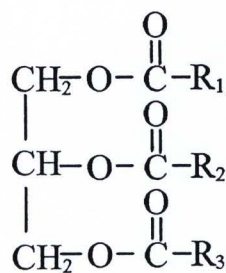


บทที่ 2

ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

น้ำมันพืชจะประกอบด้วยโมเลกุลที่เรียกว่า ไตรกลีเซอไรด์ ซึ่งแขนของไตรกลีเซอไรด์จะประกอบด้วยกรดไขมันที่หลากหลาย ตามชนิดของน้ำมันพืช เช่น กรดปาล์มมิติก กรดสเตียริก กรดลอริก เป็นต้น โดยโมเลกุลของกรดไขมันจะประกอบด้วยคาร์บอนที่มีความยาวอยู่ในช่วง 12 ถึง 24 อะตอมตามชนิดของกรดไขมัน ซึ่งสอดคล้องกับช่วงความยาวของคาร์บอนอะตอมจากเชื้อเพลิงดีเซลจากปิโตรเลียม ที่ผ่านมานุษยจึงได้นำความสอดคล้องเหล่านี้มาประยุกต์ใช้เพื่อผลิตเชื้อเพลิงดีเซลทดแทนตามกระบวนการผลิตต่างๆ เช่น กระบวนการการทรานส์เอสเตอร์ริฟิเคชัน และกระบวนการไฮโดรทรีตติ้ง



Triglyceride

รูป 2.1 โครงสร้างของไตรกลีเซอไรด์ โดย R คือหมู่อัลคิลในกรดไขมัน

2.1 กระบวนการไฮโดรทรีตติ้ง

ไฮโดรทรีตติ้ง (ไฮโดรโปรเซสซิงหรือไฮโดรฟิไนซิง) เป็นกระบวนการที่ใช้ในอุตสาหกรรมโรงกลั่นน้ำมัน เพื่อปรับเสถียรภาพของผลิตภัณฑ์ปิโตรเลียม และการกำจัดสิ่งเจือปน เช่น กำมะถัน ไนโตรเจน ออกซิเจน ฮาไลด์ และสารประกอบโลหะ ในผลิตภัณฑ์หรือ สารตั้งต้น โดยการทำปฏิกิริยากับไฮโดรเจนบนตัวเร่งปฏิกิริยา กระบวนการไฮโดรทรีตติ้งในอุตสาหกรรมมีเพื่อจุดประสงค์หลักคือ [8]

1. ปรับปรุงคุณภาพในผลิตภัณฑ์ดาวนส์ตรีม
2. ป้องกันและเพิ่มประสิทธิภาพ ของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในอุตสาหกรรมดาวนส์ตรีม

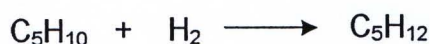
3.ลดปริมาณ กำมะถัน ของสารตั้งต้น เพื่อลดปัญหาเรื่องสิ่งแวดล้อม

4.ปรับปรุงเสถียรภาพของผลิตภัณฑ์

2.2 ปฏิกริยาในกระบวนการไฮโดรทรีตติง

กระบวนการไฮโดรทรีตติงประกอบด้วยหลายปฏิกิริยาย่อยที่เกิดขึ้นพร้อมกัน คือ ไฮโดรจีเนชัน ไฮโดรดีซัลเฟอร์ไรเซชัน ไฮโดรดีออกซีจีเนชัน ไฮโดรดีไนโตรจีเนชัน และไฮโดรดีเมทัลโลจีเซชัน ปฏิกิริยาทั้งหมดจะเกิดขึ้นในถังปฏิกรณ์หรือไฮโดรทรีตเตอร์เดียวกัน

- ปฏิกริยาไฮโดรจีเนชัน (Hydrogenation reaction) เป็นปฏิกิริยาคายความร้อนแบบผันกลับได้ ซึ่งปฏิกิริยานี้มีจุดประสงค์เพื่อลดปริมาณพันธะที่ไม่อิ่มตัวของสารตั้งต้นหรือผลิตภัณฑ์จากปิโตรเลียมโดยการเติมอะตอมของไฮโดรเจนลงสู่พันธะที่ไม่อิ่มตัว โดยปฏิกิริยานี้เป็นปฏิกิริยาที่ต้องการตัวเร่งปฏิกิริยา แต่ในสภาวะที่อุณหภูมิสูงและความดันสูงปฏิกิริยานี้สามารถเกิดขึ้นได้



สมการปฏิกิริยาไฮโดรจีเนชัน

- ปฏิกริยาไฮโดรดีซัลเฟอร์ไรเซชัน (Hydrodesulfurization reaction) เป็นปฏิกิริยาที่ต้องการตัวเร่งปฏิกิริยา โดยปฏิกิริยานี้เป็นจุดมุ่งหมายส่วนใหญ่ของกระบวนการไฮโดรทรีตติงเพื่อใช้ในการกำจัดอะตอมของกำมะถันในอุตสาหกรรมเชื้อเพลิงปิโตรเลียม เช่น ก๊าซโซลีน เคโรซีน ดีเซล และเชื้อเพลิงชนิดต่างๆ เพื่อปริมาณลดมลพิษของก๊าซที่เกิดจากกำมะถัน เช่น ก๊าซซัลเฟอร์ไดออกไซด์ (Sulfur dioxide) ซึ่งเกิดจากการเผาไหม้ของเชื้อเพลิงใน รถยนต์ อากาศยาน โรงไฟฟ้า หรือ เตาเผาในอุตสาหกรรม



สมการปฏิกิริยาไฮโดรดีซัลเฟอร์ไรเซชัน

- ปฏิกริยาไฮโดรดีไนโตรจีเนชัน (Hydrodenitrogenation reaction) เป็นปฏิกิริยาที่ใช้ในการกำจัดอะตอมของไนโตรเจนในอุตสาหกรรมก๊าซและน้ำมัน ซึ่งโดยทั่วไปในสารปิโตรเลียมจะมีปริมาณของไนโตรเจนที่ต่ำ แต่ในสารตั้งต้นที่มีปริมาณไนโตรเจนมากจะส่งผลต่อประสิทธิภาพของกระบวนการไฮโดรทรีตติง ดังนั้นจึงต้องมีการกำจัดไนโตรเจนออก ซึ่งปริมาณของไนโตรเจนจากสารปิโตรเลียมจะขึ้นอยู่กับชนิดและแหล่งกำเนิดของน้ำมันดิบ



สมการปฏิกิริยาไฮโดรดีไนโตรจีเนชัน

- ปฏิกริยาไฮโดรดีออกซิจีเนชัน (Hydrodeoxygenation reaction) เป็นปฏิกิริยาที่ต้องการตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งใช้ในการกำจัดอะตอมของออกซิเจน จากก๊าซธรรมชาติหรือปิโตรเลียม ซึ่งปริมาณขององค์ประกอบออกซิเจนในปิโตรเลียมมีปริมาณที่ต่ำมาก (น้อยกว่าร้อยละ 0.1 โดยน้ำหนัก) จึงทำให้ปฏิกิริยานี้ไม่ใช่จุดประสงค์ของกระบวนการไฮโดรทรีตติง แต่ปฏิกิริยานี้สามารถใช้กำจัดออกซิเจนในน้ำมันพืชซึ่งมีปริมาณมาก เพื่อสังเคราะห์ดีเซลได้ ซึ่งผลิตภัณฑ์ดีเซลที่สังเคราะห์จากน้ำมันพืชโดยปฏิกิริยาไฮโดรดีออกซิจีเนชันจะมีโครงสร้างที่เหมือนกับปิโตรเลียมดีเซล



สมการปฏิกิริยาไฮโดรดีออกซิจีเนชัน

โดยทั่วไปในกระบวนการไฮโดรทรีตติงตัวเร่งปฏิกิริยา จะมีหน้าที่ในการตัดพันธะและดึงอะตอมที่ไม่ต้องการออกจากโมเลกุล โดยอะตอมที่ไม่ต้องการจะถูกกำจัดออกในรูปของสารประกอบกับไฮโดรเจน เช่น สมการปฏิกิริยาไฮโดรดีซัลเฟอร์ไรเซชัน คือการกำจัดอะตอมกำมะถันที่ไม่ต้องการออกจากผลิตภัณฑ์ไฮโดรคาร์บอน โดยกำมะถันที่ไม่ต้องการจะถูกดึงออกในรูปไฮโดรเจนซัลไฟด์

กระบวนการไฮโดรทรีตติงจะทำในถังปฏิกรณ์แบบฟลักซ์เบด โดยมีสภาวะในการ

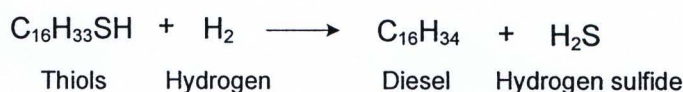
เกิดปฏิกิริยาในช่วงอุณหภูมิ 200 ถึง 400 องศาเซลเซียส และความดัน 100 ถึง 3000 ปอนด์ต่อตารางนิ้ว อัตราการไหลของเหลวเชิงสเปซ 0.5 ถึง 2.5 ชั่วโมง⁻¹

2.3 กระบวนการไฮโดรทรีตติ้งในอุตสาหกรรมก๊าซและน้ำมัน

- การใช้งานเพื่อกำจัดอะตอมของซัลเฟอร์

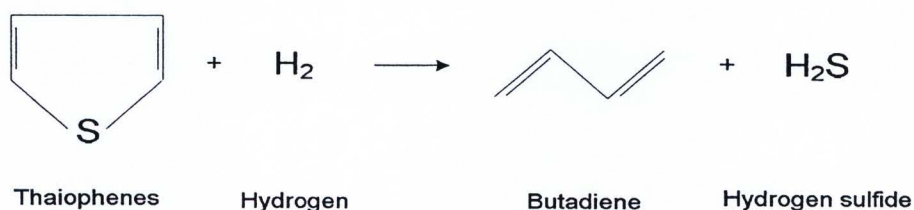
ในอุตสาหกรรมก๊าซและน้ำมัน สารตั้งต้นจะมีซัลเฟอร์เป็นองค์ประกอบหลักในเกือบทุกโครงสร้าง เช่น โครงสร้างโซ่เปิด โครงสร้างโซ่ปิด และโครงสร้างแบบอโรมาติก ซึ่งซัลเฟอร์จะมีการเกาะตัวในโครงสร้างรูปแบบ ซัลไฟด์ ไคซัลไฟด์ และไทโอซัลไฟด์รูปแบบต่างๆ เช่น ไทโอฟีนส์ เบนโซไทโอฟีน และไดเบนโซไทโอฟีน ซึ่งจะใช้กระบวนการไฮโดรทรีตติ้งในการกำจัดซัลเฟอร์ โดยมีปฏิกิริยาหลักคือ ไฮโดรดีซัลเฟอร์ไรเซชัน ซึ่งเป็นการตัดพันธะระหว่างซัลเฟอร์และคาร์บอน และจะได้ผลิตภัณฑ์ใหม่ที่ไม่มีซัลเฟอร์ปนอยู่ และซัลเฟอร์ที่ถูกกำจัดออกจะอยู่ในรูปของไฮโดรเจนซัลไฟด์ เช่น

การกำจัดซัลเฟอร์ในเชื้อเพลิงดีเซล ให้เป็นดีเซลกำมะถันต่ำเพื่อเป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อม ซัลเฟอร์จะถูกกำจัดในรูปของไฮโดรเจนซัลไฟด์ และได้ผลิตภัณฑ์ดีเซลดังสมการ



สมการปฏิกิริยาไฮโดรดีซัลเฟอร์ไรเซชันของเชื้อเพลิงดีเซล

การเปลี่ยนรูปของบิวตะไดอีนจากไทโอฟีนส์ ซึ่งเป็นการตัดพันธะระหว่างคาร์บอนอะตอมกับซัลเฟอร์ ซึ่งซัลเฟอร์จะหลุดออกมาในรูปของไฮโดรเจนซัลไฟด์ และได้ผลิตภัณฑ์คือ บิวตะไดอีน ดังสมการ



สมการปฏิกิริยาไฮโดรดีซัลเฟอร์ไรเซชันของไทโอฟีนส์

- การใช้งานเพื่อกำจัดอะตอมของไนโตรเจน

โดยทั่วไปอุตสาหกรรมก๊าซและน้ำมัน สารตั้งต้นจะมีองค์ประกอบของไนโตรเจนต่ำแต่ องค์ประกอบของไนโตรเจนจะส่งผลมากต่อประสิทธิภาพ ของกระบวนการไฮโดรทรีตติง ซึ่งปริมาณของไนโตรเจนจะขึ้นอยู่กับแหล่งกำเนิดของน้ำมันดิบและ ชนิดของน้ำมัน ปฏิบัติการที่ใช้ในการกำจัดอะตอมของไนโตรเจนมีชื่อว่า ไฮโดรดีไนโตรจีเนชัน และ อะตอมของไนโตรเจนที่ถูกกำจัดออกจะอยู่ในรูปของแอมโมเนีย [2]

2.4 ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในกระบวนการไฮโดรทรีตติง

ตัวเร่งปฏิกิริยาในกระบวนการไฮโดรทรีตติงนิยมใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธุ์ ประกอบด้วยตัวเร่งโลหะที่กระจายตัวบนพื้นผิวของตัวรองรับอลูมินาออกไซด์ โดยโลหะตัวเร่ง ปฏิกิริยาที่ใช้กันแพร่หลายและเป็นที่ยอมรับในกระบวนการไฮโดรทรีตติงคือ นิกเกิล โคบอลต์ และ โมลิบดีนัม ซึ่งมีลักษณะเด่นเนื่องจากมีพื้นที่ผิวในการทำปฏิกิริยาสูงเมื่อเทียบกับน้ำหนัก (โดยประมาณ 195 ถึง 300 ตารางเมตรต่อกรัม) ตัวเร่งทั้งสามชนิดจะมีความว่องไวในการทำ ปฏิกิริยาต่ำและเสื่อมสภาพง่าย เมื่ออยู่ในรูปของออกไซด์ แต่จะมีความว่องไวสูงสุดเมื่ออยู่ในรูป ของซัลไฟด์ดังนั้นจึงต้องมีการซัลไฟด์ตัวเร่งปฏิกิริยาก่อนใช้งาน

การใช้งานตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์โมลิบดีนัมซัลไฟด์ นิยมนำใช้งานเพื่อจุดประสงค์ในการ เลือกเกิดปฏิกิริยาไฮโดรดีซัลเฟอร์ไรเซชันเพื่อกำจัดอะตอมซัลเฟอร์ออกจากสารปิโตรเลียม ส่วน ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลโมลิบดีนัมซัลไฟด์ นิยมใช้งานเพื่อจุดประสงค์ในการเลือกเกิดปฏิกิริยาไฮโดร ดีไนโตรจีเนชันเพื่อกำจัดอะตอมไนโตรเจนออกจากสารที่ต้องการ และปฏิกิริยาไฮโดรจีเนชันเพื่อ เติมอะตอมไฮโดรเจนเพื่อให้เป็นสารไฮโดรคาร์บอนอิ่มตัว แม้ว่าตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งสองชนิดจะมีค่า การเลือกเกิดปฏิกิริยาที่ต่างกัน แต่การใช้งานในกระบวนการไฮโดรทรีตติงเพื่อให้เกิดปฏิกิริยาอื่นๆ เช่นไฮโดรดีออกซิจีเนชัน ไฮโดรดีเมทัลโลเซชัน ดีคาร์บอกซิเลชัน และดีคาร์บอนิลเลชัน สามารถใช้ ตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งสองชนิดแทนได้ ซึ่งจำเป็นต้องหาสภาวะที่เหมาะสมสำหรับปฏิกิริยาที่ต้องการ ตามการใช้งาน เช่น ควรเลือกใช้ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลโมลิบดีนัมซัลไฟด์สำหรับปฏิกิริยาไฮโดร ออกซิจีเนชัน เนื่องจาก สามารถกำจัดออกซิเจน ได้มากกว่าการตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์โมลิบดีนัม ซัลไฟด์ ที่อุณหภูมิและความดันเท่ากัน

2.5 การประยุกต์ใช้กระบวนการไฮโดรทรีตติ้งในการสังเคราะห์อัลเคนจากน้ำมันพืช

การเปลี่ยนโมเลกุลของน้ำมันพืชหรือกรดไขมันให้มีโครงสร้างเป็นไฮโดรคาร์บอน อัลเคน มีหลักการคือการกำจัดอะตอมของออกซิเจนออกจากโมเลกุลของน้ำมันพืชหรือกรดไขมัน และการเติมอะตอมของไฮโดรเจนลงในพันธะที่ว่างของน้ำมันพืช ซึ่งผลิตภัณฑ์ที่ได้จะไฮโดรคาร์บอนชนิดอัลเคน คล้ายกับเชื้อเพลิงดีเซลจากปิโตรเลียม

2.6 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

Somsak Sriwanichapoom. 1995. [8] ได้ศึกษาการบำบัดน้ำมันหล่อลื่นที่ใช้แล้วโดยกระบวนการไฮโดรทรีตติ้ง ทำการศึกษาตัวเร่งปฏิกิริยาสามชนิดคือ โคบอลต์โมลิบดีนัม นิกเกิลโมลิบดีนัม และนิกเกิลทังสเตน ภายใต้อุณหภูมิในการทำลอง 320 ถึง 350 องศาเซลเซียส ความดัน 5.51 เมกะปาสคาล ซึ่งการบำบัดน้ำมันหล่อลื่นที่ใช้แล้ว จำเป็นต้องมีการกำจัดกำมะถันออกจากสารตั้งต้นโดยปฏิกิริยา ไฮโดรดีซัลเฟอร์ไรเซชัน ผลการศึกษาพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา นิกเกิลโมลิบดีนัม เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่เหมาะสมสำหรับการกำจัดกำมะถันมากที่สุด เนื่องจากมีความว่องไวในการทำกำมะถันสูงที่อุณหภูมิต่ำ และอัตราการไหลเชิงสเปซสูง และที่สภาวะอุณหภูมิปฏิกิริยาสูงอัตราการไหลเชิงสเปซต่ำตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งสามชนิด จะมีความว่องไวในการทำกำมะถันใกล้เคียงกัน

Senol, O.I., T.R. Viljava, and A.O.I. Krause. 2005. [6] ได้ศึกษาปฏิกิริยาไฮโดรดีออกซิจีเนชัน ของเมทิลเอสเทอร์ โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลโมลิบดีนัมและโคบอลต์โมลิบดีนัม ในถังปฏิกรณ์แบบต่อเนื่อง พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลโมลิบดีนัมออกไซด์ จะมีความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาไฮโดรดีออกซิจีเนชัน ที่ดีกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์โมลิบดีนัมออกไซด์ และตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านการซัลไฟด์จะมีค่าความว่องไว สูงกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาแบบออกไซด์ ของทั้งสองตัวเร่งปฏิกิริยา และเมื่อเปรียบเทียบชนิดโลหะตัวเร่งปฏิกิริยาระหว่างนิกเกิลโมลิบดีนัมและโคบอลต์โมลิบดีนัม จะพบว่า นิกเกิลโมลิบดีนัม จะมีความว่องไวสูงกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์โมลิบดีนัม เมื่อพิจารณาที่อุณหภูมิในการเกิดปฏิกิริยา จะพบว่าค่าการเลือกเกิดไฮโดรคาร์บอนของนิกเกิลโมลิบดีนัม ที่ผ่านการซัลไฟด์จะมีค่าสูงที่สุดที่อุณหภูมิ 275 องศาเซลเซียส ในขณะที่เดียวกันค่าการเลือกเกิดไฮโดรคาร์บอนของโคบอลต์โมลิบดีนัม ที่ผ่านการซัลไฟด์จะมีค่าสูงที่สุดที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส

George W. Huber, Paul O Connor, Avelino Corma. 2007. [3] ได้ศึกษากระบวนการไฮโดรทรีตติงของน้ำมันเมล็ดทานตะวันและ น้ำมันเมล็ดทานตะวันผสมกับน้ำมันที่ได้จากการกลั่นภายใต้สภาวะสุญญากาศ (Heavy vacuum oil) โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลโมลิบดีนัมที่ผ่านการซัลไฟด์ ทำการทดลองที่ อุณหภูมิ 300 ถึง 450 องศาเซลเซียส ความดัน 725 ปอนด์ต่อตารางนิ้ว อัตราการไหลเชิงของเหลวสเปซ 4.97 ชั่วโมง⁻¹ อัตราส่วนผสมระหว่างน้ำมันเมล็ดทานตะวันกับ HVO 50:50 ถึง 5:95 โดยทำการทดลองในถังปฏิกรณ์แบบต่อเนื่อง ผลการทดลองสรุปว่า ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นในกระบวนการไฮโดรทรีตติงของน้ำมันพืช มี 3 คือ ปฏิกิริยาไฮโดรไดออกซิจีเนชัน ปฏิกิริยาดีคาร์บอกซิเลชันและ ปฏิกิริยาดีคาร์บอนิลเลชัน และพบว่าการทำไฮโดรทรีตติงโดยการผสมน้ำมันเมล็ดทานตะวันกับน้ำมัน HVO ที่อัตราส่วน 5: 95 จะมีค่าการเลือกเกิดผลิตภัณฑ์ไฮโดรคาร์บอนสูงสุดคือร้อยละ 87

I. Gandarias, V.L. Barrio, J. Requies, P.L. Arias, J.F. Cambra, M.B. Guemez. 2007. [10] การศึกษาการผลิตเชื้อเพลิงธรรมชาติโดยการทำไดออกซิเจนด้วยปฏิกิริยาไฮโดรไดออกซิจีเนชัน โดยใช้สารเคมีจำลองคือ ฟีนอล โดยทำการศึกษาดังกล่าวด้วยปฏิกิริยาสองชนิดคือ นิกเกิลโมลิบดีนัมและ นิกเกิลทั้งสแตน ซึ่งจะมีส่วนประกอบของนิกเกิลร้อยละ 3.2 โมลิบดีนัมร้อยละ 16 และ นิกเกิลร้อยละ 4.1 ทั้งสแตนร้อยละ 13.9 โดยน้ำหนัก ตามลำดับ บนตัวรองรับอลูมินาออกไซด์ ทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิระหว่าง 473 ถึง 623 เคลวิน ที่ความดัน 1.5 เมกะปาสคาล โดยของเหลวที่ป้อนเข้ามาประกอบด้วยฟีนอลความเข้มข้นร้อยละ 1 โดยน้ำหนักในตัวทำละลายออกเทน ผลการศึกษาพบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลโมลิบดีนัม มีความว่องไวในการทำไดอะตอมของออกซิเจนมากกว่าตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลทั้งสแตน ทุกช่วงอุณหภูมิที่ทำการทดลอง

Pavel Simcek, David Kubicka, Gustav Sebor, Milan Pospsil. 2008. [4] ได้ศึกษากระบวนการไฮโดรโปรเซสซิงน้ำมันเมล็ดเรพเพื่อผลิตไฮโดรคาร์บอนดีเซล ที่อุณหภูมิ 260 ถึง 340 องศาเซลเซียส ความดัน 1015 ปอนด์ต่อตารางนิ้วโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลโมลิบดีนัม ในถังปฏิกรณ์แบบต่อเนื่อง ผลการศึกษาพบว่า ผลิตภัณฑ์ที่ได้จากกระบวนการไฮโดรทรีตติงของน้ำมันพืช ประกอบด้วยน้ำ คาร์บอนไดออกไซด์ และไฮโดรคาร์บอนเหลวชนิดอัลเคนแบบไซตรงและไซกิ่งเป็นหลัก ซึ่งมีลักษณะเหมือนกับเชื้อเพลิงดีเซลจากปิโตรเลียม และสรุปว่าที่อุณหภูมิปฏิกิริยาที่ต่ำ (260 องศาเซลเซียส) ผลิตภัณฑ์ไฮโดรคาร์บอนที่ได้จะมีสารตั้งต้นคือ ไตรกลีเซอไรด์ และกรดไขมันปนอยู่ และที่อุณหภูมิปฏิกิริยาสูงกว่า 310 องศาเซลเซียส ปฏิกิริยาจะเกิดสมบูรณ์โดยไม่มี

สารตั้งต้นเหลืออยู่ในผลิตภัณฑ์ โดยผลิตภัณฑ์จะมีไฮโดรคาร์บอนอัลเคนเท่านั้น โดยแนวโน้มที่อุณหภูมิสูงขึ้นผลิตภัณฑ์ออกตะเดเคน จะมีความเข้มข้นลดลง แต่เฮปตะเดเคน จะมีความเข้มข้นเพิ่มขึ้นซึ่งมีแนวโน้มแบบสมการเส้นตรง

Pavel Simcek, David Kubicka, Gustav Sebor, Milan Pospsil. 2008. [11] ได้ศึกษาคุณสมบัติของเชื้อเพลิงดีเซลที่ได้จากกระบวนการไฮโดรทรีตติ้งของน้ำมันเมล็ดเรพ ภายใต้สภาวะการทดลองที่อุณหภูมิ 310 ถึง 360 องศาเซลเซียส ความดัน 7 และ 15 เมกะปาสคาล โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลโมลิบดีนัม สำหรับอุตสาหกรรมไฮโดรทรีตติ้ง พบว่าผลิตภัณฑ์ที่ได้จากปฏิกิริยาส่วนใหญ่จะเป็นเฮปตะเดเคน ออกตะเดเคนและมีผลิตภัณฑ์แอลเคนไซตรงและไซกิ่งร่วมเล็กน้อย และได้นำผลิตภัณฑ์ที่ได้จากปฏิกิริยาในสภาวะ 360 องศาเซลเซียส ความดัน 7 เมกะปาสคาล มาผสมกับปิโตรเลียมดีเซล ที่ความเข้มข้นโดยมวลร้อยละ 5 ถึง 30 พบว่าการใช้น้ำมันผสมระหว่างไบโอดีเซลกับปิโตรเลียมดีเซลจะมีคุณสมบัติที่ดีกว่าหรือเทียบเท่า การใช้เชื้อเพลิงจากปิโตรเลียมอย่างเดียว

Hardi Sulimma. 2008. [12] ได้ศึกษาเกี่ยวกับการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาคาร์ไบด์และไนไตรด์หกชนิด ได้แก่ โมลิบดีนัมคาร์ไบด์ โมลิบดีนัมไนไตรด์ ทังสเตนคาร์ไบด์ ทังสเตนไนไตรด์ วานาเดียมคาร์ไบด์ และวานาเดียมไนไตรด์ โดยศึกษาการกำจัดออกซิเจน และการเปลี่ยนโมเลกุลของกรดโอเลอิกเป็นไฮโดรคาร์บอนอัลเคน โดยกระบวนการไฮโดรทรีตติ้ง

ผลการศึกษาที่อุณหภูมิ 390 องศาเซลเซียส ความดันย่อยของไฮโดรเจน มากกว่า 7000 กิโลปาสคาล แสดงให้เห็นว่า โมลิบดีนัมคาร์ไบด์ และโมลิบดีนัมไนไตรด์ สามารถกำจัดออกซิเจนได้เกือบร้อยละ 100 และมีปริมาณ อัลเคนโอเลฟิน มากกว่าร้อยละ 30 หลังจากนั้นก็ได้ทำการเปรียบเทียบที่อุณหภูมิ 380 ถึง 390 องศาเซลเซียส โดยใช้ความดันย่อยของ ไฮโดรเจน 7100 กิโลปาสคาล ตรวจสอบพบว่าโมลิบดีนัมไนไตรด์ เป็นตัวเร่งที่เหมาะสมที่สุด ซึ่งกำจัดออกซิเจนได้มากกว่าร้อยละ 85 และมีค่าการเลือกเกิดของ อัลเคนโอเลฟิน มากกว่าร้อยละ 20 และ ค่าการเลือกเกิดดีเซล มากกว่าร้อยละ 40

I. Sebos, A. Matsoukas, V. Apostolopoulos, N. Papayannakos. 2009.

[7] ทำการศึกษากระบวนการไฮโดรโปรเซสซิ่งของน้ำมันเมล็ดฝ้ายผสมกับน้ำมันดีเซลปิโตรเลียม โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา คือ โคบอลต์โมลิบดีนัม โดยทำการทดลองที่อุณหภูมิ 305 ถึง 345 องศาเซลเซียส ความดัน 450 ปอนด์ต่อตารางนิ้ว ความเร็วเชิงสเปซของเหลว 5 ถึง 25 ชั่วโมง⁻¹ ผล

การศึกษาพบว่า พบว่าการใช้อัตราส่วนน้ำมันเมล็ดฝ้ายต่อน้ำมันดีเซล 10:90 จะมีความเหมาะสมที่สุดสำหรับกระบวนการไฮโดรทรีตติงโดยใช้สภาวะเดียวกันกับไฮโดรทรีตติงในอุตสาหกรรมปิโตรเลียม และยังได้นำเสนอข้อมูลการใช้งานของตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์โมลิบดีนัม หลังจากผ่านการใช้งาน 300 ชั่วโมง ยังมีความว่องไวสูงปกติ รวมทั้งได้เสนอปฏิกิริยาไฮโดรดีออกซิเจเนชันจะขึ้นอยู่กับอุณหภูมิปฏิกิริยาและมีค่าพลังงานแอคทิเวชัน 111 กิโลจูลต่อโมล

David Kubicka, Ludek Kaluza. 2010. [5] ได้ศึกษาปฏิกิริยาไฮโดรดีออกซิเจเนชันของน้ำมันเมล็ดเรพ โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาสามชนิดคือนิกเกิลโมลิบดีนัม และนิกเกิลโมลิบดีนัม โดยทำการทดลองที่อุณหภูมิ 260 – 280 องศาเซลเซียส ความดัน 508 ปอนด์ต่อตารางนิ้ว อัตราการไหลเชิงสเปซ 0.25 ถึง 4 ชั่วโมง⁻¹ ในถังปฏิกรณ์แบบเบดนิ่ง ผลการศึกษาพบว่าความว่องไวในการทำปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาเรียงตามลำดับคือ นิกเกิลโมลิบดีนัม > โมลิบดีนัม > นิกเกิล โดยตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะสองชนิดจะให้ค่าการเกิดไฮโดรคาร์บอนที่สูงกว่าตัวเร่งโลหะชนิดเดียว และได้นำเสนอผลิตภัณฑ์ที่เกิดจากตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งสามคือ ตัวเร่งปฏิกิริยา นิกเกิลโมลิบดีนัม จะให้ผลิตภัณฑ์ที่เกิดจากปฏิกิริยา คาร์บอกซีเลชัน และไฮโดรดีออกซิเจเนชัน, ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิล จะให้ผลิตภัณฑ์ที่เกิดจากปฏิกิริยา คาร์บอกซีเลชัน และตัวเร่งปฏิกิริยาโมลิบดีนัม จะให้ผลิตภัณฑ์ที่เกิดจากปฏิกิริยา ไฮโดรดีออกซิเจเนชันเท่านั้น

2.7 สรุปงานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับกระบวนการไฮโดรทรีตติงของน้ำมันพืช

สภาวะในการทดลองไฮโดรทรีตติงของน้ำมันพืช

กระบวนการไฮโดรทรีตติงของน้ำมันพืชนิยมใช้อุณหภูมิระหว่าง 200 ถึง 450 องศาเซลเซียส ซึ่งขึ้นอยู่กับการใช้งานของตัวเร่งปฏิกิริยาโดยการตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลโมลิบดีนัม จะมีความว่องไวที่อุณหภูมิปฏิกิริยาที่ต่ำกว่า เมื่อเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์โมลิบดีนัม ที่ความดันระหว่าง 200 ถึง 1015 ปอนด์ต่อตารางนิ้ว ความเร็วเชิงสเปซของเหลว 0.25 ถึง 25 ชั่วโมง⁻¹

สารตั้งต้นที่ใช้ในการทดลอง

สารตั้งต้นที่ใช้ในกระบวนการไฮโดรทรีตติงเพื่อผลิตดีเซลชนิดไฮโดรคาร์บอน สามารถใช้น้ำมันพืช หรือกรดไขมัน ซึ่งพบว่าสารตั้งต้นทั้งสองชนิดเมื่อถูกกำจัดอะตอมของออกซิเจนออกจะได้ผลิตภัณฑ์เป็นไฮโดรคาร์บอนอัลเคน



ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในกระบวนการไฮโดรทรีตติงของน้ำมันพืช

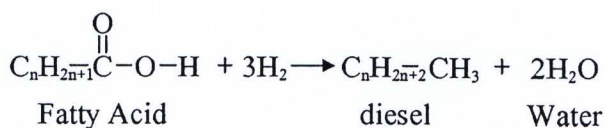
นิยมใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาซัลไฟด์นิกเกิลโมลิบดีนัม โคบอลต์โมลิบดีนัม และนิกเกิลทังสเตน ซึ่งเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับกระบวนการไฮโดรทรีตติงเดิมที่ใช้งานในอุตสาหกรรมปิโตรเลียม ซึ่งจากงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง สามารถสรุปได้ว่าตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลโมลิบดีนัม มีความว่องไวในการทำปฏิกิริยาที่สุดในการกำจัดออกซิเจนออกจากน้ำมันพืช จึงเป็นตัวเร่งที่เหมาะสมที่สุดสำหรับกระบวนการไฮโดรทรีตติงของน้ำมันพืช

ปฏิกิริยาที่คาดว่าจะเกิดขึ้นในกระบวนการไฮโดรทรีตติงของน้ำมันพืช

David Kubicka et al. และ George W. Huber et al. ได้นำเสนอปฏิกิริยาที่เกี่ยวข้องซึ่งอ้างอิงจากผลิตภัณฑ์หลักและผลิตภัณฑ์ร่วม สามปฏิกิริยาคือ [3], [5]

ปฏิกิริยาไฮโดรดีออกซิจีเนชัน

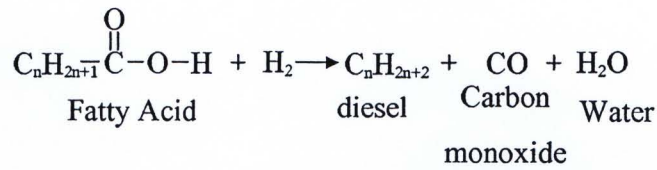
ปฏิกิริยาไฮโดรดีออกซิจีเนชัน เป็นปฏิกิริยาหลักที่ต้องการให้เกิดขึ้นในกระบวนการไฮโดรทรีตติงของน้ำมันพืช โดยอะตอมของออกซิเจนจะถูกกำจัดออกจากโมเลกุลของน้ำมันพืชหรือกรดไขมัน อะตอมของออกซิเจนจะถูกกำจัดออกในรูปสารประกอบคือ น้ำ ซึ่งเป็นผลิตภัณฑ์ร่วม ส่วนผลิตภัณฑ์หลักจะได้ไฮโดรคาร์บอนดีเซลที่มีความยาวของโซ่คาร์บอนเท่ากับความยาวของโซ่คาร์บอนในกรดไขมันซึ่งสอดคล้องกับน้ำมันพืชชนิดต่างๆ ซึ่งเป็นเอกลักษณ์ของปฏิกิริยานี้



สมการปฏิกิริยาไฮโดรดีออกซิจีเนชัน

ปฏิกิริยาดีคาร์บอนิลเลชัน

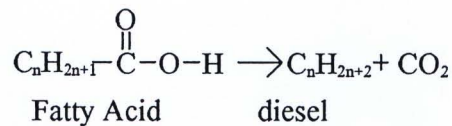
ปฏิกิริยาดีคาร์บอนิลเลชัน เป็นปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นพร้อมกับปฏิกิริยาอื่นๆ เพื่อกำจัดอะตอมของออกซิเจน ออกในรูปของฟังก์ชันคาร์บอนิล โดยอะตอมคาร์บอนของกรดไขมันจะถูกกำจัดไปพร้อมกับอะตอมของออกซิเจนในรูปของ ก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ ซึ่งเป็นผลิตภัณฑ์ร่วมที่เป็นเอกลักษณ์ของปฏิกิริยานี้ และผลิตภัณฑ์หลักจะได้ไฮโดรคาร์บอนดีเซลที่มีความยาวของโซ่คาร์บอนน้อยกว่าความยาวของโซ่คาร์บอนในกรดไขมันหนึ่งอะตอม เนื่องจากเสียคาร์บอนหนึ่งอะตอมในรูปของก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์



สมการปฏิกิริยาดีคาร์บอนิลเลชัน

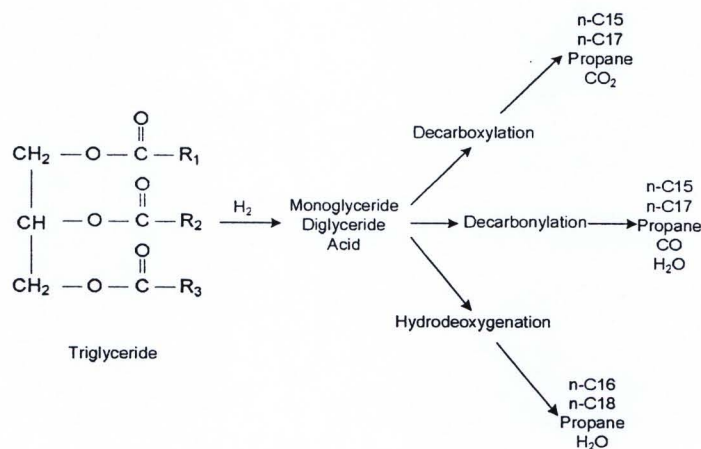
ปฏิกิริยาดีคาร์บอกซีเลชัน

ปฏิกิริยาดีคาร์บอกซีเลชัน ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นพร้อมกับปฏิกิริยาอื่นๆ เพื่อกำจัดอะตอมของออกซิเจน โดยการสลายตัวของกรดไขมันออกเป็นฟังก์ชันคาร์บอกซี ซึ่งปฏิกิริยานี้จะได้ก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์เป็นผลิตภัณฑ์ร่วมที่เป็นเอกลักษณ์ของปฏิกิริยา และในส่วนของผลิตภัณฑ์หลักจะได้ไฮโดรคาร์บอนดีเซลที่มีความยาวของโซ่คาร์บอนน้อยกว่าความยาวของโซ่คาร์บอนในกรดไขมันหนึ่งอะตอม เนื่องจากเสียคาร์บอนหนึ่งอะตอมในรูปของก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์



สมการปฏิกิริยาดีคาร์บอกซีเลชัน

ซึ่งทั้งสามปฏิกิริยาของกระบวนการไฮโดรทรีตติงของน้ำมันพืชสามารถรวมเป็นแผนผังได้ดังนี้



สมการแผนผังปฏิกิริยากระบวนการไฮโดรทรีตติงนำเสนอโดย George W. Huber และ

คณะ