



โครงการ
การเรียนการสอนเพื่อเสริมประสบการณ์

ชื่อโครงการ การสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลบนตัวรองรับซิลิกาเจลแบบมีรูพรุน
สำหรับไฮโดรจิเนชันบางส่วนของไบโอดีเซล
Synthesis of porous silica gel supported nickel catalysts for partial
hydrogenation of biodiesel

ชื่อนิสิต นายประภวิชญ์ บุญเชื้อ เลขประจำตัว 603308623
ภาควิชา เคมี
ปีการศึกษา 2563

คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

การสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลบนตัวรองรับซิลิกาเจลแบบมีรูพรุน
สำหรับไฮโดรจิเนชันบางส่วนของไบโอดีเซล

Synthesis of porous silica gel supported nickel catalysts for
partial hydrogenation of biodiesel

โดย
นายประภวิชญ์ บุญเชื้อ

รายงานนี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตร
ปริญญาวิทยาศาสตรบัณฑิต
ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
ปีการศึกษา 2563

โครงการ การสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลบนตัวรองรับซิลิกาเจลแบบมีรูพรุนสำหรับไฮโดรจิเนชัน
บางส่วนของไบโอดีเซล


โดย นายประวิษณุ บุญเชื้อ

ได้รับอนุมัติให้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรบัณฑิต สาขาวิชาเคมี
ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

คณะกรรมการสอบโครงการ

- | | |
|--|------------------|
| 1. รองศาสตราจารย์ ดร.เฟื่องฟ้า อุ่นอบ | ประธานกรรมการ |
| 2. ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.ดวงมล ตุงคะสมิต | กรรมการ |
| 3. ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.วิภาค อนุตรศักดิ์ดา | อาจารย์ที่ปรึกษา |

รายงานฉบับนี้ได้รับความเห็นชอบและอนุมัติโดยหัวหน้าภาควิชาเคมี


.....
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.วิภาค อนุตรศักดิ์ดา)
อาจารย์ที่ปรึกษา


.....
(รองศาสตราจารย์ ดร.วรวิทย์ โฮვნ่น)
หัวหน้าภาควิชาเคมี

วันที่ 27 เดือน พฤษภาคม พ.ศ. 2564

ชื่อโครงการ การสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลบนตัวรองรับซิลิกาเจลแบบมีรูพรุนสำหรับไฮโดรจิเนชัน
บางส่วนของไบโอดีเซล

ชื่อนิสิตในโครงการ นายประวิษณุ บุญเชื้อ เลขประจำตัว 6033058623

ชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.วิภาค อนุตรศักดิ์

ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ปีการศึกษา 2563

บทคัดย่อ

ในการศึกษานี้ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลบนวัสดุรองรับซิลิกาที่มีเส้นผ่านศูนย์กลางของรูพรุน 3 นาโนเมตร และ 6 นาโนเมตร ถูกสังเคราะห์สำเร็จผ่านวิธี incipient wetness impregnation ทั้งนี้ได้มีการเติมกรดซिटริก และซีเรียมไนเตรตระหว่างการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาเพื่อทำความเข้าใจว่าสารเหล่านี้มีอิทธิพลต่อสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยาอย่างไร ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ถูกสังเคราะห์ถูกนำไปพิสูจน์เอกลักษณ์โดยใช้เทคนิคการวัดการดูดซับด้วยแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์, เทคนิคเอ็กซ์เรย์ดิฟแฟรกชัน และ เทคนิคการดูดซับและการคายซับด้วยแก๊สไนโตรเจน ผลการพิสูจน์เอกลักษณ์พบว่า การเติมกรดซिटริกและซีเรียมไนเตรตในระหว่างการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาช่วยเพิ่มการกระจายตัวของนิกเกิลบนวัสดุรองรับและทำให้นิกเกิลถูกรีดิวซ์ได้ง่ายขึ้น นอกจากนี้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ถูกสังเคราะห์ยังคงมีรูพรุนแบบเมโซพอร์ส ซึ่งแสดงให้เห็นว่าการเติมนิกเกิล, กรดซिटริก และ ซีเรียมไนเตรตไม่ได้ทำลายโครงสร้างของวัสดุรองรับ จากนั้นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ถูกสังเคราะห์ถูกทดสอบประสิทธิภาพการเร่งปฏิกิริยาผ่านไฮโดรจิเนชันบางส่วนของไบโอดีเซลโดยใช้เครื่องปฏิกรณ์ภายใต้บรรยากาศไฮโดรเจนที่อัตราการไหลของไบโอดีเซล 0.76 มิลลิลิตรต่ออนาที อุณหภูมิ 100±3 องศาเซลเซียส และความดัน 4 บาร์ ผลการเร่งปฏิกิริยาแสดงให้เห็นว่า การใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีวัสดุรองรับเป็น Q6 นำไปสู่การปรับปรุงการกระจายตัวของผลิตภัณฑ์ (กรดไขมันไม่อิ่มตัวที่มีพันธะคู่ตั้งแต่ 2 ตำแหน่งขึ้นไป, กรดไขมันไม่อิ่มตัวที่มีพันธะคู่ 1 ตำแหน่ง และ กรดไขมันอิ่มตัว) ในขณะที่ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีวัสดุรองรับเป็น Q3 ไม่มีการเปลี่ยนแปลงอย่างมีนัยสำคัญในการกระจายตัวผลิตภัณฑ์เมื่อเทียบกับไบโอดีเซลตั้งต้น ในบรรดาตัวเร่งปฏิกิริยาที่ถูกสังเคราะห์ได้นั้น ตัวเร่งปฏิกิริยา N-Q6-C มีประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาสูงสุดเมื่อพิจารณาจากการกระจายตัวของผลิตภัณฑ์และความเสถียรในการออกซิเดชันของไบโอดีเซลที่ได้รับ ซึ่งอาจมีสาเหตุหลักมาจากสมบัติของพื้นผิวและขนาดของนิกเกิลที่เหมาะสมของตัวเร่งปฏิกิริยา

คำสำคัญ: นิกเกิล, ตัวเร่งปฏิกิริยารีดิวซ์, ไฮโดรจิเนชันบางส่วนของไบโอดีเซล

Project Title Synthesis of porous silica gel supported nickel catalysts for partial hydrogenation of biodiesel

Student Name Mr. Praphavis Boonchuer

Student ID 6033058623

Advisor Name Wipark Anutrasakda, Ph.D.

Department of Chemistry, Faculty of Science, Chulalongkorn University, Academic Year 2020

Abstract

In this study, silica-supported nickel catalysts using silica pore diameters of 3 nm (Q3) and 6 nm (Q6) were successfully synthesized via incipient wetness impregnation method. The addition of citric acid and cerium nitrate during the catalyst synthesis were investigated to understand how they had an influence on catalyst properties. The synthesized catalysts were characterized using CO chemisorption, X-ray diffraction and N₂ adsorption-desorption techniques. The characterization results showed that the addition of citric acid and cerium nitrate during the catalyst preparation improved the distribution of nickel species on the supports and caused the nickel species to be reduced more easily. Furthermore, the synthesized catalysts retained their mesoporous porosity, indicating that the addition of nickel, citric acid and cerium nitrate did not destroy the skeleton structure of the supporting materials. The synthesized catalysts were then tested for their catalytic performance via partial hydrogenation of biodiesel using a fixed-bed reactor under hydrogen atmosphere at a flow rate of biodiesel of 0.76 mL/min, temperature of 100±3 °C and pressure of 4 bar. The catalytic results showed that the use of Q6-based catalysts led to the improvement of product distribution (polyunsaturated FAMEs, monounsaturated FAMEs and saturated FAMEs) while that of Q3-based catalysts did not have a significant change in product distribution as compared to the biodiesel feedstock. Among the synthesized catalysts, the N-Q6-C catalyst showed the highest catalytic efficiency based on the product distribution and the oxidation stability of the obtained biodiesel mainly due to its suitable textural properties and sizes of nickel active species.

Keywords: Nickel, Heterogeneous catalyst, Partial hydrogenation, Biodiesel

กิตติกรรมประกาศ

งานวิจัยฉบับนี้สำเร็จลงได้ด้วยความกรุณาและความช่วยเหลือเป็นอย่างดีจากผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.วิภาค อนุตรศักดิ์ ซึ่งเป็นอาจารย์ที่ปรึกษาโครงการ และ ดร. พรประภา พิทักษ์จักรพิภพ ซึ่งเป็นนักวิจัยของ ศูนย์เทคโนโลยีโลหะและวัสดุแห่งชาติ (MTEC) ซึ่งเป็นหนึ่งในหน่วยงานของสำนักงานพัฒนาวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีแห่งชาติ (สวทช.) ที่ให้คำปรึกษา แนะนำสิ่งต่าง ๆ ในการดำเนินการทดลองตลอดระยะเวลาการทำงานวิจัยครั้งนี้ ตลอดจนช่วยแก้ไขข้อบกพร่องต่าง ๆ จนทำให้โครงการนี้สำเร็จ

ขอขอบคุณอาจารย์ รองศาสตราจารย์ ดร.เฟื่องฟ้า อุ่นอบ และ ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.ดวงกมล ตุงคะสมิต ที่ให้เกียรติเป็นกรรมการในการสอบ และเสียสละเวลาในการตรวจสอบแก้ไขรายงานฉบับนี้ให้สมบูรณ์ยิ่งขึ้น

ขอขอบคุณคณาจารย์ในภาควิชาเคมีทุกท่าน ที่ได้ประสิทธิ์ประสาทวิชาความรู้ให้แก่ข้าพเจ้า

ขอขอบคุณนางสาวชุตติมา ตังกู นิสิตปริญญาโท รวมถึงนิสิตปริญญาเอก และปริญญาโทอื่น ๆ ที่ให้ความช่วยเหลือ ให้คำแนะนำในการทดลอง และให้คำปรึกษาในการดำเนินการจัดทำเล่มรายงาน ตลอดจนเป็นกำลังใจให้ผู้วิจัยเรื่อยมา จนงานวิจัยนี้สำเร็จ

สุดท้ายนี้ขอขอบพระคุณคุณพ่อ คุณแม่ ครอบครัว ที่คอยเป็นกำลังใจ เป็นแรงผลักดันให้แก่ข้าพเจ้าได้ดำเนินการวิจัยจนสำเร็จลุล่วงไปได้ด้วยดี

สารบัญ

บทคัดย่อภาษาไทย	ค
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ	ง
กิตติกรรมประกาศ	จ
สารบัญ	ฉ
สารบัญรูปภาพ	ช
สารบัญตาราง	ฅ
บทที่ 1 บทนำ	1
1.1 บทนำ	1
1.1.1 ตัวเร่งปฏิกิริยา	1
1.1.2 วัสดุเม็รูพรุน	2
1.1.3 วัสดุเมโซพอร์ส	3
1.2 ความเป็นมาและมูลเหตุจูงใจ	4
1.3 ทฤษฎีที่เกี่ยวข้อง	7
1.4 วัตถุประสงค์	8
1.5 ประโยชน์ที่จะได้รับ	8
บทที่ 2 การทดลอง	9
2.1 สารเคมี	9
2.1.1 นิกเกิล (II) ไนเตรตเฮกซะไฮเดรต (Sigma-Aldrich)	9
2.1.2 กรดซिटริก โมโนไฮเดรต (Wako)	9
2.1.3 ซีเรียม (III) ไนเตรตเฮกซะไฮเดรต (Sigma-Aldrich)	9
2.1.4 วัสดุรองรับซิลิกาที่มีเส้นผ่านศูนย์กลางของรูพรุน 3 นาโนเมตร (Q3, Fuji Silysia)	9
2.1.5 วัสดุรองรับซิลิกาที่มีเส้นผ่านศูนย์กลางของรูพรุน 6 นาโนเมตร (Q6, Fuji Silysia)	9
2.1.6 อะซีโตน (RCI Labscan)	9
2.1.7 เฮกเซน (Carlo Erba Reagents)	9
2.1.8 น้ำมันไปโอดีเซล (ได้รับการอนุเคราะห์จากบริษัท PTT-GC)	9
2.2 เครื่องมือ	9
2.2.1 เตาเผา (CARBOLITE Type: RHF 16/3)	9
2.2.2 แก๊สโครมาโตกราฟี (Shimadzu GC-2010)	9
2.2.3 เครื่องวัดจุดขุ่นมัว (CPP 5Gs)	9

สารบัญ (ต่อ)

2.2.4 เครื่องตรวจเสถียรภาพในการออกซิเดชัน (Metrohm 743 Rancimat)	9
2.2.5 เครื่องวิเคราะห์การดูดซับโลหะ (BEL-METAL-3)	9
2.2.6 เครื่องวัดเอ็กซ์เรย์ดิฟแฟรกชัน (Rigaku RINT2200).....	9
2.2.7 เครื่องวัดการดูดซับและการคายซับด้วยแก๊สไนโตรเจน (BELSORP II-mini).....	9
2.2.8 เตาปฏิกรณ์.....	9
2.3 วิธีการทดลอง.....	10
2.3.1 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา	10
2.4 การเปรียบเทียบประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ได้.....	11
2.5 การทดสอบสมบัติต่าง ๆ ของตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ได้.....	11
2.5.1 การทดสอบประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ได้ผ่านปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชัน บางส่วน	11
2.5.2 การวัดจุดชนุมัว.....	12
2.5.3 การวัดเสถียรภาพในการออกซิเดชัน.....	12
2.6 การศึกษาอิทธิพลของอัตราการไหลของน้ำมันไบโอดีเซลที่มีผลต่อปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชัน บางส่วน	13
บทที่ 3 ผลการทดลองและอภิปรายผลการทดลอง.....	14
3.1 การพิสูจน์เอกลักษณ์ของตัวเร่งปฏิกิริยา	14
3.1.1 การวัดการดูดซับด้วยแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ (CO chemisorption)	14
3.1.2 เทคนิคเอ็กซ์เรย์ดิฟแฟรกชัน (X-ray diffraction, XRD)	14
3.1.3 เทคนิคการดูดซับและการคายซับด้วยแก๊สไนโตรเจน (N ₂ adsorption-desorption)	16
3.2 ผลของการเติมซีเรียม (III) ไนเตรตเฮกซะไฮเดรตในตัวเร่งปฏิกิริยา	19
3.2.1 การวัดการดูดซับด้วยแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ (CO chemisorption)	19
3.2.2 เทคนิคเอ็กซ์เรย์ดิฟแฟรกชัน (X-ray diffraction, XRD)	19
3.3 เปรียบเทียบประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ได้	21
3.4 การวัดเสถียรภาพในการออกซิเดชัน.....	22
3.5 การศึกษาอิทธิพลของอัตราการไหลของน้ำมันไบโอดีเซลที่มีผลต่อปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชัน บางส่วน	23
บทที่ 4 สรุปผลการทดลอง	26
บรรณานุกรม.....	27
ประวัติผู้วิจัย.....	30

สารบัญรูปภาพ

รูปที่ 1.1	กราฟการกระจายอนุภาคของแมกซ์เวล-โบลซ์มันน์	1
รูปที่ 1.2	การเปรียบเทียบพลังงานก่อกัมมันต์ของปฏิกิริยา เส้นทางที่ 1 เมื่อไม่มีตัวเร่งปฏิกิริยา และเส้นทางที่ 2 เมื่อมีตัวเร่งปฏิกิริยา	2
รูปที่ 1.3	ประเภทของวัสดุมีรูพรุน	3
รูปที่ 1.4	ตัวอย่างโครงสร้างวัสดุเมโซพอร์รัส a) เฮกซะโกนอล b) คิวบิก c) เมโซ-ลาเมลา	3
รูปที่ 1.5	ปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชันเพื่อสังเคราะห์ไบโอดีเซล.....	4
รูปที่ 1.6	การเปลี่ยนแปลงโครงสร้างของ polyunsaturated FAMES ที่ละชั้นผ่านปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชัน.....	6
รูปที่ 1.7	กระบวนการไฮโดรจิเนชันบางส่วนเพื่อเปลี่ยนพันธะคู่ใน polyunsaturated FAMES บางส่วนให้กลายเป็นพันธะเดี่ยว	6
รูปที่ 1.8	ปฏิกิริยาการแทนที่ระหว่างนิกเกิล (II) เฮกซะไฮเดรตกับกรดซिटริก.....	8
รูปที่ 2.1	ส่วนประกอบของเครื่องทดสอบเสถียรภาพการเกิดออกซิเดชัน	12
รูปที่ 3.1	เอ็กซ์เรย์ดิฟแฟรกชันแพทเทิร์นในช่วงมุมของการเลี้ยวเบน (2θ) เท่ากับ 10 - 80 องศา ของตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ได้.....	15
รูปที่ 3.2	ไอโซเทอร์มการดูดซับและการคายซับของวัสดุที่สังเคราะห์ได้.....	18
รูปที่ 3.3	การกระจายตัวของรูพรุนของวัสดุที่สังเคราะห์ได้เมื่อใช้ซิลิกาที่มีเส้นผ่านศูนย์กลางของรูพรุน 3 นาโนเมตร (Q3) (a) และ 6 นาโนเมตร (Q6) (b) เป็นวัสดุรองรับ.....	18
รูปที่ 3.4	เอ็กซ์เรย์ดิฟแฟรกชันแพทเทิร์นในช่วงมุมของการเลี้ยวเบน (2θ) เท่ากับ 10 - 80 องศา ของ ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีซีเรียมเป็นองค์ประกอบ	18
รูปที่ 3.5	ประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ได้ผ่านปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันบางส่วนของน้ำมันไบโอดีเซล.....	20
รูปที่ 3.6	การเปรียบเทียบองค์ประกอบของ FAMES ของผลิตภัณฑ์เทียบกับ Contact time	21

สารบัญตาราง

ตารางที่ 1.1 ประเภทของวัสดุมีรูพรุน	3
ตารางที่ 1.2 องค์ประกอบของเอสเทอร์สายยาวของกรดไขมันจากน้ำมันที่ใช้สังเคราะห์ไบโอดีเซล (ร้อยละโดยน้ำหนัก).....	5
ตารางที่ 2.1 รายละเอียดของตัวเร่งปฏิกิริยาทั้ง 8 ชนิด ที่สังเคราะห์ได้.....	11
ตารางที่ 3.1 การกระจายตัวของโลหะของตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์.....	14
ตารางที่ 3.2 ขนาดผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ได้จากการคำนวณโดยใช้ Scherrer equation.....	15
ตารางที่ 3.3 ลักษณะพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์.....	17
ตารางที่ 3.4 การกระจายตัวของโลหะของตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์.....	19
ตารางที่ 3.5 ขนาดผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยามีซีเรียมเป็นองค์ประกอบ.....	20
ตารางที่ 3.6 เสถียรภาพในการออกซิเดชันของผลิตภัณฑ์จากตัวเร่งปฏิกิริยา N-Q6-C และ N-5CeQ6-C.....	23
ตารางที่ 3.7 องค์ประกอบของ FAMEs ของผลิตภัณฑ์เทียบกับ Contact time (min).....	24

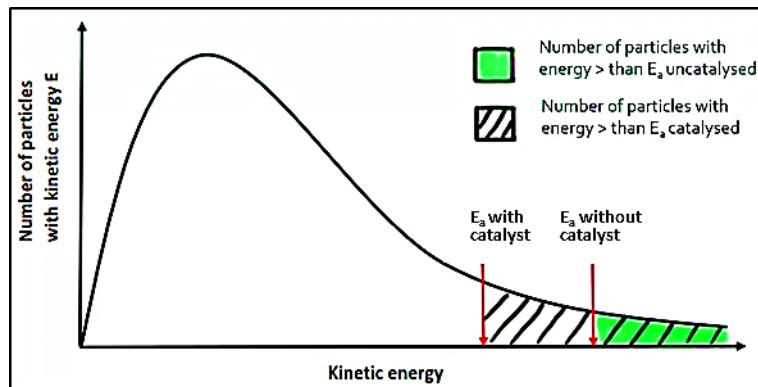
บทที่ 1

บทนำ

1.1 บทนำ

1.1.1 ตัวเร่งปฏิกิริยา

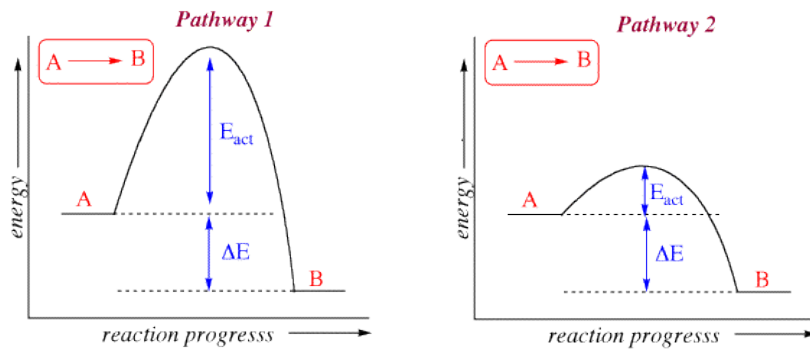
ตัวเร่งปฏิกิริยา คือ สารเคมีที่เติมลงไปปฏิกิริยา เพื่อลดค่าพลังงานก่อกัมมันต์ของปฏิกิริยาทำให้อัตราการเกิดปฏิกิริยาสูงขึ้น และหลังจากการเกิดปฏิกิริยาแล้ว ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใส่ลงไปจะยังคงมีสมบัติและปริมาณเหมือนเดิม เนื่องจากตัวเร่งปฏิกิริยาไม่มีผลต่อการเกิดผลิตภัณฑ์ของปฏิกิริยา [1] และเนื่องจากตัวเร่งปฏิกิริยามีผลต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยา ทำให้สามารถอธิบายโดยใช้ทฤษฎีการชน และกราฟการกระจายอนุภาคของแมกซ์เวลล์-โบลซ์มันน์ได้ดังรูปที่ 1.1 กล่าวคือเมื่อมีตัวเร่งปฏิกิริยา ตำแหน่งของพลังงานก่อกัมมันต์จะเลื่อนมาทางซ้าย ทำให้จำนวนอนุภาคที่มีพลังงานสูงกว่าพลังงานก่อกัมมันต์มีมากขึ้น จึงเพิ่มโอกาสให้อนุภาคของสารตั้งต้นเกิดปฏิกิริยาไปเป็นสารผลิตภัณฑ์มากขึ้น ดังนั้นการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาจึงทำให้อัตราการเกิดปฏิกิริยาเพิ่มขึ้น



รูปที่ 1.1 กราฟการกระจายอนุภาคของแมกซ์เวลล์-โบลซ์มันน์ [2]

การใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาไม่ได้ทำให้พลังงานก่อกัมมันต์ในเส้นทางเดิมลดลง แต่เป็นการเพิ่มวิถี (pathway) หรือเส้นทางเลือกใหม่ที่มีพลังงานก่อกัมมันต์ต่ำกว่าพลังงานก่อกัมมันต์เดิม ทำให้จำนวนอนุภาคที่มีพลังงานสูงกว่าพลังงานก่อกัมมันต์มีมากขึ้น อัตราการเกิดปฏิกิริยาจึงสูงขึ้น ซึ่งถ้าหากอนุภาคที่มีพลังงานสูงเพียงพอ ก็ยังสามารถชนกันแล้วเกิดปฏิกิริยาที่สภาวะเดิมที่ไม่มีตัวเร่งปฏิกิริยาได้ [3]

เมื่อพิจารณากราฟการเปลี่ยนแปลงพลังงานเมื่อปฏิกิริยาดำเนินไป อัตราการเกิดปฏิกิริยาในสภาวะที่ถูกรบกวนจะสูงกว่าอัตราการเกิดปฏิกิริยาที่ไม่มีตัวเร่ง เพราะตัวเร่งปฏิกิริยาจะช่วยเพิ่มเส้นทางที่มีพลังงานก่อกัมมันต์ของปฏิกิริยาลดลง ทำให้อัตราการเกิดปฏิกิริยาสูงขึ้น แต่พลังงานรวมของสารตั้งต้นและสารผลิตภัณฑ์จะไม่เปลี่ยนแปลง ดังแสดงในรูปที่ 1.2



รูปที่ 1.2 การเปรียบเทียบพลังงานก่อกัมมันต์ของปฏิกิริยา
เส้นทางที่ 1 เมื่อไม่มีตัวเร่งปฏิกิริยา และเส้นทางที่ 2 เมื่อมีตัวเร่งปฏิกิริยา [5]

1.1.1.1 ชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยา

ตัวเร่งปฏิกิริยาสามารถแบ่งได้เป็น 2 ประเภทคือ ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดเอกพันธ์และตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดวิวิธพันธ์

1.1.1.2 ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดเอกพันธ์

ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดเอกพันธ์ คือ ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีวัฏภาคเดียวกับสารตั้งต้นและสารผลิตภัณฑ์ ตัวเร่งปฏิกิริยาประเภทนี้มักพบได้บ่อยในวัฏภาคของของเหลวหรือแก๊ส [6] ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดเอกพันธ์มีประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาที่ดี เนื่องจากโมเลกุลทั้งหมดของตัวทำปฏิกิริยาและตัวเร่งปฏิกิริยาอยู่ในวัฏภาคเดียวกัน แต่อย่างไรก็ตามตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดนี้มีข้อจำกัดในเรื่องของการแยกตัวเร่งปฏิกิริยาออกมาจากผลิตภัณฑ์หลังสิ้นสุดปฏิกิริยา

1.1.1.3 ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดวิวิธพันธ์

ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดวิวิธพันธ์ คือ ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีวัฏภาคต่างกับสารตั้งต้นและ สารผลิตภัณฑ์ โดยส่วนใหญ่นิยมใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นของแข็งในการเร่งปฏิกิริยาที่มีสารตั้งต้นอยู่ในวัฏภาคแก๊สหรือของเหลว เช่น สารประกอบโลหะอัลคาไลน์เอิร์ท (Alkaline-earth metal compound) [7] ซีโอไลต์ [8] โดยวัสดุรองรับที่นิยมนำมาใช้ในตรงตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดวิวิธพันธ์ คือ วัสดุเมโซพอร์ซิลิกา โดยปกติปฏิกิริยาจะเกิดขึ้นที่บริเวณพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา เนื่องจากตำแหน่งบริเวณเร่งของตัวเร่งปฏิกิริยา จึงมักมีการดัดแปรพื้นผิวของวัสดุรองรับได้ด้วย สารประกอบโลหะ กรดและเบส [9, 10] แม้ว่าตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดวิวิธพันธ์จะมีประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาต่ำกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดเอกพันธ์ เนื่องจากปฏิกิริยาเกิดขึ้นเฉพาะบนพื้นผิว แต่ก็สามารถดัดแปรตัวเร่งปฏิกิริยาให้มีความว่องไวสูง รวมถึงตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดนี้มีความเสถียรที่อุณหภูมิสูงและสามารถนำกลับมาใช้ซ้ำได้ [11]

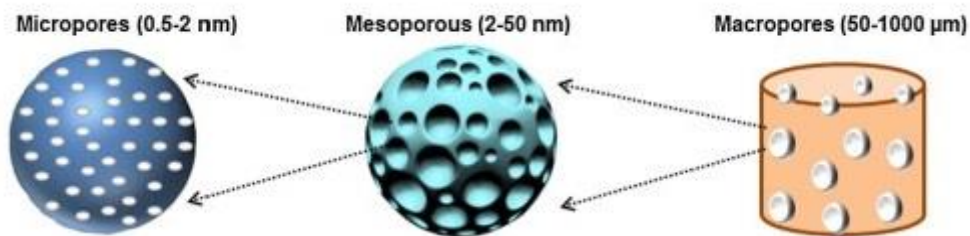
1.1.2 วัสดุเมรูพรุน

วัสดุเมรูพรุน (Porous Materials) เป็นวัสดุที่ในปัจจุบันมีการนำใช้ประโยชน์หลายด้าน เช่น ตัวเร่งปฏิกิริยา สารดูดซับ หรือเซ็นเซอร์ โดยวัสดุเมรูพรุน สามารถแบ่งประเภทได้ตามขนาดของรูพรุนตามนิยามของ

สหภาพเคมีบริสุทธิ์และเคมีประยุกต์ระหว่างประเทศ (International Union of Pure and Applied Chemistry) หรือที่มีชื่อย่อเรียกว่า IUPAC โดยจัดแบ่งได้เป็น 3 ประเภท ดังตารางที่ 1.1 และรูปที่ 1.3

ตารางที่ 1.1 ประเภทของวัสดุมีรูพรุน [12]

ประเภทของวัสดุมีรูพรุน	ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของรูพรุน
ไมโครพอร์ส	< 2 นาโนเมตร
เมโซพอร์ส	2 – 50 นาโนเมตร
มาโครพอร์ส	> 50 นาโนเมตร

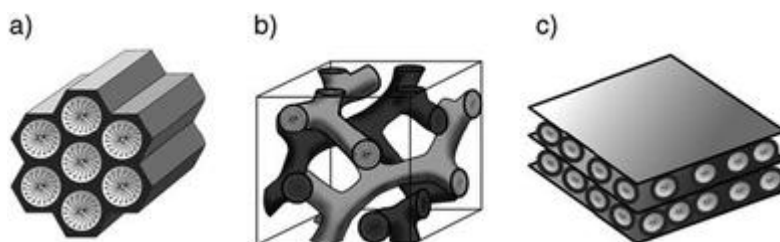


รูปที่ 1.3 ประเภทของวัสดุมีรูพรุน [13]

ซีโอไลต์เป็นวัสดุที่สามารถนำไปใช้งานได้หลายอย่าง แต่มีข้อจำกัดในการคัดแยกโมเลกุลที่มีขนาดเล็กเท่านั้น เนื่องจากซีโอไลต์มีขนาดรูพรุนอยู่ในช่วงของไมโครพอร์ส เพื่อที่จะสามารถนำวัสดุไปใช้กับงานที่หลากหลายมากขึ้น การพัฒนาวัสดุเมโซพอร์สจึงกำลังได้รับความนิยมมากขึ้น

1.1.3 วัสดุเมโซพอร์ส

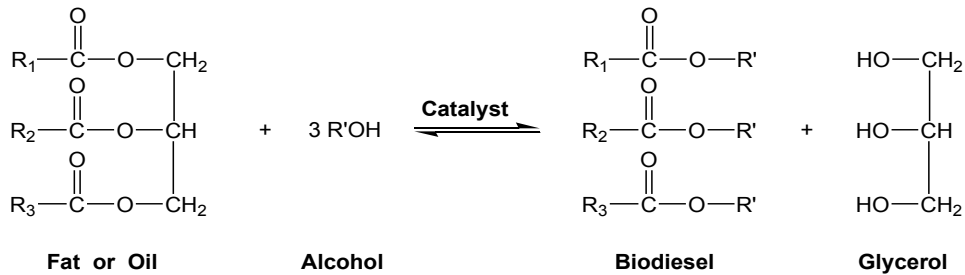
วัสดุเมโซพอร์สเป็นวัสดุที่มีเส้นผ่านศูนย์กลางของรูพรุนอยู่ในช่วง 2 ถึง 50 นาโนเมตร วัสดุเมโซพอร์สเป็นวัสดุที่สามารถนำไปประยุกต์ใช้กับงานได้กว้างขวาง เช่น ใช้เป็นตัวดูดซับหรือแยกโลหะหนักทางด้านสิ่งแวดล้อม ใช้เป็นตัวนำส่งยาหรือใช้เป็นตัวรองรับตัวเร่งปฏิกิริยา เป็นต้น วัสดุเมโซพอร์สมีรูปร่างแตกต่างกันขึ้นอยู่กับแม่แบบที่ใช้ในการสังเคราะห์ ตัวอย่างของโครงสร้างวัสดุเมโซพอร์สแสดงในรูปที่ 1.4



รูปที่ 1.4 ตัวอย่างโครงสร้างวัสดุเมโซพอร์ส a) เฮกซะโกนอล b) คิวบิก c) เมโซ-ลามেলা [14]

1.2 ความเป็นมาและมูลเหตุจูงใจ

ปัจจุบันอัตราการเจริญเติบโตของเศรษฐกิจและอุตสาหกรรมเพิ่มสูงขึ้นอย่างรวดเร็วทำให้ความต้องการใช้พลังงานสูงขึ้นตามไปด้วย น้ำมันดีเซลเป็นหนึ่งในพลังงานหลักที่ใช้ในการขนส่งโดยมีต้นกำเนิดจากฟอสซิลซึ่งเป็นพลังงานที่มีอยู่อย่างจำกัด ทำให้มีการพัฒนาเพื่อใช้พลังงานทดแทน เช่น ไบโอดีเซล แทนน้ำมันดีเซลในอัตราที่สูงขึ้น โดยการผลิตไบโอดีเซลเกิดผ่านปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันของน้ำมันหรือไขมันกับแอลกอฮอล์ในสภาวะที่มีตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นกรดหรือเบส [15] ดังแสดงในรูปที่ 1.5



รูปที่ 1.5 ปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันเพื่อสังเคราะห์ไบโอดีเซล

ไบโอดีเซลมีชื่อทางเคมีที่รู้จักกันว่า fatty acid methyl esters (FAMES) ซึ่งเป็นเอสเทอร์สายยาวของกรดไขมัน โดยน้ำมันหรือไขมันที่ใช้เป็นสารตั้งต้นในการผลิตไบโอดีเซลมักมีองค์ประกอบและโครงสร้างของกรดไขมันที่แตกต่างกัน (ตารางที่ 1.2) ซึ่งส่งผลโดยตรงต่อคุณภาพและสมบัติของไบโอดีเซลที่ผลิตได้ [16] เมื่อพิจารณาข้อมูลจากตารางที่ 1.2 จะพบว่าองค์ประกอบของเอสเทอร์สายยาวของกรดไขมันจากน้ำมันพืชที่ใช้สังเคราะห์ไบโอดีเซลมีทั้งองค์ประกอบที่เป็นพันธะอิ่มตัว (พันธะเดี่ยว) ทั้งหมด (C12:0, C14:0, C16:0, C18:0, C20:0, C22:0, C24:0), องค์ประกอบที่มีพันธะไม่อิ่มตัว (พันธะคู่) 1 ตำแหน่ง (C16:1, C18:1, C20:1, C22:1, C24:1), องค์ประกอบที่มีพันธะไม่อิ่มตัว (พันธะคู่) 2 ตำแหน่ง (C18:2) และ องค์ประกอบที่มีพันธะไม่อิ่มตัว (พันธะคู่) 3 ตำแหน่ง (C18:3) โดยมีสัดส่วนที่แตกต่างกันออกไปในน้ำมันแต่ละชนิด และเนื่องจากประเทศไทยเป็นหนึ่งในประเทศที่มีการผลิตปาล์มเป็นลำดับต้น ๆ ของโลก จึงทำให้ไบโอดีเซลที่ผลิตในประเทศไทยได้มาจากปาล์มเป็นหลัก โดยกรมธุรกิจพลังงาน กระทรวงพลังงานได้รายงานไว้เมื่อเดือนมิถุนายน 2560 ว่า วัตถุดิบส่วนใหญ่ที่ผู้ผลิตในประเทศไทยใช้สำหรับการผลิตไบโอดีเซล ได้แก่ CPO (crude palm oil), RBDPO (refined bleached deodorized palm oil), RBDPS (refined bleached deodorized palm stearin), PFAD (palm fatty acid distillate), acid oil และน้ำมันพืชที่ใช้แล้ว

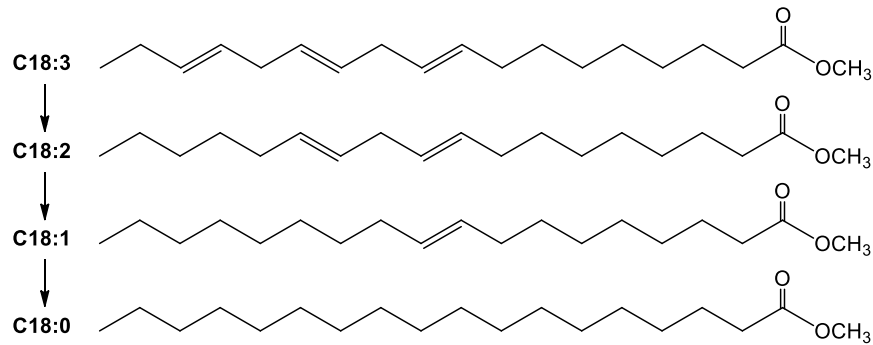
ไบโอดีเซลมีสมบัติที่ดีกว่าน้ำมันดีเซลหลายด้าน เช่น ช่วยลดมลพิษทางอากาศเนื่องมาจากการเผาไหม้ของเครื่องยนต์สมบูรณ์ มีความเป็นพิษต่ำ มีปริมาณกำมะถันต่ำ มีจุดวาบไฟ (flash point) สูง มีสมบัติการหล่อลื่นที่ดี และสามารถใช้ผสมกับ biofuel ประเภทอื่น ๆ ได้ดี [17, 18] แต่อย่างไรก็ตาม การใช้ไบโอดีเซลมีข้อจำกัดอยู่ในบางประเด็น กล่าวคือ ไบโอดีเซลมีความคงตัวต่อปฏิกิริยาออกซิเดชัน (oxidation stability) ต่ำ ทั้งนี้เนื่องจากไบโอดีเซลมีองค์ประกอบเป็นเอสเทอร์สายยาวของกรดไขมันไม่อิ่มตัวที่มีพันธะคู่ตั้งแต่ 2 ตำแหน่งขึ้นไป (polyunsaturated FAMES) อยู่จำนวนหนึ่ง ทำให้พันธะคู่ดังกล่าวเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันกับอากาศ ได้

ผลิตภัณฑ์ที่ไม่ต้องการเป็นสารในกลุ่มแอลดีไฮด์ คีโตน เปอร์ออกไซด์และกรด ซึ่งสารกลุ่มนี้จะทำให้คุณสมบัติที่ดีไบโอดีเซลเปลี่ยนแปลงไป เช่น การเกิดปฏิกิริยา saponification ที่ไม่พึงประสงค์ การเพิ่มขึ้นของค่าความเป็นกรด (total acid number, TAN) และการเพิ่มขึ้นของค่าความหนืดไคเนมาติก (kinematic viscosity) [19] ด้วยข้อจำกัดดังกล่าว ส่งผลให้ผู้ผลิตไม่สามารถเก็บรักษาไบโอดีเซลไว้ได้เป็นระยะเวลาอันยาวนานนักหลังกระบวนการผลิต

ตารางที่ 1.2 องค์ประกอบของเอสเทอร์สายยาวของกรดไขมันจากน้ำมันที่ใช้สังเคราะห์ไบโอดีเซล (ร้อยละโดยน้ำหนัก) [20]

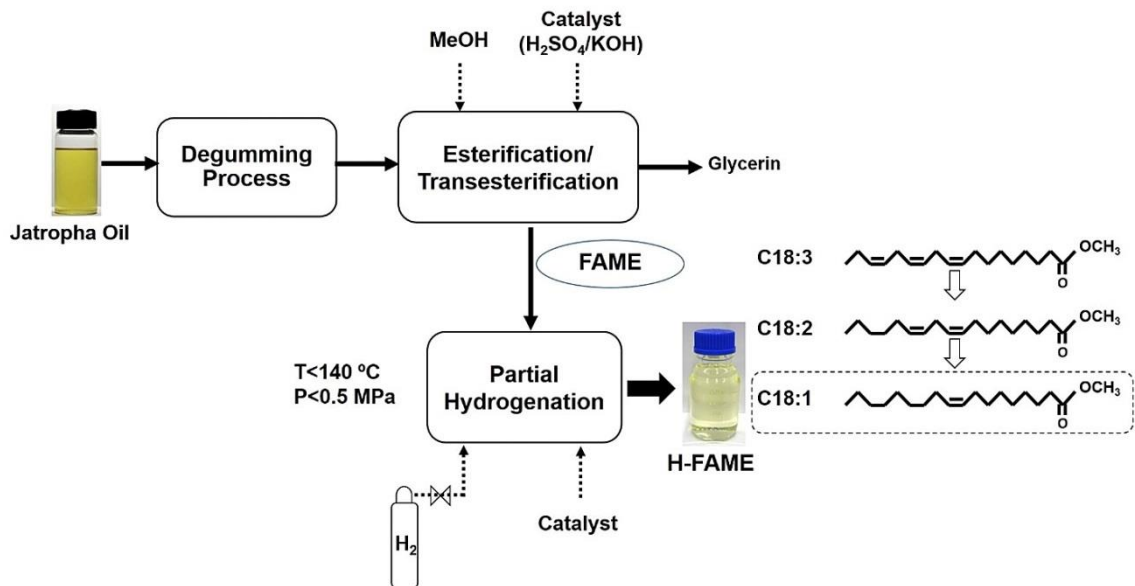
Fatty acid		Palm	Olive	Peanut	Rape	Soybean	Sunflower	Grape	H.O. Sunflower	Almond	Corn
Lauric	C12:0	0.1	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
Myristic	C14:0	0.7	0.0	0.1	0.0	0.0	0.0	0.1	0.0	0.0	0.0
Palmitic	C16:0	36.7	11.6	8.0	4.9	11.3	6.2	6.9	4.6	10.4	6.5
Palmitoleic	C16:1	0.1	1.0	0.0	0.0	0.1	0.1	0.1	0.1	0.5	0.6
Stearic	C18:0	6.6	3.1	1.8	1.6	3.6	3.7	4.0	3.4	2.9	1.4
Oleic	C18:1	46.1	75.0	53.3	33.0	24.9	25.2	19.0	62.8	77.1	65.6
Linoleic	C18:2	8.6	7.8	28.4	20.4	53.0	63.1	69.1	27.5	7.6	25.2
Linolenic	C18:3	0.3	0.6	0.3	7.9	6.1	0.2	0.3	0.1	0.8	0.1
Arachidic	C20:0	0.4	0.3	0.9	0.0	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.1
Gadoleic	C20:1	0.2	0.0	2.4	9.3	0.3	0.2	0.0	0.0	0.0	0.1
Behenic	C22:0	0.1	0.1	3.0	0.0	0.0	0.7	0.0	0.7	0.1	0.0
Erucic	C22:1	0.0	0.0	0.0	23.0	0.3	0.1	0.0	0.0	0.0	0.1
Lignoceric	C24:0	0.1	0.5	1.8	0.0	0.1	0.2	0.0	0.3	0.2	0.1
Nervonic	C24:1	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.4	0.0

กระบวนการหนึ่งที่สามารถเพิ่มความคงตัวต่อปฏิกิริยาออกซิเดชันของไบโอดีเซลได้คือการใช้ปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชัน (hydrogenation) เพื่อเปลี่ยนพันธะคู่ใน polyunsaturated FAMES ให้เป็นพันธะเดี่ยว แต่อย่างไรก็ตาม หากพันธะคู่ใน polyunsaturated FAMES เปลี่ยนเป็นพันธะเดี่ยวทั้งหมดกลายเป็นเอสเทอร์สายยาวของกรดไขมันอิ่มตัว (saturated FAMES) จะส่งผลเสียต่อไบโอดีเซลในอีกแง่หนึ่ง คือ สมบัติการไหลที่อุณหภูมิต่ำ (cold flow properties) ของไบโอดีเซลจะลดลงส่งผลให้เกิดการอุดตันในท่อและตัวกรองของเครื่องยนต์ได้ง่าย [21] ด้วยเหตุผลทั้งหมดดังกล่าวข้างต้น วิธีที่เหมาะสมที่จะรักษาคุณภาพของไบโอดีเซลไว้ได้เป็นระยะเวลาอันยาวโดยมีความคงตัวต่อปฏิกิริยาออกซิเดชันและสมบัติการไหลที่อุณหภูมิต่ำเหมาะสมคือ การทำปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันบางส่วน (partial hydrogenation) ของไบโอดีเซลกับแก๊สไฮโดรเจนเพื่อเปลี่ยนพันธะคู่ใน polyunsaturated FAMES เพียงบางส่วนให้กลายเป็นพันธะเดี่ยวเพื่อให้ได้ผลิตภัณฑ์เป็นเอสเทอร์สายยาวของกรดไขมันไม่อิ่มตัวที่มีพันธะคู่ 1 ตำแหน่ง (monounsaturated FAMES) ดังแสดงในรูปที่ 1.6 นอกจากนี้ ไบโอดีเซลที่ผ่านกระบวนการไฮโดรจิเนชันบางส่วนจะมีค่าซีเทน (cetane number, CN) สูงขึ้น ซึ่งค่าซีเทนนี้เป็นสมบัติสำคัญของการเปล่งไฟในการบ่งชี้คุณภาพของการเผาไหม้



รูปที่ 1.6 การเปลี่ยนแปลงโครงสร้างของ polyunsaturated FAMEs ที่ละชั้นผ่านปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชัน

กระบวนการไฮโดรจิเนชันบางส่วน (partial hydrogenation) ของไบโอดีเซลกับแก๊สไฮโดรเจนเพื่อเปลี่ยนพันธะคู่ใน polyunsaturated FAMEs บางส่วนให้กลายเป็นพันธะเดี่ยวนั้น มักทำปฏิกิริยาภายใต้อุณหภูมิและความดันไม่สูงมากนัก [22] ดังแสดงในรูปที่ 1.7 ทั้งนี้เพื่อป้องกันไม่ให้พันธะคู่ใน polyunsaturated FAMEs เปลี่ยนเป็นพันธะเดี่ยวทั้งหมดโดยกระบวนการไฮโดรจิเนชันบางส่วนนี้จะเกิดขึ้นได้จำเป็นต้องอาศัยตัวเร่งปฏิกิริยาโดยตัวเร่งปฏิกิริยาที่นิยมใช้คือแพลลาเดียมและแพลทินัมบนวัสดุรองรับประเภทต่าง ๆ



รูปที่ 1.7 กระบวนการไฮโดรจิเนชันบางส่วนเพื่อเปลี่ยนพันธะคู่ใน polyunsaturated FAMEs บางส่วนให้กลายเป็นพันธะเดี่ยว [22]

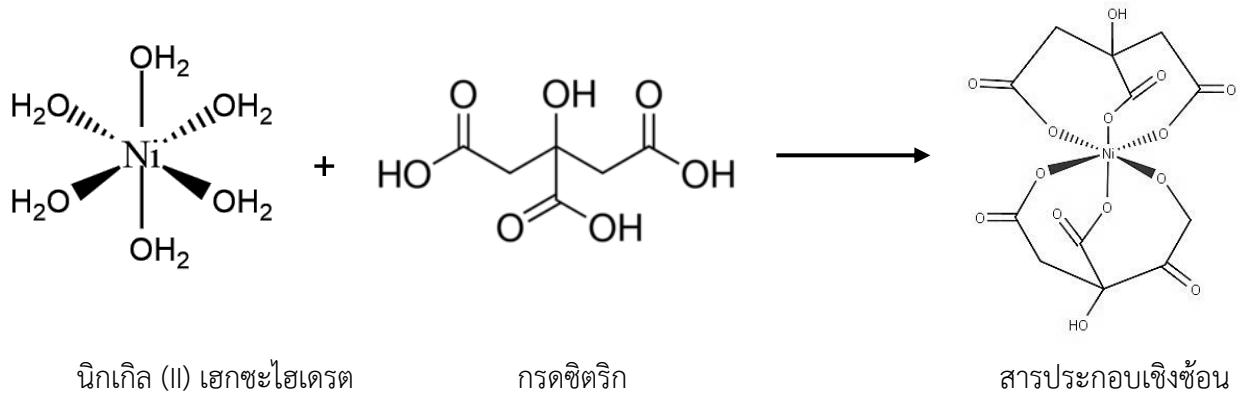
1.3 ทฤษฎีที่เกี่ยวข้อง

รายละเอียดของงานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับกระบวนการไฮโดรจีเนชันบางส่วนของไบโอดีเซลมีดังนี้ ในปี 2013 Numwong และคณะ [23] ได้ศึกษาเพื่อเปรียบเทียบประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาและความจำเพาะเจาะจงต่อการเกิดผลิตภัณฑ์ C18:1 ผ่านปฏิกิริยาไฮโดรจีเนชันบางส่วนของไบโอดีเซลจาก rapeseed โดยใช้โลหะแพลเลเดียม แพลทินัมและนิกเกิลบนวัสดุรองรับซิลิกาเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา จากผลการทดลองพบว่า ประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาเมื่อพิจารณาจากค่า turn over frequency (TOF) พบว่า แพลเลเดียมมีประสิทธิภาพสูงที่สุด รองลงมาคือ แพลทินัมและนิกเกิล ตามลำดับ แต่เมื่อพิจารณาสัดส่วนของผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นพบว่าเมื่อใช้แพลทินัมเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาจะได้ผลิตภัณฑ์ที่เป็น C18:0 ในสัดส่วนที่ค่อนข้างสูง ซึ่งถือว่าไม่ดีนักต่อสมบัติสมบัติการไหลที่อุณหภูมิต่ำของไบโอดีเซล

ในขณะที่ Thunyaratchatanon และคณะ [24] ได้ศึกษาอิทธิพลของโลหะแมกนีเซียมในการเป็น modifier ของตัวเร่งปฏิกิริยาแพลเลเดียมบนซิลิกาที่มีต่อความจำเพาะเจาะจงในการเกิดผลิตภัณฑ์ *cis*-C18:1 และ *trans*-C18:1 ผ่านปฏิกิริยาไฮโดรจีเนชันบางส่วนของไบโอดีเซลจากน้ำมันถั่วเหลือง จากผลการทดลองพบว่าการเติมแมกนีเซียมลงบนวัสดุรองรับซิลิกาที่มีโลหะแพลเลเดียมอยู่ส่งผลต่อความเป็นเบสและสมบัติเชิงอิเล็กทรอนิกส์ของตัวเร่งปฏิกิริยา โดยสันนิษฐานว่าเกิด electron transfer จากแมกนีเซียม-ซิลิกาไปที่โลหะแพลเลเดียมทำให้เกิดการคายซับ (desorption) ของ *cis*-C18:1 ส่งผลให้ไม่เกิดปฏิกิริยาต่อเนื่องเป็น *trans*-C18:1 และ C18:0 ทั้งนี้ถือเป็นผลดีเพราะ *cis*-C18:1 มีจุดหลอมเหลว (-20.2 องศาเซลเซียส) ต่ำกว่า *trans*-C18:1 (9.9 องศาเซลเซียส) ดังนั้น การมี *cis*-C18:1 เป็นองค์ประกอบหลักในไบโอดีเซลจึงถือว่าเป็นเชื้อเพลิงเหลวที่ดี

นอกจากนี้ยังมีงานวิจัยที่ Chen และคณะ [25] ได้ศึกษาปฏิกิริยาไฮโดรจีเนชันบางส่วนของไบโอดีเซลจากปาล์มโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นโลหะแพลเลเดียมบนวัสดุรองรับ SBA-15 และ Zr-SBA-15 โดยเปรียบเทียบประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ได้กับตัวเร่งปฏิกิริยาทางการค้าคือ โลหะแพลเลเดียมบนวัสดุรองรับ γ -Al₂O₃ จากผลการทดลองพบว่า เมื่อใช้ Zr-SBA-15 เป็นวัสดุรองรับจะส่งผลให้ค่าความเป็นกรดของตัวเร่งปฏิกิริยาสูงขึ้นเมื่อเปรียบเทียบกับ การใช้ SBA-15 เป็นวัสดุรองรับ ทำให้ปฏิกิริยามีความจำเพาะเจาะจงในการเกิดผลิตภัณฑ์ *cis*-C18:1 ลดลง นอกจากนี้ ยังพบว่าการใช้ SBA-15 เป็นวัสดุรองรับให้ผลการกระจายตัวของโลหะแพลเลเดียมสูงกว่าวัสดุรองรับ γ -Al₂O₃ ด้วยคุณสมบัติดังกล่าว ทำให้เมื่อใช้โลหะแพลเลเดียมบน SBA-15 เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ค่า conversion ของปฏิกิริยาจึงสูงกว่า และด้วยสมบัติพื้นผิวที่เป็นกรดอ่อนและลักษณะรูพรุนที่เป็นระเบียบของ SBA-15 ส่งผลให้เกิด molecular diffusion ที่ดีกว่าการใช้ γ -Al₂O₃ ทำให้ได้ความจำเพาะเจาะจงต่อ *cis*-C18:1 ซึ่งเป็นผลิตภัณฑ์ที่ต้องการสูงกว่า

และมีงานวิจัยที่ Zhang และคณะ [26] ได้ศึกษาอิทธิพลของการเติมกรดซिटริกลงในตัวเร่งปฏิกิริยาโดยใช้นิกเกิลบนวัสดุรองรับ Y₂O₃ เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา จากผลการทดลองพบว่า เมื่อเติมกรดซिटริกลงในตัวเร่งปฏิกิริยา กรดซिटริกจะช่วยในการกระจายตัวของนิกเกิลทำให้อนุภาคมีขนาดเล็กลง ซึ่งการกระจายตัวของนิกเกิลที่ดีขึ้นสามารถอธิบายได้โดยการสร้างลิแกนด์ของกรดซिटริกกับนิกเกิล เพื่อสร้างสารประกอบเชิงซ้อนของนิกเกิลที่จะช่วยในการยับยั้งการรวมตัวของนิกเกิลเป็นอนุภาคขนาดใหญ่ ดังแสดงในรูปที่ 1.8



รูปที่ 1.8 ปฏิกิริยาการแทนที่ระหว่างนิกเกิล (II) เฮกซะไฮเดรตกับกรดซิติริก [26]

จากการทบทวนวรรณกรรม พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาส่วนใหญ่ที่ใช้ในกระบวนการไฮโดรจีเนชันบางส่วนของไบโอดีเซลจากปาล์มมักเป็นโลหะมีตระกูลในกลุ่มของแพลเลเดียมและแพลตินัมซึ่งจัดเป็นโลหะที่มีราคาสูง ในงานวิจัยนี้จึงมุ่งเน้นที่จะพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีราคาถูกลง โดยโลหะที่ผู้วิจัยสนใจพัฒนาคือโลหะนิกเกิลโดยนำโลหะนิกเกิลมาตรึงบนวัสดุรองรับซิลิกาแบบมีรูพรุนในช่วงมีโซพอร์สซึ่งเป็นขนาดรูพรุนที่เหมาะสมสำหรับการแพร่ (diffusion) ของสารตั้งต้นที่มีขนาดใหญ่ เช่น FAMES ทั้งนี้ผู้วิจัยเลือกใช้วัสดุรองรับซิลิกาที่มีขนาดรูพรุนแตกต่างกันเพื่อศึกษาอิทธิพลของขนาดรูพรุนที่มีต่อการกระจายตัวของโลหะนิกเกิลและต่อประสิทธิภาพในการเปลี่ยนเอสเตอร์สายยาวของกรดไขมันไม่อิ่มตัวที่มีพันธะคู่ตั้งแต่ 2 ตำแหน่งขึ้นไป (polyunsaturated FAMES) ให้เป็นเอสเตอร์สายยาวของกรดไขมันไม่อิ่มตัวที่มีพันธะคู่ 1 ตำแหน่ง (monounsaturated FAMES) ซึ่งเป็นผลิตภัณฑ์ที่ต้องการ

1.4 วัตถุประสงค์

1. สังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลบนตัวรองรับซิลิกาเจลที่มีขนาดรูพรุนแตกต่างกัน 2 ค่า คือ 3 นาโนเมตร และ 6 นาโนเมตร
2. ศึกษาประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ได้ผ่านปฏิกิริยาไฮโดรจีเนชันบางส่วนของไบโอดีเซล

1.5 ประโยชน์ที่จะได้รับ

ได้ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลบนตัวรองรับซิลิกาแบบมีรูพรุนสำหรับปฏิกิริยาไฮโดรจีเนชันบางส่วนของไบโอดีเซล

บทที่ 2

การทดลอง

2.1 สารเคมี

- 2.1.1 นิกเกิล (II) ไนเตรตเฮกซะไฮเดรต (Sigma-Aldrich)
- 2.1.2 กรดซिटริก โมโนไฮเดรต (Wako)
- 2.1.3 ซีเรียม (III) ไนเตรตเฮกซะไฮเดรต (Sigma-Aldrich)
- 2.1.4 วัสดุรองรับซิลิกาที่มีเส้นผ่านศูนย์กลางของรูพรุน 3 นาโนเมตร (Q3, Fuji Silysia)
- 2.1.5 วัสดุรองรับซิลิกาที่มีเส้นผ่านศูนย์กลางของรูพรุน 6 นาโนเมตร (Q6, Fuji Silysia)
- 2.1.6 อะซีโตน (RCI Labscan)
- 2.1.7 เฮกเซน (Carlo Erba Reagents)
- 2.1.8 น้ำมันไบโอดีเซล (ได้รับการอนุเคราะห์จากบริษัท PTT-GC)

2.2 เครื่องมือ

- 2.2.1 เตาเผา (CARBOLITE Type: RHF 16/3)
- 2.2.2 แก๊สโครมาโตกราฟี (Shimadzu GC-2010)
- 2.2.3 เครื่องวัดจุดหลอมเหลว (CPP 5Gs)
- 2.2.4 เครื่องตรวจสอบเสถียรภาพในการออกซิเดชัน (Metrohm 743 Rancimat)
- 2.2.5 เครื่องวิเคราะห์การดูดซับโลหะ (BEL-METAL-3)
- 2.2.6 เครื่องวัดเอ็กซ์เรย์ดิฟแฟรกชัน (Rigaku RINT2200)
- 2.2.7 เครื่องวัดการดูดซับและการคายซับด้วยแก๊สไนโตรเจน (BELSORP II-mini)
- 2.2.8 เตาปฏิบัติการ

2.3 วิธีการทดลอง

2.3.1 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา

ในงานวิจัยนี้ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลถูกเตรียมบนตัวรองรับซิลิกา 2 ชนิด คือ Q3 และ Q6 ที่มีเส้นผ่านศูนย์กลางของรูพรุน 3 นาโนเมตร และ 6 นาโนเมตร ตามลำดับ ด้วยวิธี incipient wetness impregnation ตามวิธีของ Tike และคณะ [27, 28] โดยอบวัสดุรองรับซิลิกาที่อุณหภูมิ 110 องศาเซลเซียส ช้ามคืนเพื่อกำจัดน้ำก่อนนำมาใช้

2.3.1.1 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา N-Q6-C

ละลายกรดซิดริก โมโนไฮเดรต 2 โมล ด้วย deionized water ใส่ในขวดกำหนดปริมาตรขนาด 25 มิลลิลิตร แล้วเติม deionized water จนถึงขีดกำหนดปริมาตร (กำหนดเป็นสารละลาย A) และละลายนิกเกิล (II) ไนเตรตเฮกซะไฮเดรต 6.269 %w/w ด้วยสารละลาย A ใส่ในขวดกำหนดปริมาตรขนาด 20 มิลลิลิตร แล้วเติมสารละลาย A จนถึงขีดกำหนดปริมาตร (กำหนดเป็นสารละลาย B)

ผสมวัสดุรองรับซิลิกาขนาดรูพรุน 6 นาโนเมตร (Q6) 5 กรัม และสารละลาย B 4 มิลลิลิตร (เติมทีละ 1 มิลลิลิตร แล้วเขย่า จนครบ 4 มิลลิลิตร) ทิ้งไว้ 15 นาที แล้วนำเข้าไมโครเวฟที่กำลัง 300 วัตต์ เป็นเวลา 15 นาที จากนั้นนำวัสดุที่ได้มาเติมสารละลาย B เพิ่มอีกอีก 4 มิลลิลิตร แล้วทิ้งไว้ 15 นาที นำไปเข้าไมโครเวฟที่กำลัง 300 วัตต์ เป็นเวลา 15 นาที จากนั้นนำวัสดุที่ได้ไปเผาที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส (อัตราการเร่ง 5 องศาเซลเซียส ต่อนาที) เป็นเวลา 3 ชั่วโมง

2.3.1.2 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา N-Q6

ทำเหมือนวิธีการเตรียมข้อ 2.3.1.1 แต่ละลายนิกเกิล (II) ไนเตรตเฮกซะไฮเดรตด้วย deionized water แทน

2.3.1.3 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา N-Q3-C

ทำเหมือนวิธีการเตรียมข้อ 2.3.1.1 แต่เปลี่ยนจากซิลิกาขนาดรูพรุน 6 นาโนเมตร (Q6) เป็น 3 นาโนเมตร (Q3)

2.3.1.4 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา N-Q3

ทำเหมือนวิธีการเตรียมข้อ 2.3.1.2 แต่เปลี่ยนจากซิลิกาขนาดรูพรุน 6 นาโนเมตร (Q6) เป็น 3 นาโนเมตร (Q3)

2.3.1.5 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา N-5CeQ6-C

ละลายซีเรียม (III) ไนเตรตเฮกซะไฮเดรต 5 %w/w ด้วย deionized water ใส่ในขวดกำหนดปริมาตรขนาด 20 มิลลิลิตร แล้วเติม deionized water จนถึงขีดกำหนดปริมาตร (กำหนดเป็นสารละลาย C)

เตรียมวัสดุรองรับซิลิกาขนาดรูพรุน 6 นาโนเมตร 10 กรัม เติม สารละลาย C 4 มิลลิลิตร (เติมทีละ 1 มิลลิลิตร แล้วเขย่า) จนครบ 4 มิลลิลิตร ทิ้งไว้ 15 นาที แล้วนำเข้าไมโครเวฟที่กำลัง 300 วัตต์ 15 นาที จากนั้นนำมาเติม สารละลาย C อีก 4 มิลลิลิตร แล้วทิ้งไว้ 15 นาที นำไปเข้าไมโครเวฟที่กำลัง 300 วัตต์ 15 นาที จากนั้นนำไปเผาที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส (อัตราการเร่ง 5 องศาเซลเซียสต่อนาที) เป็นเวลา 3 ชั่วโมง จากนั้นทำเหมือนข้อ 2.3.1.1 โดยรายละเอียดของตัวเร่งปฏิกิริยาทั้ง 8 ชนิดที่สังเคราะห์ได้แสดงไว้ในตารางที่ 2.1

ตารางที่ 2.1 รายละเอียดของตัวเร่งปฏิกิริยาทั้ง 8 ชนิด ที่สังเคราะห์ได้

ตัวเร่งปฏิกิริยา	รายละเอียดของตัวเร่งปฏิกิริยา
N-Q3	นิกเกิลบน Q3 ที่เติม deionized water
N-Q3-C	นิกเกิลบน Q3 ที่เติมกรดซิตริก
N-5CeQ3-C	นิกเกิลบน Q6 ที่เติมกรดซิตริกและซีเรียม 5 %w/w
N-10CeQ3-C	นิกเกิลบน Q3 ที่เติมกรดซิตริกและซีเรียม 10 %w/w
N-Q6	นิกเกิลบน Q6 ที่เติม deionized water
N-Q6-C	นิกเกิลบน Q6 ที่เติมกรดซิตริก
N-5CeQ6-C	นิกเกิลบน Q6 ที่เติมกรดซิตริกและซีเรียม 5 %w/w
N-10CeQ6-C	นิกเกิลบน Q3 ที่เติมกรดซิตริกและซีเรียม 10 %w/w

2.4 การเปรียบเทียบประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ได้

ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านการเผาจะถูกนำไปเร่งปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันบางส่วนของน้ำมันไบโอดีเซล โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 1 กรัม ผสมกับซิลิคอนคาร์ไบด์ 4 กรัม ซึ่งซิลิคอนคาร์ไบด์ทำหน้าที่ช่วยในการกระจายตัวเร่งปฏิกิริยาเมื่อน้ำมันไบโอดีเซลไหลผ่าน โดยส่วนผสมที่เตรียมไว้จะถูกบรรจุในเครื่องปฏิกรณ์และตัวเร่งปฏิกิริยาจะถูกรีดิวซ์ด้วยแก๊สไฮโดรเจนที่ 450 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 3 ชั่วโมง หลังจากนั้นน้ำมันไบโอดีเซลจะไหลเข้าสู่ระบบด้วยอัตรา 0.76 มิลลิลิตรต่อนาที ที่อุณหภูมิ 100 ± 3 องศาเซลเซียส ความดัน 4 บาร์ โดยตัวอย่างน้ำมันไบโอดีเซลหลังผ่านปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันบางส่วนจะถูกเก็บทุกชั่วโมงเป็นเวลา 6 ชั่วโมง เพื่อหาตัวเร่งปฏิกิริยาที่เหมาะสมที่สุด

2.5 การทดสอบสมบัติต่าง ๆ ของตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ได้

น้ำมันไบโอดีเซลและผลิตภัณฑ์ที่ได้หลังจากทำไฮโดรจิเนชันบางส่วนจะถูกนำมาทดสอบสมบัติต่างๆดังนี้

2.5.1 การทดสอบประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ได้ผ่านปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันบางส่วน

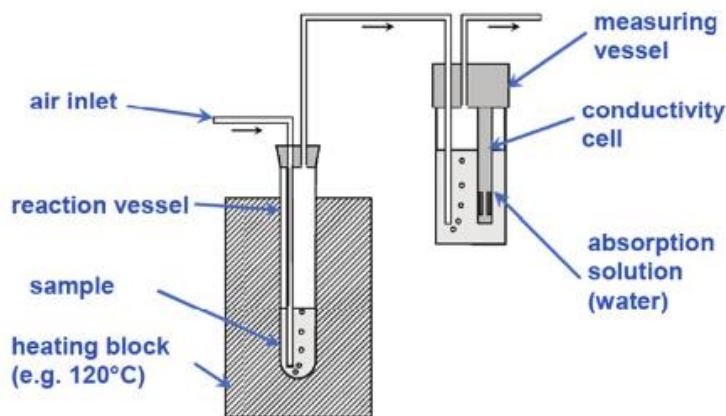
อัตราการไหลของแก๊สไฮโดรเจน, อุณหภูมิ และความดันภายในมีผลต่อกระบวนการไฮโดรจิเนชันบางส่วน ซึ่งมีเงื่อนไขที่แตกต่างกัน น้ำมันไบโอดีเซลที่ได้หลังจากทำปฏิกิริยาถูกนำมาวิเคราะห์ด้วยเทคนิคแก๊สโครมาโทกราฟีที่ต่อด้วยเฟลมไอออนเซชันดีเทคเตอร์ (GC-FID) โดยใช้เฮกเซนเป็นตัวทำละลาย ซึ่งได้รับการวิเคราะห์ด้วยหัวฉีดอัตโนมัติ Shimadzu GC-2010 และ Shimadzu AOC-20i โดยองค์ประกอบของน้ำมันไบโอดีเซล จะถูกตรวจวัดทั้งก่อนและหลังการทำไฮโดรจิเนชันบางส่วน เพื่อดูสัดส่วนองค์ประกอบของผลิตภัณฑ์ที่ได้ในแต่ละสถานะของการทดลองเพื่อหาสภาวะที่เหมาะสมสำหรับการทดสอบการเร่งปฏิกิริยา

2.5.2 การวัดจุดขุ่นมัว

จุดขุ่นมัว คือ จุดที่อุณหภูมิต่ำที่สุดที่ทำให้ไขมันเริ่มตกตะกอน โดยน้ำมันไบโอดีเซลที่ได้หลังจากทำปฏิกิริยาไฮโดรจีเนชันบางส่วนจะถูกเทลงในภาชนะ 45 มิลลิลิตร แล้วนำไปใส่เครื่องวัดจุดขุ่นมัว ซึ่งเครื่องวัดจุดขุ่นมัวจะมีแสง เมื่อแสงไปตกกระทบกับไขมันที่ตกตะกอนของน้ำมันไบโอดีเซลจะทำให้สะท้อนไปยังโฟรบ จึงทำให้ทราบถึงอุณหภูมิที่ทำให้เกิดจุดขุ่นมัว

2.5.3 การวัดเสถียรภาพในการออกซิเดชัน

เสถียรภาพการเกิดออกซิเดชันเป็นปัจจัยสำคัญในการกำหนดประสิทธิภาพของน้ำมันไบโอดีเซลเนื่องจากน้ำมันไบโอดีเซลมีความต้านทานต่อปฏิกิริยาออกซิเดชันน้อยกว่าเชื้อเพลิงปิโตรเลียม โดยส่วนประกอบของเครื่องทดสอบเสถียรภาพการเกิดออกซิเดชันของ Rancimat แสดงดังรูปที่ 2.1 โดยน้ำมันไบโอดีเซลที่ได้หลังจากทำปฏิกิริยาไฮโดรจีเนชันบางส่วนจะถูกเทลงในภาชนะซึ่งจะทำซ้ำ 2 ชุด เพื่อเป็นการยืนยันผลลัพธ์ ตัวอย่างที่ทดสอบจะได้รับการไหลของแก๊สออกซิเจนอย่างต่อเนื่องผ่านช่องอากาศและให้ความร้อนที่ 111.6 องศาเซลเซียส ซึ่งการไหลของอากาศจะทำให้กรดคาร์บอกซิลิกระเหยและละลายน้ำไปยังภาชนะซึ่งมีน้ำกลั่นที่เป็นสารละลายดูดซับ ซึ่งการเพิ่มค่ากรดระเหยทำให้การนำไฟฟ้าเปลี่ยนไป และสามารถตรวจสอบโดยอิเล็กโทรดของเซลล์ในภาชนะวัด [29]



รูปที่ 2.1 ส่วนประกอบของเครื่องทดสอบเสถียรภาพการเกิดออกซิเดชัน

2.6 การศึกษาอิทธิพลของอัตราการไหลของน้ำมันไบโอดีเซลที่มีผลต่อปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันบางส่วน

ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีประสิทธิภาพสูงสุด ถูกนำไปศึกษาอิทธิพลของอัตราการไหลของน้ำมันไบโอดีเซลที่มีผลต่อปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันบางส่วน เพื่อหาอัตราการไหลของน้ำมันไบโอดีเซลที่ทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยานั้นสามารถเร่งปฏิกิริยาได้ดีที่สุด โดยใช้อัตราการไหลของน้ำมันไบโอดีเซลที่แตกต่างกัน 5 ค่า คือ 0.30, 0.76, 0.95, 1.00 และ 1.15 มิลลิลิตรต่อนาที ที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส และความดัน 4 บาร์

บทที่ 3

ผลการทดลองและอภิปรายผลการทดลอง

3.1 การพิสูจน์เอกลักษณ์ของตัวเร่งปฏิกิริยา

3.1.1 การวัดการดูดซับด้วยแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ (CO chemisorption)

การดูดซับแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ของตัวเร่งปฏิกิริยาทดสอบโดยใช้เครื่อง BEL-METAL-3 เพื่อวัดการกระจายตัวของนิกเกิลในตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ได้ โดยในการทดสอบจะใส่ตัวเร่งปฏิกิริยาแต่ละชนิด 0.07 กรัม ในหลอดแก้วรูปตัวยู โดยแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ที่ผ่านตัวเร่งปฏิกิริยา จะทำให้นิกเกิลไปจับกับแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ ทำให้สามารถคำนวณปริมาณที่ลดลงของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ ซึ่งจะช่วยให้ทราบถึงเปอร์เซ็นต์ของการกระจายตัวของนิกเกิล

จากข้อมูลการกระจายตัวของนิกเกิลบนตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ได้ (ตารางที่ 3.1) พบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยา N-Q3 และ N-Q6 มีค่าการกระจายตัวต่ำ คือ 4.6% และ 2.9% ตามลำดับ ในขณะที่ ตัวเร่งปฏิกิริยา N-Q3-C และ N-Q6-C มีค่าการกระจายตัวสูง คือ 22.9% และ 23.7% ตามลำดับ ทั้งนี้อาจเนื่องมาจาก การไม่เติมกรดซัลฟิวริกในกระบวนการสังเคราะห์ทำให้เกิดการรวมตัวกันของนิกเกิลเป็นอนุภาคขนาดใหญ่ สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยา N-Q3 และ N-Q6 ในการเปรียบเทียบการใช้วัสดุรองรับที่มีขนาดรูพรุนแตกต่างกันนั้น (Q3 และ Q6) ไม่พบความแตกต่างอย่างมีนัยสำคัญในการกระจายตัวของนิกเกิล

ตารางที่ 3.1 การกระจายตัวของนิกเกิลของตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์

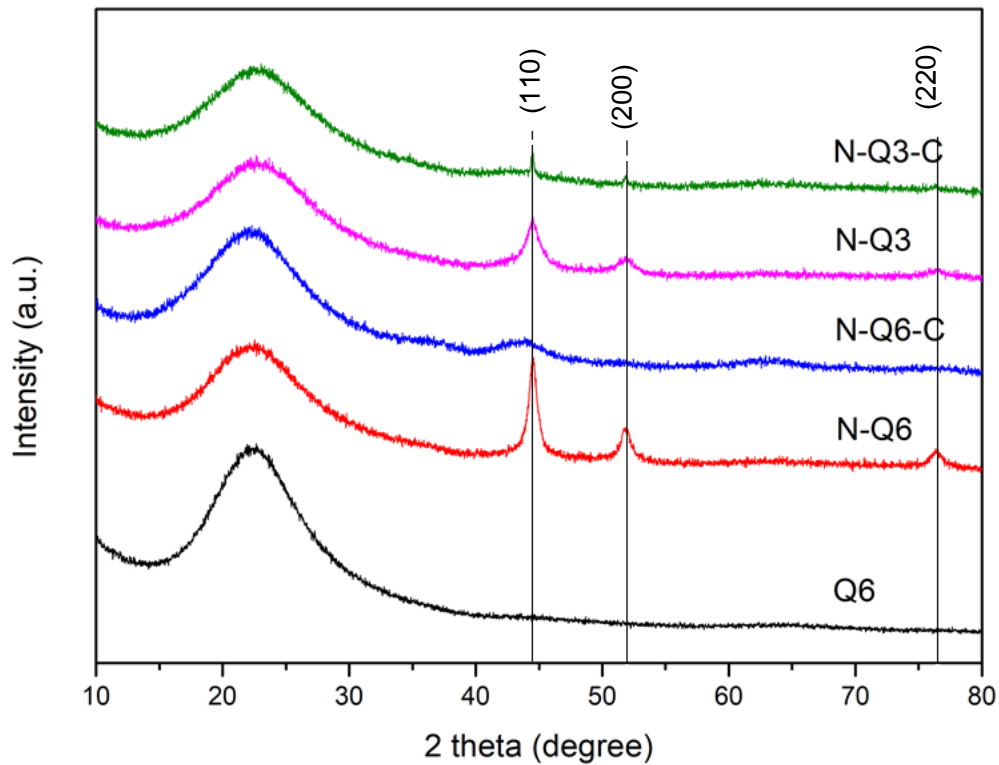
ตัวเร่งปฏิกิริยา	ค่าการกระจายตัว (%)
N-Q3	4.6
N-Q3-C	22.9
N-Q6	2.9
N-Q6-C	23.7

3.1.2 เทคนิคเอ็กซ์เรย์ดิฟแฟรกชัน (X-ray diffraction, XRD)

ตัวเร่งปฏิกิริยาถูกวิเคราะห์โดยเครื่อง Rigaku RINT2200 เพื่อระบุองค์ประกอบของตัวเร่งปฏิกิริยา โดยตัวอย่างที่ถูกรีดิวซ์จากเครื่อง BEL-METAL-3 ถูกนำมาใช้ในการวิเคราะห์ในช่วงมุมของการเลี้ยวเบน (2θ) เท่ากับ 10.0 – 80.0 องศา

เมื่อพิจารณาเอ็กซ์เรย์ดิฟแฟรกชันแพทเทิร์นของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ซิลิกาที่มีรูพรุนขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 3 นาโนเมตร และ 6 นาโนเมตร เป็นวัสดุรองรับในช่วงมุมของการเลี้ยวเบน (2θ) เท่ากับ 10.0 – 80.0

องศา ซึ่งแสดงดังรูปที่ 3.1 พบว่า นิกเกิลบนตัวเร่งปฏิกิริยาให้ดิฟแฟรกชันพีค 3 ตำแหน่ง คือ $2\theta = 44.5, 52.0$ และ 76.5 องศา ซึ่งตรงกับระนาบสะท้อนที่ (111), (200) และ (220) ตามลำดับ และสัญญาณที่พบในช่วง 2θ เท่ากับ $15 - 30$ องศา เป็นสัญญาณของอสัณฐานซิลิกา



รูปที่ 3.1 เอ็กซ์เรย์ดิฟแฟรกชันแพทเทิร์นในช่วงมุมของการเลี้ยวเบน (2θ) เท่ากับ $10 - 80$ องศา ของตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ได้

ตารางที่ 3.2 ขนาดผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ได้จากการคำนวณโดยใช้ Scherrer equation

ตัวเร่งปฏิกิริยา	ขนาดผลึก (nm)
N-Q3	7.05
N-Q3-C	*
N-Q6	12.3
N-Q6-C	*

หมายเหตุ * ไม่สามารถคำนวณขนาดผลึกตาม Scherrer equation จากเอ็กซ์เรย์ดิฟแฟรกชันแพทเทิร์นได้อย่างแม่นยำ เนื่องจากผลึกมีขนาดต่ำกว่า 5 นาโนเมตร

ผลจากรูปที่ 3.1 และตารางที่ 3.2 พบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีการเติมกรดซัลฟิวริก แสดงพีคที่แคบและกว้างซึ่งแสดงถึงการมีผลึกขนาดเล็ก อันเป็นผลมาจากอนุภาคของนิกเกิลที่กระจายตัวได้ดีบนวัสดุรองรับ ดังนั้นจึงสามารถสรุปได้ว่ากรดซัลฟิวริกช่วยในการกระจายตัวของนิกเกิลได้ดี

3.1.3 เทคนิคการดูดซับและการคายซับด้วยแก๊สไนโตรเจน (N_2 adsorption-desorption)

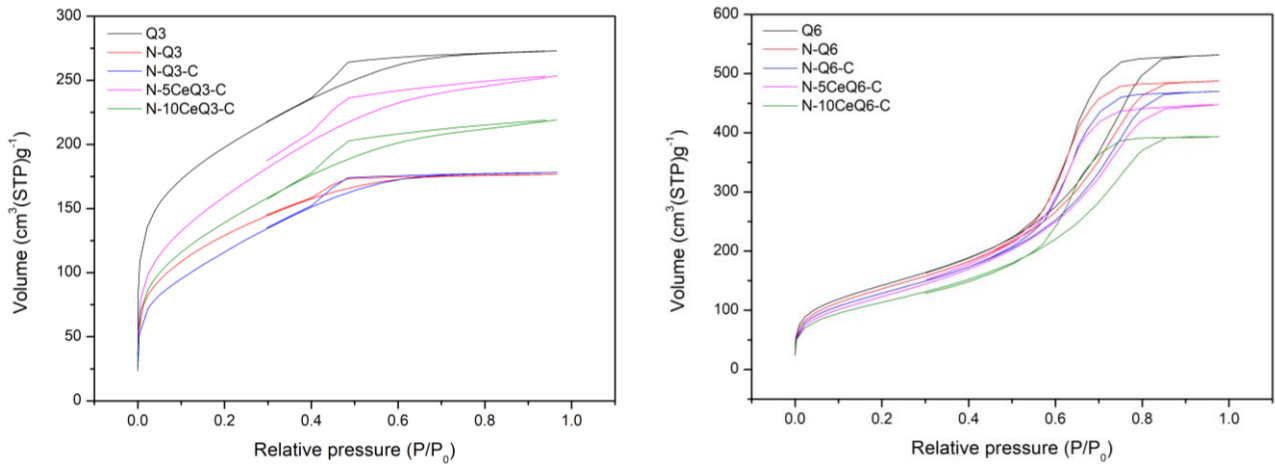
ตัวเร่งปฏิกิริยาถูกวิเคราะห์โดยเครื่อง BELSORP II-mini เพื่อตรวจสอบชนิดของรูพรุน พื้นที่ผิว และปริมาตรรูพรุน โดยในการวิเคราะห์จะใช้ 0.04 กรัมของแต่ละตัวอย่างนำไปให้ความร้อนที่ 200 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 3 ชั่วโมง เพื่อกำจัดปริมาณน้ำและไล่แก๊สที่ไม่ต้องการออก หลังจากนั้นทิ้งไว้ที่อุณหภูมิห้องแล้วเติมไนโตรเจนเหลว ซึ่งการวิเคราะห์พื้นที่ผิวจำเพาะ (specific surface area) และปริมาตรของรูพรุน อาศัยทฤษฎีของ Brunauer-Emmett-Teller (BET) ขณะที่ ปริมาตรรูพรุน (pore volume) และขนาดรูพรุน (pore diameter) สามารถคำนวณด้วยวิธีของ Barret-Joyner-Halender (BJH) และใช้สมการของ t-plot ในการคำนวณพื้นที่ผิวภายนอกและภายในของวัสดุ

จากข้อมูลลักษณะพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ได้ (ตารางที่ 3.3) พบว่า วัสดุรองรับซิลิกาที่มีเส้นผ่านศูนย์กลางของรูพรุน 3 นาโนเมตร (Q3) มีพื้นที่ผิวจำเพาะ 715.8 ตารางเมตรต่อกรัม เป็นพื้นที่ผิวภายนอก 6.1 ตารางเมตรต่อกรัม และพื้นที่ผิวภายใน 709.7 ตารางเมตรต่อกรัม มีปริมาตรรูพรุน 0.41 ลูกบาศก์เซนติเมตรต่อกรัม และมีเส้นผ่านศูนย์กลางของรูพรุน 2.43 นาโนเมตร ขณะที่วัสดุรองรับซิลิกาที่มีเส้นผ่านศูนย์กลางของรูพรุน 6 นาโนเมตร (Q6) มีพื้นที่ผิวจำเพาะ 510.7 ตารางเมตรต่อกรัม เป็นพื้นที่ผิวภายนอก 12.0 ตารางเมตรต่อกรัม และพื้นที่ผิวภายใน 498.7 ตารางเมตรต่อกรัม มีปริมาตรรูพรุน 0.80 ลูกบาศก์เซนติเมตรต่อกรัม และมีเส้นผ่านศูนย์กลางของรูพรุน 6.18 นาโนเมตร ซึ่งหลังจากการเติมนิกเกิล, กรดซัลฟิวริก และ ซีเรียม ลงบนวัสดุรองรับทั้ง 2 ชนิด ผลการวิเคราะห์พบว่า พื้นที่ผิวจำเพาะซึ่งจำแนกเป็นพื้นที่ผิวภายนอกและพื้นที่ผิวภายใน รวมถึงปริมาตรของรูพรุนมีค่าลดลง เมื่อเทียบกับตัวรองรับซิลิกาตั้งต้น ซึ่งการลดลงของพื้นที่ผิวจำเพาะ แสดงให้เห็นว่า นิกเกิล และ ซีเรียม ไปสร้างพันธะอยู่บนผิวของวัสดุรองรับทั้งพื้นที่ผิวภายนอกและพื้นที่ผิวภายใน ซึ่งเมื่อพิจารณาการลดลงของพื้นที่ผิวภายนอกและพื้นที่ผิวภายในของรูพรุนพบว่า การลดลงของพื้นที่ผิวภายนอกมีค่าน้อยกว่าเมื่อเทียบกับการลดลงของพื้นที่ผิวภายในของรูพรุน แสดงให้เห็นว่านิกเกิล และ ซีเรียม ส่วนใหญ่ไปสร้างพันธะที่พื้นผิวภายในของรูพรุน ซึ่งสอดคล้องกับผลการวิเคราะห์ปริมาตรของรูพรุน โดยปริมาตรของรูพรุนจะค่อย ๆ ลดลงเมื่อวัสดุรองรับถูกเติมนิกเกิล และ ซีเรียม แต่อย่างไรก็ตาม อีกปัจจัยหนึ่งที่น่าจะส่งผลต่อการลดลงของพื้นที่ผิวจำเพาะและปริมาตรของรูพรุนคือการอุดตันที่บริเวณปากของรูพรุน อันเนื่องมาจากนิกเกิลและซีเรียม เป็นผลทำให้การดูดซับแก๊สไนโตรเจนลดลง จึงทำให้พื้นที่ผิวและปริมาตรของรูพรุนลดลง

ตารางที่ 3.3 ลักษณะพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์

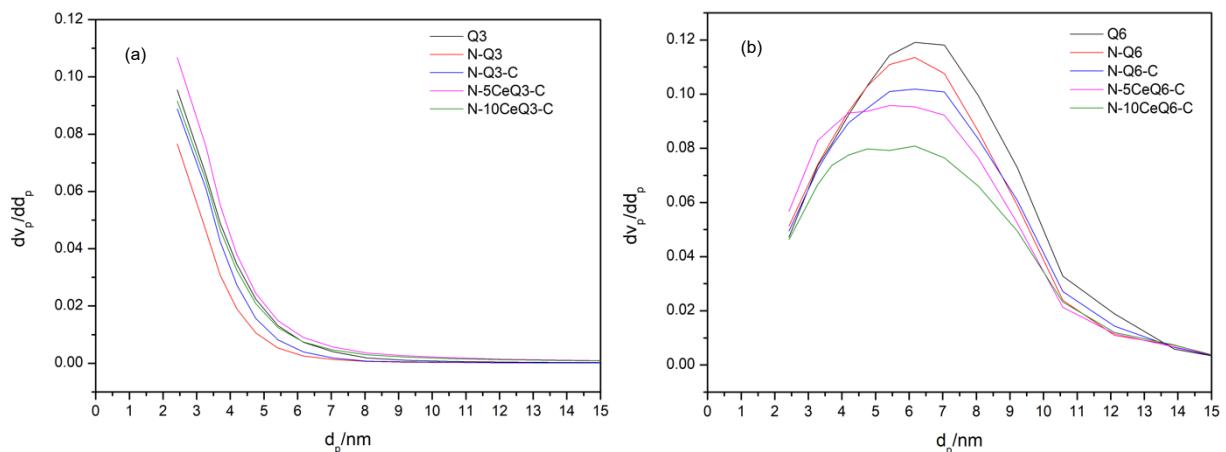
ตัวเร่งปฏิกิริยา	พื้นที่ผิวจำเพาะ [m ² g ⁻¹]	พื้นที่ผิวภายนอก [m ² g ⁻¹]	พื้นที่ผิวภายใน [m ² g ⁻¹]	ปริมาตรรูพรุน [cm ³ g ⁻¹]	ขนาดรูพรุน (nm)
Q3	715.8	6.1	709.7	0.41	2.43
N-Q3	472.2	2.4	469.8	0.27	2.43
N-Q3-C	419.0	3.0	416.0	0.27	2.43
N-5CeQ3-C	582.5	11.6	570.9	0.37	2.43
N-10CeQ3-C	508.8	12.8	496.0	0.32	2.43
Q6	510.7	12.0	498.7	0.80	6.18
N-Q6	499.4	9.4	490.0	0.74	6.18
N-Q6-C	447.8	7.0	440.8	0.72	6.18
N-5CeQ6-C	446.6	14.9	431.7	0.67	5.41
N-10CeQ6-C	415.7	5.2	410.5	0.60	6.18

เมื่อพิจารณาไอโซเทอร์มการดูดซับและการคายซับของวัสดุที่สังเคราะห์ได้ ซึ่งแสดงดังในรูปที่ 3.2 พบว่า ไอโซเทอร์มของวัสดุที่สังเคราะห์ได้ทั้งหมดเป็นประเภทเดียวกัน คือ ประเภทที่ 4 ตามหมวดหมู่ของสหภาพเคมีบริสุทธิ์และเคมีประยุกต์ระหว่างประเทศ (IUPAC) ซึ่งจัดเป็นวัสดุในกลุ่มเมโซพอร์ัส [30] นอกจากนี้ยังพบว่า ไอโซเทอร์มของวัสดุรองรับเมโซพอร์ัสซิลิกาทั้ง 2 ชนิด หลังจากเติมนิกเกิล, กรดซिटริก และ ซีเรียมบนวัสดุรองรับแล้ว ยังคงรักษาความเป็นวัสดุเมโซพอร์ัสไว้ได้ แสดงว่า นิกเกิล และ ซีเรียมไม่ทำให้โครงสร้างของวัสดุรองรับถูกทำลาย ซึ่งสอดคล้องกับผลการทดลองจากเทคนิคเอ็กซ์เรย์ดิฟแฟรคชันดังกล่าวข้างต้น แต่การที่ปริมาณการดูดซับแก๊สไนโตรเจนลดลงเป็นผลมาจากพื้นที่ผิวของวัสดุที่ลดลง



รูปที่ 3.2 ไอโซเทอร์มการดูดซับและการคายซับของวัสดุที่สังเคราะห์ได้

เมื่อพิจารณาการกระจายตัวของรูพรุน ด้วย BJH plot ซึ่งเป็นความสัมพันธ์ระหว่างขนาดและจำนวนของรูพรุนเมื่อใช้ซิลิกาที่มีรูพรุนขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 3 นาโนเมตร (Q3) เป็นวัสดุรองรับ ดังแสดงในรูปที่ 3.3 (a) พบว่า จุดที่กราฟสูงที่สุด คือ 2.43 นาโนเมตร ในขณะที่เมื่อใช้ซิลิกาที่มีรูพรุนขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 6 นาโนเมตร (Q6) เป็นวัสดุรองรับ ดังแสดงในรูปที่ 3.3 (b) พบว่า จุดที่กราฟสูงที่สุด คือ 6.18 นาโนเมตร ซึ่งจุดสูงสุดของกราฟแสดงถึงขนาดของรูพรุนที่มีจำนวนเฉลี่ยมากที่สุดในวัสดุรองรับ ซึ่งจะเห็นได้ว่าขนาดรูพรุนของวัสดุรองรับทั้งสองชนิดหลังเติมนิกเกิล และ ซีเรียม ยังคงอยู่ในช่วงของเมโซพอร์ส คือ 2-7 นาโนเมตร ซึ่งสอดคล้องกับไอโซเทอร์มการดูดซับและการคายซับดังกล่าวข้างต้น



รูปที่ 3.3 การกระจายตัวของรูพรุนของวัสดุที่สังเคราะห์ได้

เมื่อใช้ซิลิกาที่มีเส้นผ่านศูนย์กลางของรูพรุน 3 นาโนเมตร (Q3) (a) และ 6 นาโนเมตร (Q6) (b)

3.2 ผลของการเติมซีเรียม (III) ในเตรตเฮกซะไฮเดรตในตัวเร่งปฏิกิริยา

จากงานวิจัยที่ Chen และคณะ [31] ได้ศึกษาอิทธิพลของการเติมซีเรียมในตัวเร่งปฏิกิริยา พบว่า ซีเรียมมีความสามารถในการเกิดปฏิกิริยารีดอกซ์ที่โดดเด่น จึงส่งผลต่อการกระจายตัวของโลหะที่รองรับ นอกจากนี้ซีเรียมยังมีราคาไม่แพง งานวิจัยนี้จึงนำซีเรียมมาทดสอบเพื่อหาปริมาณที่เหมาะสมในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งนำมาพิสูจน์เอกลักษณ์ด้วยเทคนิคดังต่อไปนี้

3.2.1 การวัดการดูดซับด้วยแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ (CO chemisorption)

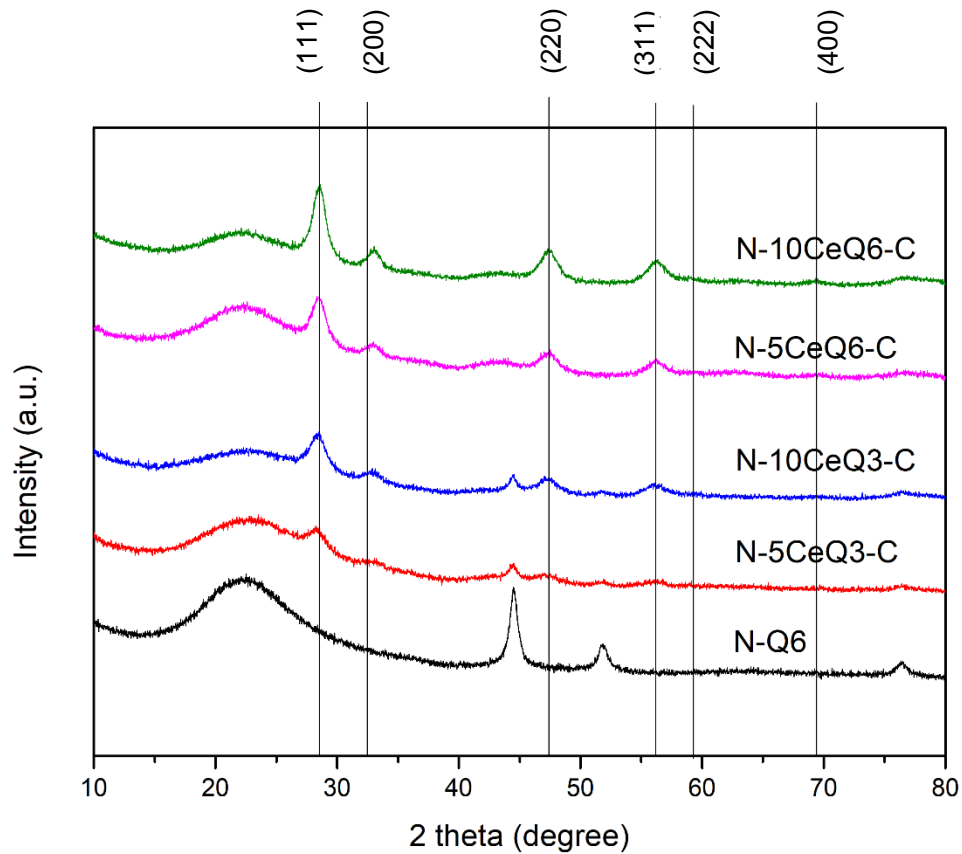
จากผลการทดลองเพื่อหาค่าการกระจายตัวของโลหะของตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ได้ (ตารางที่ 3.4) เมื่อเปรียบเทียบผลของตัวเร่งปฏิกิริยา N-5CeQ6-C และ N-10CeQ6-C พบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยา N-5CeQ6-C มีค่าการกระจายตัวของโลหะ (28.0%) ที่ต่ำกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา N-10CeQ6-C (33.4%) ทั้งนี้อาจมีสาเหตุเนื่องจากการเติมซีเรียมเพิ่มขึ้นส่งผลให้นิกเกิลถูกรีดิวซ์ได้ง่ายขึ้น จึงทำให้การกระจายตัวของนิกเกิลเพิ่มขึ้น ในขณะที่เมื่อเปรียบเทียบผลของตัวเร่งปฏิกิริยา N-5CeQ3-C และ N-10CeQ3-C พบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยา N-10CeQ3-C มีค่าการกระจายตัวของโลหะ (24.4%) ที่น้อยกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา N-5CeQ3-C (29.5%) ทั้งนี้อาจเนื่องมาจากปริมาณของซีเรียมที่มากเกินไปทำให้ไปอุดตันในรูพรุนของซิลิกา Q3 ที่มีขนาดรูพรุนเพียง 3 นาโนเมตรจึงทำให้ไม่เกิดการจับกันระหว่างแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์กับนิกเกิลทำให้ค่าการกระจายตัวของนิกเกิลต่ำ

ตารางที่ 3.4 การกระจายตัวของโลหะของตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์

ตัวเร่งปฏิกิริยา	ค่าการกระจายตัว (%)
N-5CeQ3-C	29.5
N-10CeQ3-C	24.4
N-5CeQ6-C	28.0
N-10CeQ6-C	33.4

3.2.2 เทคนิคเอ็กซ์เรย์ดิฟแฟรกชัน (X-ray diffraction, XRD)

ผลการทดลองจากรูปที่ 3.4 และตารางที่ 3.5 พบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยา N-5CeQ6-C และตัวเร่งปฏิกิริยา N-10CeQ6-C แสดงพีคที่แคบและกว้างเมื่อเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยา N-Q6 ซึ่งเป็นผลมาจากซีเรียมช่วยทำให้อุณหภูมิของนิกเกิลกระจายตัวได้ดีบนวัสดุรองรับ และจากเอ็กซ์เรย์ดิฟแฟรกชันแพทเทิร์นของนิกเกิลของตัวเร่งปฏิกิริยา N-5CeQ3-C แสดงพีคที่แคบและกว้างกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา N-10CeQ3-C ซึ่งแสดงถึงขนาดผลึกที่เล็กกว่า อาจเนื่องมาจากวัสดุรองรับซิลิกาที่มีรูพรุนขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 3 นาโนเมตร ซึ่งมีขนาดเล็กเกินไปทำให้ซีเรียมไปอยู่ในรูพรุนแทนนิกเกิลทำให้นิกเกิลเกิดการรวมตัวบนพื้นผิวภายนอกของวัสดุรองรับ



รูปที่ 3.4 เอ็กซ์เรย์ดิฟแฟรคชันแพทเทิร์นในช่วงมุมของการเลี้ยวเบน (2θ) เท่ากับ 10 - 80 องศาของตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีซีเรียมเป็นองค์ประกอบ

ตารางที่ 3.5 ขนาดผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยามีซีเรียมเป็นองค์ประกอบ

ตัวเร่งปฏิกิริยา	ขนาดผลึก (nm)
N-5CeQ3-C	7.45
N-10CeQ3-C	15.2
N-5CeQ6-C	*
N-10CeQ6-C	*

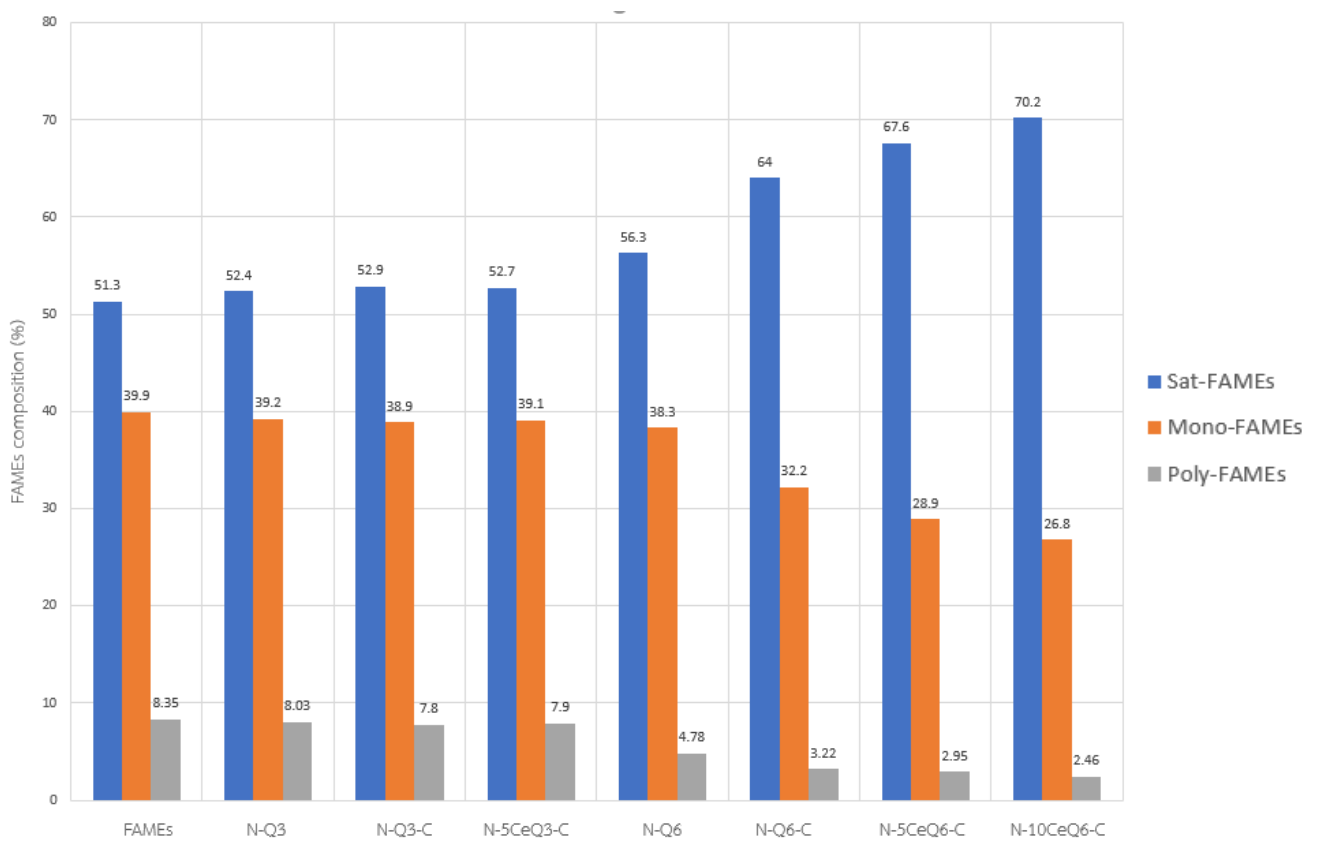
หมายเหตุ * ไม่สามารถคำนวณขนาดผลึกตาม Scherrer equation จากเอ็กซ์เรย์ดิฟแฟรคชันแพทเทิร์นได้อย่างแม่นยำ เนื่องจากผลึกมีขนาดต่ำกว่า 5 นาโนเมตร

3.3 เปรียบเทียบประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ได้

ตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ได้ทั้ง 8 ชนิดถูกนำมาทดสอบประสิทธิภาพผ่านปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันบางส่วนของน้ำมันไบโอดีเซล ซึ่งตัวเร่งปฏิกิริยาจะถูกบรรจุในเครื่องปฏิกรณ์และถูกรีดิวซ์ด้วยแก๊สไฮโดรเจนที่ 450 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 3 ชั่วโมง หลังจากนั้นน้ำมันไบโอดีเซลจะไหลเข้าสู่ระบบที่อุณหภูมิ 100 ± 3 องศาเซลเซียส ความดัน 4 บาร์ และอัตราการไหลของน้ำมันไบโอดีเซล 0.76 มิลลิลิตรต่อนาที

น้ำมันไบโอดีเซลจะถูกวิเคราะห์เฉพาะองค์ประกอบที่เป็นพันธะไม่อิ่มตัว (พันธะเดี่ยว) (C18:0), องค์ประกอบที่มีพันธะไม่อิ่มตัว (พันธะคู่) 1 ตำแหน่ง (Trans-C18:1, Cis-C18:1), องค์ประกอบที่มีพันธะไม่อิ่มตัว (พันธะคู่) 2 ตำแหน่ง (C18:2) และ องค์ประกอบที่มีพันธะไม่อิ่มตัว (พันธะคู่) 3 ตำแหน่ง (C18:3) ซึ่งตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีประสิทธิภาพมากที่สุดจะต้องเปลี่ยนพันธะคู่ใน polyunsaturated FAMES ให้เป็นเอสเทอร์สายยาวของกรดไขมันไม่อิ่มตัวที่มีพันธะคู่ 1 ตำแหน่ง (monounsaturated FAMES) มากที่สุด เนื่องจาก หากพันธะคู่ใน polyunsaturated FAMES เปลี่ยนเป็นพันธะเดี่ยวทั้งหมดกลายเป็นเอสเทอร์สายยาวของกรดไขมันอิ่มตัว (saturated FAMES) จะส่งผลเสียในแง่ที่ทำให้ไขมันเกิดการแข็งตัวที่อุณหภูมิห้อง

น้ำมันไบโอดีเซลที่ได้หลังจากทำปฏิกิริยาจะถูกนำมาวิเคราะห์ด้วยเทคนิคแก๊สโครมาโทกราฟีที่ต่อกับเฟลมไอออไนเซชันดีเทคเตอร์ (GC-FID) เพื่อดูสัดส่วนองค์ประกอบของผลิตภัณฑ์โดยได้ผลการทดลองดังแสดงในรูปที่ 3.5



รูปที่ 3.5 ประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ได้ผ่านปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันบางส่วนของน้ำมันไบโอดีเซล

ผลการทดลองจากรูปที่ 3.5 พบว่า น้ำมันไบโอดีเซลตั้งต้นมีสัดส่วนองค์ประกอบของ FAMES ดังนี้ polyunsaturated FAMES (8.35%), monounsaturated FAMES (39.9%) และ saturated FAMES (51.3%) โดยเมื่อน้ำมันไบโอดีเซลผ่านปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันบางส่วนโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ได้ พบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ซิลิกาที่มีเส้นผ่านศูนย์กลางของรูพรุน 3 นาโนเมตร (Q3) เป็นวัสดุรองรับ ไม่แสดงการเปลี่ยนแปลงขององค์ประกอบของ FAMES ของผลิตภัณฑ์เทียบกับน้ำมันไบโอดีเซลตั้งต้นอย่างมีนัยสำคัญ

ในขณะที่ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ซิลิกาที่มีเส้นผ่านศูนย์กลางของรูพรุน 6 นาโนเมตร (Q6) เป็นวัสดุรองรับ แสดงการเปลี่ยนแปลงองค์ประกอบของ FAMES ของไบโอดีเซลหลังผ่านปฏิกิริยาอย่างเห็นได้ชัด โดยตัวเร่งปฏิกิริยา N-10CeQ6-C ซึ่งแสดงค่าการกระจายตัวของโลหะสูงสุด (33.4%) ตามที่ได้กล่าวมาแล้วนั้น แสดงประสิทธิภาพมากที่สุดผ่านปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของน้ำมันไบโอดีเซล กล่าวคือน้ำมันไบโอดีเซลหลังผ่านปฏิกิริยามีองค์ประกอบของ polyunsaturated FAMES (2.46%), monounsaturated FAMES (26.8%) และ saturated FAMES (70.2%) จากผลการทดลองดังกล่าว ถึงแม้ว่าสัดส่วนของ polyunsaturated FAMES จะลดลงอย่างมีนัยสำคัญ แต่ผลิตภัณฑ์หลักที่ได้คือ saturated FAMES นั้นหมายถึงปฏิกิริยาไม่ได้หยุดที่ผลิตภัณฑ์ monounsaturated FAMES ตามที่ต้องการ ดังนั้น ตัวเร่งปฏิกิริยา N-10CeQ6-C จึงยังไม่ใช่ตัวเร่งที่เหมาะสมที่สุดสำหรับการทดลองในสภาวะนี้

ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ถูกเลือกเพื่อทำศึกษาปัจจัยอื่นเพิ่มเติมคือตัวเร่งปฏิกิริยา N-Q6-C ซึ่งทำให้น้ำมันไบโอดีเซลหลังผ่านปฏิกิริยามีองค์ประกอบของ polyunsaturated FAMES (3.22%), monounsaturated FAMES (32.2%) และ saturated FAMES (64.0%)

3.4 การวัดเสถียรภาพในการออกซิเดชัน

โดยปกติไบโอดีเซลมีความคงตัวต่อปฏิกิริยาออกซิเดชันที่ต่ำเมื่อเทียบกับดีเซลที่ได้จากปิโตรเลียม ทั้งนี้เนื่องจากองค์ประกอบของไบโอดีเซลเป็นเอสเทอร์สายยาวของกรดไขมันไม่อิ่มตัวที่มีพันธะคู่ตั้งแต่ 2 ตำแหน่งขึ้นไป (polyunsaturated FAMES) อยู่จำนวนหนึ่ง ทำให้พันธะคู่ดังกล่าวเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันกับอากาศได้ผลิตภัณฑ์ที่ไม่ต้องการ ซึ่งเสถียรภาพในการออกซิเดชันสามารถวัดได้จากเวลาที่ใช้ในการเหนี่ยวนำไฟฟ้า หากเวลาที่ใช้ในการเหนี่ยวนำไฟฟ้าน้อยแสดงถึงองค์ประกอบของ FAMES ที่มีจำนวนของ polyunsaturated FAMES ที่มาก จึงเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันได้เร็ว

จากผลการทดลองแสดงเสถียรภาพในการออกซิเดชันของไบโอดีเซลที่ผ่านปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันบางส่วน โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา N-Q6-C และ N-5CeQ6-C (ตารางที่ 3.6) พบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยาทั้ง 2 ชนิด ใช้เวลาในการเหนี่ยวนำไฟฟ้ามากกว่าเมื่อเทียบกับไบโอดีเซลตั้งต้น แสดงถึง องค์ประกอบของ FAMES ของไบโอดีเซลหลังผ่านปฏิกิริยาที่มีจำนวนของ polyunsaturated FAMES น้อยกว่าองค์ประกอบของ FAMES ของไบโอดีเซลตั้งต้น ดังนั้นจึงสรุปว่าตัวเร่งปฏิกิริยาทั้ง 2 ชนิด เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีประสิทธิภาพในแง่การเพิ่มเสถียรภาพในการออกซิเดชันของไบโอดีเซล

ตารางที่ 3.6 เสร็จรภาพในการออกซิเดชันของผลิตภัณฑ์จากตัวเร่งปฏิกิริยา N-Q6-C และ N-5CeQ6-C

		Induction time (h)
N-Q6-C	ไบโอดีเซลตั้งต้น	23.61
	ไบโอดีเซลหลังผ่านปฏิกิริยา	35.91
N-5CeQ6-C	ไบโอดีเซลตั้งต้น	23.61
	ไบโอดีเซลหลังผ่านปฏิกิริยา	35.21

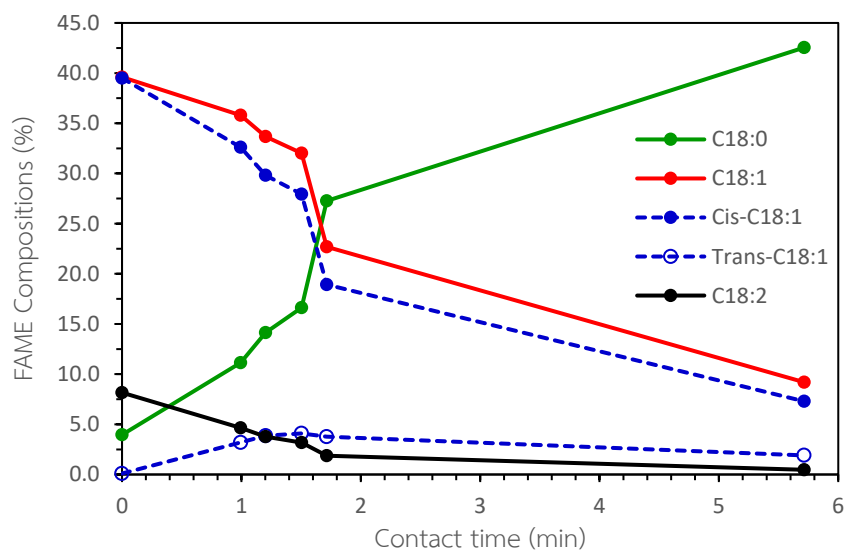
3.5 การศึกษาอิทธิพลของอัตราการไหลของน้ำมันไบโอดีเซลที่มีผลต่อปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันบางส่วน

ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีประสิทธิภาพมากที่สุด คือ N-Q6-C ได้ถูกนำไปศึกษาอิทธิพลของอัตราการไหลของน้ำมันไบโอดีเซลที่มีผลต่อปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันบางส่วน เพื่อหาอัตราการไหลที่เหมาะสมที่สุดที่ทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาสามารถเร่งปฏิกิริยาได้ดีที่สุด โดยใช้อัตราการไหลของน้ำมันไบโอดีเซลที่แตกต่างกัน 5 ค่า คือ 0.30, 0.76, 0.95, 1.00 และ 1.15 มิลลิลิตรต่อนาที ที่อุณหภูมิ 100 ± 3 องศาเซลเซียส และความดัน 4 บาร์

จากตารางที่ 3.7 และรูปที่ 3.6 พบว่า การใช้อัตราการไหลของน้ำมันไบโอดีเซล เท่ากับ 0.30 มิลลิลิตรต่อนาที ทำให้ polyunsaturated FAMES (C18:2, C18:3) และ monounsaturated FAMES (Trans-C18:1, Cis-C18:1) เปลี่ยนเป็น saturated FAMES (C18:0) เกือบทั้งหมด ดังนั้นอัตราการไหลของน้ำมันไบโอดีเซล 0.30 มิลลิลิตรต่อนาที เป็นสถานะที่มีความรุนแรงมากเกินไป ซึ่งอัตราการไหลของน้ำมันไบโอดีเซลที่เหมาะสม คือ อัตราการไหลของน้ำมันไบโอดีเซลที่ทำให้ polyunsaturated FAMES (C18:2, C18:3) ลดลงเกือบหมด แล้วกลายเป็น monounsaturated FAMES (Trans-C18:1, Cis-C18:1) แต่ไม่เกิดปฏิกิริยาต่อไปเป็น saturated FAMES (C18:0) ดังนั้นอัตราการไหลของน้ำมันไบโอดีเซลที่เหมาะสมที่สุด คือ อัตราการไหลของน้ำมันไบโอดีเซล เท่ากับ 0.76 มิลลิลิตรต่อนาที เนื่องจาก เป็นอัตราการไหลที่ทำให้ polyunsaturated FAMES (C18:2, C18:3) ลดลงเหลือ 0.04% และ เกิดเป็น saturated FAMES (C18:0) เพียง 16.6%

ตารางที่ 3.7 องค์ประกอบของ FAMES ของผลิตภัณฑ์เทียบกับ Contact time (min)

น้ำหนัก ของตัวเร่ง ปฏิกิริยา (g)	อัตราการ ไหลของ น้ำมันไบ โอดีเซล (mL/min)	Contact time (min)	FAMES composition (%)					
			C18:0	C18:1	Trans- C18:1	Cis-C18:1	C18:2	C18:3
		0	4.0	39.6	0.1	39.5	8.16	0.17
1	1.15	0.99	11.1	35.8	3.2	32.6	4.64	0.08
1	0.95	1.20	14.1	33.7	3.9	29.8	3.76	0.05
1	0.76	1.50	16.6	32.0	4.1	27.9	3.18	0.04
1.5	1.00	1.71	27.3	22.7	3.8	18.9	1.87	0.02
1.5	0.30	5.71	42.5	9.20	1.90	7.30	0.47	0.00



รูปที่ 3.6 การเปรียบเทียบองค์ประกอบของ FAMES ของผลิตภัณฑ์เทียบกับ Contact time

- การคำนวณการเปลี่ยนอัตราการไหลเป็น Contact time

$$\text{Contact time (min)} = \frac{\text{น้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยา (g)}}{\text{อัตราการไหลของน้ำมันไบโอดีเซล (mL/min)} \times 0.8748}$$

กล่าวโดยสรุป จากการทดสอบประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาทั้ง 8 ชนิดผ่านปฏิกิริยาไฮโดรจีเนชัน บางส่วนของไบโอดีเซล พบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เหมาะสมที่สุด คือ N-Q6-C และอิทธิพลของอัตราการไหลของ น้ำมันไบโอดีเซลที่เหมาะสมต่อปฏิกิริยาไฮโดรจีเนชันบางส่วน คือ อัตราการไหลของน้ำมันไบโอดีเซล 0.76 มิลลิตรต่อนาที ซึ่งจากการทดลองทำให้งานวิจัยนี้ต้องมีการพัฒนาในด้านของอิทธิพลของอัตราการไหลของ น้ำมันไบโอดีเซล เพื่อหาอัตราการไหลของน้ำมันไบโอดีเซลที่ทำให้ polyunsaturated FAMES (C18:2, C18:3) เปลี่ยนเป็น monounsaturated FAMES (Trans-C18:1, Cis-C18:1) มากที่สุด โดยไม่เกิดปฏิกิริยาต่อเป็น saturated FAMES (C18:0) รวมถึงปัจจัยอื่น ๆ ที่ส่งผลต่อประสิทธิภาพของปฏิกิริยา เช่น ผลของอุณหภูมิและความดัน เป็นต้น เพื่อให้ผลการทำไฮโดรจีเนชันบางส่วนได้ yield ของผลิตภัณฑ์ที่ต้องการมากขึ้น

บทที่ 4

สรุปผลการทดลอง

งานวิจัยนี้ได้สังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลโดยใช้ซิลิกาที่มีเส้นผ่านศูนย์กลางของรูพรุน 3 นาโนเมตร (Q3) และ 6 นาโนเมตร (Q6) ได้สำเร็จด้วยวิธี incipient wetness impregnation

ผลการพิสูจน์เอกลักษณ์ของตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ได้ พบว่า การเติมกรดซิดริกในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาช่วยให้นิกเกิลกระจายตัวได้ดีขึ้นและได้ขนาดของผลึกที่เล็กลงโดยยืนยันจากค่าการกระจายตัวของโลหะที่สูงขึ้น นอกจากนี้ยังพบว่าการเติมซีเรียมยังช่วยทำให้นิกเกิลถูกรีดิวซ์ได้ง่ายขึ้นส่งผลให้นิกเกิลกระจายตัวได้ดีขึ้นเช่นกันและวัสดุที่สังเคราะห์ได้ยังคงรักษาความเป็นรูพรุนแบบเมโซพอร์สไว้ได้ แสดงว่า การเติมนิกเกิลและซีเรียมไม่ทำให้โครงสร้างของวัสดุรองรับถูกทำลาย นอกจากนี้ผลของการใช้วัสดุรองรับที่แตกต่างกัน แสดงให้เห็นว่าซิลิกาที่มีเส้นผ่านศูนย์กลางของรูพรุน 3 นาโนเมตร (Q3) มีขนาดรูพรุนที่เล็กเกินไปสำหรับการรองรับนิกเกิลและซีเรียมภายใต้ในสภาวะของการทดลองที่ใช้

ตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ได้ถูกนำมาทดสอบประสิทธิภาพผ่านปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันบางส่วนของน้ำมันไบโอดีเซลในสภาวะเดียวกัน คืออัตราการไหลของน้ำมันไบโอดีเซล 0.76 มิลลิลิตรต่ออนาที อุณหภูมิ 100±3 องศาเซลเซียส และความดัน 4 บาร์ ภายใต้บรรยากาศของแก๊สไฮโดรเจน โดยพบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยา N-Q6-C เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีประสิทธิภาพมากที่สุด เมื่อพิจารณาจากการกระจายตัวของผลิตภัณฑ์และความเสถียรในการออกซิเดชันของไบโอดีเซลที่ได้รับ ซึ่งอาจมีสาเหตุหลักมาจากสมบัติของพื้นผิวและขนาดของนิกเกิลที่เหมาะสมของตัวเร่งปฏิกิริยา

การศึกษาอิทธิพลของอัตราการไหลของน้ำมันไบโอดีเซลที่มีผลต่อปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันบางส่วนผ่านตัวเร่งปฏิกิริยา N-Q6-C โดยใช้อัตราการไหลของน้ำมันไบโอดีเซลที่แตกต่างกัน 5 ค่า คือ 0.30, 0.76, 0.95, 1.00 และ 1.15 มิลลิลิตรต่ออนาที ที่อุณหภูมิ 100±3 องศาเซลเซียส และความดัน 4 บาร์ พบว่า อัตราการไหลของน้ำมันไบโอดีเซลที่เหมาะสม คือ อัตราการไหลของน้ำมันไบโอดีเซล เท่ากับ 0.76 มิลลิลิตรต่ออนาที เนื่องจาก เป็นอัตราการไหลที่ทำให้ polyunsaturated FAMES (C18:2, C18:3) ลดลงเหลือ 0.04% และ เกิดเป็น saturated FAMES (C18:0) เพียง 16.6%

ข้อเสนอแนะสำหรับงานในอนาคต

ศึกษาปัจจัยของอุณหภูมิและความดันที่ส่งผลต่อประสิทธิภาพของปฏิกิริยา เพื่อให้ผลการทำไฮโดรจิเนชันบางส่วนได้ yield ของผลิตภัณฑ์ที่ต้องการมากขึ้น

บรรณานุกรม

1. *Definition of Catalyst*. 17.03.20; Available from:
<https://www.chemicool.com/definition/catalyst.html>.
2. *Describe the effect of a catalyst on a chemical reaction / Maxwell-Boltzmann Curves*. 17.03.20; Available from: <https://www.youtube.com/watch?v=wDkii633T9Q>.
3. *The effect of catalysts on reaction rates*. 17.03.20; Available from:
<http://www.chemguide.co.uk/physical/basicrates/catalyst.html>.
4. *Reaction Rates*. 17.03.20; Available from: <http://slideplayer.com/slide/10788240/>.
5. *Shapley, P. Reaction Coordinate Diagrams* 17.03.20; Available from:
<http://butane.chem.uiuc.edu/pshapley/genchem2/a8/2.html>.
6. *Homogeneous Catalyst*. 17.03.20; Available from:
<https://chemistry.tutorvista.com/inorganic-chemistry/homogeneous-catalyst.html>
7. Yoosuk, B., et al., *Magnesia modified with strontium as a solid base catalyst for transesterification of palm olein*. *Chemical Engineering Journal*, 2010. 162(1): p. 58-66.
8. Prinsen, P., R. Luque, and C. González-Arellano, *Zeolite catalyzed palmitic acid esterification*. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2018. 262: p. 133-139.
9. Diaz, I., et al., *Combined Alkyl and Sulfonic Acid Functionalization of MCM-41-Type Silica: Part 1. Synthesis and Characterization*. *Journal of Catalysis*, 2000. 193(2): p. 283-294.
10. Yokoi, T., Y. Kubota, and T. Tatsumi, *Amino-functionalized mesoporous silica as base catalyst and adsorbent*. *Applied Catalysis A: General*, 2012. 421-422: p. 14-37.
11. Guldhe, A., et al., *Biodiesel synthesis from microalgal lipids using tungstated zirconia as a heterogeneous acid catalyst and its comparison with homogeneous acid and enzyme catalysts*. *Fuel*, 2017. 187: p. 180-188.
12. *Mesoporous materials*. 17.03.20; Available from:
<https://www.slideshare.net/VijayMarakatti/mesoporous-materials>.
13. Owens, G.J., et al., *Sol-gel based materials for biomedical applications*. *Progress in Materials Science*, 2016. 77: p. 1-79.
14. Lu, C., et al., *Utilization of iron tailings to prepare high-surface area mesoporous silica materials*. *Science of The Total Environment*, 2020. 736: p. 139483.

บรรณานุกรม (ต่อ)

15. Tariq, M., S. Ali, and N. Khalid, *Activity of homogeneous and heterogeneous catalysts, spectroscopic and chromatographic characterization of biodiesel: A review*. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2012. 16(8): p. 6303-6316.
16. Wadumesthrige, K., S.O. Salley, and K.Y.S. Ng, *Effects of partial hydrogenation, epoxidation, and hydroxylation on the fuel properties of fatty acid methyl esters*. Fuel Processing Technology, 2009. 90(10): p. 1292-1299.
17. Knothe, G., *Analysis of oxidized biodiesel by ¹H-NMR and effect of contact area with air*. European Journal of Lipid Science and Technology, 2006. 108(6): p. 493-500.
18. Rakopoulos, D.C., C.D. Rakopoulos, and D.C. Kyritsis, *Butanol or DEE blends with either straight vegetable oil or biodiesel excluding fossil fuel: Comparative effects on diesel engine combustion attributes, cyclic variability and regulated emissions trade-off*. Energy, 2016. 115: p. 314-325.
19. Tang, H., et al., *The Effect of Natural and Synthetic Antioxidants on the Oxidative Stability of Biodiesel*. Journal of the American Oil Chemists' Society, 2008. 85(4): p. 373-382.
20. Ramos, M.J., et al., *Influence of fatty acid composition of raw materials on biodiesel properties*. Bioresour Technol, 2009. 100(1): p. 261-8.
21. Rasimoglu, N. and H. Temur, *Cold flow properties of biodiesel obtained from corn oil*. Energy, 2014. 68: p. 57-60.
22. Tongroon, M., et al., *High quality jatropha biodiesel (H-FAME) and its application in a common rail diesel engine*. Renewable Energy, 2017. 113: p. 660-668.
23. Numwong, N., et al., *Effect of Metal Type on Partial Hydrogenation of Rapeseed Oil-Derived FAME*. Journal of the American Oil Chemists' Society, 2013. 90(9): p. 1431-1438.
24. Thunyaratchatanon, C., et al., *Influence of Mg modifier on cis-trans selectivity in partial hydrogenation of biodiesel using different metal types*. Applied Catalysis A: General, 2016. 520: p. 170-177.
25. Chen, S.-Y., et al., *Upgrading of palm biodiesel fuel over supported palladium catalysts*. Comptes Rendus Chimie, 2016. 19(10): p. 1166-1173.
26. Zhang, L., et al., *Effect of citric acid addition on the morphology and activity of Ni₂P supported on mesoporous zeolite ZSM-5 for the hydrogenation of 4,6-DMDBT and phenanthrene*. Journal of Catalysis, 2017. 345: p. 295-307.

บรรณานุกรม (ต่อ)

27. Numwong, N., et al., *Effect of Pd particle size on activity and cis-trans selectivity in partial hydrogenation of soybean oil-derived FAMES over Pd/SiO₂ catalysts*. Fuel Processing Technology, 2020. 203.
28. Tike, M.A. and V.V. Mahajani, *Studies in catalytic transfer hydrogenation of soybean oil using ammonium formate as donor over 5% Pd/C catalyst*. Chemical Engineering Journal, 2006. 123(1): p. 31-41.
29. Pullen, J. and K. Saeed, *An overview of biodiesel oxidation stability*. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2012. 16(8): p. 5924-5950.
30. Liu, Y., et al., *Performance of mesoporous silicas (MCM-41 and SBA-15) and carbon (CMK-3) in the removal of gas-phase naphthalene: adsorption capacity, rate and regenerability*. RSC Advances, 2016. 6(25): p. 21193-21203.
31. Chen, C.-C., et al., *Construction of Cu-Ce composite oxides by simultaneous ammonia evaporation method to enhance catalytic performance of Ce-Cu/SiO₂ catalysts for dimethyl oxalate hydrogenation*. Fuel, 2021. 290: p. 120083.

ประวัติผู้วิจัย

นายประภาวิชญ์ บุญเชื้อ เกิดเมื่อวันที่ 1 เดือน กันยายน พ.ศ. 2542 ที่จังหวัด กรุงเทพมหานคร สำเร็จการศึกษาชั้นมัธยมศึกษาตอนปลายจากโรงเรียน สุคนธีรวิทย์ จังหวัด นครปฐม เมื่อปีการศึกษา 2559 เข้าศึกษาต่อในหลักสูตรวิทยาศาสตรบัณฑิต ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย เมื่อปี การศึกษา 2560 ที่อยู่ที่สามารถติดต่อได้ บ้านเลขที่ 27/97 แขวงหนองค้างพลู เขตหนองแขม จังหวัด กรุงเทพมหานคร รหัสไปรษณีย์ 10160 อีเมล mix-max12345@hotmail.com