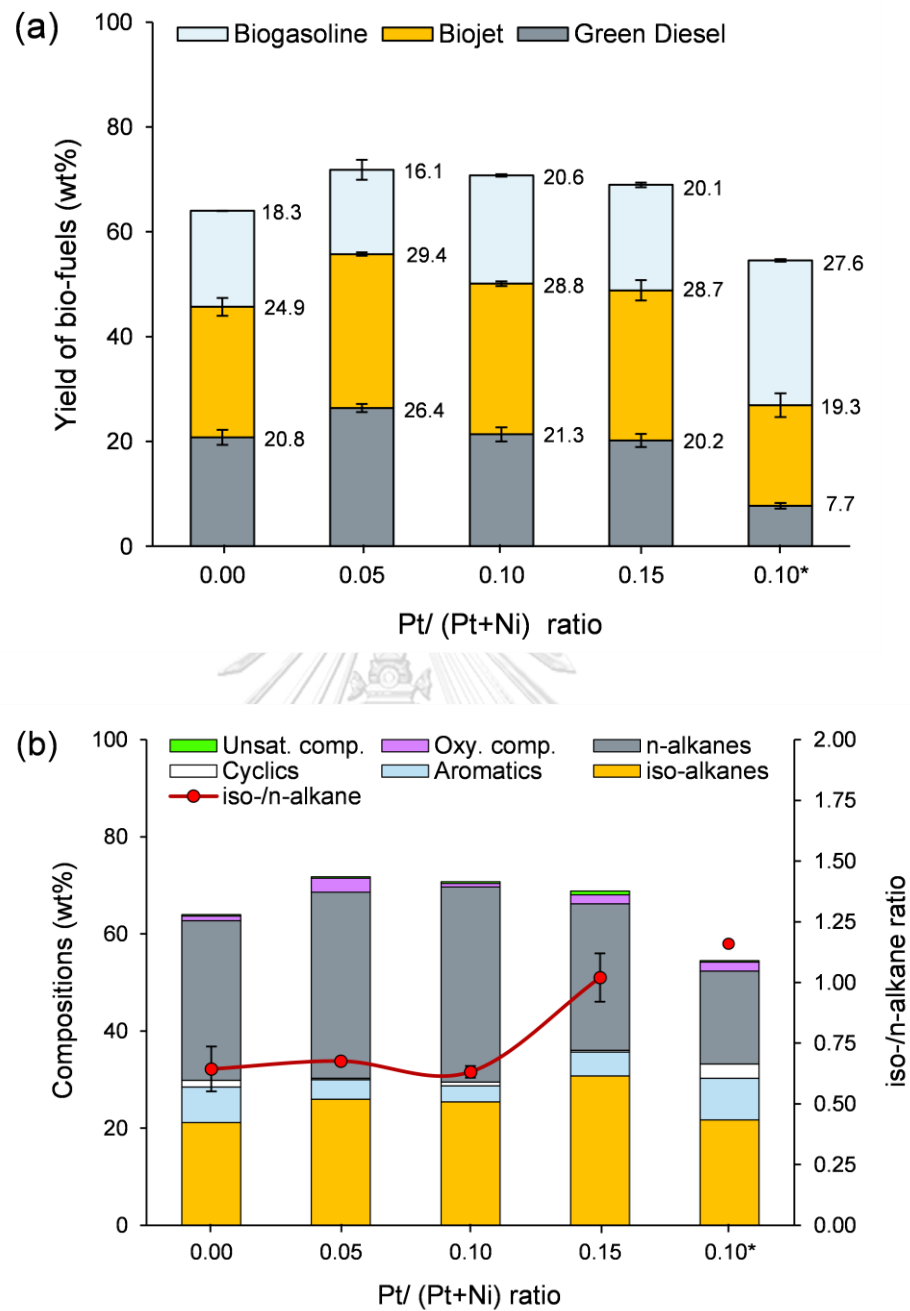
**ตารางที่ 4.11** ผลของอัตราส่วนโดยน.ของ Pt/(Pt+Ni) ต่อผลได้ของผลิตภัณฑ์ของเหลว ของแข็ง และแก๊ส

อัตราส่วนโดยน. Pt/(Pt+Ni)	ความดัน H <sub>2</sub> เริ่มต้น (บาร์)	ผลได้ผลิตภัณฑ์ (% โดยน.ของน้ำมันปาล์ม)		
		ของเหลว	ของแข็ง	แก๊ส
0	30	63.9 ± 2.2	0.9 ± 0.4	35.2 ± 2.6
0.05	30	71.8 ± 0.6	1.1 ± 0.1	27.2 ± 0.7
0.10	30	70.7 ± 1.1	1.6 ± 0.5	27.7 ± 1.1
0.15	30	68.9 ± 2.0	1.6 ± 0.1	29.6 ± 1.9
0.10	40	54.5 ± 2.1	0.5 ± 0.1	44.9 ± 2.2

(ภาวะที่ใช้: ตัวรองรับ = NH<sub>4</sub>-Beta; ปริมาณโลหะสุทธิ = 10% โดยน. ของตัวเร่งปฏิกิริยา; ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา = 5.7% โดยน.ของน้ำมันปาล์ม; อุณหภูมิ = 360 องศาเซลเซียส; เวลา = 4 ชั่วโมง)

ผลของอัตราส่วนโดยน.ของ Pt/(Pt+Ni) ต่อผลได้ของน้ำมันชีวภาพชนิดต่างๆได้แสดงไว้ในรูปที่ 4.13a จากผลการทดลองพบว่าผลได้ของน้ำมันชีวภาพอากาศยานเมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบโลหะคู่ Pt-Ni นั้นเพิ่มขึ้นอย่างมีนัยยะสำคัญเมื่อเทียบกับการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีโลหะ Ni เพียงชนิดเดียว โดยตัวเร่งปฏิกิริยาแบบโลหะคู่ Pt-Ni ที่อัตราส่วน Pt/(Pt+Ni) เท่ากับ 0.05 นั้นให้ผลได้ของน้ำมันชีวภาพอากาศยานสูงที่สุดที่ 29.4% ซึ่งเมื่ออัตราส่วน Pt/(Pt+Ni) เพิ่มขึ้นจะทำให้ปฏิกิริยาการแตกตัวเกิดอย่างรุนแรงมากขึ้น โดยสามารถสังเกตได้จากผลได้ของน้ำมันกรีนดีเซลที่ลดลงและผลได้ของน้ำมันชีวภาพแกโซลีนที่เพิ่มขึ้น ในกรณีของการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่อัตราส่วน Pt/(Pt+Ni) เท่ากับ 0.10 ทำปฏิกิริยาที่ความดัน H<sub>2</sub> เริ่มต้นเท่ากับ 40 บาร์ นั้นพบว่าเกิดการแตกตัวที่มากเกินไป ส่งผลให้ผลได้ของน้ำมันชีวภาพอากาศยานมีค่าลดลงเหลือเพียง 19.3% โดยน. และมีน้ำมันกรีนดีเซลเหลือเพียง 7.7% โดยน. แต่ผลได้น้ำมันชีวภาพแกโซลีนเพิ่มเป็น 27.6% โดยน.

รูปที่ 4.13b แสดงองค์ประกอบทางเคมีของผลิตภัณฑ์ของเหลวจากการวิเคราะห์ด้วย GC-MS จากผลการวิเคราะห์พบว่าสัดส่วนของสารประกอบประเภท iso-alkanes มีค่าเพิ่มขึ้นเมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีสัดส่วน Pt/(Pt+Ni) สูงขึ้น โดยตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีอัตราส่วน Pt/(Pt+Ni) เท่ากับ 0.15 ให้ผลิตภัณฑ์เหลวซึ่งมีสัดส่วน iso-/n-alkane สูงที่สุดที่ 1.02 เนื่องจากโลหะ Pt นั้นมีกัมมันตภาพต่อปฏิกิริยา HI สูงกว่าโลหะ Ni [12, 32] ในขณะที่การ



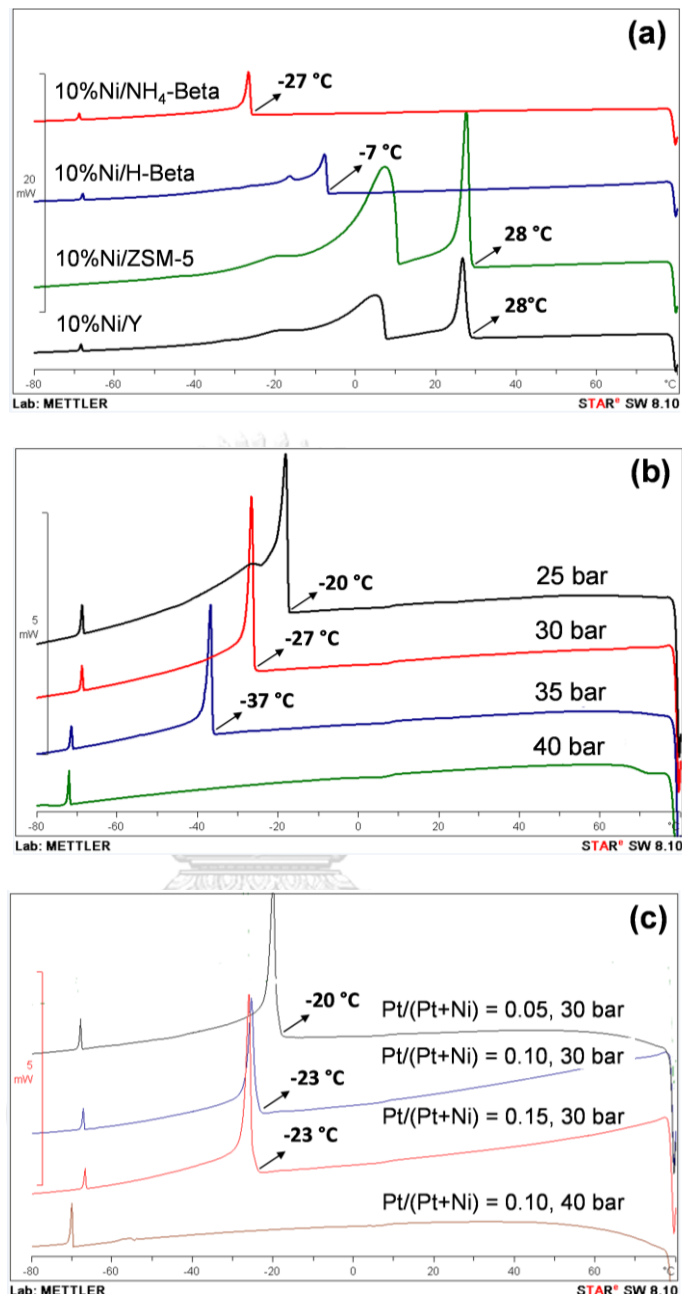
**รูปที่ 4.13** ผลของของอัตราส่วนโดยน.ของ Pt/(Pt+Ni) ต่อ (a) ผลได้ของน้ำมันชีวภาพแต่ละประเภท และ (b) องค์ประกอบทางเคมีของผลิตภัณฑ์ของเหลว ซึ่งได้จากปฏิกิริยาไฮโดรทรีตของ น้ำมันปาล์ม (ภาวะที่ใช้: ตัวรองรับ =  $\text{NH}_4\text{-Beta}$ ; ปริมาณโลหะกัมมันต์สุทธิ = 10% โดยน.ของตัวเร่งปฏิกิริยา; ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา = 5.7% โดยน.ของน้ำมันปาล์ม; ความดัน  $\text{H}_2$  เริ่มต้น = 30 บาร์ (\*40 บาร์); อุณหภูมิ = 360 องศาเซลเซียส; เวลา = 4 ชั่วโมง

เพิ่มความดัน  $H_2$  เริ่มต้นจาก 30 บาร์เป็น 40 บาร์เมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีอัตราส่วน Pt/(Pt+Ni) เท่ากับ 0.10 นั้นจะส่งผลให้สัดส่วน iso-/n-alkane ในผลิตภัณฑ์ของเหลวมีค่าเพิ่มสูงขึ้นจาก 0.63 เป็น 1.13 นอกจากนี้ยังสามารถสังเกตได้ว่าการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบโลหะคู่ Pt-Ni ยังส่งผลให้ปริมาณของสารประกอบที่มีรูปร่างเป็นวง เช่น สารประเภทแอรอมาติกและไซคลิกมีปริมาณที่ลดลงเมื่อเทียบกับการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลแบบโลหะเดี่ยว แต่เมื่อเพิ่มความดัน  $H_2$  เริ่มต้นจาก 30 บาร์เป็น 40 บาร์และใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีอัตราส่วน Pt/(Pt+Ni) เท่ากับ 0.10 จะทำให้เกิดสารประกอบแอรอมาติกและไซคลิกในปริมาณที่มากขึ้นเนื่องจากปฏิกิริยา aromatization จะเกิดขึ้นภายหลังปฏิกิริยาการแตกตัว ดังนั้นการมีไฮโดรเจนในระบบอย่างเพียงพอในระหว่างปฏิกิริยาการแตกตัว จึงทำให้ปฏิกิริยา aromatization เกิดได้ดีขึ้นตามไปด้วย แม้ว่าปฏิกิริยา aromatization จะไม่ได้มีการใช้  $H_2$  โดยตรง [60] และสารประกอบแอรอมาติกที่เกิดขึ้นนี้ยังสามารถเกิดปฏิกิริยา hydrogenation เปลี่ยนรูปไปเป็นสารประกอบไซคลิกได้ที่ภาวะความดัน  $H_2$  สูง [61] ทำให้ผลได้ของสารประเภทไซคลิกมีแนวโน้มเพิ่มขึ้นเมื่อความดัน  $H_2$  เริ่มต้นสูงขึ้น

#### 4.3 สมบัติของผลิตภัณฑ์เหลวและของผสมระหว่างผลิตภัณฑ์เหลวและน้ำมันอากาศยานเชิงพาณิชย์ (JATA-1)

##### 4.3.1 จุดเยือกแข็งของผลิตภัณฑ์ที่ได้จากกระบวนการผลิตน้ำมันชีวภาพอากาศยานจากน้ำมันปาล์ม

จุดเยือกแข็งของผลิตภัณฑ์เหลวจะถูกวัดด้วยเทคนิคการวิเคราะห์ปริมาณความร้อนของสารแบบดิฟเฟอเรนเชียล (differential scanning calorimetry, DSC) ทดแทนการวัดจุดเยือกแข็งด้วยวิธีตาม ASTM D-2386 เนื่องจากปริมาณผลิตภัณฑ์เหลวที่ได้จากการทำปฏิกิริยามีไม่เพียงพอสำหรับการวิเคราะห์จุดเยือกแข็งตามวิธี ASTM D-2386 ซึ่งต้องใช้ผลิตภัณฑ์ของเหลว 25 มิลลิลิตร โดยในการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค DSC จะเป็นวัดค่าการดูดหรือคายพลังงานเนื่องจากการเปลี่ยนเฟสของตัวอย่างเมื่ออุณหภูมิของระบบเปลี่ยนแปลงไป จึงสามารถประยุกต์ใช้ในการวิเคราะห์หาจุดเยือกแข็งของน้ำมันชีวภาพได้ [11, 63] โดยจะทำการศึกษาผลตัวแปรต่างๆ ได้แก่ ผลของชนิดตัวรองรับซีโอไลต์ ชนิดของโลหะกัมมันต์ อัตราส่วน Pt/(Pt+Ni) รวมถึงความดัน  $H_2$  เริ่มต้น ต่อจุดเยือกแข็งของผลิตภัณฑ์ของเหลวที่ผลิตได้ โดยผลการวิเคราะห์แสดงไว้ในรูปที่ 4.14



รูปที่ 4.14 การวิเคราะห์จุดเยือกแข็งด้วยเครื่องวิเคราะห์ปริมาณความร้อนของสสารแบบดิฟเฟอเรนเชียลของผลิตภัณฑ์เหลวที่ได้จากกระบวนการผลิตน้ำมันชีวภาพอากาศยานผ่านปฏิกิริยาไฮโดรทริตโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาและภาวะดำเนินการต่าง ๆ กัน ได้แก่ (a) ตัวรองรับซีโอไลต์แตกต่างกัน (b) ความดัน H<sub>2</sub> เริ่มต้น และ (c) อัตราส่วนโดยน.ของ Pt/(Pt+Ni) (ภาวะที่ใช้: ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา = 5.7% โดยน.ของน้ำมันปาล์ม; อุณหภูมิ = 360 องศาเซลเซียส; เวลา = 4 ชั่วโมง)

จากโพรไฟล์การวิเคราะห์ DSC ของทุกตัวอย่างจะพบสัญญาณของการเปลี่ยนแปลงการถ่ายโอนพลังงานเกิดขึ้น ซึ่ง ณ อุณหภูมิที่เริ่มต้นเกิดสัญญาณการถ่ายโอนพลังงานนั้นคือจุดเยือกแข็งของตัวอย่าง [11] อย่างไรก็ตาม สัญญาณซึ่งพบที่อุณหภูมิ -70 องศาเซลเซียสจะไม่ถูกพิจารณาว่าเป็นจุดเยือกแข็งของตัวอย่าง เนื่องจาก สัญญาณที่พบที่อุณหภูมิ -70 องศาเซลเซียสนี้เป็นสัญญาณพื้นฐานซึ่งตรวจพบในทุกตัวอย่างที่ทำการทดสอบ ผลการวิเคราะห์จุดเยือกแข็งของตัวอย่างต่างๆจากโพรไฟล์ดังกล่าวได้สรุปไว้ในตารางที่ 4.12 จากผลการวิเคราะห์พบว่าชนิดตัวรองรับซีโอไลต์ที่ใช้เตรียมตัวเร่งปฏิกิริยานั้นส่งผลต่อจุดเยือกแข็งของผลิตภัณฑ์เหลวที่ผลิตได้ โดยผลิตภัณฑ์ของเหลวที่มีสัดส่วนของ iso-/n-alkane มากจะมีค่าจุดเยือกแข็งต่ำ โดยชนิดของตัวรองรับซีโอไลต์ที่สามารถให้ผลิตภัณฑ์ของเหลวที่มีจุดเยือกแข็งเรียงจากต่ำไปสูงได้ดังนี้  $\text{NH}_4\text{-Beta} (-27^\circ\text{C}) < \text{H-Beta} (-7^\circ\text{C}) < \text{ZSM-5} (28^\circ\text{C}) = \text{Y} (28^\circ\text{C})$  ซึ่งจะสังเกตได้ว่าผลิตภัณฑ์เหลวที่ผลิตจากตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมจากตัวรองรับซีโอไลต์ ZSM-5 และ Y นั้นมีค่าจุดเยือกแข็งสูงกว่าน้ำมันปาล์มที่ใช้เป็นสารตั้งต้นของกระบวนการ ซึ่งเป็นเพราะผลิตภัณฑ์ของเหลวที่ผลิตได้นั้นมีความอึดตัวมากขึ้นจากปฏิกิริยา HG แต่การเกิดปฏิกิริยา HI และปฏิกิริยาการแตกตัวซึ่งสามารถลดจุดเยือกแข็งของผลิตภัณฑ์เหลวได้นั้นเกิดขึ้นได้ไม่ดี

เมื่อพิจารณาผลของความดัน  $\text{H}_2$  เริ่มต้น จะพบว่าความดัน  $\text{H}_2$  เริ่มต้นนั้นมีผลอย่างมากต่อค่าจุดเยือกแข็งของผลิตภัณฑ์เหลวที่ผลิตได้ โดยการเพิ่มความดัน  $\text{H}_2$  เริ่มต้นจะส่งผลให้จุดเยือกแข็งของผลิตภัณฑ์เหลวมีค่าลดลงเป็นอย่างมาก เนื่องจากการเพิ่มขึ้นของสารประกอบ iso-alkanes ซึ่งมีจุดเยือกแข็งต่ำ โดยการใช้ความดัน  $\text{H}_2$  เริ่มต้นเท่ากับ 40 บาร์ นั้นสามารถผลิตของเหลวซึ่งไม่ถูกตรวจพบจุดเยือกแข็งที่อุณหภูมิสูงกว่า -80 องศาเซลเซียส ดังแสดงในรูปที่ 4.14b จึงถือว่าผ่านเกณฑ์ของจุดเยือกแข็งสำหรับน้ำมันชีวภาพอากาศยานตาม ASTM-D7566 ที่ระบุไว้ว่าต้องมีค่าไม่เกิน -47 องศาเซลเซียส [4] ดังนั้นการเพิ่มความดัน  $\text{H}_2$  เริ่มต้นจึงเป็นวิธีการที่มีประสิทธิภาพในการลดจุดเยือกแข็งของผลิตภัณฑ์เหลวที่ผลิตได้ ในขณะที่การใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบโลหะคู่ Pt-Ni ซึ่งมีสัดส่วนโดยน้ำหนักของ Pt/(Pt+Ni) เพิ่มขึ้นไม่ได้ทำให้จุดเยือกแข็งของเหลวที่ผลิตได้มีค่าลดลงแม้ว่าจะสัดส่วน iso-/n-alkane ที่มากขึ้น เนื่องจากผลิตภัณฑ์ซึ่งได้จากการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบโลหะคู่ Pt-Ni นั้นมีปริมาณของสารประกอบอะโรมาติกที่ลดลง ซึ่งสารประกอบอะโรมาติกนั้นก็มียุคเยือกแข็งที่ต่ำเช่นกัน [19]



ตารางที่ 4.12 จุดเยือกแข็งของผลิตภัณฑ์ของเหลวที่ผลิตได้จากน้ำมันปาล์มผ่าน HDO และ HI

ลำดับที่	ตัวเร่งปฏิกิริยา	ความดัน H <sub>2</sub> เริ่มต้น (บาร์)	อัตราส่วน Iso-/n-alkanes	จุดเยือกแข็ง (องศาเซลเซียส)
1	10%Ni/ZSM-5	30	0.07	28
2	10%Ni/Y	30	0.12	28
3	10%Ni/H-Beta	30	0.32	-7
4	10%Ni/NH <sub>4</sub> -Beta	30	0.64	-27
5	10%Ni/NH <sub>4</sub> -Beta	25	0.40	-20
6	10%Ni/NH <sub>4</sub> -Beta	30	0.64	-27
7	10%Ni/NH <sub>4</sub> -Beta	35	0.82	-37
8	10%Ni/NH <sub>4</sub> -Beta	40	1.67	ไม่พบจุดเยือกแข็ง
9	0.05PtNi/NH <sub>4</sub> -Beta	30	0.68	-20
10	0.10PtNi/NH <sub>4</sub> -Beta	30	0.63	-23
11	0.15PtNi/NH <sub>4</sub> -Beta	30	1.02	-23
12	0.10PtNi/NH <sub>4</sub> -Beta	40	1.13	ไม่พบจุดเยือกแข็ง

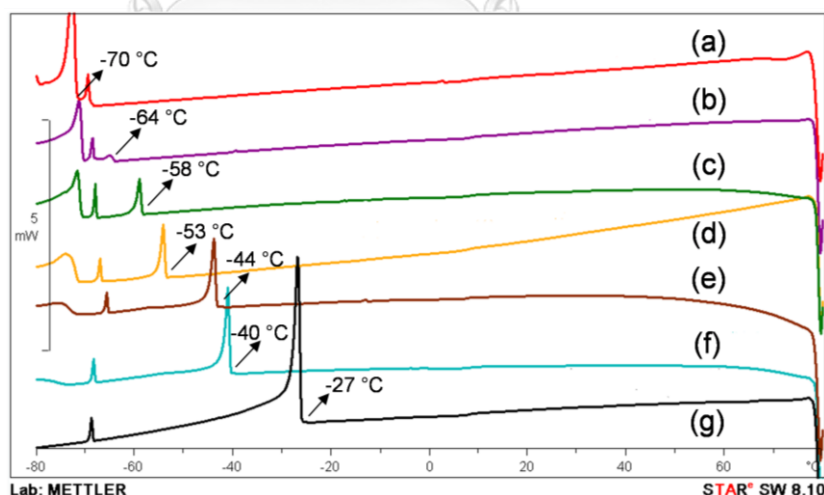
(ภาวะที่ใช้: ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา = 5.7% โดยน.น.ของน้ำมันปาล์ม; อุณหภูมิ = 360 องศาเซลเซียส; เวลา = 4 ชั่วโมง และลำดับที่ 9-12 มีปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา = 10% โดยน.น.ของน้ำมันปาล์ม)

#### 4.3.2 จุดเยือกแข็งของน้ำมันผสมระหว่างผลิตภัณฑ์ที่ได้จากกระบวนการผลิตน้ำมันชีวภาพ อากาศยานจากน้ำมันปาล์มกับน้ำมันอากาศยานเชิงพาณิชย์

เนื่องจากในปัจจุบัน ASTM D7566-14 กำหนดให้น้ำมันชีวภาพอากาศยานซึ่งได้จากกระบวนการปรับปรุงคุณภาพด้วยไฮโดรเจนของเอสเทอร์และกรดไขมันอิ่มตัว (hydroprocessed esters and fatty acids, HEFA) สามารถนำไปผสมกับเชื้อเพลิงอากาศยานจากฟอสซิลเพื่อใช้ในเชิงพาณิชย์ได้สูงสุดเพียง 50% เท่านั้น [5] ดังนั้น เพื่อศึกษาผลของการผสมเชื้อเพลิงชีวภาพที่ผลิตได้เข้ากับน้ำมันอากาศยานเชิงพาณิชย์ต่อการเปลี่ยนแปลงของจุดเยือกแข็ง ผลิตภัณฑ์ของเหลวซึ่งได้จากการทำปฏิกิริยาจะถูกนำมาผสมกับน้ำมันอากาศยานเชิงพาณิชย์ (JETA-1) ที่สัดส่วนตั้งแต่ 10% ถึง 50% โดยปริมาตร แล้วนำไปทำการวิเคราะห์จุดเยือกแข็ง โดยในการผสมจะใช้ผลิตภัณฑ์เหลวซึ่งผลิตได้จากตัวเร่งปฏิกิริยา 10%Ni/NH<sub>4</sub>-

Beta ที่ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 5.7% โดยน.ของน้ำมันปาล์ม โดยทำปฏิกิริยาภายใต้ความดัน  $H_2$  เริ่มต้นเท่ากับ 30 บาร์ ที่อุณหภูมิ 360 องศาเซลเซียส เป็นระยะเวลาเท่ากับ 4 ชั่วโมง ซึ่งผลิตภัณฑ์เหลวที่ผลิตได้จากภาวะดังกล่าวมีจุดเยือกแข็งเท่ากับ -27 องศาเซลเซียส ซึ่งยังไม่ผ่านมาตรฐานของเชื้อเพลิงชีวภาพอากาศยาน ในขณะที่น้ำมันอากาศยานเชิงพาณิชย์ที่นำมาผสมด้วยนั้นมีจุดเยือกแข็งเท่ากับ -68 องศาเซลเซียส (วิเคราะห์ด้วย DSC)

ผลของการผสมเชื้อเพลิงชีวภาพที่ผลิตได้เข้ากับน้ำมันอากาศยานเชิงพาณิชย์ต่อการเปลี่ยนแปลงของจุดเยือกแข็งแสดงไว้ในรูปที่ 4.15 และผลการวิเคราะห์จุดเยือกแข็งได้สรุปในตารางที่ 4.13 จากผลการทดลองจะเห็นได้ว่าการผสมเชื้อเพลิงดังกล่าวนี้เป็นวิธีการที่ง่ายและมีประสิทธิภาพในการลดจุดเยือกแข็งของผลิตภัณฑ์เหลว โดยจุดเยือกแข็งของน้ำมันผสมนั้นมีค่าลดลงอย่างเห็นได้ชัด เมื่อผสมโดยใช้น้ำมันอากาศยานเชิงพาณิชย์ (JETA-1) ในสัดส่วนที่สูงขึ้น ซึ่งที่สัดส่วนการผสมโดยใช้ผลิตภัณฑ์เหลวจากกระบวนการ 30% และน้ำมันอากาศยานเชิงพาณิชย์อีก 70% เป็นการผสมที่ใช้ผลิตภัณฑ์เหลวจากกระบวนการในสัดส่วนที่สูงที่สุด ซึ่งยังให้น้ำมันผสมที่มีจุดเยือกแข็งเท่ากับ -53 องศาเซลเซียส ผ่านมาตรฐานของน้ำมันชีวภาพอากาศยานตามเกณฑ์ของ ASTM-D756



**รูปที่ 4.15** จุดเยือกแข็งของน้ำมันผสมที่ได้จากการผสมระหว่างผลิตภัณฑ์ของเหลวที่ได้จากปฏิกิริยากับน้ำมันอากาศยานที่ใช้ในเชิงพาณิชย์ (Jet A-1) ที่สัดส่วนผลิตภัณฑ์เหลวในน้ำมันผสมเท่ากับ (a) 0%, (b) 10%, (c) 20%, (d) 30%, (e) 40%, (f) 50% และ (g) 100% โดยปริมาตร

**ตารางที่ 4.13** จุดเยือกแข็งของน้ำมันผสมที่ได้จากการผสมระหว่างผลิตภัณฑ์ของเหลวที่ได้จากปฏิกิริยากับน้ำมันอากาศยานที่ใช้ในเชิงพาณิชย์ (Jet A-1) ในอัตราส่วนต่างๆ

อัตราส่วนการผสม (vol%)		
ผลิตภัณฑ์เหลวจากกระบวนการ <sup>(1)</sup>	น้ำมันอากาศยานที่ใช้ในเชิงพาณิชย์ (JETA-1)	จุดเยือกแข็ง (องศาเซลเซียส)
0	100	-70 / -64.5 <sup>(2)</sup>
10	90	-64
20	80	-58
30	70	-53
40	60	-44
50	50	-40
100	0	-27

<sup>(1)</sup> ภาวะที่ใช้: ตัวเร่งปฏิกิริยา; 10%Ni/NH<sub>4</sub>-Beta; ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา = 5.7% โดยน.น.ของน้ำมันปาล์ม; ความดัน H<sub>2</sub> เริ่มต้น = 30 บาร์ (\*40 บาร์); อุณหภูมิ = 360 องศาเซลเซียส; เวลา = 4 ชั่วโมง

<sup>(2)</sup> วัดด้วยชุดเครื่องแก้วตามวิธีการของ ASTM D2386-19

#### 4.3.3 ค่าความร้อนของผลิตภัณฑ์ที่ได้จากกระบวนการผลิตน้ำมันชีวภาพอากาศยานจากน้ำมันปาล์ม

ค่าความร้อนของผลิตภัณฑ์เหลวซึ่งได้จากปฏิกิริยาไฮโดรทรีตของน้ำมันปาล์ม รวมถึงค่าความร้อนของเชื้อเพลิงอากาศยานเชิงพาณิชย์และน้ำมันปาล์มก่อนการทำปฏิกิริยาได้แสดงในตารางที่ 4.14 โดยค่าความร้อนสูงคำนวณจากสมการของดูลอง (Dulong's equation) [43] ในขณะที่ค่าความร้อนต่ำจะคำนวณจากค่าความร้อนสูงอีกต่อหนึ่งโดยใช้สมการที่เสนอโดย Oasmaa ดังแสดงในสมการที่ 3.5 [43] จากตารางจะเห็นว่าการทำงานปฏิกิริยาไฮโดรทรีตตั้งของน้ำมันปาล์มโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 10%Ni/NH<sub>4</sub>-Beta ปริมาณ 5.7% โดยน.น.ของน้ำมันปาล์ม ทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 360 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 4 ชั่วโมง โดยใช้ความดัน H<sub>2</sub> เริ่มต้นเท่ากับ 25 35 และ 40 บาร์ ให้ผลิตภัณฑ์น้ำมันชีวภาพซึ่งมีค่าความร้อน 42.9 ถึง 43.2 MJ/Kg ซึ่งผ่านเกณฑ์มาตรฐานของเชื้อเพลิงอากาศยานประเภท JET-A, JETA-1 และ JP-8 ซึ่งกำหนดให้

เชื้อเพลิงอากาศยานต้องมีค่าความร้อนต่ำไม่น้อยกว่า 42.8 MJ/Kg และยังสามารถสังเกตได้ว่าผลิตภัณฑ์ที่ได้มีค่าความร้อนต่ำที่เพิ่มขึ้นเมื่อเปรียบเทียบกับน้ำมันปาล์มเริ่มต้นซึ่งมีค่าความร้อนต่ำเท่ากับ 40.2 MJ/Kg ซึ่งเป็นผลจากสัดส่วน H/C ที่เพิ่มขึ้นและปริมาณ O ที่ลดลงภายหลังการทำปฏิกิริยา [18, 43]

**ตารางที่ 4.14** ค่าความร้อนของ น้ำมันปาล์ม เชื้อเพลิงอากาศยานเชิงพาณิชย์ และผลิตภัณฑ์เหลวซึ่งได้จากปฏิกิริยาไฮโดรทรีตของน้ำมันปาล์ม

ตัวอย่าง	ค่าความร้อนสูง (MJ/kg)	ค่าความร้อนต่ำ (MJ/kg)
น้ำมันปาล์ม	42.9	40.2
ผลิตภัณฑ์ของเหลว*		
• ความดัน H <sub>2</sub> เริ่มต้น 25 บาร์	45.8	42.9
• ความดัน H <sub>2</sub> เริ่มต้น 30 บาร์	44.9	42.1
• ความดัน H <sub>2</sub> เริ่มต้น 35 บาร์	45.9	43.0
• ความดัน H <sub>2</sub> เริ่มต้น 40 บาร์	46.1	43.2
เชื้อเพลิงอากาศยานเชิงพาณิชย์ (JETA-1)	46.6	43.8
เกณฑ์ค่าความร้อนของเชื้อเพลิงอากาศยานตามมาตรฐาน JET-A JETA-1 และ JP-8	-	42.8

\*ภาวะที่ใช้: ตัวเร่งปฏิกิริยา = 10%Ni/NH<sub>4</sub>-Beta; ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา = 5.7% โดยน.น.ของน้ำมันปาล์ม; อุณหภูมิ = 360 องศาเซลเซียส; เวลา = 4 ชั่วโมง

## บทที่ 5

### สรุปผลการทดลองและข้อเสนอแนะ

#### 5.1 สรุปผลการทดลอง

##### 5.1.1 สมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยา

ตัวรองรับซีโอไลต์แต่ละชนิดมีสมบัติทางกายภาพ เช่น พื้นที่ผิวจำเพาะ ขนาดรูพรุน และปริมาตรรูพรุนที่แตกต่างกัน ทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิล (Ni) ซึ่งเตรียมจากซีโอไลต์ต่างชนิดมีสมบัติทางกายภาพที่แตกต่างกันด้วย และพบว่าเมื่อนำตัวรองรับมาทำการฝังโลหะนิกเกิล (Ni) แบบโลหะเดี่ยว จะทำให้พื้นที่ผิวจำเพาะ ขนาดรูพรุน และปริมาตรรูพรุนของตัวรองรับมีค่าลดลง เนื่องจากเกิดการสะสมของโลหะกัมมันต์ ในรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยา และพบว่า การฝังโลหะแพลตินัม (Pt) และ Ni พร้อมกันจะทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยามีสมบัติทางกายภาพที่ดีกว่า เนื่องจากเกิดการเกาะกลุ่มของผลึกโลหะน้อยกว่า ซึ่งสอดคล้องกับการวิเคราะห์ขนาดของผลึกนิกเกิลออกไซด์ (NiO) ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (X-ray diffraction, XRD) ที่แสดงให้เห็นว่าผลึก NiO ในตัวเร่งปฏิกิริยาแบบโลหะคู่ Pt-Ni นั้นมีขนาดเล็กกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา Ni แบบโลหะเดี่ยว อีกทั้งสัญญาณการเลี้ยวเบนของ Pt ซึ่งถูกตรวจพบในตัวเร่งปฏิกิริยาแพลตินัมแบบโลหะเดี่ยว แต่กลับไม่ถูกตรวจพบในตัวเร่งปฏิกิริยาแบบโลหะคู่ Pt-Ni ซึ่งแสดงให้เห็นว่าโลหะ Pt เองก็เกิดการกระจายตัวที่ดีขึ้นเมื่อนำมาฝังร่วมกับโลหะนิกเกิล

สำหรับคุณสมบัติในการเกิดปฏิกิริยารีดักชันของตัวเร่งปฏิกิริยา Ni แบบโลหะเดี่ยวซึ่งใช้ตัวรองรับซีโอไลต์ต่างชนิดกันจะมีพีคการรีดักชันในช่วงอุณหภูมิแตกต่างกัน เริ่มตั้งแต่ 300 องศาเซลเซียส ถึง 600 องศาเซลเซียส ซึ่งความแตกต่างของช่วงอุณหภูมิในการเกิดปฏิกิริยารีดักชันนี้เกิดจากตำแหน่งของโมเลกุล  $Ni^{2+}$  ที่แตกต่างกันในโครงสร้างของตัวรองรับซีโอไลต์แต่ละชนิด ส่วนในกรณีของตัวเร่งปฏิกิริยาแบบโลหะคู่ Pt-Ni จะสามารถถูกรีดิวซ์ได้ที่อุณหภูมิต่ำกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา Ni แบบโลหะเดี่ยว และเมื่อสัดส่วนโดยน.ของ Pt/(Pt+Ni) สูงขึ้น จะทำ NiO เกิดการรีดิวซ์ไปเป็น Metallic Ni ( $Ni^0$ ) ได้มากขึ้น เนื่องจาก Pt ซึ่งสามารถถูกรีดิวซ์ได้ที่อุณหภูมิต่ำกว่า NiO ได้ช่วยส่งเสริมปฏิกิริยาการแตกตัวของไฮโดรเจน

สำหรับความเป็นกรดของตัวรองรับซีโอไลต์แต่ละชนิดพบว่ามีความแปรผกผันกับอัตราส่วน Si/Al ของซีโอไลต์นั้นๆ โดยเมื่อทำการฝังโลหะ Ni ลงบนตัวรองรับแล้วพบว่าทำให้ความเป็นกรดและความแข็งแรงของกรดมีค่าสูงขึ้นอย่างชัดเจน ส่วนในกรณีของตัวเร่งปฏิกิริยาแบบโลหะคู่ Pt-Ni จะพบว่าค่าความเป็นกรดนั้นมีค่าเพิ่มขึ้นคล้ายกับตัวเร่งปฏิกิริยา Ni แบบโลหะเดี่ยว

#### 5.1.2 ผลการผลิตน้ำมันชีวภาพอากาศยานจากน้ำมันปาล์มผ่าน HDO และ HI

กระบวนการผลิตน้ำมันชีวภาพอากาศยานจากน้ำมันปาล์มผ่านไฮโดรไดออกซิเจนชัน (HDO) และไฮโดรไอโซเมโรเซชัน (HI) ได้ถูกศึกษาและพัฒนาเป็นผลสำเร็จ โดยผลของตัวแปรต่างๆในกระบวนการผลิตต่อผลิตภัณฑ์ในด้านปริมาณและองค์ประกอบสามารถสรุปได้ดังนี้

เมื่อพิจารณาปริมาณผลได้ของผลิตภัณฑ์ของแข็ง ของเหลว และแก๊สนั้น พบว่ามีความสัมพันธ์กับความรุนแรงของภาวะดำเนินการที่ใช้และปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยา โดยการใช้อุณหภูมิที่สูงขึ้น, การใช้ความดัน  $H_2$  เริ่มต้นมากขึ้น, การใช้ระยะเวลาทำปฏิกิริยานานขึ้น หรือใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาในการทำปฏิกิริยามากขึ้นนั้นล้วนทำให้เกิดปฏิกิริยาแตกตัวเกิดได้มากขึ้น ส่งผลให้ผลได้ของแก๊สมีค่าเพิ่มขึ้น และลดปริมาณผลได้ของของเหลว ในขณะที่ผลได้ของของแข็งซึ่งเป็นผลิตภัณฑ์ข้างเคียงก็มีแนวโน้มเพิ่มขึ้นเช่นกันเมื่อภาวะในการทำปฏิกิริยารุนแรงขึ้น ซึ่งการทำปฏิกิริยาโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 10%Ni/NH<sub>4</sub>-Beta ปริมาณ 5.7% โดยน้ำหนักของน้ำมันปาล์ม ทำปฏิกิริยาภายใต้ความดัน  $H_2$  เริ่มต้นที่ 30 บาร์ อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 4 ชั่วโมง ให้ผลได้ของผลิตภัณฑ์ของเหลวสูงที่สุด คือ 83.8% โดยน้ำหนักของน้ำมันปาล์ม

สำหรับผลได้ของเชื้อเพลิงชีวภาพแต่ละชนิด (น้ำมันชีวภาพแก๊สولين, น้ำมันชีวภาพอากาศยาน และน้ำมันกรีนดีเซล) พบว่ามีความสัมพันธ์กับความรุนแรงของภาวะดำเนินการที่ใช้และปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยาเช่นกัน โดยเมื่อใช้ภาวะในการทำปฏิกิริยาที่รุนแรงขึ้นจะทำให้ผลิตภัณฑ์ในช่วงของน้ำมันกรีนดีเซลเกิดการแตกตัวกลายเป็นผลิตภัณฑ์ในช่วงของน้ำมันชีวภาพอากาศยานและน้ำมันชีวภาพแก๊สولينตามลำดับ ดังนั้นเพื่อให้ผลได้ของน้ำมันชีวภาพอากาศยานซึ่งเป็นผลผลิตที่ต้องการในงานวิจัยนี้มีค่าสูงสุด ความรุนแรงของภาวะดำเนินการ

จะต้องมีความเหมาะสม เพื่อไม่ให้เกิดการแตกตัวที่มากหรือน้อยเกินไป สำหรับชนิดของตัวรองรับซีโอไลต์ที่ให้ผลได้ของน้ำมันชีวภาพอากาศยานสามารถเรียงลำดับจากมากไปน้อยได้ ดังนี้ H-Beta > NH<sub>4</sub>-Beta > ZSM-5 > Y และการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบโลหะคู่ Pt-Ni สามารถเพิ่มผลได้ของน้ำมันชีวภาพอากาศยานอย่างมีนัยยะสำคัญ เนื่องจากทำให้เกิดปฏิกิริยาการแตกตัวอย่างเหมาะสมอีกทั้งยังให้ผลิตภัณฑ์ของเหลวที่มาก โดยผลได้ของน้ำมันชีวภาพอากาศยานมีค่าสูงที่สุด คือเท่ากับ 29.4% โดยน. เมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 0.05PtNi/NH<sub>4</sub>-Beta ปริมาณ 5.7% โดยน้ำหนักของน้ำมันปาล์ม ทำปฏิกิริยาภายใต้ความดัน H<sub>2</sub> เริ่มต้นที่ 30 บาร์ อุณหภูมิ 360 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 4 ชั่วโมง

สำหรับองค์ประกอบทางเคมีในผลิตภัณฑ์ของเหลว ซึ่งถือว่ามีความสำคัญเป็นอย่างยิ่ง เพราะมีความเกี่ยวเนื่องกับสมบัติของเชื้อเพลิงหลายประการ จากผลการทดลองพบว่าการประกอบที่มีออกซิเจนและสารประกอบไม่อิ่มตัวนั้นมีปริมาณน้อยในทุกภาวะที่ทำการทดลอง คือ มีค่าอยู่ในช่วง 0.4-2.9% และ 0.1-3.1% ตามลำดับ ซึ่งแสดงให้เห็นว่าปฏิกิริยา HDO และ HG นั้นเกิดได้ค่อนข้างสมบูรณ์ ในขณะที่ปริมาณของสารประกอบนอร์มัลอัลเคน ไอโซอัลเคน แอโรมาติก และไซคลิกจะมีปริมาณที่แปรเปลี่ยนไปตามภาวะและตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ทำการทดลอง โดยคุณสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยาเช่น ความเป็นกรด ความสามารถในการรีดิวซ์ และขนาดรูพรุน นั้นส่งผลที่สำคัญยิ่งต่อค่าการเลือกเกิดของสารประกอบในของเหลวซึ่งได้จากกระบวนการ โดยตัวรองรับ NH<sub>4</sub>-Beta สามารถให้ผลิตภัณฑ์ของเหลวที่มีองค์ประกอบไอโซอัลเคนสูงที่สุด และสำหรับสัดส่วนของ iso-/n-alkane นั้น พบว่ามีค่าเพิ่มขึ้นจาก 0.40 เป็น 1.67 เมื่อเพิ่มความดัน H<sub>2</sub> เริ่มต้นจาก 25 เป็น 40 บาร์ และเมื่อนำ Pt มาฝังพร้อมกันกับ Ni เพื่อให้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาแบบโลหะคู่ พบว่าสัดส่วน iso-/n-alkane เพิ่มขึ้นจาก 0.64 เป็น 1.02 เมื่อสัดส่วนโดยน.ของ Pt/(Pt+Ni) เพิ่มจาก 0.00 เป็น 0.15

### 5.1.3 จุดเยือกแข็งของผลิตภัณฑ์เหลวที่ผลิตได้ และผลของการผสมผลิตภัณฑ์เหลวกับน้ำมันอากาศยานเชิงพาณิชย์

จุดเยือกแข็งถือเป็นสมบัติที่สำคัญเป็นอย่างยิ่งสำหรับน้ำมันอากาศยาน มาตรฐาน ASTM D7566-14 กำหนดให้น้ำมันอากาศยานชีวภาพต้องมีค่าจุดเยือกแข็งไม่เกิน -47 องศาเซลเซียส จากผลการวิเคราะห์พบว่าจุดเยือกแข็งของผลิตภัณฑ์เหลวที่ได้ มีค่าลดลงเมื่อสัดส่วน iso-/n-alkane มีค่าเพิ่มขึ้น โดยน้ำมันชีวภาพซึ่งมีจุดเยือกแข็งต่ำถึง -72 องศาเซลเซียส ถูก

ผลิตได้ เมื่อใช้ความดัน  $H_2$  เริ่มต้นเท่ากับ 40 บาร์ ดังนั้นการเพิ่มความดัน  $H_2$  เริ่มต้น จึงถือว่าเป็นวิธีที่มีประสิทธิภาพสำหรับการลดจุดเยือกแข็งของผลิตภัณฑ์ นอกจากนี้เมื่อนำน้ำมันชีวภาพที่ผลิตได้จากตัวเร่งปฏิกิริยา 10%Ni/NH<sub>4</sub>-Beta ที่ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา/น้ำมันปาล์ม 5.7% โดยน. โดยทำปฏิกิริยาด้วยความดัน  $H_2$  เริ่มต้นเท่ากับ 30 บาร์ ที่อุณหภูมิ 360 องศาเซลเซียส เป็นระยะเวลาเท่ากับ 4 ชั่วโมง ซึ่งมีสัดส่วน iso-/n-alkanes เท่ากับ 0.64 และมีจุดเยือกแข็งเท่ากับ -27 องศาเซลเซียส ไปผสมกับน้ำมันอากาศยานเชิงพาณิชย์ (JETA-1) พบว่าการผสมน้ำมันชีวภาพที่ผลิตได้กับน้ำมัน JETA-1 ในสัดส่วน 30:70 จะให้น้ำมันผสมที่มีจุดเยือกแข็งผ่านมาตรฐานของน้ำมันชีวภาพอากาศยานตามเกณฑ์ของ ASTM-D7566

## 5.2 ข้อเสนอแนะ

- ควรทดสอบการทำปฏิกิริยาโดยใช้เครื่องปฏิกรณ์แบบต่อเนื่องเพิ่มเติม เพื่อศึกษาการเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาและการนำตัวเร่งปฏิกิริยากลับมาใช้ใหม่
- ควรศึกษาการใช้ตัวรองรับซีโอไลต์ที่ยังไม่มีการฝังโลหะกัมมันต์ และการศึกษาการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแพลตินัมแบบโลหะเดียวในการผลิตน้ำมันชีวภาพอากาศยานเพิ่มเติม
- ควรศึกษาการใช้ fatty acid methyl ester (FAME) เป็นสารตั้งต้นในกระบวนการเพิ่มเติม เพื่อศึกษาผลของโครงสร้างสารตั้งต้นในการทำปฏิกิริยา



## ภาคผนวก ก.

### การคำนวณในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา

การคำนวณปริมาณพรีเคอร์เซอร์โลหะกัมมันต์ที่ต้องใช้ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาแบบโลหะเดี่ยว

ตัวอย่าง ต้องการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาซึ่งมีโลหะกัมมันต์ 10% โดยน้ำหนัก

ดังนั้นหากต้องการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาน้ำหนักรวม 15 กรัม จะได้ว่า

$$\text{ต้องใช้ตัวรองรับซีโอไลต์} = 15 \times 0.9 = 13.5$$

$$\text{ต้องใช้โลหะกัมมันต์} = 15 \times 0.1 = 1.5$$

โดย  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  ซึ่งถูกใช้เป็นพรีเคอร์เซอร์ Ni มีมวลโมเลกุลเท่ากับ 290.8

ส่วน Ni มีมวลโมเลกุลเท่ากับ 58.69

ดังนั้น หากต้องการโลหะกัมมันต์น้ำหนัก 1.5 กรัม

$$\text{จะต้องใช้ } \text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} = 1.5 \times \left( \frac{290.8}{58.69} \right) = 7.4323 \text{ กรัม}$$

การคำนวณปริมาณพรีเคอร์เซอร์โลหะกัมมันต์ที่ต้องใช้ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาแบบโลหะคู่

ตัวอย่าง ต้องการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาแบบโลหะคู่ Pt-Ni ซึ่งมีอัตราส่วนโดยมวล Pt(Pt+Ni) เท่ากับ

0.1 และมีปริมาณโลหะกัมมันต์สุทธิ 10% โดยน้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยา

ดังนั้นหากต้องการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาน้ำหนักรวม 6 กรัม จะได้ว่า

$$\text{ต้องใช้ตัวรองรับซีโอไลต์} = 6 \times 0.9 = 5.4 \text{ กรัม}$$

$$\text{ต้องใช้โลหะกัมมันต์สุทธิ} = 6 \times 0.1 = 0.6 \text{ กรัม}$$

$$\text{จากสมการ } \text{Mass ratio} = \frac{(\text{Mass of Pt})}{(\text{Mass of Pt}) + (\text{Mass of Ni})}$$

กำหนดให้ A คือสัดส่วนโดยมวลของ Pt

จะได้ว่า 1-A คือสัดส่วนโดยมวลของ Ni แทนค่าลงในสมการที่ g1 จะได้

$$0.1 = \frac{(A)}{(A)+(1-A)}$$

ดังนั้นจะได้ว่า A มีค่าเท่ากับ 0.1

แทนค่ากลับจะได้ว่าสัดส่วนโดยมวลของ Pt เท่ากับ 0.1

สัดส่วนโดยมวลของ Ni เท่ากับ 0.9

ดังนั้นหากโลหะกัมมันต์สุทธิปริมาณ 0.6 กรัม จะมีปริมาณ Pt =  $0.6 \times 0.1 = 0.06$  กรัม

และจะมีปริมาณ Ni =  $0.6 \times 0.9 = 0.54$  กรัม

โดย  $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_3)_2$  ซึ่งถูกใช้เป็นพรีเคอร์เซอร์ Pt มีมวลโมเลกุลเท่ากับ 387.2

ส่วน Pt มีมวลโมเลกุลเท่ากับ 195.1 ดังนั้น หากต้องการโลหะกัมมันต์น้ำหนัก 0.06 กรัม

$$\text{จะต้องใช้ } \text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_3)_2 = 0.06 \times \left(\frac{387.2}{195.1}\right) = 0.1191 \text{ กรัม}$$

และ  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  ซึ่งถูกใช้เป็นพรีเคอร์เซอร์ Ni มีมวลโมเลกุลเท่ากับ 290.8

ส่วน Ni มีมวลโมเลกุลเท่ากับ 58.69 ดังนั้น หากต้องการโลหะกัมมันต์น้ำหนัก 1.5 กรัม

$$\text{จะต้องใช้ } \text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} = 1.5 \times \left(\frac{290.8}{58.69}\right) = 7.4323 \text{ กรัม}$$

ปริมาณพรีเคอร์เซอร์ที่ต้องใช้ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาแต่ละชนิด รวมถึงปริมาณน้ำ DI ที่ทำให้ตัวรองรับอิมพัลต์วอดี้ ได้สรุปในตารางที่ ก.1

**ตารางที่ ก.1** ปริมาณ  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_3)_2$  และน้ำปราศจากไอออนที่ใช้ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดต่างๆ

ตัวเร่งปฏิกิริยา	น้ำDI/ตัวรองรับ (w/w)	พรีเคอร์เซอร์ของโลหะ/ตัวรองรับ (w/w)	
		$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_3)_2$
10%Ni/NH <sub>4</sub> -beta	2.0	0.5505	-
10%Ni/H-beta	2.0	0.5505	-
10%Ni/ZSM-5	1.6	0.5505	-
10%Ni/Y	2.4	0.5505	-
0.05PtNi/NH <sub>4</sub> -beta	2.0	0.5230	0.0110
0.10PtNi/NH <sub>4</sub> -beta	2.0	0.4955	0.0221
0.15PtNi/NH <sub>4</sub> -beta	2.0	0.4679	0.0331

**ภาคผนวก ข.**  
**การคำนวณผลได้ของผลิตภัณฑ์**

การคำนวณผลได้ของผลิตภัณฑ์ของแข็ง ของเหลว และแก๊ส

$$\text{ผลได้ผลิตภัณฑ์ของแข็ง (\%)} = \frac{\text{น้ำหนักของแข็งหลังทำปฏิกิริยา} \times \text{สัดส่วนของโค้กในของแข็ง}^*}{\text{น้ำหนักน้ำมันปาล์มที่ใช้ทำปฏิกิริยา}} \times 100$$

\*จากการวิเคราะห์การสลายตัวของของแข็งระหว่างอุณหภูมิ 300-700 °C ด้วยเทคนิค TGA

$$\text{ผลได้ผลิตภัณฑ์ของเหลว (\%)} = \frac{\text{น้ำหนักของเหลวที่ได้หลังทำปฏิกิริยา}}{\text{น้ำหนักน้ำมันปาล์มที่ใช้ทำปฏิกิริยา}} \times 100$$

$$\text{ผลได้ผลิตภัณฑ์แก๊ส (\%)} = 100 - \text{ผลได้ผลิตภัณฑ์ของเหลว (\%)} - \text{ผลได้ผลิตภัณฑ์ของแข็ง (\%)}$$

การคำนวณผลได้ของน้ำมันชีวภาพแต่ละชนิด

กำหนดให้ผลได้ผลิตภัณฑ์ของเหลวแทนด้วย Yield<sub>L</sub> จะได้

$$\begin{aligned} \text{ผลได้ของน้ำมันชีวภาพแกโซลีน (\%)} \\ = \text{สัดส่วนของเหลวซึ่งมีจุดเดือดช่วง 70-168 °C จาก GC-SIMDIST (\%)} \times \text{Yield}_L (\%) \times \frac{1}{10000} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{ผลได้ของน้ำมันชีวภาพอากาศยาน (\%)} \\ = \text{สัดส่วนของเหลวซึ่งมีจุดเดือดช่วง 168-269 °C จาก GC-SIMDIST (\%)} \times \text{Yield}_L (\%) \times \frac{1}{10000} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{ผลได้ของน้ำมันกรีนดีเซล (\%)} \\ = \text{สัดส่วนของเหลวซึ่งมีจุดเดือดช่วง 269-427 °C จาก GC-SIMDIST (\%)} \times \text{Yield}_L (\%) \times \frac{1}{10000} \end{aligned}$$

การคำนวณสัดส่วนขององค์ประกอบทางเคมีในผลิตภัณฑ์เหลว

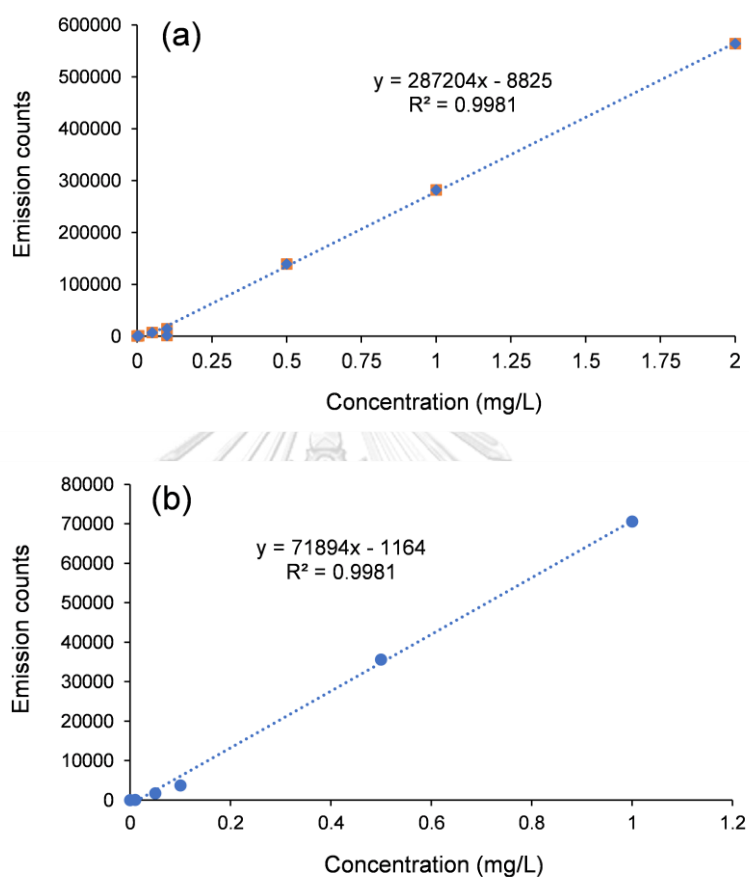
ปริมาณของสารประกอบนอร์มัลอัลเคน

$$= \text{ผลรวมพื้นที่ของสารประกอบประเภทนั้นๆ จาก GC-MS (\%)} \times \text{Yield}_L (\%) \times \frac{1}{10000}$$

## ภาคผนวก ค.

## การหาปริมาณโลหะกัมมันต์ในตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิค ICP-OES

## ตัวอย่างการคำนวณ

รูปที่ ค1 กราฟมาตรฐานของสารละลาย (a) Ni/2%HNO<sub>3</sub> (b) Pt/2%HNO<sub>3</sub>

ปริมาณของโลหะกัมมันต์ในตัวเร่งปฏิกิริยาสามารถคำนวณได้ดังนี้

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

โดยที่  $mg_i$  คือ น้ำหนักของโลหะกัมมันต์ในสารละลาย 2%NHO<sub>3</sub> ที่ได้จากกราฟมาตรฐาน  
( $mg_{metal}/L_{2\%HNO_3}$ )

$mg_0$  คือ น้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยาในสารละลาย 2%NHO<sub>3</sub> ( $mg_{metal}/L_{2\%HNO_3}$ )

ตาราง ค.1 ข้อมูลการคำนวณปริมาณธาตุนิกเกิลในตัวเร่งปฏิกิริยาจากความเข้มแสง

Catalyst	mg <sub>0</sub>	Intensity (y-axis)	mg <sub>i</sub> (X-axis)	% Ni
<b>10%Ni/NH<sub>4</sub>-Beta</b>	<b>3.368</b>	<b>82505</b>	<b>0.318</b>	<b>9.4</b>
10%Ni/H-Beta	3.296	89714	0.343	10.4
10%Ni/ZSM-5	3.240	82621	0.318	9.8
10%Ni/Y	3.312	78255	0.303	9.2
0.05PtNi/NH <sub>4</sub> -Beta	3.288	72281	0.282	8.6
0.10PtNi/NH <sub>4</sub> -Beta	3.304	81817	0.312	9.6
0.15PtNi/NH <sub>4</sub> -Beta	3.232	75125	0.292	9.0

ตาราง ค.2 ข้อมูลการคำนวณปริมาณธาตุแพลตินัมในตัวเร่งปฏิกิริยาจากความเข้มแสง

Catalyst	mg <sub>0</sub>	Intensity (y-axis)	mg <sub>i</sub> (X-axis)	% Pt
0.05PtNi/NH <sub>4</sub> -Beta	3.288	360	0.021	0.6
0.10PtNi/NH <sub>4</sub> -Beta	3.304	1094	0.031	1.0
0.15PtNi/NH <sub>4</sub> -Beta	3.232	5408	0.091	2.8

ตัวอย่างการคำนวณ 10%Ni/NH<sub>4</sub>-Beta

จากกราฟมาตรฐานของสารละลายพบความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มแสงและความเข้มข้นเท่ากับ

$$Y = 287204X - 8825 \text{ โดยที่ค่าที่อ่านได้จากเครื่อง มีความเข้มแสงเท่ากับ } 82505$$

ดังนั้นแทนแทน  $Y = 82505$  ในสมการ

$$Y = 287204X - 8825$$

แก้สมการได้  $X = (82505+8825)/4399.7 = 0.318$  มก./ลิตร

$$\text{ดังนั้น } \%Ni = \frac{mg_i}{mg_0} \times 100 = \frac{0.318}{3.368} \times 100 = 9.4 \%$$

### บรรณานุกรม

1. Choi, I.-H., et al., *The direct production of jet-fuel from non-edible oil in a single-step process*. Fuel, 2015. 158: p. 98-104.
2. International\_Air\_Transport\_Association, *Annual Reviews*. 2019.
3. Han, J., et al., *Life-cycle analysis of bio-based aviation fuels*. Bioresource Technology, 2013. 150: p. 447-456.
4. Wang, W.-C. and L. Tao, *Bio-jet fuel conversion technologies*. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2016. 53: p. 801-822.
5. Kim, M.Y., et al., *Maximizing Biojet Fuel Production from Triglyceride: Importance of the Hydrocracking Catalyst and Separate Deoxygenation/Hydrocracking Steps*. ACS Catalysis, 2017. 7(9): p. 6256-6267.
6. สำนักงานเศรษฐกิจการเกษตร, ปาล์มน้ำมัน : ผลพยากรณ์การผลิต ปี 2561. p. [http://www.oae.go.th/assets/portals/fileups/forecastdata/files/forecast/region/8\\_T\\_PL.pdf](http://www.oae.go.th/assets/portals/fileups/forecastdata/files/forecast/region/8_T_PL.pdf).
7. Llamas, A., et al., *Biokerosene from coconut and palm kernel oils: Production and properties of their blends with fossil kerosene*. Fuel, 2012. 102: p. 483-490.
8. Chen, N., et al., *Effects of Si/Al ratio and Pt loading on Pt/SAPO-11 catalysts in hydroconversion of Jatropha oil*. Applied Catalysis A: General, 2013. 466: p. 105-115.
9. Liu, Q., et al., *One-step hydrodeoxygenation of palm oil to isomerized hydrocarbon fuels over Ni supported on nano-sized SAPO-11 catalysts*. Applied Catalysis A: General, 2013. 468: p. 68-74.
10. Li, T., et al., *Hydrocracking of palm oil to jet biofuel over different zeolites*. International Journal of Hydrogen Energy, 2016. 41(47): p. 21883-21887.
11. Sousa, F.P., et al., *Simultaneous deoxygenation, cracking and isomerization of palm kernel oil and palm olein over beta zeolite to produce biogasoline, green diesel and biojet-fuel*. Fuel, 2018. 223: p. 149-156.
12. Jordão, M.H., V. Simões, and D. Cardoso, *Zeolite supported Pt-Ni catalysts in n-hexane isomerization*. Applied Catalysis A: General, 2007. 319: p. 1-6.

13. NASA. *The Cause of Climate Change*. [cited February 2020; Available from: <https://climate.nasa.gov/causes/>].
14. Varotsos, C.A. and M.N. Efstathiou, *Has global warming already arrived?* Journal of Atmospheric and Solar-Terrestrial Physics, 2019. 182: p. 31-38.
15. NASA. *The Effects of Climate change*. [cited February 2020; Available from: <https://climate.nasa.gov/effects/>].
16. NASA. *Climate Change: How Do We Know?* [cited February 2020; Available from: <https://climate.nasa.gov/evidence/>].
17. Wei, H., et al., *Renewable bio-jet fuel production for aviation: A review*. Fuel, 2019. 254: p. 115599.
18. Khan, S., et al., *A review on deoxygenation of triglycerides for jet fuel range hydrocarbons*. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2019. 140: p. 1-24.
19. Eller, Z., Z. Varga, and J. Hancsók, *Advanced production process of jet fuel components from technical grade coconut oil with special hydrocracking*. Fuel, 2016. 182: p. 713-720.
20. COORDINATING RESEARCH COUNCIL, I., *HANDBOOK OF AVIATION FUEL PROPERTIES*. Third ed. 2004.
21. Li, L., et al., *Catalytic Hydrothermal Conversion of Triglycerides to Non-ester Biofuels*. Energy & Fuels, 2010. 24(2): p. 1305-1315.
22. Woittiez, L.S., et al., *Yield gaps in oil palm: A quantitative review of contributing factors*. European Journal of Agronomy, 2017. 83: p. 57-77.
23. Nations, F.a.A.O.o.t.U. *World crop production*. [cited 2020 28 February]; Available from: <http://www.fao.org/faostat/en/?#data/OC>.
24. Mattsson, B., C. Cederberg, and L. Blix, *Agricultural land use in life cycle assessment (LCA): case studies of three vegetable oil crops*. Journal of Cleaner Production, 2000. 8(4): p. 283-292.
25. Nutongkaew, P., et al., *The potential of palm oil production as a pathway to energy security in Thailand*. Sustainable Energy Technologies and Assessments, 2019. 35: p. 189-203.
26. *Agricultural statistics of Thailand*. 2018: Office of Agricultural Economics.

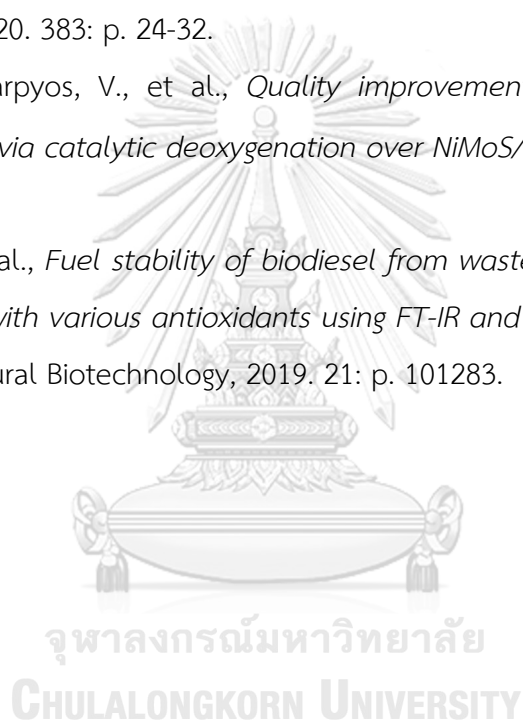
27. Hancsók, J., et al., *Production of bioparaffins by the catalytic hydrogenation of natural triglycerides*. Journal of Cleaner Production, 2012. 34: p. 76-81.
28. Reaume, S.J. and N. Ellis, *Use of hydroisomerization to reduce the cloud point of saturated fatty acids and methyl esters used in biodiesel production*. Biomass and Bioenergy, 2013. 49: p. 188-196.
29. Lugo-José, Y.K., J.R. Monnier, and C.T. Williams, *Gas-phase, catalytic hydrodeoxygenation of propanoic acid, over supported group VIII noble metals: Metal and support effects*. Applied Catalysis A: General, 2014. 469: p. 410-418.
30. Lai, Q., C. Zhang, and J.H. Holles, *Hydrodeoxygenation of guaiacol over Ni@Pd and Ni@Pt bimetallic overlayer catalysts*. Applied Catalysis A: General, 2016. 528: p. 1-13.
31. Deldari, H., *Suitable catalysts for hydroisomerization of long-chain normal paraffins*. Applied Catalysis A: General, 2005. 293: p. 1-10.
32. Lima, P.M., et al., *Isomerization of n-hexane on Pt-Ni catalysts supported on nanocrystalline H-BEA zeolite*. Catalysis Today, 2011. 172(1): p. 195-202.
33. Bagheri, S., N. Muhd Julkapli, and S.B. Abd Hamid, *Titanium Dioxide as a Catalyst Support in Heterogeneous Catalysis*. TheScientificWorldJournal, 2014. 2014: p. 727496.
34. Itthibenchapong, V., et al., *Deoxygenation of palm kernel oil to jet fuel-like hydrocarbons using Ni-MoS<sub>2</sub> /  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts*. Energy Conversion and Management, 2017. 134: p. 188-196.
35. Batalha, N., et al., *n-Hexadecane hydroisomerization over Pt-HBEA catalysts. Quantification and effect of the intimacy between metal and protonic sites*. Journal of Catalysis, 2013. 307: p. 122-131.
36. Du, Y., et al., *Solvent-Free Synthesis and n-Hexadecane Hydroisomerization Performance of SAPO-11 Catalyst*. European Journal of Inorganic Chemistry, 2018. 2018(22): p. 2599-2606.
37. Wang, Y., et al., *Effect of metal precursors on the performance of Pt/ZSM-2 2 catalysts for n-hexadecane hydroisomerization*. Journal of Catalysis, 2015. 322: p. 1-13.



38. Regali, F., et al., *Hydroconversion of n-hexadecane on Pt/silica-alumina catalysts: Effect of metal loading and support acidity on bifunctional and hydrogenolytic activity*. Applied Catalysis A: General, 2014. 469: p. 328-339.
39. Gomes, L.C., et al., *Hydroisomerization of n-hexadecane using Pt/alumina-Beta zeolite catalysts for producing renewable diesel with low pour point*. Fuel, 2017. 209: p. 521-528.
40. Zhang, M., et al., *Shape Selectivity in Hydroisomerization of Hexadecane over Pt Supported on 10-Ring Zeolites: ZSM-22, ZSM-23, ZSM-35, and ZSM-48*. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2016. 55(21): p. 6069-6078.
41. Bhavani, A.G., et al., *Improved activity and coke resistance by promoters of nanosized trimetallic catalysts for autothermal carbon dioxide reforming of methane*. Applied Catalysis A: General, 2013. 450: p. 63-72.
42. Zhang, X., Y. Wang, and F. Xin, *Coke deposition and characterization on titanium silicalite-1 catalyst in cyclohexanone ammoximation*. Applied Catalysis A: General, 2006. 307(2): p. 222-230.
43. Abnisa, F., et al., *Utilization possibilities of palm shell as a source of biomass energy in Malaysia by producing bio-oil in pyrolysis process*. Biomass and Bioenergy, 2011. 35(5): p. 1863-1872.
44. Mahlaba, S.V.L., et al., *A study on the deactivation and reactivation of a Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> aldehyde hydrogenation catalyst: Effects of regeneration on the activity and properties of the catalyst*. Applied Catalysis B: Environmental, 2018. 224: p. 295-304.
45. Treacy, M.M.J., J.B. Higgins, and J.B. Higgins, - *Beta, Polymorph A SiO<sub>2</sub> Framework*, in *Collection of Simulated XRD Powder Patterns for Zeolites*, M.M.J. Treacy, J.B. Higgins, and J.B. Higgins, Editors. 2001, Elsevier Science B.V.: Amsterdam. p. 78-79.
46. Treacy, M.M.J., J.B. Higgins, and J.B. Higgins, - *Faujasite*, in *Collection of Simulated XRD Powder Patterns for Zeolites*, M.M.J. Treacy, J.B. Higgins, and J.B. Higgins, Editors. 2001, Elsevier Science B.V.: Amsterdam. p. 146-147.
47. Treacy, M.M.J., J.B. Higgins, and J.B. Higgins, - *ZSM-5, Calcined*, in *Collection of Simulated XRD Powder Patterns for Zeolites*, M.M.J. Treacy, J.B. Higgins, and J.B. Higgins, Editors. 2001, Elsevier Science B.V.: Amsterdam. p. 236-237.

48. Xu, L., et al., *Preparation and characterization of bimetallic Ni-Ir/C catalysts for HI decomposition in the thermochemical water-splitting iodine-sulfur process for hydrogen production*. International Journal of Hydrogen Energy, 2019. 44(45): p. 24360-24368.
49. Karakoulia, S.A., E. Heracleous, and A.A. Lappas, *Mild hydroisomerization of heavy naphtha on mono- and bi-metallic Pt and Ni catalysts supported on Beta zeolite*. Catalysis Today, 2019.
50. Suzuki, M., et al., *T.p.r. study on reducibility of nickel ions in zeolite Y*. Zeolites, 1989. 9(2): p. 98-103.
51. Zhao, X. and G. Lu, *Improving catalytic activity and stability by in-situ regeneration of Ni-based catalyst for hydrogen production from ethanol steam reforming via controlling of active species dispersion*. International Journal of Hydrogen Energy, 2016. 41(32): p. 13993-14002.
52. Stanislaus, A., M. Absi-Halabi, and K. Al-Dolama, *Effect of nickel on the surface acidity of  $\gamma$ -alumina and alumina-supported nickel-molybdenum hydrotreating catalysts*. Applied Catalysis, 1989. 50(1): p. 237-245.
53. Huang, J., et al., *Effect of pore size and acidity on the coke formation during ethylbenzene conversion on zeolite catalysts*. Journal of Catalysis, 2009. 263: p. 277-283.
54. Baerlocher, C., L.B. McCusker, and D.H. Olson, *Atlas of Zeolite Framework Types*. 6 ed. 2007: Elsevier.
55. Engtrakul, C., et al., *Effect of ZSM-5 acidity on aromatic product selectivity during upgrading of pine pyrolysis vapors*. Catalysis Today, 2016. 269: p. 175-181.
56. Dhar, A., R.L. Vekariya, and P. Bhadja, *n-Alkane isomerization by catalysis—a method of industrial importance: An overview*. Cogent Chemistry, 2018. 4(1): p. 1514686.
57. Galadima, A. and O. Muraza, *Catalytic upgrading of vegetable oils into jet fuels range hydrocarbons using heterogeneous catalysts: A review*. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2015. 29: p. 12-23.
58. Sangnikul, P., et al., *Role of copper- or cerium-promoters on NiMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>*

- catalysts in hydrodeoxygenation of guaiacol and bio-oil*. Applied Catalysis A: General, 2019. 574: p. 151-160.
59. Anand, M., et al., *Optimizing renewable oil hydrocracking conditions for aviation bio-kerosene production*. Fuel Processing Technology, 2016. 151: p. 50-58.
60. Zhang, S., et al., *Production of aromatic hydrocarbons by hydrogenation-cocacking of bio-oil and methanol*. Fuel Processing Technology, 2017. 161: p. 232-239.
61. Arora, S.S. and A. Bhan, *Kinetics of aromatics hydrogenation on HBEA*. Journal of Catalysis, 2020. 383: p. 24-32.
62. Han-u-domlarpayos, V., et al., *Quality improvement of oil palm shell-derived pyrolysis oil via catalytic deoxygenation over NiMoS/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>*. Fuel, 2015. 143: p. 512-518.
63. Uğuz, G., et al., *Fuel stability of biodiesel from waste cooking oil: A comparative evaluation with various antioxidants using FT-IR and DSC techniques*. Biocatalysis and Agricultural Biotechnology, 2019. 21: p. 101283.



## ประวัติผู้เขียน

ชื่อ-สกุล	พชร ฉินทกานันท์
วัน เดือน ปี เกิด	15 พฤษภาคม 2538
สถานที่เกิด	กรุงเทพมหานคร ฯ
วุฒิการศึกษา	ภาควิชาเคมีวิศวกรรม เอกเทคโนโลยีเชื้อเพลิง คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
ที่อยู่ปัจจุบัน	846/86 ถนนพระราม 2 ซอย 43 แขวงบางมด เขตจอมทอง กรุงเทพฯ 10150



จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย  
CHULALONGKORN UNIVERSITY