



รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์

การผลิตกรีนดีเซลโดยการเร่งปฏิกิริยาไฮโดรดีออกซีจิเนชันของ
ไตรกลีเซอไรด์จากน้ำมันสบู่ดำ

Green Diesel Production via Catalytic

Hydrodeoxygenation of Triglycerides from Jatropha Oil

การระกอด เทศศรี

โครงการวิจัยประเภทงบประมาณเงินรายได้จากเงินอุดหนุนรัฐบาล
(งบประมาณแผ่นดิน) ประจำปีงบประมาณ พ.ศ. 2560

มหาวิทยาลัยบูรพา

รหัสโครงการ 387368

สัญญาเลขที่ 97/2560

รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์

การผลิตกรีนดีเซลโดยการเร่งปฏิกิริยาไฮโดรดีออกซีจิเนชั่นของ
ไตรกลีเซอไรด์จากน้ำมันสบู่ดำ

Green Diesel Production via Catalytic
Hydrodeoxygenation of Triglycerides from Jatropha Oil

การะเกด เทศศรี

ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์

มหาวิทยาลัยบูรพา

กันยายน 2561

กิตติกรรมประกาศ

งานวิจัยนี้ได้รับทุนสนับสนุนการวิจัยจากงบประมาณเงินรายได้จากเงินอุดหนุนรัฐบาล
(งบประมาณแผ่นดิน) ประจำปีการศึกษา พ.ศ. 2560 มหาวิทยาลัยบูรพา ผ่านสำนักงานคณะกรรมการวิจัย
แห่งชาติ เลขที่สัญญา 97/2560

บทคัดย่อ

อนุภาคนาโนโลหะเหล็กบนตัวรองรับอนุภาคนาโนมีโซพอร์ซิลิกา (Fe/MCM-41) ได้ถูกพัฒนาขึ้นเพื่อการผลิตเชื้อเพลิงเหลวทดแทนดีเซลจากน้ำมันสบูดำ เพื่อใช้เป็น การสังเคราะห์ Fe/MCM-41 ทำโดยวิธีโซล-เจล (sol-gel) และวิธีการจุ่มเคลือบ (impregnation) วิเคราะห์คุณลักษณะโดยเทคนิคต่างๆ ได้แก่ เทคนิคจุลทรรศน์อิเล็กตรอนชนิดส่องผ่าน (TEM) เทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ (XRD) เทคนิคโฟโตอิเล็กตรอนสเปกโทรสโกปี (XPS) เทคนิคการวิเคราะห์พื้นผิวและปริมาตรรูพรุน (BET) และเทคนิคการโปรแกรมอุณหภูมิเพื่อทดสอบการรีดักชัน (TPR) การศึกษาประสิทธิภาพตัวเร่งปฏิกิริยา Fe/MCM-41 ในการเกิดปฏิกิริยาไฮโดรดีออกซีเจนชันน้ำมันสบูดำ ใช้กรดโอเลอิกเป็นต้นแบบการศึกษา ทดสอบปฏิกิริยาการบำบัดโดยไฮโดรเจน (hydrotreating) โดยกระบวนการแบบกะภายใต้อุณหภูมิ 270 ถึง 300 องศาเซลเซียส ความดัน 30 บาร์ เป็นเวลา 6 ชั่วโมง ในรีแอกเตอร์เทฟลอน พบว่าได้ร้อยละการเปลี่ยน (% conversion) เท่ากับ 100 ร้อยละผลิตภัณฑ์ (% yield) เท่ากับร้อยละ 67 และร้อยละความจำเพาะ (selectivity) เท่ากับ 97 ที่สภาวะที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส ความดัน 40 บาร์ เวลาในการเกิดปฏิกิริยา 8 ชั่วโมง โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 10 wt% Fe/MCM-41 การทดสอบผลิตภัณฑ์ที่ได้จากปฏิกิริยาไฮโดรดีออกซีเจนชันของน้ำมันสบูดำ พบว่าให้ผลใกล้เคียงกับการทดสอบในกรดโอเลอิก โดยได้ผลิตภัณฑ์เป็นไฮโดรคาร์บอนสายโซ่ตรงที่มีจำนวนคาร์บอน 18 ตัว (ออกตะเดเคน) และ 16 ตัว (เฮกซะเดเคน) เป็นผลิตภัณฑ์หลัก ในขณะที่เฮปตะเดเคนซึ่งเกิดจากปฏิกิริยาการกำจัดหมู่คาร์บอนิล (decarbonylation) พบเพียงร้อยละ 1-2 ความจำเพาะในการเกิดปฏิกิริยาไฮโดรดีออกซีเจนชันขึ้นอยู่กับแรงกระทำระหว่างเหล็กอะตอมและออกซิเจนอะตอมซึ่งขึ้นอยู่กับขนาดอนุภาคและการกระจายตัวของอนุภาคนาโนเหล็กในโพรงนาโนมีโซ

Abstract

Iron nanoparticles supported on mesoporous silica nanoparticles ($\text{Fe}^0/\text{MCM-41}$ nanoparticles) was developed to produce liquid fuel from jatropha oil. $\text{Fe}/\text{MCM-41}$ nanoparticles was prepared by sol-gel and an impregnation method and characterized by different techniques; transmission electron microscope (TEM), X-Ray diffraction (XRD), X-Ray photoelectron spectroscopy (XPS), Brunauer–Emmett–Teller (BET) and temperature program reduction (TPR). Oleic acid was used as a model for studying the catalytic performance of $\text{Fe}^0/\text{MCM-41}$ for the hydrodeoxygenation of triglycerides containing in Jatropha oil. The hydrotreatment was investigated in a batch system under conditions of 270 to 300°C, 30 bar and 6 h in a Teflon-lined autoclave. A 100% conversion, yield of 67% and a selectivity of 97% were obtained at 300°C, 40 bar and 8 h over the 10 wt% $\text{Fe}/\text{MCM-41}$ catalyst. Similar results were obtained for the hydrotreatment of jatropha oil. The straight chain of hydrodeoxygenation products (octadecane; C18 and hexadecane; C16) was the main components while only 1-2% heptadecane from decarbonylation was detected. High selectivity of hydrodeoxygenation depends on the strength of Fe and oxygen bond which depended on the particle size and dispersion of Fe nanoparticles in mesoporous pore.

สารบัญเรื่อง

	หน้า
1. บทนำ	1
1.1 ที่มาและความสำคัญ.....	1
1.2 การทบทวนวรรณกรรม.....	2
1.3 วัตถุประสงค์โครงการวิจัย.....	4
1.4 ขอบเขตโครงการวิจัย.....	4
1.5 ทฤษฎี สมมุติฐาน และกรอบแนวความคิดของแผนงานวิจัย.....	4
1.6 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ.....	5
1.7 แผนการถ่ายทอดเทคโนโลยีหรือผลการวิจัยสู่กลุ่มเป้าหมาย.....	5
2. วิธีการทดลอง	6
2.1 เครื่องมือวิเคราะห์ อุปกรณ์ และสารเคมี.....	6
2.2 การวิเคราะห์น้ำมันสบู่ดำ.....	7
2.3 การสังเคราะห์อนุภาคนาโนซิลิกาที่มีโซพอร์ส MCM-41.....	8
2.4 การสังเคราะห์อนุภาคนาโนโลหะเหล็กบนตัวรองรับอนุภาคนาโนซิลิกาที่มีโซพอร์ส (Fe ⁰ /MCM-41).....	8
2.5 ปฏิริยาไฮโดรตีดออกซีจีเนชั่น.....	8
2.6 การหาปริมาณร้อยละผลิตภัณฑ์จากปฏิริยาไฮโดรตีดออกซีจีเนชั่น	9
3 ผลการทดลองและอภิปราย	11
3.1 การวิเคราะห์กรดไขมันองค์ประกอบน้ำมันสบู่ดำ.....	11
3.2 การสังเคราะห์และการพิสูจน์เอกลักษณ์ซิลิกาที่มีโซพอร์ส.....	11
3.3 การสังเคราะห์และการวิเคราะห์อนุภาคนาโน Fe/MCM-41.....	13
3.4 ปฏิริยาการบำบัดกรดโอเลอิกด้วยไฮโดรเจนโดยใช้ตัวเร่งปฏิริยา.....	24
3.5 การผลิตกรีนดีเซลจากน้ำมันสบู่ดำ.....	29

สารบัญเรื่อง (ต่อ)

	หน้า
4 สรุปผลการทดลอง.....	33
รายงานสรุปการเงิน.....	35
บรรณานุกรม.....	36
ประวัตินักวิจัย.....	38

สารบัญตาราง

ตารางที่	หน้า
3.1 องค์ประกอบของกรดไขมันอิสระในน้ำมันสบู่ดำ.....	11
3.2 ร้อยละองค์ประกอบของธาตุตัวอย่าง Fe/ MCM-41 โดยเทคนิค EDX.....	15
3.3 พื้นที่ผิวของ MCM-41 and Fe/MCM-41 ที่ร้อยละปริมาณเหล็กต่างๆ และ สมบัติของโพรง.....	18
3.4 องค์ประกอบที่พื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยานาโน 5%Fe/MCM-41.....	22
3.5 ร้อยละการเกิดสารผลิตภัณฑ์จากปฏิกิริยาการแยกสลายโดยตัวเร่งปฏิกิริยาของ กรดโอลิกอิกที่อุณหภูมิที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาต่างๆ.....	23
3.6 การบำบัดกรดโอลิกโดยไฮโดรเจนในสภาวะที่มีตัวเร่งปฏิกิริยา 10%Fe/MCM-41 ที่เวลาต่างๆ.....	26
3.7 ปฏิกิริยาการบำบัดโดยไฮโดรเจนของกรดโอลิกโดยตัวเร่งปฏิกิริยา 10%Fe/MCM-41 ที่ความดันของแก๊สไฮโดรเจนต่างๆ.....	26
3.8 ร้อยละการเปลี่ยนแปลงปฏิกิริยาการบำบัดกรดโอลิกโดยไฮโดรเจน เมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาต่างๆ.....	27
3.9 ร้อยละผลิตภัณฑ์จากปฏิกิริยาการย่อยสลายโดยตัวเร่งปฏิกิริยาของน้ำมันสบู่ดำ โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 10%Fe/MCM-41.....	29

สารบัญภาพ

ภาพที่	หน้า
2.1 แผนภาพรีแอกเตอร์สำหรับใช้ศึกษาปฏิกิริยาไฮโดรดีออกซีจีเนชัน.....	9
2.2 รีแอกเตอร์ที่ใช้ในการผลิตกรีนไปโอดีเซล.....	9
2.3 โปรแกรมควบคุมอุณหภูมิคอลัมน์สำหรับการวิเคราะห์.....	10
3.1 ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนของมีโซพอร์ซิลิกา (ก ค และ ง) ที่กำลังขยายต่างๆ ข) แผนภาพการกระจายตัวของขนาดอนุภาคมีโซพอร์ซิลิกา.....	12
3.2 แผนภาพกระบวนการเตรียมอนุภาคนาโนซิลิกา MCM-41.....	13
3.3 ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนของตัวเร่งปฏิกิริยา Fe/MCM-41 ปริมาณเหล็กร้อยละ 5.....	14
3.4 ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนของตัวเร่งปฏิกิริยา Fe/MCM-41 ปริมาณเหล็กร้อยละ 10.....	14
3.5 ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนของตัวเร่งปฏิกิริยา Fe/MCM-41 หลังการบำบัดด้วยไฮโดรเจน ปริมาณเหล็กร้อยละ 5 หลังจากการให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส ภายใต้บรรยากาศไฮโดรเจนเป็นเวลา 2 ชั่วโมง.....	15
3.6 ไอโซเทอมการดูดซับและการคายการดูดซับของอนุภาคนาโน MCM-41.....	16
3.7 การการกระจายตัวของขนาดโพรงของ MCM-41.....	17
3.8 ไอโซเทอมการดูดซับของอนุภาคนาโน ก) 5% Fe/MCM-41 และ ข) 10%Fe/MCM-41.....	18
3.9 รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ที่ค่ามุมต่ำของอนุภาคนาโน MCM-41.....	19
3.10 รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ที่ค่ามุมการเลี้ยวเบนต่ำของตัวอย่างอนุภาคนาโนซิลิกา Fe/MCM-41.....	20
3.11 รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของตัวเร่งปฏิกิริยา Fe/MCM-41 ที่ผ่านการบำบัดและไม่บำบัดด้วยแก๊สไฮโดรเจน.....	21

สารบัญภาพ (ต่อ)

ภาพที่	หน้า
3.12 XPS สเปกตรัมแบบหยาบของ ก) 5% Fe-MCM-41 และแบบละเอียดของ Fe 2p (ข) Si 2p (ค) และ O 1s (ง).....	22
3.13 H ₂ -TPR โพรไฟล์ของ Fe/MCM-41 ที่ร้อยละเหล็กต่างๆ กัน.....	23
3.14 โครมาโทแกรมจากปฏิกิริยาการบำบัดกรดโอเลอิกด้วยไฮโดรเจนในตัวทำละลาย โดเดเคน โดยอนุภาคนาโน 10%Fe/ MCM-41 เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา สภาวะที่ใช้: ระยะเวลาในการเกิดปฏิกิริยา 6 ชั่วโมง ความดัน 30 บาร์ ร้อยละตัวเร่งปฏิกิริยา เท่ากับ 40.....	24
3.15 ร้อยละการเปลี่ยนกรดโอเลอิกเป็น 1-ออกตะเตคานอล เมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 10%Fe/MCM-41 สภาวะที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยา: อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส ความดัน 30 บาร์ และร้อยละโดยโมลของเหล็กเท่ากับ 40.....	25
3.16 ร้อยละความจำเพาะการเกิดออกตะเตเคน เฮปตะเตเคน และร้อยละการเกิดปฏิกิริยาไฮโดรดีออกซีจีนชัน (%HDO) ของกรดโอเลอิกโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยานาโน 10%Fe/MCM-41.....	28
3.17 โครมาโทแกรมผลิตภัณฑ์จากกระบวนการบำบัดน้ำมันสุปุดำโดยไฮโดรเจนโดย ตัวเร่งปฏิกิริยานาโน 10%Fe/MCM-41.....	30
3.18 แผนภาพการเกิดปฏิกิริยาการบำบัดกรดโอเลอิกโดยไฮโดรเจนโดยใช้ตัวเร่ง ปฏิกิริยานาโน 10% Fe/MCM-41.....	31

บทสรุปผู้บริหาร

(Executive Summary)

ข้าพเจ้าผู้ช่วยศาสตราจารย์การะเกด เทศศรี ได้รับทุนสนับสนุนโครงการวิจัยจากมหาวิทยาลัยบูรพา ประเภทงบประมาณเงินรายได้ จากเงินอุดหนุนรัฐบาล (งบประมาณแผ่นดิน) มหาวิทยาลัยบูรพา โครงการวิจัย เรื่อง การผลิตกรีนดีเซลโดยการเร่งปฏิกิริยาไฮโดรดีออกซีจีเนชันของไตรกลีเซอไรด์จากน้ำมันสบู่ดำ (Green Diesel Production via Catalytic Hydrodeoxygenation of Triglycerides from Jatropha Oil) รหัสโครงการ 387368 / สัญญาเลขที่ 97/2560 ได้รับงบประมาณรวมทั้งสิ้น 65,5000 บาท (หกแสนห้าหมื่นห้าพันบาทถ้วน) ระยะเวลาดำเนินงาน 1 ปี (ระหว่างวันที่ 1 ตุลาคม 2559 ถึงวันที่ 30 กันยายน 2560)

บทคัดย่อ

อนุภาคนาโนโลหะเหล็กบนตัวรองรับอนุภาคนาโนมีโซพอร์ซซิลิกา (Fe/MCM-41) ได้ถูกพัฒนาขึ้นเพื่อการผลิตเชื้อเพลิงเหลวทดแทนดีเซลจากน้ำมันสบู่ดำ เพื่อใช้เป็น การสังเคราะห์ Fe/MCM-41 ทำโดยวิธีโซล-เจล (sol-gel) และวิธีการจุ่มเคลือบ (impregnation) วิเคราะห์คุณสมบัติโดยเทคนิคต่างๆ ได้แก่ เทคนิคจุลทรรศน์อิเล็กตรอนชนิดส่องผ่าน (TEM) เทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ (XRD) เทคนิคโฟโตอิเล็กตรอนสเปกโทรสโกปี (XPS) เทคนิคการวิเคราะห์พื้นผิวและปริมาตรรูพรุน (BET) และเทคนิคการโปรแกรมอุณหภูมิเพื่อทดสอบการรีดักชัน (TPR) การศึกษาประสิทธิภาพตัวเร่งปฏิกิริยา Fe/MCM-41 ในการเกิดปฏิกิริยาไฮโดรดีออกซีจีเนชันน้ำมันสบู่ดำ ใช้กรดโอเลอิกเป็นต้นแบบการศึกษา ทดสอบปฏิกิริยาการบำบัดโดยไฮโดรเจน (hydrotreating) โดยกระบวนการแบบกะภายใต้อุณหภูมิ 270 ถึง 300 องศาเซลเซียส ความดัน 30 บาร์ เป็นเวลา 6 ชั่วโมง ในรีแอกเตอร์เทพลอน พบว่าได้ร้อยละการเปลี่ยน (% conversion) เท่ากับ 100 ร้อยละผลิตภัณฑ์ (% yield) เท่ากับร้อยละ 67 และร้อยละความจำเพาะ (selectivity) เท่ากับ 97 ที่สภาวะที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส ความดัน 40 บาร์ เวลาในการเกิดปฏิกิริยา 8 ชั่วโมง โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 10 wt% Fe/MCM-41 การทดสอบผลิตภัณฑ์ที่ได้จากปฏิกิริยาไฮโดรดีออกซีจีเนชันของน้ำมันสบู่ดำ พบว่าให้ผลใกล้เคียงกับการทดสอบในกรดโอเลอิก โดยได้ผลิตภัณฑ์เป็นไฮโดรคาร์บอนสายโซ่ตรงที่ที่จำนวนคาร์บอน 18 ตัว (ออกตะเดเคน) และ 16 ตัว (เฮกซะเดเคน) เป็นผลิตภัณฑ์หลัก ในขณะที่เฮปตะเดเคนซึ่งเกิดจากปฏิกิริยาการกำจัดหมู่คาร์บอนิล (decarbonylation) พบเพียงร้อยละ 1-2 ความจำเพาะในการเกิดปฏิกิริยาไฮโดรดีออกซีจีเนชันขึ้นอยู่กับแรงกระทำระหว่างเหล็กอะตอมและออกซิเจนอะตอมซึ่งขึ้นอยู่กับขนาดอนุภาคและการกระจายตัวของอนุภาคนาโนเหล็กในโพรงขนาดมีโซ

ผลผลิต/ผลลัพธ์

1. สามารถผลิตบัณฑิตระดับปริญญาโท สาขาเคมี 1 คน ที่มีความรู้ความสามารถด้านการพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยานาโน
2. นำเสนอผลงานวิชาการ ในการประชุมนานาชาติ The 8th Tokyo Conference on Advanced Catalytic Science and Technology (TOCAT8) วันที่ 5-10 สิงหาคม 2561 ณ ศูนย์การประชุมแปซิฟิก เมือง Yokohama ประเทศญี่ปุ่น
3. นำเสนอผลงานวิชาการในการประชุม 8th IUPAC International Conference on Green Chemistry ระหว่างวันที่ 9-14 กันยายน พ.ศ. 2561 โรงแรมแวงกรีล่า กรุงเทพฯ ประเทศไทย
4. กำลังอยู่ในขั้นตอนการเขียนต้นฉบับงานตีพิมพ์ เรื่อง Selective hydrodeoxygenation of jatropha oil to green diesel over Fe/MCM-41 nanoparticles
5. ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผลิตได้จะถูกพัฒนาต่อยอดเพื่อใช้ในเชิงการค้าต่อไป

ข้อเสนอแนะ

การนำไปใช้จริงยังต้องระวังไม่ให้ตัวเร่งสัมผัสกับอากาศ ควรเก็บภายใต้บรรยากาศไนโตรเจน

บทที่ 1 บทนำ

1.1 ที่มาและความสำคัญ

ปัจจุบันความต้องการพลังงานของโลกเพิ่มสูงขึ้น โดยเฉพาะความต้องการน้ำมันดิบซึ่งมีแนวโน้มสูงขึ้นอย่างต่อเนื่องในขณะที่แหล่งน้ำมันดิบมีในปริมาณที่จำกัด หากยังคงมีการใช้อย่างต่อเนื่องโดยไม่มีแหล่งพลังงานทดแทน น้ำมันดิบคงจะหมดไปจากโลกในอีกไม่กี่สิบปีข้างหน้า ประเทศไทยเป็นประเทศเกษตรกรรม การผลิตพลังงานทดแทนจากชีวมวลจะเป็นกุญแจสำคัญที่จะนำไปสู่ความยั่งยืนด้านพลังงานและการพัฒนาประเทศอย่างยั่งยืนในระบบเศรษฐกิจ ปัจจุบันประเทศทั่วโลก รวมทั้งประเทศไทยต่างมีนโยบายส่งเสริมงานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับการผลิตพลังงานชีวมวลเพื่อทดแทนน้ำมันดิบอย่างกว้างขวาง น้ำมันจากพืชเป็นแหล่งพลังงานหมุนเวียน เพื่อทดแทนน้ำมันดีเซลที่น่าสนใจ ซึ่งนอกจากจะให้น้ำมันที่มีคุณสมบัติต่างๆ ใกล้เคียงกับดีเซลแล้ว น้ำมันที่ได้ยังเป็นมิตรกับสิ่งแวดล้อม นอกจากนี้ น้ำมันจากพืชยังเป็นทรัพยากรหมุนเวียนที่สามารถปลูกพืชนั้นทดแทนได้ หนึ่งในแหล่งพลังงานจากพืชได้แก่ สบู่ดำ (*Jatropha curcas*) สบู่ดำเป็นพืชน้ำมันที่ไม่ใช่เพื่อบริโภค มีปริมาณน้ำมันสูง จึงมีศักยภาพสูงยิ่งขึ้นในการใช้เป็นวัตถุดิบเพื่อผลิตเชื้อเพลิงดีเซลชีวภาพ ไบโอดีเซลเป็นเชื้อเพลิงทดแทนน้ำมันดีเซลที่ผลิตจากกระบวนการทรานเอสเทอริฟิเคชัน แม้ว่าไบโอดีเซลที่ผลิตได้จะมีสมบัติใกล้เคียงกับน้ำมันดีเซลและเป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อม อย่างไรก็ตามไบโอดีเซลยังมีข้อจำกัดบางประการ เช่น ค่าความเสถียรของน้ำมัน ดังนั้นเพื่อให้ได้ดีเซลที่มีคุณภาพสูงจากแหล่งชีวภาพ ปัจจุบันงานวิจัยจำนวนมากสนใจการพัฒนาเทคโนโลยีการผลิตเชื้อเพลิงทดแทนน้ำมันดีเซลที่มีโครงสร้างและสมบัติใกล้เคียงกับน้ำมันดีเซลที่สุด

กรีนดีเซล (green diesel) (Arun, Sharma & Dalai, 2015) หรือดีเซลทดแทนที่ผลิตจากแหล่งชีวมวล ประกอบด้วยสารประกอบไฮโดรคาร์บอนเหมือนกับดีเซลจากเชื้อเพลิงฟอสซิล สามารถผลิตได้จากแหล่งชีวมวล เช่น เซลลูโลส แป้ง น้ำตาลและน้ำมันซึ่งมีไตรกลีเซอไรด์เป็นองค์ประกอบผ่านกระบวนการบำบัดด้วยไฮโดรเจนแบบใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา (Hydrotreating) โดยใช้ไฮโดรเจนตั้งออกซิเจนออกจากโครงสร้าง กรีนดีเซลมีคุณสมบัติต่างๆ ที่ดี เช่น จุดเดือดใกล้เคียงดีเซล น้ำมันมีค่าความเสถียรมากกว่า มีค่าความหนาแน่นน้อยกว่าทำให้ น้ำมันไม่หนืดเกินไป มีค่าซีเทนสูงกว่า และมีประสิทธิภาพการเผาไหม้ที่ดี และยังช่วยลดการปลดปล่อยแก๊สเรือนกระจก เช่น คาร์บอนไดออกไซด์ (Knothe, 2010) ในอนาคตการพัฒนาเทคโนโลยีการผลิตกรีนดีเซลจะมีบทบาทสำคัญต่อการพัฒนาพลังงานทดแทนที่สามารถใช้กับเครื่องยนต์ความเร็วรอบสูงในระบบภาคการขนส่ง และเพื่อการผลิตกระแสไฟฟ้า

การพัฒนาเทคโนโลยีตัวเร่งปฏิกิริยามีความสำคัญอย่างยิ่งต่อการผลิตกรีนดีเซล จากความก้าวหน้าทางด้านนาโนศาสตร์และนาโนเทคโนโลยีอย่างรวดเร็ว ทำให้นักวิทยาศาสตร์สามารถออกแบบโครงสร้างตัวเร่งปฏิกิริยาระดับนาโนให้มีขนาด รูปร่าง และองค์ประกอบได้ตามต้องการ ซึ่งนอกจากจะทำให้มีประสิทธิภาพใน

การเร่งปฏิกิริยาเป็นที่น่าพอใจแล้ว ยังสามารถปรับแต่งสมบัติทางฟิสิกส์และสมบัติทางเคมีในระดับอะตอมให้มีความจำเพาะในการเร่งปฏิกิริยาอีกด้วย (Narayanan & El-Sayed, 2004) งานวิจัยนี้มุ่งหวังพัฒนาเทคโนโลยีการผลิตกรีนดีเซลต้นทุนต่ำเชิงพาณิชย์ โดยการพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยานาโนประสิทธิภาพสูงที่สามารถผลิตกรีนดีเซลคุณภาพสูง จากปฏิกิริยาไฮโดรดีออกซิเจนชันโดยใช้ความดันแก๊สไฮโดรเจนและอุณหภูมิต่ำลง เพื่อลดต้นทุนการผลิต หากเทคโนโลยีการผลิตกรีนดีเซลสามารถคุ้มทุนในเชิงพาณิชย์ นอกจากจะทำให้เกิดความยั่งยืนด้านพลังงานและสิ่งแวดล้อมแล้ว ในแง่ของสังคมจะช่วยเพิ่มรายได้ให้แก่ภาคเกษตรกรรม

1.2 การทบทวนวรรณกรรม

เชื้อเพลิงดีเซลจากชีวมวลสามารถผลิตได้จากปฏิกิริยาทรานเอสเทอร์ฟิเคชันของไตรกลีเซอไรด์และจากกระบวนการบำบัดด้วยไฮโดรเจนแบบใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา ผลิตภัณฑ์ที่ได้จากปฏิกิริยาทรานเอสเทอร์ฟิเคชันเรียกว่าไบโอดีเซล ซึ่งเป็นสารผสมของเมทิลเอสเทอร์ของกรดไขมัน ในขณะที่ผลิตภัณฑ์จากกระบวนการบำบัดโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาภายใต้บรรยากาศไฮโดรเจน เรียกว่า กรีนดีเซล (green diesel) ซึ่งเป็นของผสมของไฮโดรคาร์บอนที่มีโครงสร้างหลักประกอบด้วยเฮปตะเตเคนและออกตะเตเคน เชื้อเพลิงทั้งสองชนิดนี้สามารถใช้เป็นสารเติมแต่งในน้ำมันดีเซล ไบโอดีเซลสามารถใช้ในการเพิ่มประสิทธิภาพการหล่อลื่นในขณะที่กรีนดีเซลสามารถช่วยเพิ่มค่าเลขซีเทน ในการผลิตไบโอดีเซลจะใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดเบสที่อุณหภูมิประมาณ 60 องศาเซลเซียส และที่ความดัน 1 บรรยากาศ (Kumar Tiwari, Kumar & Raheman, 2007) ในขณะที่การผลิตกรีนดีเซลต้องการตัวเร่งปฏิกิริยาของแข็งหลายหน้าที่ (bifunctional solid catalyst) (กรด/โลหะ) และใช้อุณหภูมิประมาณ 300 °C ความดันแก๊สไฮโดรเจน 5 เมกะปาสกาล (Knothe, 2010) ในระบบที่มีการไหลของไฮโดรเจนอย่างต่อเนื่อง กระบวนการไฮโดรเจน เป็นกระบวนการที่มีการใช้มานานแล้วเพื่อกำจัดเฮทเทอโรอะตอม เช่น ซัลเฟอร์ ไนโตรเจน ออกซิเจน และโลหะ ออกจากน้ำมันดีเซล เช่นเดียวกับการผลิตกรีนดีเซลจากน้ำมัน ต้องมีการกำจัดสารประกอบออกซิเจนที่ลดเสถียรภาพทางเคมีและพลังงานของเชื้อเพลิง จึงจะได้กรีนดีเซลที่มีเสถียรภาพทางความร้อนและคุณสมบัติการเผาไหม้คล้ายกับน้ำมันเชื้อเพลิง โดยเกิดผ่านกระบวนการดึงออกซิเจนออกจากวัตถุดิบ (deoxygenation) ซึ่งรวมถึงปฏิกิริยาไฮโดรดีออกซิเจนชัน (hydrodeoxygenation) กระบวนการดีคาร์บอกซิเลชัน (decarboxylation) และกระบวนการดีคาร์บอนิลเลชัน (decarbonylation) ของไตรกลีเซอไรด์

ตัวเร่งปฏิกิริยาที่นิยมใช้ในการผลิตกรีนดีเซลจากกระบวนการไฮโดรเจน ได้แก่ การใช้สารประกอบซัลไฟด์ของโลหะทรานสิชัน (Kumar et al., 2010) เช่น Ni, Co และการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะมีค่า เช่น Pd และ Pt บนตัวรองรับโลหะออกไซด์ เช่น ซีโอไลต์ ซิลิกา อลูมินา ที่โครงสร้างมีพรงหรือรูพรุน (Nimmanwudipong, Runnebaum, Block & Gates, 2011) ในขณะที่การใช้โลหะมีค่าบนตัวรองรับโลหะออกไซด์ สามารถหลีกเลี่ยงการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาซัลไฟด์ กระบวนการกำจัดซัลเฟอร์ทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยามี

ประสิทธิภาพลดลงและเกิดการปนเปื้อนของซัลไฟต์ในเชื้อเพลิง ยิ่งไปกว่านั้นตัวเร่งปฏิกิริยาเหล่านี้มีความจำเพาะต่ำ ขอบที่จะเกิดปฏิกิริยาการแตกตัว (cracking) ทำให้เกิดไฮโดรคาร์บอนที่ได้มีการกระจายตัวของสายโซ่สูง และการขจัดหมู่คาร์บอนิลซึ่งผลิตภัณฑ์ที่ได้มีจำนวนคาร์บอนลดลง 1 ตัว มากกว่าการเกิดปฏิกิริยาไฮโดรต็อกซิเจนชันซึ่งผลิตภัณฑ์ที่ได้มีจำนวนคาร์บอนเท่าเดิม

Gong, Shinozaki, Shi & Qian (2012) ศึกษาการผลิตไบโอดีเซลจากน้ำมันสบู่ดำโดยตัวเร่งปฏิกิริยา PtPd/Al₂O₃ และ NiMoP/Al₂O₃ ภายใต้อุณหภูมิ 330-390 องศาเซลเซียส ความดัน 3 เมกะปาสคาล เวลา 2 ชั่วโมง ใน fixed bed รีแอกเตอร์ พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งสอง สามารถผลิตไฮโดรคาร์บอนเหลว ได้ถึงร้อยละ 82 ยิ่งกว่านั้น ผลิตภัณฑ์ไฮโดรคาร์บอนที่ได้มีค่ากรดไขมันต่ำ มีความหนาแน่นและความหนืดที่เหมาะสม มีค่าเลขซีเทนค่อนข้างสูง โดยกลไกการขจัดออกซิเจนออกจากรวมทั้งสบู่ดำพบว่าเกิดจากปฏิกิริยาการขจัดหมู่คาร์บอนิลและ/หรือการขจัดหมู่คาร์บอกซิลเป็นหลัก แต่ตัวเร่งปฏิกิริยา NiMoP/Al₂O₃ ใช้เวลาในการเกิดปฏิกิริยานานกว่า จากความสำเร็จของการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะ Ni ในการผลิตกรีนดีเซล ทำให้ความสนใจในการนำโลหะทรานสิชันที่มีราคาไม่แพงมาใช้มากขึ้น โดยเฉพาะโลหะเหล็กซึ่งมีความสามารถในการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน-รีดักชันได้ดี พบมากในธรรมชาติ จึงเป็นที่น่าสนใจ ในขณะเดียวกันก็มีนักวิจัยจำนวนมากศึกษาตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็กในกระบวนการ Fisher Tropsh มาหลายสิบปีแล้ว (Dry, 2002) มีรายงานประสิทธิภาพและความจำเพาะต่อปฏิกิริยาไฮโดรต็อกซิเจนชันของกรดไขมัน โดย Kandel, Anderegg, Nelson, Chaudhary, & Slowing (2014) ซึ่งได้สังเคราะห์อนุภาคนาโนโลหะเหล็กบนตัวรองรับมีโซพอร์ส ซิลิกา ในการผลิตกรีนดีเซลโดยเปลี่ยนจากกรดโอลิอิกเป็นกรดสเตริก และเกิดปฏิกิริยารีดักชันต่อเป็นแอลดีไฮด์และแอลกอฮอล์เป็นสารตัวกลาง โดยพบว่าความดันของแก๊สไฮโดรเจนเป็นตัวควบคุมสมดุลระหว่างอัลดีไฮด์และแอลกอฮอล์ ปฏิกิริยาเกิดได้สองทางคือ การกำจัดหมู่คาร์บอนิลของอัลดีไฮด์ หรือการกำจัดน้ำของแอลกอฮอล์ ซึ่งทั้งสองกระบวนการเปลี่ยนไฮโดรคาร์บอนที่ไม่อิ่มตัวเป็นอัลเคน โดยกระบวนการที่เกิดผ่านการกำจัดน้ำของแอลกอฮอล์ สามารถเกิดได้ที่อุณหภูมิต่ำกว่า การกำจัดหมู่คาร์บอนิลของอัลดีไฮด์ และปฏิกิริยาการแตกตัวเมื่อใช้เหล็ก/มีโซพอร์สซิลิกาเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา โดยสามารถเกิดได้ที่อุณหภูมิ 290 องศาเซลเซียส ที่ความดันไฮโดรเจน 30 บาร์ จากข้อมูลที่มีการค้นคว้า จึงมีความเป็นไปได้ในการลดต้นทุนการผลิตกรีนดีเซลมีมากขึ้น การสามารถควบคุมให้ปฏิกิริยาเกิดผ่านเฉพาะปฏิกิริยาไฮโดรต็อกซิเจนชัน โดยไม่เกิดการแตกสลายเนื่องจากความร้อนจะช่วยให้สามารถใช้ประโยชน์ของคาร์บอนได้อย่างคุ้มค่า และการลดอุณหภูมิที่ใช้ต่ำกว่า 290 องศาเซลเซียส นับเป็นประโยชน์อย่างมากในการลดต้นทุนการผลิต งานวิจัยนี้มีแนวคิดที่จะพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยานาโนเพื่อการผลิตกรีนดีเซลจากน้ำมันสบู่ดำเพื่อแก้ไขข้อจำกัดของไบโอดีเซล โดยพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยานาโนที่ทำงานสองหน้าที่ (bifunctional catalyst) และมีความจำเพาะต่อปฏิกิริยาไฮโดรต็อกซิเจนชันและทำงานได้ที่อุณหภูมิต่ำลง และที่ความดันต่ำ

1.3 วัตถุประสงค์โครงการวิจัย

เพื่อพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยานาโนประสิทธิภาพสูงที่มีความจำเพาะต่อปฏิกิริยาไฮโดรต็อกซิเจเนชัน เพื่อการผลิตกรีนดีเซลคุณภาพสูงที่อ่อนหมุมและความดันต่ำลง

1.4 ขอบเขตโครงการวิจัย

พัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยาโดยใช้นาโนเหล็กบนตัวรองรับมีโซพอร์สซิลิกา (MCM-41) ทดสอบความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาและความจำเพาะต่อปฏิกิริยาไฮโดรต็อกซิเจเนชันของน้ำมันสบู่ดำ โดยใช้กรดโอเลอิกเป็นต้นแบบในการศึกษา

1.5 ทฤษฎี สมมุติฐาน และกรอบแนวความคิดของแผนงานวิจัย

ไตรกลีเซอไรด์ซึ่งเป็นองค์ประกอบหลักในไขมันหรือน้ำมัน สามารถนำมาใช้ผลิตเชื้อเพลิงเหลวชีวภาพในรูปของกรีนดีเซล เนื่องจากโครงสร้างประกอบด้วยกรดไขมันที่มีจำนวนคาร์บอนใกล้เคียงกับน้ำมันดีเซล เชื้อเพลิงดีเซลจากชีวมวลสามารถผลิตได้จากปฏิกิริยาทรานเอสเทอร์ฟิเคชันของไตรกลีเซอไรด์และกระบวนการบำบัดด้วยไฮโดรเจนแบบใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา ผลิตภัณฑ์ที่ได้จากปฏิกิริยาทรานเอสเทอร์ฟิเคชันเรียกว่า ไบโอดีเซล ซึ่งเป็นเมทิลเอสเทอร์ของกรดไขมัน ในขณะที่ผลิตภัณฑ์จากกระบวนการบำบัดด้วยไฮโดรเจนแบบใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา เรียกว่า กรีนดีเซล ซึ่งเป็นของผสมของไฮโดรคาร์บอนที่มีโครงสร้างหลักประกอบด้วยเฮปตะเตเคนและออกตะเตเคน เชื้อเพลิงทั้งสองชนิดนี้สามารถใช้เป็นสารเติมแต่งในน้ำมันดีเซล ไบโอดีเซลสามารถใช้ในการเพิ่มประสิทธิภาพการหล่อลื่นในขณะที่กรีนดีเซลสามารถช่วยเพิ่มค่าเลขซีเทน ในการผลิตไบโอดีเซลจะใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดเบสที่อ่อนหมุมประมาณ 60 องศาเซลเซียส และที่ความดัน 1 บรรยากาศ (Kumar Tiwari, Kumar & Raheman, 2007) ในขณะที่การผลิตกรีนดีเซลต้องการตัวเร่งปฏิกิริยาของแข็งหลายหน้าที่ (bifunctional solid catalyst) (กรด/โลหะ) และใช้อุณหภูมิประมาณ 300 °C ความดันแก๊สไฮโดรเจน 5 เมกะปาสคาล (Knothe, 2010) ในระบบที่มีการไหลของไฮโดรเจนอย่างต่อเนื่อง กระบวนการไฮโดรเจน เป็นกระบวนการที่มีการใช้มานานแล้วเพื่อกำจัดเฮทเทอโรอะตอม เช่น ซัลเฟอร์ ไนโตรเจน ออกซิเจน และโลหะ ออกจากน้ำมันดีเซล เช่นเดียวกับการผลิตกรีนดีเซลจากน้ำมัน ต้องมีการกำจัดสารประกอบออกซิเจนที่ลดเสถียรภาพทางเคมีและพลังงานของเชื้อเพลิง จึงจะได้กรีนดีเซลที่มีเสถียรภาพทางความร้อนและคุณสมบัติการเผาไหม้คล้ายกับน้ำมันเชื้อเพลิง โดยเกิดผ่านกระบวนการดึงออกซิเจนออกจากวัตถุดิบ (deoxygenation) ซึ่งรวมถึงปฏิกิริยาไฮโดรต็อกซิเจเนชัน กระบวนการขจัดหมู่คาร์บอกซิล (decarboxylation) และกระบวนการกำจัดหมู่คาร์บอนิล (decarbonylation) ของไตรกลีเซอไรด์

ตัวเร่งปฏิกิริยาที่นิยมใช้ในการผลิตกรีนดีเซลจากกระบวนการบำบัดด้วยไฮโดรเจนแบบใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา ได้แก่ การใช้สารประกอบซัลไฟด์ของโลหะทรานซิชัน (Kumar et al., 2010) เช่น Ni, Co และการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะมีค่า เช่น Pd และ Pt บนตัวรองรับโลหะออกไซด์ เช่น ซีโอไลต์ ซิลิกา อลูมินา ที่โครงสร้างมีโพรงหรือรูพรุน (Nimmanwudipong, Runnebaum, Block & Gates, 2011) ในขณะที่การใช้โลหะมีค่าบนตัวรองรับโลหะออกไซด์ สามารถหลีกเลี่ยงการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาซัลไฟด์ กระบวนการกำจัดซัลเฟอร์ทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยามีประสิทธิภาพลดลงและเกิดการปนเปื้อนของซัลไฟด์ในเชื้อเพลิง ยิ่งไปกว่านั้นตัวเร่งปฏิกิริยาเหล่านี้มีความจำเพาะต่ำ ขอบที่จะเกิดปฏิกิริยาการแตกตัว (cracking) ทำให้เกิดไฮโดรคาร์บอนที่ได้มีการกระจายตัวของสายโซ่สูง และการขจัดหมู่คาร์บอนิลซึ่งผลิตภัณฑ์ที่ได้มีจำนวนคาร์บอนลดลง 1 ตัว มากกว่าการเกิดปฏิกิริยาไฮโดรต็อกซิเจนชัน ซึ่งผลิตภัณฑ์ที่ได้มีจำนวนคาร์บอนเท่าเดิม

1.6 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

องค์ความรู้ที่ได้จากงานวิจัยนี้ จะสามารถตีพิมพ์เพื่อเผยแพร่ในวารสารวิชาการระดับ ประเทศและนานาชาติ นอกจากนี้หน่วยงานต่างๆ ทั้งในระดับท้องถิ่น และระดับอุตสาหกรรม สามารถนำไปใช้ประโยชน์ได้โดยตรง เป็นการตอบสนองนโยบายด้านการพัฒนาพลังงานทางเลือกจากชีวภาพ

1.7 แผนการถ่ายทอดเทคโนโลยีหรือผลการวิจัยสู่กลุ่มเป้าหมาย

องค์ความรู้ที่ได้จากการพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยาเพื่อการผลิตกรีนดีเซลคุณภาพสูง จะเป็นพื้นฐานสู่การต่อยอดพัฒนาเพื่อช่วยขยายระดับการผลิตในเชิงพาณิชย์ และสามารถใช้เป็นต้นแบบให้ผู้ประกอบการเพื่อการในระดับมาตรฐานสากล ในขณะที่ต้นทุนการผลิตต่ำ สามารถนำมาใช้ทดแทนเชื้อเพลิงฟอสซิลได้ในภาคขนส่ง นอกจากนี้มีแผนเผยแพร่ความรู้สู่บัณฑิตนักศึกษาระดับปริญญาตรี และผู้ประกอบการผ่านทางนำเสนอผลงานในการประชุมวิชาการที่เกี่ยวข้อง รวมถึงการเผยแพร่ความรู้แก่ผู้สนใจทั่วไปผ่านทาง อินเทอร์เน็ตและสังคมออนไลน์

บทที่ 2

วิธีการทดลอง

2.1 เครื่องมือวิเคราะห์ อุปกรณ์ และสารเคมี

เครื่องมือวิเคราะห์

เครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี Gas chromatography; GC-2014 บริษัท Shimadzu ประเทศญี่ปุ่น

เครื่อง Photoluminescence spectrophotometer รุ่น FP-6200 บริษัท Jasco ประเทศญี่ปุ่น

เครื่อง Surface area analyzer; model Belsorp-max (Microtrac Bel, Japan)

เครื่อง Temperature programmed reduction; ChemBET Pulsar (Quantachrome Instruments ประเทศเยอรมัน)

เครื่อง Transmission electron microscope รุ่น TECNAI 20 และรุ่น FEI TECNAI G2-20S-TWIN บริษัท Philips ประเทศฮอลแลนด์

เครื่อง X-ray photoelectron spectrometer รุ่น AXIS Ultra DLD บริษัท Kratos Analytical ประเทศอังกฤษ

เครื่อง X-ray diffractometer รุ่น D8 Discover บริษัท Bruker ประเทศสหรัฐอเมริกา

อุปกรณ์

Parr reactor; model 4568 300 ml บริษัท Parr Instrument Company ประเทศสหรัฐอเมริกา

เครื่องชั่ง รุ่น AB204S บริษัท Mettler Toledo ประเทศไทย

เครื่องเซนทริฟิวก์ความเร็วสูง รุ่น Universal 320 บริษัท Hettich

เตาเผา รุ่น LT 15/11B180 บริษัท Nabertherm ประเทศเยอรมัน

เครื่องคนและเครื่องให้ความร้อนแบบควบคุมอุณหภูมิ รุ่น C-MAGHS7 บริษัท Ikatron ประเทศจีน

Micropipette ปริมาตรในช่วง 0.1-10 และ 1-10 ไมโครลิตร บริษัท Cole Parmer ประเทศไทย

เตาอบ รุ่น UN30 บริษัท Mammert

อ่างน้ำอัลตราโซนิก รุ่น VGT-1730QT บริษัท Storehouse Intertrade ประเทศจีน

สารเคมี

1-เฮปตะเดคานอล (1-Heptadecanol) ; $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{OH}$ เกรด Analytical Standard บริษัท Sigma-Aldrich ประเทศสหรัฐอเมริกา

1-ออกตะเดคานอล (1-Octadecanol); $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{17}\text{OH}$ เกรด Analytical Standard บริษัท SigmaAldrich ประเทศสหรัฐอเมริกา

1-ออกตะเตคานัล (1-Octadecanal); $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{CHO}$ เกรด Analytical Standard บริษัท Tokyo Chemical Industry ประเทศญี่ปุ่น

สารละลายมาตรฐานอัลเคน (MIX C8:0-C20:0) เกรดมาตรฐานสำหรับแก๊สโครมาโทกราฟี บริษัท Fluka analytica ประเทศสหรัฐอเมริกา

Cetyltrimethylammonium bromide (CTAB); $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}\text{N}(\text{Br})(\text{CH}_3)_3$ เกรด Analytical reagent บริษัทSigmaAldrich ประเทศสหรัฐอเมริกา

โดเดเคน (Dodecane); $\text{C}_{12}\text{H}_{26}$ เกรด Analytical reagent grade บริษัท ACROS ประเทศจีน

เอทานอล (Ethanol); $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ เกรดการค้า บริษัท J.T. Bakerประเทศมาเลเซีย

สารละลายมาตรฐาน F.A.M.E Mix GLC-10 เกรดมาตรฐานสำหรับแก๊สโครมาโทกราฟี บริษัท Supelco analytical ประเทศสหรัฐอเมริกา

เฟอร์ริกคลอไรด์ (Ferric chloride); FeCl_3 เกรด Analytical reagent บริษัท Loba Chemei ประเทศอินเดีย

เฮปตะเตเคน (Heptadecane); $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}\text{CH}_3$ เกรด Analytical Standard บริษัท Sigma-Aldrich ประเทศสหรัฐอเมริกา

เมทานอล (Methanol); CH_3OH เกรด Analytical reagent บริษัท Quality Reagent Chemical ประเทศนิวซีแลนด์

ออกตะเตเคน (Octadecane); $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{CH}_3$ เกรด Analytical Standard บริษัท Sigma-Aldrich ประเทศสหรัฐอเมริกา

กรดโอเลอิก Oleic acid; $(\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$ เกรด Analytical reagent บริษัท Sigma-Aldrich ประเทศสหรัฐอเมริกา

สเตียริก (Stearic acid); $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$ เกรด Analytical Standard บริษัท Sigma-Aldrich ประเทศสหรัฐอเมริกา

เตตระเอทิล ออโทซิลิเกต (Tetraethyl orthosilicate TEOS); $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ เกรด Analytical reagent บริษัท Sigma Aldrich ประเทศสหรัฐอเมริกา

2.2 การวิเคราะห์น้ำมันสบู่ดำ

น้ำมันสบู่ดำได้รับจากโครงการไปโอดีเซล มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์ วิเคราะห์ชนิดและ ปริมาณของ กรดไขมันอิสระที่เป็นองค์ประกอบในรูปเมทิลเอสเทอร์ของกรดไขมันอิสระจากปฏิกิริยาทรานเอสเทอร์ริฟิเคชันน้ำมันสบู่ดำกับโซเดียมไฮดรอกไซด์และเมทานอล โดยส่งวิเคราะห์ที่กรมวิทยาศาสตร์บริการ กรุงเทพมหานคร

2.3 การสังเคราะห์อนุภาคนาโนซิลิกามีโซพอร์ส MCM-41

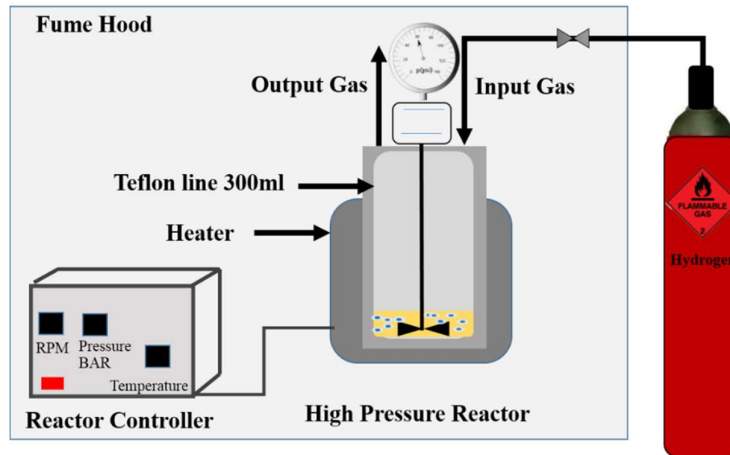
การสังเคราะห์ทำตามวิธีที่มีรายงาน (Shi et al., 2010) โดย ชั่ง CTAB 0.5 กรัม ละลายในน้ำกลั่น 240 มิลลิลิตร เติมสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์เข้มข้น 2 โมลาร์ ปริมาตร 1.75 มิลลิลิตร ลงในสารละลาย ให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส ค่อยๆ เติม TEOS ปริมาตร 2.5 มิลลิลิตร ลงในสารละลาย ให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง จะเกิดตะกอนสีขาว กรองและล้างตะกอน หลายๆ ครั้งด้วยน้ำกลั่น และเอทานอล ทำให้แห้งที่อุณหภูมิ 120 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 4 ชั่วโมง และแคลไซต์ที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 4 ชั่วโมง

2.4 การสังเคราะห์อนุภาคนาโนโลหะเหล็กบนตัวรองรับอนุภาคนาโนซิลิกามีโซพอร์ส (Fe^0 /MCM-41)

การบรรจุอนุภาคนาโนโลหะเหล็กบนซิลิกามีโซพอร์ส สามารถเตรียมโดยวิธีจุ่มเคลือบ (wet impregnation) โดยใช้โซเดียมบอโรไฮไดรด์เป็นตัวรีดิวซ์ เตรียมทำโดยชั่งซิลิกามีโซพอร์สที่เตรียมได้ 0.6 กรัม ทำให้กระจายตัวในน้ำกลั่น ปริมาตร 30 มิลลิลิตร จากนั้นค่อยๆหยดสาร ละลายเฟอร์ริกคลอไรด์ 0.2703 มิลลิกรัมในน้ำ 10 มิลลิลิตร ลงในสารแขวนลอยของซิลิกามีโซพอร์ส ให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส จนกระทั่งเกือบแห้ง กรองและล้างด้วยน้ำกลั่น หลังจากนั้นทำให้กระจายตัวในน้ำกลั่นปริมาตร 20 มิลลิลิตร ค่อยๆเติมสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ ความเข้มข้น 1 โมลาร์ ปริมาตร 20 มิลลิลิตร และคนที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 1 ชั่วโมง อนุภาคนาโน $Fe^0/mSiO_2$ จะถูกแยกออกจากของผสมโดยวิธีการเซนทริฟิวส์ล้างด้วยน้ำกลั่นและเอทานอล

2.5 ปฏิริยาไฮโดรต็อกซิเจนชัน

การทดสอบดำเนินการโดยผสมตัวเร่งปฏิริยา 10%Fe-MCM-41 160 มิลลิกรัม และกรดโอเลอิก 40 มิลลิกรัม ละลายในตัวทำละลายโทเดเคน (C:12) 30 มิลลิลิตร นำของผสมที่ได้ใส่ลงในรีแอกเตอร์ Teflon-line stainless-steel ปิดรีแอกเตอร์เรียบร้อยแล้วและปล่อยแก๊สไฮโดรเจนเข้าและไล่ออก จำนวน 3 ครั้ง หลังจากนั้นใส่แก๊สไฮโดรเจนที่ความดัน ตามที่ต้องการศึกษา ให้ความร้อนปฏิริยาที่เวลาต่างๆ ตามที่ต้องการ พร้อมทั้งคนที่ความเร็วรอบ 700 รอบต่อวินาที หลังจากครบตามเวลาที่กำหนด ปล่อยรีแอกเตอร์ให้เย็นที่อุณหภูมิห้อง และแยกของแข็งออกโดยการกรองด้วยเมมเบรน นำสารตัวอย่างที่ได้ไปวิเคราะห์สารองค์ประกอบด้วยเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี การทดสอบประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิริยาไฮโดรต็อกซิเจนชันของน้ำมันสบู่ดำ ใช้วิธีเดียวการทดสอบกับกรดโอเลอิกกับข้างต้น แผนภาพชุดอุปกรณ์สำหรับศึกษาปฏิริยาไฮโดรต็อกซิเจนชันแสดงดังรูปที่ 2.1



รูปที่ 2.1 แผนภาพรีแอกเตอร์สำหรับใช้ศึกษาปฏิกิริยาไฮโดรดีออกซีจีเนชัน

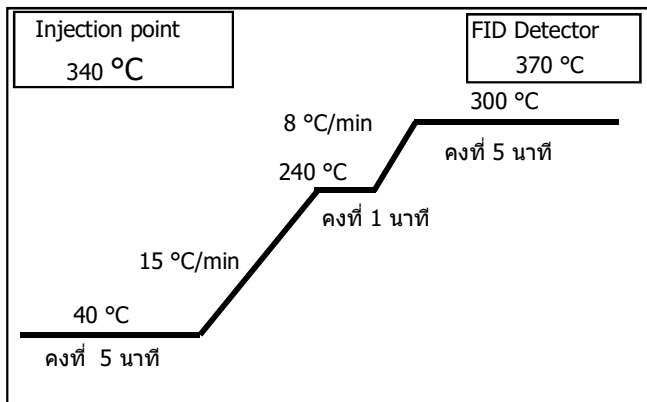
ศึกษาปัจจัยที่มีผลต่อการเกิดปฏิกิริยา โดยกำหนดให้ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาคงที่เท่ากับ เท่ากับ 160 มิลลิกรัม ความเข้มข้นกรดโอเลอิกในตัวทำละลายโตเดเคนเท่ากับ 5 มิลลิโมลาร์ ความดันแก๊สไฮโดรเจนศึกษาผลของความดันที่ 30-40 บาร์ อุณหภูมิที่ใช้ในการศึกษาเท่ากับ 250 270 และ 300 องศาเซลเซียส ศึกษาในช่วง เวลา 2-14 ชั่วโมง



รูปที่ 2.2 รีแอกเตอร์ที่ใช้ในการผลิตกรีนไบโอดีเซล

2.6 การหาปริมาณร้อยละผลิตภัณฑ์จากปฏิกิริยาไฮโดรดีออกซีจีเนชัน

วิเคราะห์สารตัวกลางและสารผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นโดยใช้เครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี ใช้ดีเทคเตอร์ชนิด flame-ionization detector (FID) ใช้คอลัมน์ชนิด DB-1HT capillary column ขนาด 30m × 0.32 mm × 0.10 μm ตั้งอุณหภูมิคอลัมน์ตามรูปที่ การเตรียมตัวอย่างสำหรับการวิเคราะห์หาปริมาณไตรคาร์บอนในผลิตภัณฑ์ของเหลวทำโดยละลายผลิตภัณฑ์ที่ได้ 50 มิลลิกรัมใน ตัวทำละลายเฮปเทน ปริมาตรสารตัวอย่างที่ฉีดแต่ละครั้งใช้ 1 ไมโครลิตร



รูปที่ 2.3 โปรแกรมควบคุมอุณหภูมิคอลัมน์สำหรับการวิเคราะห์

วิเคราะห์ปริมาณสารตัวกลางและสารผลิตภัณฑ์จากกราฟมาตรฐานของสารแต่ละชนิดจากร้อยละ การเกิดผลิตภัณฑ์จากปฏิกิริยาไฮโดรต็อกซิเจนชัน (%HDO) โดยคำนวณจากสมการที่ 2.1 (Kukushkin, Bulavchenko, Kaivhev, & Yakovlev, 2015)

$$\%HDO = \frac{\sum \text{moles of product that not contain oxygen}}{\sum \text{mole of all product}} \times 100\% \quad (2.1)$$

บทที่ 3

ผลการทดลองและอภิปราย

3.1 การวิเคราะห์กรดไขมันองค์ประกอบในน้ำมันสบู่ดำ

น้ำมันแต่ละชนิดมี จำนวนคาร์บอนอะตอมและจำนวนพันธะคู่ที่แตกต่างกัน ในการทดลองนี้เลือกใช้ น้ำมันสบู่ดำ ผลการวิเคราะห์กรดไขมันองค์ประกอบในน้ำมันสบู่ดำ แสดงในตารางที่ 3.1

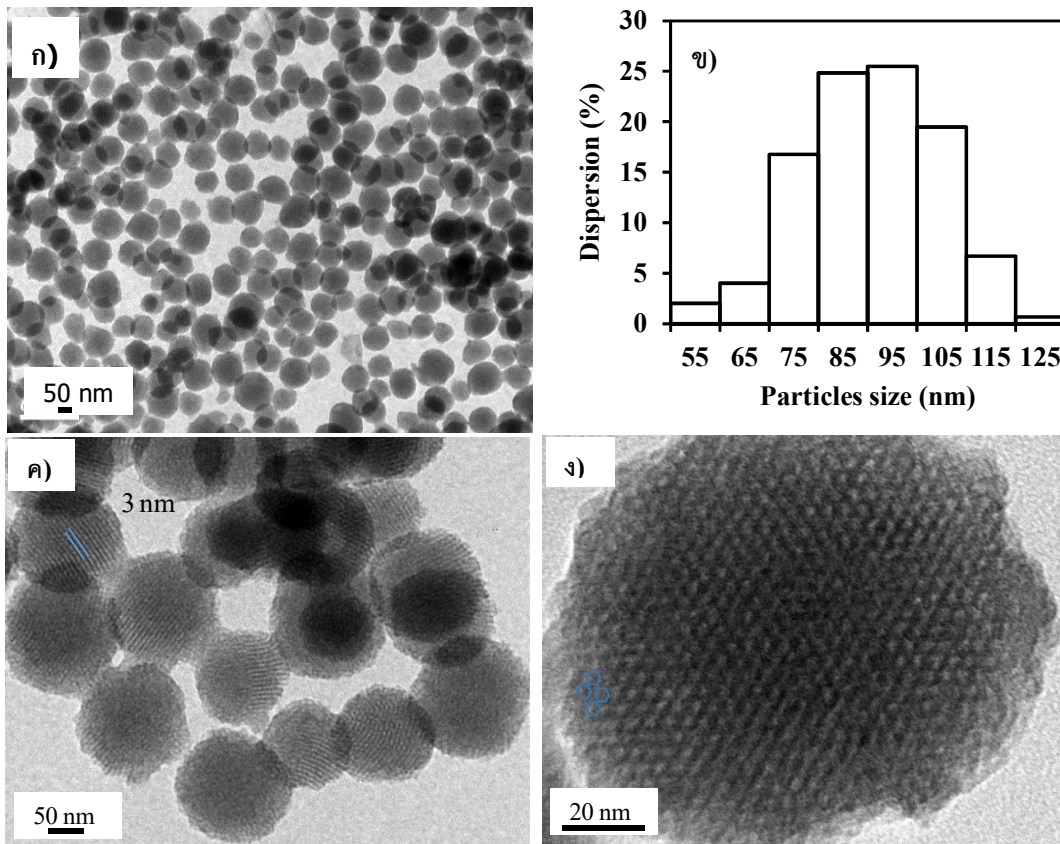
ตารางที่ 3.1 องค์ประกอบของกรดไขมันอิสระในน้ำมันสบู่ดำ

กรดไขมันอิสระ	ร้อยละ
กรดปาล์มติก (C16:0)	14.75
กรดสเตียริก(C18:0)	6.93
กรดโอเลอิก (C18:1)	43.11
กรดไลโนเลอิก (C18:2)	35.21
กรดไขมันอิ่มตัวรวม	21.68
กรดไขมันไม่อิ่มตัวรวม	78.32

จากผลการวิเคราะห์กรดไขมันองค์ประกอบในน้ำมันสบู่ดำ พบว่าประกอบด้วยกรดไขมันที่มีจำนวนคาร์บอนเท่ากับ 18 ร้อยละ 85 ดังนั้นถ้าน้ำมันสบู่ดำทำปฏิกิริยาการแตกสลายโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา ภายใต้สภาวะที่มีแก๊สไฮโดรเจน และปฏิกิริยามีความจำเพาะต่อกลไกการเกิดปฏิกิริยาไฮโดรต็อกซิเจนชัน ผลิตภัณฑ์หลักที่ได้จะเป็นอัลเคนที่มีคาร์บอนเท่ากับ 18

3.2 การสังเคราะห์และการพิสูจน์เอกลักษณ์ซิลิกาไมโซพอร์ส

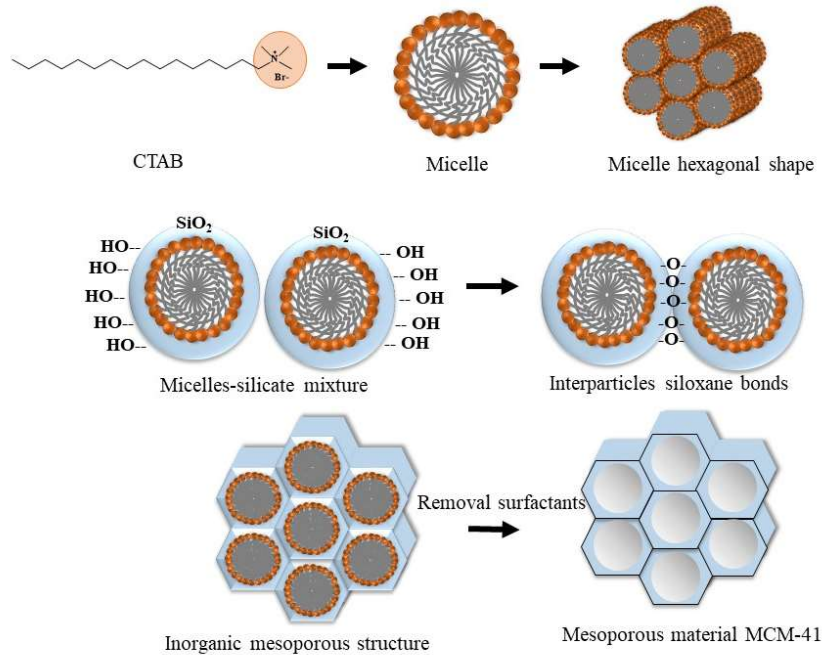
นาโนซิลิกาไมโซพอร์ส สามารถเตรียมโดยวิธีโซล-เจล ใช้เตตระเอทิลซีซิลอกเซนเป็นซิลิกอนพรีเคอร์เซอร์ ใช้สารลดแรงตึงผิว CTAB ในการสร้างแบบพิมพ์แบบอ่อน การเกิดไมเซลล์ที่มีรูปร่างทรงกลม ทำในระบบที่มีความเข้มข้น CTAB ต่ำมาก ในสภาวะที่เป็นเบส การวิเคราะห์ขนาด รูปร่างของอนุภาคนาโนที่ได้โดยเทคนิคจุลทรรศน์อิเล็กตรอนชนิดส่องผ่าน ดังรูปที่ 3.1 พบว่าอนุภาคนาโนซิลิกาที่เตรียมได้มีรูปร่างทรงกลม โดยมีขนาดอนุภาคเฉลี่ยเท่ากับ 90 ± 14 นาโนเมตร มีการกระจายตัวของขนาดที่แคบ จากภาพถ่ายกำลังขยายสูงจะเห็นว่า มีการจัดเรียงของโพรงอย่างเป็นระเบียบ (ordered mesoporous) ขนาดของโพรงวัดจากภาพถ่าย TEM มีค่าประมาณ 3 นาโนเมตร



รูปที่ 3.1 ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนของมีโซพอร์ซิลิกา (ก ค และ ง) ที่กำลังขยายต่างๆ ข) แผนภาพการกระจายตัวของขนาดอนุภาคมีโซพอร์ซิลิกา

รูปร่างของไมเซลล์ที่ได้ขึ้นอยู่กับค่า pH และค่าความเข้มข้นเริ่มต้นของสารลดแรงตึงผิวที่ทำให้เกิดไมเซลล์ (Jorge, Verelst, Castro, & Martines, 2016) เมื่อเติมสาร TEOS ลงไปในไมเซลล์ สาร TEOS จะเกิดปฏิกิริยาไฮโดรลิซิสและการควบแน่น เกิดซิลิกาโซลและเจลล้อมรอบไมเซลล์ที่รวมเป็นรูปทรงกลมต่อกันเป็นรูปร่าง (Uskokovic & Drofenik, 2005) การเข้ามาล้อมรอบของแบบพิมพ์ของ TEOS เกิดเนื่องจากแรงกระทำระหว่างประจุ (electrostatic interaction) ระหว่างซิลิกาสปีชีส์ซึ่งมีประจุเป็นลบและสารลดแรงตึงผิวซึ่งมีประจุเป็นบวก ในระหว่างการทดลองจะเกิดสารแขวนลอยขุ่นขาวหลังจากการหยุด เนื่องจาก TEOS เกิดปฏิกิริยาไฮโดรลิซิสทำให้เกิด silicon tetrahydroxide และพอลิเมอร์จากปฏิกิริยาการควบแน่นของหมู่ซิลานอล โดยมีไฮดรอกไซด์ไอออนเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาการเชื่อมระหว่างไมเซลล์ของ CTAB และซิลิกา โดยพันธะไฮดรอกเจน ทำให้ได้ SiO_2/CTAB เมื่อปฏิกิริยาเกิดสมบูรณ์ ทำให้แห้งโดยใช้ความร้อนที่อุณหภูมิ 120 องศาเซลเซียส

การกำจัด CTAB ออกจากโครงสร้างทำโดยการเผาที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส ซิลิกาที่ได้มีโพรงที่มีลักษณะเป็นท่อรูปทรงหกเหลี่ยมที่เป็นระเบียบ แผนภาพการเกิดปฏิกิริยาแสดงดังรูปที่ 3.2

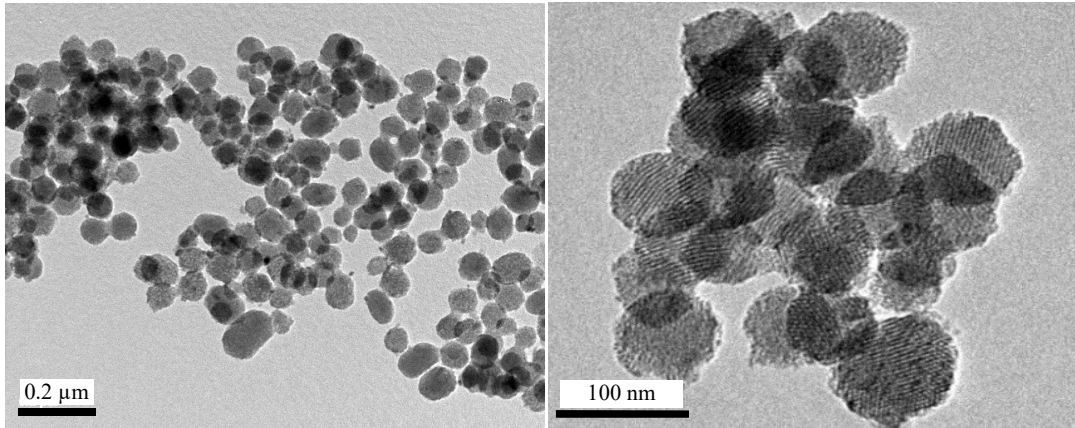


รูปที่ 3.2 แผนภาพกระบวนการเตรียมอนุภาคนาโนซิลิกา MCM-41

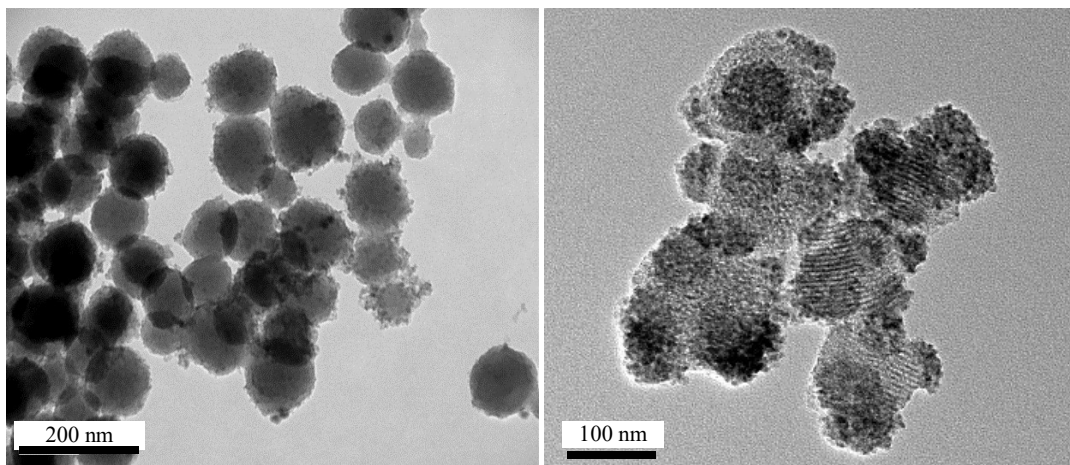
3.3 การสังเคราะห์และการวิเคราะห์อนุภาคนาโน Fe/MCM-41

การเตรียมอนุภาคนาโนเหล็กบนตัวรองรับ MCM-41 ทำโดยวิธีจุ่มเคลือบร่วมกับวิธีรีดักชันทางเคมีในตัวกลางน้ำ โดยใช้เฟอร์ริกคลอไรด์เป็นแหล่งของ Fe^{3+} ไอออนพรีเคอร์เซอร์ ทำให้เกิดแรงกระทำกับสารแขวนลอยของอนุภาคนาโนซิลิกา MCM-41 ซึ่งเป็นตัวรองรับโดยการเคลื่อนที่ของของเหลวไปในหลอดเล็ก ๆ (capillary action) เมื่อตัวทำละลายระเหยออกไปช้า ๆ Fe^{3+} ไอออนจะไปเกาะที่พื้นผิวของอนุภาคนาโนซิลิกา MCM-41 เมื่อเกิดปฏิกิริยารีดักชันด้วยโซเดียมบอโรไฮไดรด์ ทำให้ได้อนุภาคนาโนโลหะเหล็ก (Fe^0 nanoparticles) ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนชนิดส่องผ่านของ MCM-41 ที่มีอนุภาคนาโนโลหะเหล็กร้อยละต่างๆ กันบนพื้นผิวแสดงดังรูปที่ 3.3 และ 3.4 ภาพถ่ายตัวอย่างที่ใช้ปริมาณเหล็กร้อยละ 5 จะเห็นได้ว่ามีจุดสีดำ ซึ่งแสดงถึงอนุภาคนาโนโลหะเหล็ก โดยอนุภาคนาโนเหล็กส่วนมากยึดเกาะอยู่ภายในโพรง ในขณะที่มีส่วนน้อยเกาะอยู่ที่ผิวหน้าด้านนอกโพรงของอนุภาคนาโนซิลิกา ขนาดอนุภาคมีเส้นผ่านศูนย์กลางเฉลี่ย 2.63 นาโนเมตร ซึ่งใกล้เคียงกับขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของโพรงในซิลิกา เมื่อเปรียบเทียบกับภาพถ่ายของตัวอย่างที่มีเหล็กร้อยละ 10 จะเห็นได้ว่าไม่เพียงแต่มีอนุภาคนาโนโลหะเหล็กที่เกาะอยู่เดี่ยวๆ ในโพรงแล้วยังพบอนุภาคนาโนที่เกาะอยู่บนพื้นผิวนอกโพรงในลักษณะที่เป็นกลุ่มก้อนมีขนาดใหญ่กว่าอนุภาคที่อยู่ข้างใน

โพรง โดยมีขนาดประมาณ 5-6 นาโนเมตร จากผลการทดลองแสดงว่าการใช้ Fe^{3+} ความเข้มข้นต่างกัน ส่งผลต่อขนาดอนุภาค การกระจายตัวของอนุภาค



รูปที่ 3.3 ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนของตัวเร่งปฏิกิริยา Fe/MCM-41 ปริมาณเหล็กร้อยละ 5



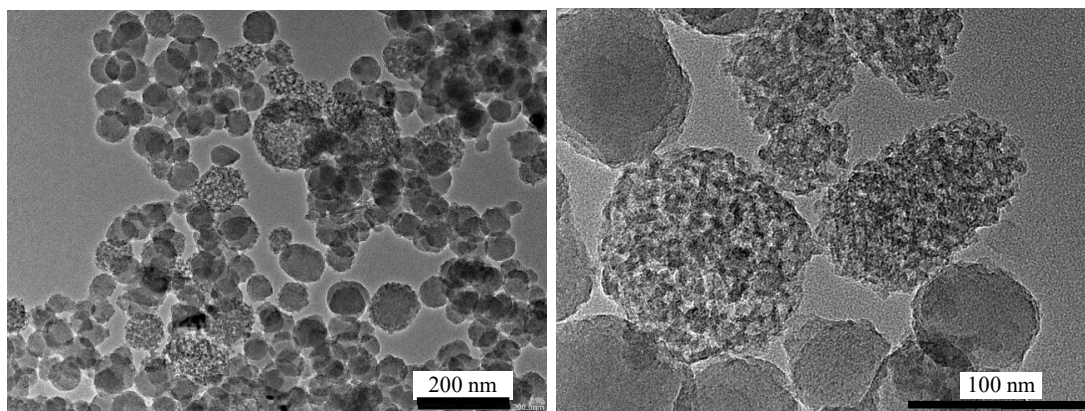
รูปที่ 3.4 ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนของตัวเร่งปฏิกิริยา Fe/MCM-41 ปริมาณเหล็กร้อยละ 10

จะเห็นว่านาโนมิโซพอร์สซิลิกายังคงมีความเป็นผลึกในช่วงกว้าง แต่มีบางอนุภาคที่โครงสร้างเกิดการขยายตัวและโครงสร้างโพรงที่เป็นระเบียบล่มสลาย การถูกทำลายของโพรงอาจเนื่องจากการรวมตัวเป็นกลุ่มก้อนของอนุภาคใหญ่ของเหล็กในโพรงเมื่อได้รับความร้อน

จากการสังเคราะห์อนุภาคนาโน Fe/MCM-41 โดยวิธีจุ่มเคลือบในตัวกลางน้ำและการรีดิวซ์ พบว่าทำให้อนุภาคนาโน Fe/MCM-41 มีการกระจายตัวที่ดีและมีค่าการกระจายตัวของขนาดต่ำ และอนุภาคนาโนโลหะเหล็กโดยส่วนใหญ่ยึดเกาะอยู่ที่ผิวด้านในโพรง เมื่อเปรียบเทียบกับรายงานการทดลองโดย Petala และผู้ร่วมงาน (Petala et al., 2013) เตรียมอนุภาคนาโนเหล็กบนตัวรองรับมิโซพอร์สซิลิกา MCM-41 ในตัวกลาง

เอทานอล พบว่าอนุภาคนาโนเหล็กยึดตรึงอยู่บนพื้นผิวด้านนอกของซิลิกาเมโซพอร์ส การทดลองนี้ การออกแบบตัวเร่งปฏิกิริยา โดยให้อนุภาคนาโนเหล็กเข้าไปในโพรงของเมโซพอร์สซิลิกาเพื่อเพิ่มประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาในแง่ของ ความว่องไวในการเร่งปฏิกิริยา ความจำเพาะ และความเสถียรของตัวเร่งปฏิกิริยา จากการทดลองในระหว่างกระบวนการจุ่มเคลือบ มีปัจจัยต่างๆ ที่ส่งผลกระทบต่อองค์ประกอบ รูปร่างสัณฐาน และการกระจายตัวของตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งสามารถส่งผลกระทบต่อประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยา อย่างไรก็ตาม การเติมไอออนเหล็กในโครงสร้างหลักของ MCM-41 ต้องการสภาวะที่จำเพาะ การเติมมากเกินไปทำให้โครงสร้าง MCM-41 ล่มสลายเนื่องจากการเกิดไฮโดรลีสिसอย่างรวดเร็วของโลหะไอออนในตัวกลางที่เป็นเบส

ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนชนิดส่องผ่านของตัวอย่าง Fe/MCM-41 ที่มีโลหะเหล็กร้อยละ 5 หลังการบำบัดโดยการให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส ภายใต้บรรยากาศไฮโดรเจน แสดงดังรูปที่ 3.5



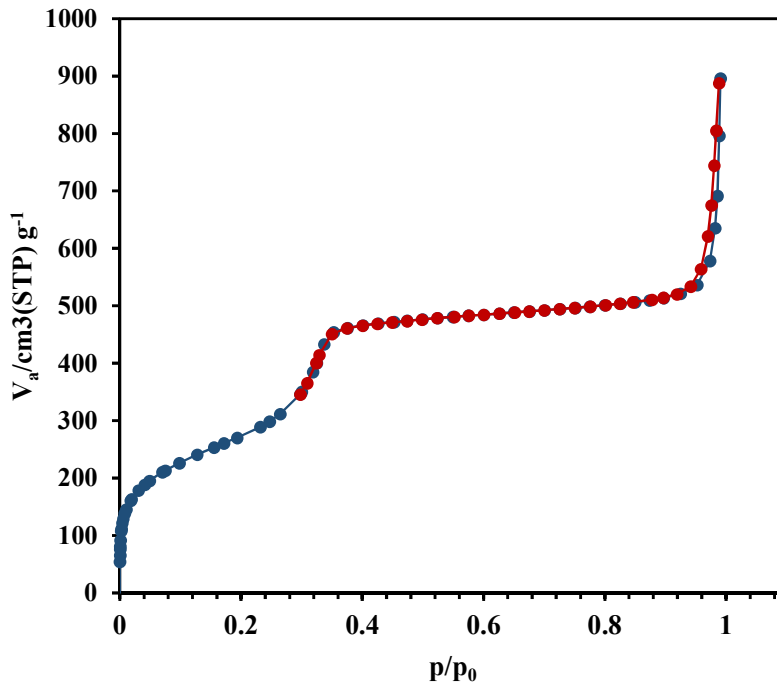
รูปที่ 3.5 ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนของตัวเร่งปฏิกิริยา Fe/MCM-41 หลังการบำบัดด้วยไฮโดรเจน ปริมาณเหล็กร้อยละ 5 หลังจากการให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส ภายใต้บรรยากาศไฮโดรเจนเป็นเวลา 2 ชั่วโมง

ผลการวิเคราะห์ธาตุองค์ประกอบแสดงดังตารางที่ 3.2 ร้อยละเหล็กที่ได้จากการคำนวณทางทฤษฎีมีค่าใกล้เคียงกับการวิเคราะห์โดย EDX แสดงให้เห็นว่าเกิดแรงกระทำอย่างแข็งแกร่งระหว่างซิลิกาและอนุภาคนาโนเหล็ก แสดงให้เห็นว่าอนุภาคนาโนเหล็กกระจายตัวได้ดีบนอนุภาคนาโนซิลิกา

ตารางที่ 3.2 ร้อยละองค์ประกอบของธาตุตัวอย่าง Fe/ MCM-41 โดยเทคนิค EDX

ตัวอย่าง	ร้อยละปริมาณเหล็ก	
	การคำนวณ	การวิเคราะห์โดย EDX
5%Fe/MCM-41	5.00	5.52
10%Fe/MCM-41	10.00	10.25

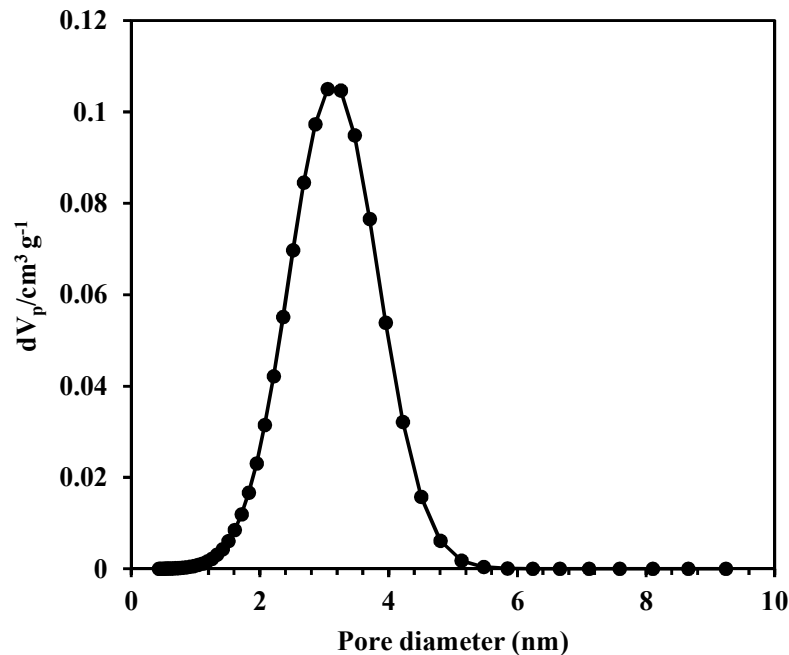
การวิเคราะห์พื้นที่ผิวและโครงสร้างรูพรุนของตัวอย่าง MCM-41 และ Fe⁰@MCM-41 โดยการวิเคราะห์ไอโซเทอมการดูดซับไนโตรเจน แสดงดังกราฟรูปที่ 3.6 จากลักษณะของเส้นกราฟแสดงว่าเป็นการดูดซับชนิด Type IV ดังจะเห็นได้จากการดูดซับอย่างรวดเร็วที่ความดันต่ำ แสดงว่ามีพื้นที่ผิวในการดูดซับสูง นอกการเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็วที่ความดันสูงแสดงการควมแน่นของของไหลภายในโพรงขนาดมีโซ นอกจากนี้แสดงวงรอบฮีสเทอรีซิส ประเภท H1 วิเคราะห์จากเส้นกราฟการดูดซับและการคายการดูดซับซึ่งมีลักษณะเป็นตัว S นอกจากนี้ลักษณะเส้นกราฟที่มีการดูดซับและการคายการดูดซับที่ใกล้เคียงกัน แสดงให้เห็นว่าโครงสร้างของมีโซพอร์สซิลิกาที่มีลักษณะเป็นโพรงที่เป็นระเบียบ



รูปที่ 3.6 ไอโซเทอมการดูดซับและการคายการดูดซับของอนุภาคนาโน MCM-41

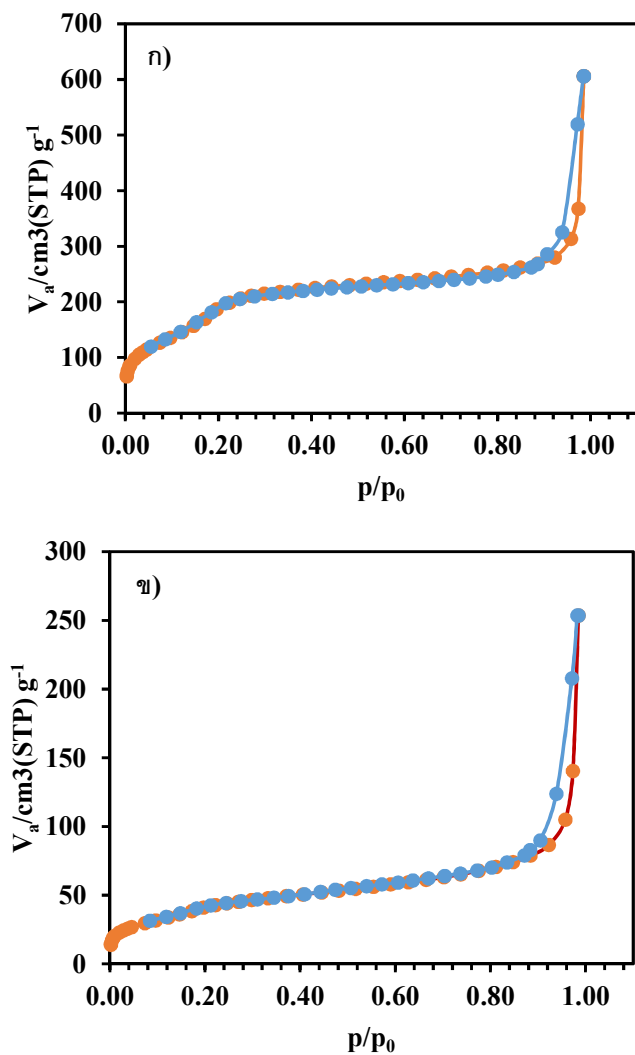
ไอโซเทอมการดูดซับของมีโซพอร์สซิลิกา แสดงการเพิ่มขึ้นของการดูดซับในลักษณะเส้นตรงที่ความดันต่ำ ($p/p^0 < 0.01$) ซึ่งสามารถอธิบายในรูปการดูดซับแบบชั้นเดียว เมื่อเพิ่มความดันทำให้เกิดการดูดซับแบบหลายชั้น ในช่วงความดัน ($0.01 < p/p^0 < 0.3$) และเมื่อโพรงถูกเติมด้วยแก๊สไนโตรเจนเพิ่มขึ้นเรื่อยๆ จนถูกจำกัด เส้นกราฟปรากฏเป็นแนวราบที่ความดันในช่วง $0.3 < p/p^0 < 0.9$ และเกิดวงรอบฮีสเทอรีซิสที่ความดันสูง ($p/p^0 < 0.9$) เนื่องจากมีความพรุนสูง สัมพันธ์กับค่าพื้นที่ผิวจำเพาะที่สูง ($1109 \text{ m}^2/\text{g}$) และปริมาตรโพรงที่สูงเช่นกัน ($1.33 \text{ cm}^3/\text{g}$) ผลการวิเคราะห์ขนาดของโพรงโดยวิธี Barrett-Joyner-Halenda (BJH)

แสดงดังรูปที่ 3.7 มีค่าเท่ากับ 3.05 นาโนเมตร และมีการกระจายตัวของโพรงแคบ ซึ่งสัมพันธ์กับค่าขนาดของโพรงประมาณได้จากภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนชนิดส่องผ่าน



รูปที่ 3.7 การกระจายตัวของขนาดโพรงของ MCM-41

ไอโซเทอมการดูดซับและคายการดูดซับของ MCM-41 หลังจากการเติมอนุภาคนาโนโลหะเหล็กในโพรงร้อยละ 5 และ 10 แสดงดังรูปที่ 3.8 มีลักษณะคล้ายไอโซเทอมการดูดซับแบบที่ 4 แต่พบการลดลงของปริมาณการดูดซับแก๊สไนโตรเจนเมื่อมีการเติมอนุภาคนาโนโลหะเหล็ก และการดูดซับแก๊สในช่วง P/P₀ ต่ำของตัวอย่าง 5% Fe/MCM-41 มีความชันลดลง ส่วนกรณี 5% Fe/MCM-41 มีความชันลดลงมาก จนเส้นกราฟมีรูปร่างที่แตกต่าง เหล่านี้แสดงให้เห็นว่ามีอนุภาคนาโนเหล็กขวางกั้นโพรงไว้ นอกจากนี้พบวงรอบฮิสเทอรีซิสที่ความดัน P/P₀ สูง เกี่ยวข้องกับการควบแน่นในโพรงขนาดเล็ก ความแตกต่างของความชันของเส้นกราฟที่ความดันต่ำแตกต่างกัน สำหรับตัวอย่าง Fe/MCM-41 ที่มีปริมาณเหล็กร้อยละ 5 และ 10 สัมพันธ์กับความแข็งแรงของแรงดึงดูดหรือแรงผลักของ MCM-41 ต่อแก๊ส N₂ ปริมาตรโพรง ขนาดของโพรง และพื้นที่ผิวของ MCM-41 หลังจากการเติมอนุภาคนาโนโลหะเหล็กแสดงดังตารางที่ 3.3



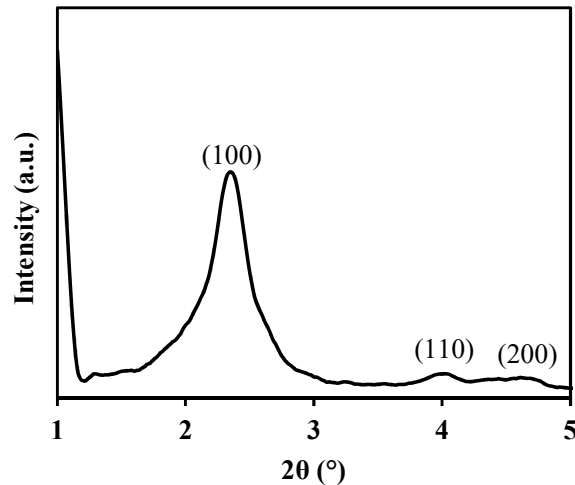
รูปที่ 3.8 ไอโซเทอมการดูดซับของอนุภาคนาโน ก) 5% Fe/MCM-41 และ ข) 10%Fe/MCM-41

ตารางที่ 3.3 พื้นที่ผิวของ MCM-41 and Fe/MCM-41 ที่ร้อยละปริมาณเหล็กต่างๆ และสมบัติของโพรง

ตัวเร่งปฏิกิริยา	พื้นที่ผิว (m^2g^{-1})	ปริมาตรโพรง (cm^3g^{-1})	ขนาดโพรง (nm)
MCM-41	1109	1.33	3.05
5%Fe/MCM-41	727	0.64	3.20
10%Fe/MCM-41	152	0.35	3.41

ข้อมูลตามตารางที่ 3.3 พื้นที่ผิวจำเพาะ สำหรับตัวอย่าง MCM-41 มีค่าเท่ากับ $1109 \text{ m}^2/\text{g}$ ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 3.05 นาโนเมตร ปริมาตรโพรง $1.33 \text{ cm}^3/\text{g}$ ในทางตรงกันข้าม ตัวอย่างอนุภาคนาโน Fe/MCM-41 ที่มีปริมาณเหล็กร้อยละ 5 และ 10 พบการลดลงของพื้นที่ผิวและปริมาตรโพรง ซึ่งเป็นหลักฐานที่แสดงให้เห็นว่าโพรงถูกเติมด้วยอนุภาคนาโนโลหะเหล็ก การขยายขนาดของเส้นผ่านศูนย์กลางโพรงอาจเนื่องจากการเกิดอนุภาคนาโนภายในโพรง

รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของ MCM-41 แสดงดังรูปที่ 3.9 พีคที่มีความเข้มสูงที่ค่ามุม $2\theta = 2.35^\circ$ สัมพันธ์กับระนาบ (100) และพีคที่ 2 และ 3 ที่ค่ามุม $2\theta = 3.94^\circ$ และ 4.54° สัมพันธ์กับระนาบผลึก (110) และ (200) ตามลำดับ ซึ่งบ่งชี้โครงสร้างผลึกแบบ hexagonal (Chen et al., 2010) พีคเหล่านี้ สัมพันธ์กับโครงสร้างที่เป็นระเบียบของโพรงขนาดมีโซ ซึ่งมักจะพบพีคที่ความเข้มสูงที่ค่ามุม $2\theta = 2.1$ และ 2.5 (Morales et al., 2010) ผลจาก XRD พบว่าสอดคล้องกับผลจากภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนชนิดส่องผ่าน



รูปที่ 3.9 รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ที่ค่ามุมต่ำของอนุภาคนาโน MCM-41
พีคการเลี้ยวเบนที่มุม 2.35° ของระนาบผลึก (100) สามารถคำนวณจากค่าระยะห่างระหว่างระนาบผลึก $d_{(100)}$ จากสมการของแบร็ก ดังสมการที่ 3.1 ค่าที่ได้มีค่าเท่ากับ 3.75 นาโนเมตร

$$2d \sin\theta = n\lambda \quad (3.1)$$

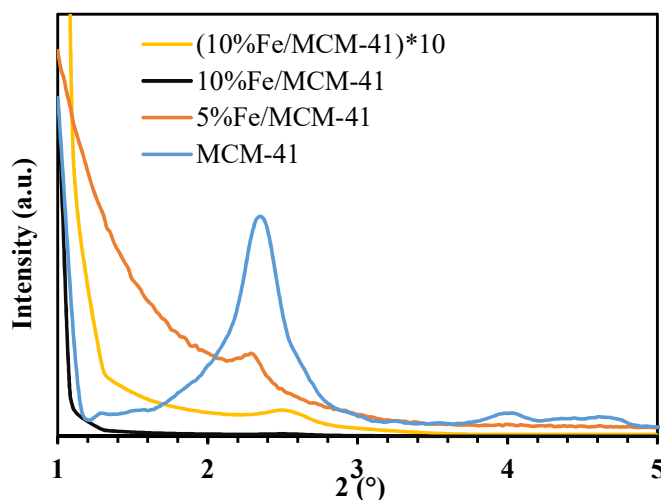
ระยะห่างระหว่างศูนย์กลางของโพรงสามารถคำนวณได้จากสมการ 3.2 (Li and Zhai, 2011)

$$a^0 = \left(\frac{2}{\sqrt{3}}\right) d_{100} \quad (3.2)$$

มีค่าเท่ากับ 4.33 นาโนเมตร เมื่อเส้นผ่านศูนย์กลางของโพรงวิเคราะห์จาก BJH เท่ากับ 3.05 ดังนั้นความหนาของผนังท่อเท่ากับ $4.33 - 3.05 = 1.28 \text{ นาโนเมตร}$

รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของอนุภาคนาโนโลหะเหล็กบนตัวรองรับนาโนซิลิกา MCM-41 แสดงดังรูปที่ 3.10 เมื่อเปรียบเทียบกับ MCM-41 ตัวอย่างที่มีการเติมเหล็กร้อยละ 5 และ 10 ความเข้มของ

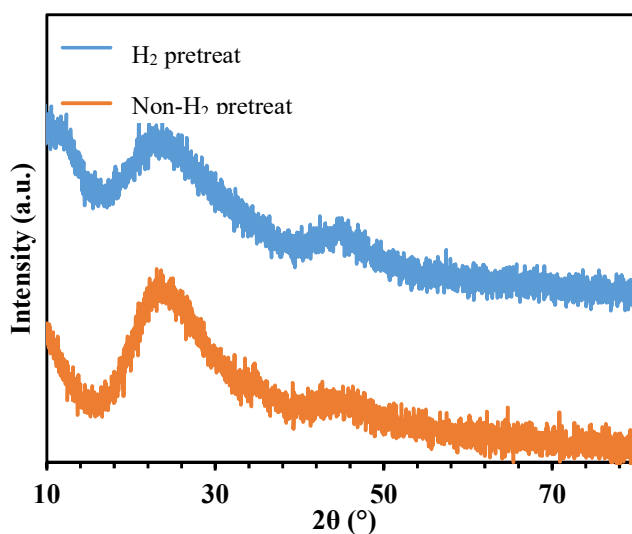
สัญญาณของระนาบผลึก (100) ลดลง จนกระทั่งเกือบไม่พบโดยเฉพาะตัวอย่างที่มีการเติมร้อยละ 10 ดังนั้น การลดลงของความเข้มสัญญาณของระนาบผลึก (100) ยืนยันการลดลงของโครงสร้างผลึกที่เป็นระเบียบ



รูปที่ 3.10 รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ที่ความมุมการเลี้ยวเบนต่ำของตัวอย่างอนุภาคนาโนซิลิกา Fe/MCM-41

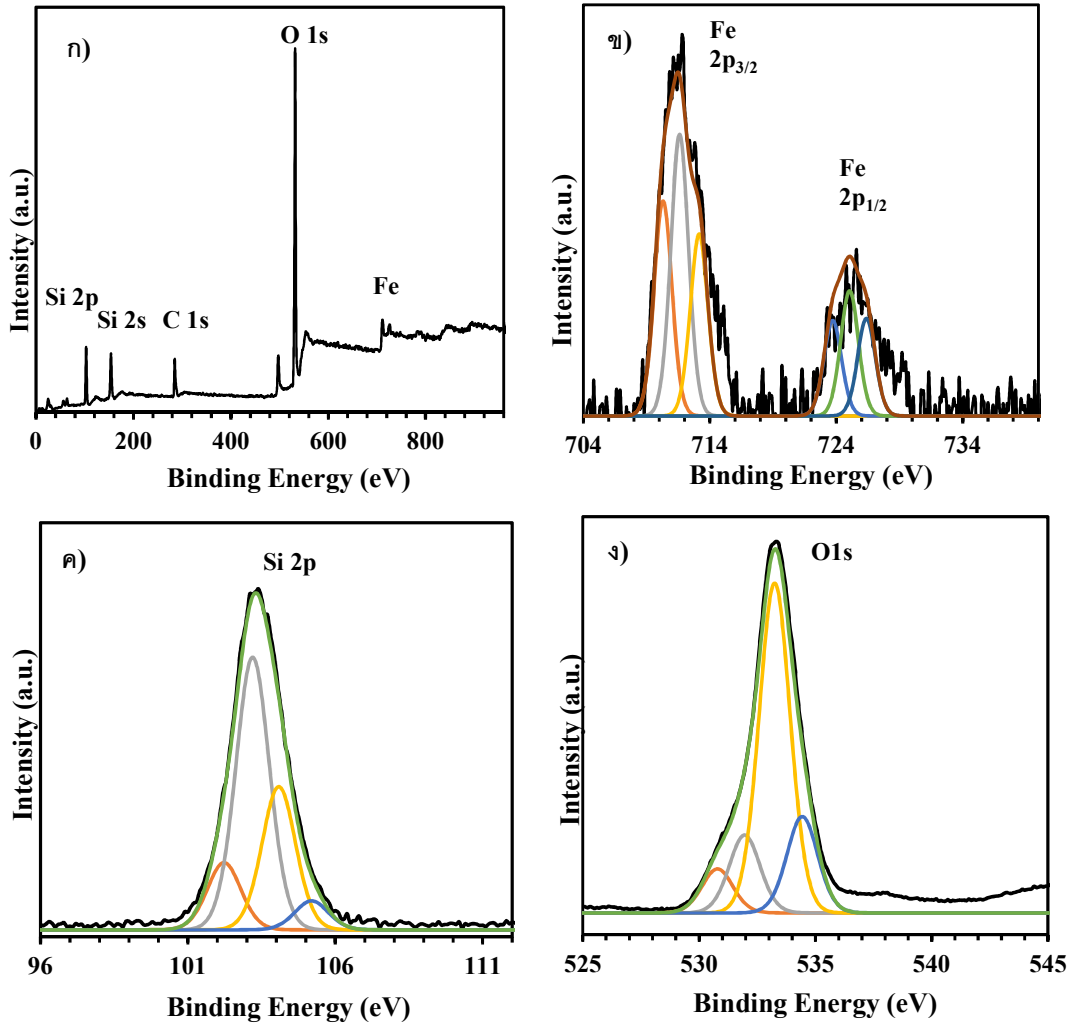
ความเข้มของสัญญาณการเลี้ยวเบนของระนาบผลึก (100) ลดลงและการหายไปของพีคที่ระนาบผลึก (110) และ (200) แสดงให้เห็นว่าความเป็นผลึกของโพรงมีขนาดลดลงเมื่ออนุภาคนาโนเหล็กถูกตรึงที่ผิวของโพรง การเปลี่ยนแปลงนี้อาจเนื่องมาจากการสูญเสียพื้นที่ในโพรง เนื่องจากสัญญาณการเลี้ยวเบนของโครงสร้างที่เป็นระเบียบขนาดมีโซเป็นสัญญาณที่ได้มาจากความแตกต่างของความสามารถในการกระเจิงระหว่างผนังโพรงของซิลิกาและโพรงที่ว่างเปล่า (Matsura et al., 2004) ในกรณีที่มีโลหะอยู่ภายในโพรง ปริมาณสัญญาณการกระเจิงภายในโพรงลดลง เนื่องจากการหักล้างระหว่างผนังโพรงและอนุภาคที่เข้าไปในโพรง นอกจากนี้การมีเหล็กอยู่จะไปลดความเป็นระเบียบในโครงสร้างผลึก การเลื่อนตำแหน่งของสัญญาณของระนาบผลึก (100) ที่เกิดขึ้นกับตัวอย่างอนุภาคนาโน 10%Fe/MCM-41 เปรียบเทียบกับ MCM-41 อาจเกิดจากการมีส่วนร่วมระหว่างโลหะไอออนในโครงสร้างหลักของซิลิกา ดังนั้นสามารถสรุปได้ว่าการเกิดอนุภาคนาโนเหล็กเกิดขึ้นภายในโพรงของ MCM-41

รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ ของอนุภาคนาโน $\text{Fe}^0/\text{MCM-41}$ ที่บำบัดและปราศจากการบำบัดด้วยแก๊สไฮโดรเจนแสดงดังรูปที่ 3.11 พีคในลักษณะกว้างที่ศูนย์กลางเท่ากับ $2\theta=24^\circ$ เกิดจากซิลิกาโครงสร้างอสัณฐาน (Ramoraswi & Ndungu, 2015) โครงสร้างผลึกของอนุภาคนาโน $\text{Fe}^0/\text{MCM-41}$ แสดงพีคกว้างที่ $2\theta=44.1^\circ$ บ่งชี้ถึงการมีโลหะเหล็ก และพีคเล็กๆที่ $2\theta=35.2^\circ$ เป็นของผลึกออกไซด์ของโลหะเหล็ก (FeO) ในขณะที่ ตัวอย่างที่ผ่านการให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส ภายใต้บรรยากาศ ไม่พบสปีชีส์ที่เกิดจากปฏิกิริยาออกซิเดชัน นอกจากนี้พีคกว้างที่มุม $2\theta=45.8^\circ$ แสดงให้เห็นว่าอนุภาคนาโนเหล็กในโครงสร้าง $\text{Fe}^0/\text{MCM-41}$ อยู่ในรูปอสัณฐาน จากภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนชนิดส่องผ่าน พบอนุภาคเล็กๆ ของเหล็ก ซึ่งมีลักษณะอสัณฐาน จึงไม่สามารถตรวจวัดได้ด้วยเทคนิค XRD



รูปที่ 3.11 รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของตัวเร่งปฏิกิริยา Fe/MCM-41 ที่ผ่านการบำบัดและไม่บำบัดด้วยแก๊สไฮโดรเจน

เทคนิค X-Ray photoelectron spectroscopy ใช้ในการตรวจสอบธาตุองค์ประกอบที่พื้นผิวและออกซิเดชันสเตทของอนุภาคนาโน Fe/-MCM-41 จากสเปกตรัม XPS แบบหยาบ (wide-scan survey spectrum) ของ Fe/MCM-41 (รูปที่ 3.14 ก) และสเปกตรัมแบบละเอียด (Detailed XPS spectrum) ของ Si, O, และ Fe แสดงดังรูปที่ 3.12 (ข-ง) พบพีคของซิลิกอนที่ค่าพลังงานยึดเหนี่ยวประมาณ 103.3 eV สัมพันธ์กับค่าพลังงานยึดเหนี่ยวของ Si_{2p} ของสปีชีส์ Si-O-Si/Si-OH (รูปที่ 3.12ค) โฟโตอิเล็กตรอนพีคที่ค่าพลังงานยึดเหนี่ยว 533.3 eV สัมพันธ์กับค่าพลังงานยึดเหนี่ยวของ O_{1s} (รูปที่ 3.12ง) โฟโตอิเล็กตรอนพีคที่ 711.5 และ 725.1 eV สัมพันธ์กับค่าพลังงานยึดเหนี่ยวของ Fe 2p_{3/2} และ Fe 2p_{1/2} ของสปีชีส์เหล็ก จาก curve fitting ในรูปที่ 3.12ข พบ Fe 2p_{3/2} มี 3 สปีชีส์ โดยพีคที่ศูนย์กลางที่ 709.9, 711.7 และ 713.4 eV สัมพันธ์กับค่าพลังงานยึดเหนี่ยวของเหล็กเลขออกซิเดชัน (Fe⁰) ประกอบด้วยเหล็กที่อยู่ในรูปออกไซด์ ได้แก่ สปีชีส์ Fe²⁺ และ Fe³⁺ รูปที่ 3.14ด โฟโตอิเล็กตรอนของ O1s สามารถฟิตได้ 4 พีคที่แยกกันที่ค่าพลังงานยึดเหนี่ยว 530.5, 532.1, 533.4 และ 534.3 eV แสดงออกซิเจนปีชีส์ O²⁻, OH⁻ of Fe-O and O²⁻, OH⁻ ของ Si-O ตามลำดับ



รูปที่ 3.12 XPS สเปกตรัมแบบขยายของ ก) 5% Fe-MCM-41 และแบบละเอียดของ Fe 2p (ข) Si 2p (ค) และ O 1s (ง)

การเปรียบเทียบธาตุองค์ประกอบที่พื้นผิวของ 5%Fe/MCM-41 แสดงดังตารางที่ 3.4 และร้อยละของเหล็กสปีชีส์ที่บริเวณพื้นผิวแสดงดังตารางที่ 3.4

ตารางที่ 3.4 องค์ประกอบที่พื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยานาโน 5%Fe/MCM-41

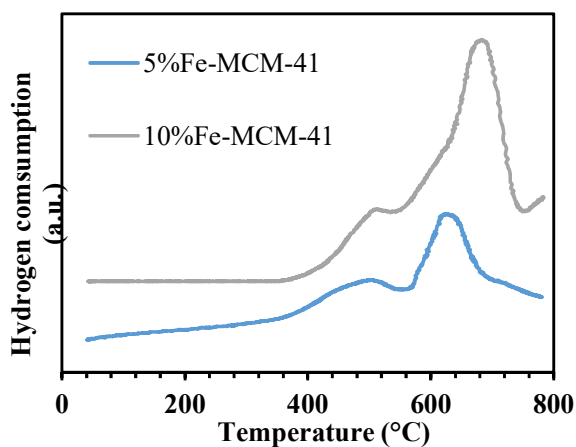
ตัวเร่งปฏิกิริยา	องค์ประกอบของธาตุ (%)		
	Fe	O	Si
5%Fe/MCM-41	5.37	69.52	25.11

ตารางที่ 3.5 ร้อยละ Fe สปีชีส์ตัวเร่งปฏิกิริยา 5% Fe/MCM-41

Peak (eV)	ร้อยละสปีชีส์เหล็ก		
	Fe ⁰	Fe ²⁺	Fe ³⁺
Fe 2p3/2	21.5	28.3	18.3
รวม	31.6	41.6	26.9

จากตารางที่ 3.4 จะเห็นได้ว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้มีร้อยละของสปีชีส์เหล็กที่พื้นผิวใกล้เคียงกับการคำนวณทางทฤษฎี แสดงว่าอนุภาคนาโนขนาดเล็กกระจายอยู่ทั่วไปบนพื้นผิว การวิเคราะห์อัตราส่วนไอออนสปีชีส์ต่างๆ ที่พบดังตารางที่ 3.5 พบ Fe²⁺ และ Fe⁰ มากบนพื้นผิว เมื่อพิจารณาอัตราส่วนของ OH และ O²⁻ แสดงว่าพื้นผิวประกอบด้วยเหล็กไฮดรอกไซด์มากกว่าเหล็กออกไซด์ โดยไฮดรอกไซด์อยู่ในรูปสปีชีส์ Fe(OH)₂, Fe(OH)₃ และ FeOOH

Temperature-programmed reduction เป็นเทคนิคที่ใช้หาจำนวนสปีชีส์ที่เกิดปฏิกิริยารีดักชันของตัวเร่งปฏิกิริยา และอุณหภูมิการเกิดรีดักชัน H₂-TPR โปรไฟล์ของอนุภาคนาโน Fe₂O₃ ที่ร้อยละเหล็กต่างๆ แสดงดังรูปที่ 3.13

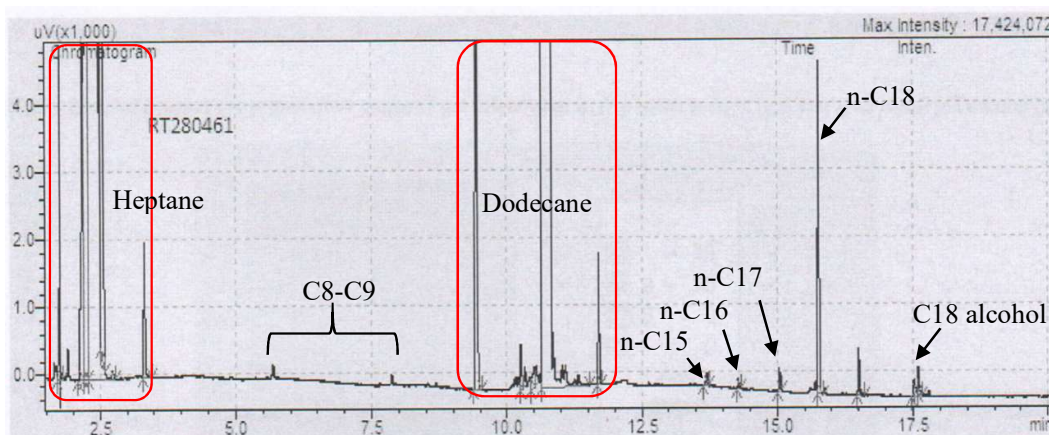


รูปที่ 3.13 H₂-TPR โปรไฟล์ของ Fe/MCM-41 ที่ร้อยละเหล็กต่างๆ กัน

โดยทั่วไป TPR โปรไฟล์ของ Fe₂O₃ แสดงพีคที่อุณหภูมิการรีดักชันประมาณ 400 และ 600 องศาเซลเซียส เกิดจากการรีดักชันของ Fe₂O₃ เป็น Fe₃O₄ ตามด้วย Fe₃O₄ เป็น Fe ตามลำดับ สำหรับอนุภาคนาโน Fe/MCM-41 พีคการเกิดรีดักชันที่อุณหภูมิต่ำกว่า 630 องศาเซลเซียส อาจเกิดเนื่องจากการกระจายตัวสูงของอนุภาคนาโนเหล็กบนมีโซพอร์ซิลิกาทำให้มีขนาดอนุภาคเล็กกว่า การมีขนาดเล็กกว่าทำให้มีพลังงานพื้นผิวสูงจึงเกิดการรีดักชันได้ง่ายกว่า ในขณะที่อุณหภูมิการเกิดรีดักชันที่สูงกว่า 690 องศาเซลเซียส อาจเนื่องจากการรวมกันเป็นกลุ่มก้อนขนาดใหญ่ของอนุภาคนาโนเหล็กที่อยู่ภายนอกโพรง

3.4 ปฏิกริยาการบำบัดกรดโอเลอิกด้วยไฮโดรเจนโดยใช้ตัวเร่งปฏิกริยา

การศึกษาประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกริยา Fe/MCM-41 ในการผลิตกรีนดีเซลจากปฏิกริยาการบำบัดด้วยไฮโดรเจน ใช้กรดโอเลอิกใช้เป็นสารต้นแบบในการศึกษากลไกการเกิดปฏิกริยา ทำการทดลองแบบกะ (Batch Reaction) ที่อุณหภูมิและความดันแก๊สไฮโดรเจนต่างๆ วิเคราะห์ชนิดและปริมาณผลิตภัณฑ์และสารตัวกลางที่เกิดขึ้นโดยใช้เครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี ตัวอย่างโครมาโทแกรมของผลิตภัณฑ์จากปฏิกริยาการย่อยสลายกรดโอเลอิกโดยตัวเร่งปฏิกริยา 10%Fe-MCM-41 ปฏิกริยา แสดงดังรูปที่ 3.14

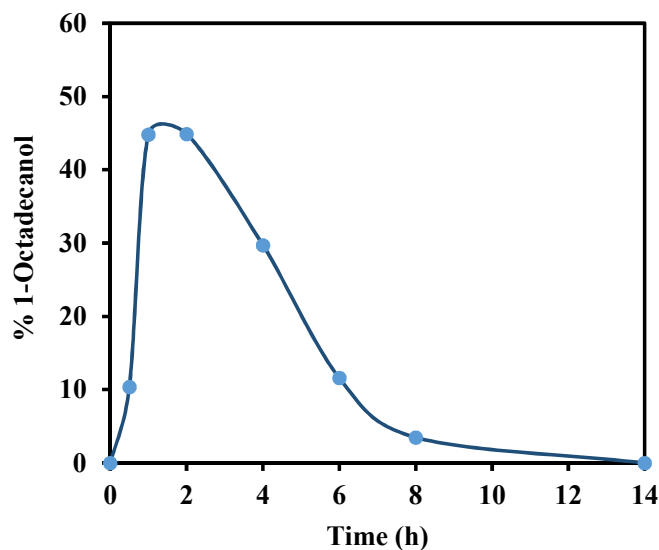


รูปที่ 3.14 โครมาโทแกรมจากปฏิกริยาการบำบัดกรดโอเลอิกด้วยไฮโดรเจนในตัวทำละลายโทเดเคน โดยอนุภาคนาโน 10%Fe/ MCM-41 เป็นตัวเร่งปฏิกริยา สภาวะที่ใช้: ระยะเวลาในการเกิดปฏิกริยา 6 ชั่วโมง ความดัน 30 บาร์ ร้อยละตัวเร่งปฏิกริยาเท่ากับ 40

จากโครมาโทแกรมสารที่พบจากกระบวนการบำบัดด้วยไฮโดรเจนของกรดโอเลอิก ได้แก่ ออกตะเดคานอล (octadecanol) ออกตะเดเคน (octadecane) เฮปตะเดเคน (heptadecane) และสารประกอบไฮโดรคาร์บอนจำนวนคาร์บอนต่ำๆ เป็นต้น โดยไม่พบกรดโอเลอิกเหลือในปฏิกริยาหลังจากการแยกสลายโดยตัวเร่งปฏิกริยาเป็นเวลา 6 ชั่วโมง ทุกๆ สภาวะที่ศึกษา

การติดตามการเปลี่ยนแปลงจากปฏิกริยาบำบัดกรดโอเลอิกด้วยไฮโดรเจน ผลการทดลองแสดงดังรูปที่ 3.15 พบสัญญาณของออกตะเดคานอลเพิ่มขึ้นในช่วงเวลา 1-2 ชั่วโมง และลดลงเรื่อยๆจนต่ำกว่าร้อยละ 10 หลังจากทำปฏิกริยาเป็นเวลา 8 ชั่วโมง เป็นที่น่าสนใจว่าไม่พบสัญญาณกรดสเตอริกและออกตะเดคานัล ซึ่งเป็นสารตัวกลางจากกระบวนการไฮโดรจีเนชันและรีดักชันของกรดโอเลอิกถูกตรวจวัดในช่วงเวลาที่ศึกษา ผลการทดลองแสดงให้เห็นว่าปฏิกริยาไฮโดรจีเนชันของกรดโอเลอิกเป็นกรดสเตอริกและปฏิกริยา

รีดักชันของกรด สเตียริกเป็นออกเตเดคานัลสามารถเกิดได้สมบูรณ์ในช่วงเวลาสั้นๆ (น้อยกว่าครึ่งชั่วโมง) ในขณะที่ร้อยละผลิตภัณฑ์ของ 1-ออกเตเดคานัลค่อยๆ เพิ่มขึ้นโดยร้อยละสูงสุดเท่ากับ 47



รูปที่ 3.15 ร้อยละการเปลี่ยนกรดโอเลอิกเป็น 1-ออกเตเดคานอล เมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 10%Fe/MCM-41 สภาวะที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยา: อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส ความดัน 30 บาร์ และร้อยละโดยโมลของเหล็กเท่ากับ 40

การพบกรดสเตียริกและออกเตเดคานอลแต่ไม่พบออกเตเดคานัลเป็นไปได้ว่าปฏิกิริยาการเติมไฮโดรเจนที่พันธะคู่เกิดขึ้นได้อย่างรวดเร็ว และการรีดักชันของหมู่ฟังก์ชันคาร์บอกซิลิกของกรดโอเลอิกเกิดผ่านปฏิกิริยาไฮโดรต็อกซิเจนชัน ทำให้ได้สารผลิตภัณฑ์เป็นออกเตเดคานอลและออกเตเดเคน อัตราการเกิดการเปลี่ยนแปลงระหว่างออกเตเดคานัลและออกเตเดคานอลเกิดได้เร็ว การที่มีอัตราส่วนผลิตภัณฑ์ออกเตเดเคนต่อออกเตเซปแทนสูง แสดงว่าปฏิกิริยาสุทธิถูกควบคุมโดยปฏิกิริยาการจัดหมู่คาร์บอนิลจากปฏิกิริยาคาร์บอนิลเลชันของอัลดีไฮด์และการขจัดน้ำจากปฏิกิริยาดีไฮเดรชันของแอลกอฮอล์

การควบคุมการเกิดปฏิกิริยาเพื่อเพิ่มอัตราส่วนออกเตเดเคน สามารถทำได้โดยแปรเปลี่ยนปัจจัยต่างๆ ได้แก่ อุณหภูมิในการเกิดปฏิกิริยา ความดันของแก๊สไฮโดรเจน และเวลาที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยา ทำการทดสอบกระบวนการบำบัดกรดโอเลอิกโดยไฮโดรเจน โดยตัวเร่งปฏิกิริยา 10%Fe/MCM-41 ที่อุณหภูมิ 250 270 และ 300 องศาเซลเซียส ความดัน 30 และ 40 บาร์ และเวลาในการเกิดปฏิกิริยาในช่วง 0.5-14 ชั่วโมง ผลการศึกษาอัตราการเกิดสารผลิตภัณฑ์จากปฏิกิริยาการแยกสลายโดยตัวเร่งปฏิกิริยาของกรดโอเลอิกที่อุณหภูมิที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาต่างๆ แสดงดังตารางที่ 3.6

ตารางที่ 3.5 ร้อยละการเกิดสารผลิตภัณฑ์จากปฏิกิริยาการแยกสลายโดยตัวเร่งปฏิกิริยาของกรดโอเลอิกที่อุณหภูมิที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาต่างๆ

อุณหภูมิ (°C)	เฮกซะเดเคน (%)	เฮปตะเดเคน (%)	ออกตะเดเคน (%)	1-ออกตะเดคานอล (%)	การเปลี่ยนแปลง
250	0.3	0	9.0	52.2	100
270	0.3	0	21.7	40.0	100
300	0.6	1.2	47.1	11.6	100

สภาวะที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยา: ตัวเร่งปฏิกิริยา 10%Fe/MCM-41 เวลา 6 ชั่วโมง ความดัน 30 บาร์ ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาร้อยละ 40

จากตารางที่ 3.6 ในช่วงอุณหภูมิที่ศึกษา 250-300 องศาเซลเซียส ไม่พบกรดโอเลอิกเหลืออยู่โดยมีร้อยละการเปลี่ยนเป็นสารผลิตภัณฑ์เท่ากับ 100 เมื่อพิจารณาจากปริมาณสารผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้น การเพิ่มอุณหภูมิทำให้ร้อยละการเกิดไฮโดรคาร์บอนเพิ่มขึ้น ในขณะที่ปริมาณแอลกอฮอล์ 1-ออกตะเดคานอลลดลงเมื่อพิจารณาร้อยละการเกิดไฮโดรคาร์บอน พบว่าร้อยละการเกิดออกตะเดเคนเพิ่มขึ้นเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น การให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 250, 270 และ 300 องศาเซลเซียส ทำให้ได้ร้อยละออกตะเดเคนเท่ากับ 9 21.7 และ 47.1 ตามลำดับ นอกจากนี้จะเห็นได้ว่าที่อุณหภูมิต่ำกว่า (250-270 องศาเซลเซียส) ไม่พบเฮกซะเดเคน ในขณะที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส พบปริมาณเล็กน้อยเท่ากับร้อยละ 1.2 แสดงให้เห็นว่าที่อุณหภูมิสูงปฏิกิริยาการแตกตัวโดยตัวเร่งปฏิกิริยา (hydrocracking) และปฏิกิริยาดีคาร์บอกซิเลชัน (decarboxylation) / ดีคาร์บอนิลเลชัน (decarbonylation) ชอบเกิดมากกว่า อย่างไรก็ตามการพบเฮกซะเดเคนปริมาณเล็กน้อยเป็นผลมาจากการเกิด thermal cracking ทำให้ออกตะเดเคนเปลี่ยนเป็นเฮกซะเดเคนและอีเทน เหตุผลทั้งหมดสนับสนุนข้อสรุปที่ว่าปฏิกิริยาการเติมไฮโดรเจนเกิดได้เร็วเมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยานาโน Fe/MCM-41 และชอบเกิดปฏิกิริยาไฮโดรดีออกซิเจนชันมากกว่า

ตารางที่ 3.6 การบำบัดกรดโอเลอิกโดยไฮโดรเจนในสภาวะที่มีตัวเร่งปฏิกิริยา 10%Fe/MCM-41 ที่เวลาต่างๆ

เวลา (h)	เฮกซะเดเคน (%)	เฮปตะเดเคน (%)	ออกตะเดเคน (%)	1-ออกตะเดคานอล (%)	การเปลี่ยนแปลง (%)
2	0.7	0.6	14.7	44.9	100
4	1.0	1.3	35.5	29.7	100
6	0.6	1.2	47.1	11.6	100
8	9.6	1.0	61.3	3.5	100
14	12.0	1.1	55.0	0	100

สภาวะที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยา: ความดัน 30 บาร์, อุณหภูมิ 300 °C, ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาร้อยละ 40

จากตารางที่ 3.7 เมื่อเวลาเพิ่มขึ้นพบว่า 1-ออกตะเตคานอลลดลงอย่างต่อเนื่อง ในขณะที่สารผลิตภัณฑ์อัลเคน โดยเฉพาะออกตะเตเคนมีการเพิ่มขึ้นตามเวลาอย่างเห็นได้ชัด เมื่อเวลาเพิ่มขึ้นจาก 2 ถึง 8 ชั่วโมง ผลิตภัณฑ์หลักออกตะเตเคน เพิ่มขึ้นจากร้อยละ 15 เป็น 61 ในขณะที่เฮปตะเตเคนมีแนวโน้มไม่แน่นอน การศึกษาที่เวลา 14 ชั่วโมง พบว่าร้อยละการเกิดออกตะเตเคนลดลงในขณะที่การเกิดเฮกซะเตเคนเพิ่มขึ้นอย่างมีนัยสำคัญ การเกิดขึ้นเหล่านี้เป็นผลมาจากการแตกสลายเนื่องจากความร้อนของออกตะเตเคนที่เกิดขึ้นในสภาวะที่อยู่ภายใต้ความร้อนและแก๊สไฮโดรเจนเป็นเวลานาน การเปลี่ยนกรดโอเลอิกเป็นไฮโดรคาร์บอนเป็นส่วนส่วนกับความดันของแก๊สไฮโดรเจน ตามตารางที่ 3.8

ตารางที่ 3.7 ปฏิริยาการบำบัดโดยไฮโดรเจนของกรดโอเลอิกโดยตัวเร่งปฏิริยา 10%Fe/MCM-41 ที่ความดันของแก๊สไฮโดรเจนต่างๆ

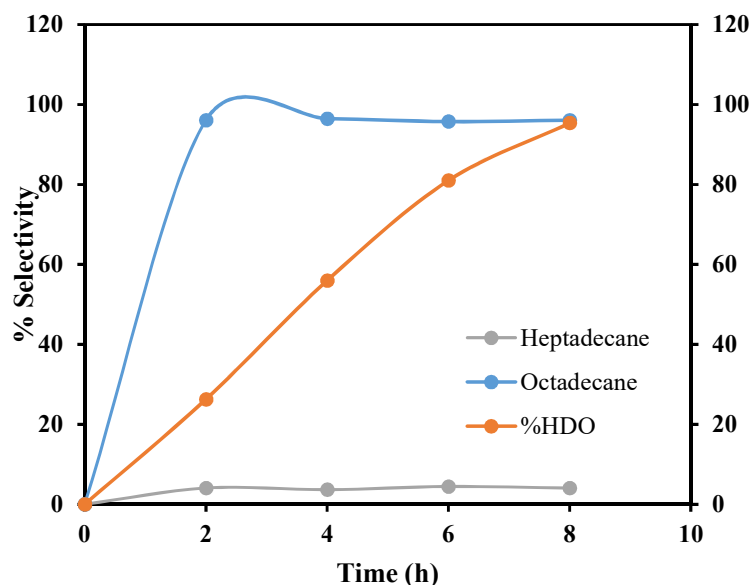
ความดัน (บาร์)	เฮกซะเตเคน (%)	เฮปตะเตเคน (%)	ออกตะเตเคน (%)	1-ออกตะเตคา นอล	การ เปลี่ยนแปลง
30	0.6	1.2	47.1	11.6	100
40	0.9	0.4	67.2	0	100

สภาวะที่ใช้ในการเกิดปฏิริยา: เวลา 6 ชั่วโมง อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส ปริมาณตัวเร่งปฏิริยาร้อยละ 40

จากตารางที่ 3.8 ที่ความดัน 30 บาร์ พบ 1-ออกตะเตคานอล เหลือในผลิตภัณฑ์ร้อยละ 11.6 ในขณะที่ความดันแก๊สไฮโดรเจน 40 บาร์ ไม่พบ 1-ออกตะเตคานอล และเมื่อพิจารณาร้อยละการเกิดไฮโดรคาร์บอน พบว่าร้อยละการเกิดออกตะเตเคนเพิ่มขึ้นจากร้อยละ 61 เป็น 67 นอกจากนี้จะเห็นได้ว่าเมื่อเพิ่มความดันร้อยละการเกิดเฮปตะเตเคนลดลง ผลการทดลองที่ได้สัมพันธ์กับที่เคยมีรายงานซึ่งชี้ให้เห็นว่า ปฏิริยามีความจำเพาะต่อดีคาร์บอนิลเลชัน ที่ความดันของแก๊สไฮโดรเจนต่ำ ในขณะที่เมื่อความดันแก๊สไฮโดรเจนสูง จำเพาะชอบปฏิริยาไฮโดรดีออกซีจีเนชัน (Peng, Yuan, Zhao, & Lercher, 2012) แก๊สไฮโดรเจนต้องการใช้เพื่อเปลี่ยนออกเตคานัลเป็น 1-ออกตะเตคานอล เมื่อเพิ่มปริมาณแก๊สไฮโดรเจนทำให้สมดุลเลื่อนไปทางชอบเกิดแอลกอฮอล์ และเกิดปฏิริยาต่อเป็นออกตะเตเคน ในขณะที่การลดปริมาณแก๊สไฮโดรเจนมีผลตรงกันข้าม นำไปสู่วิถีทางที่ทำให้เกิดเฮปตะเตเคนเป็นผลิตภัณฑ์ การที่ไม่พบออกตะเตคานัลในทุกสภาวะที่ใช้ในการทดสอบ แสดงให้เห็นว่าปฏิริยาการเปลี่ยนกรดออกตะเตคานิก (octadecanoic acid) เป็นออกตะเตคานอลเกิดขึ้นได้อย่างรวดเร็ว ความจำเพาะต่อปฏิริยาไฮโดรดีออกซีจีเนชัน เนื่องจากการเกิดรีดักชันของกรดโอเลอิกเป็นแอลกอฮอล์ ดังนั้นถ้าได้ออกตะเตคินเป็นสารตัวกลางอาจจะเปลี่ยนเป็นออกตะเตเคนด้วยอัตราการเกิดปฏิริยาสูงเช่นกัน

ภายใต้สภาวะที่ใช้ในการทดลอง ร้อยละผลิตภัณฑ์ของไฮโดรคาร์บอนและแอลกอฮอล์เท่ากับ 60-70 ซึ่งเป็นไปได้ว่าในช่วงอุณหภูมิที่ศึกษา (250-300 องศาเซลเซียส) ปฏิริยาไม่เพียงแต่เกิดผ่าน ดีคาร์บอนิลเลชัน ดีคาร์บอนิลเลชัน และไฮโดรดีออกซีจีเนชัน เป็นไปได้ว่าปฏิริยาเกิดผ่านการแตกพันธะที่อะตอมของ

คาร์บอนที่อยู่ติดกับอะตอมของพันธะคู่ (allylic C position) ทำให้ได้ผลิตภัณฑ์เป็นไฮโดรคาร์บอนที่เป็นสายโซ่คาร์บอนยาวหกถึงสิบอะตอมในผลิตภัณฑ์ที่เป็นของเหลว การเกิดไฮโดรเจนความยาวสายโซ่คาร์บอนต่างๆ อาจเกิดจากปฏิกิริยาไฮโดรจีโนไลซิส (hydrogenolysis) ระหว่างคาร์บอนที่เกิดพันธะคู่ของกรดโอเลอิกที่บริเวณเร่งปฏิกิริยาของโลหะหรือจากการเกิดการแตกสลายพันธะที่บริเวณเร่งปฏิกิริยาที่เป็นกรดของซิลิกา นอกจากนี้การเกิดการต้านการแพร่ (diffusion resistance) เนื่องจากโพรงที่มีขนาดเล็กของซิลิกาช่วยเพิ่มเวลาในการเคลื่อนที่ของผลิตภัณฑ์ที่อยู่ภายในโพรง เป็นสาเหตุทำให้เกิดการแตกพันธะเป็นไฮโดรคาร์บอนขนาดเล็ก จากสภาวะที่เหมาะสมในการเกิดปฏิกิริยา ตัวเร่งปฏิกิริยา 10%Fe/MCM-41 ที่สังเคราะห์ได้มีความจำเพาะต่อปฏิกิริยาไฮโดรต็อกซิเจนชันสูงกว่าดีคาร์บอนิลเลชัน และสามารถเปลี่ยนโอเลอิกเป็นออกตะเดเคนได้สูงกว่าร้อยละ 98 ดังรูปที่ 3.16



รูปที่ 3.16 ร้อยละความจำเพาะการเกิดออกตะเดเคน เฮปตะเดเคน และร้อยละการเกิดปฏิกิริยาไฮโดรต็อกซิเจนชัน (%HDO) ของกรดโอเลอิกโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยานาโน 10%Fe/MCM-41

เพื่อพัฒนาประสิทธิภาพและความจำเพาะในการเร่งปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยานาโน Fe/MCM-41 ซึ่งเตรียมโดยใช้โซเดียมโบโรไฮไดรในการเกิดปฏิกิริยารีดักชันในรูปของคอลลอยด์ สารตัวอย่างถูกบำบัดโดยใช้แก๊สไฮโดรเจนก่อนการใช้ทดสอบปฏิกิริยาไฮโดรต็อกซิเจนชัน นอกจากนี้สมบัติเชิงอิเล็กทรอนิกส์และความเสถียรของอนุภาคนาโนโลหะเหล็กสามารถปรับแต่งได้โดยการเติมโลหะแพลเลเดียม นอกจากนี้ยังเปรียบเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาที่เกิดออกซิเดชันสมบูรณ์ในอากาศที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส ชนิดของผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นและร้อยละผลิตภัณฑ์แสดงดังตารางที่ 3.9

ตารางที่ 3.8 ร้อยละการเปลี่ยนแปลงปฏิกิริยาการบำบัดกรดโอลิอิกโดยไฮโดรเจนเมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาต่างๆ

ตัวเร่งปฏิกิริยา	เฮปตะเดเคน (%)	ออกตะเดเคน (%)	1-ออกตะเด คานอล (%)	% การเปลี่ยนแปลง
5%Fe/MCM-41	1.3	34	11.0	100
H ₂ -pretreat 5%Fe/MCM-41	1.6	36.2	5.5	100
10%Fe(1%Pd)/MCM-41	0.8	20.3	32.7	100
10%FeOx/MCM-41	0.1	0	32.6	69

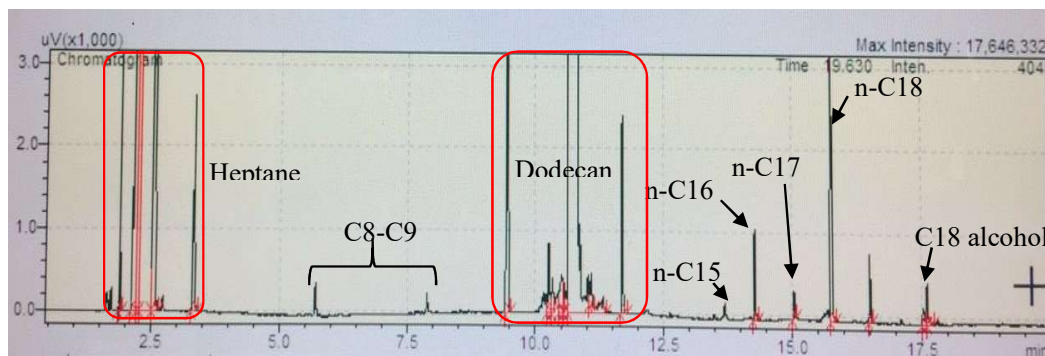
สภาวะที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยา: เวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา 6 ชั่วโมง ความดัน 30 บาร์ อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาร้อยละ 40

เมื่อเปรียบเทียบระหว่าง ตัวอย่างตัวเร่งปฏิกิริยานาโน 5%Fe/MCM-41 และตัวอย่างชนิดเดียวกันที่มีการเผาภายใต้บรรยากาศไฮโดรเจน (H₂-pretreatment) ตัวอย่างที่ผ่านกระบวนการบำบัดมีประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาสูงกว่า คือให้ร้อยละการเกิดออกตะเดเคนที่สูง แสดงให้เห็นว่าโลหะเหล็ก (Fe⁰) เป็นสปีชีส์ที่มีประสิทธิภาพในกระบวนการไฮโดรดีออกซิเจนชัน แม้ว่าภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแสดงการเพิ่มขึ้นเล็กน้อยของอนุภาคหลังการบำบัด อย่างไรก็ตาม พื้นผิวของอนุภาคนาโนโลหะเหล็กโดยทั่วไปที่เปลือกจะเกิดออกซิเดชัน เป็นไฮดรอกไซด์/ออกไซด์ กรณีตัวอย่างที่ใช้ตัวเร่งเป็นสารประกอบออกไซด์ของเหล็ก พบเฉพาะ 1-ออกตะเดคานอล ในขณะที่ไม่พบโคโคคาร์บอนชนิดอิมตัว มันเป็นไปได้ว่าระหว่างกระบวนการบำบัดด้วยไฮโดรเจนในสภาวะที่มีตัวเร่งปฏิกิริยา พื้นผิวไฮดรอกไซด์สามารถเกิดผ่านปฏิกิริยารีดักชันได้ Fe⁰ โดยแก๊สไฮโดรเจน ซึ่งเป็นสปีชีส์ที่ว่องไวสำหรับปฏิกิริยาไฮโดรจีเนชันและรีดักชัน ในกรณีของโลหะคู่ ผลการทดลองแสดงให้เห็นว่ามีประสิทธิภาพต่ำกว่าอนุภาคนาโนโลหะเดี่ยวเหล็ก การลดลงของร้อยละการเกิดออกตะเดเคนเกือบครึ่ง และการคงอยู่ของออกตะเดคานอลสูง ดังนั้นสถานะออกซิเดชันของเหล็กจึงสำคัญ ตัวเร่งปฏิกิริยาในรูปรีดิวซ์ให้ร้อยละการเกิดไฮโดรดีออกซิเจนชันสูงกว่า

3.5 การผลิตกรีนดีเซลจากน้ำมันสบู่ดำ

การทดสอบประสิทธิภาพตัวเร่งปฏิกิริยา Fe/MCM-41 สำหรับการผลิตกรีนดีเซล จากกระบวนการบำบัดโดยไฮโดรเจนใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาของน้ำมันสบู่ดำ ทำการทดลองที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส ความดันแก๊สไฮโดรเจน 30 บาร์ ระยะเวลา 8 ชั่วโมง วิเคราะห์ร้อยละผลิตภัณฑ์ที่ได้โดยเทคนิคโครมาโทกราฟี ตัวอย่าง

โครมาโทแกรมของผลิตภัณฑ์จากปฏิกิริยาการบำบัดโดยไฮโดรเจนน้ำมันสบู่ดำโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 10%Fe/MCM-41 แสดงดังรูปที่ 3.18



รูปที่ 3.17 โครมาโทแกรมผลิตภัณฑ์จากกระบวนการบำบัดน้ำมันสบู่ดำโดยไฮโดรเจนโดยตัวเร่งปฏิกิริยานาโน 10%Fe/MCM-41

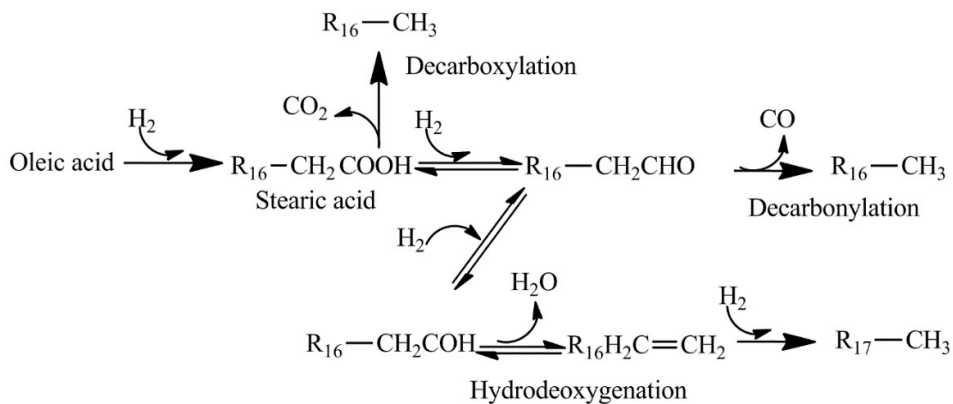
องค์ประกอบหลักของไตรกลีเซอไรด์ประกอบด้วยเอสเทอร์ของกรดไขมัน (หมู่เอซิล) จากการวิเคราะห์กรดไขมันองค์ประกอบในน้ำมันสบู่ดำโดยแก๊สโครมาโทกราฟีพบว่าประกอบด้วยเอสเทอร์ของกรดปาล์มมิติ ซึ่งเป็นกรดไขมันอิ่มตัวร้อยละ 15 กรดสเตียริกร้อยละ 7 กรดโอเลอิกร้อยละ 43 กรดไลโนเลอิกร้อยละ 35 โดยจัดเป็นเอสเทอร์ของกรดไขมันอิ่มตัวร้อยละ 18 และเอสเทอร์ของกรดไขมันไม่อิ่มตัวร้อยละ 85 หลังจากน้ำมันสบู่ดำผ่านกระบวนการย่อยสลายโดยตัวเร่งปฏิกิริยา ผลการวิเคราะห์ไม่พบสัญญาณของไตรกลีเซอไรด์และกรดไขมันอิสระ ซึ่งเป็นไปได้ว่ามีการแตกพันธะของเอสเทอร์ในไตรกลีเซอไรด์ นอกจากนี้ ตำแหน่งที่เกิดการแตกของพันธะนอกจากจะเกิดที่ตำแหน่งเอสเทอร์แล้ว ยังสามารถเกิดที่พันธะคู่ทำให้เกิดสารตัวกลางที่มีขนาดสายโซ่สั้นกว่า ตารางที่ 3.9 ผลรวมของอัลเคนทั้งหมดและแอลกอฮอล์ที่เกิดจากปฏิกิริยาการแยกสลายน้ำมันสบู่ดำโดยตัวเร่งปฏิกิริยามีค่าประมาณร้อยละ 56 แสดงว่ามีการแข่งขันกันระหว่างปฏิกิริยาการแตกสลายโดยตัวเร่งปฏิกิริยาของกลีเซอรอล และพันธะคู่ของตำแหน่งที่ไม่อิ่มตัวของสายโซ่ไฮโดรคาร์บอนของพันธะคู่ของสายโซ่ไฮโดรคาร์บอนที่ไม่อิ่มตัว การเกิด C18:C17 ในอัตราส่วนที่สูงของ (32:1 ไตรกลีเซอไรด์) โดยมีความจำเพาะของ C:18 สูงถึงร้อยละ 96 ของ C18 เป็นหลักฐานสำคัญยืนยันความจำเพาะต่อกระบวนการไฮโดรดีออกซีจีเนชัน

ตารางที่ 3.9 ร้อยละผลิตภัณฑ์จากปฏิกิริยาการย่อยสลายโดยตัวเร่งปฏิกิริยาของน้ำมันสบู่ดำโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 10%Fe/MCM-41

ตัวเร่งปฏิกิริยา	T (°C)	P (bar)	เวลา (h)	C16:0	C17:0	C18:0	C18 แอลกอฮอล์	ร้อยละการ
								เปลี่ยนแปลง
Fe/MCM-41	300	30	8	6.9	1.3	41.3	6.3	100

นอกจากการบำบัดโดยใช้ไฮโดรเจนในสถานะที่มีตัวเร่งปฏิกิริยา ปฏิกิริยาการแตกตัวเนื่องจากความร้อน (thermal cracking) เกิดขึ้นที่บริเวณตำแหน่งเร่งปฏิกิริยาชนิดกรดในโพรงของมีโซพอร์สซิลิกา ขนาดของโพรงมีบทบาทสำคัญในการกำหนดความจำเพาะของไฮโดรคาร์บอนที่เกิดขึ้น เนื่องจากกรดไขมันไม่อิ่มตัวมีมุมระหว่างพันธะคู่เท่ากับ 30 องศา นั้นหมายความว่า โพรงที่มีขนาดเล็กที่ทำให้กรดไขมันผ่านเข้าไปเกิดปฏิกิริยาก็ทำให้เกิดการแตกที่ตำแหน่ง C=C เช่นกัน แต่ถ้าโพรงใหญ่เกินไป การแตกของพันธะจะลดลง แต่การเกิดปฏิกิริยาไฮโดรต็อกซิเจนชันลดลงเช่นกัน หรือในกรณีที่โพรงมีขนาดใหญ่เกินไป กรดโอเลอิกและไตรกลีเซอไรด์สามารถผ่านไปได้โดยไม่เกิดปฏิกิริยา อุณหภูมิสูงก็ทำให้เกิดการแตกพันธะเนื่องจากความร้อนได้ โพรงที่เล็กเกินไป ไม่สามารถเกิดปฏิกิริยาได้ ดังนั้นการออกแบบโพรงให้มีขนาดที่เหมาะสมจึงเป็นสิ่งสำคัญในการกำหนดประสิทธิภาพและความจำเพาะในการเกิดปฏิกิริยา และลดการแตกของพันธะ

จากความจำเพาะในการเร่งปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็ก สามารถพิจารณาได้ว่าถ้าปฏิกิริยารีดักชันเกิดผ่านวิถีทางที่ทำให้เกิดออกตะเตคานัล ผลิตภัณฑ์หลักของปฏิกิริยาการเติมไฮโดรเจน จะเกิด n-เฮปตะเตเคน โดยเกิดผ่านปฏิกิริยาการขจัดหมู่คาร์บอนิล (decarbonylation) ในทางตรงกันข้ามถ้าปฏิกิริยารีดักชัน ทำให้เกิดออกตะเตคานอล ผลิตภัณฑ์หลักที่ได้ควรจะเป็น 1-ออกตะเตเคน จากปฏิกิริยาไฮโดรต็อกซิเจนชัน ซึ่งเกิดกับกรณีการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Fe/MCM-41 การเกิด 1-ออกตะเตคีน (octadecane) จาก 1-ออกตะเตคานอล อาจเกิดผ่านกระบวนการ 2 ขั้นตอน ขั้นตอนแรกเกี่ยวข้องกับ dehydration ของ 1-ออกตะเตคานอล ทำให้ได้ 1-ออกตะเตคีน ซึ่งจะเกิดปฏิกิริยาการเติมไฮโดรเจนได้ผลิตภัณฑ์เป็นไฮโดรคาร์บอนที่อิ่มตัว กลไกการเกิดปฏิกิริยาการเปลี่ยนโอเลอิกเป็นตัวเร่งปฏิกิริยานาโน 10% Fe/MCM-41 แสดงดังรูปที่ 3.19 ซึ่งเสนอตามรายงานของ Kandel และผู้ร่วมงานโดยมีการดัดแปลง (Kandel et al., 2014)



รูปที่ 3.18 แผนภาพการเกิดปฏิกิริยาการบำบัดกรดโอเลอิกโดยไฮโดรเจนโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยานาโน 10% Fe/MCM-41

จากผลการทดลองสามารถสรุปได้ว่าการบำบัดด้วยไฮโดรเจนภายใต้สภาวะที่มีตัวเร่งปฏิกิริยา Fe/MCM-41 ต้องการเหล็กอะตอม (Fe^0) จากผลการศึกษา XPS พบว่าพื้นผิว Fe/MCM-41 มีอัตราส่วนออกไซด์/ไฮดรอกไซด์สปีชีส์ของเหล็กต่อเหล็กอะตอม (Fe^0 species) ด้วยอัตราส่วน 3:2 ดังนั้นอาจเป็นไปได้ว่าออกไซด์/ไฮดรอกไซด์สปีชีส์ของเหล็กสามารถถูกรีดิวซ์ภายใต้สภาวะที่มีแก๊สไฮโดรเจนที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส เช่น Yu และผู้ร่วมงาน (Yu, Chen, & Ren, 2014) เสนอว่า ตำแหน่งข้อบกพร่องที่ออกซิเจนหายไป ตำแหน่งว่างของออกซิเจน และความสามารถในการเกิดเป็นออกไซด์ที่พื้นผิวของเหล็ก มีส่วนร่วมในปฏิกิริยาไฮโดรไดออกซิเจนชั้นของตัวเร่งปฏิกิริยา Fe/SiO_2 อย่างไรก็ตามการมีสปีชีส์นี้มากเกินไปสามารถลดบริเวณเร่งปฏิกิริยาอะตอมเหล็กบนพื้นผิว สำหรับอนุภาคนาโนเหล็กขนาดเล็กที่มีอะตอมที่ขอบและมุมปริมาณสูง ถูกคาดหวังว่าจะเป็นบริเวณที่ว่องไวสำหรับการดูดซับออกซิเจนอะตอม เมื่อพันธะไฮโดรเจนที่ตำแหน่งของโลหะ และเกิดการเคลื่อนย้ายไปยังอะตอมเหล็กข้างเคียง ซึ่งทำหน้าที่ดูดซับออกซิเจนของหมู่ $C=O$ ปฏิกิริยาไฮโดรไดออกซิเจนชั้นเกิดขึ้นทำให้ได้ผลิตภัณฑ์ออกตะเดเคน

บทที่ 5

สรุปผลการทดลอง

อนุภาคนาโนซิลิกา (MCM-41) ที่มีขนาด 50-60 นาโนเมตร สามารถเตรียมได้โดยใช้ CTAB เป็นสารลดแรงตึงผิว นอกจากนี้สามารถเตรียมอนุภาคนาโนโซฟอสซิลิกาที่มีอนุภาคนาโนโลหะยึดเกาะโดยวิธีจุ่มเคลือบและการรีดิวซ์ทางเคมีโดยใช้โซเดียมบอโรไฮไดรด์ โดยมีร้อยละของอนุภาคนาโนโลหะเหล็กเท่ากับ 5 และ 10 การวิเคราะห์คุณลักษณะโดยใช้เทคนิคต่างๆ พบว่า อนุภาคนาโนซิลิกา มีรูพรุนที่เป็นระเบียบ โดยขนาดของรูพรุนประมาณ 3 นาโนเมตร พื้นที่ผิวสูงถึง 1109 ตารางเมตรต่อกรัม การเติมอนุภาคนาโน Fe/MCM-41 โดยการเติมโลหะเหล็ก พบว่ามีอนุภาคนาโนเหล็กขนาดเล็กอยู่ในโพรงและเกาะอยู่ที่พื้นผิวด้านนอกโพรง การวิเคราะห์ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์และออกซิเดชันสเททของเหล็กที่พื้นผิว แสดงให้เห็นว่าพื้นผิวบางส่วนเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันอยู่ในรูปไฮดรอกไซด์และออกไซด์

การทดสอบประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยานาโน Fe/MCM-41 ในการเปลี่ยนกรดโอเลอิกเป็นไฮโดรคาร์บอนชนิดอิ่ม พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา Fe/MCM-41 มีประสิทธิภาพสูงในการเปลี่ยนกรดโอเลอิก เป็น 1-ออกตะเดเคน โดยพบเฉพาะแอลกอฮอล์เป็นสารตัวกลาง และร้อยละการเปลี่ยนเป็นผลิตภัณฑ์ร้อยละ 100 ไม่พบสารตัวกลางกรดสเตียริก และไฮโดรคาร์บอนชนิดอัลคีน การโดยศึกษาผลของอุณหภูมิ ความดัน ปริมาณสารเร่งปฏิกิริยา สภาวะที่เหมาะสมที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยาได้แก่ ที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส การเพิ่มอุณหภูมิทำให้ร้อยละการเปลี่ยนแปลงจาก 1-ออกตะเดคานอล เป็น 1-ออกตะเดเคนเพิ่มขึ้น การศึกษาพบว่าความดันที่เหมาะสมได้แก่ 30 บาร์ เมื่อเวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาสูงขึ้น ปริมาณ 1-ออกตะเดคานอลลดลง และเปลี่ยนเป็นออกตะเดเคนมากขึ้น การเปรียบเทียบอัตราส่วนระหว่างออกตะเดเคนและเฮปตะเดเคน พบว่ามีความจำเพาะต่อการเกิดปฏิกิริยาไฮโดรต็อกซิเจเนชันถึงร้อยละ 96 สำหรับกระบวนการเปลี่ยนน้ำมันสบูดำเป็นกรีนดีเซล ไม่พบไตรกลีเซอไรด์และกรดไขมันอิสระ แสดงให้เห็นว่ามีการแตกพันธะของเอสเทอร์ในไตรกลีเซอไรด์ และการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างจากกรดไขมันอิสระเป็นแอลกอฮอล์เกิดได้อย่างรวดเร็ว โดยผลรวมของไฮโดรคาร์บอนที่เกิดขึ้น C16 และ C18 มีค่าประมาณร้อยละ 56 โดยมีความจำเพาะของ C:18 สูงถึงร้อยละ 96 ของ C18 เป็นหลักฐานสำคัญยืนยันความจำเพาะต่อกระบวนการไฮโดรต็อกซิเจเนชัน การเกิด 1-ออกตะเดคีน (octadecane) จาก 1-ออกตะเดคานอล เกิดผ่านกระบวนการ 2 ขั้นตอน ขั้นตอนแรกเกี่ยวข้องกับ dehydration ของ 1-ออกตะเดคานอล ทำให้ได้ 1-ออกตะเดคีน ซึ่งจะเกิดปฏิกิริยาการเติมไฮโดรเจนได้ ผลิตภัณฑ์เป็นไฮโดรคาร์บอนที่อิ่มตัว

ข้อเสนอแนะ

ตัวเร่งปฏิกิริยา Fe/MCM-41 ควรเก็บภายใต้สภาวะของแก๊สเฉื่อย การปรับเปลี่ยนขนาดของโพรงมีโซพอร์ซิลิกา จะช่วยควบคุมประสิทธิภาพและความจำเพาะของตัวเร่งปฏิกิริยา

ผลผลิต

1. สามารถผลิตบัณฑิตระดับปริญญาโท สาขาเคมี 1 คน ที่มีความรู้ความสามารถด้านการพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยานาโน
2. นำเสนอผลงานวิชาการ ในการประชุมนานาชาติ The 8th Tokyo Conference on Advanced Catalytic Science and Technology (TOCAT8) วันที่ 5-10 สิงหาคม 2561 ณ ศูนย์การประชุมแปซิฟิก เมือง Yokohama ประเทศญี่ปุ่น
3. นำเสนอผลงานวิชาการในการประชุม 8th IUPAC International Conference on Green Chemistry ระหว่างวันที่ 9-14 กันยายน พ.ศ. 2561 โรงแรมแชงกรีล่า กรุงเทพฯ ประเทศไทย
4. กำลังอยู่ในขั้นตอนการเขียนต้นฉบับงานตีพิมพ์ เรื่อง Selective hydrodeoxygenation of jatropha oil to green diesel over Fe/MCM-41 nanoparticles
5. ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผลิตได้จะถูกพัฒนาต่อยอดเพื่อใช้ในเชิงการค้าต่อไป

บรรณานุกรม

- Arun, N., Sharma, R.V., & Dalai, A.K. (2015). Green diesel synthesis by hydrodeoxygenation of bio-based feedstocks: Strategies for catalyst design and development. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 48, 240-255.
- Chen, L., Lopez, J., Wang, J.A., Norena, L.E., Yu, G., Cao, F., Song, Y., & Zhou, X. (2010). Synthesis of Si-base Mesoporous Material with Different Structural Regularity. *Advanced Materials Research*, 132, 38-44.
- Dry, M. E. (2002). The Fischer–Tropsch process: 1950–2000. *Catalysis Today*, 71, 227-241.
- Gong, S., Shinozaki, A., Shi, M., & Qian, E. W. (2012). Hydrotreating of Jatropha Oil over Alumina Based Catalysts. *Energy & Fuels*, 26, 2394-2399.
- Jorge, J., Verelst, M., Castro, G.R., & Martines, M.A.U. (2016). Synthesis parameters for control of mesoporous silica nanoparticles (MSNs). *Biointerface Research in Applied Chemistry*, 6(5), 1520-1524.
- Kandel, K., Anderegg, J. W., Nelson, N. C., Chaudhary, U., & Slowing, I. I. (2014). Supported iron nanoparticles for the hydrodeoxygenation of microalgal oil to green diesel. *Journal of Catalysis*, 314, 142-148.
- Knothe, G. (2010). Biodiesel and renewable diesel: A comparison. *Progress in Energy and Combustion Science*, 36, 364-373.
- Kukushkin, R.G., Bulavchenko, O.A., Kaichev, V.V., & Yakovlev, V.A. (2015). Influence of Mo on catalytic activity of Ni-based catalysts in hydrodeoxygenation of esters. *Applied Catalysis B: Environmental*, 163, 531-538.
- Kumar Tiwari, A., Kumar, A., & Raheman, H. (2007). Biodiesel production from jatropha oil (*Jatropha curcas*) with high free fatty acids: An optimized process. *Biomass and Bioenergy*, 31, 569-575.
- Kumar, R., Rana, B. S., Tiwari, R., Verma, D., Kumar, R., Joshi, R. K., Garg, M. O., & Sinha, A. K. (2012). Hydroprocessing of jatropha oil and its mixtures with gas oil. *Green Chemistry*, 12, 2232-2239.
- Li, X.-D., & Zhai, Q.-Z. (2011). Characterization of Methylated Nanoscale MCM-41 Material. *Journal of the Iranian Chemical Society*, 8, 1-8.

- Matsura, V., Guari, Y., Larionova, J., Guerin, C., Caneschi, A., Sangregorio, C., Lancelle-Beltran, E., Mehdi, A., & Corriu, R.J.P. (2004). Synthesis of magnetic silica nanocomposites containing Fe₃O₄ nanoparticles. *Journal of Materials Chemistry*, *14* (20), 3026-3033.
- Morales, M.A., Mascarenhas, A.J.S., Gomes, A.M.S., Leite, C.A.P., Andrade, H.M.C., Castilho, & Galembeck, F. (2010). Synthesis and characterization of magnetic mesoporous particles. *Journal of Colloid and Interface Science*, *342*, 269-277.
- Narayanan, R., & El-Sayed, M.A. (2004). Changing catalytic activity during colloidal platinum nanocatalysis due to shape changes: Electron-transfer reaction. *Journal of the American Chemical Society*, *126*, 7194-7195.
- Nimmanwudipong, T., Runnebaum, R., Block, D., & Gates, B. (2011). Catalytic reactions of guaiacol: Reaction network and evidence of oxygen removal in reactions with hydrogen. *Catal Lett*, *141*, 779-783.
- Petala, E., Dimos, K., Douvalis, A., Bakas, T., Tucek, J., Zboril, R., & Karakassides, M.A. (2013). Nanoparticle zero-valent iron supported on mesoporous silica: Characterization and reactivity for Cr(VI) removal from aqueous solution. *Journal of Hazardous Materials*, *261*, 295-306.
- Ramoraswi, N.O., & Ndungu, P.G. (2015). Photo-Catalytic Properties of TiO₂ Supported on MWCNTs, SBA-15 and Silica-Coated MWCNTs Nanocomposites. *Nanoscale Research Letters*, *10*(427), 1-16.
- Shi, Y. T., Cheng, H. Y., Geng, Y., Nan, H. M., Chen, W., Cai, Q., & Li, H. D. (2010). The size-controllable synthesis of nanometer-sized mesoporous silica in extremely dilute surfactant solution. *Materials Chemistry and Physics*, *120*(1), 193-198.
- Uskokovic, V., & Drogenik, M. (2005). Synthesis of Materials within Reverse Micelles. *Surface Review and Letters*, *12*(2), 239-277.
- Yu, X., Chen, J., & Ren, T. (2014). Promotional effect of Fe on performance of Ni/SiO₂ for deoxygenation of methyl laurate as a model compound to hydrocarbons. *Royal Society of Chemistry*, *4*, 46427-46436

รายงานสรุปการเงิน

เลขที่โครงการระบบบริหารงานวิจัย 2560A10802190 สัญญาเลขที่ 97/2560
โครงการวิจัยประเภทงบประมาณเงินรายได้จากเงินอุดหนุนรัฐบาล (งบประมาณแผ่นดิน)
ประจำปีงบประมาณ พ.ศ. 2560
มหาวิทยาลัยบูรพา

โครงการ การผลิตกรีนต์เซลโดยการเร่งปฏิกิริยาไฮโดรต็อกซิเจนชั้นของไตรกลีเซอไรด์จากน้ำมันสุปุดำ
หัวหน้าโครงการวิจัยผู้รับทุน ผู้ช่วยศาสตราจารย์การะเกด เทศศรี
รายงานในช่วงตั้งแต่วันที่ 1 ตุลาคม 2559 ถึงวันที่ 31 สิงหาคม 2561
ระยะเวลาในการดำเนินการ 1 ปี 11 เดือน

รายรับ

จำนวนเงินที่ได้รับ

งวดที่ 1 (50%) 327,500 บาท เมื่อวันที่ 17 มกราคม 2560

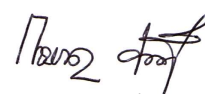
งวดที่ 2 (40%) 262,000 บาท เมื่อวันที่ 15 กันยายน 2560

งวดที่ 3 (10%) 65,500 บาท เมื่อวันที่ กันยายน 2561

รวม 655,000 บาท

รายจ่าย

รายการ	งบประมาณที่ตั้งไว้	งบประมาณที่ใช้จริง	จำนวนเงินคงเหลือ/เกิน
1. ค่าตอบแทนนักวิจัย เดือนละ 5000 บาทเป็น เวลา 1 ปี	60,000 บาท	60,000 บาท	0 บาท
2. ค่าตอบแทนนิสิต ช่วยงานระดับปริญญาโท	60,000 บาท	60,000 บาท	0 บาท
3. ค่าวัสดุ	258,000 บาท	23,6395 บาท	21,605 บาท
4. ค่าใช้สอย	76,500 บาท	103,785 บาท	27,205 บาท
5. ค่าครุภัณฑ์	150,000 บาท	144,450 บาท	5,550 บาท
6. ค่าใช้จ่ายอื่นๆ ค่าสาธารณูปโภค	50,500 บาท	50,500 บาท	0 บาท



(ผู้ช่วยศาสตราจารย์การะเกด เทศศรี)

หัวหน้าโครงการวิจัยผู้รับทุน