



รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์

โครงการ “การแตกตัวด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาของกลีเซอรอลเหลือทิ้งเป็นเชื้อเพลิงเหลวใน  
เครื่องปฏิกรณ์ขนาดเล็ก”

โดย รศ.ดร. ธราพงษ์ วิจิตรสานต์ และคณะ

มีนาคม 2553

รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์

โครงการ “การแตกตัวด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาของกลีเซอรอลเหลือทิ้งเป็นเชื้อเพลิงเหลวใน  
เครื่องปฏิกรณ์ขนาดเล็ก”

คณะผู้วิจัย สังกัด

นางสาวเสาวลักษณ์ โมสิกมาศ ภาควิชาเคมีเทคนิค คณะวิทยาศาสตร์  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ชุดโครงการทุนวิจัยมหาบัณฑิต สกว.

สาขาวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี

สนับสนุนโดยสำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัย (สกว.)

(ความเห็นในรายงานนี้เป็นของผู้วิจัย สกว. ไม่จำเป็นต้องเห็นด้วยเสมอไป)

## บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้เน้นศึกษาถึงกระบวนการแตกตัวของกลีเซอรอลเหลือทิ้งเป็นเชื้อเพลิงเหลวโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา ในเครื่องปฏิกรณ์ขนาดเล็ก ขนาด 70 มิลลิลิตร เพื่อศึกษาอิทธิพลของตัวแปรต่างๆ ที่ส่งผลต่อร้อยละผลได้ผลิตภัณฑ์น้ำมันและองค์ประกอบที่ดีที่สุด ตัวแปรที่ศึกษาประกอบด้วย อุณหภูมิ 380-440 องศาเซลเซียส เวลาในการทำปฏิกิริยา 30-75 นาที ภายใต้ความดันแก๊สไฮโดรเจนเริ่มต้น 100 ปอนด์/ตารางนิ้ว และชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยา คือ ตัวเร่งปฏิกิริยา HZSM-5 และ 10% เหล็กบนถ่านกัมมันต์ โดยใช้น้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยาแต่ละชนิด 0.05-0.2 กรัม น้ำหนักสารตั้งต้น 20 กรัม เมื่อทำการวิเคราะห์ผลิตภัณฑ์น้ำมันโดยเครื่อง Simulated Distillation Gas Chromatograph (DGC) พบว่าภาวะที่ส่งผลต่อการเกิดปริมาณเนฟทาสูงสุด คือ อุณหภูมิ 420 องศาเซลเซียส เวลาในการทำปฏิกิริยา 45 นาที ภายใต้ความดันแก๊สไฮโดรเจนเริ่มต้น 100 ปอนด์/ตารางนิ้ว และปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา HZSM-5 0.05 กรัม ได้ร้อยละผลได้ผลิตภัณฑ์น้ำมัน 71.07 โดยน้ำหนัก องค์ประกอบของผลิตภัณฑ์น้ำมันที่ได้มีปริมาณร้อยละผลได้ของเนฟทา 22.81 เคโรซีน 15.99 แก๊สออยล์เบา 23.88 แก๊สออยล์ 1.92 และกากน้ำมัน 6.47 และในกรณีที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 10% เหล็กบนถ่านกัมมันต์ พบว่าภาวะที่ส่งผลต่อการเกิดปริมาณเนฟทาสูงสุด คือ อุณหภูมิ 420 องศาเซลเซียส เวลาในการทำปฏิกิริยา 45 นาที ภายใต้ความดันแก๊สไฮโดรเจนเริ่มต้น 100 ปอนด์/ตารางนิ้ว และปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 0.05 กรัม ได้ร้อยละผลได้ผลิตภัณฑ์น้ำมัน 67.77 โดยน้ำหนัก องค์ประกอบของผลิตภัณฑ์น้ำมันที่ได้มีปริมาณร้อยละผลได้ของเนฟทา 28.94 เคโรซีน 9.49 แก๊สออยล์เบา 21.69 แก๊สออยล์ 1.15 และกากน้ำมัน 6.51 และเมื่อนำไปวิเคราะห์หาหมู่ฟังก์ชันพบว่า มีหมู่ฟังก์ชันหลักเป็นแอมโรแมติกไฮโดรคาร์บอน เมื่อเทียบกับหมู่ฟังก์ชันหลักในน้ำมันเบนซิน ออกเทน 91 แล้วพบว่า มีหมู่แอมโรแมติกไฮโดรคาร์บอนที่คล้ายคลึงกัน

## Abstract

The main objective of this research was aimed to study the catalytic cracking of waste glycerol with HZSM-5 and 10% Fe/Ac catalyst in micro-reactor of 70 ml by varied operating condition at reaction temperature range of 380-440 °C, reaction time 30-75 min, initial hydrogen pressure 100 psi, mass of HZSM-5 and 10% Fe/Ac catalyst 0.05-0.2 g and weight of waste glycerol is 20 g. The analyzed oil product from Simulated Distillation Gas Chromatograph (DGC) was found that reaction temperature of 420 °C, reaction time 45 min, initial hydrogen pressure 100 psi by using 0.05 g HZSM-5 catalyst was the best condition. The oil yield was 71.07 % by weight, 22.81 % Naphtha, 15.99 % Kerosene, 23.88 % Light gas oil, 1.92 % Gas oil and 6.47 % Long residue. In case of using 10% Fe/Ac catalyst it was found that reaction temperature of 420 °C, reaction time 45 min, initial hydrogen pressure 100 psi by using 0.05 g 10% Fe/Ac was the best condition that gave the highest yield of naphtha. The oil yield was 67.77 % by weight, 28.94 % Naphtha, 9.49 % Kerosene, 21.69 % Light gas oil, 1.15 % Gas oil and 6.51 % Long residue. It was found that the product also found an aromatic hydrocarbon in main structure. Comparing the product and benzene (octane 91) the structure was similar.

## สารบัญ

บทที่	หน้า
1. บทนำ.....	1
2. ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	5
2.1 ไบโอดีเซล (biodiesel).....	5
2.1.1 ประเภทของไบโอดีเซล.....	5
2.1.2 ข้อดีของไบโอดีเซล.....	5
2.2 ก्लीเซอรอล.....	6
2.2.1 สมบัติของกลีเซอรอล.....	7
2.2.2 ประโยชน์ของกลีเซอรอล.....	8
2.3 การเร่งปฏิกิริยา (Catalysis).....	9
2.4 ความหมายของตัวเร่งปฏิกิริยา.....	12
2.5 ประเภทของปฏิกิริยาอะคะตะไลซิส.....	13
2.5.1 ปฏิกิริยาอะคะตะไลซิสแบบเอกพันธ์.....	13
2.5.2 ปฏิกิริยาอะคะตะไลซิสแบบวิวิธพันธ์.....	13
2.5.3 ปฏิกิริยาอะคะตะไลซิสแบบเอนไซม์.....	15
2.6 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา.....	15
2.6.1 วิธีการฝังตัว (impregnation).....	16
2.6.2 วิธีการตกตะกอน.....	18
2.6.3 วิธีการแลกเปลี่ยนไอออน (ion exchange).....	21
2.7 กรรมวิธีหลังการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา.....	22
2.8 องค์ประกอบของตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธ์.....	25
2.8.1 สารรองรับ.....	25
2.8.2 ตัวรองรับหรือตัวพา.....	29
2.9 รูปร่างของตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธ์.....	30
2.10 ซีโอไลต์ (zeolite).....	32

2.10.1 การเตรียมซีโอไลต์.....	39
2.11 ถ่านกัมมันต์ (Activated carbon).....	41
2.11.1 วัสดุที่นำมาใช้ในการเตรียมถ่านกัมมันต์.....	42
2.11.2 กระบวนการผลิตถ่านกัมมันต์.....	43
2.11.3 ประเภทของถ่านกัมมันต์.....	45
2.11.4 โครงสร้างรูพรุนของถ่านกัมมันต์.....	47
2.11.5 โครงสร้างทางเคมีของผิวถ่านกัมมันต์.....	48
2.11.6 การดูดซับของถ่านกัมมันต์.....	53
2.12 การแตกตัวด้วยความร้อน.....	54
2.13 การแตกตัวโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา.....	55
2.14 การแตกตัวโดยใช้ไฮโดรเจนร่วม.....	59
2.15 การวิเคราะห์หาคุณภาพของน้ำมัน.....	60
2.16 ผลงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	61
3. เครื่องมือและวิธีการทดลอง.....	68
3.1 เครื่องมือและอุปกรณ์.....	68
3.2 สารตั้งต้นและสารเคมี.....	72
3.3 ขั้นตอนการดำเนินการวิจัย.....	72
4. ผลการทดลองและวิจารณ์ผลการทดลอง.....	75
4.1 การวิเคราะห์สมบัติของสารตั้งต้น.....	75
4.1.1 ก๊าซเซอร์คอลเหลือทิ้ง.....	75
4.1.2 องค์ประกอบของก๊าซเซอร์คอลเหลือทิ้ง.....	75
4.2 การวิเคราะห์การกระจายตัวของสัดส่วนผลิตภัณฑ์น้ำมันจากการ แตกตัวของก๊าซเซอร์คอลเหลือทิ้ง ตามคาบจุดเดือดเป็นแนฟทา (Naphtha) เคโรซีน (Kerosene) แก๊สออยล์เบา (Light Gas oil) แก๊สออยล์ (Gas Oil) และกากน้ำมันหนัก (Long Residue).....	79
4.2.1 อิทธิพลของอุณหภูมิต่อการกระจายตัวขององค์ประกอบของผลิตภัณฑ์ น้ำมัน.....	79
4.2.2 ผลของอุณหภูมิต่อค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงของการกระจายตัวของ	

	หน้า
ผลิตภัณฑ์น้ำมัน.....	82
4.2.3 อิทธิพลของตัวเร่งปฏิกิริยา HZSM-5 ต่อการกระจายตัวของ องค์ประกอบผลิตภัณฑ์น้ำมัน.....	83
4.2.4 ผลของเวลาในการทำปฏิกิริยาต่อค่าร้อยละการเปลี่ยนของการ กระจายตัวของผลิตภัณฑ์น้ำมัน.....	87
4.2.5 อิทธิพลของตัวเร่งปฏิกิริยา HZSM-5 ต่อการกระจายตัวของ องค์ประกอบผลิตภัณฑ์น้ำมัน.....	88
4.2.6 ผลของตัวเร่งปฏิกิริยา HZSM-5 ต่อค่าร้อยละการเปลี่ยนของการ กระจายตัวของผลิตภัณฑ์น้ำมัน .....	91
4.2.7 อิทธิพลของน้ำหนักตัวเร่งปฏิกิริยา 10% เหล็กบนถ่านกัมมันต์ต่อ การกระจายตัวขององค์ประกอบผลิตภัณฑ์น้ำมัน.....	92
4.2.8 ผลของตัวเร่งปฏิกิริยา 10% เหล็กบนถ่านกัมมันต์ต่อค่าร้อยละการ เปลี่ยนของการกระจายตัวของผลิตภัณฑ์น้ำมัน.....	96
4.3 การเปรียบเทียบผลการแตกตัวของกลีเซอรอลเหลือทิ้งด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา HZSM-5 และตัวเร่งปฏิกิริยา 10% เหล็กบนถ่านกัมมันต์.....	97
4.4 การวิเคราะห์องค์ประกอบของผลิตภัณฑ์น้ำมันด้วยเทคนิค Gas Chroma- tography - Mass Spectrometry).....	100
4.5 การวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันของผลิตภัณฑ์น้ำมันที่ได้จากการทดลอง.....	101
5. สรุปผลการทดลองและข้อเสนอแนะ.....	104
5.1 สรุปผลการทดลอง.....	104
5.2 ข้อเสนอแนะ.....	105
รายการอ้างอิง.....	106
ภาคผนวก.....	109

## สารบัญตาราง

ตารางที่		หน้า
1.1	รายชื่อโรงงานผลิตไบโอดีเซลที่ได้รับความเห็นชอบจากกรมธุรกิจพลังงาน.....	2
2.1	สมบัติทางกายภาพของกลีเซอรอล.....	7
2.2	สมบัติและองค์ประกอบโดยทั่วไปของกลีเซอรอลเหลือทิ้ง.....	9
2.3	พัฒนาการของกระบวนการอุตสาหกรรมที่สำคัญที่ใช้การเร่งปฏิกิริยา.....	14
2.4	ประเภทของปฏิกิริยาอะคะตะไลซิสแบบวิวิธพันธุ์.....	15
2.5	ตัวอย่างของสารว่องไวและกระบวนการที่นำไปใช้เร่งปฏิกิริยา.....	26
2.6	ตัวอย่างของตัวรองรับและโปรโมเตอร์.....	27
2.7	สมบัติทางกายภาพของตัวรองรับบางชนิด ได้แก่พื้นที่ผิว ปริมาตรและขนาดของรูพรุน.....	30
4.1	ผลการวิเคราะห์องค์ประกอบกรดไขมันของกลีเซอรอลเหลือทิ้ง.....	76
4.2	ผลการวิเคราะห์ค่าการกระจายตัวของกลีเซอรอลเหลือทิ้งตามคาบจุดเดือดด้วยเครื่อง Simulated distillation gas chromatograph ตามวิธี ASTM 2887.....	77
4.3	องค์ประกอบของกลีเซอรอลเหลือทิ้ง โดยการวิเคราะห์ด้วยเครื่อง Gas Chromatograph Mass Spectrometer.....	78
4.4	องค์ประกอบของผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการแตกตัวเชิงเร่งปฏิกิริยาของกลีเซอรอลเหลือทิ้ง โดยการวิเคราะห์ด้วยเครื่อง Gas Chromatograph Mass Spectrometer.....	101

## สารบัญภาพ

ภาพที่		หน้า
2.1	สมการแสดงการเกิดปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน.....	6
2.2	สมการแยกสลายไตรกลีเซอไรด์ด้วยน้ำในสภาวะกรด.....	7
2.3	กลีเซอรอลเหลือทิ้ง (Waste glycerol).....	9
2.4	แผนภาพแสดงการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโดยวิธีการฝังตัว (impregnation).....	19
2.5	แผนภาพแสดงการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโดยวิธีการตกตะกอนร่วม.....	20
2.6	แผนภาพแสดงการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโดยวิธีการคลุกเคล้า (kneading).....	21
2.7	แผนภาพแสดงการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโดยวิธีแลกเปลี่ยนไอออน.....	23
2.8	รูปร่างแบบต่าง ๆ ของตัวเร่งปฏิกิริยาวิวพิคัล.....	31
2.9	รูปร่างแบบต่าง ๆ ของตัวเร่งปฏิกิริยาวิวพิคัล.....	32
2.10	โครงสร้างผลึกของซีโอไลต์ ที่ประกอบด้วยหน่วยที่เล็กที่สุดคือ $\text{SiO}_4$ และ $\text{AlO}_4^-$ ซึ่งใช้อะตอมออกซิเจนร่วมกัน.....	33
2.11	การเกิดเป็นซีโอไลต์จากอนุภาคของเจล.....	34
2.12	หน่วยโครงสร้างปฐมภูมิ 4 หน่วยกลายเป็น 4R หรือ การรวมกันของหน่วยโครงสร้างปฐมภูมิ 6 หน่วยกลายเป็น 6R.....	34
2.13	หน่วยโครงสร้างทุติยภูมิของซีโอไลต์.....	35
2.14	หน่วยโครงสร้างตติยภูมิ D4R และ D6R ซึ่งเกิดจากการรวมกันของ 4R และ 6R.....	35
2.15	ลักษณะโครงสร้างซีโอไลต์ชนิด FAU ซึ่งมีเส้นผ่านศูนย์กลางช่องว่าง ประมาณ 8.....	36
2.16	โครงสร้างของซีโอไลต์ (a) เอริโอไนต์ (ERI) และ (b) ออฟฟริท (OFF).....	37
2.17	การจัดเรียงตัวของหน่วยไซดาไลต์ แบบ ABC ใน ซีโอไลต์ FAU และการจัดเรียงตัวของ หน่วยไซดาไลต์ แบบ ABAB ในซีโอไลต์ EMT.....	38
2.18	การเร่งปฏิกิริยาของซีโอไลต์เป็นการเลือกทำปฏิกิริยาจากรูปร่างของสารตั้งต้น.....	38
2.19	การเร่งปฏิกิริยาของซีโอไลต์เป็นการเลือกทำปฏิกิริยา.....	39
2.20	การเปลี่ยนแปลงโครงสร้างในการคาร์บอนไนซ์.....	44
2.21	การเปลี่ยนแปลงโครงสร้างจากการกระตุ้นทางเคมีด้วยซิงค์คลอไรด์.....	44

ภาพที่		หน้า
2.22	การเปลี่ยนแปลงโครงสร้างจากการกระตุ้นทางกายภาพ.....	45
2.23	การเปลี่ยนแปลงโครงสร้างจากการกระตุ้นทางกายภาพโดยมีการกำจัดโมเลกุล แปลกปลอม.....	45
2.24	เปรียบเทียบขนาดและการวางตัวของรูพรุนขนาดต่างๆ.....	47
2.25	โครงสร้างของถ่านกัมมันต์.....	49
2.26	การเคลื่อนที่ของไฟลิต์กรรอนในโครงสร้างของถ่านและถ่านกัมมันต์.....	50
2.27	ตัวอย่างหมู่ฟังก์ชันัลที่เป็นกรดบนผิวถ่านกัมมันต์.....	51
2.28	ตัวอย่างปฏิกิริยาของถ่านกัมมันต์ที่มีผิวเป็นกรด.....	51
2.29	ตัวอย่างการดูดซับโมเลกุลกรดด้วยถ่านกัมมันต์ที่มีผิวเป็นเบส.....	52
3.1	เครื่องปฏิกรณ์ขนาดเล็ก (Micro-reactor).....	68
3.2	ชุดทดลองประกอบด้วยชุดควบคุมอุณหภูมิแบบดิจิทัล และเครื่องเขย่า.....	69
3.3	เครื่องแก๊สโครมาโทกราฟีจำลองการกลั่น (Simulated Distillation Gas Chro- matograph).....	70
3.4	เครื่อง Fourier Transform Infrared Spectrophotometer.....	71
3.5	เครื่อง Gas Chromatograph Mass Spectrophotometer.....	71
3.6	เครื่องวัดพื้นที่ผิวและขนาดของรูพรุน (BET, Brunauer-Emmett-Teller).....	72
4.1	GC-MS Chromatogram ของกลีเซอรอลเหลือทิ้ง.....	78
4.2	ผลของอุณหภูมิต่อร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์ ที่ความดันแก๊สไฮโดรเจนเริ่มต้น 100 ปอนด์/ตารางนิ้ว และเวลาในการทำปฏิกิริยา 30 นาที.....	79
4.3	ผลการวิเคราะห์การกระจายตัวของผลิตภัณฑ์น้ำมันจากการแตกตัวของกลีเซ อรอลเหลือทิ้งด้วยเครื่อง Simulated Distillation Gas Chromatograph ที่ อุณหภูมิ 380-440 องศาเซลเซียส ความดันแก๊สไฮโดรเจนเริ่มต้น 100 ปอนด์/ ตารางนิ้ว เวลาในการทำปฏิกิริยา 30 นาที.....	80
4.4	ผลการวิเคราะห์องค์ประกอบของผลิตภัณฑ์น้ำมันด้วยเครื่อง Simulated Dis- tillation Gas Chromatograph ที่อุณหภูมิ 380-440 องศาเซลเซียส ความดัน แก๊สไฮโดรเจน 100 ปอนด์/ตารางนิ้ว เวลาในการทำปฏิกิริยา 30 นาที.....	81
4.5	ผลการวิเคราะห์การกระจายตัวของผลิตภัณฑ์จากการแตกตัวของกลีเซอรอล เหลือทิ้งด้วยเครื่อง Simulated Distillation Gas Chromatograph ที่อุณหภูมิ	

ภาพที่		หน้า
	380-440 องศาเซลเซียส ความดันแก๊สไฮโดรเจน 100 ปอนด์/ตารางนิ้ว เวลาในการทำปฏิกิริยา 30 นาที.....	82
4.6	ผลของอุณหภูมิต่อค่าร้อยละการเปลี่ยนของการกระจายตัวของผลิตภัณฑ์น้ำมัน ที่ระยะเวลาในการทำปฏิกิริยา 30 นาที และความดันแก๊สไฮโดรเจนเริ่มต้น 100 ปอนด์/ตารางนิ้ว.....	83
4.7	ผลของเวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาต่อร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์ ที่ความดันแก๊สไฮโดรเจนเริ่มต้น 100 ปอนด์/ตารางนิ้ว อุณหภูมิ 420 องศาเซลเซียส.....	84
4.8	ผลการวิเคราะห์การกระจายตัวของผลิตภัณฑ์น้ำมันจากการแตกตัวของกลีเซอรอลเหลือทิ้งด้วยเครื่อง Simulated Distillation Gas Chromatograph ที่เวลาในการทำปฏิกิริยา 30-75 นาที อุณหภูมิ 420 องศาเซลเซียส ความดันแก๊สไฮโดรเจนเริ่มต้น 100 ปอนด์/ตารางนิ้ว .....	85
4.9	ผลการวิเคราะห์องค์ประกอบของผลิตภัณฑ์น้ำมัน ที่เวลาในการทำปฏิกิริยา 30-75 นาที ความดันแก๊สไฮโดรเจนเริ่มต้น 100 ปอนด์/ตารางนิ้ว อุณหภูมิ 420 องศาเซลเซียส.....	86
4.10	ผลการวิเคราะห์การกระจายตัวของผลิตภัณฑ์จากการแตกตัวของกลีเซอรอลเหลือทิ้งด้วยเครื่อง Simulated Distillation Gas Chromatograph ที่เวลาในการทำปฏิกิริยา 30-75 นาที ความดันแก๊สไฮโดรเจนเริ่มต้น 100 ปอนด์/ตารางนิ้ว และอุณหภูมิ 420 องศาเซลเซียส.....	86
4.11	ผลของระยะเวลาในการทำปฏิกิริยาต่อค่าร้อยละการเปลี่ยนของการกระจายตัวของผลิตภัณฑ์น้ำมัน ที่อุณหภูมิ 420 องศาเซลเซียส และความดันแก๊สไฮโดรเจนเริ่มต้น 100 ปอนด์/ตารางนิ้ว.....	87
4.12	ผลของตัวเร่งปฏิกิริยา HZSM-5 ต่อร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์ ที่อุณหภูมิ 420 องศาเซลเซียส ความดันแก๊สไฮโดรเจนเริ่มต้น 100 ปอนด์/ตารางนิ้ว และเวลาในการทำปฏิกิริยา 45 นาที.....	88
4.13	ผลการวิเคราะห์การกระจายตัวของผลิตภัณฑ์น้ำมันจากการแตกตัวของกลีเซอรอลเหลือทิ้งด้วยเครื่อง Simulated Distillation Gas Chromatograph ที่ปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยา HZSM-5 0.05-0.2 กรัม อุณหภูมิ 420 องศาเซลเซียส ความดันแก๊สไฮโดรเจนเริ่มต้น 100 ปอนด์/ตารางนิ้ว และเวลาในการ	

ภาพที่	หน้า
	89
4.14	90
4.15	91
4.16	92
4.17	93
4.18	94
4.19	95
4.20	

ภาพที่	หน้า
	95
4.21	96
4.22	97
4.23	98
4.24	99
4.25	99
4.26	

ภาพที่	หน้า
	100
4.27	103
4.28	103

## บทที่ 1

### บทนำ

ด้วยไบโอดีเซลมีข้อดีมากมายเช่น ข้อดีทางด้านสมบัติทางกายภาพ และยังเป็นพลังงานทดแทนที่สำคัญ เนื่องจากได้จากน้ำมันพืชที่สามารถปลูกในประเทศและใช้เวลาเพียง 3-5 ปีที่จะให้น้ำมันออกมา เป็นน้ำมันที่ย่อยสลายโดยธรรมชาติ (Biodegradable) ไม่มีความเป็นพิษ (Non-Toxic) เมื่อนำไบโอดีเซลไปใช้เผาไหม้จะให้ฝุ่นละออง แก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ แก๊สซัลเฟอร์ไดออกไซด์และสารไฮโดรคาร์บอนที่เผาไหม้ไม่สมบูรณ์ต่ำกว่าน้ำมันดีเซล ทำให้ความต้องการไบโอดีเซลเพิ่มสูงขึ้นอย่างรวดเร็ว ส่งผลให้กลีเซอรอลซึ่งเป็นผลพลอยได้จากกระบวนการผลิตไบโอดีเซลเกิดการสะสมในปริมาณที่สูง และกำลังเป็นปัญหาที่รบกวนแก้ไขสำหรับอุตสาหกรรมการผลิตไบโอดีเซล เนื่องจากในกระบวนการผลิตไบโอดีเซลจะให้กลีเซอรอลเป็นผลพลอยได้ประมาณร้อยละ 10 โดยน้ำหนัก กลีเซอรอลที่ได้จะเป็นสีน้ำตาล เนื่องจากมีสิ่งเจือปนที่เป็นสารอินทรีย์ปนอยู่ซึ่งเป็นสารอินทรีย์ที่สูญเสียจากกระบวนการผลิตไบโอดีเซล ถ้าสารอินทรีย์เหล่านี้ถูกนำกลับไปเพื่อเปลี่ยนเป็นไบโอดีเซลได้ จะทำให้ผลได้จากกระบวนการผลิตไบโอดีเซลสูงขึ้น นอกจากนี้ยังมีรายงานว่ากลีเซอรอลมีศักยภาพในการผลิตเป็นเชื้อเพลิงได้ และเนื่องจากในปัจจุบันประเทศไทยมีโรงงานผลิตไบโอดีเซลที่ได้คุณภาพตามประกาศกรมธุรกิจพลังงานจำนวน 14 โรงงาน และกำลังการผลิตรวมกว่าห้าล้านลิตรต่อวัน ซึ่งแสดงดังตารางที่ 1.1

จึงมีความสนใจที่จะศึกษาการนำกลีเซอรอลที่ได้จากกระบวนการผลิตไบโอดีเซลมาแปรรูปเป็นเชื้อเพลิงเหลวโดยการแตกตัวเชิงเร่งปฏิกิริยา โดยคาดว่าผลที่ได้จากการศึกษาในครั้งนี้จะเป็นส่วนช่วยในการลดปัญหาทางด้านสิ่งแวดล้อมที่เกิดจากกลีเซอรอลที่ได้จากกระบวนการผลิตไบโอดีเซล และได้เชื้อเพลิงเหลวที่มีคุณภาพและมีสมบัติใกล้เคียงกับผลิตภัณฑ์น้ำมันจากปิโตรเลียม โดยศึกษาถึงอิทธิพลของตัวแปรต่างๆ ที่มีผลต่อกระบวนการแตกตัวเชิงเร่งปฏิกิริยาของกลีเซอรอล ประกอบด้วย อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา เวลาในการทำปฏิกิริยา ชนิดและปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยา โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา HZSM-5 ซึ่งเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาสูง ช่วยให้เกิดการแตกตัวและจัดโครงสร้างให้เหมาะสมจนมีสมบัติใกล้เคียงกับน้ำมันเชื้อเพลิง และตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็กบนถ่านกัมมันต์ซึ่งเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่นิยมใช้ในภาคอุตสาหกรรม มีราคาไม่สูงมาก สามารถเตรียมได้ง่าย และนำไปใช้ประโยชน์ได้หลากหลาย และทำการศึกษาในเครื่องปฏิกรณ์ขนาดเล็ก รูปทรงกระบอก ขนาด 70 มิลลิเมตร ที่ความดันแก๊สไฮโดรเจนเริ่มต้น 100 ปอนด์/ตารางนิ้ว

**ตารางที่ 1.1** รายชื่อโรงงานผลิตไบโอดีเซลที่ได้รับความเห็นชอบจากกรมธุรกิจพลังงาน

ลำดับ	บริษัท	กำลังการผลิต (ลิตร/วัน)
1	บางจากปิโตรเลียม จำกัด (มหาชน)	50,000
2	ไบโอเอ็นเนอจีพลัส จำกัด	100,000
3	พลังงานบริสุทธิ์ จำกัด	800,000
4	น้ำมันพืชปทุม จำกัด	1,400,000
5	กรีน เพาเวอร์ คอร์ปอเรชั่น จำกัด	200,000
6	เอไอ เอ็นเนอร์จี จำกัด	250,000
7	วีระสุวรรณ จำกัด	200,000
8	ไทยโอลิโอเคมี จำกัด	685,800
9	นิว ไบโอดีเซล จำกัด	220,000
10	เพียวไบโอดีเซล จำกัด	300,000
11	สยามกัลฟ์ปิโตรเคมีคัล จำกัด	1,200,000
12	อี-เอสเทอร์ จำกัด	50,000
13	บางจากไบโอฟูเอล จำกัด	300,000
14	ไบโอเอ็นเนอจีพลัส 2 จำกัด	150,000

ที่มา: กรมธุรกิจพลังงาน กระทรวงพลังงาน (มีนาคม 2553)

**วัตถุประสงค์ของงานวิจัย**

1. ศึกษาตัวแปรต่างๆ ที่มีผลต่อการแตกตัวของกลีเซอรอลเหลือทิ้งเป็นเชื้อเพลิงเหลว ซึ่งประกอบด้วย อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา เวลาในการทำปฏิกิริยา ชนิดและปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยา

2. ศึกษาภาวะที่เหมาะสมของปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นจากกระบวนการแตกตัวของกลีเซอรอลเหลือทิ้งจากตัวแปรต่างๆ ที่ให้ผลเป็นร้อยละของผลิตภัณฑ์และองค์ประกอบที่ดีที่สุด

**การดำเนินการวิจัย**

1. การวิเคราะห์สมบัติเบื้องต้นของกลีเซอรอลเหลือทิ้ง

วิเคราะห์องค์ประกอบของกรดไขมันในกลีเซอรอลเหลือทิ้ง โดยสถาบันวิจัยวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีแห่งประเทศไทย

วิเคราะห์องค์ประกอบในกลีเซอรอลเหลือทิ้งก่อนการทดลองด้วยเครื่อง Gas Chromatograph Mass Spectrophotometer (GCMS) โดยมีภาวะการทดลอง ดังต่อไปนี้

1. Column : Type DB-wex
2. System : Injection Temperature 200 °C  
Detection Temperature 200 °C  
Column Temperature 220 °C  
Oven Temperature 200 °C
3. Ratio : Propanol : Sample 100:1  
Flow rate 1:0  
Hold 35 minutes

วิเคราะห์องค์ประกอบของกลีเซอรอลเหลือทิ้งก่อนการทดลองด้วยเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟีจำลองการกลั่น (Simulated Distillation Gas Chromatograph)

2. ศึกษาหาภาวะที่เหมาะสมของตัวแปรที่มีอิทธิพลต่อร้อยละผลได้และการกระจายตัวขององค์ประกอบของผลิตภัณฑ์น้ำมันที่ได้ ตาม ASTM D2887 เป็นแนฟทา (Naphtha) เคโรซีน (Kerosene) แก๊สออยล์เบา (Light gas oil) แก๊สออยล์ (Gas oil) และกากน้ำมันหนัก (Long residue)

- 2.1 ศึกษาผลของอุณหภูมิที่มีต่อการแตกตัวของกลีเซอรอลเหลือทิ้ง ดังนี้  
380 400 420 และ 440 องศาเซลเซียส
- 2.2 ศึกษาเวลาที่ในการทำปฏิกิริยา ดังนี้  
30 45 60 และ 75 นาที
- 2.3 ศึกษาผลของปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา HZSM-5 ดังนี้  
0.05 0.10 และ 0.20 กรัมต่อน้ำหนักของสารตั้งต้น 20 กรัม
- 2.4 ศึกษาผลของปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็กบนถ่านกัมมันต์ ดังนี้  
0.05 0.10 และ 0.20 กรัมต่อน้ำหนักของสารตั้งต้น 20 กรัม

3. วิเคราะห์ปริมาณร้อยละผลได้ผลิตภัณฑ์ของเหลวจากการแตกตัวของกลีเซอรอลเหลือ

ทิ้ง

4. วิเคราะห์ผลิตภัณฑ์น้ำมัน วิเคราะห์องค์ประกอบของผลิตภัณฑ์น้ำมันด้วยเครื่อง Simulated Distillation Gas Chromatograph (DGC) โดยมีวิธีการตามมาตรฐาน ASTM D-2887
5. วิเคราะห์ผลิตภัณฑ์น้ำมัน วิเคราะห์หาหมู่ฟังก์ชันของผลิตภัณฑ์น้ำมันด้วยเครื่อง Fourier Transform Infrared Spectrophotometer (FTIR)
6. วิเคราะห์หาพื้นที่ผิวและการกระจายตัวของปริมาตรของรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยา HZSM-5 และ เหล็กบนถ่านกัมมันต์ด้วยเครื่อง BET Surface Area

#### **ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ**

1. ได้ภาวะที่เหมาะสมในการแตกตัวของกลีเซอรอลเหลือทิ้งเป็นผลิตภัณฑ์น้ำมัน
2. ได้ผลิตภัณฑ์น้ำมันที่มีสมบัติใกล้เคียงกับผลิตภัณฑ์น้ำมันจากปิโตรเลียม
3. ได้ใช้ประโยชน์จากกลีเซอรอลเหลือทิ้งในการสังเคราะห์เชื้อเพลิงเหลวเพื่อเพิ่มมูลค่า และช่วยลดปัญหาทางด้านสิ่งแวดล้อมด้วย

## บทที่ 2

### ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

#### 2.1 ไบโอดีเซล (Biodiesel)

คือ เชื้อเพลิงที่ได้จากน้ำมันพืชและสัตว์ที่ผ่านกระบวนการทางเคมี เกิดเป็นสารที่เรียกว่า เมทิลเอสเทอร์ หรือเอทิลเอสเทอร์ ซึ่งมีสมบัติใกล้เคียงกับน้ำมันดีเซลที่กลั่นจากปิโตรเลียม สามารถใช้เป็นเชื้อเพลิงในเครื่องยนต์ดีเซลได้ดี โดยไม่ต้องทำการดัดแปลงเครื่องยนต์

##### 2.1.1 ประเภทของไบโอดีเซล แบ่งเป็น 3 ประเภท คือ

1. น้ำมันพืชหรือน้ำมันจากไขมันสัตว์ ไบโอดีเซลประเภทนี้คือ น้ำมันพืชแท้ ๆ เช่น น้ำมันมะพร้าว น้ำมันปาล์ม น้ำมันถั่วลิสง น้ำมันถั่วเหลือง หรือน้ำมันจากไขมันสัตว์ เช่นน้ำมันหมู ซึ่งสามารถนำมาใช้กับเครื่องยนต์ดีเซลได้เลยโดยไม่ต้องผสมหรือเติมสารเคมีอื่น ๆ ไม่ต้องนำมาแปลงสมบัติของน้ำมันอีก

2. ไบโอดีเซลแบบลูกผสม ไบโอดีเซลประเภทนี้เป็นลูกผสมระหว่างน้ำมันพืชหรือน้ำมันจากไขมันสัตว์ กับน้ำมันก๊าด น้ำมันดีเซล เพื่อให้ไบโอดีเซลที่ได้มีสมบัติใกล้เคียงกับน้ำมันดีเซลมากที่สุด

3. ไบโอดีเซลแบบเอสเทอร์ ไบโอดีเซลประเภทนี้มีกระบวนการที่ยุ่งยากต้องผ่านกระบวนการทางเคมีที่เรียกว่า Transesterification คือ การนำน้ำมันจากพืชหรือสัตว์ไปทำปฏิกิริยากับแอลกอฮอล์ โดยใช้กรดหรือเบสเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาแอลกอฮอล์ เพื่อเปลี่ยนโครงสร้างของน้ำมันจากไตรกลีเซอไรด์ให้เป็นโมโนแอลคิลเอสเทอร์ ได้แก่ เมทิลเอสเทอร์หรือเอทิลเอสเทอร์ และได้กลีเซอรอลเป็นผลิตภัณฑ์ข้างเคียง (by product) โดยปฏิกิริยารวม แสดงดังรูปที่ 2.1 ซึ่งไบโอดีเซลแบบเอสเทอร์จะมีสมบัติที่เหมือนกับน้ำมันดีเซลมากที่สุด แต่ให้การเผาไหม้ที่สะอาดกว่า ไอเสียมีคุณภาพดีกว่าเพราะออกซิเจนให้การสันดาปที่สมบูรณ์กว่าน้ำมันดีเซล จึงทำให้เกิดคาร์บอนมอนอกไซด์น้อย และที่สำคัญในไบโอดีเซลเอสเทอร์ไม่มีกำมะถัน จึงไม่มีปัญหาเรื่องซัลเฟตนอกจากนี้ยังมีเขม่าคาร์บอนน้อย จึงไม่ทำให้เกิดการอุดตันของระบบไอเสีย และยังช่วยยืดอายุการทำงานของเครื่องยนต์ได้อีกด้วย

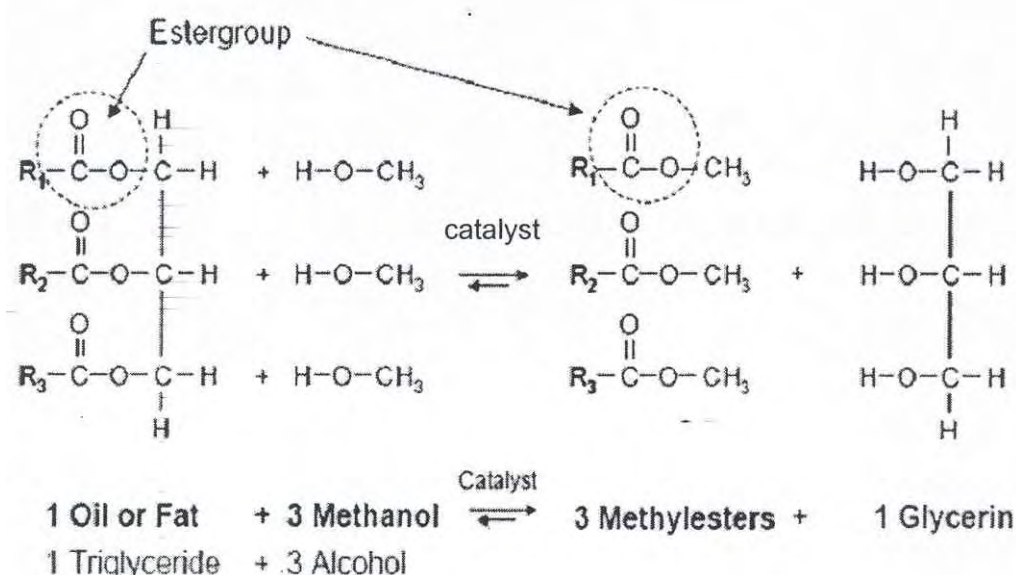
##### 2.1.2 ข้อดีของไบโอดีเซล

1. ไบโอดีเซลเป็นน้ำมันเชื้อเพลิงที่สามารถนำมาใช้กับเครื่องยนต์ดีเซลทั่วไปได้ทันทีโดยไม่ต้องทำการปรับเปลี่ยนหรือปรับแต่งเครื่องยนต์

2. ลดการนำเข้าน้ำมันเชื้อเพลิงจากต่างประเทศและลดการนำเงินตราออกนอกประเทศ

3. ไบโอดีเซลช่วยยืดอายุการใช้งานของเครื่องยนต์ดีเซล

4. ช่วยส่งเสริมรายได้ให้กับภาคการเกษตร
5. ช่วยลดปัญหาภาวะโลกร้อนและลดภาวะมลพิษในอากาศ



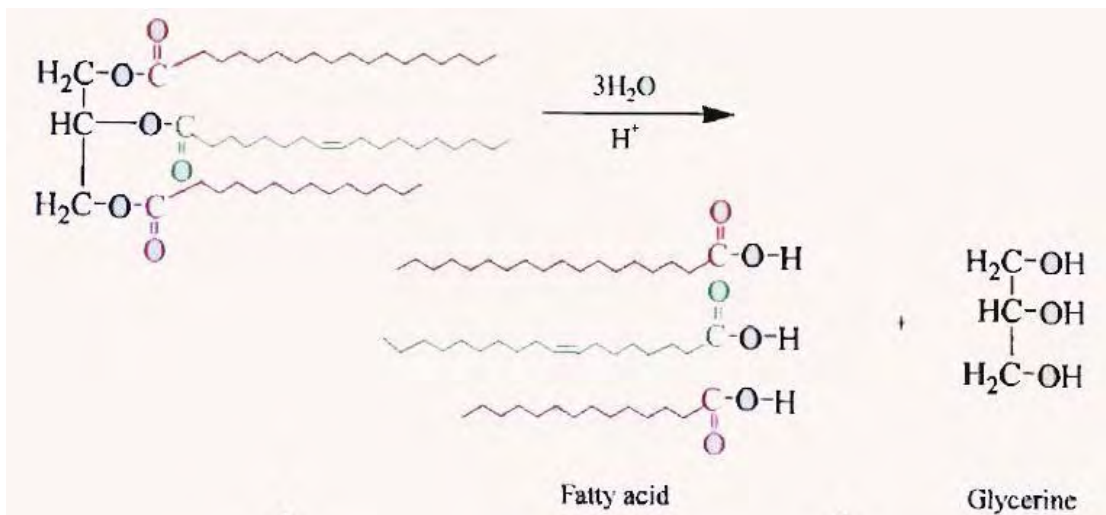
รูปที่ 2.1 สมการแสดงการเกิดปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ิฟิเคชัน

## 2.2 ก्लीเซอรอล

จากสมการรูปที่ 2.1 จะเห็นว่า กระบวนการผลิตไบโอดีเซลได้ก्लीเซอรอลเป็นผลิตภัณฑ์ผลพลอยได้ ก्लीเซอรอล (Glycerol) เรียกอีกชื่อหนึ่งว่า ก्लीเซอริน (Glycerine) หรือ 1,2,3-โพรเพนไตรออล (1,2,3- Propantriol) เป็นสารจำพวกโพลีไฮดรอลิกแอลกอฮอล์ (Polyhydric alcohol) มีสูตรทางเคมีเป็น  $\text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})_3$  มีมวลโมเลกุล เท่ากับ 92.09 ค้นพบครั้งแรกในปี ค.ศ. 1779 โดยนักเคมีชาวสวีเดนชื่อ Carl W. Scheele จากปฏิกิริยาสaponification ของน้ำมันมะกอก มีลักษณะเป็นของเหลวหนืด ใส ไม่มีสี ไม่มีกลิ่นและมีรสหวาน ต่อมาพบว่า ก्लीเซอรอลเป็นองค์ประกอบหลักในไขมันและน้ำมันเกือบทุกชนิด โดยไขมันและน้ำมันประกอบด้วยก्लीเซอรอลที่มีหมู่เอสเทอร์มาเกาะสามหมู่ หรือที่เรียกว่า ไตรกไลเซอไรด์ เมื่อนำไขมันหรือน้ำมันมาแยกสลายด้วยน้ำในสภาวะกรดจะได้ ก्लीเซอรอลและกรดไขมัน (fatty acid) แสดงดังรูปที่ 2.2

ในช่วงแรกได้นำก्लीเซอรอลไปใช้ในการผลิตอาวุธซึ่งมีส่วนช่วยทำให้การมีความเหนียวมากขึ้น ในเวลาต่อมาได้นำไปใช้ในการทำสีย้อมน้ำหมึกและอื่นๆ จนกระทั่งในปี ค.ศ. 1867 นักเคมีชาวสวีเดนชื่อ Alfred Nobel ได้คิดค้นวิธีการผลิตระเบิดไดนาไมต์ (dynamite) โดยใช้ก्लीเซอรอลที่

ทำอยู่ในรูปไนโตรกลีเซอริน (nitroglycerine) เมื่อนำมาผสมกับซิลิกา (silica) ณ จุดนี้ถือเป็นจุดเริ่มต้นที่สำคัญในการนำกลีเซอรอลไปประยุกต์ใช้ในอุตสาหกรรม



รูปที่ 2.2 สมการแยกสลายไตรกลีเซอไรด์ด้วยน้ำในภาวะกรด

### 2.2.1 สมบัติของกลีเซอรอล

กลีเซอรอลเป็นของเหลวหนืดใส ไม่มีสี ไม่มีกลิ่น แต่มีรสหวาน ละลายได้ดีในน้ำและแอลกอฮอล์ละลายได้เล็กน้อยในอีเทอร์ไดออกเซน และไม่ละลายในสารประกอบไฮโดรคาร์บอนสมบัติอื่นๆ แสดงดังตารางที่ 2.1

ตารางที่ 2.1 สมบัติทางกายภาพของกลีเซอรอล

จุดเดือด (Boiling Point)	290 °C
จุดหลอมเหลว (Melting Point)	17.8 °C
ความถ่วงจำเพาะ (Specific Gravity) ที่ 20°C	1.26 g/cm <sup>3</sup>
ความหนาแน่นไอ (Vapor Density) (น้ำ=1)	3.17

### 2.2.2 ประโยชน์ของกลีเซอรอล

อุตสาหกรรมหลายประเภทใช้กลีเซอรอลเป็นองค์ประกอบ เช่น

#### 1. กลีเซอรอลกับอุตสาหกรรมเคมี (Chemical grade glycerol)

กลีเซอรอลเป็นสารตั้งต้นผลิตสารประกอบ โพลีออล (Polyol) สำหรับผลิตโฟม โพลีเอธิเรน โฟมใช้เป็นองค์ประกอบในสารเคลือบและสี ใช้ผสมกับสารคอลลาเจน ใช้เป็นสารให้ความนุ่ม (plasticizer) แกะโซโลเฟน ใช้ผลิต แอลกอฮอล์ด้วยปฏิกิริยาดึงน้ำออก

#### 2. กลีเซอรอลกับอุตสาหกรรมเภสัชกรรม (Pharmaceutical grade glycerol)

กลีเซอรอลเป็นองค์ประกอบในตัวยาที่ต้องการความชุ่มชื้นแก่ผิวหนังเช่น ครีมทาผิว เป็นส่วนประกอบยาแก้ไอ เป็นส่วนผสมในยาสีฟัน และน้ำยาบ้วนปาก

#### 3. กลีเซอรอลกับอุตสาหกรรมอาหาร (Food grade glycerol)

กลีเซอรอลเป็นสารให้ความหวาน ใช้เป็นตัวทำละลายให้แก่วานิลิน ( $C_8H_8O_3$ ) ซึ่งใช้เป็นตัวแต่งกลิ่นในอาหารและเครื่องดื่ม ใช้เป็นสารให้ความนุ่มในทอฟฟี่ เค้ก ชีส ใช้เป็นตัวอิมัลซิไฟเออร์โดยผลิตเป็นโมโนหรือไดกลีเซอไรต์ ใช้เป็นฟิลเลอร์แก่อาหารที่มีไขมันต่ำ เช่น คุกกี้ และใช้เป็นสารเพิ่มความข้น (thickening agent) แกะเหล้า

จากกระบวนการผลิตไบโอดีเซลจำเป็นต้องแยกกลีเซอรอลออกจากไบโอดีเซลให้หมด มิฉะนั้นกลีเซอรอลจะไปอุดหัวฉีดและยังก่อให้เกิดปริมาณแอลดีไฮด์ในท่อไอเสียเครื่องยนต์ขณะเผาไหม้ สูงกว่าปกติอีกด้วย โดยปกติการผลิตไบโอดีเซลแต่ละครั้งจะได้กลีเซอรอลประมาณ 10 % โดยปริมาณ (Thomson,2006) ซึ่งเซอรอลที่ได้จะเป็นสีน้ำตาล แสดงดังรูปที่ 2.3 เนื่องจากมีสิ่งเจือปนที่เป็นสารอินทรีย์ปนอยู่ซึ่งเป็นสารอินทรีย์ที่สูญเสียจากกระบวนการผลิตไบโอดีเซล แยกขึ้นออกจากไบโอดีเซลด้วยความแตกต่างของความหนาแน่น ไบโอดีเซลมีความหนาแน่น 0.86 กรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตร ในขณะที่กลีเซอรอลมีความหนาแน่น 1.26 กรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตร ผลทำให้กลีเซอรอลแยกตัวอยู่ชั้นล่างและไบโอดีเซลอยู่ชั้นบน ในส่วนของชั้นกลีเซอรอล ยังคงมีสิ่งเจือปนอื่นได้แก่ ไบโอดีเซล ไตรกลีเซอไรต์ ไดกลีเซอไรต์ โมโนกลีเซอไรต์ เมทานอลหรือแอลกอฮอล์ที่ใช้ในปฏิกิริยา (โซเดียมไฮดรอกไซด์หรือโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์) สบู่และน้ำ เป็นต้น เป็นผลทำให้กลีเซอรอลไม่สามารถนำไปใช้ประโยชน์ได้ ในงานวิจัยนี้จึงเกิดความสนใจที่จะศึกษาการแตกตัวเชิงเร่งปฏิกิริยาของกลีเซอรอลที่ได้จากกระบวนการผลิตไบโอดีเซลเป็นเชื้อเพลิงเหลว เพื่อเป็นการเพิ่มมูลค่าให้แก่กระบวนการผลิตไบโอดีเซลและเพื่อทดแทนภาวะการขาดแคลนพลังงานที่กำลังประสบอยู่ในปัจจุบัน



รูปที่ 2.3 กลีเซอรอลเหลือทิ้ง (Waste glycerol)

ตารางที่ 2.2 สมบัติและองค์ประกอบโดยทั่วไปของกลีเซอรอลเหลือทิ้ง (Shuangning Xiu, 2009)

Parameters	Waste glycerol
Heating value (MJ/kg)	22.00
Water (%)	3.00
Ash (%)	5.20
Composition (% w/w)	
Free fatty acid	31.09
Glycerol/methanol/water	55.09
Salt (catalyst-phosphorus)	13.81

### 2.3 การเร่งปฏิกิริยา (Catalysis)

การเร่งปฏิกิริยา หมายถึงการทำให้อัตราเร็วของปฏิกิริยาเพิ่มขึ้น การใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาซึ่งเป็นสารที่สามารถเพิ่มอัตราเร็วของการเกิดปฏิกิริยาโดยที่ตัวมันเองไม่ถูกใช้อย่างถาวรในปฏิกิริยาบุคคลแรกที่ให้คำจำกัดความของคำว่า catalysis คือ เจ เจ เบอเซเลียส (J. J. Berzelius)

กระบวนการที่ใช้ในอุตสาหกรรมมากมายซึ่งเกี่ยวข้องกับชีวิตประจำวันโดยตรงที่ใช้การเร่งปฏิกิริยาในการผลิต เช่น การผลิตแอมโมเนียซึ่งเป็นสารตั้งต้นสำคัญในการผลิตปุ๋ย การผลิต

พลาสติกหรือเส้นใยสังเคราะห์ การผลิตยารักษาโรคหลาย ๆ ชนิด การควบคุมมลพิษทางอากาศจากการสันดาปของเครื่องยนต์ หรือการผลิตเคมีภัณฑ์

### ตัวอย่างประวัติที่สำคัญของการศึกษาการเร่งปฏิกิริยา

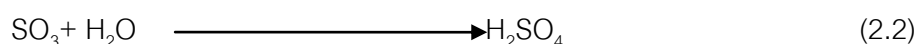
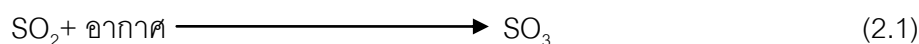
การศึกษาเรื่องการเร่งปฏิกิริยานั้นเกิดขึ้นมานานแล้ว โดยบางอย่างเป็นปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นได้เองตามธรรมชาติและมีหลายปฏิกิริยาที่มีความสำคัญในเชิงอุตสาหกรรม การเร่งปฏิกิริยาที่เก่าแก่ที่สุดอันหนึ่งคือการหมัก เช่น การผลิตไวน์โดยใช้ยีสต์เพื่อเปลี่ยนน้ำตาลให้เป็นเอทิลแอลกอฮอล์ และแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ ตัวอย่างต่อไปนี้เป็นประวัติบางอันของการพัฒนาด้านการเร่งปฏิกิริยา

ค.ศ. 1796 ฟอน มาร์คุม (von Marum) ศึกษาปฏิกิริยาการดึงไฮโดรเจนออกจากแอลกอฮอล์ (Alcohol dehydrogenation) โดยใช้โลหะเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา

ค.ศ. 1817 เฮช ดาवी (H. Davy) ศึกษาปฏิกิริยาออกซิเดชันของแก๊สมีเทนโดยมีขดลวดแพลทินัมเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา

ค.ศ. 1820 โยฮัน วอฟแกง โดเบอเรนเนอร์ (Johan Wolfgang Doebereiner) พบว่าผงแพลทินัมช่วยให้เกิดการลุกเป็นไฟของไฮโดรเจน

ค.ศ. 1831 เพเรกริน ฟิลลิปส์ (Peregrine Phillips) ชาวอังกฤษจดสิทธิบัตรการผลิตกรดซัลฟูริกโดยใช้โลหะแพลทินัมเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา โดยการออกซิไดซ์แก๊สซัลเฟอร์ไดออกไซด์ด้วยออกซิเจนจากอากาศ แล้วทำปฏิกิริยากับน้ำ (สมการ 2.1 และ 2.2)



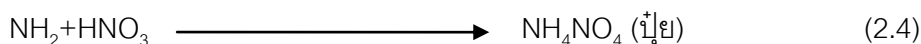
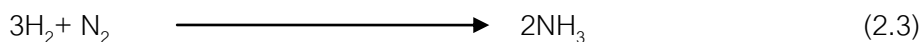
ค.ศ. 1900 มีการสังเคราะห์แก๊สมีเทนจากแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์และไฮโดรเจน ซึ่งแก๊สผสมนี้เรียกว่าซินแก๊ส (syn gas) โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ประกอบด้วยโลหะนิกเกิล

ค.ศ. 1909 วิลเฮล์ม ออสวาลด์ (Wilhelm Oswald) ชาวเยอรมันได้รับรางวัลโนเบลสาขาเคมีจากการศึกษาการเร่งปฏิกิริยา สมดุลเคมีและอัตราเร็วของปฏิกิริยา

ค.ศ. 1912 พอล ซาบาเตียร์ (Paul Sabatier) ชาวอเมริกันได้รับรางวัลโนเบลสาขาเคมีในการพัฒนาการเร่งปฏิกิริยาการเติมไฮโดรเจนบนสารอินทรีย์โดยโลหะอนุภาคเล็ก

ค.ศ. 1918 ฟรีตซ์ ฮาเบอร์ (Fritz Haber) ชาวเยอรมัน ได้รับรางวัลโนเบลสาขาเคมีจากการพัฒนากระบวนการผลิตแอมโมเนียจากแก๊สไนโตรเจนและแก๊สไฮโดรเจน โดยใช้เหล็กเป็น

ตัวเร่งปฏิกิริยา (สมการ 2.3) กระบวนการนี้เรียกว่ากระบวนการฮาเบอร์ (Harbor Process) แอมโมเนียเป็นสารตั้งต้นของการผลิตปุ๋ย (สมการ 2.4)



ค.ศ. 1925 ฟรานซ์ ฟิชเชอร์ (Franz Fischer) และ ฮานส์ ทรอปส์ (Hans Tropsch) ค้นพบกระบวนการฟิชเชอร์-ทรอปส์ เพื่อการผลิตสารประกอบไฮโดรคาร์บอนต่างๆ แอลคีน และ สารประกอบที่มีออกซิเจนเป็นองค์ประกอบ (Oxygenated compounds) จากปฏิกิริยาระหว่าง คาร์บอนมอนอกไซด์และไฮโดรเจน โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ซึ่งประกอบด้วยโคบอลต์และ เหล็ก โรงงานแรกที่ใช้กระบวนการนี้ตั้งขึ้นในปี 1936 ในประเทศเยอรมัน

ค.ศ. 1932 เอฟอิง แลงเมียร์ (Irving Langmuir) ชาวอเมริกัน ได้รับรางวัลโนเบลสาขาเคมี จากการค้นพบทฤษฎีเกี่ยวกับเคมีบนผิวหน้าซึ่งเป็นพื้นฐานสำคัญสำหรับการอธิบายการเร่ง ปฏิกิริยา

ค.ศ. 1938 โรเลน (Roelen) ค้นพบกระบวนการออกโซ (Oxo Process) ซึ่งเป็นปฏิกิริยา ของซินแกสที่ให้ผลิตภัณฑ์คือ นอร์มัลบิวทาลดีไฮด์ (n-butyraldehyde) ซึ่งเป็นกระบวนการที่ใช้ ตัวเร่งแบบเอกพันธ์ โดยมีตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นโคบอลต์ออกไซด์คาร์บอนิล ( $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ ) ปฏิกิริยานี้ยัง ใช้กันอยู่ในปัจจุบัน

ค.ศ. 1938 คาลวิน (Calvin) ค้นพบปฏิกิริยาการเติมไฮโดรเจนของควิโนน (Quinone Hydrogenation) โดยใช้สารทองแดงอะซิเตต (Copper acetate) เป็นตัวเร่งแบบเอกพันธ์และอิกุชิ (Iguchi) ชาวญี่ปุ่นค้นพบการเร่งปฏิกิริยาการเติมไฮโดรเจนของกรดฟูมาริก (Fumaric acid) โดยใช้โลหะโรเดียม แต่ไม่ได้ดำเนินการต่อ เนื่องจากเกิดสงคราม

ประมาณปลายคริสต์ทศวรรษที่ 1940 ยูจีน ฮูดรี (Eugene Houdry) ได้พัฒนาการใช้ ตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมบนเซรามิกส์แบบโมโนลิตเพื่อกำจัดไอเสียจากการเผาไหม้ของเครื่องยนต์ และมีการพัฒนาใช้ในอุตสาหกรรมในไม่กี่ปีต่อมา

ค.ศ. 1953 คาร์ล ซิกเลอร์ (Karl Ziegler) ชาวเยอรมัน และ ค.ศ. 1954 กุллиโอ แนทตา (Giulio Natta) ชาวอิตาลี ค้นพบกระบวนการซิกเลอร์-แนทตา (Ziegler-Natta Process) ซึ่งเป็นการเร่งปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันของสารประกอบโอเลฟิน (Olefins Polymerization) โดยใช้ สารประกอบโลหะอินทรีย์ ทั้งสองได้รับรางวัลโนเบลร่วมกันในสาขาเคมี ปี ค.ศ. 1963

ค.ศ. 1965 การค้นพบตัวเร่งปฏิกิริยาการเติมไฮโดรเจน ซึ่งมีสูตรโมเลกุลคือ  $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$  และรู้จักกันทั่วไปในชื่อ ตัวเร่งปฏิกิริยาวิลกินสัน (Wilkinson catalyst) ตามชื่อของผู้ค้นพบคือ

เซอร์ เจฟเฟอรี วิลกินสัน (Sir Geoffrey Wilkinson) ซึ่งได้รับรางวัลโนเบลในปี 1973 ร่วมกับ เอิร์นสต์ ออกโต ฟิชเชอร์ (Ernst Otto Fischer) โดยทั้งสองต่างเป็นผู้ที่ได้ศึกษาสารประกอบโลหะอินทรีย์ที่เรียกว่าสารประกอบแซนวิช (sandwich compounds)

ค.ศ. 1971 การค้นพบกระบวนการมอนแซนโต (Monsanto Process) ซึ่งเป็นการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธ์ที่ประกอบด้วยโรเดียม ในการผลิตกรดแอสีติก

ค.ศ. 1981 ชร็อก (Schrock) ศึกษาตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธ์สำหรับปฏิกิริยาเมตาทีซิสของอะเซทิลีน (Acetylene metathesis) ซึ่งเป็นส่วนหนึ่งของการพัฒนากระบวนการอุตสาหกรรมที่สำคัญในปฏิกิริยาในการผลิต

ค.ศ. 1992 มีการสังเคราะห์วัสดุที่มีรูพรุนที่เรียกว่าวัสดุมีโซพอร์ส (Mesoporous material) ตัวแรก คือ MCM-41 โดย เจ เอส เบ็ค (J.S.Beck) ซึ่งปัจจุบันมีผู้นำมาใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาและเป็นตัวรองรับของตัวเร่งปฏิกิริยาอย่างแพร่หลาย

ค.ศ. 2001 มีผู้ได้รับรางวัลโนเบลสาขาเคมีด้านการเร่งปฏิกิริยา ได้แก่ วิลเลียม เอส โนวเลส (William S. Knowles) และ เรียวจิ โนโยริ (Ryoji Noyori) ซึ่งต่างก็ศึกษาและพัฒนาการเร่งปฏิกิริยาการเติมไฮโดรเจนแบบไครัล (Chirally catalysed hydrogenation) และยังมีผู้ได้รับรางวัลร่วมอีกท่านหนึ่ง คือ เค บาร์รี ชาฟเลส (K. Barry Sharpless) ซึ่งศึกษาและพัฒนาการเร่งปฏิกิริยาออกซิเดชันแบบไครัล (Chirally catalysed oxidation)

ตัวอย่างของกระบวนการอุตสาหกรรมที่ใช้การเร่งปฏิกิริยาบางอัน แสดงดังตารางที่ 2.3

## 2.4 ความหมายของตัวเร่งปฏิกิริยา

ตัวเร่งปฏิกิริยาหรือ Catalyst คือ สาร (Substance) ที่เติมลงไปในปฏิกิริยา ในปริมาณที่น้อยมากเมื่อเทียบกับสารตั้งต้น แล้วทำให้อัตราการเกิดปฏิกิริยา (Reaction rate) เร็วขึ้นโดยที่สารนั้นไม่เกิดการเปลี่ยนแปลงทางเคมีหลังปฏิกิริยาเสร็จสิ้น แสงหรือความร้อนไม่ใช่สารตั้งต้นแม้จะเร่งปฏิกิริยาได้ก็ไม่จัดว่าเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา

### สมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยา

- ต้องไม่ไปรบกวนสมดุลของปฏิกิริยา
- ช่วยลดพลังงานกระตุ้นของปฏิกิริยา
- ต้องเป็นสารเสมอ (ไม่ใช่พลังงาน)

### ประโยชน์ของตัวเร่งปฏิกิริยา

- ใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในอุตสาหกรรมปิโตรเคมีต่างๆ เช่น Catalytic cracking, Catalytic reforming เป็นต้น
  - ใช้ในการควบคุมไอเสียที่ออกจากรถยนต์ (Catalytic converters)
  - ใช้ในการกำจัดของเสีย (Waste) หรือสารที่เป็นพิษ (Toxic) ในกระบวนการอุตสาหกรรมทางด้านต่าง ๆ
- สามารถลดสภาวะที่รุนแรงในการเกิดปฏิกิริยาได้
- สามารถลดค่าใช้จ่ายในด้านพลังงานและอุปกรณ์อื่น ๆ ที่มีราคาแพงได้

### 2.5 ประเภทของปฏิกิริยาเคตะไลซิส

ปฏิกิริยาที่มีการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา (Catalyst) เข้ามาช่วยเพื่อให้เกิดปฏิกิริยาได้เร็วขึ้นนั้น เรียกว่า ปฏิกิริยาเคตะไลซิส (Catalytic reaction หรือ Catalysis) โดยปฏิกิริยาเคตะไลซิสสามารถแบ่งออกได้เป็น 3 ประเภท คือ

#### 2.5.1 ปฏิกิริยาเคตะไลซิสแบบเอกพันธ์ (Homogeneous catalytic Reaction)

เป็นปฏิกิริยาที่ทั้งตัวเร่งปฏิกิริยาและสารตั้งต้นอยู่ในสถานะเดียวกัน ประเภทของปฏิกิริยาเคตะไลซิสแบบเอกพันธ์ ได้แก่

- ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นแก๊ส ได้แก่ Nitrogen oxide ในปฏิกิริยาออกซิเดชันของ Sulfur Dioxide ในกระบวนการผลิตกรด  $H_2SO_4$
- สภาพที่เป็นของเหลว เช่น การใช้กรดและเบสในกระบวนการไฮโดรไลซิสของพอลิเอสเตอร์

#### 2.5.2 ปฏิกิริยาเคตะไลซิสแบบวิวิธพันธ์ (Heterogeneous catalytic Reaction)

เป็นปฏิกิริยาที่สารตั้งต้นและตัวเร่งปฏิกิริยามีสถานะที่แตกต่างกัน ประเภทของปฏิกิริยาเคตะไลซิสแบบวิวิธพันธ์ แสดงดังตารางที่ 2.4

เนื่องจากตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธ์อยู่ในวัฏภาคเดียวกับสารตั้งต้น จึงมีข้อดีคือ ประสิทธิภาพการเร่งปฏิกิริยาสูง และสามารถเลือกให้เร่งปฏิกิริยาที่ต้องการได้ง่ายกว่า อีกทั้งภาวะการทดลองที่ใช้ไม่รุนแรง สามารถศึกษากลไกของปฏิกิริยาได้ง่ายกว่าด้วยเทคนิคทางสเปกโทรสโกปีต่างๆ และไม่มีปัญหาเกี่ยวกับการแพร่ของสารตั้งต้นไปหาตัวเร่งปฏิกิริยาเนื่องจากอยู่ในวัฏภาคเดียวกัน แต่มีข้อเสียคือการแยกตัวเร่งปฏิกิริยาออกจากสารตั้งต้นและผลิตภัณฑ์ทำได้ยาก วิธีการที่ใช้ส่วนใหญ่คือการกลั่นหรือการสกัดด้วยตัวทำละลาย ทำให้นำกลับมาใช้ใหม่ได้ยาก และอายุการใช้งานของตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธ์นั้นสั้นกว่า

ตารางที่ 2.3 พัฒนาการของกระบวนการอุตสาหกรรมที่สำคัญที่ใช้การเร่งปฏิกิริยา

ปี	กระบวนการผลิต	ตัวเร่งปฏิกิริยา	ลักษณะอุตสาหกรรม
1875	การผลิตกรดซัลฟูริก	Pt, V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	เคมีภัณฑ์
1903	การผลิตกรดไนตริก	Pt gauze	เคมีภัณฑ์
1913	การสังเคราะห์แอมโมเนีย	Fe/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /K <sub>2</sub> O	เคมีภัณฑ์และปุ๋ย
1923	การสังเคราะห์เมธิลแอลกอฮอล์	CuZnO	เคมีภัณฑ์
1920-40	การเติมไฮโดรเจนในน้ำมันพืช สำหรับอาหาร	Ni/Kieselguhr, Ranny Ni	ปิโตรเลียมและอาหาร
1936-42	ปฏิกิริยาแครกกิงของสารประกอบ ไฮโดรคาร์บอน $C_{20}-C_{30} \rightarrow C_8-C_{16}$	SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	ปิโตรเลียม
1937	การออกซิเดชันของเอทิลีน $C_2H_4 + O_2 \rightarrow C_2H_4O$	Ag/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	เคมีภัณฑ์
1942	การเติมหมู่แอลคิล $C_3H_6 + C_4H_{10} \rightarrow C_7H_{16}$	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , HF	ปิโตรเลียม
1938-46	กระบวนการออกซิ $Alkene + CO/H_2 \rightarrow aldehyde$	Co carbonyl (ตัวเร่ง ปฏิกิริยาเอกพันธุ์)	เคมีภัณฑ์
1955	ปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชัน $n(C_2H_4) \rightarrow polyethylene$	TiCl <sub>3</sub> /Al(R <sub>3</sub> )	เคมีภัณฑ์
1960	กระบวนการแวกเกอร์ $C_2H_4 + H_2O \rightarrow CH_3CHO$	PdCl <sub>2</sub> (ตัวเร่ง ปฏิกิริยาเอกพันธุ์)	เคมีภัณฑ์
1960's	ปฏิกิริยาไฮโดรดีซัลไฟด์ไรเซชัน $R-S + 2H_2 \rightarrow H_2S + RH_2$	CoMo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	ปิโตรเลียม
1976-81	การลดสารพิษจากท่อไอเสีย	Pt, Pd/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Rh/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	ปิโตรเลียม, สิ่งแวดล้อม
1980-95	การลด NO จากการเผาไหม้	VO <sub>x</sub> TiO <sub>2</sub> , zeolites	สิ่งแวดล้อม

## ตารางที่ 2.4 ประเภทของปฏิกิริยาคะตะไลซิสแบบวิวิธพันธุ์

ตัวเร่งปฏิกิริยา	สารตั้งต้น	ตัวอย่าง
ของเหลว	แก๊ส	Alkene polymerization โดยใช้ $H_2SO_4$ เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา
ของแข็ง	ของเหลว	$H_2O_2$ decomposition โดยใช้ Au เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา
ของแข็ง	แก๊ส	การสังเคราะห์แอมโมเนีย โดยใช้ Fe เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา
ของแข็ง	ของเหลว + แก๊ส	Hydrogenation ของ nitrobenzene ไปเป็น aniline โดยใช้ Pd เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา

### 2.5.3 ปฏิกิริยาคะตะไลซิสแบบเอนไซม์ (Enzymatic Catalysis)

มีทั้งแบบเอกพันธุ์ และแบบวิวิธพันธุ์ ส่วนใหญ่ที่ใช้กันในปัจจุบันเป็นแบบเอกพันธุ์ (เอนไซม์เป็น Mobilized enzyme) แต่ก็ได้มีการพัฒนาทำเป็น Immobilized enzyme ซึ่งเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธุ์

## 2.6 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา

ขั้นตอนในการเตรียมการก่อนการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยานั้น จำเป็นอย่างยิ่งที่จะต้องมีการสำรวจรวบรวมข้อมูลต่างๆ จากวารสารทางวิชาการ และเตรียมสารเคมี เครื่องมือ และอุปกรณ์ต่างๆ ที่ต้องใช้ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยานั้น ขั้นตอนต่อไปจะเลือกชนิดของตัวรองรับและตัวเร่งปฏิกิริยากิ่งสำเร็จรูป การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยากิ่งสำเร็จรูปสามารถทำได้หลายวิธีด้วยกัน คือ วิธีฝังตัว (Impregnation) วิธีตกตะกอนร่วม (co-Precipitation) วิธีตกตะกอน (Precipitation) วิธีคลุกเคล้า (Kneading) วิธีแลกเปลี่ยนไอออน (Ion exchange) และวิธีหลอมเหลว (Melting) เป็นต้น และหลังจากที่เตรียมตัวเร่งปฏิกิริยากิ่งสำเร็จรูปเสร็จเรียบร้อยแล้ว ก็อาจจำเป็นที่จะต้องทำการล้าง ซึ่งโดยปกติแล้วจะใช้น้ำ เพื่อกำจัดส่วนประกอบที่ไม่ต้องการออก ในกรณีที่ส่วนประกอบหลักที่เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาหลักสามารถละลายน้ำได้ ถ้าเป็นเช่นนั้น ในขณะที่ทำการล้างส่วนประกอบเหล่านี้ อาจละลายหายไปกับน้ำได้ ดังนั้น เราอาจจะต้องตรวจสอบปริมาณของส่วนประกอบหลักเหล่านี้ ที่ละลายหายไปเพื่อปรับปริมาณการใช้วัตถุดิบในตอนแรกหรือจำเป็นต้องใช้สารอื่นที่ไม่ใช้น้ำในการล้าง ต่อจากนั้นจะทำการอบเพื่อไล่ตัวทำละลายต่างๆ ที่อุณหภูมิ 80-300 องศาเซลเซียส ข้อควรระวังในขณะที่ทำการอบแห้ง คือ เกิดความไม่สม่ำเสมอใน

การกระจายตัวของส่วนประกอบหลักที่ฉาบบนตัวรองรับ โดยเฉพาะอย่างยิ่ง ในกรณีที่ส่วนประกอบหลักและตัวรองรับมีค่าสัมพรรคภาพ (Affinity) ที่ต่ำ ก็จะทำให้ส่วนประกอบหลักเกิดการกระจายตัวไม่สม่ำเสมอขึ้นบนตัวรองรับได้ ดังนั้นเพื่อหลีกเลี่ยงปัญหาเช่นนี้ เราสามารถทำได้ โดยการอบแห้งที่อุณหภูมิต่ำและใช้เวลาในการอบให้นานมากขึ้น

ต่อจากนั้น จะทำการขึ้นรูปให้ได้เม็ดตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีความแข็งแรงและขนาดที่เหมาะสมกับเครื่องปฏิกรณ์หรือภาวะในการทำปฏิกิริยา ในบางกรณีตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีรูปร่างทรงกลมขนาดเล็กมากๆ (Micro sphere, MS) ที่ใช้ในเครื่องปฏิกรณ์แบบ Fluidized bed จะถูกผลิตขึ้นพร้อมๆ กับอบแห้ง ในขั้นสุดท้ายของการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา จะทำการกระตุ้นตัวเร่งปฏิกิริยาโดยการเผาตัวเร่งปฏิกิริยากึ่งสำเร็จรูปภายใต้ภาวะออกซิไดซ์หรือรีดิวซ์ หรืออาจจะมีไอน้ำพร้อมทั้งกำจัดส่วนประกอบที่ไม่ต้องการออกไป นอกจากจุดประสงค์เพื่อกระตุ้นตัวเร่งปฏิกิริยาแล้ว ในขั้นสุดท้ายอาจทำขึ้นเพื่อเพิ่มค่าการเลือก (Selectivity) ของปฏิกิริยาให้สูงขึ้น โดยการปรับความแรงของตำแหน่งก่อกัมมันต์ ด้วยการทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาบางส่วนเกิดการรวมตัว (Sintering) ถ้าการเผาถูกดำเนินภายใต้ภาวะที่มีอากาศ เกลือของโลหะหรือเกลือไฮดรอกไซด์ของโลหะจะเปลี่ยนไปเป็นโลหะออกไซด์และถ้าโลหะออกไซด์นั้นถูกรีดิวซ์อย่างต่อเนื่องที่อุณหภูมิสูงก็จะทำให้เกิดเป็นโลหะขึ้น ข้อควรระวังคือ ภาวะบรรยากาศที่ใช้ในขณะให้ความร้อนนั้นแม้จะทำที่อุณหภูมิเดียวกัน ก็จะมีผลต่อโครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยาได้เช่นกัน

## ตัวอย่างวิธีการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโดยทั่วไป (สมชัย อัครทิวา, 2546)

### 2.6.1 วิธีการฝังตัว (Impregnation)

วิธีนี้เป็นวิธีการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดที่มีตัวรองรับวิธีหนึ่ง ซึ่งเป็นที่นิยมใช้กันมากที่สุด วิธีการฝังตัวเป็นวิธีการแช่ตัวรองรับลงในสารละลายที่มีส่วนประกอบกัมมันต์หลักที่เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาหรือการทำให้ตัวรองรับชุ่มด้วยสารละลายนั้น ซึ่งสามารถแบ่งออกได้ 5 วิธี แสดงดังรูปที่ 2.4 คือ

#### 1. วิธีดูดซับ (Adsorption)

ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยวิธีนี้ ก่อนการเตรียมจะต้องตรวจสอบดูว่า ตัวรองรับที่เลือกใช้สามารถดูดซับสารที่เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา เช่น ไอออนของโลหะได้มากน้อยเพียงใด หลังจากนั้นจึงทำการดูดซับภายใต้สภาวะที่จะทำให้ปริมาณการดูดซับต่ำกว่าการดูดซับอิ่มตัว เพื่อให้มั่นใจว่าปริมาณของสารทั้งหมดถูกดูดซับจนหมด แต่ถ้าการดูดซับถูกกระทำขึ้นโดยการแช่ตัวรองรับในสารละลายที่มีส่วนประกอบกัมมันต์ที่ใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยามากเกินกว่าปริมาณการดูดซับที่อิ่มตัว

และตามด้วยการกรองเอาส่วนที่เกินออกแล้วเราจะเรียกวิธีนี้ว่าการดูดซับที่สภาวะสมดุล (Equilibrium adsorption)

## 2. วิธี Pore filling

การเตรียมโดยวิธีนี้ ผู้เตรียมจะต้องวัดหาปริมาตรของรูพรุนภายในตัวรองรับก่อนหลังจากนั้นก็เติมสารละลายที่มีส่วนประกอบของตัวเร่งปฏิกิริยาในปริมาตรเท่ากับปริมาตรของรูพรุน ซึ่งตัวรองรับก็จะดูดเอาสารละลายเหล่านั้นเข้าไปในรูพรุน

## 3. วิธี incipient wetness

วิธีนี้เป็นวิธีการทำให้ตัวรองรับเปียกชุ่มไปพร้อมๆ กับการวัดปริมาตรของรูพรุนของตัวรองรับนั้นกรรมวิธี คือ กวนตัวรองรับไปพร้อมๆ กับหยดสารละลายที่มีส่วนประกอบของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยบิวเรตลงบนพื้นผิวของตัวรองรับจนกระทั่งตัวรองรับนั้นเปียกอย่างทั่วถึง แต่ไม่เหลือมากจนเกินไป ปริมาณการฉาบสามารถปรับเปลี่ยนได้โดยการเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของสารละลาย

## 4. วิธีการระเหยจนแห้ง

วิธีนี้เป็นวิธีเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโดยการแช่ตัวรองรับลงในสารละลายที่มีส่วนประกอบของตัวเร่งปฏิกิริยาและนำขึ้นวางบนอ่างน้ำร้อน ทำการกวนไปพร้อมๆ กับการให้ความร้อน ตัวทำละลาย เช่น น้ำ จะถูกระเหยจนกระทั่งส่วนประกอบของตัวเร่งปฏิกิริยานั้นแห้งติดอยู่บนตัวรองรับ วิธีนี้เหมาะสำหรับใช้ในกรณีที่ต้องการให้ปริมาณการฉาบมีจำนวนมากๆ หรือในกรณีที่สัมพรรคภาพ (Affinity) ระหว่างตัวรองรับและสารละลายที่มีส่วนประกอบของตัวเร่งปฏิกิริยามีค่าต่ำ ข้อเสียของวิธีนี้คือ ยากที่จะทำให้การกระจายตัวของส่วนประกอบเกิดขึ้นอย่างสม่ำเสมอ

## 5. วิธีการฉีดพ่น (Spray)

วิธีนี้จะทำโดยการใส่ตัวรองรับเข้าไปในเครื่องระเหย และทำการกวนไปพร้อมๆ กับระบายแก๊สออกจากเครื่องระเหยนั่น หลังจากนั้นทำการฉีดพ่นสารละลายที่มีส่วนประกอบของตัวเร่งปฏิกิริยาลงบนตัวรองรับไปพร้อมๆ กับอบให้แห้ง

จากวิธีต่างๆ ที่กล่าวข้างต้น จะเห็นได้ว่าวิธีการฝังตัวเป็นวิธีการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาที่ค่อนข้างง่าย และสามารถควบคุมปริมาณการฉาบของสารได้ ข้อควรระวังคือ นอกจากวิธีการดูดซับแล้ว จะไม่มีกระบวนการล้าง ดังนั้นถ้ามีส่วนประกอบที่ไม่ต้องการปะปนอยู่แล้ว ส่วนประกอบนี้ไม่สามารถกำจัดออกได้ และเมื่อทำการอบหรือเผา ก็จะทำให้เกิดเป็นสิ่งปนเปื้อนหลงเหลืออยู่ในตัวเร่งปฏิกิริยา ด้วยเหตุนี้ เพื่อไม่ให้มีสิ่งปนเปื้อนหลงเหลืออยู่ จะต้องเลือกใช้วัตถุดิบที่บริสุทธิ์

ในกรณีการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโดยวิธีการฝังตัวแบบดูดซับ ความแข็งแรงของแรงดึงดูดระหว่างตัวรองรับและสารที่มีส่วนประกอบของตัวเร่งปฏิกิริยานั้น จะมีผลกระทบต่ออย่างมากต่อลักษณะการกระจายของส่วนประกอบ ดังนั้นจำเป็นอย่างยิ่งที่จะต้องทำการศึกษาความสามารถในการดูดซับระหว่างตัวรองรับและสารประกอบที่ใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาถ้าเลือกใช้ตัวรองรับที่มีสัมพรรคภาพที่ดีเพียงพอต่อสารประกอบ ก็ทำให้สามารถควบคุมขนาดของอนุภาคของส่วนประกอบของตัวเร่งปฏิกิริยาและลักษณะการกระจายตัวได้ง่ายขึ้น แต่ถ้าแรงดึงดูดของสารประกอบแรงมากเกินไป ก็จะทำให้ส่วนประกอบของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นตัวทำละลายนั้นถูกดูดซับอยู่บริเวณที่ปากทางเข้าของรูพรุนไม่สามารถเข้าสู่ภายในได้อย่างทั่วถึง ทำให้ขนาดของอนุภาคของส่วนประกอบของตัวเร่งปฏิกิริยาภายในรูพรุนมีขนาดไม่สม่ำเสมอ

## 2.6.2 วิธีการตกตะกอน

### 1. วิธีการตกตะกอนร่วม

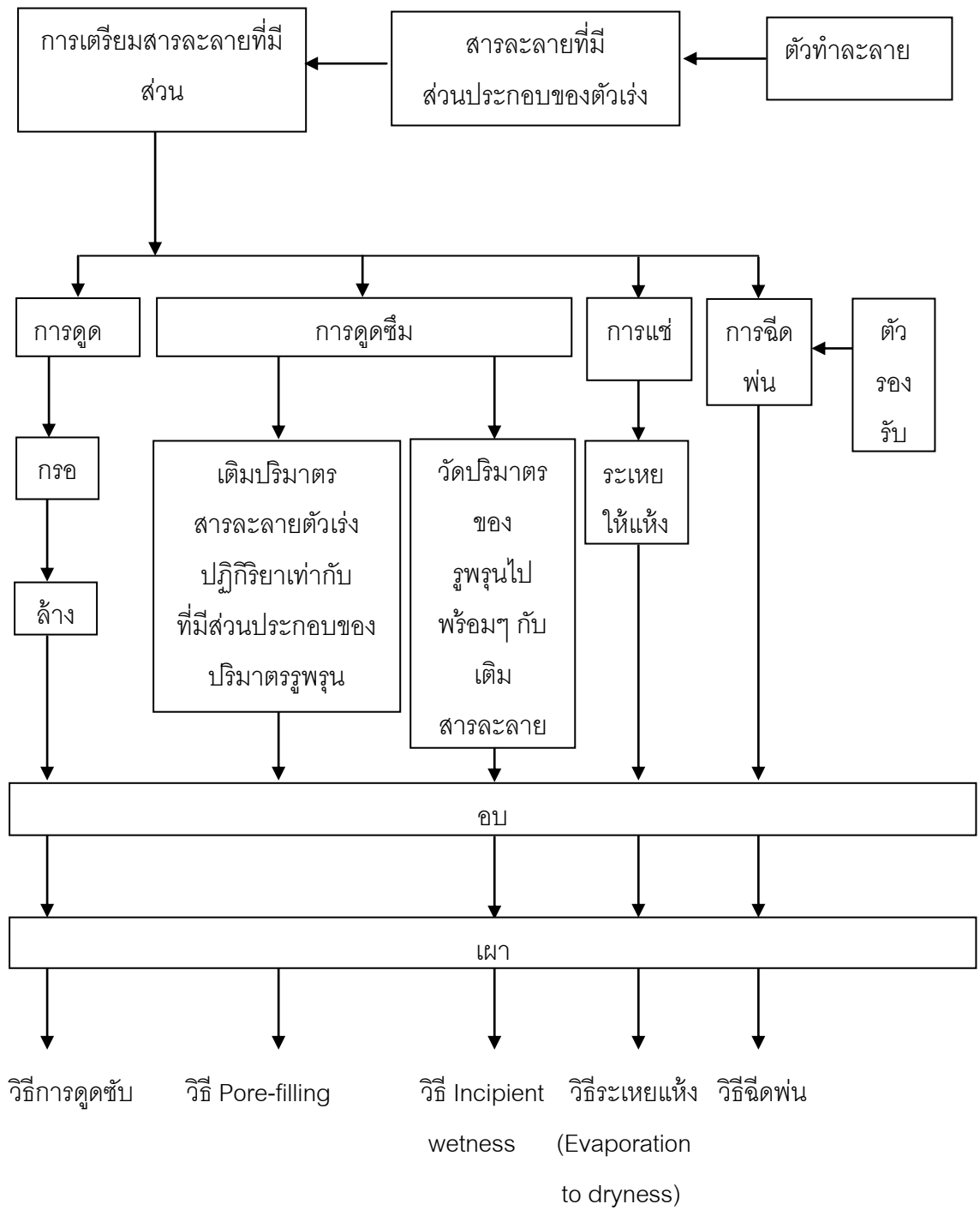
การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโดยวิธีการตกตะกอนร่วมนั้นสามารถทำได้ คือ นำเอาสารละลายที่มีส่วนประกอบที่จะใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยามากกว่า 1 ชนิดและสารละลายที่มีส่วนประกอบของสารที่จะใช้เป็นตัวรองรับผสมเข้าด้วยกัน หลังจากนั้นทำการเติมสารก่อตะกอน (Precipitant) ลงไป ในบางครั้งการตกตะกอนร่วมอาจจะมีเพียงส่วนประกอบของสารที่เป็นตัวเร่งปฏิกิริยามากกว่า 2 ชนิดเท่านั้น โดยไม่มีส่วนประกอบของตัวรองรับก็ได้หลังจากที่ได้ตะกอนแล้วก็จะทำการล้าง อบ ขึ้นรูปและเผาต่อไป แสดงดังรูปที่ 2.5

### 2. วิธีตกตะกอนและพอกพูนบนตัวรองรับ

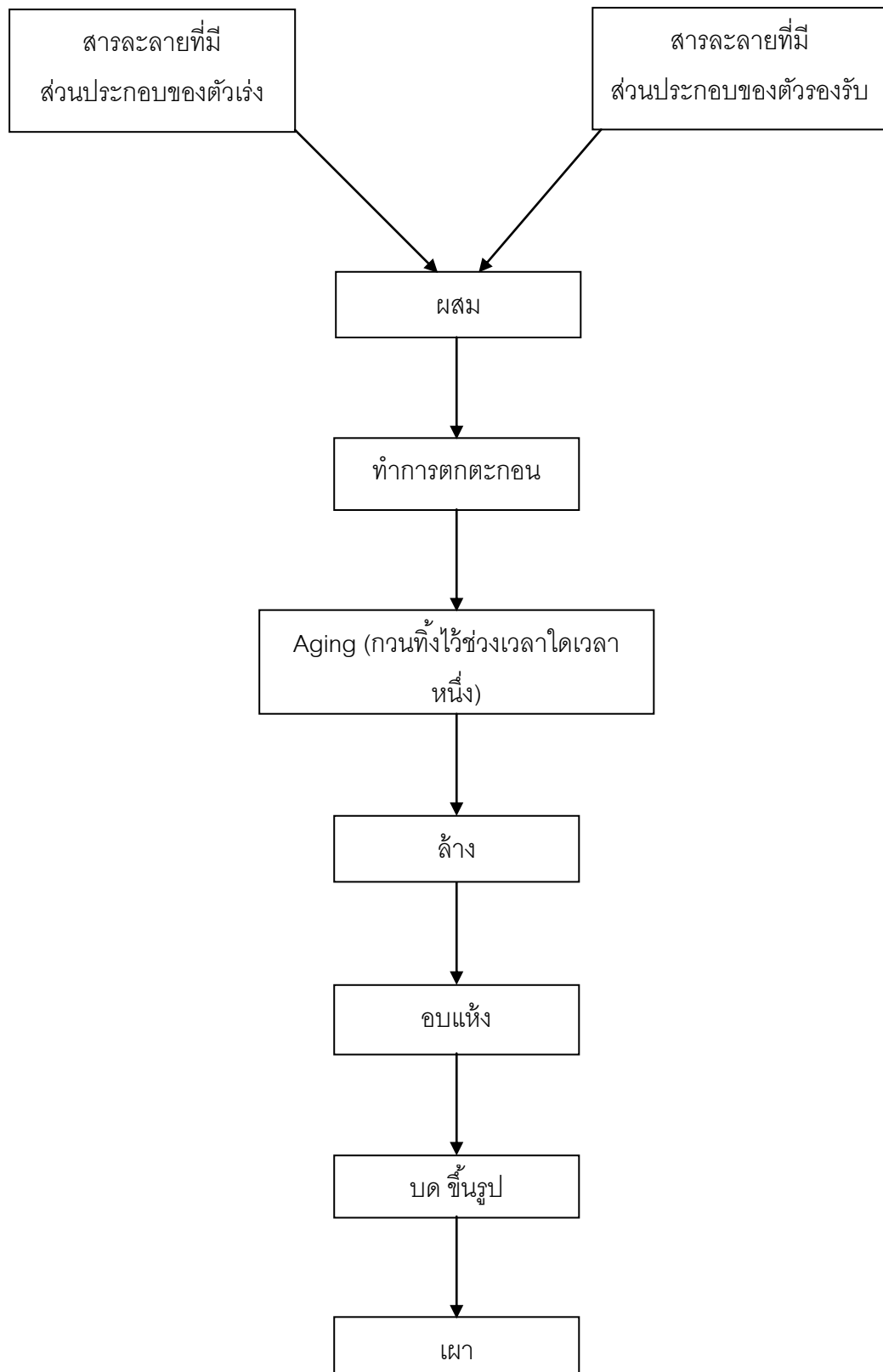
วิธีการนี้สามารถทำได้ คือ เติมตัวรองรับลงในสารละลายที่มีส่วนประกอบของตัวเร่งปฏิกิริยา หลังจากนั้นทำการกวนไปพร้อมๆ กับเติมสารก่อตะกอนส่วนประกอบของตัวเร่งปฏิกิริยาจะก่อตะกอนและพอกพูนบนตัวรองรับ ต่อจากนั้นจะทำการล้างสารก่อตะกอนที่มากเกินไปหรือ แอนไอออนออกด้วยน้ำ พร้อมทั้งทำการอบและเผาต่อไป ตัวรองรับที่ใช้ อาจจะมีลักษณะเป็นเม็ดผง Hydrogel และ Hydrosol ก็ได้

### 3. วิธีการคลุกเคล้า (Kneading)

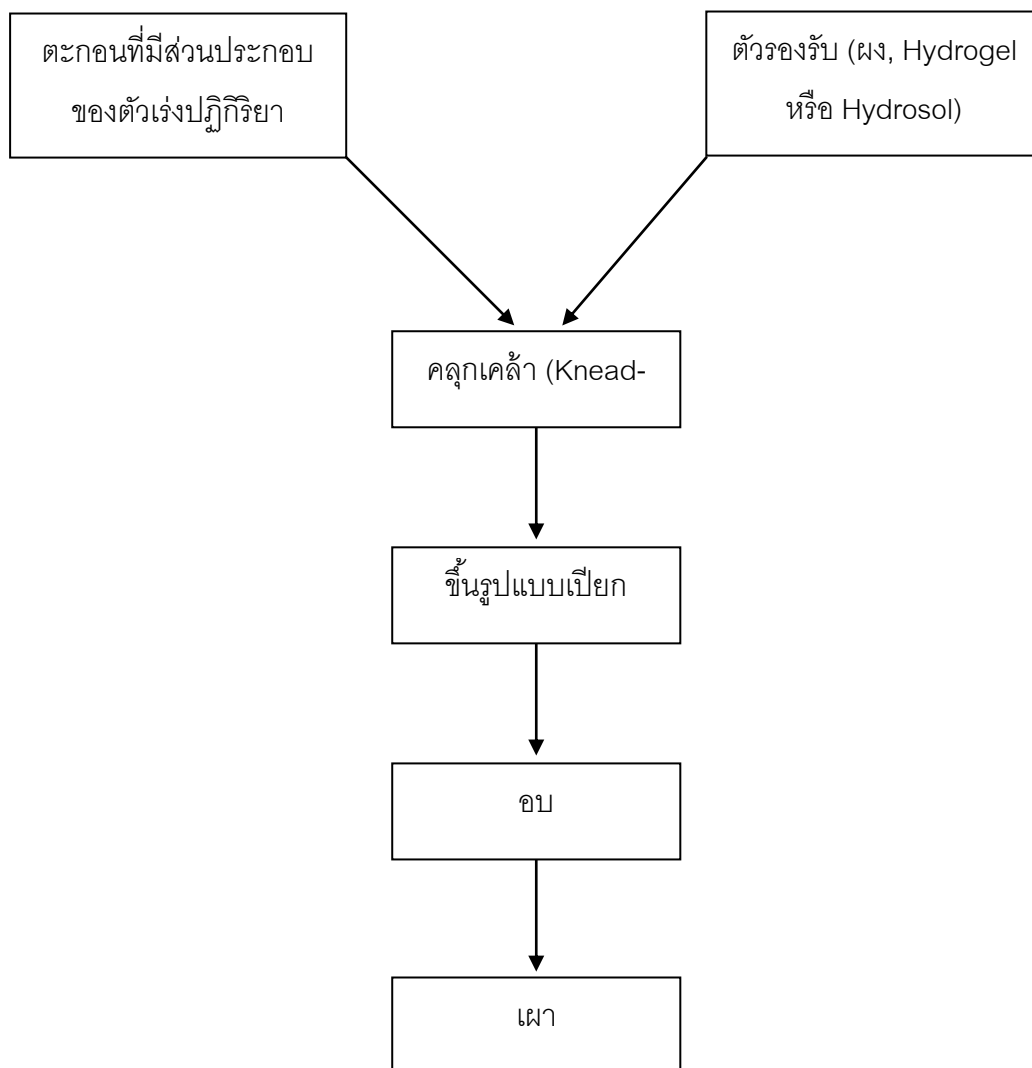
การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโดยวิธีการคลุกเคล้า เริ่มด้วยการเตรียมตกตะกอนของส่วนประกอบที่จะใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาซึ่งอาจจะมีมากกว่า 1 ชนิดก่อน หลังจากนั้นจึงเติมตัวรองรับที่มีลักษณะเป็นผงหรือ Hydrogel หรือ Hydrosol ผสมลงไปกับตะกอนดังกล่าวที่ได้เตรียมขึ้น นอกจากนี้ยังอาจจะมีการเติมสารยึดเหนี่ยว เช่น น้ำ ผสมลงไปด้วย หลังจากนั้นจะทำการคลุกเคล้าด้วยเครื่อง ball mill วิธีนี้จะทำให้ได้ส่วนผสมที่ค่อนข้างมีความสม่ำเสมอดี วิธีการเตรียมได้แสดงดังรูปที่ 2.6



รูปที่ 2.4 แผนภาพแสดงการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโดยวิธีการฝังตัว (Impregnation)



รูปที่ 2.5 แผนภาพแสดงการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโดยวิธีการตกตะกอนร่วม



รูปที่ 2.6 แผนภาพแสดงการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโดยวิธีการคลุกเคล้า (Kneading)

### 2.6.3 วิธีการแลกเปลี่ยนไอออน (ion exchange)

ตัวรองรับที่สามารถนำมาใช้ในการเตรียมโดยวิธีนี้ จะต้องมีความสามารถในการแลกเปลี่ยนแคตไอออนได้ เช่น ซีโอไลต์ชนิดต่างๆ ซิลิกา ซิลิกาอะลูมินา เรซินที่สามารถแลกเปลี่ยนไอออนและถ่านกัมมันต์ที่ถูกกระตุ้นด้วยกรดไนตริก เป็นต้น การเตรียมโดยวิธีนี้จะมีข้อดี คือ ทำให้การกระจายตัวของโลหะที่ใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา บนตัวรองรับสูง เนื่องจากแคตไอออนของโลหะจะหยุดนิ่งอยู่บนตัวรองรับนั้น ดังนั้นปริมาณการจับขึ้นอยู่กับปริมาณของแคตไอออนของตัวรองรับที่สามารถแลกเปลี่ยนไอออนกับแคตไอออนของโลหะนั้นได้ โดยไม่สามารถจับได้เกินกว่าความสามารถในการแลกเปลี่ยนไอออนนั้น ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เหมาะสมสำหรับการเตรียมโดยวิธีนี้ คือ โลหะที่มีค่า เช่น Pt, Pd เป็นต้น

ตัวเร่งปฏิกิริยา Pd/SiO<sub>2</sub>, Pd/SiO<sub>2</sub>•Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> และ Pd/C ที่เตรียมขึ้นโดยวิธีนี้ จะมีขนาดของอนุภาคของ Pd เล็กมากคือ มีขนาดเล็กกว่า 10 nm โดยประมาณ และขนาดไม่แตกต่างกันมากนัก การกระจายตัวก็สม่ำเสมอ นอกจากนี้ยังทนต่อความร้อนได้ดี ส่วนในกรณีของ Pt, Pd ที่خابบนซีโอไลต์ที่เตรียมโดยวิธีแลกเปลี่ยนไอออนนี้ และตามด้วยการบำบัดด้วยความร้อนที่อุณหภูมิต่ำกว่า 300 องศาเซลเซียส ก็จะทำให้ Pt และ Pd สามารถกระจายตัวได้ดีถึงในระดับของอะตอม

ถ้าตัวรองรับเป็นแบบแลกเปลี่ยนแคตไอออนที่มีความแรงของกรดมาก เช่น ซีโอไลต์ ก็จะสามารถแลกเปลี่ยนแคตไอออน (Na<sup>+</sup>, H<sup>+</sup>) ของตัวรองรับได้โดยตรงกับส่วนประกอบของตัวเร่งปฏิกิริยา เช่น แคตไอออนของโลหะ แต่ในกรณีของตัวรองรับจำพวกซิลิกาอะลูมินาหรือซิลิกาซึ่งมีการแตกของโปรตอนที่มี pH ต่ำค่อนข้างยาก จะไม่สามารถแลกเปลี่ยนไอออนโดยตรงกับโปรตอนของตัวรองรับไปเป็น NH<sub>4</sub><sup>+</sup> ก่อนโดยการแช่ตัวรองรับนั้นลงในน้ำแอมโมเนียที่มีความเข้มข้นโดยประมาณ 0.1-1 N หลังจากนั้นนำไปทำการแลกเปลี่ยน NH<sub>4</sub><sup>+</sup> กับแคตไอออนของโลหะอีกครั้งหนึ่ง ดังแสดงในรูปที่ 2.7 ถ้าใช้เกลือโลหะที่มีฤทธิ์เป็นด่าง เช่น ไอออนเชิงซ้อนของโลหะอะมีน จำเป็นต้องทำการแลกเปลี่ยนไอออนที่สภาวะ pH สูงๆ และหลังจากที่ทำการแลกเปลี่ยนไอออนแล้ว จะทำการล้างเอาแอมโมเนียมไอออนที่ไม่ต้องการออกด้วยน้ำ แล้วทำการอบและเผาต่อไป

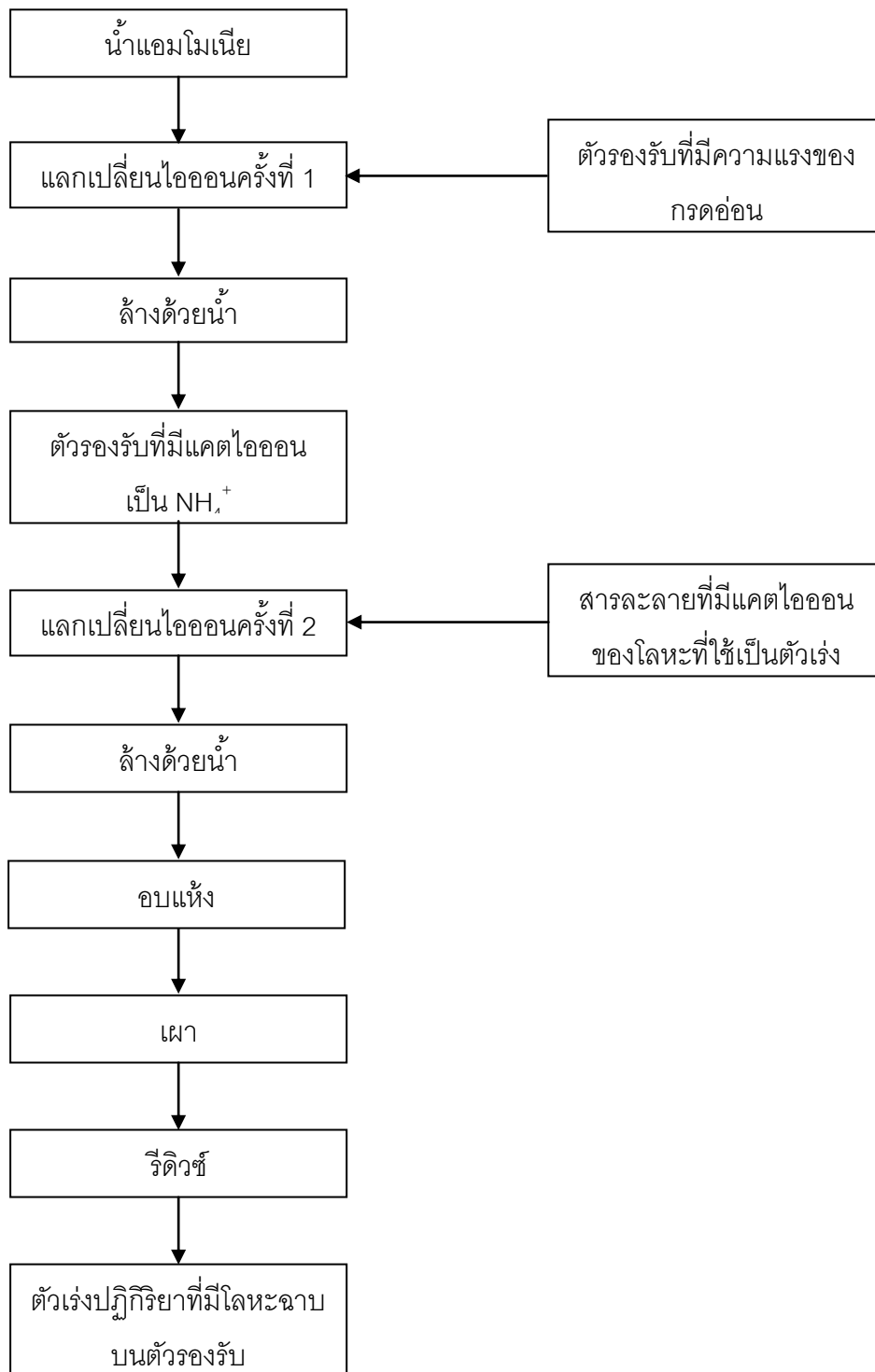
## 2.7 กรรมวิธีหลังการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา

### 1. การทำให้แห้ง (Drying)

ทำในตู้อบหรือทิ้งไว้ในอากาศ แต่นิยมทำในตู้อบที่ 100°C ประมาณ 24 ชั่วโมง เพื่อกำจัดน้ำในโครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยา

### 2. การขึ้นรูป (Forming)

- เม็ดเล็ก (Granule)
- ทรงกลม (Sphere)
- เม็ดแบน (Tablet)
- วงแหวน (Ring)
- ทรงกระบอก (Cylinder)



รูปที่ 2.7 แผนภาพการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโดยวิธีแลกเปลี่ยนไอออน

โดยพิจารณาจากปัจจัยหลายอย่าง คือ

- สมบัติการไหลของของผสม
- ความแข็งแรง
- โครงสร้างของรูเปิด
- ความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาสูงสุด
- ราคา

### 3. การเผาที่อุณหภูมิสูง (Calcination)

การเผาตัวเร่งปฏิกิริยาที่อุณหภูมิสูง มีเหตุผลหลายประการ ดังนี้

1. เพื่อกำจัดสิ่งแปลกปลอมที่ไม่ต้องการ เช่น ตัวประสาน (Binder) สารหล่อลื่นของดาบไฮดรอนบวก/ไฮดรอนลบที่ไม่เสถียร และสารที่ระเหยได้ง่ายที่เติมลงไปในช่วงขั้นตอนต้น

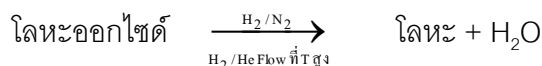
2. อุณหภูมิที่ใช้ควรสูงพอเพื่อทำให้เกิดสภาพการเริ่มต้นของการรวมตัวของผลึก (Incipient sintering) แต่ต้องไม่ให้เกิดการรวมของผลึกของความร้อนที่มากเกินไป (Excessive sintering) ซึ่งถ้าเกิดการรวมตัว (Sintering) จะทำให้พื้นที่ผิว (Surface area) ลดมีผลทำให้ตำแหน่งที่ว่องไวในการเกิดปฏิกิริยา (Active site) ลดลง และอาจเป็นสาเหตุของการจำกัดการแพร่ (Diffusional limitation) เพราะขนาดของรูพรุนที่เล็กลง

3. การเปลี่ยนรูปเกลือโลหะให้เป็นโลหะออกไซด์ โดยการเลือกใช้อุปกรณ์ขึ้นกับโลหะที่เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา รวมทั้งอุณหภูมิของเครื่องปฏิกรณ์

ปัญหาที่พบในระหว่างการเผาที่อุณหภูมิสูง คือ อาจเกิดปฏิกิริยาระหว่างตัวรองรับกับโลหะออกไซด์ เช่น โลหะออกไซด์กับอะลูมินาได้โลหะอะลูมิเนียม (MeAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) โลหะออกไซด์กับซิลิกาได้โลหะซิลิเกต เป็นต้น

### 4. การรีดิวซ์เป็นโลหะ (Reduction to the Metal)

การรีดิวซ์ทำได้ทั้งในเครื่องปฏิกรณ์หรือในเตาเผาอุณหภูมิสูง ขึ้นกับความว่องไวของโลหะ หลังการรีดิวซ์ บางชนิดสามารถถูกติดไฟได้เอง จึงควรทำในเครื่องปฏิกรณ์



อุณหภูมิที่ใช้ในการรีดิวซ์โลหะหมู่ VIII B ประมาณ 300 – 400 องศาเซลเซียส โดยอุณหภูมิสูงสุดที่ใช้ในการรีดิวซ์ต้องไม่มากกว่าอุณหภูมิที่ใช้ในเครื่องปฏิกรณ์ (Reactor)

## 2.8 องค์ประกอบของตัวเร่งปฏิกิริยาวิธพันธุ

ตัวเร่งปฏิกิริยาส่วนใหญ่ประกอบด้วย 2 องค์ประกอบหลัก คือ องค์ประกอบว่องไวเพื่อช่วยให้ทำปฏิกิริยา (Active component) และตัวรองรับ (Support) หรือตัวพา (Carrier) มักเป็นวัสดุที่มีพื้นที่ผิวสูง เพื่อให้เกิดการถ่ายโอนตัวของสารว่องไวในการทำปฏิกิริยามากขึ้น แต่บางตัวเร่งปฏิกิริยาอาจมีเพียงสารว่องไวเพียงอย่างเดียว ตัวอย่างสารว่องไวและกระบวนการที่นำไปใช้เร่งปฏิกิริยาแสดงดังตารางที่ 2.5

ตัวเร่งปฏิกิริยาบางตัวอาจมีองค์ประกอบที่ช่วยส่งเสริมการเร่งปฏิกิริยาให้ดีขึ้นเรียกว่า โปรโมเตอร์ (Promoter) ซึ่งส่วนใหญ่จะเป็นสารที่ใส่ลงไปปริมาณน้อย ๆ เพื่อเปลี่ยนแปลงสมบัติทางเคมีหรือกายภาพของสารว่องไวหรือตัวรองรับ ซึ่งอาจเพิ่มกัมมันตภาพ (Activity) สัดส่วนการเลือกทำปฏิกิริยา (Selectivity) และเสถียรสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา ตัวอย่างของตัวรองรับและโปรโมเตอร์แสดงดังตารางที่ 2.6

### 2.8.1 สารว่องไว

นอกจากตัวอย่างในตารางที่ 2.5 สารว่องไวยังสามารถแบ่งออกเป็น 4 กลุ่มตามหน้าที่หลักได้แก่ โลหะ โลหะออกไซด์ ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นกรด และโลหะบนกรด ดังรายละเอียดต่อไปนี้

1. โลหะ มีความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาการเติมไฮโดรเจน ปฏิกิริยาไฮโดรจีโนไลซิส (Hydrogenolysis) และปฏิกิริยาออกซิเดชัน ตัวอย่างคือ นิกเกิล แพลเลเดียม แพลตตินัม ทองแดง และเงิน การที่โลหะเร่งปฏิกิริยาการเติมไฮโดรเจนได้ เป็นเพราะโมเลกุลของแก๊สไฮโดรเจนถูกดูดซับแบบแตกตัว (Dissociative adsorption) บนโลหะเหล่านี้ได้ และเกิดปฏิกิริยาได้ทันที พันธะที่เกิดขึ้นบนผิวหน้าไม่แข็งแรงมากเกินไป โมเลกุลของไฮโดรเจนจะแตกตัวได้ที่บน แพลเลเดียม

นิกเกิล โคบอลต์ และเหล็ก แต่จะแตกตัวได้ช้าบนทองแดง ดังนั้น ทองแดงจึงเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ไม่ดีนักสำหรับปฏิกิริยาการเติมไฮโดรเจน ซึ่งลำดับแอกติวิตีของปฏิกิริยาการเติมไฮโดรเจนในโลหะบางชนิดจะลดลงดังนี้

แพลเลเดียม > นิกเกิล > โคบอลต์ > เหล็ก > ทองแดง

**ตารางที่ 2.5** ตัวอย่างของสารว่องไวและกระบวนการที่นำไปใช้เร่งปฏิกิริยา

สารกัมมันต์	ธาตุ/สารประกอบ	กระบวนการที่นำไปใช้เร่งปฏิกิริยา
โลหะ	Fe, Co, Ni, Cu, Ru, Rh, Pd, Ir, Pt, Au	Hydrogenation, steam reforming, hydrocarbon reforming, dehydrogenation, synthesis ammonia, Fischer-Tropsch, oxidations
ออกไซด์	ออกไซด์ของ V, Mo, Fe, Cu, Mo, W, rare earth, Al, Si, Sn, Pb, Bi	Complete and partial oxidation of hydrocarbons and CO, acid-catalyzed reactions (e.g. cracking, isomerization, alkylation), methanol synthesis
ซัลไฟด์	ซัลไฟด์ของ Co, Mo, W, Ni	Hydrotreating (hydrodesulfurization, hydrodenitrogenation, hydrodeoxygenation), hydrogenation
คาร์ไบด์	คาร์ไบด์ของ Fe, Mo, W	Hydrogenation, Fischer-Tropsch synthesis

ตารางที่ 2.6 ตัวอย่างของตัวรองรับและโปรโมเตอร์

องค์ประกอบ	ชนิดของวัสดุ	ตัวอย่าง
ตัวรองรับ	metal oxides	Transition metal and Group IIIS ( $Al_2O_3$ , $SiO_2$ , $MgO$ , $BaO$ , $TiS_2$ , $ZrO_2$ )
	metal oxides	Alkali or alkaline earth ( $K_2O$ , $PbO$ )
	stable, high surface area	Group IIIA, alkaline earth and transition metal oxides
	metal oxides, carbons	( $Al_2O_3$ , $SiO_2$ , $MgO$ ) zeolites and activated carbon
		Transition metal oxides ( $MoO_2$ , $CuO$ )
โปรโมเตอร์	metal sulfides	Transition metal sulfides ( $MoS_2$ , $Ni_3S_2$ )

แม้ว่าโลหะบางตัวสามารถเร่งปฏิกิริยาออกซิเดชันได้เนื่องจากมีความสามารถในการดูดซับแก๊สออกซิเจน แต่โดยทั่วไปเราจะไม่สามารถนำโลหะบริสุทธิ์มาใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาออกซิเดชันได้ เนื่องจากโลหะมักจะถูกเปลี่ยนรูปไปเป็นออกไซด์ซึ่งมีความเสถียรสูงในระหว่างการเกิดปฏิกิริยา มีเพียงโลหะหมู่แพลตทินัมเท่านั้น (ได้แก่ รูทีเนียม โรเดียม แพลเลเดียม ออสเมียม เออร์เดียม แพลทินัม ทอง และเงิน) ที่มีความต้านทานการเกิดเป็นออกไซด์ได้ โดยแพลเลเดียมและแพลทินัมเป็นตัวที่สำคัญที่สุด แต่ทองจะมีการดูดซับออกซิเจนได้น้อยจึงไม่เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ดีนัก

ออกซิเจนถูกดูดซับบนโลหะได้แข็งแรงกว่าไฮโดรเจน และพันธะที่เกิดขึ้นกับผิวหน้าแข็งแรงกว่า ดังนั้น การเคลื่อนที่ของออกซิเจนบนผิวหน้าของโลหะจึงเกิดขึ้นยากกว่า การเกิดออกซิเดชันจึงต้องใช้อุณหภูมิสูง ออกซิเจนแตกตัวได้ดีบนทองแดงและเงินและอาจดึงไฮโดรเจน

ออกมาจากสารประกอบอินทรีย์เพื่อจับกับออกซิเจนบนผิว เกิดเป็นหมู่ไฮดรอกซิล (-OH) ได้ และออกซิเจนที่ถูกดูดซับบนผิวหน้าสามารถจับกับอะตอมคาร์บอนของแอลดีไฮด์และเอสเทอร์ได้

2. โลหะออกไซด์ แบ่งเป็น 2 กลุ่ม คือ กลุ่มที่เร่งปฏิกิริยาออกซิเดชันบางส่วน (Partial oxidation) และปฏิกิริยารีดอกซ์ได้ เช่น สารประกอบเชิงซ้อนของโมลิบเดต (Molybdate) และออกไซด์ของโลหะผสม ออกไซด์ประเภทนี้มีโครงสร้างเป็นแบบไอออนิกซึ่งมีจำนวนออกซิเจนไม่แน่นอน (Nonstoichiometric Ionic) ซึ่งออกซิเจนเคลื่อนย้ายออกมาจากโครงผลึกได้ อีกกลุ่มคือกลุ่มตัวเร่งปฏิกิริยาที่เร่งปฏิกิริยาการดึงไฮโดรเจนออก (Dehydrogenation) ได้แก่  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$  สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยากลุ่มนี้ ออกซิเจนสามารถจับอยู่กับโลหะอย่างแข็งแรงและจะต้องไม่ถูกรีดิวซ์โดยไฮโดรเจน ณ อุณหภูมิที่ใช้ในภาวะของการเกิดปฏิกิริยา ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ดีสำหรับปฏิกิริยาออกซิเดชันมักจะไม่เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ดีสำหรับปฏิกิริยาการดึงไฮโดรเจนออก

3. ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นกรด สามารถเร่งปฏิกิริยาได้หลายชนิด ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดนี้มักประกอบด้วยธาตุสองชนิดขึ้นไปเชื่อมต่อกันอย่างแข็งแรงด้วยอะตอมของออกซิเจน ตัวอย่างเช่น สารประกอบของซิลิกา-อะลูมินา และซีโอไลต์ชนิดต่าง ๆ นอกจากนี้ของแข็งที่เป็นกรด เตรียมได้โดยการจับไอออนของธาตุแฮโลเจนเข้าไปในโครงสร้างของอะลูมินา ชนิดของกรดอาจจะเป็นแบบลิวอิสหรือแบบบรอนสเตด หรือทั้งสองแบบรวมกัน ปฏิกิริยาที่เร่งด้วยกรดมักจะขึ้นกับความแรงและธรรมชาติของกรด แต่ไม่ขึ้นกับชนิดของอะตอมที่มีอยู่ในตัวเร่งปฏิกิริยามากนัก ตัวอย่างของตัวเร่งปฏิกิริยาประเภทนี้ได้แก่ เรซินชนิดกรดสำหรับการแลกเปลี่ยนไอออน (Cation Exchange Resin) เช่น Dowex หรือ Amberlyst-15 ซึ่งเป็นที่รู้จักในการเร่งปฏิกิริยาการผลิต MTBE ในอดีต หรือ  $\text{H}_3\text{PO}_4$  บนตัวรองรับซึ่งเร่งปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชัน หรือ  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  และซีโอไลต์ใน รูปของกรด เร่งปฏิกิริยาแครกกิง

4. โลหะและกรด อาจเรียกว่าเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ทำหน้าที่สองอย่าง (Bifunctional catalyst) ตัวเร่งปฏิกิริยาประเภทนี้ประกอบด้วยโลหะและองค์ประกอบที่เป็นกรด ทั้งสอง

องค์ประกอบต่างก็เร่งขั้นตอนในระหว่างการเกิดปฏิกิริยา แต่อาจเร่งในขั้นตอนที่ต่างกัน ตัวอย่างตัวเร่งปฏิกิริยาประเภทนี้ได้แก่ แพลทินัมบนตัวรองรับที่เป็นกรดซึ่งสามารถเร่งปฏิกิริยาไอโซเมอไรเซชันของพาราฟิน (Paraffin isomerization) และ แพลเลเดียมบนซีโอไลต์ (Pd/Zeolite) เร่งปฏิกิริยาไฮโดรจิโนไลซิส

## 2.8.2 ตัวรองรับหรือตัวพา

สมบัติที่สำคัญที่สุดของตัวรองรับหรือตัวพาคือการมีพื้นที่ผิวหน้าสูงสำหรับกัมมันต์ แม้ว่าบางครั้งมันอาจทำหน้าที่ในการเร่งปฏิกิริยาด้วยก็ตาม ตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ที่พบบ่อยจะเป็นแบบตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีหลายเฟส (Multiphasic catalyst) โดยมีตัวเร่งปฏิกิริยาจับอยู่บนตัวรองรับซึ่งมีพื้นที่ผิวสูง ตัวรองรับที่รู้จักกันดี ได้แก่ ซิลิกา (Silica,  $\text{SiO}_2$ ) หรือ อะลูมินา (Alumina,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), ถ่านกัมมันต์ (Activated carbon) ซีโอไลต์ (Zeolites) ไทเทเนียม ( $\text{TiO}_2$ ) ซึ่งเราต้องการให้ตัวเร่งปฏิกิริยากระจายตัวได้ดีบนตัวรองรับ สมบัติโดยทั่วไปของตัวรองรับสำหรับตัวเร่งปฏิกิริยามีดังต่อไปนี้

1. ต้องเฉื่อยต่อปฏิกิริยาที่ไม่ต้องการให้เกิด
2. มีความแข็งแรงเชิงกล เช่น ทนต่อการขูดขีด (Attrition) หรือการบีบอัด (Compression)
3. มีเสถียรภาพหรือทนต่อภาวะต่างๆ ได้ในระหว่างการทำปฏิกิริยาและในช่วงของการเปลี่ยนเพื่อนำกลับมาใช้ใหม่
4. มีพื้นที่ผิวสูงและมีความพรุน แต่ขึ้นกับวัตถุประสงค์ของการใช้งานด้วย การมีความพรุนรวมถึงขนาดของรูพรุนและการกระจายของรูพรุนพอเหมาะ การมีพื้นที่ผิวสูงหมายถึงมีรูพรุนที่มีขนาดเล็ก แต่ถ้ารูพรุนเล็กเกินไปจะทำให้เกิดการอุดตันได้ โดยเฉพาะในกรณีที่มีปริมาณของโลหะตัวเร่งสูง ตัวอย่างตัวรองรับบางตัว และค่าพื้นที่ผิว ขนาดและปริมาตรของรูพรุน แสดงดังตารางที่ 2.7
5. ราคาถูกซึ่งจะช่วยให้ต้นทุนในการผลิตตัวเร่งปฏิกิริยามีค่าต่ำ หากนำไปสู่การประยุกต์ก็จะเป็นกระบวนการที่ไม่แพง

ตารางที่ 2.7 สมบัติทางกายภาพของตัวรองรับบางชนิด ได้แก่พื้นที่ผิว ปริมาตรและขนาดของรูพรุน

ตัวรองรับ/ตัวเร่งปฏิกิริยา	BET surface area(m <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> )	Volume (cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> )	Pore diameter (nm)
Activated carbon	500-1500	0.6-0.8	0.6-2
Zeolite (molecular sieves)	500-1000	0.5-0.8	0.4-1.8
Silica gels	200-600	0.40	3-20
Activated clays	150-225	0.4-0.52	20
Activated Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	100-300	0.4-0.5	6-40
Kieselguhr (Celite 296)	4.2	1.14	2200

เทอมอันหนึ่งที่เกี่ยวข้องกับตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ คือ ตำแหน่ง (Site) ของตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งหมายถึง ตำแหน่งที่เกิดปฏิกิริยาบนตัวเร่งปฏิกิริยา ค่าที่มีความหมายเหมือนกัน คือ ศูนย์กลางกัมมันต์ (Active center) หรือตำแหน่งกัมมันต์ (Active site) ซึ่งใช้แทนกลุ่มของตำแหน่งของตัวเร่งปฏิกิริยา

## 2.9 รูปร่างของตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์

รูปร่างของตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์มีหลายแบบ และใช้กับเครื่องปฏิกรณ์ต่างชนิดกันดังนี้

1. เม็ด (Pellets) เกิดจากการกดอัดด้วยความดันสูง มีขนาดเส้นผ่าศูนย์กลางประมาณ 2 – 10 มิลลิเมตร ใช้สำหรับเครื่องปฏิกรณ์แบบเบดนิ่ง แบบท่อ
2. เม็ดแบบมีช่องตรงกลาง (Pellets with cavities)
3. วงแหวน (Rings) คล้ายเม็ด แต่มีรูตรงกลางเพื่อเพิ่มประสิทธิภาพการแพร่ของสาร

4. เส้น (Extrudates) เกิดจากการบีบตัวแรงปฏิกิริยาในขณะที่ยังไม่แข็งตัวให้ผ่านรูของแม่แบบ เพื่อให้เกิดเป็นเส้น ใช้สำหรับเครื่องปฏิกรณ์แบบเบดนิ่ง (Packed bed reactor) แบบท่อ (Tubular reactor) หรือแบบเดือด (Ebulating bed)

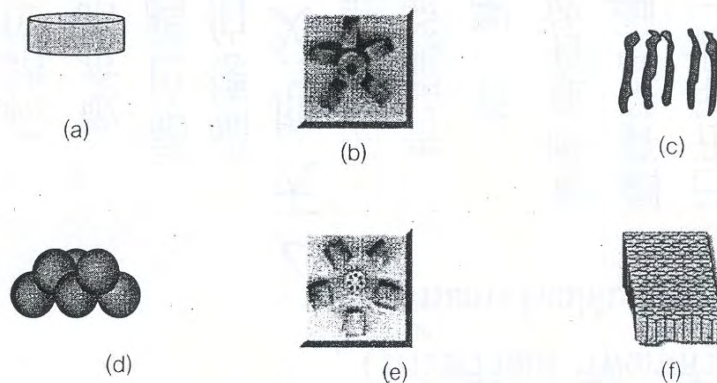
5. เม็ดกลม (Spheres) เกิดจากการปล่อยให้หยดของเหลวเกาะตัวเป็นก้อนกลม ใช้สำหรับเครื่องปฏิกรณ์แบบท่อเบดนิ่ง หรือแบบเบดเคลื่อนที่ (Moving bed)

6. เม็ดเล็ก ๆ (Granules) เกิดจากการหลอมและอัดเม็ดอนุภาคเล็ก ๆ ใช้สำหรับเครื่องปฏิกรณ์แบบท่อ

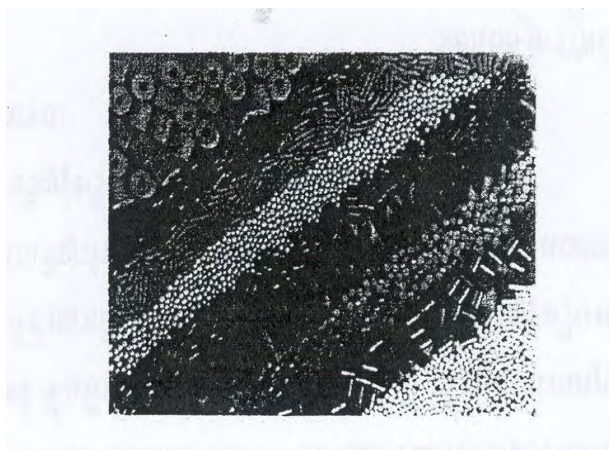
7. เกล็ด (Flakes) เกิดจากการจับผงของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยแวกซ์ใช้สำหรับเครื่องปฏิกรณ์สำหรับของเหลว (Liquid phase reactor)

8. ผง (Powder) เกิดจากการสเปรย์ไฮโดรเจลและทำให้แห้งอย่างรวดเร็ว ใช้สำหรับ fluidized reactors, slurry reactors

ตัวอย่างรูปร่างของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในอุตสาหกรรมแสดงดังรูปที่ 2.8-2.9



รูปที่ 2.8 รูปร่างแบบต่าง ๆ ของตัวเร่งปฏิกิริยาวินิลพอลิเมอร์ (a) แบบเม็ด (b) แบบวงแหวน (c) แบบเส้น (d) แบบเม็ดทรงกลม (e) แบบเม็ดมีรูตรงกลางหลายรู (f) แบบโมโนลิท



รูปที่ 2.9 รูปร่างแบบต่าง ๆ ของตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์

## 2.10 ซีโอไลต์ (zeolite)

คำว่า Zeolite มีรากศัพท์มาจากภาษากรีก คือ Zero ซึ่งแปลว่าเดือด และ Lithos แปลว่า หิน เนื่องจากเมื่อให้ความร้อนซีโอไลต์จะปลดปล่อยไอน้ำออกมา และซีโอไลต์สามารถดูดซับน้ำ กลับคืนได้ง่าย กล่าวคือ เป็นกระบวนการที่ผันกลับได้ ซีโอไลต์เป็นสารประกอบอะลูมิโนซิลิเกต (Aluminosilicate) ของธาตุแอลคาไลน์หรือแอลคาไลน์เอิร์ท โดยธาตุที่พบมากได้แก่ โซเดียม (Na) โพแทสเซียม (K) แมกนีเซียม (Mg) แคลเซียม (Ca) สตรอนเชียม (Sr) และแบเรียม (Ba) โครงสร้างซีโอไลต์ประกอบด้วยหน่วยที่เล็กที่สุดคือ  $\text{SiO}_4$  และ  $\text{AlO}_4^-$  ซึ่งใช้อะตอมออกซิเจนร่วมกัน แสดงดังรูปที่ 2.10 เมื่อมีการแทนที่  $\text{Si}^{4+}$  และ  $\text{Al}^{3+}$  จะทำให้เกิดประจุลบขึ้นตามจำนวนอะตอมที่ถูกแทนที่ ดังนั้นจึงต้องมีไอออนบวกมาดุลประจุลบที่เกิดขึ้น ส่วนใหญ่จะเป็นไอออนบวกของโลหะ สูตรที่ง่ายที่สุดของซีโอไลต์คือ  $\text{M}_x (\text{AlO}_2)_x (\text{SiO}_2)_y \cdot n\text{H}_2\text{O}$  โดย M คือ ไอออนบวกที่มีประจุเป็น +1 ซีโอไลต์เป็นสารที่มีความเป็นผลึก มีรูพรุนขนาดเล็กเป็นระเบียบ มีโครงร่างเป็นตาข่าย (Framework structure) 3 มิติ มีรูปร่างและขนาดโพรงแตกต่างกันตามชนิดของซีโอไลต์ โครงสร้างของซีโอไลต์มีลักษณะเป็นรูพรุน มีโพรงและช่องว่างที่มีรูปแบบที่แน่นอน โดยขนาดของช่องเปิดของโครงผลึกขึ้นอยู่กับจำนวนออกซิเจนในวงแหวน (ring) ที่ต่อกันเป็นทรงสี่หน้า ซึ่งอาจมีจำนวนอะตอมออกซิเจนเป็น 6 8 10 หรือ 12 ในวงแหวน และในบางกรณีโพรงภายในอาจมีเส้นผ่าน

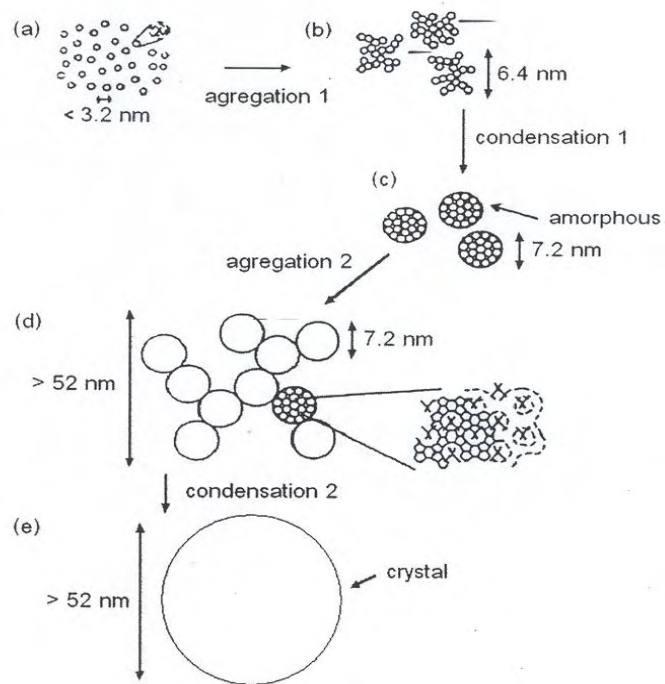
ศูนย์กลางใหญ่กว่ารูทางเข้าหรืออาจมีเส้นผ่านศูนย์กลางสม่ำเสมอจนตลอดค้ำยท่อ (tube) สำหรับซีโอไลต์ที่มีลักษณะเป็นผลึกที่สมบูรณ์ (ideal crystal) จะมีลักษณะโครงสร้างของรูพรุนที่เป็นระเบียบและมีเส้นผ่านศูนย์กลางของรูต่ำสุด (aperture) ประมาณ 0.3 – 1.0 นาโนเมตร โดยขนาดของผลึกดังกล่าวขึ้นอยู่กับชนิดของซีโอไลต์ จำนวนแคตไอออนที่มีอยู่ และวิธีการปรับสภาพ เช่น การเผาโดยใช้ความร้อน การชะด้วยของไหล และการปรับสภาพทางเคมีต่าง ๆ



**รูปที่ 2.10** โครงสร้างผลึกของซีโอไลต์ ที่ประกอบด้วยหน่วยที่เล็กที่สุดคือ  $\text{SiO}_4$  และ  $\text{AlO}_4^-$  ซึ่งใช้อะตอมออกซิเจนร่วมกัน

การสังเคราะห์ซีโอไลต์ใช้กระบวนการไฮโดรเทอร์มอล (Hydrothermal process) โดยผสมวัตถุดิบที่ประกอบด้วยอะลูมินา (เช่น Sodium aluminate หรือ Aluminium sulfate) และซิลิกา (เช่น Sodium water glass, Silica Sol) และทำปฏิกิริยากับเบส เช่น NaOH หรือ  $\text{NR}_4^+$  เพื่อให้เกิดเป็นเจลที่เป็นเนื้อเดียว และตกผลึกช้าๆ ซึ่งเมื่อให้ความร้อนที่อุณหภูมิประมาณ 200 องศาเซลเซียส จะได้ซีโอไลต์

ขั้นตอนการเกิดซีโอไลต์เริ่มต้นจากเจล ซึ่งแสดงดังรูปที่ 2.11 ซึ่งมีกระบวนการที่เกี่ยวข้องคือ รูป (a) การรวมกลุ่มกันของเจล (Aggregation) ที่มีอนุภาคเล็กกว่า 3.2 นาโนเมตร ไปเป็นกลุ่มสายโซ่ที่มีความยาวประมาณ 6.4 นาโนเมตร ในรูป (b) ซึ่งจะเกิดการควบแน่นกลายเป็นอนุภาคสัณฐานที่มีเส้นผ่านศูนย์กลางประมาณ 7.2 นาโนเมตร ในรูป (c) จากนั้นอนุภาคสัณฐานจะรวมกลุ่มกันเป็นสายโซ่ที่มีความยาวมากกว่า 52 นาโนเมตร ในรูป (d) และสุดท้ายคือการจับกันอีกครั้งหนึ่ง ของสายโซ่ที่เกิดจากอนุภาคสัณฐานพร้อมกับการจัดโครงสร้างเป็นผลึก ดังแสดงในรูป (e)



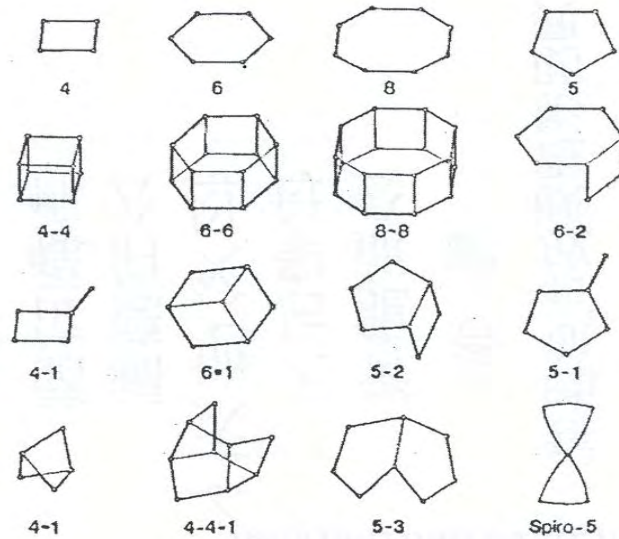
รูปที่ 2.11 การเกิดเป็นซีโอไลต์จากอนุภาคของเจล (จตุพร วิทยาคุณ, 2547)

การเขียนโครงสร้างของซีโอไลต์มักเขียนในรูปเส้น โดยอะตอมซิลิกอน อะลูมิเนียม ออกซิเจน และโลหะอื่นๆ หน่วยโครงสร้างปฐมภูมิของซีโอไลต์คือ  $\text{SiO}_4$  และ  $\text{AlO}_4$  เมื่อหลายหน่วยจับตัวกันกลายเป็น หน่วยโครงสร้างทุติยภูมิ (Secondary building block) เช่น การรวมกันของหน่วยโครงสร้างปฐมภูมิ 4 หน่วยกลายเป็น 4R หรือ การรวมกันของหน่วยโครงสร้างปฐมภูมิ 6 หน่วยกลายเป็น 6R แสดงดังที่ 2.12



รูปที่ 2.12 หน่วยโครงสร้างปฐมภูมิ 4 หน่วยกลายเป็น 4R หรือ การรวมกันของหน่วยโครงสร้างปฐมภูมิ 6 หน่วยกลายเป็น 6R

หน่วยโครงสร้างทศนิยมอื่นๆ ในซีไอไลต์ ซึ่งแสดงดังรูปที่ 2.13 หน่วยโครงสร้างทศนิยมเขียนแทนด้วยเส้น โดยเส้นแต่ละเส้นแทนออกซิเจนที่เชื่อมต่อกะตอมซิลิกอนและอะลูมิเนียม ซึ่งก็คือตำแหน่งที่เส้นแต่ละเส้นตัดกัน



รูปที่ 2.13 หน่วยโครงสร้างทศนิยมของซีไอไลต์

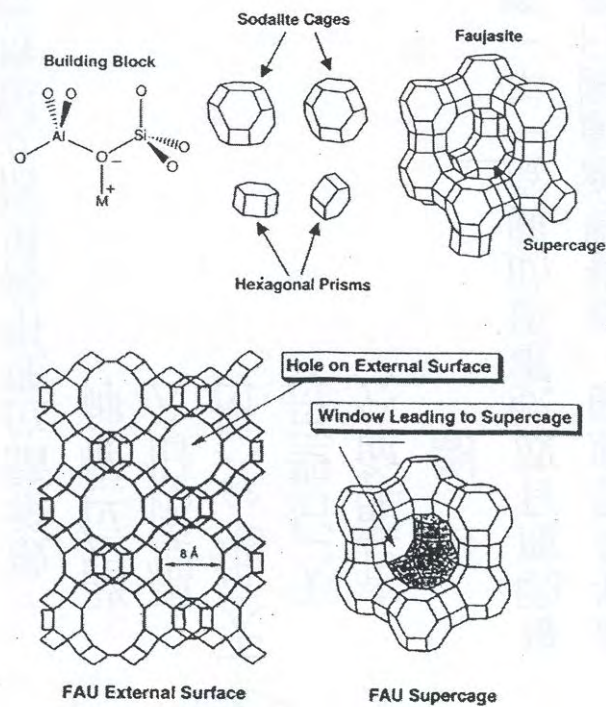
เมื่อหน่วยโครงสร้างทศนิยมหลายอันมารวมกัน จะเกิดเป็นหน่วยโครงสร้างตติยภูมิ (Tertiary building block) ตัวอย่างเช่น D4R และ D6R ซึ่งเกิดจากการรวมกันของ 4R และ 6R ตามลำดับ แสดงดังที่ 2.14



รูปที่ 2.14 หน่วยโครงสร้างตติยภูมิ D4R และ D6R ซึ่งเกิดจากการรวมกันของ 4R และ 6R

การรวมกันระหว่างหน่วยโครงสร้างทศนิยมและ/หรือ หน่วยโครงสร้างตติยภูมิ จะเกิดเป็นโครงสร้างซีไอไลต์ ลักษณะโครงสร้างของซีไอไลต์จะประกอบด้วยโพรง (Cavity) หรือช่อง

(Channel) ซึ่งมีเส้นผ่านศูนย์กลางประมาณ 3 – 10 Å ตัวอย่างโครงสร้างซีโอไลต์ได้แก่ ซีโอไลต์แบบฟูจาไซต์ (FAU) ซึ่งแสดงดังรูปที่ 2.15 ซึ่งเกิดจากโครงสร้างที่เป็นกล่องโซดาไลต์ และเฮกซะโกนัลปริซึม มีโลหะไอออน  $M^+$  เป็นตัวดุลประจุ ซึ่งมีช่องว่างที่มีเส้นผ่านศูนย์กลางประมาณ 8 Å ซึ่งเรียกว่าเป็นโพรงขนาดใหญ่ หรือซูเปอร์เคจ (supercage)



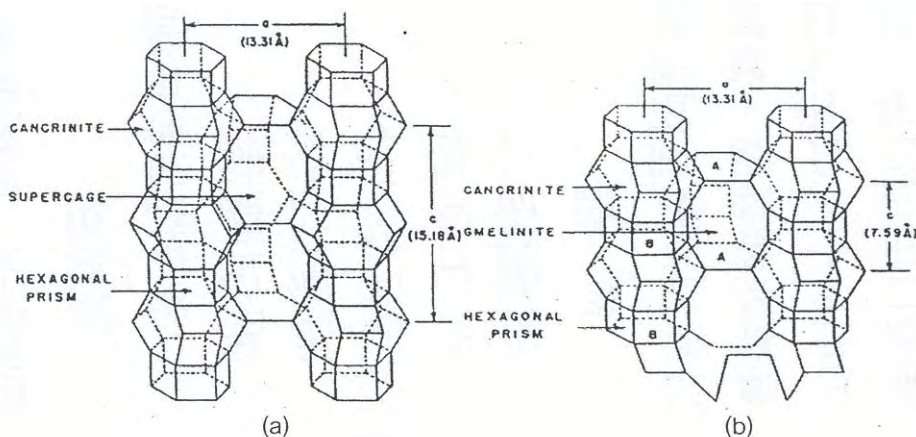
รูปที่ 2.15 ลักษณะโครงสร้างซีโอไลต์ชนิด FAU ซึ่งมีเส้นผ่านศูนย์กลางช่องว่างประมาณ 8 Å

ผลึกของซีโอไลต์ประกอบด้วยรูพรุนหรือช่องทางซึ่งมีขนาดและรูปร่างที่แน่นอน รูพรุนประกอบด้วยอะตอมออกซิเจนเป็นวงแหวน ซึ่งขนาดของวงแหวนแทนด้วยสัญลักษณ์  $nOR$  โดย  $n$  คือ จำนวนของออกซิเจนซึ่งต่อกันอยู่ ตัวอย่างเช่น  $10OR$  คือวงแหวนที่ประกอบด้วยอะตอมออกซิเจนจำนวน 10 อะตอม เนื่องจากขนาดอะตอมของออกซิเจนใหญ่กว่าอะตอมของไอออนบวก ซึ่งอาจจะเป็น  $Si^{4+}$ ,  $Al^{3+}$ ,  $Ca^{2+}$  เป็นต้น ดังนั้น ผิวภายใน (Interior surface) ของซีโอไลต์จึงประกอบด้วยอะตอมของออกซิเจนเกือบทั้งหมด ขนาดของรูพรุนในซีโอไลต์แบ่งออกได้เป็น 3 ขนาดคือ รูพรุนขนาดเล็ก (ขนาดของรูพรุน น้อยกว่า 5 Å ซึ่งเป็นขนาดของ  $8OR$ ) เช่น ในซีโอไลต์ A

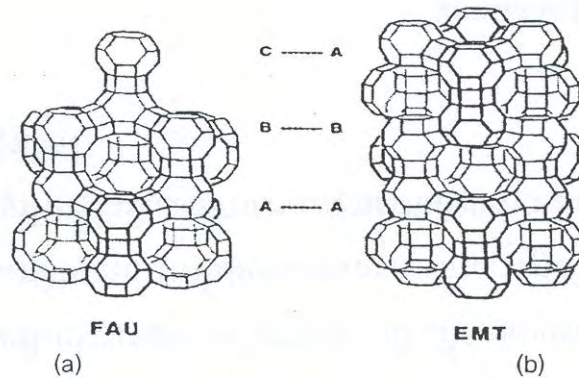
รูพรุนขนาดกลาง (ขนาดรูพรุน 5 – 6 Å ซึ่งเป็นขนาดของ 10OR) เช่น ในซีโอไลต์ ZSM-5 รูพรุนขนาดใหญ่ (ขนาดรูพรุน 7 – 8 Å ซึ่งเป็นขนาดของ 12OR) เช่น ในซีโอไลต์ฟุจาไซต์ตำแหน่ง (X และ Y)

ซีโอไลต์บางชนิดมีหน่วยโครงสร้างทุติยภูมิและ/หรือ หน่วยโครงสร้างตติยภูมิ ที่เหมือนกัน แต่มีการจัดเรียงตัวต่างกัน ตัวอย่างคือ รูป (a) และ (b) แสดงดังรูปที่ 2.16 ซึ่งในรูป (a) เป็นโครงสร้างของซีโอไลต์ชนิด เอริโอนิต (Erionite สัญลักษณ์คือ ERI) ซึ่งมีสูตรทั่วไปคือ  $(K, Na)_9(AlO_2)_9 \cdot (SiO_2)_{27} \cdot 27H_2O$  ประกอบด้วยหน่วยโครงสร้างทุติยภูมิที่ประกอบด้วย (i) ปริซึมรูปหกเหลี่ยม (Hexagonal prisms), (ii) หน่วยโครงสร้างที่เรียกว่า แคนครินิต (Cancrinite cells), และ (iii) ช่องว่างแบบเอริโอนิต (Erionite cavities) ช่องว่างแบบเอริโอนิตเป็นช่องว่างที่มีขนาดใหญ่ ( $6.3 \times 13.0$  Å) แต่หน้าต่าง (Window) ของช่องว่างมีขนาดเล็ก ( $3.6 \times 5.1$  Å) ในรูป (b) เป็นโครงสร้างของ ออฟเฟอไรต์ (Offerite, OFF) ประกอบด้วยหน่วยโครงสร้างทุติยภูมิที่ประกอบด้วย ปริซึมรูปหกเหลี่ยม และกรงแคนครินิต (Cancrinite cages) ซึ่งเป็นการต่อกันแบบ ABAB

โครงสร้างที่คล้ายกันอีกคู่หนึ่ง แสดงดังรูปที่ 2.17 คือ (a) การจัดเรียงตัวของหน่วยโซดาไลต์ แบบ ABC ในซีโอไลต์ FAU ซึ่งประกอบด้วยซีโอไลต์ชนิดฟุจาไซต์ (Faujastie) ซึ่งมีสูตรเคมีคือ  $Na_2CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 5SiO_2 \cdot 10H_2O$  ซีโอไลต์ X,Y และซีโอไลต์ Y ซึ่งถูกดึงอะลูมิเนียมออก และ (b) การจัดเรียงตัวของหน่วยโซดาไลต์แบบ ABAB ในซีโอไลต์ EMT

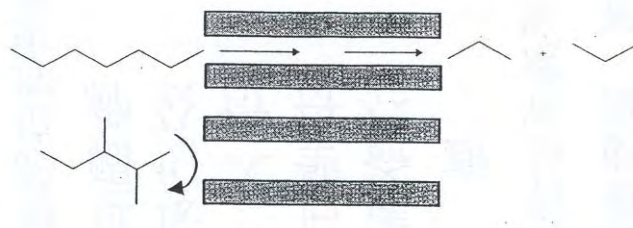


รูปที่ 2.16 โครงสร้างของซีโอไลต์ (a) เอริโอนิต (ERI) และ (b) ออฟเฟอไรต์ (OFF)

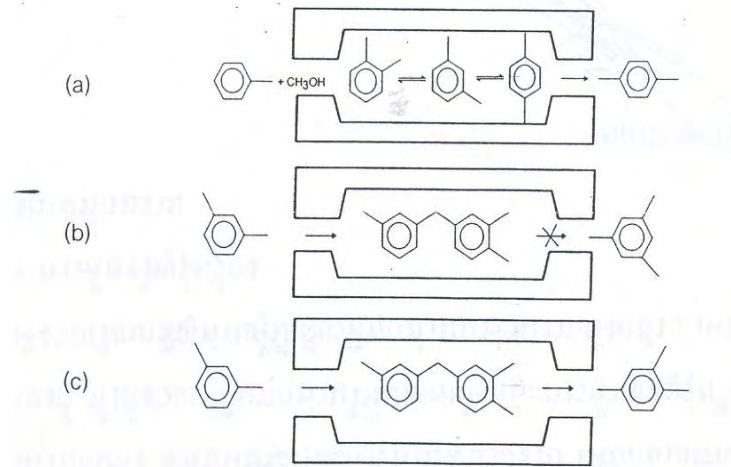


**รูปที่ 2.17** (a) การจัดเรียงตัวของหน่วยไซดาไลต์ แบบ ABC ในซีโอไลต์ FAU (b) การจัดเรียงตัวของหน่วยไซดาไลต์ แบบ ABAB ในซีโอไลต์ EMT

การที่ซีโอไลต์มีขนาดและรูปร่างของโพรงที่เป็นลักษณะเฉพาะ ทำให้ซีโอไลต์มีสมบัติพิเศษในการเร่งปฏิกิริยาเคมีคือ สามารถเลือกสารตั้งต้นให้เข้ามาทำปฏิกิริยาได้ ถ้าสารตั้งต้นมีขนาดใหญ่กว่าโพรงจะไม่สามารถผ่านเข้าไปจับกับพื้นที่ว่องไวได้ ดังตัวอย่างในรูปที่ 2.18 – 2.19 นอกจากนี้รูปร่างของผลิตภัณฑ์ก็มีผลต่อปฏิกิริยาเช่นกัน รูปที่ 2.19 a – c แสดงให้เห็นว่าเมื่อเกิดสารผลิตภัณฑ์แล้ว สารที่มีรูปร่างเหมาะสมเท่านั้นจึงสามารถผ่านออกมาจากโพรงของซีโอไลต์ได้ ส่วนสารที่มีกิ่งก้านมากจะติดอยู่ในโพรง



**รูปที่ 2.18** การเร่งปฏิกิริยาของซีโอไลต์เป็นการเลือกทำปฏิกิริยาจากรูปร่างของสารตั้งต้น



**รูปที่ 2.19** การเร่งปฏิกิริยาของซีโอไลต์เป็นการเลือกทำปฏิกิริยา (a) การเลือกจากรูปร่างของสารมัธยันตร์ (b) และ (c) การเลือกจากรูปร่างของสารผลิตภัณฑ์

### 2.10.1 การเตรียมซีโอไลต์

ซีโอไลต์ คือ สารประกอบอะลูมิโนซิลิเกต ซึ่งแต่เดิมการสังเคราะห์ซีโอไลต์ทำได้โดยการใช้กระบวนการไฮโดรเทอร์มัลซึ่งเลียนแบบกระบวนการในธรรมชาติ การสังเคราะห์แบบใหม่ที่ใช้ คือ การเตรียมจากโคเจล (Cogel) ของอะลูมินาและซิลิกา ซึ่งเตรียมโดยใช้สารละลายที่มีไอออนไฮดรอกไซด์ทำให้เกิดผลึกของซีโอไลต์ การเปลี่ยนแปลงสภาพของการเตรียม เช่น สัดส่วนของสารที่ใช้ ความดัน อุณหภูมิ และค่า pH นำไปสู่การสังเคราะห์ซีโอไลต์มากมายหลายชนิด ตัวอย่างเช่น การสังเคราะห์ฟูจาไซต์วาย (Faujasite Y) ทำได้โดยการใช้กระบวนการที่เหมือนกับการเตรียมอะลูมินา และซิลิกา โดยใช้สัดส่วน  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 3-30$  โดยไม่ใช้กรดแต่ใช้เบส คือ โซเดียมไฮดรอกไซด์ ทำให้ค่าพีเอชเป็น 12 และใช้อุณหภูมิเล็กๆ ของซิลิกาเป็นตัวล่อผลึกในช่วงอุณหภูมิ 100 – 400 องศาเซลเซียสและอาจต้องใช้ความดันที่อุณหภูมิสูง ทั้งนี้การเริ่มเกิดนิวเคลียสและการตกผลึกขึ้นกับอุณหภูมิและความดันที่ใช้ ตัวอย่างต่อไปนี้เป็นกรเตรียมซีโอไลต์บางชนิดได้แก่ มอร์ดีไนต์ ซีโอไลต์เอ และซีโอไลต์เอ็กซ์

1. การเตรียมซีโอไลต์มอร์ติไนต์ ซึ่งมีสูตรเคมีคือ  $|\text{Na}^+_8(\text{H}_2\text{O})_{24}|[\text{Al}_8\text{Si}_4\text{O}_{96}]$  และสัญลักษณ์คือ MOR การละลายของซิลิกาเป็นปัจจัยสำคัญในการตกผลึกและขนาด ของอนุภาค สารตั้งต้นต้องมีสัดส่วนดังนี้  $6\text{Na}_2\text{O}:\text{Al}_2\text{O}_3:20\text{SiO}_2:780\text{H}_2\text{O}$  จากการเติมน้ำที่ปราศจากไอออนไฮเดียมไฮดรอกไซด์ ไฮเดียมอะลูมิเนต และซิลิกาเจล หลังจากนั้นคนเป็นเวลา 30 นาที แล้วย้ายไปใส่ในหม้อหนึ่งอัดไอที่ทำจากเหล็กไร้สนิม ให้ความร้อนที่ 170 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง ทั้งนี้อาจใส่มอร์ติไนต์ลงไปเล็กน้อยเพื่อเป็นตัวล่อผลึก หลังจากนั้นจึงทำให้เย็น ปั่นเหวี่ยง และกรอง

2. การเตรียมซีโอไลต์เอ ซึ่งมีสูตรเคมีคือ  $|\text{Li}^+(\text{H}_2\text{O})_4|[\text{Al}_4\text{Si}_4\text{O}_{16}]$  และมี สัญลักษณ์คือ LTA มีวิธีการโดยย่อ ดังนี้ ผสมอะลูมิเนียมไตรไอโซโพรพอกไซด์ (Aluminum triisopropoxide) กับน้ำและสารละลายไฮเดียมไฮดรอกไซด์เข้มข้น 1 โมลาร์ คนอย่างแรงให้เข้ากันจะได้สารแขวนลอย จากนั้นจึงเติม TMAOH และซิลของคอลลอยด์ซิลิกา ซึ่งการผสมดังกล่าวจะทำให้ได้อัตราส่วนของสารตั้งต้น ดังนี้

$$(5+x)\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3:0.17\text{Na}_2\text{O}:(7-y)(\text{TMA})_2\text{O}:389\text{H}_2\text{O}:3.00\text{iPr}_2\text{O} \quad (1.1 \leq x \leq 10.8, 0.5 \leq y \leq 6.1)$$

แล้วจึงตกผลึกที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส ในหม้อหนึ่งอัดไอ เมื่อทำให้เย็นแล้วจึงล้างด้วยน้ำ อบที่ 150 องศาเซลเซียส และแคลไซน์ในอากาศที่ 550 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 3 วัน

3. การเตรียมซีโอไลต์เอ็กซ์ ซึ่งมีสูตรเคมีคือ  $|\text{Ca}^{2+}, \text{Mg}^{2+}\text{Na}^+_2|_{29}(\text{H}_2\text{O})_{240}|[\text{Al}_{58}\text{Si}_{134}\text{O}_{384}]$  และสัญลักษณ์คือ FAU ในที่นี้จะกล่าวถึงซีโอไลต์ NaX เตรียมได้จากเจลที่เป็นอะลูมิโนซิลิเกตที่มีอัตราส่วนออกไซด์ดังนี้  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 3.0$ ,  $\text{Na}_2\text{O}/\text{H}_2\text{O} = 0.025$  และ  $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 1.2$  เตรียมโดยวิธีไฮโดรเทอร์มัล ที่ 95 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 8 ชั่วโมง จากนั้นจึงกรองและล้างด้วยน้ำร้อนเพื่อกำจัดไอออนแอลคาไล อบที่ 110 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 8 ชั่วโมง ถ้าต้องการแลกเปลี่ยนไอออนให้เป็นไอออนชนิดอื่น เช่น  $\text{K}^+$  หรือ  $\text{Rb}^+$  หรือ  $\text{Cs}^+$  ให้นำไปแช่ในสารละลายของเกลือคอลลไรต์ของไอออนเหล่านั้น แล้วจึงล้างและอบอีกครั้ง

## 2.11 ถ่านกัมมันต์ (Activated carbon หรือ Activated charcoal)

ถ่านกัมมันต์เป็นของแข็งที่ประกอบด้วยคาร์บอนเป็นหลัก มีความพรุน และพื้นที่ผิวสูง สามารถผลิตได้จากชีวมวลเช่น กะลามะพร้าว ไม้ไผ่ มักมีความเป็นขี้ดำหรือไม่มีขี้ดำ แม้ว่าการใช้คาร์บอนในปัจจุบัน จะเป็นการนำมาเป็นตัวดูดซับ ตัวกรอง และช่วยเพิ่มความแข็งแรงของยาง และอื่นๆ แต่ถ่านกัมมันต์ก็ยังมิใช้ในกระบวนการเร่งปฏิกิริยาอยู่บ้าง

ถ่านกัมมันต์เตรียมได้จากการให้ความร้อนวัสดุที่ประกอบด้วยคาร์บอน เช่น ถ่านหิน ลิกไนต์ ไม้ ในบรรยากาศที่ไม่มีออกซิเจน เพื่อกำจัดน้ำและสารที่สามารถระเหยได้ให้หลุดออกไป นอกจากนี้ยังอาจทำให้เกิดการสลายตัวของโมเลกุลอินทรีย์ ผลที่ได้จะได้วัสดุที่มีองค์ประกอบเป็นคาร์บอนเป็นหลัก แต่ยังมีหมู่ฟังก์ชันต่าง ๆ อยู่หลังจากนั้นจึงนำมากัมมันต์ (Activate) ซึ่งทำได้ 2 วิธี คือ 1) การใช้สารเคมี 2) การออกซิไดส์โดยใช้น้ำหรือคาร์บอนไดออกไซด์ (นิยมเรียกว่าการกัมมันต์ทางกายภาพ)

การใช้สารเคมีคือการใช้สารที่มีสมบัติเป็นตัวดึงน้ำที่ดี (Strong dehydrating agent) เช่น กรดฟอสฟอริก ( $H_3PO_4$ ) หรือซิงค์คลอไรด์ ( $ZnCl_2$ ) ผสมกับวัสดุตั้งต้นแล้วจึงให้ความร้อนในช่วงประมาณ 500 – 800 องศาเซลเซียส อีกวิธีหนึ่งคือการกัมมันต์ด้วยปฏิกิริยาออกซิเดชันโดยใช้ไอน้ำหรือคาร์บอนไดออกไซด์ เพื่อเปิดรูพรุนที่มีอยู่และเพิ่มพื้นที่ผิว โดยใช้อุณหภูมิที่สูงกว่า คือ ประมาณ 800 – 1000 องศาเซลเซียส

ถ่านกัมมันต์อาจจะประกอบด้วยออกซิเจนประมาณ 10 % โดยมวล ซึ่งอาจจะจับอยู่ที่ผิวหน้าในรูปของคีโตน ไฮดรอกซิล หรือกรดคาร์บอกซิลิก ซึ่งสมบัติเหล่านี้จะแตกต่างไปจากถ่านกัมมันต์ที่ได้จากการให้ความร้อนในบรรยากาศของแก๊สเฉื่อยในสภาวะของการรีดิวซ์ พื้นที่ผิวของถ่านกัมมันต์อาจมีค่าสูงถึง 1200 ตารางเมตร/กรัม

การใช้ถ่านกัมมันต์เป็นตัวกรองรับนั้น จะใช้กับปฏิกิริยาที่ถ่านกัมมันต์ไม่มีผลกระทบจากสภาวะของการทดลอง ส่วนใหญ่จะไม่สามารถนำกลับมาใช้ใหม่ได้ ยกเว้นโดยการล้างด้วยตัวทำละลายที่เหมาะสม แต่ส่วนที่เป็นสารว่องไวสามารถนำกลับคืนมาได้โดยการเผาตัวกรองรับ

ถ่านกัมมันต์ซึ่งเป็นคาร์บอนออกไป ดังนั้น ถ่านกัมมันต์จึงมักใช้เป็นตัวรองรับสำหรับโลหะมีตระกูล หรือปฏิกิริยาที่ต้องการใช้คาร์บอนเป็นตัวดูดซับโมเลกุลของสารอินทรีย์ ถ่านกัมมันต์อาจมีส่วนผสมของแร่ต่าง ๆ ที่เป็นส่วนประกอบของวัสดุที่ใช้ผลิตถ่านโลหะต่าง ๆ และสารประกอบของซัลเฟอร์ สารเหล่านี้มักจะมีผลต่อประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาและส่วนใหญ่จะเป็นไปในทางที่เราไม่ต้องการให้เกิด อย่างไรก็ตามสารเหล่านี้สามารถกำจัดได้โดยการล้างด้วยสารละลายกรด

ถ่านกัมมันต์ที่เหมาะสมกับการใช้เป็นตัวรองรับจะต้องอยู่ในรูปของคาร์บอนที่ไม่มีโลหะเจือปน และมีพื้นที่ผิวสูง ซึ่งถ่านกัมมันต์ที่มีสมบัติดังกล่าว จะมีราคาสูงกว่าถ่านกัมมันต์ที่ใช้ในการดูดซับเพื่อกำจัดสิ่งเจือปนหลายเท่า ถ่านกัมมันต์จากถ่านหินหรือลิกไนต์มักจะนุ่มและมีสิ่งเจือปนมากเกินไป ส่วนถ่านหินที่เผาจนหมดควัน หรือถ่านโค้ก (Coke) ที่มีปิโตรเลียมเป็นองค์ประกอบหลักมักจะแข็งกว่าแต่มีกัมมะถันและเวเนเดียมและนิกเกิลปนอยู่เล็กน้อย ถ่านกัมมันต์ที่แข็ง มีความบริสุทธิ์สูง มีคุณภาพดีสามารถเตรียมได้จากกะลามะพร้าว หรือกะลาปาล์มซึ่งเป็นวัสดุเหลือทิ้ง พบว่าถ่านกัมมันต์ที่ได้มีพื้นที่ผิวสูงถึง 1200 – 1400 ตารางเมตร/กรัม

### 2.11.1 วัตถุดิบที่นำมาใช้ในการเตรียมถ่านกัมมันต์

วัสดุที่นำมาใช้เป็นวัตถุดิบในการเตรียมถ่านกัมมันต์ควรมีลักษณะดังนี้

- เป็นวัสดุเหลือทิ้ง หรือเป็นวัสดุที่มีราคาถูก
- มีปริมาณคาร์บอนสูง
- มีปริมาณสารอินทรีย์ต่ำ
- มีความสะดวกในการนำมาใช้งาน เช่น ไม่สลายตัวเมื่อเก็บ
- สามารถใช้ผลิตถ่านกัมมันต์ที่มีคุณภาพสูงได้

การเตรียมถ่านกัมมันต์สามารถผลิตได้จากวัตถุดิบโดยตรง หรือผลิตจากวัตถุดิบที่ถูกเปลี่ยนแปลงสภาพเป็นถ่านชาร์แล้วก็ได้ วัตถุดิบที่ใช้ในการผลิตถ่านกัมมันต์มักเป็นพวกอินทรีย์วัตถุเป็นส่วนใหญ่

### 2.11.2 กระบวนการผลิตถ่านกัมมันต์

การเตรียมถ่านกัมมันต์ คือ การทำให้คาร์บอนหรือถ่านมีความสามารถในการดูดซับสูงขึ้น ทั้งนี้อาจเนื่องมาจากการเพิ่มพื้นที่ผิว หรือการทำให้ผิวมีความว่องไวมากขึ้น

Mukherjee (1947) ได้พิจารณาความหมายของการกระตุ้นไว้ 3 ลักษณะคือ

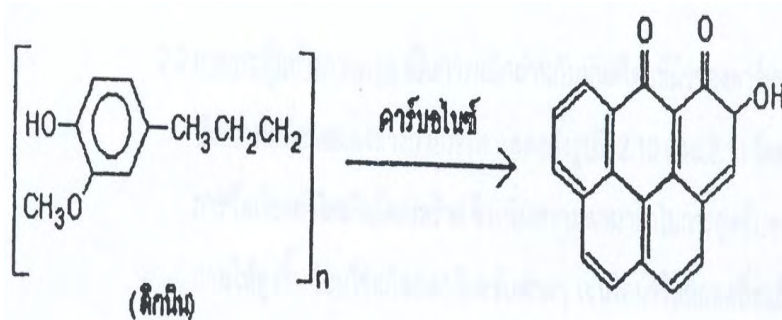
- การเพิ่มพื้นที่ผิวที่ว่องไว (Active surface area) โดยเกิดปฏิกิริยาเคมีทำให้ โมเลกุลบางกลุ่มหลุดออกไป และเกิดส่วนที่มีอำนาจดูดซับขึ้นมาแทน
- เป็นการเพิ่มความว่องไวในการดูดซับให้ผิวที่มีอยู่แล้ว ซึ่งหมายถึงการทำให้อะตอมของคาร์บอนมีพลังงานศักย์สูงขึ้น โดยจัดเปลี่ยนโครงสร้างใหม่ให้มีความว่องไวในการดูดซับสูงขึ้น
- เป็นการกำจัดอินทรีย์วัตถุและอนินทรีย์วัตถุต่างๆ ซึ่งเป็นสารปนเปื้อนออกจากบริเวณที่ทำหน้าที่ดูดซับ

ในปัจจุบันกรรมวิธีการเตรียมถ่านกัมมันต์มีอยู่หลายวิธี ขึ้นอยู่กับวัสดุที่ใช้เป็นวัตถุดิบ ลักษณะและสมบัติของถ่านกัมมันต์ที่ต้องการ โดยทั่วไปกระบวนการเตรียมถ่านกัมมันต์ประกอบด้วยขั้นตอนใหม่ๆ 2 ขั้นตอน ดังนี้

#### 1. การคาร์บอนไนเซชัน (Carbonization)

การคาร์บอนไนเซชันเป็นกระบวนการไพโรไลซิส (Pyrolysis) รูปแบบหนึ่งซึ่งแสดงดังรูปที่ 2.20 โดยใช้ความร้อนไล่ความชื้น และสารระเหยได้ต่างๆ ออกจากวัตถุดิบ ทำให้เกิดเป็นผลิตภัณฑ์ของแข็งสีดำ เรียกว่า ถ่านชาร์ (Char) ส่วนที่หลุดออกมา คือ แก๊สและน้ำมันทาร์ กระบวนการคาร์บอนไนเซชันเป็นการเพิ่มร้อยละของคาร์บอนให้สูงขึ้น

การคาร์บอนไนเซชันให้ได้ถ่านที่มีสมบัติที่ต้องการทำได้โดยการปรับภาวะให้เหมาะสม โดยมีตัวแปรที่สำคัญ คือ อุณหภูมิ อัตราการให้ความร้อน ตัวกลางของปฏิกิริยา และธรรมชาติของวัตถุดิบ

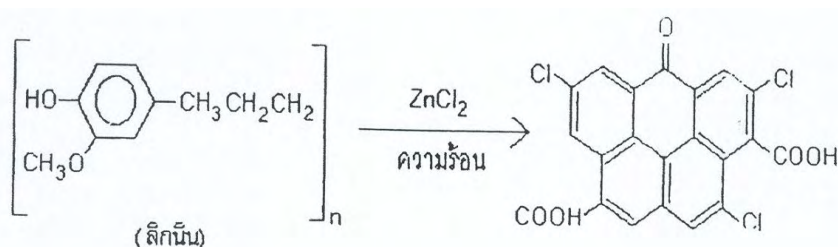


รูปที่ 2.20 การเปลี่ยนแปลงโครงสร้างในการคาร์บอนไนท์

## 2. การกระตุ้น (Activation)

การกระตุ้นถ่านกัมมันต์ แบ่งตามกลไกที่เกิดขึ้นได้ 2 ประเภท

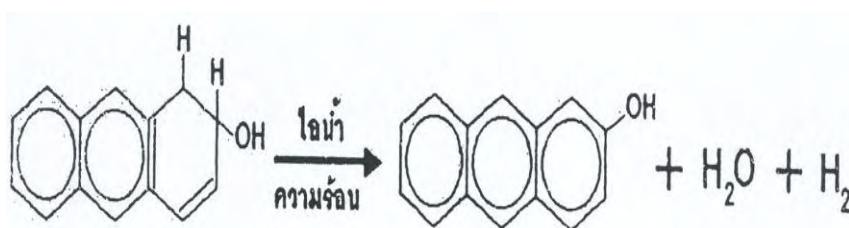
1. **การกระตุ้นทางเคมี** เป็นการผลิตถ่านกัมมันต์โดยใช้สารกระตุ้นทำปฏิกิริยาเคมีกับผิวคาร์บอน แสดงดังรูปที่ 2.21 โดยมีความร้อนเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา สารเคมีที่นิยมใช้ ได้แก่ ซิงค์คลอไรด์ ( $ZnCl_2$ ) โพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ (KOH) กรดฟอสฟอริก ( $H_3PO_4$ ) เป็นต้น ข้อดีของวิธีนี้คือ ใช้อุณหภูมิไม่สูงมากนัก (400 – 600 องศาเซลเซียส) แต่มีข้อเสีย คือ มีสารเคมีตกค้างในถ่านกัมมันต์ ทำให้ต้องเสียเวลาและค่าใช้จ่ายในการล้างสารเคมีดังกล่าวออกเพิ่มขึ้น รวมทั้งเครื่องมือที่ใช้ก็ต้องเป็นชนิดพิเศษที่สามารถต้านทานการกัดกร่อนได้ เพราะสารเคมีเหล่านี้เป็นสารกัดกร่อน ในการผลิตถ่านกัมมันต์ทางการค้าโดยใช้วิธีการกระตุ้นทางเคมี



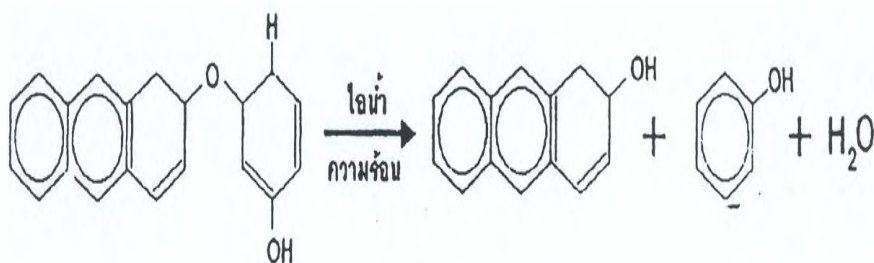
รูปที่ 2.21 การเปลี่ยนแปลงโครงสร้างจากการกระตุ้นทางเคมีด้วยซิงค์คลอไรด์

2. **การกระตุ้นทางกายภาพ** เป็นการผลิตถ่านกัมมันต์โดยที่ผิวของคาร์บอนเกิดการเปลี่ยนแปลงทางกายภาพ แสดงดังรูปที่ 2.22 และ 2.23 โดยมีการจัดเรียงตัวใหม่ในโครงสร้าง ซึ่งเพิ่มความสามารถในการดูดซับของถ่านให้สูงขึ้นนิยมใช้แก๊สออกซิเดชันต่างๆ เช่น ใช้น้ำร้อนย่อยด้วย

แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ แก๊สออกซิเจนร่วมกับการใช้ความร้อน ปฏิกริยากระตุ้นนี้อาจใช้ความร้อนเพียงอย่างเดียว แต่ต้องใช้ความร้อนสูงมากถึง 1200 องศาเซลเซียส และพบว่าถ่านกัมมันต์ที่ได้มีคุณภาพต่ำกว่าถ่านกัมมันต์ที่ผลิตโดยการกระตุ้นด้วยแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ร่วมกับความร้อน ข้อดีของการกระตุ้นวิธีนี้คือไม่มีสารเคมีตกค้าง แต่มีข้อเสียคือต้องใช้อุณหภูมิสูงกว่าวิธีกระตุ้นด้วยสารเคมี



รูปที่ 2.22 การเปลี่ยนแปลงโครงสร้างจากการกระตุ้นทางกายภาพ



รูปที่ 2.23 การเปลี่ยนแปลงโครงสร้างจากการกระตุ้นทางกายภาพโดยมีการกำจัด

โมเลกุลแปลกปลอม

### 2.11.3 ประเภทของถ่านกัมมันต์

ขึ้นอยู่กับเกณฑ์การแบ่ง ดังนี้

#### 1. แบ่งตามการกระตุ้น

- การกระตุ้นทางเคมี (Chemical activated carbon) เป็นถ่านกัมมันต์ที่ได้จากการใช้สารเคมีทำปฏิกิริยากับผิวคาร์บอน ถ่านกัมมันต์ที่ได้มักเป็นถ่านกัมมันต์ที่มีรูพรุนขนาดใหญ่ ตัวกระตุ้นที่ใช้ได้แก่  $ZnCl_2$  และ  $NaCl$  เป็นต้น
- การกระตุ้นทางกายภาพ (Physical activated carbon) เป็นถ่านกัมมันต์ที่ได้จากการใช้แก๊สออกซิไดซ์ เช่น ไอน้ำ คาร์บอนไดออกไซด์ อากาศ ร่วมกับความร้อน ถ่านกัมมันต์ที่ได้มักเป็นถ่านกัมมันต์ที่มีรูพรุนขนาดเล็ก

## 2. แบ่งตามขนาดรูพรุนของถ่านกัมมันต์

- ขนาดเล็ก (Micropore) คือ ถ่านกัมมันต์ที่มีรัศมีของรูพรุนเล็กกว่า 1.5 นาโนเมตรมักใช้ในการดูดแก๊สหรือสารระเหย
- ขนาดกลาง (Mesopore) คือ ถ่านกัมมันต์ที่มีรัศมีของรูพรุนประมาณ 1.5 ถึง 200 นาโนเมตร มักใช้ประโยชน์ในปฏิกิริยาที่มีตัวเร่ง (Catalytic reaction) ใช้ดูดซับสารที่มีโมเลกุลขนาดใหญ่ เช่น ฟอสฟอรีน
- ขนาดใหญ่ (Macropore) คือ ถ่านกัมมันต์ที่มีรัศมีของรูพรุนมากกว่า 200 นาโนเมตร โดยปกติไม่มีความสำคัญในการดูดซับสารต่าง ๆ แต่เป็นตัวช่วยให้สารที่ถูกดูดซับสามารถเคลื่อนที่ผ่านไปยังรูพรุนขนาดเล็กได้ง่ายขึ้น มักนำไปใช้ประโยชน์ในการฟอกสีและการผลิตยา

## 3. แบ่งตามลักษณะของรูปร่าง

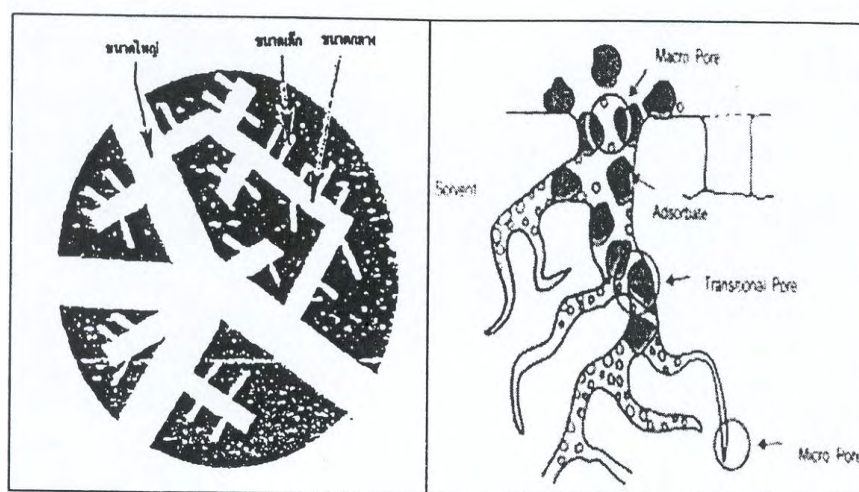
- ประเภทผง (Powder) เป็นถ่านกัมมันต์ที่ผ่านตะแกรงร่อนขนาด 150 นาโนเมตร ไม่น้อยกว่า 9 % โดยน้ำหนัก มีลักษณะเป็นผง ใช้สำหรับฟอกสีและดูดกลิ่นในของเหลว
- ประเภทเม็ด (Pellet) เป็นถ่านกัมมันต์ที่ผ่านตะแกรงร่อนขนาด 150 นาโนเมตร ไม่น้อยกว่า 5 % โดยน้ำหนัก มีลักษณะเป็นเม็ดซึ่งได้จากการอัดผ่านเครื่องอัด หรืออาจทำให้เป็นเกล็ดใช้สำหรับทำแก๊สให้บริสุทธิ์ หรือการทำตัวทำละลายที่ใช้แล้วให้บริสุทธิ์นอกจากนี้ยังใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในกระบวนการปฏิกิริยาของแก๊ส และใช้ทำหน้าที่ปกป้องกันแก๊สและไอพิษต่าง ๆ

#### 4. แบ่งตามความหนาแน่นของถ่านกัมมันต์

- ความหนาแน่นต่ำ มักใช้ประโยชน์ในภาวะที่เป็นสารละลาย เช่น ฟอกสี น้ำตาลหรือทำน้ำให้บริสุทธิ์
- ความหนาแน่นสูง ใช้ในการดูดซับแก๊ส หรือไอระเหย

#### 2.11.4 โครงสร้างรูพรุนของถ่านกัมมันต์

เมื่อพิจารณาลักษณะผิวของถ่านกัมมันต์แล้วจะพบว่า มีลักษณะเป็นรูพรุนจำนวนมาก มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางแตกต่างกัน รูพรุนเหล่านี้จะลึกเข้าไปในเนื้อของถ่านกัมมันต์ อย่างไม่เป็นระเบียบและความลึกไม่สม่ำเสมอ ลักษณะของรูพรุนเหล่านี้เปรียบได้กับหลอดแก้วขนาดเล็ก (Capillary tube) ที่เสียบเข้าไปในเนื้อถ่านกัมมันต์โดยทั่วไปจะเรียกรูพรุนเหล่านี้ตามขนาด ซึ่งแสดงดังรูปที่ 2.24 คือ ขนาดเล็ก (Micropore) มีเส้นผ่านศูนย์กลางของรูพรุนน้อยกว่า 2 นาโนเมตร ขนาดกลาง (Mesopore) มีเส้นผ่านศูนย์กลางของรูพรุนประมาณ 2 ถึง 50 นาโนเมตร และขนาดใหญ่ (Macropore) มีเส้นผ่านศูนย์กลางของรูพรุนมากกว่า 50 นาโนเมตร รูพรุนขนาดเล็กมีความสัมพันธ์กับค่าพื้นที่ผิวจำเพาะ เชื่อว่าปริมาณของรูพรุนแต่ละขนาดหรือที่เรียกว่าการกระจายขนาดรูพรุน (Pore size distribution) จะขึ้นกับชนิดของวัสดุที่ใช้และวิธีการกระตุ้น



รูปที่ 2.24 เปรียบเทียบขนาดและการวางตัวของรูพรุนขนาดต่าง ๆ

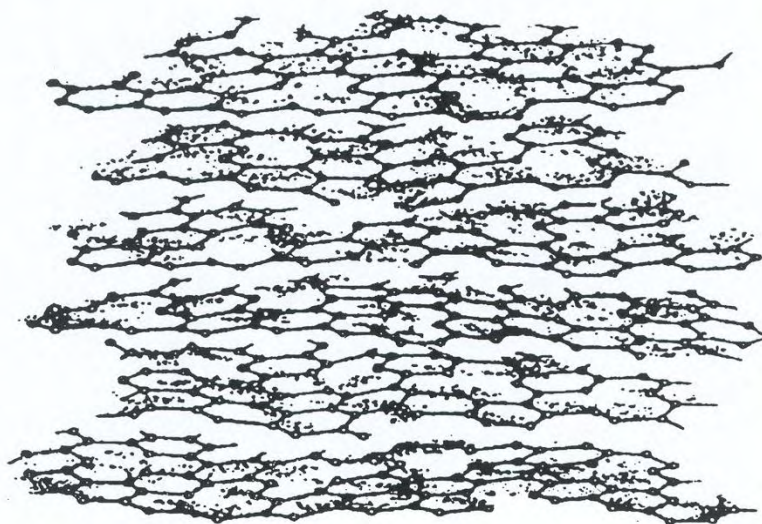
รูพรุนขนาดใหญ่จะเกิดขึ้นในช่วงการกระตุ้นด้วยแก๊สออกซิไดซ์ ซึ่งเป็นการกำจัดสารอินทรีย์ต่าง ๆ ออกจากช่องว่างของถ่านที่ใช้เป็นวัตถุดิบเริ่มต้น รวมทั้งเกิดการจัดเรียงและเคลื่อนย้ายอะตอมเพื่อให้เกิดช่องว่างที่มีอำนาจการดูดซับ รูพรุนที่มีขนาดใหญ่จะทำหน้าที่เป็นเพียงทางผ่านของสารที่ถูกดูดซับเข้าไปยังรูพรุนขนาดเล็ก จึงไม่มีผลต่อความจุในการดูดซับแต่จะมีผลต่ออัตราเร็วในการดูดซับสำหรับรูพรุนขนาดกลางนั้น สามารถดูดซับโมเลกุลของของเหลวได้บ้าง แต่จะมีความสำคัญมากขึ้นเมื่อดูดซับที่ความดันสัมพัทธ์สูงๆ โดยทั่วไปถ่านกัมมันต์เกรดการค้าจะมีรูพรุนขนาดกลางประมาณ 200 – 300 ตารางเมตรต่อกรัม สำหรับรูพรุนขนาดเล็กมีหน้าที่ในการดูดซับ จึงมีผลต่อความจุในการดูดซับ โดยเฉพาะการดูดซับที่มีความดันสัมพัทธ์ต่ำ ถ่านกัมมันต์จะมีรูพรุนขนาดเล็กประมาณ 90 – 95 % ของพื้นที่ผิวทั้งหมด นอกจากนี้ยังพบว่าความจุในการดูดซับยังขึ้นกับลักษณะและธรรมชาติของผิวด้วย กล่าวคือ ถ้าผิวของถ่านกัมมันต์เป็นเพียงระนาบ พื้นฐาน (basal planes) ซึ่งไม่มีหมู่ฟังก์ชันอื่นๆ การดูดซับจะเกิดจากแรงแวนเดอร์วาลส์ หรืออาจเกิดจากโพสิทีฟทรอน แรงยึดเหนี่ยวทั้งสองเป็นแรงที่ค่อนข้างอ่อน แม้จะดูดซับได้แต่ก็มีโอกาสจะหลุดออกได้ง่าย แต่ถ้าเป็นผิวบริเวณที่มีหมู่ฟังก์ชัน การดูดซับจะเกิดจากแรงที่แข็งแรง โอกาสที่โมเลกุลของสารที่ถูกดูดซับจะหลุดออกมาจึงมีน้อยกว่า หมู่ฟังก์ชันบนผิวของถ่านกัมมันต์มี 2 ชนิด คือ พวกออกไซด์ของกรด ซึ่งพบมากในถ่านกัมมันต์ที่ผลิตที่อุณหภูมิประมาณ 400 ถึง 500 องศาเซลเซียส และพวกออกไซด์ของเบส ซึ่งพบมากในถ่านกัมมันต์ที่ผลิตที่อุณหภูมิประมาณ 800 ถึง 1000 องศาเซลเซียส

### 2.11.5 โครงสร้างทางเคมีของผิวถ่านกัมมันต์

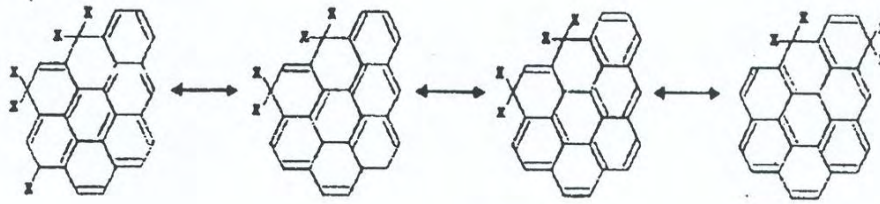
ถ่านกัมมันต์มักเตรียมจากถ่านที่ได้จากการเผาผลาญสารอินทรีย์ด้วยความร้อน (Pyrolysis) ที่อุณหภูมิต่ำกว่า 1000 องศาเซลเซียส ซึ่งเรียกกระบวนการนี้ว่า กระบวนการคาร์บอนไนเซชัน (Carbonization) ในระหว่างการเผาผลาญอะตอมต่างๆ ที่ไม่ใช่คาร์บอนเช่น ออกซิเจน ไนโตรเจน และไฮโดรเจน ถูกกำจัดออกในรูปแก๊ส อะตอมของคาร์บอนที่เหลือจะจัดเรียงเป็นชั้นๆ แต่ละชั้นประกอบด้วยวงแหวนเฮลิยม (Aromatic ring) เชื่อมโยงกันอย่างไม่เป็นระเบียบและเกิด

ช่องว่างหรือโพรงซึ่งจะเป็นที่อยู่ของพวกทาร์และสารอื่นที่ได้จากการเผาผลาญ ช่องว่างเหล่านี้จะกลายเป็นรูพรุนที่มีความสามารถในการดูดซับด้วยกระบวนการที่เรียกว่า การกระตุ้นโดยการล้าง พวกทาร์และสารต่างๆ ที่ได้จากการเผาผลาญออกจากช่องว่างหรือโพรง และสร้างหมู่ฟังก์ชันขึ้นมาแทน ความสามารถในการดูดซับถ่านกัมมันต์จึงเป็นผลสืบเนื่องจากโครงสร้างทางเคมีด้วย

ถ่านกัมมันต์มีโครงสร้างคล้ายผลึกแกรไฟต์ กล่าวคือ อะตอมของคาร์บอนจะเรียงตัวเป็นชั้นๆ แสดงดังรูปที่ 2.25 แต่ละชั้นห่างกันประมาณ 0.335 นาโนเมตร แรงยึดเหนี่ยวระหว่างชั้น คือ แรงแวนเดอวาลส์ซึ่งเป็นแรงที่ไม่แข็งแรงนัก แต่ละชั้นจะประกอบไปด้วยกลุ่มอะตอมคาร์บอนที่มีโครงสร้างคล้ายรูปหกเหลี่ยม อะตอมคาร์บอนแต่ละตัวจะใช้ซิกมาอิเล็กตรอนสร้างพันธะเดี่ยวกับอะตอมข้างเคียง 3 อะตอม ความยาวพันธะระหว่างอะตอมภายในชั้นประมาณ 0.144 นาโนเมตร อิเล็กตรอนที่เหลืออีกหนึ่งตัวเป็นไพออิเล็กทรอนิกส์ ใช้ในการสร้างพันธะที่ไม่อิ่มตัวคือพันธะคู่ แต่โดยทั่วไปถ่านหรือถ่านกัมมันต์จะมีอิเล็กตรอนไม่ครบคู่ อะตอมคาร์บอนบางตัวจึงต้องรับอิเล็กตรอนดังกล่าวไว้ ทำให้มีความหนาแน่นประจุสูง อะตอมดังกล่าวจะปล่อยให้อิเล็กตรอนเคลื่อนที่ไปยังอะตอมข้างเคียงเพื่อลดความหนาแน่นของประจุ แสดงดังรูปที่ 2.26 เพื่อให้โครงสร้างเสถียรยิ่งขึ้น



รูปที่ 2.25 โครงสร้างของถ่านกัมมันต์

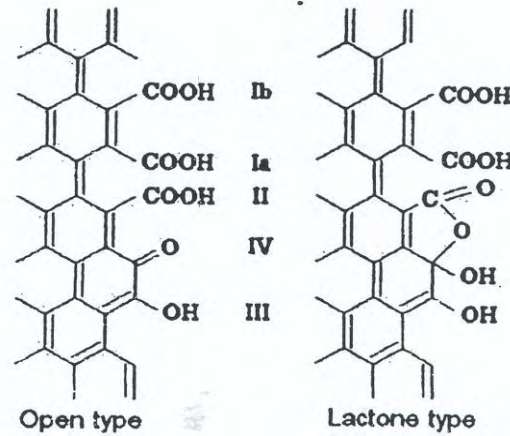


รูปที่ 2.26 การเคลื่อนที่ของไพอิเล็กตรอนในโครงสร้างของถ่านและถ่านกัมมันต์

ความสามารถในการดูดซับของถ่านกัมมันต์เกิดจากอิเล็กตรอนอิสระในวงโคจรนอกสุดมีไม่ครบ 2 หรือ 8 (Unsaturate valencies) ตามกฎออกเตต จึงพยายามที่จะเกาะกับอะตอมหรือโมเลกุลอื่น เช่น ออกซิเจนในอากาศ หรืออะตอมต่างๆ ที่อยู่ในสารตั้งต้น กระบวนการกระตุ้นจะช่วยให้การเกาะกันของอะตอมคาร์บอนกับอะตอมอื่น กลายเป็นพันธะเคมีที่แข็งแรง มักเกิดกับอะตอมที่อยู่ที่วงแอโรแมติก ถ่านกัมมันต์สามารถดูดซับแบบเคมี (Chemisorbtion) กับออกซิเจนที่อุณหภูมิ 400 ถึง 500 องศาเซลเซียส และเปลี่ยนเป็นออกไซด์ที่อุณหภูมิสูงขึ้น นอกจากนี้ยังสามารถสร้างพันธะที่แข็งแรงกับอะตอมไฮโดรเจนซึ่งจะไม่หลุดออกแม้จะใช้อุณหภูมิสูงถึง 1000 องศาเซลเซียส รวมทั้งสามารถดึงอะตอมของไนโตรเจนออกจากโมเลกุลของแอมโมเนียม ดึงอะตอมซัลเฟอร์ ออกจากโมเลกุลของไฮโดรเจนซัลไฟด์ และดึงอะตอมกลุ่มฮาโลเจนออกจากโมเลกุลฮาโลเจนทั้งที่อยู่ในสภาพแก๊สหรือของเหลวก็ได้เกิดเป็นหมู่ฟังก์ชันนัลต่าง ๆ บนผิวของถ่านกัมมันต์ ที่สำคัญคือผิวที่เกิดจากอะตอมคาร์บอนและออกซิเจนหรือที่เรียกว่าผิวออกไซด์นั้นมี 2 ชนิด คือ

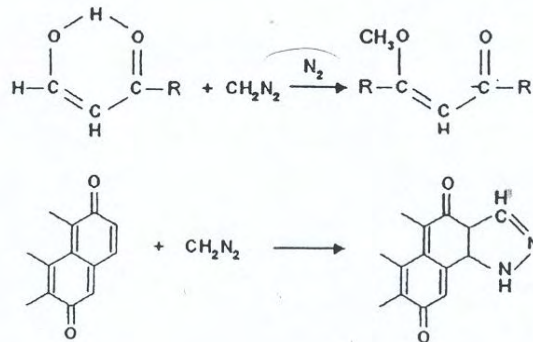
1. **ชนิดที่เป็นกรด** มักเกิดในถ่านกัมมันต์ที่อุณหภูมิไม่สูงมาก หมู่ฟังก์ชันนัลที่เกาะอยู่บนผิวถ่านกัมมันต์จะมีสมบัติคล้ายกรดได้แก่ Carbonyl, phenols, lactones, Aldehydes, Ketones, quinines, Hydroquinones, Anhydride เป็นต้น แสดงดังรูปที่ 2.27 สามารถดูดซับโมเลกุลที่เป็นเบสได้ แสดงดังรูปที่ 2.28 โครงสร้างของถ่านกัมมันต์เหล่านี้ค่อนข้างที่จะเสถียรที่อุณหภูมิต่ำกว่า 200 องศาเซลเซียส ถ้าอุณหภูมิสูงกว่านี้เล็กน้อยจะสลายตัวเป็นแก๊ส

คาร์บอนไดออกไซด์และไอน้ำ แต่ถ้าอุณหภูมิสูงกว่านี้มากจะเกิดการสลายตัวให้เกิดคาร์บอนมอนอกไซด์และแก๊สไฮโดรเจน



Surface oxides on carbon surface I : Carbonyl group, a. Removed by 200°C b. Removed above 325°C II : Carbonyl group which exists as lactol group III : Phenolic hydroxyl group IV : Carbonyl group

รูปที่ 2.27 ตัวอย่างหมู่ฟังก์ชันนัลที่เป็นกรดบนผิวถ่านกัมมันต์

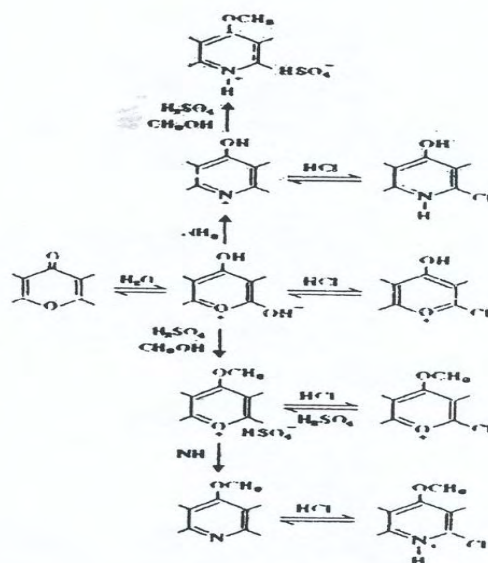


รูปที่ 2.28 ตัวอย่างปฏิกิริยาของถ่านกัมมันต์ที่ผิวเป็นกรด

2. ชนิดที่เป็นเบส มักเป็นถ่านกัมมันต์ที่ได้จากการกระตุ้นที่อุณหภูมิ 800 ถึง 900 องศาเซลเซียส หมู่ฟังก์ชันนัลที่เกาะอยู่บนผิวถ่านกัมมันต์สามารถดูดซับโมเลกุลของกรดได้ดี ได้แก่ hydroxyl, carbonate เป็นต้น ตัวอย่างปฏิกิริยาการดูดซับของถ่านกัมมันต์ประเภทนี้แสดงดังรูปที่

2.29 จะสังเกตเห็นว่าเมื่อด่านกัมมันต์ประเภทนี้เกิดปฏิกิริยาดูดซับกับออกซิเจนและกรดไฮโดรคลอริก จะเกิดไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ขึ้นมาด้วย มีผู้อธิบายโดยใช้ทฤษฎีต่างๆ เช่น ทฤษฎีโครมีน (Chromene groups) ทฤษฎีออกไซด์ เป็นต้น แต่ปัจจุบันยังไม่เป็นที่ยอมรับ เชื่อกันว่าโมเลกุลของกรดจะถูกดูดซับด้วยแรงทางฟิสิกส์ โปรตอนและไอออนลบจะถูกยึดด้วยแรงดูดซับจากผิวของด่านกัมมันต์ แต่โปรตอนจะถูกแรงกระทำมากกว่าจึงอยู่ใกล้ผิวของด่านกัมมันต์แล้วจึงเกิดการดูดซับไอออนลบเป็นขั้นที่สองเมื่อนำด่านกัมมันต์มากระตุ่นพบว่า ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์เพียง 10 % ของปริมาณออกซิเจนที่อยู่ในด่านกัมมันต์ จึงคาดว่าอะตอมที่อยู่ในด่านกัมมันต์มี 2 แบบ คือ แบบที่สลายตัวกลายเป็นแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์และคาร์บอนไดออกไซด์ที่อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียสและแบบที่สลายตัวไปเป็นสารอื่นที่อุณหภูมิ 1200 องศาเซลเซียส

อย่างไรก็ตามเป็นวัสดุที่สามารถนำกลับมาใช้ใหม่ได้ ดังนั้น ในตลาดการผลิตด่านกัมมันต์เม็ด อาจได้รับผลจากการที่ในอุตสาหกรรมบางส่วนได้ใช้ด่านกัมมันต์ที่ได้จากการผ่านกระบวนการนำกลับมาใช้ใหม่ ในการพิจารณาถึงการที่จะนำด่านกัมมันต์กลับมาใช้ใหม่นั้นจะต้องคำนึงถึง ค่าใช้จ่าย ปริมาณของด่านกัมมันต์ ชนิดของตัวถูกดูดซับและเกณฑ์ที่บังคับด้านสิ่งแวดล้อม



รูปที่ 2.29 ตัวอย่างการดูดซับโมเลกุลกรดด้วยด่านกัมมันต์ที่มีผิวเป็นเบส

### 2.11.6 การดูดซับของถ่านกัมมันต์

ความจุของการดูดซับของถ่านกัมมันต์ (Adsorption Capacity) จะขึ้นกับ

- พื้นที่ผิวทั้งหมด (Total surface area)
- โครงสร้างรูพรุนในเนื้อถ่าน
- การมีหมู่ฟังก์ชัน (Functional group) ต่าง ๆ บนผิวรูพรุนของถ่าน

ขนาดรูพรุนบริเวณผิวจะเป็นสิ่งหนึ่งที่กำหนดความจุในการดูดซับ โดยโครงสร้างทางเคมีที่ผิวถ่านกัมมันต์ จะมีผลต่อสารที่ถูกดูดซับในกรณีที่มีขั้วหรือไม่มีขั้ว นอกจากนั้นตำแหน่งที่ว่างในบริเวณผิวถ่านกัมมันต์ จะเป็นสิ่งที่กำหนดชนิดของปฏิกิริยาเคมีที่ผิวถ่านกับโมเลกุลอื่น

ดังนั้นในการดูดซับของถ่านกัมมันต์ จึงไม่ได้ขึ้นกับพื้นที่ผิวอย่างเดียว ซึ่งถ่านกัมมันต์ที่มีพื้นที่ผิวเท่ากันแต่ได้จากการเตรียมที่มีวิธีการต่างกัน อาจจะเป็นวิธีการกระตุ้นที่ต่างกัน ก็สามารถให้ลักษณะการดูดซับ (Adsorption characteristics) ที่ต่างกัน ดังนั้น ถ่านกัมมันต์ที่ดีจึงควรมีพื้นที่ผิวมากและมีขนาดรูพรุนที่เหมาะสมกับสปีชีส์ (Species) ที่ถูกดูดซับ

ที่บริเวณผิวของถ่านกัมมันต์ จะมีผลึกคาร์บอนอยู่ที่บริเวณผิวและขอบของผลึกคาร์บอน โดยจะมีตำแหน่งวาเลนซ์ที่เหลือน้อยอยู่จึงทำให้บริเวณดังกล่าวเป็นตำแหน่งที่ว่างไว้ จะเห็นได้จากการดูดซับทางเคมีที่บริเวณผิวถ่าน ธาตุที่ถูกดูดซับเข้ามาอาจเป็นออกซิเจน ไนโตรเจน ไฮโดรเจน คลอรีน โบรมีน ไอโอดีน และซัลเฟอร์ ซึ่งเป็นการดูดซับแบบซับซ้อนที่บริเวณผิว จึงไม่สามารถเขียนกลไกการดูดซับออกมาในรูปแบบของสมการเคมีได้

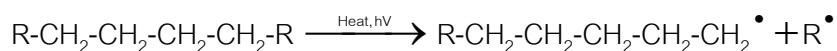
เมื่อพิจารณาหมู่ฟังก์ชันนัลที่บริเวณผิวของถ่านกัมมันต์ พบว่าหมู่ฟังก์ชันนัลที่มีออกซิเจนเป็นองค์ประกอบมีความสำคัญมากที่สุด เมื่อตรวจสอบที่บริเวณผิวของคาร์บอนโดยใช้รังสีเอ็กซ์พบว่าอะตอมของออกซิเจนจะสร้างพันธะกับอะตอมของคาร์บอน ซึ่งจะมีเป็นจำนวนมากที่บริเวณขอบของโมเลกุลคาร์บอนที่เกาะตัวเป็นแอโรแมติก โดยพันธะระหว่างออกซิเจนและไฮโดรเจนจะมีอิทธิพลมากที่สุดต่อลักษณะพื้นผิวถ่านกัมมันต์ เช่น ความเป็นกรดที่บริเวณผิว การแลกเปลี่ยนไอออนบวก รวมถึงการดูดซับแก๊สและไอที่มีขั้วและไม่มีขั้ว

## 2.12 การแตกตัวด้วยความร้อน (Thermal cracking)

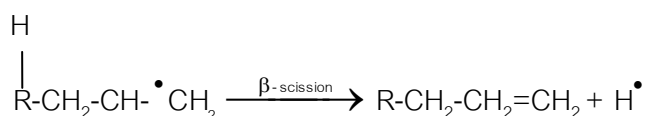
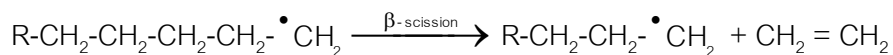
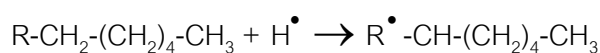
การแตกตัวด้วยความร้อนเป็นกระบวนการเปลี่ยนโมเลกุลไฮโดรคาร์บอนขนาดใหญ่ให้มีขนาดของโมเลกุลที่เล็กลงโดยใช้อุณหภูมิสูง โดยหากควบคุมให้การแตกตัวเป็นไปได้อย่างพอดี จะมีการเลือกเกิดผลิตภัณฑ์ที่เหมาะสม ทำให้ได้ผลิตภัณฑ์ที่ต้องการ เนื่องจากการให้ความร้อนเกินพอดีจะทำให้การแตกโมเลกุลไฮโดรคาร์บอนที่มีขนาดเล็กเกินไปจนอยู่ในรูปก๊าซ  $C_1 - C_4$  ซึ่งไม่เป็นที่ต้องการและไม่สามารถนำมาใช้ประโยชน์ได้ ผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการแตกโมเลกุลด้วยความร้อนจะมีความว่องไวต่อปฏิกิริยาโดยเฉพาะส่วนที่มีแขนโอเลฟิน (Olefin) และไดโอเลฟิน (Diolen) ซึ่งจะทำปฏิกิริยากันเองต่อไป

กระบวนการแตกตัวโมเลกุลด้วยความร้อนเป็นปฏิกิริยาแบบอนุมูลอิสระ (Free radical) แบบห่วงโซ่ ประกอบด้วย 3 ขั้นตอน

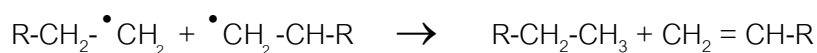
1. ขั้นเริ่มต้น (Initiation step) เป็นขั้นตอนในการเกิดอนุมูลอิสระ (Free radical) เกิดจากความร้อนไปทำให้สายโซ่ไฮโดรคาร์บอนขาดออกจากกัน เกิดเป็นอนุมูลอิสระ ซึ่งจะ去做ปฏิกิริยาในขั้นต่อไป



2. ขั้นการเกิดปฏิกิริยาต่อเนื่องแบบลูกโซ่ (Propagation step) เกิดจากอนุมูลอิสระในขั้นเริ่มต้นทำปฏิกิริยาอย่างต่อเนื่อง การแตกตัวจะเริ่มจากอนุมูลอิสระเข้าไปยังพันธะคาร์บอนที่ตำแหน่ง  $\beta$  เกิดอนุมูลอิสระใหม่ขึ้น ( $\beta$  - fission) ซึ่งทำให้ภายในสายโซ่ไฮโดรคาร์บอนเกิดความไม่เสถียรส่งผลให้เกิดขั้นตอนการถ่ายทอดไฮโดรเจน (chain transfer) เพื่อทำให้โมเลกุลเกิดความเสถียร จึงเกิดเป็นสารต่าง ๆ ที่มีขนาดโมเลกุลเล็กลงจากพอลิเมอร์เดิม พร้อมกับเกิดอนุมูลอิสระตัวใหม่ขึ้นต่อ เพื่อเกิดปฏิกิริยาต่อเนื่องไปเรื่อย ๆ

$\beta$ -fissionChain transfer

3. ขั้นหยุดปฏิกิริยา (Termination step) อนุมูลอิสระที่เกิดขึ้นจะหยุดปฏิกิริยาต่อเนื่อง โดยจะทำปฏิกิริยากันเอง เกิดเป็นสารประกอบไฮโดรคาร์บอนที่ใหญ่ขึ้น โดยอาจเกิดเป็นโมเลกุลใหม่โมเลกุลเดียว หรือเกิดเป็นโมเลกุลย่อย 2 โมเลกุล

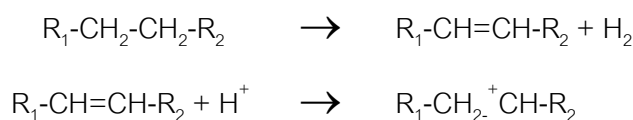


## 2.13 การแตกตัวโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา (Catalytic cracking)

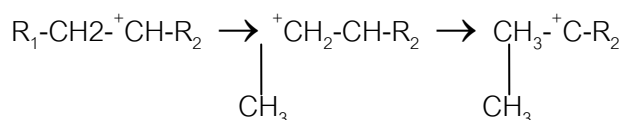
การแตกตัวโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นกระบวนการนำตัวเร่งปฏิกิริยาเข้ามามีบทบาทในการช่วยแตกย่อยสารประกอบไฮโดรคาร์บอนโมเลกุลขนาดใหญ่ให้ขนาดเล็กลง ให้ได้โครงสร้างที่เหมาะสม คุณภาพพอเหมาะที่จะนำไปใช้ประโยชน์ตามต้องการได้ กลไกของการแตกโมเลกุลไฮโดรคาร์บอนด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา ประกอบด้วย

1. การเกิดดีไฮโดรจีเนชัน (Dehydrogenation) และปฏิกิริยาการเกิดคาร์บอนเนียมไอออน (Carbonium ion) ซึ่งเกิดจากการที่โมเลกุลไฮโดรคาร์บอนสูญเสียไฮโดรด์ไอออนที่มีประจุลบให้กับ

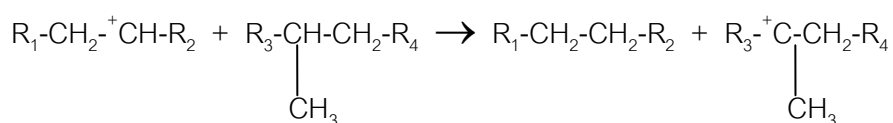
ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีความเป็นกรด ทำให้คาร์บอนเนียมไอออนมีสภาพเป็นบวกทางไฟฟ้า โดยคาร์บอนเนียมไอออนที่เกิดขึ้นจะมีเสถียรภาพแตกต่างกันตามโครงสร้างของไอออน โดย tertiary ion จะมีเสถียรภาพมากกว่า secondary ion และ primary ion ตามลำดับ



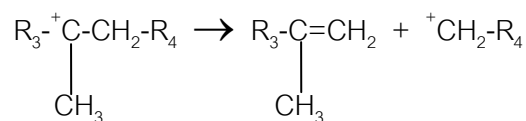
2. การเกิดปฏิกิริยาการเคลื่อนย้ายหมู่เมทิลของคาร์บอนเนียมไอออน ซึ่งเกิดจากการที่โครงสร้างของคาร์บอนเนียมไอออนมีเสถียรภาพแตกต่างกัน



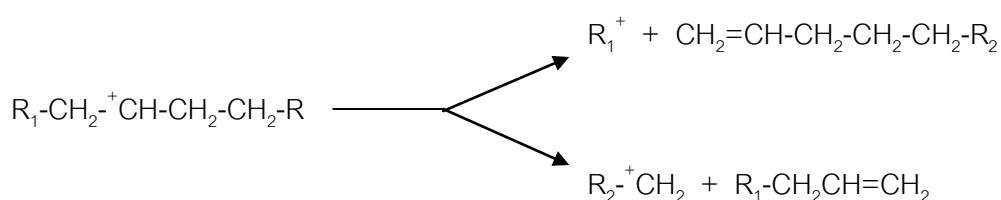
และเกิดการเคลื่อนย้ายไฮไดรด์ (Hydride transfer) โดยเกิดปฏิกิริยาระหว่างคาร์บอนเนียมไอออนกับโมเลกุลของสายโซ่ไฮโดรคาร์บอน



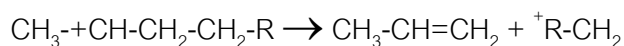
สำหรับคาร์บอนเนียมไอออนที่มีขนาดใหญ่สามารถเกิดปฏิกิริยา  $\beta$ -scission หรือการแตกตัวที่ตำแหน่ง  $\beta$  ที่นับจากจุดที่มีประจุบวก ซึ่งจะให้สารประกอบโอเลฟินและคาร์บอนเนียมไอออนที่มีขนาดเล็กลง โดยมักจะเป็น Primary carbonium ion ดังสมการ



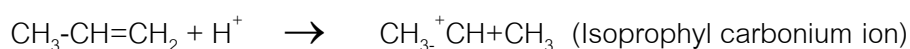
ในบางกรณีคาร์บอเนียมไอออนสามารถเกิดการแตกตัวได้มากกว่า 1 รูปแบบ เช่น ในตัวอย่างของ Secondary carbonium ion



ถ้า  $\text{R}_1 = \text{H}$  การเกิด  $\beta$ -scission จะสามารถเกิดผลิตภัณฑ์ได้เพียงตัวเดียว ดังสมการ



โดยผลิตภัณฑ์ที่ได้ คือ โพรพีนจะเกิดปฏิกิริยาการเติมโปรตอนและอยู่ในรูปคาร์บอเนียมไอออนซึ่งจะไม่สามารถเกิด  $\beta$ -scission ต่อไปได้

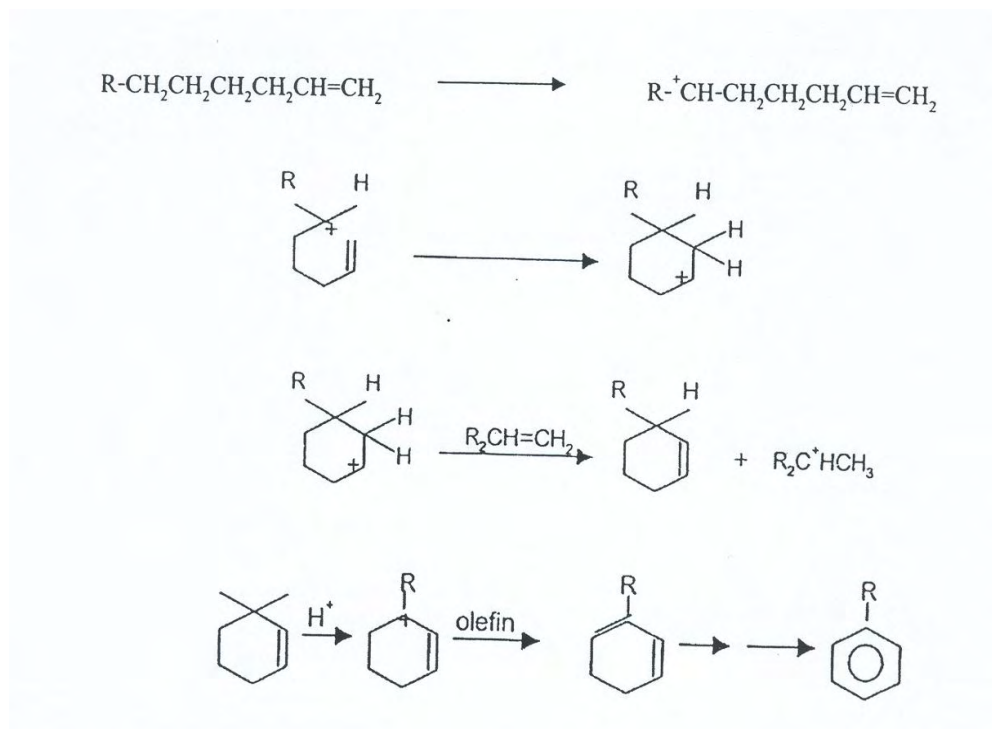


Isopropyl carbonium ion จะเกิดปฏิกิริยาเคลื่อนย้ายไฮโดรด์กับโมเลกุลประกอบไฮโดรคาร์บอนอื่น ได้ผลิตภัณฑ์เป็นโพรเพน หรือ อาจเกิดการสูญเสียโปรตอน ซึ่งจะได้ผลิตภัณฑ์เป็นโพรพีน

ในการเกิดวงแหวนแอโรแมติกจากปฏิกิริยาดีไฮโดรไซคลิกเซชัน (Dehydrocyclization) โดยโอเลฟินเกิดเป็นคาร์บอเนียมไอออนแล้วเกิดปฏิกิริยา  $\beta$ -scission ได้สารประกอบ Olefin

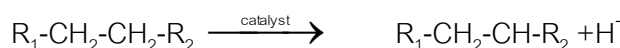
carbonium ion ที่มีลักษณะเป็นวงแหวน จากนั้นเกิดปฏิกิริยากับโอเลฟิน เกิดปฏิกิริยาการเคลื่อนย้ายไฮโดรด์ที่โอเลฟินจากบริเวณที่เป็นกรดของตัวเร่งปฏิกิริยาซึ่งจะได้ Allylic carbonium ion ที่มีเสถียรภาพและเกิดการรับโปรตอนจาก Cyclohexadine ซึ่งในขั้นสุดท้ายจะได้ผลิตภัณฑ์เป็นสารประกอบแอโรแมติก

ผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการแตกโมเลกุลไฮโดรคาร์บอนโดยการให้ตัวเร่งปฏิกิริยาจะประกอบด้วยก๊าซที่มีโอเลฟินสูง องค์ประกอบของเบนซีนที่มีค่าออกเทนสูงเนื่องจากมีสารจำพวกแอโรแมติกและโอเลฟินมาก องค์ประกอบของน้ำมันดีเซลที่มีค่าซีเทนต่ำ กากน้ำมันชนิดใส และโค้ก (coke) ที่จะเกาะติดอยู่บนผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา ส่งผลให้พื้นที่ผิววูพูนและความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยาลดลงจนเกิดการเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา

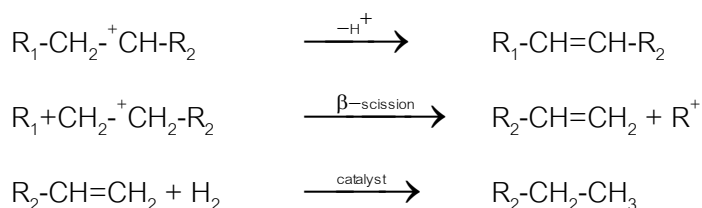


## 2.14 การแตกตัวโดยใช้ไฮโดรเจนร่วม (Hydrocracking)

การแตกตัวโดยใช้ไฮโดรเจนร่วมเป็นกระบวนการที่รวมระหว่างการแตกโมเลกุลด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาและการเติมไฮโดรเจน ได้ผลิตภัณฑ์ที่มีแขนแตกแขนงจำนวนมาก เกิดเป็นพาราฟินและแนฟทีน โดยตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้เป็นประเภท 2 หน้าที่ (Dual function) คือ ช่วยในการแตกพันธะคาร์บอน-คาร์บอนของโมเลกุลไฮโดรคาร์บอนและช่วยเติมไฮโดรเจน จึงมักประกอบด้วยสารจำพวกซิลิกา - อะลูมินาที่สามารถช่วยในการแตกพันธะคาร์บอนได้พร้อม ๆ กับการเติมไฮโดรเจน โดยปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นจะเริ่มต้นจากการเกิดคาร์บอนเนียมไอออนตรงบริเวณที่เป็นกรดบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา



คาร์บอนเนียมไอออนอาจมีการจัดเรียงตัวใหม่ โดยการกำจัดโปรตอนออกจากโอเลฟินหรือเกิดการแตกตัวที่ตำแหน่งเบต้า ( $\beta$ -scission) ได้ผลิตภัณฑ์เป็นโอเลฟินและคาร์บอนเนียมไอออนตัวใหม่ จากนั้นเกิดปฏิกิริยาการเติมไฮโดรเจนและการดึงไฮโดรเจน โอเลฟินที่ผ่านการเติมไฮโดรเจนจะกลายเป็นสารประกอบประเภทพาราฟิน



หากปฏิกิริยาเกิดในภาวะที่อุณหภูมิ 400 – 800 องศาเซลเซียส ความดัน 35 – 170 บรรยากาศ ผลิตภัณฑ์ที่ได้จะเป็นสารประกอบที่อิมตัวค่อนข้างมาก ซึ่งทำให้เกิดโซลีนที่ได้จากกระบวนการนี้มีค่าออกเทนที่ต่ำกว่ากระบวนการแตกตัวด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา เนื่องจาก

ผลิตภัณฑ์ที่ได้นั้นมีปริมาณสารประกอบแอมโรแมติกน้อย เพราะเกิดปฏิกิริยาการเติมไฮโดรเจนมากกว่า สารที่ได้จึงมักนำไปใช้เป็นเชื้อเพลิงในเครื่องบิน (jet fuel) รวมทั้งยังได้สารประกอบประเภท LPG ซึ่งใช้เป็นสารป้อนในกระบวนการปิโตรเคมี อย่างไรก็ตามการเปลี่ยนเป็นผลิตภัณฑ์ใดๆ นั้น ต้องอาศัยปัจจัยอื่นๆ ควบคู่กันไป โดยผลิตภัณฑ์ที่ได้ขึ้นกับอุณหภูมิ เวลา และปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาด้วย

นอกจากนี้การเติมไฮโดรเจนบริเวณที่เป็นกรดของตัวเร่งปฏิกิริยาก็จะช่วยทำความสะอาดให้กับผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาไปพร้อมๆ กันด้วย เนื่องจากการเติมไฮโดรเจนจะช่วยกำจัดโค้กที่เกิดขึ้นที่ผิวตัวเร่งปฏิกิริยาออกไป กระบวนการแตกโมเลกุลด้วยการใช้ไฮโดรเจนร่วมนี้ เป็นปฏิกิริยาแบบคายความร้อน ทำให้เกิดการเพิ่มอุณหภูมิในเครื่องปฏิกรณ์ จึงจำเป็นต้องมีการควบคุมการเพิ่มขึ้นของอุณหภูมิเป็นอย่างดี เพราะหากอุณหภูมิสูงเกินไปอาจทำให้เกิดโค้กและทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาสูญเสียความสามารถไปหรือทำให้เครื่องปฏิกรณ์ได้รับความเสียหายรวมทั้งไม่ได้ผลิตภัณฑ์ตามที่ต้องการ

## 2.15 การวิเคราะห์หาคุณภาพของน้ำมัน Crude oil evaluation

เป็นวิธีการวิเคราะห์หาคุณค่าของน้ำมันดิบอย่างละเอียด เพื่อหาองค์ประกอบและสมบัติของส่วนต่างๆ ในน้ำมันดิบเริ่มต้น เพื่อหาปริมาณและองค์ประกอบของแก๊สที่มีอยู่โดยวิธี Gas chromatography แล้วนำน้ำมันมากลั่นแยกเป็นส่วนตามคาบจุดเดือด (Boiling range) อย่างละเอียด โดยแบ่งเป็นส่วนแคบๆ ชนิดคาบจุดเดือดเพียง 5 – 10 องศาเซลเซียส แต่มีค่าใช้จ่ายที่แพงมากและใช้เวลานานจึงไม่นิยมทำกัน ปัจจุบันจึงใช้วิธีแยกน้ำมันดิบออกตามคาบจุดเดือดกว้างๆ ให้พอดีกับที่จะนำไปใช้ประโยชน์ในการผลิตน้ำมันสำเร็จรูปกล่าวอย่างหยาบสามารถแบ่งได้เป็น

1. พวกที่มีคาบจุดเดือดตั้งแต่ IBP (Initial boiling point) จนถึง 200 องศาเซลเซียส เรียกว่า ส่วนของแก๊สไลน์ (Gasoline fraction) มักใช้ในการผลิตน้ำมันเบนซิน

2. พวกที่มีคาบจุดเดือดระหว่าง 200 – 250 องศาเซลเซียส เรียกว่า ส่วนน้ำมันก๊าด (Kerosene fraction) มักใช้ในน้ำมันก๊าดที่ให้แสงสว่าง ถ้าจุดเกิดควันไม่ต่ำจนเกินไปน้ำมันก๊าดที่มีคุณภาพที่ดี และมีจุดเยือกแข็งต่ำจะนำไปใช้เป็นเชื้อเพลิงอากาศยานไอพ่นได้ซึ่งต้องขึ้นกับสมบัติอื่น ๆ ด้วย
3. พวกที่มีคาบจุดเดือดระหว่าง 250 – 350 องศาเซลเซียส เราเรียกว่าส่วนของแก๊สออยล์ชนิดเบา (Light gas oil fraction) เหมาะสมในการนำมาใช้เป็นน้ำมันเครื่องยนต์
4. พวกที่มีคาบจุดเดือดระหว่าง 350 – 370 องศาเซลเซียส เราเรียกว่าส่วนของแก๊สออยล์ (Gas oil fraction) เหมาะสมในการนำมาใช้เป็นน้ำมันเครื่องยนต์ดีเซล
5. พวกที่มีคาบจุดเดือดเหนือกว่า 370 องศาเซลเซียส เรียกว่า กากน้ำมัน (Residue) อาจนำไปใช้ได้หลายอย่างแล้วแต่สมบัติของกากน้ำมัน เช่น นำมาใช้เป็นน้ำมันเตาหรือนำไปผลิตเป็นยางมะตอย หรือผลิตเป็นน้ำมันเครื่อง หรือนำมาเป็นสารป้อน (Feed stock)

## 2.16 ผลงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

Farous A. Twaiq et al. (1999) ศึกษาการแตกตัวของน้ำมันปาล์มเป็นเชื้อเพลิงไฮโดรคาร์บอนโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ชนิดต่างๆ ทำการศึกษาในเครื่องปฏิกรณ์ขนาดเล็กแบบ fixed bed ภายใต้ความดันบรรยากาศ อุณหภูมิ 350-450 องศาเซลเซียส อัตราการไหลของสารป้อน (WHSV) 1-4 ต่อชั่วโมง ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ชนิด HZSM-5, zeolite  $\beta$ , ultrastable Y (USY) เพื่อเป็นการเพิ่มความสามารถในการแตกตัวที่อุณหภูมิต่ำของน้ำมันปาล์ม ผู้ทดลองได้ทำการปรับปรุงตัวเร่งปฏิกิริยา โดยนำตัวเร่งปฏิกิริยา HZSM-5 ผสมกับ USY และ zeolite  $\beta$  ได้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา HZSM-5-USY และ HZSM-5- zeolite  $\beta$  hybrid ที่มี HZSM-5 อยู่ 10, 20 และ 30 % และเพื่อศึกษาผลของความเป็นกรดของตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีต่อสัดส่วนการเปลี่ยนของน้ำมันปาล์มและผลได้ของผลิตภัณฑ์ ผู้ทดลองได้ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา K-HZSM-5 ซึ่งเตรียมโดยใช้เทคนิคการฝังตัว โดยใช้ความเข้มข้นของโพแทสเซียม 0.5, 1 และ 1.5 % โดยน้ำหนัก ตามลำดับ จากผลการศึกษาพบว่าผลิตภัณฑ์หลักที่ได้ประกอบด้วยของเหลวในรูปสารอินทรีย์ แก๊สไฮโดรคาร์บอนและน้ำ และสภาวะการทดลองที่ให้ผลดีที่สุด คือ อุณหภูมิ 350 องศาเซลเซียส อัตราการไหลของสารป้อน 1 ต่อชั่วโมง ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา HZSM-5 โดยได้ผลได้ของแก๊สไฮโดรคาร์บอนเท่ากับ 28 %

โดยน้ำหนัก ซึ่งเมื่อเปรียบเทียบตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ทั้งสามชนิด คือ HZSM-5, zeolite  $\beta$  และ ultrastable Y (USY) ตัวเร่งปฏิกิริยา HZSM-5 ให้ผลดีที่สุดในรูปแบบของสัดส่วนการเปลี่ยน ผลได้แก๊สโซลีน การเลือกเกิดสารแอมเมติกไฮโดรคาร์บอน และจากการนำตัวเร่งปฏิกิริยา HZSM-5 ผสมกับ USY และ zeolite  $\beta$  ได้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา HZSM-5-USY และ HZSM-5- zeolite  $\beta$  hybrid พบว่าผลได้ของแก๊สโซลีนเพิ่มขึ้นเฉพาะตัวเร่งปฏิกิริยา HZSM-5-USY hybrid ในส่วนของตัวเร่งปฏิกิริยา K-HZSM-5 พบว่าผลได้การเลือกเกิดสารแอมเมติกลดลงเมื่อเปรียบเทียบกับการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา HZSM-5 เพียงอย่างเดียว

D.P. Serrano et al. (2003) ศึกษาถึงการแตกตัวของของผสมพอลิเอทิลีนความหนาแน่นต่ำกับน้ำมันหล่อลื่นโดยใช้เครื่องปฏิกรณ์แบบต่อเนื่องที่มีตัวให้ความร้อนเป็นรูปเกลียว โดยตัวให้ความร้อนรูปเกลียวมีบริเวณการเกิดปฏิกิริยาสองบริเวณที่อุณหภูมิต่างกัน ( $T_1/T_2$ ) การรวมน้ำมันหล่อลื่นเข้ากับพลาสติกมีผลให้ความหนืดของของผสมลดลงซึ่งทำให้ของผสมไหลผ่านเครื่องปฏิกรณ์ได้ดีขึ้น การแตกตัวด้วยความร้อนของของผสมที่มีองค์ประกอบของพอลิเอทิลีนความหนาแน่นต่ำกับน้ำมันหล่อลื่นอยู่ในช่วงร้อยละ 40/60 – 70/30 โดยน้ำหนัก ที่อุณหภูมิ 450/500 องศาเซลเซียส มีร้อยละการเปลี่ยนเป็นผลิตภัณฑ์ไฮโดรคาร์บอน  $C_1-C_{40}$  ประมาณ 90 % การแตกตัวด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาของของผสมที่มีองค์ประกอบของพอลิเอทิลีนความหนาแน่นต่ำกับน้ำมันหล่อลื่นร้อยละ 70/30 โดยน้ำหนัก โดยใช้ AI-MCM-41 เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 400/450 องศาเซลเซียส ผลการทดลองที่อุณหภูมินี้แสดงให้เห็นว่าค่ารีแอกติวิตีของน้ำมันต่ำกว่าเมื่อเทียบกับพอลิเอทิลีนบริสุทธิ์และเกิดพิษจากความเป็นกรดของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นโดยสารประกอบ ซัลเฟอร์/ไนโตรเจน ในน้ำมันหล่อลื่น แต่อย่างไรก็ตามที่อุณหภูมิสูงกว่านี้ (450/500 องศาเซลเซียส) ของผสมจะเปลี่ยนเป็นผลิตภัณฑ์โดยสมบูรณ์ ทั้งที่ใช้ AI-MCM-41 และ nano-crystalline HZSM-5 (n-HZSM-5) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา โดยที่ใช้ AI-MCM-41 เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาจะได้ผลิตภัณฑ์หลักเป็น  $C_1-C_5$  (มีค่า selectivity ร้อยละ 65) ในขณะที่ปฏิกิริยาที่ใช้ n-HZSM-5 เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาจะได้ผลิตภัณฑ์หลักเป็นไฮโดรคาร์บอนที่เบากว่า (มีค่า selectivity ในการเกิดองค์ประกอบ  $C_3-C_5$  ร้อยละ 63) ผลการศึกษานี้แสดงให้เห็นว่าเครื่องปฏิกรณ์นี้มีประสิทธิภาพสำหรับกระบวนการการบำบัดของผสมของพลาสติกและน้ำมันหล่อลื่นแบบต่อเนื่องโดยใช้การแตกตัวด้วยความร้อนและตัวเร่งปฏิกิริยา

Farous A. Twaig et al. (2003) ศึกษาการแตกตัวของน้ำมันปาล์มเป็นเชื้อเพลิงไฮโดรคาร์บอนเหลว โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา MCM-41 ในเครื่องปฏิกรณ์ขนาดเล็กแบบ fixed bed ภายใต้ความดันบรรยากาศ อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา 723 องศาเซลเซียสและทำการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา MCM-41 มีรูพรุนขนาดกลาง ด้วยสัดส่วน Si/Al เท่ากับ 50 โดยวิธีไฮโดรเทอร์มอล ซึ่งมีพื้นที่ผิวระหว่าง 550-1200 ตารางเมตรต่อกรัม และมีขนาดรูพรุนเฉลี่ย 1.8-2.8 นาโนเมตร จากการทดลองพบว่า MCM-41 มีความว่องไวต่อปฏิกิริยาการแตกตัวของน้ำมันปาล์ม โดยเปลี่ยนจากน้ำมันปาล์มที่มีน้ำหนักโมเลกุลต่ำ (Palm Kernel Oil) ไปเป็นเชื้อเพลิงเหลวในสัดส่วนที่สูงกว่า การเปลี่ยนจากน้ำมันปาล์มที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูง (Palm Olein Oil) และตัวเร่งปฏิกิริยา MCM-41 เลือกทำปฏิกิริยาเฉพาะแอลิฟาติกไฮโดรคาร์บอน โดยขึ้นกับชนิดของน้ำมันปาล์มที่ใช้ โดยเฉพาะ C13 เมื่อใช้น้ำมันปาล์มที่มีน้ำหนักโมเลกุลต่ำ และ C17 เมื่อใช้น้ำมันปาล์มที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูง

Daniela G Lima et al. (2003) ศึกษาการแตกตัวด้วยความร้อนของน้ำมันพืช 3 ชนิด คือ น้ำมันถั่วเหลือง น้ำมันปาล์ม และน้ำมันละหุ่ง ทำการทดลองที่อุณหภูมิ 350-400 องศาเซลเซียส ความดัน 1 บรรยากาศ โดยใช้เครื่องปฏิกรณ์แบบแบตช์ (batch reactor) ขนาด 5 ลิตร ผลการศึกษาพบว่า เชื้อเพลิงเหลวที่ได้จากน้ำมันทั้ง 3 ชนิด มีองค์ประกอบของโอเลฟิน พาราฟิน กรดคาร์บอกซิลิก (carboxylic acid) และแอลดีไฮด์ (aldehyde) และมีสมบัติใกล้เคียงกับน้ำมันดีเซลที่ใช้งานจริง เชื้อเพลิงเหลวจากน้ำมันละหุ่งมีองค์ประกอบของสายโซ่ไฮโดรคาร์บอนที่ยาวกว่าเชื้อเพลิงเหลวจากน้ำมันถั่วเหลืองและน้ำมันปาล์ม

Yean-Sang Ooi et al. (2004) ศึกษาการแตกตัวของผสมของกรดไขมันเหลือทิ้งจากอุตสาหกรรมน้ำมันปาล์ม จากการศึกษาพบว่าผสมของกรดไขมันที่เหลือทิ้งสามารถเปลี่ยนเป็นเชื้อเพลิงไฮโดรคาร์บอนเหลวและสารเคมีได้โดยใช้เทคโนโลยีตัวเร่งปฏิกิริยา งานวิจัยศึกษาโดยใช้ HZSM-5 เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ในเครื่องปฏิกรณ์แบบ fixed-bed ที่ความดันบรรยากาศ อุณหภูมิ 400-450 องศาเซลเซียส อัตราส่วนกรดไขมันต่อตัวเร่งปฏิกิริยา 6-10 และอัตราการไหลของสารป้อน 2.5-4.5 ต่อชั่วโมง พบว่าภาวะที่ให้ร้อยละผลได้ของเนฟตามากที่สุดคือ ที่อุณหภูมิ 440 องศาเซลเซียส อัตราส่วนกรดไขมันต่อตัวเร่งปฏิกิริยา 9.64 และ อัตราการไหลของสารป้อน 3.66 ต่อชั่วโมง

Andras Angyal et al. (2007) ศึกษาการแตกตัวของพอลิเมอร์ที่ใช้แล้ว (พอลิโพรพิลีน และพอลิสไตรีน) ด้วยอัตราส่วนต่างๆ กันในเครื่องปฏิกรณ์แบบท่อ โดยศึกษาที่ภาวะอุณหภูมิ 510-520 องศาเซลเซียสและเวลาในการทำปฏิกิริยา 15-30 นาที และยังคงศึกษาถึงความสัมพันธ์ของปริมาณและโครงสร้างของผลิตภัณฑ์ที่ได้กับความเข้มข้นของพอลิสไตรีน วิเคราะห์ผลิตภัณฑ์ที่ได้โดยวิธีแก๊สโครมาโทกราฟี, อินฟราเรดสเปกโทรสโกปีพบว่าความเข้มข้นของพอลิสไตรีนมีผลทั้งต่อปริมาณและคุณภาพของผลิตภัณฑ์ที่ได้ โดยความเข้มข้นของพอลิสไตรีนที่สูงขึ้นทำให้ได้ผลิตภัณฑ์เพิ่มขึ้น ซึ่งผลิตภัณฑ์ของเหลวที่ได้นี้มีสมบัติที่สามารถนำไปใช้เป็นเชื้อเพลิงหรือสารตั้งต้นในอุตสาหกรรมปิโตรเคมีได้

Pramila Tamunaidu et al. (2007) ศึกษาการแตกตัวด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาของน้ำมันปาล์ม โดยทำการศึกษาในเครื่องปฏิกรณ์แบบ transport riser ภายใต้ความดันบรรยากาศ ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ชนิด REY (Rare earth Y Zeolite) ศึกษาถึงอิทธิพลของอุณหภูมิในช่วง 400-500 องศาเซลเซียส อัตราส่วนระหว่างตัวเร่งปฏิกิริยาต่อน้ำมันปาล์ม 5-10 เวลาในการทำปฏิกิริยา 10-30 วินาที พบว่าผลิตภัณฑ์เหลวที่ได้จากการแตกตัวน้ำมันปาล์มด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา REY มีองค์ประกอบส่วนใหญ่เป็นแก๊สและจากการศึกษาอิทธิพลของตัวแปรต่างๆ พบว่าภาวะที่เหมาะสมที่สุดที่ให้ร้อยละการเปลี่ยนของผลิตภัณฑ์น้ำมันปาล์มสูงถึง 75.8 % คือที่อุณหภูมิ 450 องศาเซลเซียส เวลาในการทำปฏิกิริยา 20 วินาที อัตราส่วนโดยน้ำหนักระหว่างตัวเร่งปฏิกิริยาต่อน้ำมันปาล์มเท่ากับ 5

Cinara M.R. Prado et al. (2009) ศึกษาการแตกตัวด้วยความร้อนและโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Bauxite ของน้ำมันถั่วเหลืองเป็นเชื้อเพลิงชีวภาพ จากการศึกษาพบว่าการแตกตัวด้วยความร้อนและตัวเร่งปฏิกิริยาของน้ำมันถั่วเหลืองทำให้ได้สารประกอบไฮโดรคาร์บอนและสารประกอบออกซิเจน เช่น แอลเคน (alkanes), แอลคีน (alkenes), กรดคาร์บอกซิลิก (carboxylic acids), คีโตน (ketone) และแอลกอฮอล์ (alcohol) และส่วนของผลิตภัณฑ์เบาจะประกอบด้วยคาร์บอน 4-14 อะตอม ( $C_4-C_{14}$ ) ในส่วนของผลิตภัณฑ์หนักประกอบด้วยคาร์บอนอยู่ในช่วง 6-30 อะตอม ( $C_6-C_{30}$ )

มารีนา มงคล (2003) ศึกษาการแตกตัวของน้ำมันพืชใช้แล้วเป็นเชื้อเพลิงเหลวโดยใช้เครื่องปฏิกรณ์ขนาดเล็ก โดยใช้การทดลองแบบแฟกตอเรียลสองระดับ ทำการศึกษาที่อุณหภูมิ 400-430 องศาเซลเซียส เวลาในการทำปฏิกิริยา 45-60 นาที และชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยา โดยมี

ตัวแปร คือ น้ำหนักตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็กบนถ่านกัมมันต์ 0.5-2.0 กรัม ภายใต้ความดันแก๊สไฮโดรเจนเริ่มต้น 10-30 บาร์ และตัวเร่งปฏิกิริยา HZSM-5 น้ำหนัก 0.05-0.2 กรัม ภายใต้ความดันแก๊สไฮโดรเจนเริ่มต้น 10-20 บาร์ พบว่าภาวะที่ส่งผลต่อการเกิดปริมาณเนฟทาสูงสุดคือ อุณหภูมิ 430 องศาเซลเซียส ความดันแก๊สไฮโดรเจนเริ่มต้น 10 บาร์ เวลาในการทำปฏิกิริยา 60 นาที และเหล็กบนถ่านกัมมันต์ 0.5 กรัม องค์ประกอบผลิตภัณฑ์น้ำมันที่ได้มีปริมาณผลได้ของเนฟทา 28.41 % และในกรณีที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา HZSM-5 ภาวะการทดลองที่ดีที่สุดคือ อุณหภูมิ 430 องศาเซลเซียส ความดันแก๊สไฮโดรเจนเริ่มต้น 10 บาร์ เวลาในการทำปฏิกิริยา 60 นาที และ HZSM-5 0.05 กรัม ได้ผลได้ของเนฟทา 26.75 % และการวิเคราะห์ผลิตภัณฑ์แก๊สที่เกิดขึ้นระหว่างจากตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งสองชนิดโดยเครื่องไมโครแก๊สโครมาโทกราฟี (3000MicroGC) พบว่า ประกอบด้วย ผลได้โดยโมลของมีเทนอยู่ในช่วง 13-22 อีเทน 12-16 โพรเพน 6-8 บิวเทน 1-3 % และคาร์บอนไดออกไซด์สูงถึง 54-65 %

**ประชากรต้น แต่ภักดี (2004)** ศึกษาถึงกระบวนการแตกตัวพอลิพรอพิลีน พอลิสไตรีน และน้ำมันหล่อลื่นที่ใช้แล้วด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็กบนถ่านกัมมันต์ ทำการทดลองในเครื่องปฏิกรณ์ขนาดเล็ก ขนาด 70 มิลลิเมตร ทำการศึกษาถึง เปอร์เซนต์ของเหล็กบนถ่านกัมมันต์ อัตราส่วนพอลิพรอพิลีนต่อพอลิสไตรีน อัตราส่วนน้ำมันหล่อลื่นต่อพลาสติก อุณหภูมิ 390-450 องศาเซลเซียส เวลาทำปฏิกิริยา 45-105 นาที ความดันไฮโดรเจนเริ่มต้น 1-10 บาร์ ปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็กบนถ่านกัมมันต์ 0.1-1.5 กรัม ปริมาณสารตั้งต้นจำนวน 15 กรัม โดยภาวะที่เหมาะสมของการแตกตัวพอลิพรอพิลีน พอลิสไตรีนและน้ำมันหล่อลื่นที่ใช้แล้วด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็กบนถ่านกัมมันต์เป็นดังนี้ เปอร์เซนต์ของเหล็กบนถ่านกัมมันต์ คือ 5 % อัตราส่วนพอลิพรอพิลีนต่อพอลิสไตรีน คือ 70:30 อัตราส่วนน้ำมันหล่อลื่นต่อพลาสติก คือ 60:40 อุณหภูมิ 430 องศาเซลเซียส เวลาในการทำปฏิกิริยา 75 นาที ความดันไฮโดรเจนเริ่มต้น 1 บาร์ และตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็กบนถ่านกัมมันต์ 0.8 กรัม จะได้ผลิตภัณฑ์น้ำมัน 75.65 % ผลิตภัณฑ์แก๊ส 17.37 % และของแข็งที่ไม่ทำปฏิกิริยา 6.98 % และเมื่อวิเคราะห์หาการกระจายตัวของผลิตภัณฑ์น้ำมัน พบว่ามีปริมาณแก๊สโซลีน 61.25 % เคโรซีน 13.25 % แก๊สออยล์เบา 15.84 % แก๊สออยล์ 3.65 % และกากน้ำมันหนัก 6.01 % และพบว่ามีหมู่ฟังก์ชันหลักเป็น แอโรแมติกไฮโดรคาร์บอน ซึ่งเมื่อเทียบกับหมู่ฟังก์ชันหลักในน้ำมันเบนซินออกเทน 95 แล้วพบว่ามีหมู่แอโรแมติกไฮโดรคาร์บอนคล้ายกัน และเมื่อเปรียบเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาชนิด Ni-Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> และ HZSM-5 พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็กบนถ่านกัมมันต์ ให้ผลดีที่สุด

**นิตา วิสุทธิรังสีอุไร (2006)** ศึกษากระบวนการแตกตัวของพอลิสไตรีน และน้ำมันพีซีใช้แล้ว ในเครื่องปฏิกรณ์แบบท่อ เพื่อศึกษาอิทธิพลของตัวแปรต่างๆ ที่มีผลต่อร้อยละผลิตภัณฑ์น้ำมันและองค์ประกอบที่ดีที่สุด ตัวแปรที่ศึกษาประกอบด้วยอุณหภูมิ 350-600 องศาเซลเซียส, อัตราส่วนระหว่างน้ำมันพีซีใช้แล้วและพอลิสไตรีน 100:0,90:10,80:20,70:30,60:40 โดยน้ำหนัก และอัตราการไหลเข้า 4.14,9.04,15.49 กรัมต่อนาที และทำการวิเคราะห์ผลิตภัณฑ์น้ำมันโดยเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟีจำลองการกลั่น พบว่าภาวะที่ส่งผลต่อการแตกตัวด้วยความร้อนของน้ำมันพีซีใช้แล้วที่ทำให้เกิดปริมาณร้อยละเนฟทามากที่สุดคืออุณหภูมิ 550 องศาเซลเซียส อัตราการไหล 9.04 กรัมต่อนาที ได้ปริมาณเนฟทา 41.15 % เคโรซีน 8.72 % แก๊สฮอยล์เบา 28.26 % แก๊สฮอยล์หนัก 9.92 % กากน้ำมัน 11.12 % และพบว่าภาวะที่ส่งผลต่อการแตกตัวด้วยความร้อนของพอลิสไตรีนและน้ำมันพีซีใช้แล้วที่ทำให้เกิดปริมาณร้อยละของเนฟทามากที่สุด คือ อัตราส่วนของน้ำมันพีซีใช้แล้วและพอลิสไตรีน 60:40 โดยน้ำหนัก อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส อัตราการไหล 9.04 กรัมต่อนาที ได้ปริมาณเนฟทา 70.38 % เคโรซีน 6.26 % แก๊สฮอยล์เบา 14.49 % แก๊สฮอยล์หนัก 3.33 % กากน้ำมัน 3.43 % เมื่อทำการวิเคราะห์ผลิตภัณฑ์น้ำมันโดยเครื่อง FT-IR พบว่ามีหมู่ฟังก์ชันหลักเป็นแอมโรแมติกไฮโดรคาร์บอน ซึ่งเมื่อเปรียบเทียบกับหมู่ฟังก์ชันหลักในน้ำมันเบนซินออกเทน 95 แล้วพบว่ามีหมู่แอมโรแมติกไฮโดรคาร์บอนที่คล้ายคลึงกัน

**วิชชากร จารุศิริ และคณะ (2007)** ศึกษาการแตกตัวด้วยความร้อนของกลีเซอรอลจากกระบวนการผลิตเอสเทอร์เพื่อให้ได้เป็นเชื้อเพลิงเหลว โดยศึกษาในเครื่องปฏิกรณ์แบบต่อเนื่อง ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 0.925 เซนติเมตร ความยาว 12 เมตร ภายใต้ภาวะอุณหภูมิ 400-600 องศาเซลเซียส อัตราการป้อนของสารตั้งต้น 3.30 กรัมต่อนาที เมื่อนำผลิตภัณฑ์ของเหลวไปวิเคราะห์องค์ประกอบตามคาบจุดเดือดด้วยเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟีพร้อมซอฟต์แวร์จำลองการกลั่นพบว่าให้องค์ประกอบเป็นแก๊สไฮลีนสูงที่สุด 35.85 % เคโรซีน 10.68 % แก๊สฮอยล์ 29.29 % และกากน้ำมัน 24.28 %

**จินตนา สุมารินทร์ และคณะ (2007)** ศึกษาการแตกโมเลกุลน้ำมันหล่อลื่นใช้แล้วด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็กบนถ่านกัมมันต์ ในเครื่องปฏิกรณ์แบบต่อเนื่อง โดยเครื่องปฏิกรณ์ที่ใช้มีลักษณะเป็นท่อขดยาว 12 เมตร เพื่อเพิ่มเวลาในการเกิดปฏิกิริยาในเครื่องปฏิกรณ์ให้มากขึ้น ตัวแปรที่ศึกษา คือ อุณหภูมิ อัตราการป้อนเข้าของน้ำมันหล่อลื่นใช้แล้ว และปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยา ที่มีผลต่อเชื้อเพลิงสังเคราะห์ที่ได้ ผลการทดลองพบว่า ที่อุณหภูมิ 430 องศาเซลเซียส

อัตราเร็วในการป้อนเข้าของน้ำมันหล่อลื่นใช้แล้วที่ 0.34 กรัมต่อนาที เป็นอุณหภูมิและอัตราเร็วในการป้อนเข้าที่เหมาะสมในการเกิดปฏิกิริยาพร้อมกับการเติมแก๊สไฮโดรเจน พบว่าที่ปริมาณตัวเร่ง 1 % โดยน้ำหนัก ให้ผลการแตกโมเลกุลจากโมเลกุลใหญ่เป็นโมเลกุลเล็กดีที่สุด ซึ่งดีกว่าการแตกโมเลกุลด้วยความร้อนเพียงอย่างเดียว โดยสัดส่วนการกระจายตัวของผลิตภัณฑ์ที่ได้พบว่ามีปริมาณของแก๊สดีน 20.31 % เคโรซีน 4.01 % แก๊สออยล์เบา 11.27 % แก๊สออยล์หนัก 2.4 % กากน้ำมัน 19.2 % ผลิตภัณฑ์แก๊สและของแข็งที่ไม่ทำปฏิกิริยา 42.79 %

### บทที่ 3 เครื่องมือและวิธีการทดลอง

งานวิจัยนี้เป็นการทดลองเพื่อหาภาวะที่เหมาะสมในการแตกตัวของกลีเซอรอลเหลือทิ้งจากกระบวนการไบโอดีเซล เพื่อให้ได้เชื้อเพลิงเหลว และทำการวิเคราะห์ผลิตภัณฑ์น้ำมันที่ได้เพื่อหาภาวะของการทดลองที่ให้ร้อยละผลิตภัณฑ์น้ำมันและองค์ประกอบที่ดีที่สุด

#### 3.1 เครื่องมือและอุปกรณ์

3.1.1 เครื่องปฏิกรณ์ขนาดเล็ก (micro-reactor) รูปทรงกระบอก ปริมาตร 70 มิลลิลิตร ทำจากสแตนเลส SS316 โดยด้านบนมีชุดฝาปิดทำจากสแตนเลส มีชุดอุปกรณ์สำหรับอัดแก๊สและวาล์วนิรภัย สามารถทำการทดลองภายใต้ภาวะที่ทนความร้อนได้ถึง 500 องศาเซลเซียส ความดัน 10 เมกะพาสคาล มีเทอร์โมคัปเปิลด้านบนสำหรับตรวจวัดอุณหภูมิภายในเครื่องปฏิกรณ์ระหว่างทำการทดลอง แสดงดังรูปที่ 3.1



รูปที่ 3.1 เครื่องปฏิกรณ์ขนาดเล็ก (Micro-reactor)

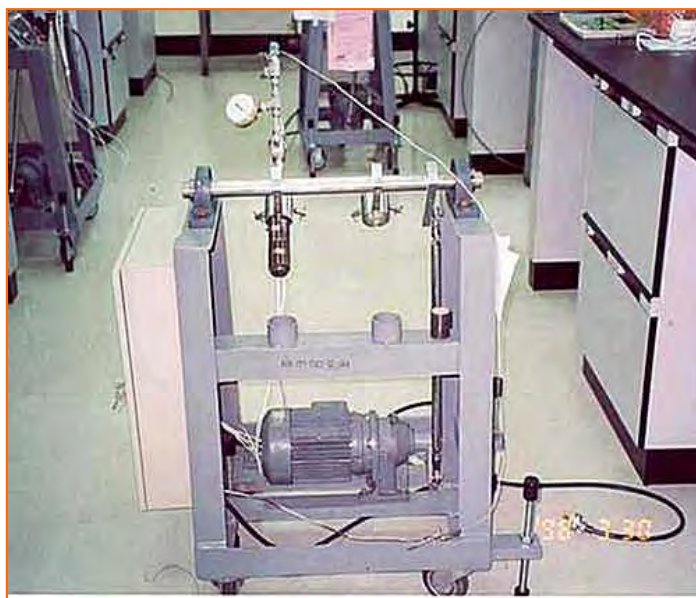
3.1.2 ชุดอุปกรณ์ควบคุมอุณหภูมิแบบดิจิทัล (Temperature controller) ทำหน้าที่ควบคุมการจ่ายกระแสไฟฟ้าจากหม้อแปลงไฟฟ้าไปยังขดลวดความร้อนและตัดการจ่ายกระแส

เมื่อได้อุณหภูมิตามที่กำหนดไว้ มีความสามารถในการควบคุมอุณหภูมิได้ในระดับ  $\pm 10$  องศาเซลเซียส

3.1.3 ขดลวดความร้อนแบบ injection แรงดัน 220 โวลต์ กำลัง 600 วัตต์

3.1.4 เทอร์โมคัปเปิล (Thermocouple) สำหรับตรวจวัดอุณหภูมิ เป็บบแบบเค (K-type) ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 1.6 มิลลิเมตร

3.1.5 ชุดควบคุมเครื่องปฏิกรณ์ โดยมีมอเตอร์เป็นเป็นต้นกำลังขับเคลื่อนแกนหมุนให้เครื่องปฏิกรณ์เกิดการแกว่ง สามารถปรับความเร็วรอบการแกว่งได้จากชุดควบคุมความเร็ว แสดงดังรูปที่ 3.2



รูปที่ 3.2 ชุดทดลองประกอบด้วยชุดควบคุมอุณหภูมิแบบดิจิตอล และเครื่องเขย่า

3.1.6 ชุดกรองสุญญากาศ ประกอบด้วยชุดเครื่องแก้วต่อกับเครื่องดูดอากาศเพื่อทำการกรองแยกแบบสุญญากาศ สำหรับแยกส่วนของผลิตภัณฑ์ที่เป็นของเหลวออกจากส่วนที่เป็นกากของแข็ง โดยผ่านการกรองโดยใช้กระดาษกรองใยแก้ว

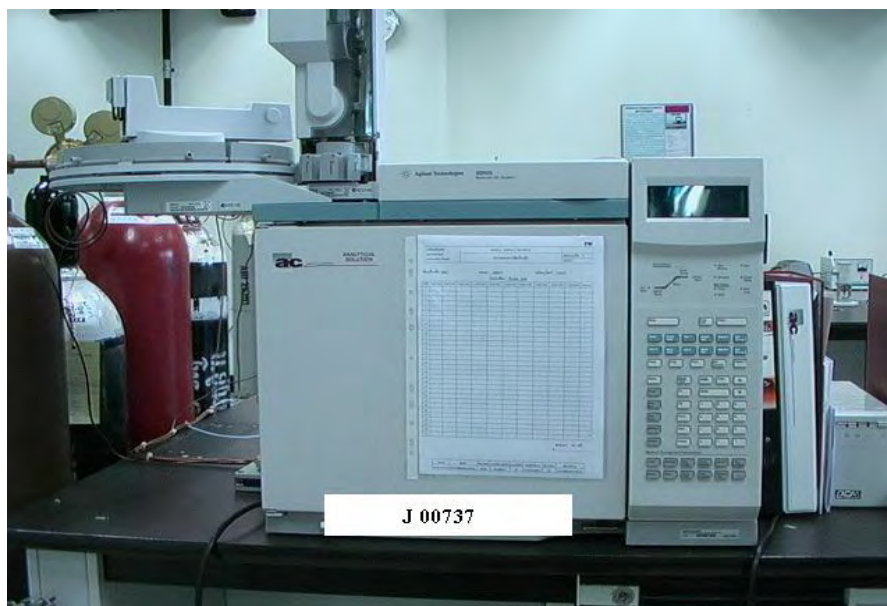
3.1.7 เครื่องชั่งน้ำหนัก ซึ่งได้ละเอียดยุค 2 ตำแหน่ง

3.1.8 นาฬิกาจับเวลา

3.1.9 เตาอบ (Oven)

3.1.10 เครื่องแก้ว ประกอบด้วย ปีกเกอร์ ขวดใส่สารตัวอย่าง

3.1.11 เครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี (Gas Chromatograph) และซอฟต์แวร์จำลองการกลั่น (Simulated Distillation) พร้อมเครื่องตรวจวิเคราะห์แบบ FID และคอลัมน์ CP-SIL 5 CP สำหรับวิเคราะห์องค์ประกอบของผลิตภัณฑ์น้ำมันตามจุดเดือด ตามมาตรฐาน ASTM 2887 (Annual book of ASTM standard) แสดงดังรูปที่ 3.3



รูปที่ 3.3 เครื่องแก๊สโครมาโทกราฟีจำลองการกลั่น (Simulated Distillation Gas Chromatography : Agilent Technologies 6890N)

3.1.12 เครื่อง Fourier Transform Infrared Spectrophotometer สำหรับวิเคราะห์หาหมู่ฟังก์ชัน แสดงดังรูปที่ 3.4

3.1.13 เครื่อง Gas Chromatograph Mass Spectrophotometer (GCMS) สำหรับวิเคราะห์องค์ประกอบของสารตั้งต้นก่อนการทดลอง แสดงดังรูปที่ 3.5

3.1.14 เครื่องวัดพื้นที่ผิวและขนาดของรูพรุน (BET surface area) แสดงดังรูปที่ 3.6



รูปที่ 3.4 เครื่อง Fourier Transform Infrared Spectrophotometer



รูปที่ 3.5 เครื่อง Gas Chromatograph Mass Spectrophotometer



รูปที่ 3.6 เครื่องวัดพื้นที่ผิวและขนาดของรูพรุน (BET Surface Area)

### 3.2 สารตั้งต้นและสารเคมี

3.2.1 ก๊าซเซอรอลเหลือทิ้งจากกระบวนการผลิตไบโอดีเซลโดยน้ำมันปาล์มจากบริษัท น้ำมันพืชปทุม จำกัด

3.2.2 แก๊สไฮโดรเจน 99.99% จากบริษัท TIG Trading จำกัด

3.2.3 ตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ ประเภท HZSM-5 ได้มาจากประเทศญี่ปุ่น

3.2.4 ตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็กบนถ่านกัมมันต์ (Fe/Activated carbon) ได้มาจากประเทศญี่ปุ่น

3.2.5 โทลูอีน (Commercial grade: ความบริสุทธิ์ 80% minimum)

### 3.3 ขั้นตอนการดำเนินการวิจัย

1. ชั่งน้ำหนักก๊าสเซอรอลเหลือทิ้งปริมาณ 20 กรัม และตัวเร่งปฏิกิริยาตามน้ำหนักที่ต้องการด้วยเครื่องชั่งแบบละเอียดตามสัดส่วนที่กำหนด

2. นำสารตั้งต้นและตัวเร่งปฏิกิริยาใส่ลงในเครื่องปฏิกรณ์ขนาดเล็ก แล้วปิดฝาให้เรียบร้อย

3. นำเครื่องปฏิกรณ์ไปใส่อากาศที่อยู่ภายในออกโดยผ่านแก๊สไฮโดรเจนเข้าไปอย่างช้าๆ แล้วอัดแก๊สไฮโดรเจนจนถึงความดันที่กำหนด ทำการตรวจสอบรอยรั่วของแก๊สโดยใช้น้ำสบู่ทดสอบตามข้อต่อของเครื่องปฏิกรณ์ จนแน่ใจว่าไม่มีรอยรั่วแล้วจึงค่อยๆ หมุนวาล์วปิดเพื่อไม่ให้แก๊สออก

4. นำเครื่องปฏิกรณ์ต่อเข้ากับชุดควบคุมเครื่องปฏิกรณ์ และต่ออุปกรณ์ขดลวดความร้อนแบบ Injection เข้ากับเครื่องปฏิกรณ์ แล้วหุ้มด้วยฉนวนกันความร้อนระหว่างการทดลอง แล้วต่อเทอร์โมคัปเปิลเข้ากับเครื่องปฏิกรณ์

5. ปรับกระแสไฟฟ้าจากหม้อแปลงไฟฟ้าให้กับขดลวดให้ความร้อน และเปิดสวิตช์เครื่องเขย่า

6. เริ่มทำการจับเวลาเมื่ออุณหภูมิภายในเครื่องปฏิกรณ์คงที่ตามที่กำหนด เมื่อครบเวลาที่ทำปฏิกิริยาแล้ว นำฉนวนและขดลวดความร้อนออก รอจนอุณหภูมิภายในเครื่องปฏิกรณ์มีอุณหภูมิใกล้เคียงอุณหภูมิห้อง ปล่อยให้แก๊สภายในเครื่องปฏิกรณ์ออก แล้วชั่งน้ำหนัก เพื่อหาน้ำหนักของแก๊ส

7. กรองผลิตภัณฑ์ของเหลวด้วยอุปกรณ์การกรองแบบสุญญากาศ โดยใช้กระดาษกรองใยแก้ว เพื่อแยกส่วนที่เป็นของเหลวเก็บไว้ในขวดแก้วเพื่อรอการวิเคราะห์ ดังเครื่องปฏิกรณ์ด้วยสารละลายโทลูอีน เช็ดทำความสะอาดด้วยกระดาษซับที่ชั่งน้ำหนักเตรียมไว้ จากนั้นนำส่วนที่เป็นของแข็งและกระดาษซับไปอบในตู้อบ ที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง แล้วนำไปชั่งเพื่อคำนวณหาร้อยละผลได้ต่อไป

8. นำผลิตภัณฑ์ของเหลว (ผลิตภัณฑ์น้ำมัน) ไปวิเคราะห์หาองค์ประกอบของน้ำมันตามคาบจุดเดือด ด้วยเครื่อง Simulated Distillation Gas Chromatography

9. นำผลิตภัณฑ์ของเหลว (ผลิตภัณฑ์น้ำมัน) ไปวิเคราะห์หาหมู่ฟังก์ชันของผลิตภัณฑ์น้ำมันด้วยเครื่อง Fourier Transform Infrared Spectrophotometer (FTIR)

10. คำนวณร้อยละการเปลี่ยนแปลงของสารตั้งต้น

$$\text{ร้อยละผลได้ของเหลว (\% Liquid yield)} = \frac{\text{น้ำหนักผลิตภัณฑ์น้ำมันที่เกิดขึ้น} \times 100}{\text{น้ำหนักสารตั้งต้นที่เริ่มต้น}}$$

$$\text{ร้อยละผลได้ของของแข็งและแก๊ส} = 100 - \text{ร้อยละผลได้ของเหลว}$$

ร้อยละผลได้แนฟทา (% Overall naphtha yield)

$$= \frac{\text{ร้อยละผลได้ของเหลว} \times \text{ร้อยละการกระจายตัวของแนฟทา}}{100}$$

ร้อยละการเปลี่ยนของผลิตภัณฑ์น้ำมัน

$$= \frac{(\text{น้ำหนักเริ่มต้นของกากน้ำมันหนัก} - \text{น้ำหนักกากน้ำมันหนักของผลิตภัณฑ์}) \times 100}{\text{น้ำหนักเริ่มต้นของกากน้ำมันหนัก}}$$

## บทที่ 4

### ผลการทดลองและวิจารณ์ผลการทดลอง

งานวิจัยนี้ศึกษาการแตกตัวเชิงเร่งปฏิกิริยาของกลีเซอรอลเหลือทิ้งเป็นเชื้อเพลิงเหลว โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ ชนิด HZSM-5 และ ตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็กบนถ่านกัมมันต์ในเครื่องปฏิกรณ์ขนาดเล็ก ได้ศึกษาถึงอิทธิพลของปัจจัยต่างๆ ที่ส่งผลต่อกระบวนการเพื่อให้ได้ผลิตภัณฑ์น้ำมันที่สามารถนำไปใช้เป็นเชื้อเพลิงได้ โดยออกแบบการทดลองเพื่อศึกษาภาวะที่เหมาะสมในการเปลี่ยนแปลงไปเป็นน้ำมันทั้งในเชิงปริมาณ และเชิงคุณภาพ โดยศึกษาถึงอิทธิพลของอุณหภูมิที่ใช้ในการทดลอง เวลาในการทำปฏิกิริยา และปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยา HZSM-5 และ ตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็กบนถ่านกัมมันต์ ตลอดจนศึกษาถึงอิทธิพลของตัวแปรดังกล่าวที่มีผลต่อการกระจายตัวขององค์ประกอบผลิตภัณฑ์น้ำมัน

#### 4.1 การวิเคราะห์สมบัติของสารตั้งต้น

##### 4.1.1 กลีเซอรอลเหลือทิ้ง

เป็นผลพลอยได้จากกระบวนการผลิตไบโอดีเซลซึ่งจะให้กลีเซอรอลเหลือทิ้งประมาณร้อยละ 10 โดยน้ำหนัก ซึ่งกลีเซอรอลเหลือทิ้งที่ได้จะเป็นสีน้ำตาล เนื่องจากมีสิ่งเจือปนที่เป็นสารอินทรีย์ปนอยู่ซึ่งเป็นสารอินทรีย์ที่สูญเสียจากกระบวนการผลิตไบโอดีเซล ซึ่งส่วนใหญ่จะไม่สามารถนำไปใช้ประโยชน์ได้เนื่องจากกลีเซอรอลที่ได้มีความบริสุทธิ์ต่ำ

##### 4.1.2 องค์ประกอบของกลีเซอรอลเหลือทิ้ง

ผลการวิเคราะห์องค์ประกอบกรดไขมันของกลีเซอรอลเหลือทิ้งพบว่ากลีเซอรอลเหลือทิ้งมีองค์ประกอบของกรดไขมัน แสดงดังตารางที่ 4.1

ตารางที่ 4.1 ผลการวิเคราะห์องค์ประกอบกรดไขมันของกลีเซอรอลเหลือทิ้ง

องค์ประกอบของกรดไขมัน (%)		
Caprylic acid	C8:0	0.29
Capric acid	C10:0	0.22
Lauric acid	C12:0	2.79
Myristic acid	C14:0	2.12
Pentadecanoic acid	C15:0	0.05
Palmitic acid	C16:0	44.27
Heptadecanoic acid	C17:0	0.09
Stearic acid	C18:0	3.87
Arachidic acid	C20:0	0.27
Behenic acid	C22:0	0.04
Lignoceric acid	C24:0	0.04
Total saturated fatty acid		54.05
Palmitoleic acid	C16:1 n-7	0.15
cis-10-Heptadecenoic acid	C17:1	0.03
cis-9-Octadecenoic acid	C18:1 n-9	34.51
cis-9,12-Octadecadienoic acid	C18:2 n-6	9.44
cis-9,12,15-Octadecatrienoic acid	C18:3 n-3	0.22
cis-6,9,12-Octadecatrienoic acid	C18:3 n-6	0.02
cis-11-Eicosenoic acid	C20:1 n-9	0.09
Total unsaturated fatty acid		44.46
Unidentified peak		1.49

วิเคราะห์ผลโดย : สถาบันวิจัยวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีแห่งประเทศไทย (วว.)

จากตารางที่ 4.1 พบว่าองค์ประกอบของกลีเซอรอลเหลือทิ้งมีกรดไขมันอิ่มตัวสูงถึงร้อยละ 54.05 ซึ่งส่วนใหญ่เป็นกรดไขมันที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูง จำนวนคาร์บอนอะตอมประมาณ 16 และ

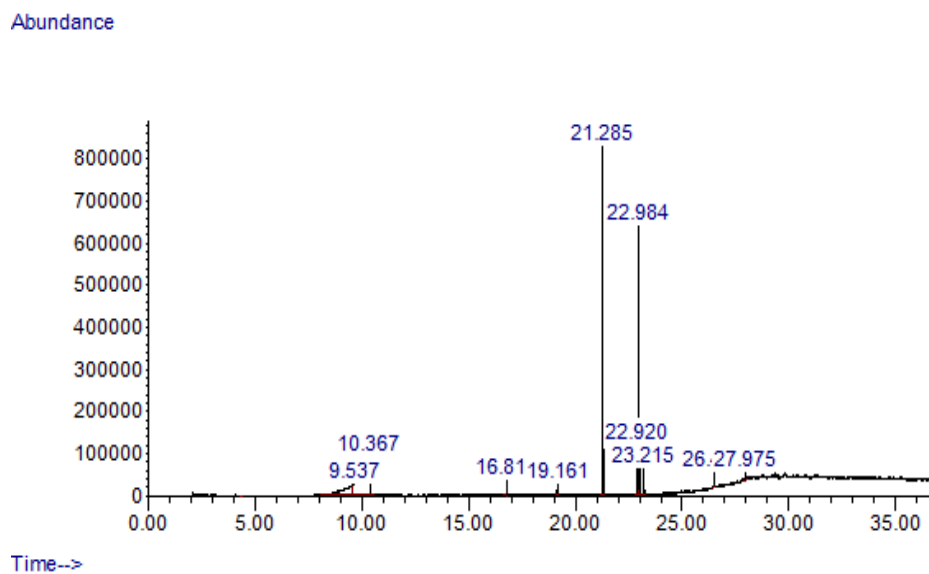
มีปริมาณกรดไขมันไม่อิ่มตัวร้อยละ 44.46 ซึ่งเป็นกรดไขมันที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูงเช่นกัน โมเลกุลส่วนใหญ่ประกอบด้วยจำนวนคาร์บอนอะตอมประมาณ 18

ผลการวิเคราะห์ค่าการกระจายตัวของผลิตภัณฑ์ของเหลวตามคาบจุดเดือดด้วยเครื่อง Simulated distillation gas chromatograph ตามวิธี ASTM 2887 สามารถหาองค์ประกอบเทียบเคียงกับผลิตภัณฑ์ปิโตรเลียม พบว่ากลีเซอรอลเหลือทิ้งมีองค์ประกอบ ดังแสดงในตารางที่ 4.2 โดยกลีเซอรอลเหลือทิ้งมีองค์ประกอบส่วนใหญ่เป็นกาน้ำมันสูงถึงร้อยละ 58.80 และมีองค์ประกอบของเคโรซีน แก๊สออยล์เบา แก๊สออยล์และกาน้ำมันหนักร้อยละ 10.20, 28.10 2.90 และ 58.80 ตามลำดับ ซึ่งจะเห็นว่ากลีเซอรอลเหลือทิ้งจะไม่มีองค์ประกอบของแนฟทาเลยซึ่งแนฟทาเป็นผลิตภัณฑ์หลักของงานวิจัยนี้ที่ต้องการสังเคราะห์ขึ้น เนื่องจากแนฟทาใช้ประโยชน์เป็นน้ำมันเบนซินและเป็นวัตถุดิบสำคัญสำหรับการผลิตโอเลฟิน และแอมโรแมติก และค่อนข้างมีราคาสูง

**ตารางที่ 4.2** ผลการวิเคราะห์ค่าการกระจายตัวของกลีเซอรอลเหลือทิ้งตามคาบจุดเดือดด้วยเครื่อง Simulated distillation gas chromatograph ตามวิธี ASTM 2887

องค์ประกอบ	Product distribution (%)
Naphtha	00.00
Kerosene	10.20
Light gas oil	28.10
Heavy gas oil	2.90
Long residue	58.80

ผลการวิเคราะห์หาองค์ประกอบของกลีเซอรอลเหลือทิ้งก่อนทำการทดลองด้วยเครื่อง Gas Chromatograph Mass Spectrometer แสดงดังรูปที่ 4.1 พบว่านอกจากกลีเซอรอลแล้ว องค์ประกอบส่วนใหญ่ของกลีเซอรอลเหลือทิ้งยังประกอบด้วยสารประกอบไฮโดรคาร์บอนขนาดใหญ่ ซึ่งประกอบด้วย Methyl laurate, Methyl myristate, Methyl palmitate, Methyl oleate และ Methyl stearate ซึ่งมีคาร์บอนอะตอมอยู่ในช่วง  $C_{13}$ - $C_{19}$



รูปที่ 4.1 GC-MS Chromatogram ของกลีเซอรอลเหลือทิ้ง

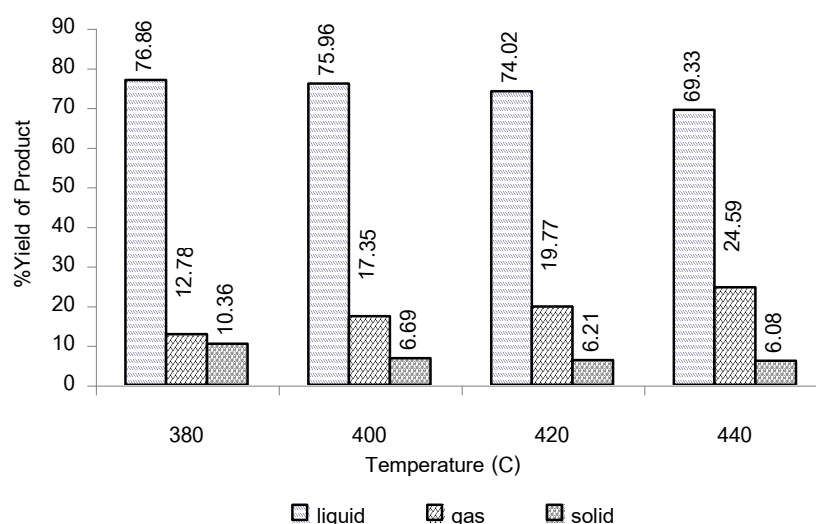
ตารางที่ 4.3 องค์ประกอบของกลีเซอรอลเหลือทิ้ง โดยการวิเคราะห์ด้วยเครื่อง Gas Chromatograph Mass Spectrometer

Peak	RT	Name
1	10.367	Glycerol
2	16.818	Methyl laurate
3	19.161	Methyl myristate
4	21.285	Methyl palmitate
5	22.984	8,11-Octadecadienoic acid methyl ester
6	22.920	Methyl oleate
7	23.215	Methyl stearate
8	26.492	Hexadecanoic
9	27.975	9-Octadecenoic

## 4.2 การวิเคราะห์การกระจายตัวของสัดส่วนผลิตภัณฑ์น้ำมันจากการแตกตัวของกลีเซอรอลเหลือทิ้ง ตามคาบจุดเดือดเป็นแนฟทา (Naphtha) เคโรซีน (Kerosene) แก๊สออยล์เบา (Light Gas oil) แก๊สออยล์ (Gas Oil) และกากน้ำมันหนัก (Long Residue)

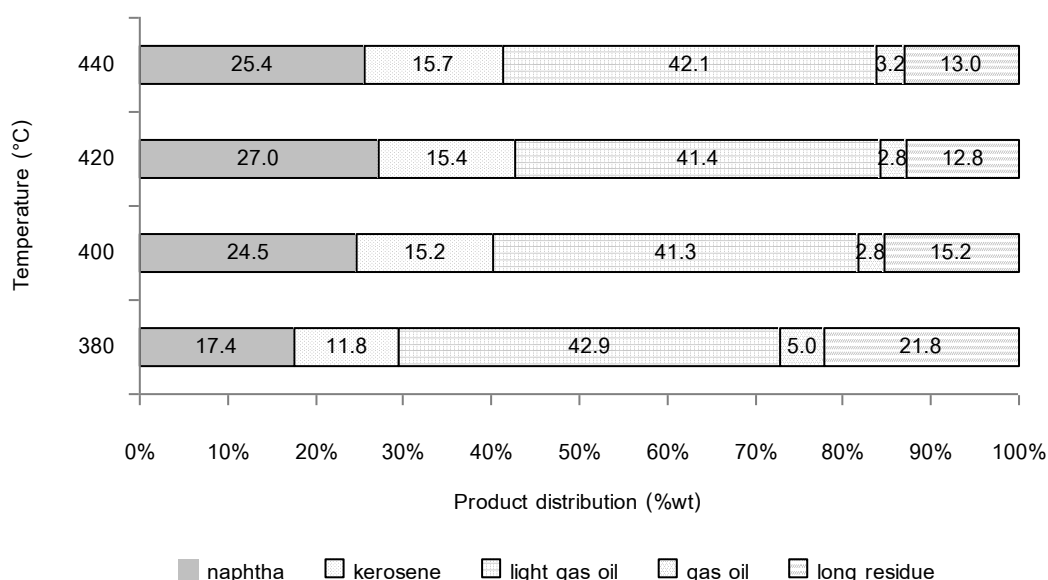
### 4.2.1 อิทธิพลของอุณหภูมิต่อการกระจายตัวของประกอบของผลิตภัณฑ์น้ำมัน

การศึกษาถึงอิทธิพลของอุณหภูมิที่มีผลต่อการแตกตัวของกลีเซอรอลเหลือทิ้ง ทำการศึกษาอิทธิพลของอุณหภูมิที่ใช้ในการทดลอง 380, 400, 420 และ 440 องศาเซลเซียส ภายใต้ความดันแก๊สไฮโดรเจนเริ่มต้น 100 ปอนด์/ตารางนิ้ว เวลาในการทำปฏิกิริยา 30 นาที ผลการวิเคราะห์แสดงดังรูปที่ 4.2 พบว่าเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้นจาก 380 ถึง 440 องศาเซลเซียส ร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์น้ำมันลดลงจาก 76.86 เป็น 69.33 ร้อยละผลได้ของแก๊สเพิ่มขึ้นจาก 12.78 เป็น 24.59 และจะเห็นว่าที่อุณหภูมิ 440 องศาเซลเซียส ได้ร้อยละผลได้ผลิตภัณฑ์น้ำมันที่น้อยลงอย่างชัดเจนซึ่งมาจากการแตกตัวของกลีเซอรอลเหลือทิ้งซึ่งมีองค์ประกอบเป็นกรดไขมันที่มีโมเลกุลสูงโดยมีการแตกตัวเป็นผลิตภัณฑ์ที่มีโมเลกุลขนาดเล็กได้มากขึ้นเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น โดยพบว่าเกิดร้อยละผลได้ของแก๊สไฮโดรคาร์บอนในปริมาณที่มากขึ้นถึง 24.59 เนื่องมาจากอิทธิพลของการแตกตัวด้วยความร้อนที่อุณหภูมิสูงทำให้เกิดการแตกย่อยโมเลกุลของสารประกอบไฮโดรคาร์บอนจนได้โมเลกุลขนาดเล็กจนอยู่ในรูปแก๊สมากเกินไป จึงทำให้ผลิตภัณฑ์เกิดเป็นแก๊สได้มากขึ้น และได้ปริมาณร้อยละผลได้ผลิตภัณฑ์น้ำมันน้อยลงด้วย



รูปที่ 4.2 ผลของอุณหภูมิต่อร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์ ที่ความดันแก๊สไฮโดรเจนเริ่มต้น 100 ปอนด์/ตารางนิ้ว และเวลาในการทำปฏิกิริยา 30 นาที

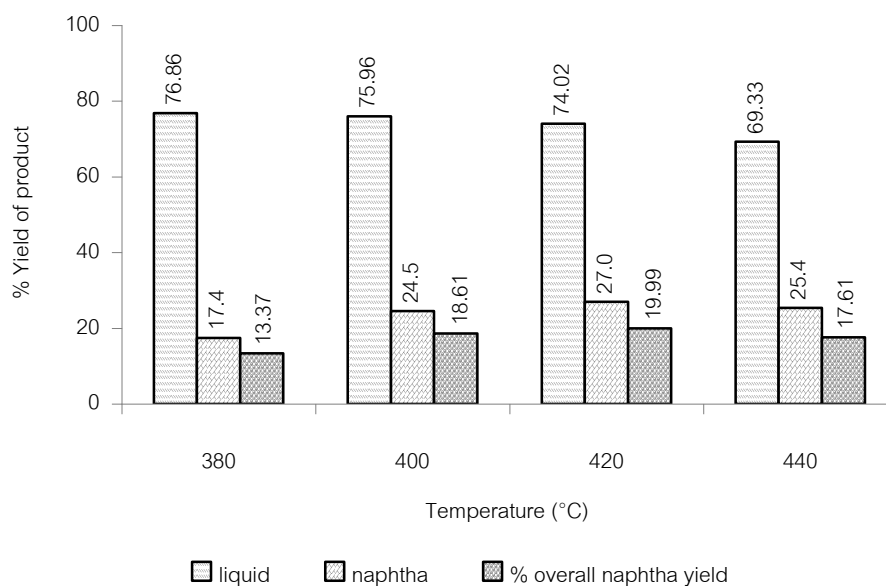
เมื่อวิเคราะห์ผลิตภัณฑ์น้ำมันเพื่อหาค่าการกระจายตัวตามคาบจุดเดือดโดยใช้เครื่อง Simulated distillation gas chromatograph ผลการวิเคราะห์แสดงดังรูปที่ 4.3 พบว่าเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น ร้อยละผลได้ของเนฟทาจะเพิ่มขึ้นจาก 17.40 ถึง 25.40 และร้อยละผลได้ของกาน้ำมันหนักมีแนวโน้มลดลงจาก 21.80 เป็น 13.00 ทั้งนี้เนื่องจากอิทธิพลของการแตกตัวด้วยความร้อน อันเป็นผลจากการให้อุณหภูมิสูงแก่ระบบ เมื่ออุณหภูมิลดลง ร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์ที่มีโมเลกุลขนาดใหญ่จะแตกตัวเป็นโมเลกุลขนาดเล็กได้ดีขึ้น จึงมีปริมาณเนฟทามากขึ้นด้วย โดยที่อุณหภูมิ 420 องศาเซลเซียส จะให้ร้อยละผลได้ของเนฟทามากที่สุด คือ ร้อยละ 27.0 และที่อุณหภูมิ 440 องศาเซลเซียส ได้ปริมาณร้อยละผลได้ของเนฟทาลดลง คือ ร้อยละ 25.4 เนื่องจากที่อุณหภูมิสูงมากจะเกิดการแตกตัวได้มาก ทำให้เกิดเป็นโมเลกุลขนาดเล็กซึ่งเป็นแก๊สได้มากขึ้น



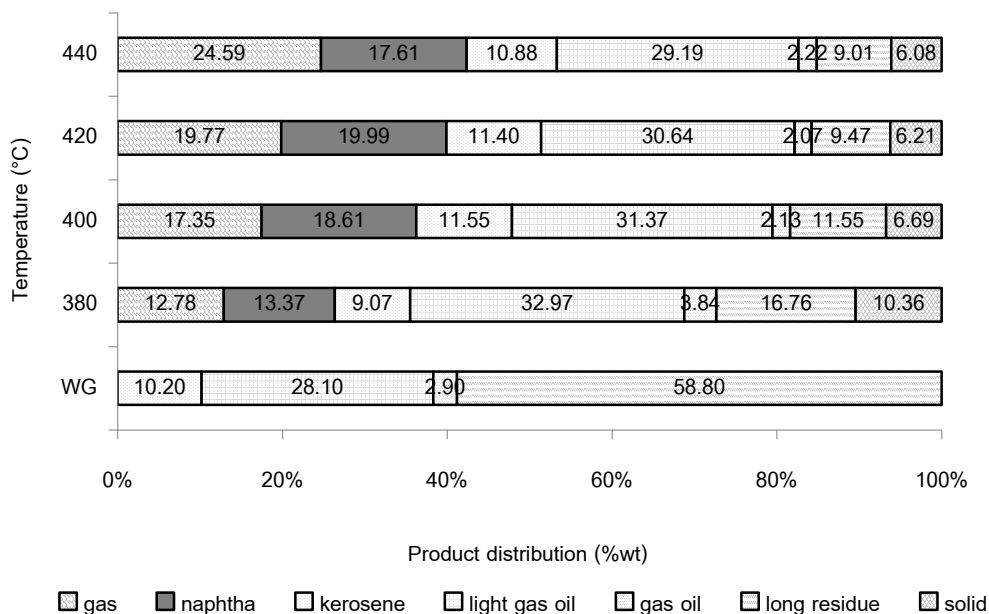
**รูปที่ 4.3** ผลการวิเคราะห์การกระจายตัวของผลิตภัณฑ์น้ำมันจากการแตกตัวของกลีเซอรอลเหลือทิ้งด้วยเครื่อง Simulate Distillation Gas Chromatograph ที่อุณหภูมิ 380-440 องศาเซลเซียส ความดันแก๊สไฮโดรเจนเริ่มต้น 100 ปอนด์/ตารางนิ้ว เวลาในการทำปฏิกิริยา 30 นาที

โดยจากการวิเคราะห์ร้อยละผลได้ของเนฟทาทั้งหมด ซึ่งผลการวิเคราะห์แสดงดังรูปที่ 4.4 จะเห็นได้ว่าเมื่ออุณหภูมิเพิ่มสูงขึ้นจะทำให้ร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์น้ำมันลดลงและร้อยละผลได้ของเนฟทาเพิ่มขึ้นและจากการทดลองเพื่อศึกษาอิทธิพลของอุณหภูมิที่ส่งผลต่อการแตกตัวของกลีเซอรอลเหลือทิ้ง พบว่า ภาวะที่เหมาะสมในการเกิดผลิตภัณฑ์น้ำมันที่มีองค์ประกอบที่ดีที่สุด คือ อุณหภูมิ 420 องศาเซลเซียส ได้ร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์น้ำมัน 74.02 ร้อยละผลได้ของ

ผลิตภัณฑ์แก๊ส 19.77 และร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์ของแข็ง 6.21 มีองค์ประกอบของผลิตภัณฑ์น้ำมันโดยรวมเป็นร้อยละผลได้ของเนฟทา 19.99 เคโรซีน 11.40 แก๊สออยล์เบา 30.64 แก๊สออยล์ 2.07 และกากน้ำมันหนักร้อยละ 9.47 ซึ่งแสดงดังรูปที่ 4.5



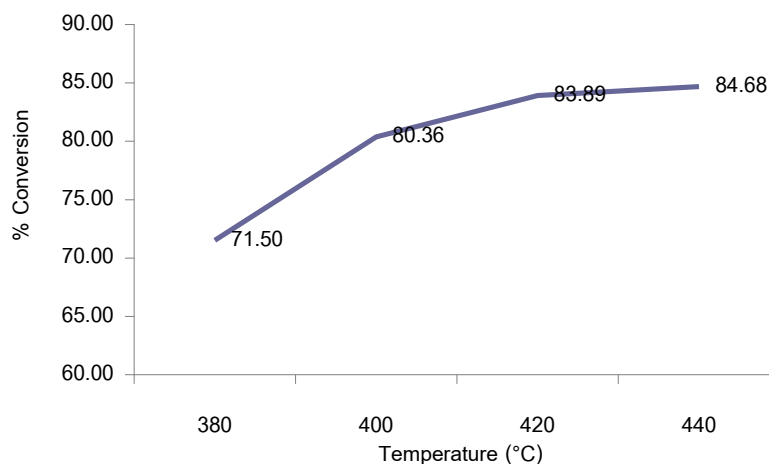
**รูปที่ 4.4** ผลการวิเคราะห์องค์ประกอบของผลิตภัณฑ์น้ำมันด้วยเครื่อง Simulated Distillation Gas Chromatograph ที่อุณหภูมิ 380-440 องศาเซลเซียส ความดันแก๊สไฮโดรเจนเริ่มต้น 100 ปอนด์/ตารางนิ้ว เวลาในการทำปฏิกิริยา 30 นาที



**รูปที่ 4.5** ผลการวิเคราะห์การกระจายตัวของผลิตภัณฑ์จากการแตกตัวของกลีเซอรอลเหลือทิ้งด้วยเครื่อง Simulated Distillation Gas Chromatograph ที่อุณหภูมิ 380-440 องศาเซลเซียส ความดันแก๊สไฮโดรเจนเริ่มต้น 100 ปอนด์/ตารางนิ้ว เวลาในการทำปฏิกิริยา 30 นาที

#### 4.2.2 ผลของอุณหภูมิต่อค่าร้อยละการเปลี่ยนของการกระจายตัวของผลิตภัณฑ์น้ำมัน

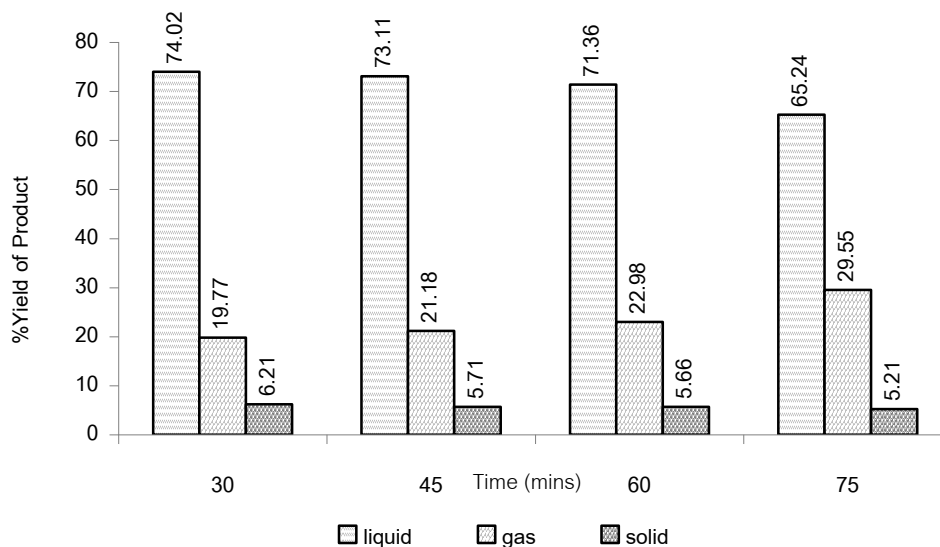
การศึกษาผลของอุณหภูมิต่อค่าร้อยละการเปลี่ยนของการกระจายตัวของน้ำมันจากการทดลองที่ระยะเวลาในการทำปฏิกิริยา 30 นาที และความดันแก๊สไฮโดรเจนเริ่มต้น 100 ปอนด์/ตารางนิ้ว จากรูปที่ 4.6 พบว่าเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้นจาก 380 องศาเซลเซียส จนถึงอุณหภูมิ 440 องศาเซลเซียส ทำให้ค่าร้อยละการเปลี่ยนของการกระจายตัวของผลิตภัณฑ์น้ำมัน เพิ่มขึ้นจากร้อยละ 71.50 เป็น 84.68 โดยน้ำหนัก เป็นผลมาจากเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้นจะทำให้สัดส่วนของกากน้ำมันหนัก เกิดการแตกโมเลกุลของสารประกอบไฮโดรคาร์บอนให้มีขนาดเล็กลง เกิดเป็นสัดส่วนของ แนฟทา เคโรซีน แก๊สออยล์ ซึ่งสัดส่วนเหล่านี้เป็นผลิตภัณฑ์น้ำมันที่ใกล้เคียงกับผลิตภัณฑ์น้ำมันปิโตรเลียม



**รูปที่ 4.6** ผลของอุณหภูมิต่อค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงของการกระจายตัวของผลิตภัณฑ์น้ำมัน ที่ระยะเวลาในการทำปฏิกิริยา 30 นาที และความดันแก๊สไฮโดรเจนเริ่มต้น 100 ปอนด์/ตารางนิ้ว

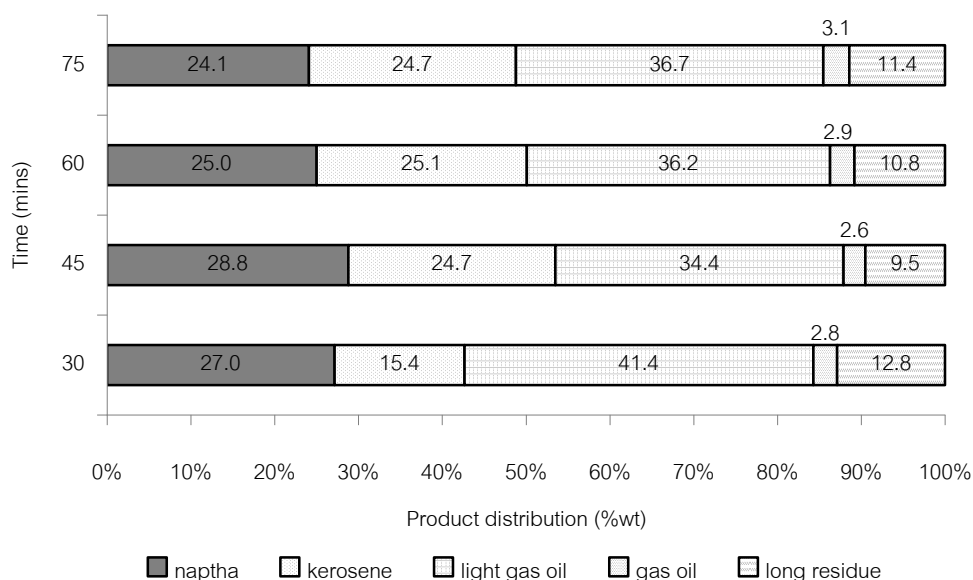
#### 4.2.3 อิทธิพลของเวลาในการทำปฏิกิริยาต่อการกระจายตัวของผลิตภัณฑ์น้ำมัน

ศึกษาถึงอิทธิพลของเวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาต่อการเปลี่ยนแปลงของผลิตภัณฑ์น้ำมัน โดยทำการศึกษาผลของเวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาต่างๆ กัน ตั้งแต่ 30-75 นาที ที่อุณหภูมิ 420 องศาเซลเซียส ความดันแก๊สไฮโดรเจนเริ่มต้น 100 ปอนด์/ตารางนิ้ว จากผลการทดลองที่เวลา 30 45 60 และ 75 นาที พบว่าร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์น้ำมันเป็น 74.02 73.11 71.36 และ 65.24 ตามลำดับ ซึ่งผลการทดลองแสดงดังรูปที่ 4.7 จะเห็นว่าเมื่อเวลาเพิ่มขึ้นร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์น้ำมันที่ได้จะลดลงโดยเปลี่ยนเป็นร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์แก๊สเพิ่มมากขึ้น โดยจะเห็นว่าเมื่อเพิ่มเวลาในการทำปฏิกิริยาขึ้นจาก 30-75 นาที ร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์แก๊สเพิ่มขึ้น จาก 19.77 เป็น 29.55 ทั้งนี้เนื่องมาจากการให้ความร้อนแก่ระบบเป็นเวลานานตั้งแต่เริ่มต้นจนถึงสิ้นสุดปฏิกิริยาส่งผลให้เกิดปฏิกิริยาการแตกตัวด้วยความร้อน ทำให้โมเลกุลไฮโดรคาร์บอนสายโซ่ยาวเกิดการแตกตัวเป็นโมเลกุลที่เล็กลงและอยู่ในสภาพที่เป็นแก๊สไฮโดรคาร์บอนมากขึ้น



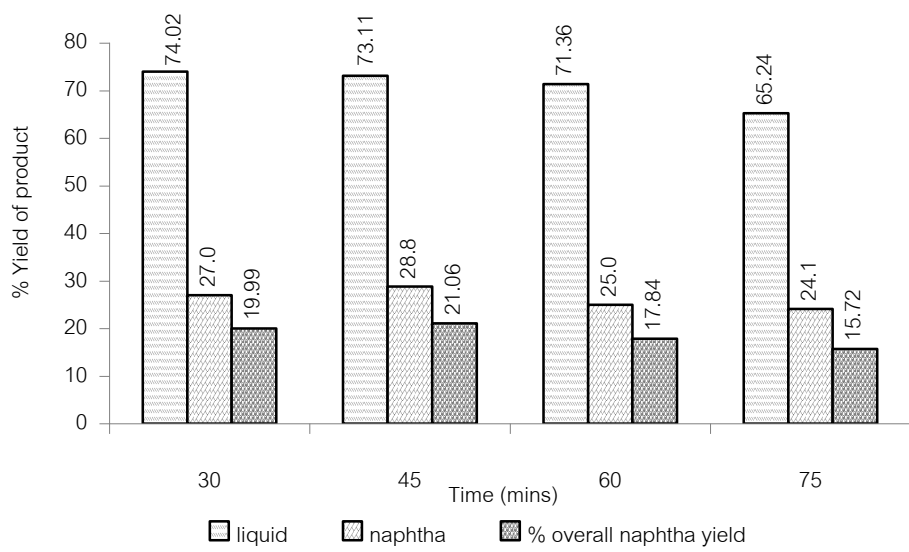
**รูปที่ 4.7** ผลของเวลาในการทำปฏิกิริยาต่อร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์ ที่ความดันแก๊สไฮโดรเจน เริ่มต้น 100 ปอนด์/ตารางนิ้ว อุณหภูมิ 420 องศาเซลเซียส

เมื่อนำผลิตภัณฑ์น้ำมันมาทำการวิเคราะห์เพื่อหาค่าการกระจายตัวตามคาบจุดเดือดโดยใช้เครื่อง Simulated distillation gas chromatograph ผลการวิเคราะห์แสดงดังรูปที่ 4.8 เมื่อเวลาในการทำปฏิกิริยาต่างกัน พบว่า เมื่อเพิ่มเวลาในการทำปฏิกิริยาจาก 30 เป็น 45 นาที ปริมาณเนฟทาเพิ่มขึ้นจากร้อยละ 27.0 เป็นร้อยละ 28.8 แต่เมื่อเพิ่มเวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาจนถึง 60 และ 75 นาที พบว่าปริมาณเนฟทาลดลง เป็นร้อยละ 25.0 และ 24.1 ตามลำดับ ทั้งนี้เนื่องมาจากการให้ความร้อนแก่ระบบเป็นเวลานานตั้งแต่เริ่มต้นจนถึงสิ้นสุดปฏิกิริยา ส่งผลให้เกิดปฏิกิริยาการแตกตัวด้วยความร้อน ทำให้โมเลกุลไฮโดรคาร์บอนสายโซ่ยาวเกิดการแตกตัวเป็นโมเลกุลที่เล็กลง และอยู่ในสภาพที่เป็นแก๊สไฮโดรคาร์บอนมากขึ้น

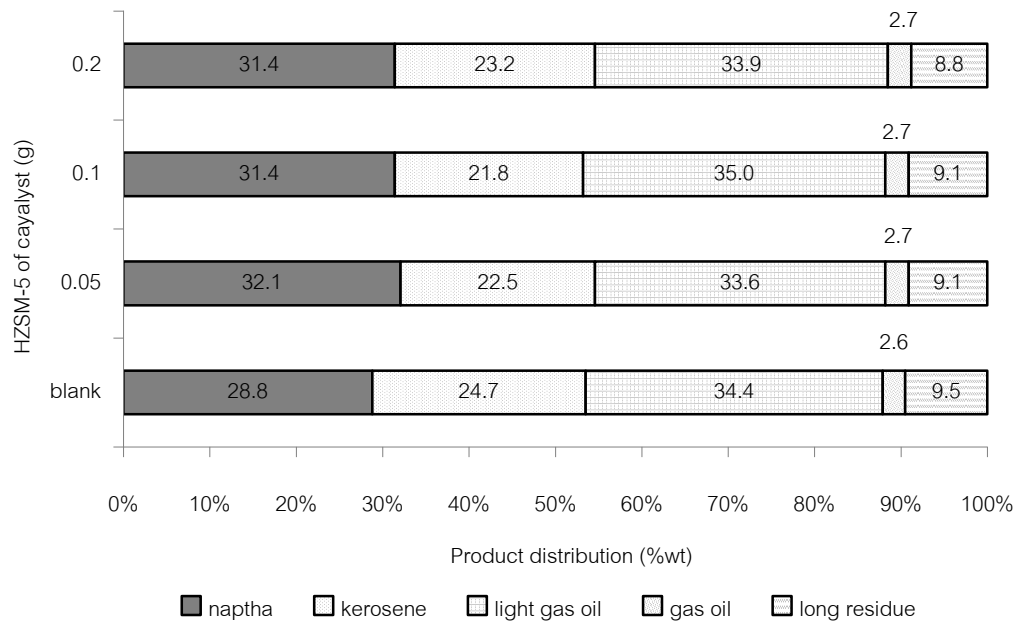


**รูปที่ 4.8** ผลการวิเคราะห์การกระจายตัวของผลิตภัณฑ์น้ำมันจากการแตกตัวของกลีเซอรอลเหลือทิ้งด้วยเครื่อง Simulated Distillation Gas Chromatograph ที่เวลาในการทำปฏิกิริยา 30-75 นาที อุณหภูมิ 420 องศาเซลเซียส ความดันแก๊สไฮโดรเจนเริ่มต้น 100 ปอนด์/ตารางนิ้ว

โดยจากการวิเคราะห์หาร้อยละผลได้ของเนฟทาทั้งหมด แสดงดังรูปที่ 4.9 พบว่าภาวะที่เหมาะสมในการเกิดผลิตภัณฑ์น้ำมันที่มีองค์ประกอบดีที่สุด คือ เวลาในการทำปฏิกิริยา 45 นาที อุณหภูมิ 420 องศาเซลเซียส ความดันแก๊สไฮโดรเจนเริ่มต้น 100 ปอนด์/ตารางนิ้ว ได้ร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์น้ำมัน 73.11 ร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์แก๊ส 21.18 และร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์ของแข็ง 5.71 และมีองค์ประกอบของผลิตภัณฑ์น้ำมันโดยรวมเป็นร้อยละผลได้ของเนฟทา 21.06 เคโรซีน 18.06 แก๊สออกอยล์เบา 25.15 แก๊สออกอยล์ 1.90 และกากน้ำมันหนักร้อยละ 6.95 ซึ่งแสดงดังรูปที่ 4.10



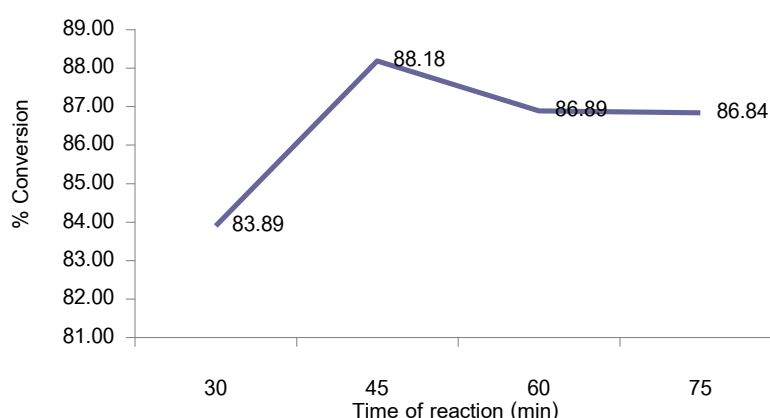
รูปที่ 4.9 ผลการวิเคราะห์องค์ประกอบของผลิตภัณฑ์น้ำมัน ที่เวลาในการทำปฏิกิริยา 30-75 นาที ความดันแก๊สไฮโดรเจนเริ่มต้น 100 ปอนด์/ตารางนิ้ว อุณหภูมิ 420 องศาเซลเซียส



รูปที่ 4.10 ผลการวิเคราะห์การกระจายตัวของผลิตภัณฑ์จากการแตกตัวของกลีเซอรอลเหลือทิ้ง ด้วยเครื่อง Simulated Distillation Gas Chromatograph ที่เวลาในการทำปฏิกิริยา 30-75 นาที ความดันแก๊สไฮโดรเจนเริ่มต้น 100 ปอนด์/ตารางนิ้ว และอุณหภูมิ 420 องศาเซลเซียส

#### 4.2.4 ผลของเวลาในการทำปฏิกิริยาต่อค่าร้อยละการเปลี่ยนของการกระจายตัวของผลิตภัณฑ์น้ำมัน

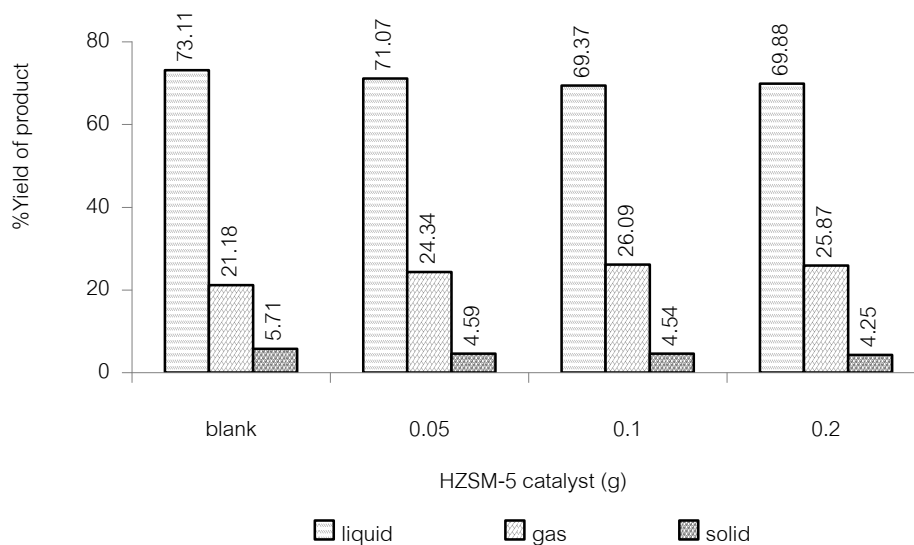
การศึกษาผลของเวลาในการทำปฏิกิริยาต่อค่าร้อยละการเปลี่ยนของการกระจายตัวของผลิตภัณฑ์น้ำมัน จากการทดลองที่อุณหภูมิ 420 องศาเซลเซียส และความดันแก๊สไฮโดรเจนเริ่มต้น 100 ปอนด์/ตารางนิ้ว จากรูปที่ 4.11 พบว่าเมื่อเวลาในการทำปฏิกิริยาเพิ่มขึ้นจาก 30 นาที เป็น 45 นาที ค่าร้อยละการเปลี่ยนของการกระจายตัวของผลิตภัณฑ์น้ำมัน เพิ่มขึ้นจาก 83.89 เป็น 88.18 โดยน้ำหนัก เนื่องจากเมื่อเวลาในการทำปฏิกิริยาเพิ่มขึ้นจะช่วยส่งเสริมให้เกิดการแตกสลายโมเลกุลของกากน้ำมันหนัก ให้กลายเป็นสารประกอบไฮโดรคาร์บอนที่มีสลายโมเลกุลขนาดเล็กลง เกิดเป็นสัดส่วนของ แนฟทา เคโรซีน แก๊สออยล์ และจะเห็นได้ว่าเมื่อเพิ่มเวลาในการทำปฏิกิริยาจนถึง 60 นาที ค่าร้อยละการเปลี่ยนของการกระจายตัวของผลิตภัณฑ์น้ำมันมีค่าลดลง และเริ่มคงที่เมื่อเพิ่มเวลาในการทำปฏิกิริยาจนถึง 75 นาที เนื่องจากที่เวลาสูงขึ้นทำให้โมเลกุลเกิดการแตกตัวเป็นโมเลกุลที่เล็กลงและอยู่ในสภาพที่เป็นแก๊สไฮโดรคาร์บอนมากขึ้น



**รูปที่ 4.11** ผลของเวลาในการทำปฏิกิริยาต่อค่าร้อยละการเปลี่ยนของการกระจายตัวของผลิตภัณฑ์น้ำมัน ที่อุณหภูมิ 420 องศาเซลเซียส และความดันแก๊สไฮโดรเจนเริ่มต้น 100 ปอนด์/ตารางนิ้ว

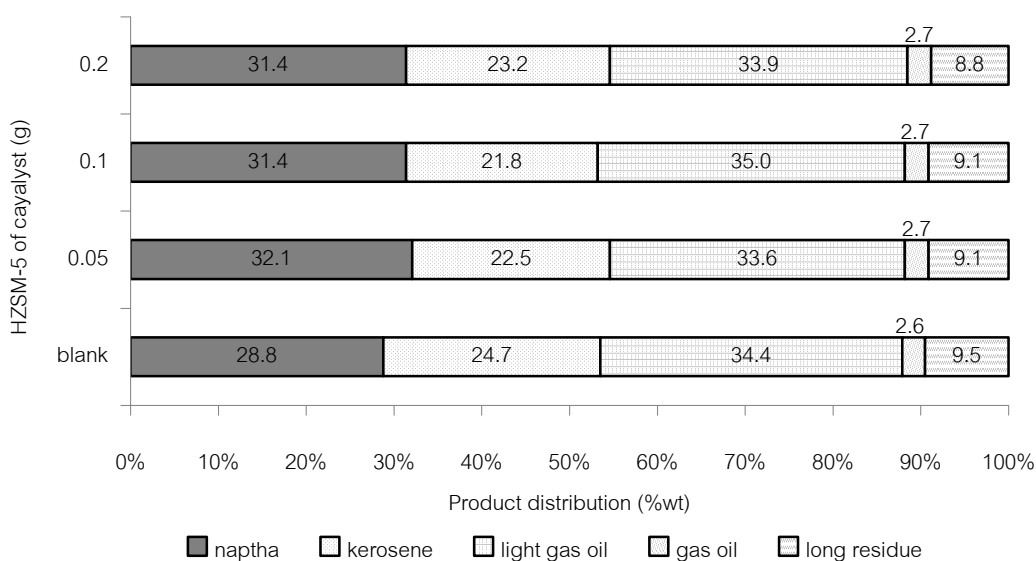
#### 4.2.5 อิทธิพลของตัวเร่งปฏิกิริยา HZSM-5 ต่อการกระจายตัวขององค์ประกอบผลิตภัณฑ์น้ำมัน

ศึกษาถึงอิทธิพลของน้ำหนักตัวเร่งปฏิกิริยา HZSM-5 ที่มีต่อการกระจายตัวขององค์ประกอบผลิตภัณฑ์น้ำมัน โดยทำการทดลองที่ 0.05, 0.1 และ 0.2 กรัม ซึ่งคิดเป็น 0.25, 0.5 และ 1% โดยน้ำหนักตามลำดับ และทำการเปรียบเทียบเมื่อไม่มีการเติมตัวเร่งปฏิกิริยา ทำการทดลองที่อุณหภูมิคงที่ 420 องศาเซลเซียส ภายใต้ความดันแก๊สไฮโดรเจนเริ่มต้น 100 ปอนด์/ตารางนิ้ว เวลาในการทำปฏิกิริยา 45 นาที ผลการทดลองแสดงดังรูปที่ 4.12 พบว่าเมื่อเติมตัวเร่งปฏิกิริยาจาก 0.05-0.2 กรัม ร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์น้ำมันที่ได้มีค่าลดลง เนื่องจากการเติมตัวเร่งปฏิกิริยาจะทำให้เกิดการแตกตัวของสารตั้งต้นได้ดีขึ้น ตัวเร่งปฏิกิริยาจะเข้าไปมีบทบาทในการแตกตัวของสารตั้งต้นให้เป็นสารผลิตภัณฑ์ได้มากขึ้นจึงทำให้สารตั้งต้นแตกตัวจากโมเลกุลขนาดใหญ่กลายเป็นโมเลกุลขนาดกลางและขนาดเล็กลงจนอาจจะกลายเป็นแก๊สไฮโดรคาร์บอนในปริมาณที่มากขึ้นจึงทำให้ได้ร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์น้ำมันต่ำลง



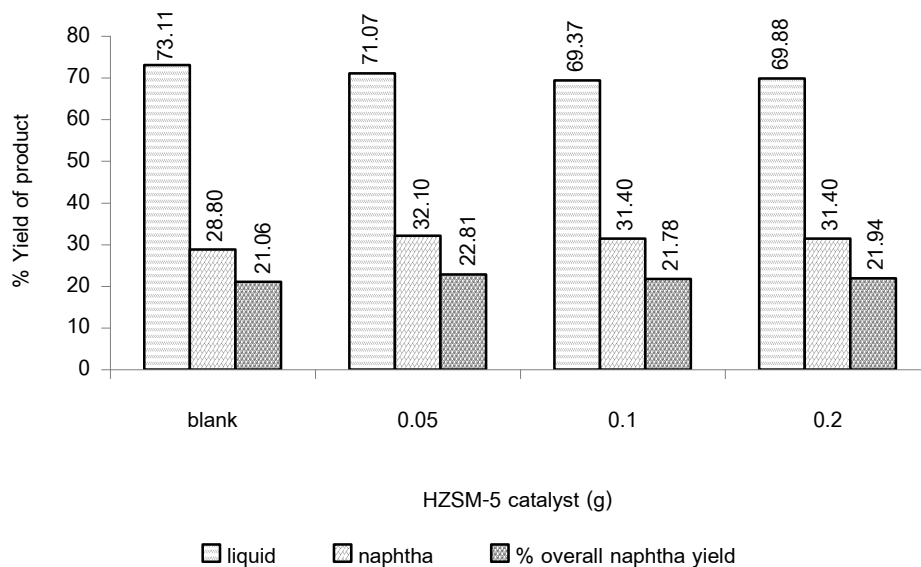
**รูปที่ 4.12** ผลของตัวเร่งปฏิกิริยา HZSM-5 ต่อร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์ ที่อุณหภูมิ 420 องศาเซลเซียส ความดันแก๊สไฮโดรเจนเริ่มต้น 100 ปอนด์/ตารางนิ้ว และเวลาในการทำปฏิกิริยา 45 นาที

เมื่อนำผลิตภัณฑ์น้ำมันมาทำการวิเคราะห์เพื่อหาค่าการกระจายตัวตามคาบจุดเดือดโดยใช้เครื่อง Simulated Distillation Gas Chromatograph ซึ่งผลการวิเคราะห์แสดงดังรูปที่ 4.13 พบว่าเมื่อมีการเติมตัวเร่งปฏิกิริยาจะมีการกระจายตัวของสัดส่วนผลิตภัณฑ์น้ำมันที่มีโมเลกุลขนาดเล็กเพิ่มขึ้น คือ ร้อยละผลได้ของเนฟทาเพิ่มขึ้นจาก 28.8 เป็น 32.1 ทั้งนี้เนื่องจากอิทธิพลจากการแตกตัวด้วยความร้อนในช่วงแรกของการเกิดปฏิกิริยา หลังจากนั้นตัวเร่งปฏิกิริยาจะมีบทบาทในการแตกตัวของโมเลกุลไฮโดรคาร์บอนให้มีขนาดเล็กลง ซึ่งมีขนาดพอเหมาะสำหรับขนาดรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยา เป็นเหตุให้เมื่อเติมตัวเร่งปฏิกิริยาจะได้ร้อยละผลได้ของเนฟทาเพิ่มมากขึ้น แต่เมื่อเพิ่มน้ำหนักตัวเร่งปฏิกิริยาจาก 0.05 เป็น 0.1 และ 0.2 กรัม พบว่าผลการทดลองค่อนข้างคงที่ คือ ร้อยละผลได้ของเนฟทามีค่าประมาณ 31.4 เคโรซีนร้อยละ 22.5 แก๊สออยล์เบา ร้อยละ 34.45 แก๊สออยล์ร้อยละ 2.7 และกากน้ำมันหนักร้อยละ 8.95

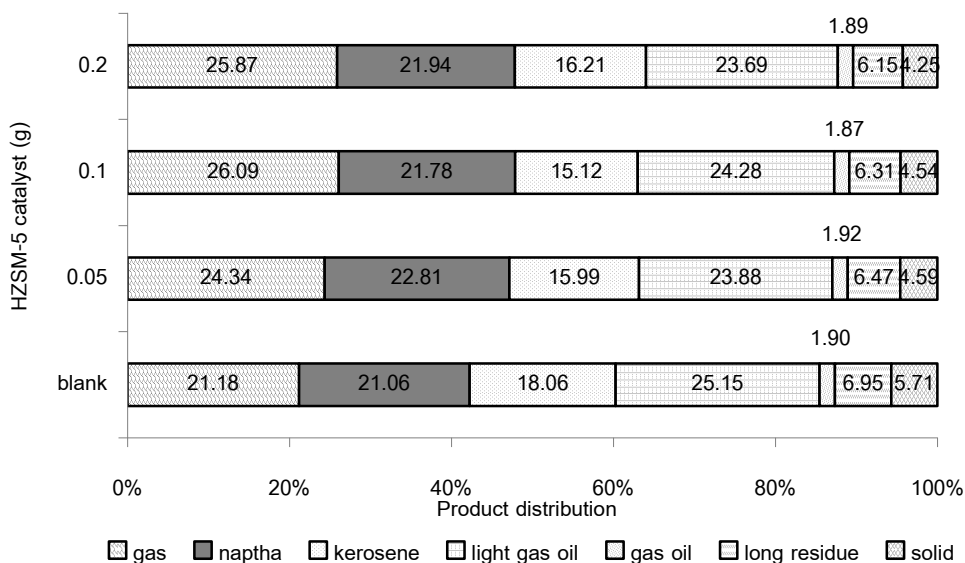


**รูปที่ 4.13** ผลการวิเคราะห์การกระจายตัวของผลิตภัณฑ์น้ำมันจากการแตกตัวของกลีเซอรอลเหลือทิ้งด้วยเครื่อง Simulated Distillation Gas Chromatograph ที่ปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยา HZSM-5 0.05-0.2 กรัม อุณหภูมิ 420 องศาเซลเซียส ความดันแก๊สไฮโดรเจนเริ่มต้น 100 ปอนด์/ตารางนิ้ว และเวลาในการทำปฏิกิริยา 45 นาที

โดยจากการวิเคราะห์หาร้อยละผลได้ของเนฟทาทั้งหมด แสดงดังรูปที่ 4.14 พบว่าเมื่อเติมตัวเร่งปฏิกิริยา HZSM-5 ปริมาณ 0.1-0.2 กรัม อาจให้ร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์น้ำมันต่ำกว่าเมื่อเติมตัวเร่งปฏิกิริยา 0.05 กรัม แต่การกระจายตัวของเนฟทาที่ได้กลับมีค่าค่อนข้างคงที่ ดังนั้นปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 0.05 กรัม จึงเป็นปริมาณที่เหมาะสมต่อการแตกตัวของกลีเซอรอลเหลือทิ้ง ที่อุณหภูมิ 420 องศาเซลเซียส เวลาในการทำปฏิกิริยา 45 นาที และความดันแก๊สไฮโดรเจนเริ่มต้น 100 ปอนด์/ตารางนิ้ว โดยได้ร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์น้ำมัน 71.07 ร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์แก๊ส 32.10 และร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์ของแข็ง 22.81 และมีองค์ประกอบของผลิตภัณฑ์น้ำมันโดยรวมเป็นร้อยละผลได้ของเนฟทา 22.81 เคโรซีน 15.99 แก๊สออยล์เบา 23.88 แก๊สออยล์ 1.92 และกากน้ำมันหนักร้อยละ 6.47 ซึ่งแสดงดังรูปที่ 4.15



**รูปที่ 4.14** ผลการวิเคราะห์องค์ประกอบของผลิตภัณฑ์น้ำมันด้วยเครื่อง Simulated Distillation Gas Chromatograph ที่ปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยา HZSM-5 0.05-0.2 กรัม อุณหภูมิ 420 องศาเซลเซียส ความดันแก๊สไฮโดรเจนเริ่มต้น 100 ปอนด์/ตารางนิ้ว และเวลาในการทำปฏิกิริยา 45 นาที

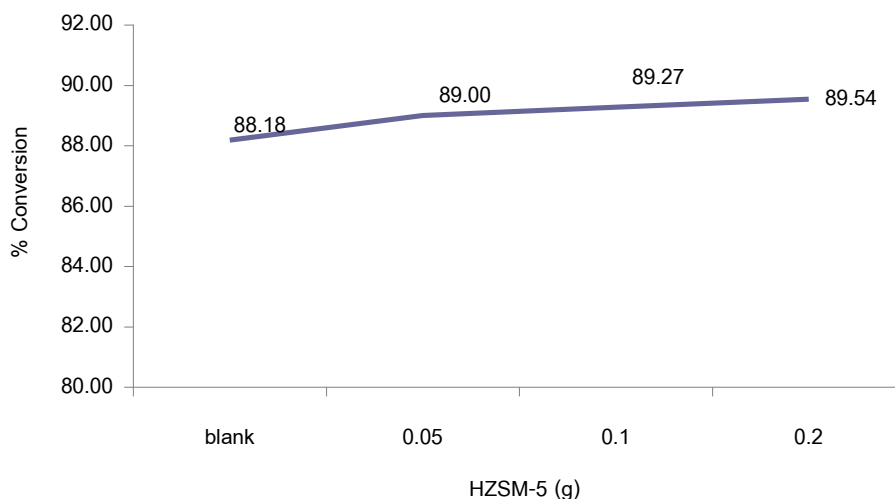


**รูปที่ 4.15** ผลการวิเคราะห์การกระจายตัวของผลิตภัณฑ์จากการแตกตัวของกลีเซอรอลเหลือทิ้งด้วยเครื่อง Simulated Distillation Gas Chromatograph ที่ปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยา HZSM-5 0.05-0.2 กรัม อุณหภูมิ 420 องศาเซลเซียส ความดันแก๊สไฮโดรเจนเริ่มต้น 100 ปอนด์/ตารางนิ้ว และเวลาในการทำปฏิกิริยา 45 นาที

4.2.6 ผลของตัวเร่งปฏิกิริยา HZSM-5 ต่อค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงของการกระจายตัวของผลิตภัณฑ์น้ำมัน

การศึกษาผลของตัวเร่งปฏิกิริยา HZSM-5 ต่อค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงของการกระจายตัวของผลิตภัณฑ์น้ำมัน จากการทดลองที่อุณหภูมิ 420 องศาเซลเซียส เวลาในการทำปฏิกิริยา 45 นาที ความดันแก๊สไฮโดรเจนเริ่มต้น 100 ปอนด์/ตารางนิ้ว ที่ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา HZSM-5 0.05-0.2 กรัม จากรูปที่ 4.16 เมื่อเปรียบเทียบค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงของการกระจายตัวของผลิตภัณฑ์น้ำมันเมื่อไม่มีการเติมตัวเร่งปฏิกิริยากับการเติมตัวเร่งปฏิกิริยา HZSM-5 0.05 กรัม พบว่าค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงของการกระจายตัวของผลิตภัณฑ์น้ำมันมีค่าเพิ่มขึ้นเพียงเล็กน้อย คือ เพิ่มขึ้นจาก 88.18 เป็น 89.00 โดยน้ำหนัก และทำนองเดียวกันกับเมื่อเพิ่มปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยาจาก 0.05 เป็น 0.1 และ 0.2 กรัม พบว่าค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงของการกระจายตัวของผลิตภัณฑ์น้ำมันมีค่าเพิ่มขึ้นเพียงเล็กน้อย คือ เพิ่มขึ้นเป็นร้อยละ 89.27 และ 89.54 โดยน้ำหนัก ตามลำดับ เนื่องจากการแตกตัวด้วยความร้อนในช่วงแรกของการเกิดปฏิกิริยา ส่งผลให้โมเลกุลของสารประกอบไฮโดรคาร์บอนหนักเกิดการแตกตัวเป็นไฮโดรคาร์บอนขนาดกลาง หลังจากนั้นตัวเร่งปฏิกิริยาจะมีบทบาทในการแตกตัวของโมเลกุลไฮโดรคาร์บอนขนาดกลางไปเป็นโมเลกุล

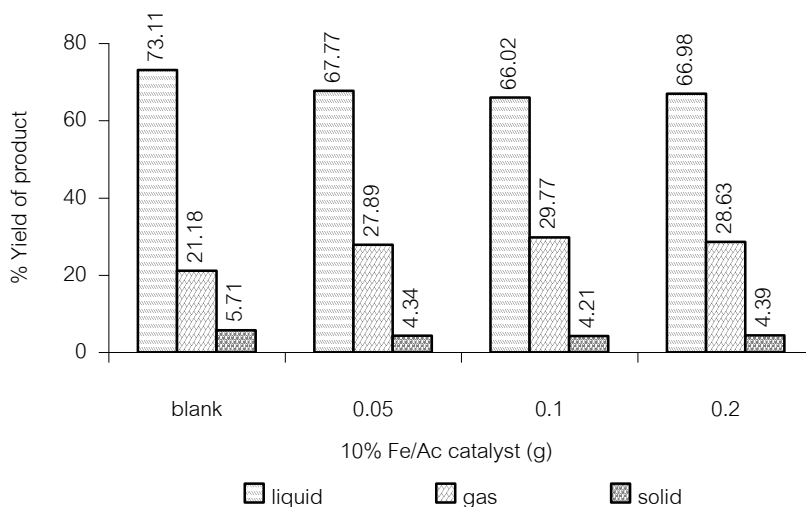
ไฮโดรคาร์บอนขนาดเล็ก ดังนั้นการเติมตัวเร่งปฏิกิริยาจึงไม่ส่งผลต่อค่าร้อยละการเปลี่ยนของการกระจายตัวของผลิตภัณฑ์น้ำมันมากนัก



**รูปที่ 4.16** ผลของตัวเร่งปฏิกิริยา HZSM-5 ต่อค่าร้อยละการเปลี่ยนของการกระจายตัวของผลิตภัณฑ์น้ำมัน ที่อุณหภูมิ 420 องศาเซลเซียส ความดันแก๊สไฮโดรเจนเริ่มต้น 100 ปอนด์/ตารางนิ้ว และเวลาในการทำปฏิกิริยา 45 นาที

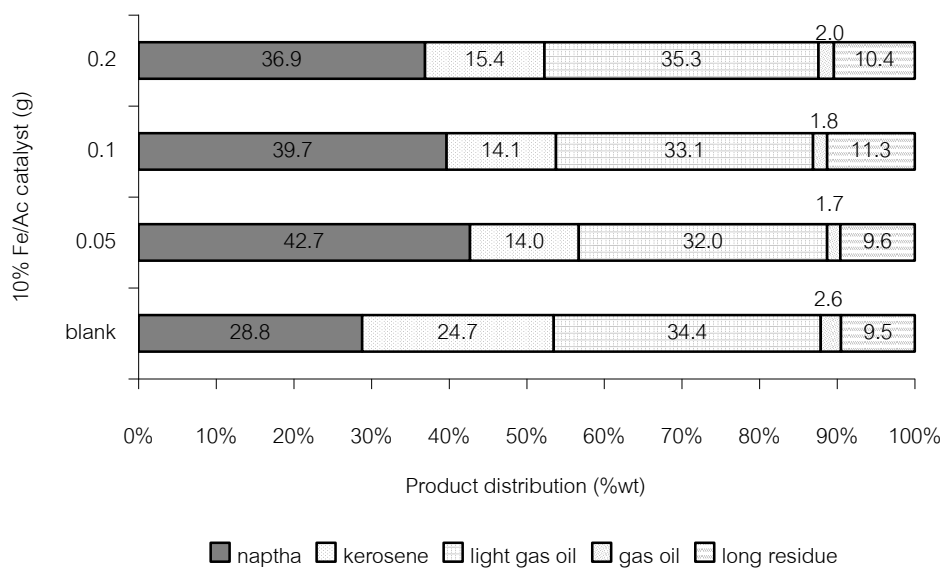
4.2.7 อิทธิพลของตัวเร่งปฏิกิริยา 10% เหล็กบนถ่านกัมมันต์ต่อการกระจายตัวขององค์ประกอบผลิตภัณฑ์น้ำมัน

ศึกษาถึงอิทธิพลของน้ำหนักตัวเร่งปฏิกิริยา 10% เหล็กบนถ่านกัมมันต์ที่มีต่อการกระจายตัวขององค์ประกอบผลิตภัณฑ์น้ำมัน โดยทำการทดลองที่ 0.05, 0.1 และ 0.2 กรัม ซึ่งคิดเป็น 0.25, 0.5 และ 1% โดยน้ำหนักตามลำดับ และทำการเปรียบเทียบเมื่อไม่มีการเติมตัวเร่งปฏิกิริยาทำการทดลองที่อุณหภูมิคงที่ 420 องศาเซลเซียส ภายใต้ความดันแก๊สไฮโดรเจนเริ่มต้น 100 ปอนด์/ตารางนิ้ว เวลาในการทำปฏิกิริยา 45 นาที ผลการทดลองแสดงดังรูปที่ 4.17 พบว่าเมื่อเติมตัวเร่งปฏิกิริยาจาก 0.05-0.2 กรัม ร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์น้ำมันที่ได้มีค่าลดลง เนื่องจากการเติมตัวเร่งปฏิกิริยาจะทำให้เกิดการแตกตัวของสารตั้งต้นได้ดีขึ้น ตัวเร่งปฏิกิริยาจะเข้าไปมีบทบาทในการแตกตัวของสารตั้งต้นให้เป็นสารผลิตภัณฑ์ได้มากขึ้น จึงทำให้สารตั้งต้นแตกตัวจากโมเลกุลขนาดใหญ่กลายเป็นโมเลกุลขนาดกลางและขนาดเล็กลงจนอาจจะเป็นแก๊สไฮโดรคาร์บอนในปริมาณที่มากขึ้นจึงทำให้ได้ร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์น้ำมันต่ำลง



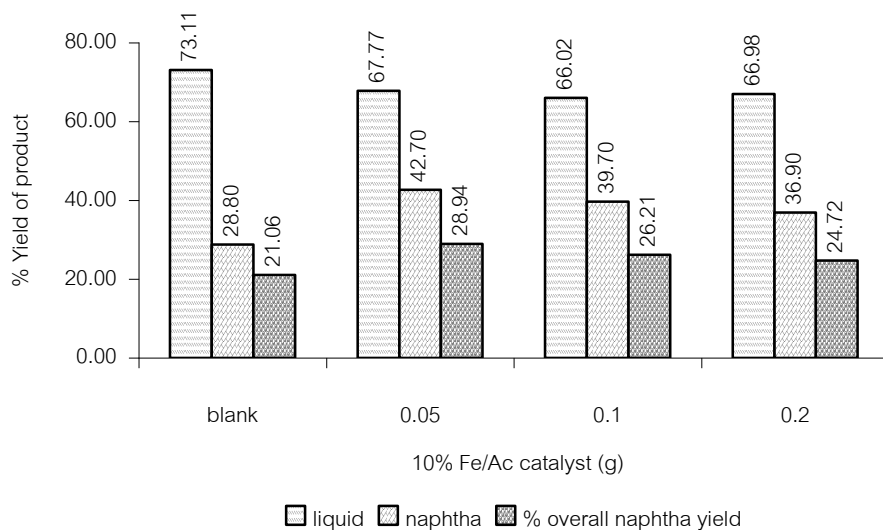
**รูปที่ 4.17** ผลของปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 10% เหล็กบนถ่านกัมมันต์ต่อร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์ ที่อุณหภูมิ 420 องศาเซลเซียส ความดันแก๊สไฮโดรเจนเริ่มต้น 100 ปอนด์/ตารางนิ้ว และเวลาในการทำปฏิกิริยา 45 นาที

เมื่อนำผลิตภัณฑ์น้ำมันมาทำการวิเคราะห์เพื่อหาค่าการกระจายตัวตามคาบจุดเดือดโดยใช้เครื่อง Simulated Distillation Gas Chromatograph ซึ่งผลการวิเคราะห์แสดงดังรูปที่ 4.18 พบว่าเมื่อมีการเติมตัวเร่งปฏิกิริยาจะมีการกระจายตัวของสัดส่วนผลิตภัณฑ์น้ำมันที่มีโมเลกุลขนาดเล็กเพิ่มขึ้น คือ ร้อยละผลได้ของแนฟทาเพิ่มขึ้นจาก 28.8 เป็น 42.7 ทั้งนี้เนื่องจากอิทธิพลจากการแตกตัวด้วยความร้อนในช่วงแรกของการเกิดปฏิกิริยา หลังจากนั้นตัวเร่งปฏิกิริยาจะมีบทบาทในการแตกตัวของโมเลกุลไฮโดรคาร์บอนให้มีขนาดเล็กลง ซึ่งมีขนาดพอเหมาะกับความรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยา เป็นเหตุให้เมื่อเติมตัวเร่งปฏิกิริยาจะได้ร้อยละผลได้ของแนฟทาเพิ่มมากขึ้น แต่เมื่อเพิ่มน้ำหนักตัวเร่งปฏิกิริยาจาก 0.05 เป็น 0.1 และ 0.2 กรัม พบว่าร้อยละผลได้ของแนฟทาลดลง คือ ร้อยละผลได้ของแนฟทาลดลงเป็นร้อยละ 39.7 และร้อยละ 36.9 ตามลำดับ ทั้งนี้เนื่องจากอิทธิพลจากการแตกตัวด้วยความร้อนในช่วงแรกของการเกิดปฏิกิริยา จะส่งผลให้โมเลกุลของสารประกอบไฮโดรคาร์บอนสายโซ่ยาวเกิดการแตกตัวเป็นไฮโดรคาร์บอนขนาดกลาง หลังจากนั้นตัวเร่งปฏิกิริยาจะมีบทบาทในการแตกตัวของโมเลกุลไฮโดรคาร์บอนขนาดกลางซึ่งมีขนาดพอเหมาะกับความรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยาไปเป็นโมเลกุลไฮโดรคาร์บอนขนาดเล็กจำพวกแนฟทาและแก๊สไฮโดรคาร์บอน เป็นเหตุให้เมื่อเพิ่มปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยา 10% เหล็กบนถ่านกัมมันต์ เป็น 0.1 และ 0.2 กรัม ร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์น้ำมันและแนฟทาจึงลดลงเนื่องจากเกิดผลิตภัณฑ์แก๊สเพิ่มมากขึ้น

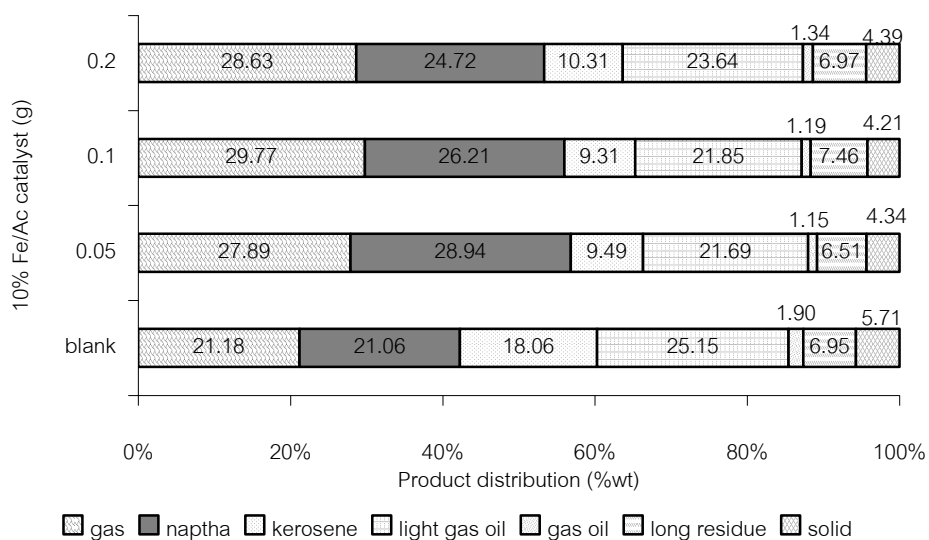


**รูปที่ 4.18** ผลการวิเคราะห์การกระจายตัวของผลิตภัณฑ์น้ำมันจากการแตกตัวของกลีเซอรอลเหลือทิ้งด้วยเครื่อง Simulated Distillation Gas Chromatograph ที่ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 10% เหล็กบนถ่านกัมมันต์ 0.05-0.2 กรัม อุณหภูมิ 420 องศาเซลเซียส ความดันแก๊สไฮโดรเจนเริ่มต้น 100 ปอนด์/ตารางนิ้ว และเวลาในการทำปฏิกิริยา 45 นาที

โดยจากการวิเคราะห์หาร้อยละผลได้ของเนฟทาทั้งหมด แสดงดังรูปที่ 4.19 พบว่าเมื่อเติมตัวเร่งปฏิกิริยา 10% เหล็กบนถ่านกัมมันต์ ปริมาณ 0.1-0.2 กรัม อาจให้ร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์น้ำมันต่ำกว่าเมื่อเติมตัวเร่งปฏิกิริยา 0.05 กรัม แต่การกระจายตัวของเนฟทาที่ได้กลับมีค่าค่อนข้างลดลง ดังนั้นปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 0.05 กรัม จึงเป็นปริมาณที่เหมาะสมต่อการแตกตัวของกลีเซอรอลเหลือทิ้งด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา 10% เหล็กบนถ่านกัมมันต์ ที่อุณหภูมิ 420 องศาเซลเซียส เวลาในการเกิดปฏิกิริยา 45 นาที และความดันแก๊สไฮโดรเจนเริ่มต้น 100 ปอนด์/ตารางนิ้ว โดยได้ร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์น้ำมัน 67.77 ร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์แก๊ส 27.89 และร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์ของแข็ง 4.34 และมีองค์ประกอบของผลิตภัณฑ์น้ำมันโดยรวมเป็นร้อยละผลได้ของเนฟทา 28.94 เคโรซีน 9.49 แก๊สออยล์เบา 21.69 แก๊สออยล์ 1.15 และกากน้ำมันร้อยละ 6.51 ซึ่งแสดงดังรูปที่ 4.20



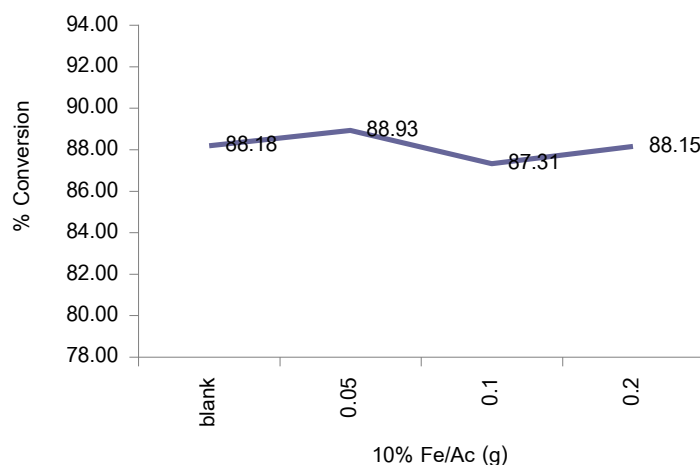
**รูปที่ 4.19** ผลการวิเคราะห์องค์ประกอบของผลิตภัณฑ์น้ำมันด้วยเครื่อง Simulated Distillation Gas Chromatograph ที่ปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยา 10% เหล็กบนถ่านกัมมันต์ 0.05-0.2 กรัม อุณหภูมิ 420 องศาเซลเซียส ความดันแก๊สไฮโดรเจนเริ่มต้น 100 ปอนด์/ตารางนิ้ว และเวลาในการทำปฏิกิริยา 45 นาที



**รูปที่ 4.20** ผลการวิเคราะห์การกระจายตัวของผลิตภัณฑ์จากการแตกตัวของกลีเซอรอลเหลือทิ้งด้วยเครื่อง Simulated Distillation Gas Chromatograph ที่ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 10% เหล็กบนถ่านกัมมันต์ 0.05-0.2 กรัม อุณหภูมิ 420 องศาเซลเซียส ความดันแก๊สไฮโดรเจนเริ่มต้น 100 ปอนด์/ตารางนิ้ว และเวลาในการทำปฏิกิริยา 45 นาที

4.2.8 ผลของตัวเร่งปฏิกิริยา 10% เหล็กบนถ่านกัมมันต์ต่อค่าร้อยละการเปลี่ยนของการกระจายตัวของผลิตภัณฑ์น้ำมัน

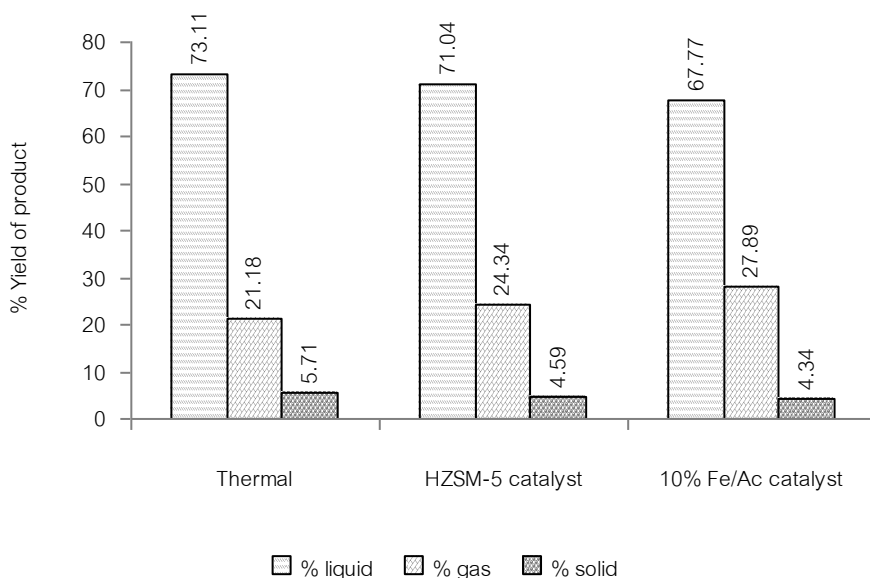
การศึกษาผลของตัวเร่งปฏิกิริยา 10% เหล็กบนถ่านกัมมันต์ต่อค่าร้อยละการเปลี่ยนของการกระจายตัวของผลิตภัณฑ์น้ำมัน จากการทดลองที่อุณหภูมิ 420 องศาเซลเซียส เวลาในการทำปฏิกิริยา 45 นาที ความดันแก๊สไฮโดรเจนเริ่มต้น 100 ปอนด์/ตารางนิ้ว ที่ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 10% เหล็กบนถ่านกัมมันต์ 0.05-0.2 กรัม จากรูปที่ 4.21 เมื่อเปรียบเทียบค่าร้อยละการเปลี่ยนของการกระจายตัวของผลิตภัณฑ์น้ำมันเมื่อไม่มีการเติมตัวเร่งปฏิกิริยากับการเติมตัวเร่งปฏิกิริยา 10% เหล็กบนถ่านกัมมันต์ 0.05-0.2 กรัม พบว่าค่าร้อยละการเปลี่ยนของการกระจายตัวของผลิตภัณฑ์น้ำมันค่อนข้างมีค่าคงที่ คือมีค่าประมาณร้อยละ 88.13 โดยน้ำหนัก เนื่องจากการแตกตัวด้วยความร้อนในช่วงแรกของการเกิดปฏิกิริยา ส่งผลให้โมเลกุลของสารประกอบไฮโดรคาร์บอนหนักเกิดการแตกตัวเป็นไฮโดรคาร์บอนขนาดกลาง หลังจากนั้นตัวเร่งปฏิกิริยาจะมีบทบาทในการแตกตัวของโมเลกุลไฮโดรคาร์บอนขนาดกลางไปเป็นโมเลกุลไฮโดรคาร์บอนขนาดเล็ก ดังนั้นการเติมตัวเร่งปฏิกิริยาจึงไม่ส่งผลต่อค่าร้อยละการเปลี่ยนของการกระจายตัวของผลิตภัณฑ์น้ำมันมากนัก



**รูปที่ 4.21** ผลของตัวเร่งปฏิกิริยา 10% เหล็กบนถ่านกัมมันต์ต่อค่าร้อยละการเปลี่ยนของการกระจายตัวของผลิตภัณฑ์น้ำมันที่อุณหภูมิ 420 องศาเซลเซียส ความดันแก๊สไฮโดรเจนเริ่มต้น 100 ปอนด์/ตารางนิ้ว และเวลาในการทำปฏิกิริยา 45 นาที

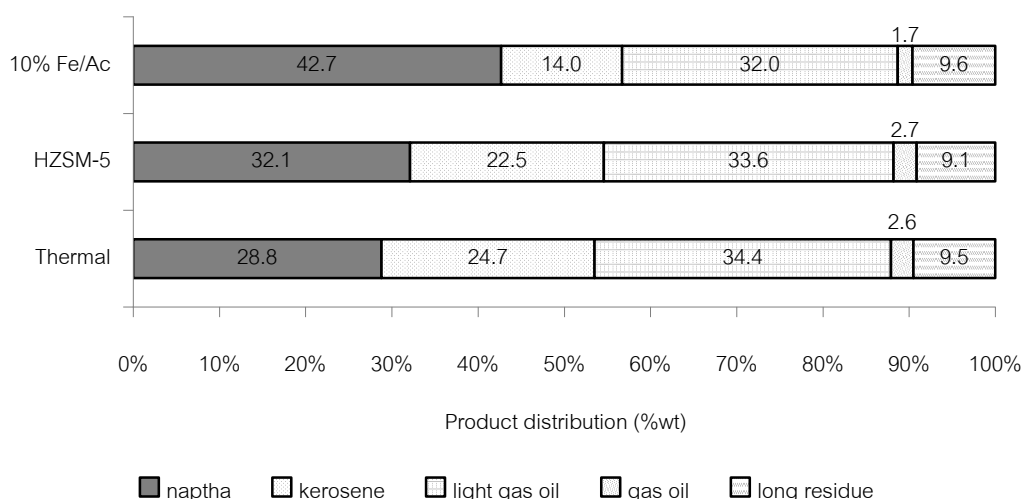
#### 4.3 การเปรียบเทียบผลการแตกตัวของกลีเซอรอลเหลือทิ้งด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา HZSM-5 และตัวเร่งปฏิกิริยา 10% เหล็กบนถ่านกัมมันต์

เมื่อทำการเปรียบเทียบผลการทดลองที่ได้จากการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งสองชนิด คือ ตัวเร่งปฏิกิริยา HZSM-5 และ ตัวเร่งปฏิกิริยา 10% เหล็กบนถ่านกัมมันต์ และการแตกตัวด้วยความร้อน (Thermal cracking) ซึ่งแสดงดังรูปที่ 4.22 จะเห็นได้ว่ากระบวนการ Thermal cracking ให้อะไร้อยู่ผลได้ของผลิตภัณฑ์น้ำมันมากที่สุด เนื่องจากการแตกตัวด้วยความร้อนเพียงอย่างเดียวโดยไม่มีตัวเร่งปฏิกิริยา จะไม่สามารถทำให้สารตั้งต้นโมเลกุลใหญ่บางตัวแตกตัวเป็นโมเลกุลเล็กได้ และเมื่อทำการเปรียบเทียบตัวเร่งปฏิกิริยา HZSM-5 และตัวเร่งปฏิกิริยา 10% เหล็กบนถ่านกัมมันต์ พบว่าการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 10% เหล็กบนถ่านกัมมันต์ จะได้อะไร้อยู่ผลได้ของผลิตภัณฑ์น้ำมันต่ำกว่าและได้อะไร้อยู่ผลได้ของผลิตภัณฑ์แก๊สสูงกว่า ทั้งนี้เนื่องมาจากตัวเร่งปฏิกิริยา 10% เหล็กบนถ่านกัมมันต์ มีพื้นที่ผิวในการเกิดปฏิกิริยามากกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา HZSM-5 ซึ่งจะทำให้เกิดเป็นผลิตภัณฑ์ที่โมเลกุลเล็กจำพวกแก๊สไฮโดรคาร์บอน  $C_1$ - $C_4$  ได้มากกว่า จึงทำให้ได้อะไร้อยู่ผลได้ของผลิตภัณฑ์แก๊สมากกว่าและได้อะไร้อยู่ผลได้ของผลิตภัณฑ์น้ำมันน้อยกว่า

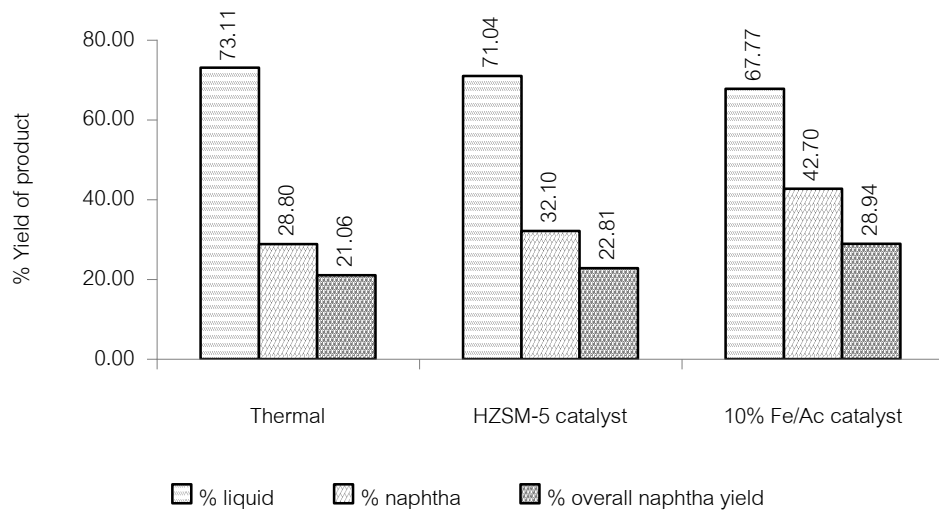


**รูปที่ 4.22** ผลของการเติมตัวเร่งปฏิกิริยา HZSM-5 และ 10% เหล็กบนถ่านกัมมันต์ปริมาณ 0.05 กรัม ต่อร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์ที่อุณหภูมิ 420 องศาเซลเซียส ความดันแก๊สไฮโดรเจนเริ่มต้น 100 ปอนด์/ตารางนิ้ว และเวลาในการทำปฏิกิริยา 45 นาที

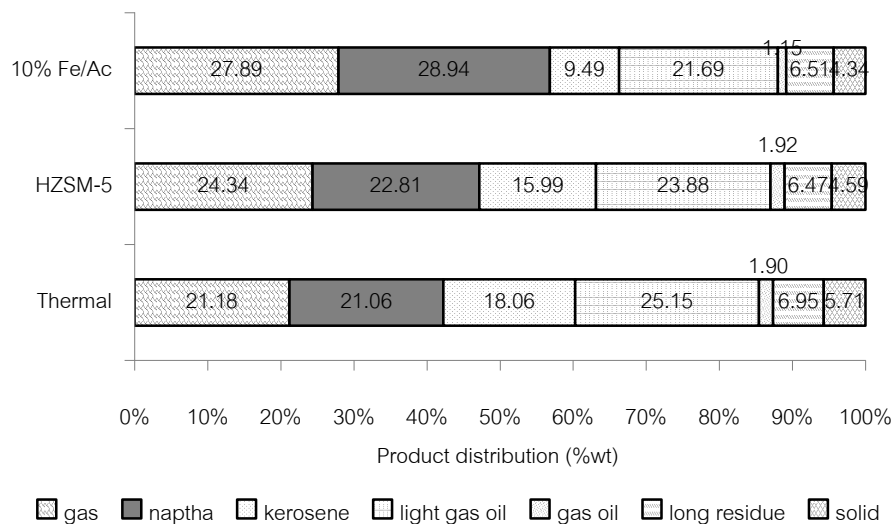
เมื่อนำผลิตภัณฑ์น้ำมันมาทำการวิเคราะห์เพื่อหาค่าการกระจายตัวตามคาบจุดเดือดโดยใช้เครื่อง Simulated Distillation Gas Chromatograph ซึ่งผลการวิเคราะห์แสดงดังรูปที่ 4.23 พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา 10% เหล็กบนถ่านกัมมันต์ให้ร้อยละผลได้ของแนฟทา 42.7 ซึ่งมากกว่าในกรณีที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา HZSM-5 ซึ่งให้ร้อยละผลได้ของแนฟทาเพียง 32.1 ทั้งนี้เนื่องมาจากตัวเร่งปฏิกิริยา 10% เหล็กบนถ่านกัมมันต์มีพื้นที่ผิวในการเกิดปฏิกิริยามากกว่า จึงทำให้สารตั้งต้นสามารถแตกตัวได้ดีกว่าจึงได้ปริมาณของแนฟทามากกว่า ส่วนการแตกตัวแบบ Thermal cracking ให้ร้อยละผลได้ของแนฟทาลดกว่าในกรณีที่เติมตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งสองชนิด เนื่องจากการใช้ความร้อนเพียงอย่างเดียวต้องใช้เวลาและอุณหภูมิสูงจึงจะสามารถแตกตัวได้และอาจจะได้ผลิตภัณฑ์ที่ไม่ต้องการ และเมื่อเปรียบเทียบร้อยละผลได้ของแนฟทาทั้งหมด แสดงดังรูปที่ 4.24 และ 4.25 พบว่า ภาวะที่ให้ร้อยละผลได้ของแนฟทาส่งที่สุด คือ ภาวะที่ใช้ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 10% เหล็กบนถ่านกัมมันต์ 0.05 กรัม อุณหภูมิ 420 องศาเซลเซียส ความดันแก๊สไฮโดรเจน 100 ปอนด์/ตารางนิ้ว และเวลาในการทำปฏิกิริยา 45 นาที โดยได้ร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์น้ำมัน 67.77 ร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์แก๊ส 27.89 และร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์ของแข็ง 4.34 และมีองค์ประกอบของผลิตภัณฑ์น้ำมันเป็นร้อยละผลได้ของแนฟทา 28.94 เคโรซีน 9.49 แก๊สออยล์เบา 21.69 แก๊สออยล์ 1.15 และกากน้ำมันหนักร้อยละ 6.51



**รูปที่ 4.23** ผลการวิเคราะห์การกระจายตัวของผลิตภัณฑ์น้ำมันจากการแตกตัวของกลีเซอรอลเหลือทิ้งด้วยเครื่อง Simulated Distillation Gas Chromatograph ที่การเติมตัวเร่งปฏิกิริยา HZSM-5 และ 10% เหล็กบนถ่านกัมมันต์ปริมาณ 0.05 กรัม อุณหภูมิ 420 องศาเซลเซียส ความดันแก๊สไฮโดรเจนเริ่มต้น 100 ปอนด์/ตารางนิ้ว และเวลาในการทำปฏิกิริยา 45 นาที



**รูปที่ 4.24** ผลการวิเคราะห์องค์ประกอบของผลิตภัณฑ์น้ำมันด้วยเครื่อง Simulated Distillation Gas Chromatograph ที่การเติมตัวเร่งปฏิกิริยา HZSM -5 และ 10% เหล็กบนถ่านกัมมันต์ ปริมาณ 0.05 กรัม กรัมอุณหภูมิตั้งที่ 420 องศาเซลเซียส ความดันแก๊สไฮโดรเจนเริ่มต้น 100 ปอนด์/ตารางนิ้ว และเวลาในการทำปฏิกิริยา 45 นาที

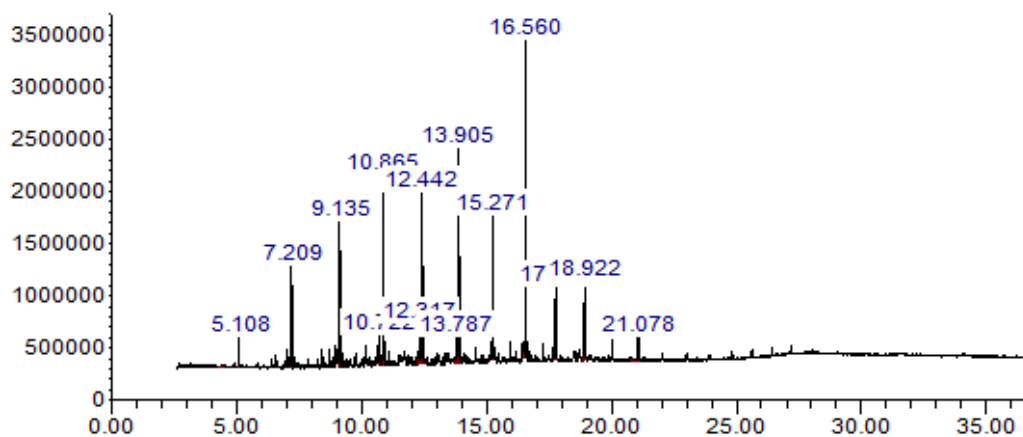


**รูปที่ 4.25** ผลการวิเคราะห์การกระจายตัวของผลิตภัณฑ์จากการแตกตัวของกลีเซอรอลเหลือทิ้ง ด้วยเครื่อง Simulated Distillation Gas Chromatograph ที่การเติมตัวเร่งปฏิกิริยา HZSM -5 และ 10% เหล็กบนถ่านกัมมันต์ ปริมาณ 0.05 กรัม อุณหภูมิตั้งที่ 420 องศาเซลเซียส ความดันแก๊สไฮโดรเจนเริ่มต้น 100 ปอนด์/ตารางนิ้ว และเวลาในการทำปฏิกิริยา 45 นาที

#### 4.4 การวิเคราะห์องค์ประกอบของผลิตภัณฑ์น้ำมันด้วยเทคนิค Gas Chromatography - Mass Spectrometry

เมื่อทำการทดลองหาภาวะที่เหมาะสมแล้วนำผลิตภัณฑ์น้ำมันมาวิเคราะห์หาองค์ประกอบโดยนำตัวอย่างผลิตภัณฑ์น้ำมันที่ได้จากการทดลองที่อุณหภูมิ 420 องศาเซลเซียส เวลาในการทำปฏิกิริยา 45 นาที ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 10% เหล็กบนถ่านกัมมันต์ 0.05 กรัม และความดันแก๊สไฮโดรเจนเริ่มต้น 100 ปอนด์/ตารางนิ้ว จากการวิเคราะห์องค์ประกอบด้วยเทคนิค Gas Chromatography - Mass Spectrometry แสดงดังรูปที่ 4.26 พบว่าผลิตภัณฑ์น้ำมันที่ได้มีองค์ประกอบส่วนใหญ่เป็นออกเทน ( $C_8H_{18}$ ) และแอลเคน ซึ่งประกอบด้วย โนเนน ( $CH_3(CH_2)_7CH_3$ ), เดคเคน ( $C_{10}H_{22}$ ), อันเดคเคน ( $CH_3(CH_2)_9CH_3$ ), โดเดคเคน ( $C_{12}H_{26}$ ), ไตรเดคเคน ( $C_{13}H_{28}$ ), เตตระเดคเคน ( $C_{14}H_{30}$ ), เพนตะเดคเคน ( $C_{15}H_{32}$ ), เฮกซะเดคเคน ( $C_{16}H_{34}$ ), เฮปตะเดคเคน ( $C_{17}H_{36}$ ), ออกตะเดคเคน ( $C_{18}H_{38}$ ) ซึ่งแสดงรายละเอียดของผลิตภัณฑ์ดังตารางที่ 4.4

Abundance



Time-->

รูปที่ 4.26 GC-MS Chromatogram ของผลิตภัณฑ์น้ำมันที่ได้จากการแตกตัวของกลีเซอรอลเหลือทิ้ง ที่อุณหภูมิ 420 องศาเซลเซียส เวลาในการทำปฏิกิริยา 45 นาที ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 10% เหล็กบนถ่านกัมมันต์ 0.05 กรัม และความดันแก๊สไฮโดรเจนเริ่มต้น 100 ปอนด์/ตารางนิ้ว

ตารางที่ 4.4 องค์ประกอบของผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการแตกตัวเชิงเร่งปฏิกิริยาของกลีเซอรอลเหลือทิ้ง โดยการวิเคราะห์ด้วยเครื่อง Gas Chromatograph Mass Spectrometer

Peak	RT	Name
1	5.108	Octane
2	7.209	Nonane
3	9.315	Decane
4	10.722	5,6-Methylenedecane
5	10.865	Undecane
6	12.317	1-Dodecane
7	12.442	Dodecane
8	13.787	1-Tridecane
9	13.905	Tridecane
10	15.271	Tetradecane
11	16.560	Pentadecane
12	17.771	Hexadecane
13	18.922	Heptadecane
14	20.014	Octadecane
15	21.078	2-Heptadecanone

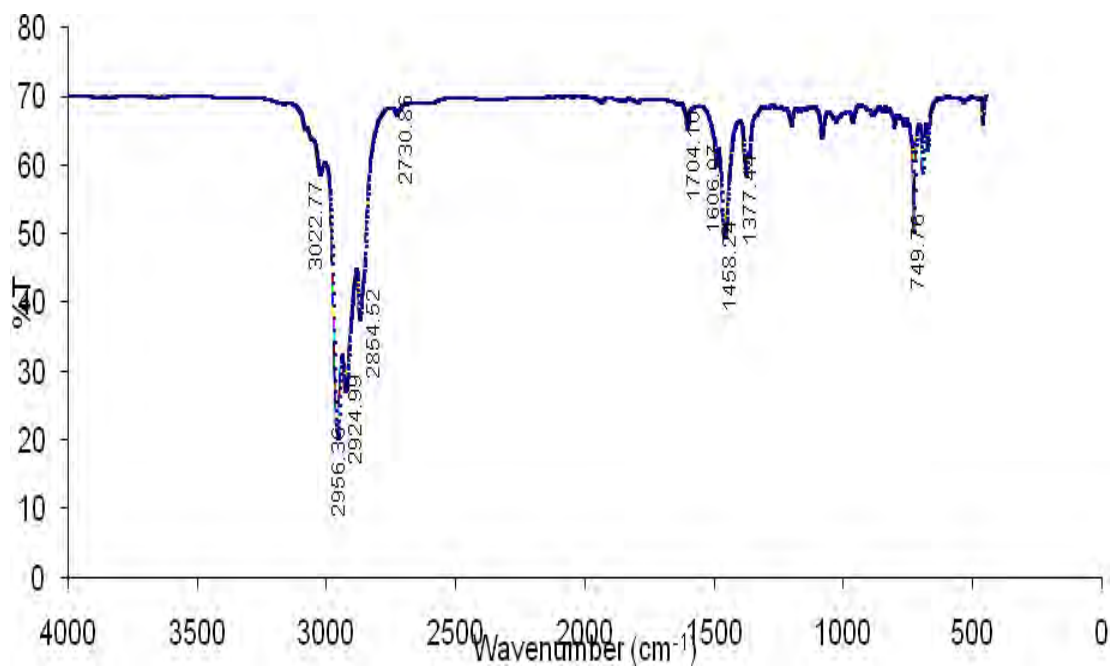
#### 4.5 การวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันของผลิตภัณฑ์น้ำมันที่ได้จากการทดลอง

จากงานวิจัยของ Binlin Dou และคณะ (2009) วิเคราะห์หาหมู่ฟังก์ชันของกลีเซอรอลเหลือทิ้งที่ได้จากกระบวนการผลิตไบโอดีเซลพบว่าที่ความยาวคลื่น 3636, 3724.4, 3853.2, 3948.1 และ 1508.6  $\text{cm}^{-1}$  พบแถบการยืดของหมู่ O-H (O-H stretching) จากน้ำ ที่ความยาวคลื่น 2924 และ 2842  $\text{cm}^{-1}$  พบแถบการสั่นของหมู่ C-H (C-H vibrations) จากหมู่  $\text{CH}_3$  และ  $\text{CH}_2$  ที่ความยาวคลื่น 1102.6, 2184.7 และ 2090.6  $\text{cm}^{-1}$  พบแถบการยืดของหมู่ C-O

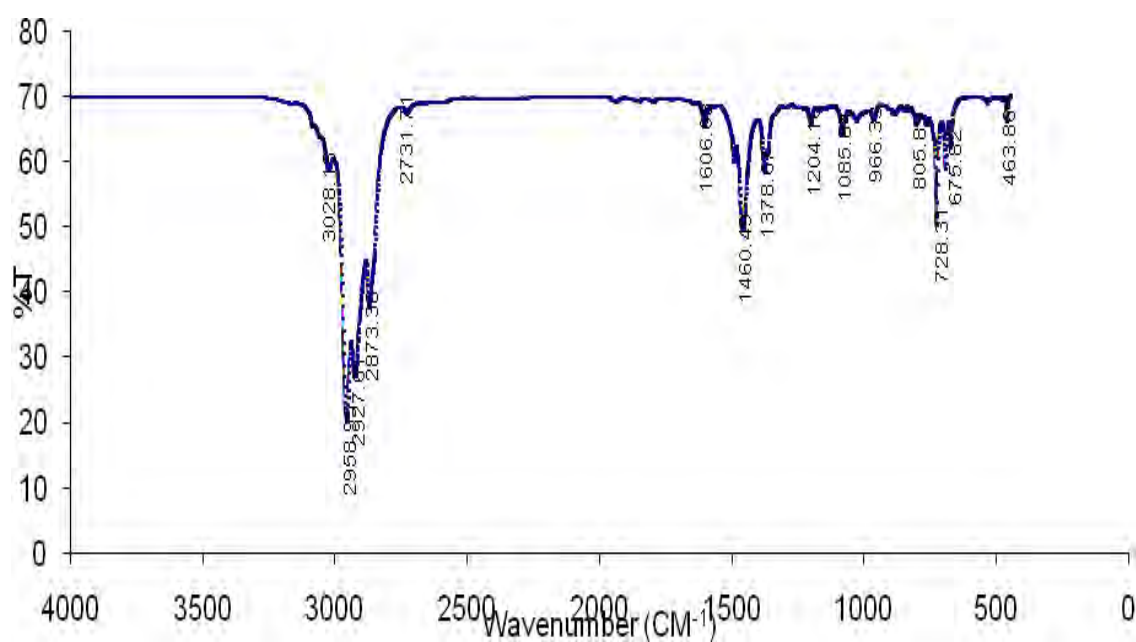
(C-O stretching) ที่ความยาวคลื่น 669.4, 2309.6, 2321.4, 2344.8 และ 2351.2 พบโครงสร้างของ CO<sub>2</sub> และที่ความยาวคลื่น 911.9 และ 1733.4 cm<sup>-1</sup> พบหมู่ฟังก์ชันของ C=C และ C=O จากสารประกอบคาร์บอกซิลิก (Carboxylic compound)

เมื่อทำการทดลองหาภาวะที่เหมาะสมแล้วนำผลิตภัณฑ์น้ำมันมาวิเคราะห์หาหมู่ฟังก์ชันโดยนำตัวอย่างผลิตภัณฑ์น้ำมันที่ได้จากการทดลองที่อุณหภูมิ 420 องศาเซลเซียส เวลาในการทำปฏิกิริยา 45 นาที ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 10% เหล็กบนถ่านกัมมันต์ 0.05 กรัม และความดันแก๊สไฮโดรเจนเริ่มต้น 100 ปอนด์/ตารางนิ้ว จากการวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันด้วยเครื่อง Fourier Transform Infrared Spectrophotometer ซึ่งแสดงดังรูปที่ 4.27 พบว่าผลิตภัณฑ์น้ำมันที่ได้มีหมู่ฟังก์ชันเป็นวงแหวนซึ่งแสดงความเป็นแอลกอฮอล์ และหมู่ฟังก์ชันที่เป็นสารประกอบไฮโดรคาร์บอนจำพวกอะลิฟาติก โดยจะเห็นพีกได้ชัดเจนที่ 1600 cm<sup>-1</sup> ซึ่งจะแสดงเป็นพันธะคู่ของ C=C ในแอลกอฮอล์ พีกที่ 1700 cm<sup>-1</sup> ของหมู่ฟังก์ชันคาร์บอนิล (carbonyl group) พีกที่ 1377 cm<sup>-1</sup> และ 1458 cm<sup>-1</sup> แสดงหมู่ฟังก์ชันของเมทิล (methyl group) พีกที่เห็นชัดเจนที่ 900 cm<sup>-1</sup> – 720 cm<sup>-1</sup> แสดงถึงของวงแหวนของเบนซีน และพีกที่ 3100-2850 cm<sup>-1</sup> แสดงหมู่ฟังก์ชันของ C - H (stretching)

เมื่อนำน้ำมันเบนซิน มาทำการวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันด้วยเครื่อง Fourier Transform Infrared Spectrophotometer พบว่าผลิตภัณฑ์น้ำมันที่ได้มีหมู่ฟังก์ชันเป็นวงแหวนซึ่งแสดงความเป็นแอลกอฮอล์ และหมู่ฟังก์ชันที่เป็นสารประกอบไฮโดรคาร์บอนจำพวกอะลิฟาติก ดังแสดงในรูปที่ 4.28 ซึ่งเมื่อนำมาเปรียบเทียบกับผลิตภัณฑ์น้ำมันที่ได้จากการแตกตัวของกลีเซอรอลเหลือทิ้งในเครื่องปฏิกรณ์ขนาดเล็ก จะเห็นได้ว่ามีหมู่ฟังก์ชันที่คล้ายคลึงกัน



รูปที่ 4.27 FT-IR Spectrum ของผลิตภัณฑ์น้ำมันที่ได้จากการแตกตัวของกลีเซอรอลเหลือทิ้ง ที่อุณหภูมิ 420 องศาเซลเซียส เวลาในการทำปฏิกิริยา 45 นาที ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 10% เหล็กบนถ่านกัมมันต์ 0.05 กรัม และความดันแก๊สไฮโดรเจนเริ่มต้น 100 ปอนด์/ตารางนิ้ว



รูปที่ 4.28 FT-IR Spectrum ของน้ำมันเชื้อเพลิงเบนซินออกเทน 91

## บทที่ 5

### สรุปผลการทดลองและข้อเสนอแนะ

#### 5.1 สรุปผลการทดลอง

จากการศึกษาการแตกตัวของกลีเซอรอลเหลือทิ้งในเครื่องปฏิกรณ์ขนาดเล็ก ตัวแปรที่ทำการศึกษาประกอบด้วยอุณหภูมิ 380-440 องศาเซลเซียส เวลาในการทำปฏิกิริยา 30-75 นาที ความดันแก๊สไฮโดรเจนเริ่มต้น 100 ปอนด์/ตารางนิ้ว และชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยา โดยตัวเร่งปฏิกิริยาที่เลือกใช้ คือ ตัวเร่งปฏิกิริยา HZSM-5 ปริมาณ 0.05-0.2 กรัม และตัวเร่งปฏิกิริยา 10% เหล็กบนถ่านกัมมันต์ ปริมาณ 0.05-0.2 กรัม ทำการศึกษาหาภาวะที่เหมาะสมในการเกิดปฏิกิริยาทั้งในเชิงปริมาณเพื่อหำร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์น้ำมัน และเชิงคุณภาพโดยวิเคราะห์ค่าการกระจายตัวของผลิตภัณฑ์น้ำมันตามคาบจุดเดือดด้วยเครื่อง Simulated Distillation Gas Chromatography สามารถสรุปผลการทดลองได้ดังนี้

- ปัจจัยหลักที่มีอิทธิพลต่อร้อยละผลได้ผลิตภัณฑ์น้ำมันได้แก่ อุณหภูมิ เวลาในการทำปฏิกิริยา ชนิดและปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยา
- ภาวะที่เหมาะสมในการแตกตัวด้วยความร้อนของกลีเซอรอลเหลือทิ้ง โดยให้แนวโน้มของค่าการกระจายตัวผลิตภัณฑ์น้ำมันได้ดีที่สุด คือ

อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา	420 องศาเซลเซียส
เวลาในการทำปฏิกิริยา	45 นาที
ความดันแก๊สไฮโดรเจนเริ่มต้น	100 ปอนด์/ตารางนิ้ว

โดยภาวะข้างต้นได้ร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์น้ำมัน 73.11 ร้อยละผลได้ของแก๊ส 21.18 ร้อยละผลได้ของแข็ง 5.71 โดยน้ำหนัก องค์ประกอบผลิตภัณฑ์น้ำมันที่ได้มีร้อยละผลได้ของเนฟทา 21.06 เคโรซีน 18.06 แก๊สออยล์เบา 25.5 แก๊สออยล์ 1.90 และกากน้ำมันหนัก 6.95 โดยน้ำหนัก

- ภาวะที่เหมาะสมในการแตกตัวเชิงเร่งปฏิกิริยาของกลีเซอรอลเหลือทิ้ง เมื่อใช้ HZSM-5 เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา โดยให้แนวโน้มของค่าการกระจายตัวผลิตภัณฑ์น้ำมันได้ดีที่สุด คือ

อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา	420 องศาเซลเซียส
เวลาในการทำปฏิกิริยา	45 นาที

ความดันแก๊สไฮโดรเจนเริ่มต้น	100 ปอนด์/ตารางนิ้ว
ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา HZSM-5	0.05 กรัม

โดยภาวะข้างต้นได้ร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์ 71.07 ร้อยละผลได้ของแก๊ส 24.34 ร้อยละผลได้ของแข็ง 4.59 โดยน้ำหนัก องค์ประกอบผลิตภัณฑ์น้ำมันที่ได้มีร้อยละผลได้ของแนฟทา 22.81 เครโซลีน 15.99 แก๊สฮออยล์เบา 23.88 แก๊สฮออยล์ 1.92 และกากน้ำมันหนัก 6.47 โดยน้ำหนัก

4. ภาวะที่เหมาะสมในการแตกตัวเชิงเร่งปฏิกิริยาของกลีเซอรอลเหลือทิ้ง เมื่อใช้ 10% เหล็กบนถ่านกัมมันต์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา โดยให้แนวโน้มของการกระจายตัวผลิตภัณฑ์น้ำมันได้ดีที่สุด คือ

อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา	420 องศาเซลเซียส
เวลาในการทำปฏิกิริยา	45 นาที
ความดันแก๊สไฮโดรเจนเริ่มต้น	100 ปอนด์/ตารางนิ้ว
ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 10% เหล็กบนถ่านกัมมันต์	0.05 กรัม

โดยภาวะข้างต้นได้ร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์ 67.77 ร้อยละผลได้ของแก๊ส 27.89 ร้อยละผลได้ของแข็ง 4.34 โดยน้ำหนัก องค์ประกอบผลิตภัณฑ์น้ำมันที่ได้มีร้อยละผลได้ของแนฟทา 28.94 เครโซลีน 9.49 แก๊สฮออยล์เบา 21.69 แก๊สฮออยล์ 1.15 และกากน้ำมันหนัก 6.51 โดยน้ำหนัก

## 5.2 ข้อเสนอแนะ

- พัฒนาเครื่องปฏิกรณ์เพื่อเป็นแนวทางในการกำจัดกลีเซอรอลเหลือทิ้งได้อย่างต่อเนื่องและมีประสิทธิภาพ
- ศึกษาตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดอื่นๆ เพิ่มเติม โดยเฉพาะตัวเร่งปฏิกิริยาที่สามารถสังเคราะห์เองได้ และราคาไม่แพง เช่น ซัลเฟตเซอร์โคเนีย นิเกิลโมลิบดีนัม/อะลูมินา เป็นต้น
- ศึกษาความเป็นไปได้และเศรษฐศาสตร์ในการผลิตเชื้อเพลิงจากกลีเซอรอลเหลือทิ้ง
- วิเคราะห์สมบัติทางเชื้อเพลิงของแนฟทาที่ได้จากการแตกตัวของกลีเซอรอลเหลือทิ้ง

## รายการอ้างอิง

### ภาษาไทย

- จตุพร วิทยาคุณ และ นุรักษ์ กฤษดานุรักษ์. การเร่งปฏิกิริยา: พื้นฐานและการประยุกต์. 1,000 เล่ม. พิมพ์ครั้งที่ 1. กรุงเทพฯ : มหาวิทยาลัยธรรมศาสตร์, 2547.
- จินตนา สุมาริน, ธราพงษ์ วิทิตสานต์ และ วิชชากร จารุศิริ. การแตกตัวด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาโดยใช้ไฮโดรเจนร่วมของน้ำมันหล่อลื่นใช้แล้วบนเหล็ก/ถ่านกัมมันต์โดยใช้เครื่องปฏิกรณ์แบบท่อ. วารสารวิจัยพลังงาน 4 (2550) : 52-58.
- นิตยา วิสุทธีรังสีอุไร. การแตกตัวด้วยความร้อนของพอลิสไตรีนและน้ำมันพีซีใช้แล้วในเครื่องปฏิกรณ์แบบท่อ. วิทยานิพนธ์ปริญญาโทมหาบัณฑิต, สาขาวิชาเคมีเทคนิค ภาควิชาเคมีเทคนิค คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย, 2549.
- ประจักษ์รัตน์ แต่ภักดี. การแตกตัวพอลิพอร์ลิน พอลิสไตรีนและน้ำมันหล่อลื่นใช้แล้วด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็กบนถ่านกัมมันต์. วิทยานิพนธ์ปริญญาโทมหาบัณฑิต, สาขาวิชาเคมีเทคนิค ภาควิชาเคมีเทคนิค คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย, 2547.
- ปราโมทย์ ไชยเวช และ นุรักษ์ กฤษดานุรักษ์. ปิโตรเลียมเทคโนโลยี. กรุงเทพฯ : สุนทรออฟเซท, 2537.
- มารีนา มงคล. การแตกตัวของน้ำมันพีซีใช้แล้วเป็นเชื้อเพลิงเหลวโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็กบนถ่านกัมมันต์ และ HZSM-5. วิทยานิพนธ์ปริญญาโทมหาบัณฑิต, สาขาวิชาเคมีเทคนิค ภาควิชาเคมีเทคนิค คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย, 2546.
- วิชชากร จารุศิริ. รายงานการวิจัย เรื่อง การแปรรูปน้ำมันพีซี น้ำมันเครื่อง และพลาสติกใช้แล้วให้เป็นเชื้อเพลิงเหลวบนเครื่องปฏิกรณ์แบบกึ่งต่อเนื่อง. จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย, 2549.
- วิชชากร จารุศิริ และ จินตนา อุบลวัฒน์. การแตกตัวด้วยความร้อนของกลีเซอรอลที่เหลือจากกระบวนการทรานเอสเทอร์ฟิเคชันให้เป็นแก๊สไฮโดรเจนบนเครื่องปฏิกรณ์แบบต่อเนื่อง. ใน การประชุมเชิงวิชาการเครือข่ายพลังงานแห่งประเทศไทยครั้งที่ 3. 23-25 พฤษภาคม 2550 ณ โรงแรมใบหยกสกาย กรุงเทพมหานคร, 2550 .

สมชัย อัครทิวา. ความรู้พื้นฐานทางวิศวกรรมของปฏิกิริยาเชิงเร่ง. พิมพ์ครั้งที่ 1. กรุงเทพฯ : ท้อป, 2546.

#### ภาษาอังกฤษ

Andras A., Norbert M., Laszlo B. Petrochemical feedstock by thermal cracking of plastic waste. Journal of Analytical and Apply Pyrolysis 79 (2007) : 409-414.

Binlin Dou, Valerie Dupont, Paul T, Haisheng Chen, and Yulong Ding. Thermogravimetric kinetics of crude glycerol. Bioresource Technology 100 (2009) : 2613-2620

Cinara M.R. Prado<sup>a</sup> and Nelson R. Antoniosi Filho<sup>a</sup>. Production and characterization of the biofuels obtained by thermal cracking and thermal catalytic cracking of vegetable oils. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis 86 (2009) : 338-347.

Farous A. Twaig, Noor A. M. Zabidi, and Subhash Bhatia. Catalytic conversion of palm oil to hydrocarbon: Performance of various zeolite catalyst. Industrial & Engineering Chemistry Research 38 (1999) : 3230-3237.

J. C. Thompson, and B. B. He. Characterization of crude glycerol from biodiesel production from multiple feedstocks. Applied Engineering in Agriculture 22 (2006) : 261-265.

Lima, D.G., Soares, V. C.D., Ribeiro, E.B., Carvalho, D.A., Cardoso, É.C.V., Rassi F.C., Mundima, K.C., Rubima, J.C., and Suarez, P. A.Z. Diesel-like fuel obtained by Pyrolysis of vegetable oils. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis 71 (2004) : 987-996.

Matlson J.S. and Mark V.B. Active carbon surface chemistry and adsorption from solution. New York : Marcel Dekker, 1971.

Ooi, Y.S., Twaiq, F., Zakaria, R., Mohamed A.R., and Bhatia, S. Catalytic conversion of palm oil-based fatty acid mixture to liquid fuel. Biomass and Bioenergy 27 (2004) : 447-484.

- Shuangning Xiu, Abolghasem Shahbazi, Vestel Shirley, Michele R. Mims and Carlington W. Wallace. Effectiveness and mechanisms of crude glycerol on the biofuel production from swine manure through hydrothermal pyrolysis. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis 87( 2010) : 194-198.
- Syed Shams Y. and Ramon G. Fermentation of glycerol : a part to economic viability for the biofuel industry. Current Opinion in Biotechnology 18 (2007) : 213-219.
- Twaig, F.A., Zabidi, N. A. M., Mohamed A.R., and Bhatia S. Catalytic conversion of palm oil over mesoporous aluminosilicate MCM-41 for the production of liquid hydrocarbon fuels. Fuel Processing Technology 84 (2003) : 105-120.

ภาคผนวก

## สมบัติทางกายภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา HZSM-5 และ 10% เหล็กบนถ่านกัมมันต์

พื้นที่ผิวและขนาดรูพรุนทั้งหมด ที่ตรวจวัดด้วยเครื่อง BET surface area พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา HZSM-5 และตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็กบนถ่านกัมมันต์ แสดงดังตารางที่ ๑1

**ตารางที่ 1** ผลการวิเคราะห์พื้นที่ผิวและขนาดรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยา HZSM-5 และตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็กบนถ่านกัมมันต์

ตัวเร่งปฏิกิริยา	Average Pore Size (nm)	Average Pore Volume (cm <sup>3</sup> /g)	BET Surface Area (m <sup>2</sup> /g)
HZSM-5	4.60	0.485	421.78
10% Fe/Ac	2.18	0.415	763.91

### ตัวอย่างการคำนวณผลการทดลอง

การคำนวณร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์ของเหลว ของแข็ง และแก๊ส ที่ทำการทดลองที่อุณหภูมิ 380 องศาเซลเซียส เวลาในการทำปฏิกิริยา 30 นาที และความดันแก๊สไฮโดรเจนเริ่มต้น 100 ปอนด์/ตารางนิ้ว

#### ข้อมูลจากการทดลอง

น้ำหนักเครื่องปฏิกรณ์	1006.35	กรัม
น้ำหนักกลีเซอรอลเหลือทิ้ง	20.03	กรัม
น้ำหนักรวมก่อนการทดลอง (เครื่องปฏิกรณ์+กลีเซอรอลเหลือทิ้ง)	1026.38	กรัม
น้ำหนักรวมหลังการทดลอง (เครื่องปฏิกรณ์+กลีเซอรอลเหลือทิ้ง)	1023.82	กรัม
น้ำหนักรวมกระดาศิซซุและกระดาศกรองก่อนการทดลอง	5.127	กรัม
น้ำหนักรวมของกระดาศิซซุและกระดาศกรองหลังการทดลองน้ำหนัก	7.202	กรัม
ค่าการกระจายตัวของเนฟทาในผลิตภัณฑ์ของเหลว (%)	17.4	

#### วิธีการคำนวณ

ผลิตภัณฑ์แก๊ส	=	1026.38 – 1023.82
	=	2.56    กรัม
ร้อยละผลได้ผลิตภัณฑ์แก๊ส	=	$(2.56/20.03) \times 100 = 12.78$
ผลิตภัณฑ์ของแข็ง	=	7.202-5.127
	=	2.075            กรัม
ร้อยละผลได้ผลิตภัณฑ์ของแข็ง	=	$(2.075/20.03) \times 100 = 10.36$
ร้อยละผลได้ผลิตภัณฑ์ของเหลว	=	100-12.78-10.36
	=	76.86
ร้อยละผลได้ของเนฟทา	=	$(76.86 \times 17.4)/100$
	=	13.37

## แบบสรุปโครงการวิจัย

**สัญญาเลขที่** RDG 5250016 **ชื่อโครงการ** “การแตกตัวด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาของกลีเซอรอลเหลือทิ้งเป็นเชื้อเพลิงเหลวในเครื่องปฏิกรณ์ขนาดเล็ก”

**หัวหน้าโครงการวิจัยผู้รับทุน** รศ.ดร.ธราพงษ์ วิทิตสานต์ **สถาบัน** จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

**โทรศัพท์** 0-2218-7517, 0-2218-7523-25 **โทรสาร** 0-2255-5831

**E-mail address:** tharapong.v@chula.ac.th

### **ความสำคัญ / ความเป็นมา**

กลีเซอรอลเป็นผลพลอยได้จากอุตสาหกรรมไบโอดีเซลมีปริมาณประมาณร้อยละ 10 ของสารตั้งต้น ซึ่งในปัจจุบันประเทศไทยสามารถทำการผลิตไบโอดีเซลได้กว่าห้าล้านลิตรต่อวัน ส่งผลให้กลีเซอรอลเกิดการสะสมในปริมาณที่สูง และกำลังเป็นปัญหาที่รอการแก้ไขสำหรับอุตสาหกรรมการผลิตไบโอดีเซล และเมื่อได้พิจารณาโครงสร้างของกลีเซอรอล พบว่ากลีเซอรอลมีโครงสร้างเป็นสายโซ่ไฮโดรคาร์บอนขนาดใหญ่ และจากงานวิจัยที่ผ่านมาได้มีการศึกษาการแตกตัวด้วยความร้อนและใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาช่วยในการแตกตัวของสายโซ่ไฮโดรคาร์บอนขนาดใหญ่ไปเป็นโมเลกุลไฮโดรคาร์บอนขนาดเล็กที่มีสมบัติใกล้เคียงกับน้ำมันเชื้อเพลิง จึงมีความสนใจที่จะศึกษาการแตกตัวของกลีเซอรอลเหลือทิ้งเป็นเชื้อเพลิงเหลว ในเครื่องปฏิกรณ์ขนาดเล็ก รูปทรงกระบอก ขนาด 70 มิลลิเมตร ที่ความดันแก๊สไฮโดรเจนเริ่มต้น 100 ปอนด์/ตารางนิ้ว โดยทำการศึกษากว้างๆ ที่เหมาะสมในการแตกตัวเป็นผลิตภัณฑ์น้ำมันของกลีเซอรอล ซึ่งตัวแปรที่ศึกษา ประกอบด้วย อุณหภูมิ 380-440 องศาเซลเซียส เวลา 30-75 นาที ชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยา คือ HZSM-5 และเหล็กบนถ่านกัมมันต์ ในปริมาณ 0.05-0.2 กรัม และวิเคราะห์องค์ประกอบของผลิตภัณฑ์น้ำมันด้วยเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟีจำลองการกลั่น (Simulate Distillation Gas Chromatograph), วิเคราะห์หาหมู่ฟังก์ชันของผลิตภัณฑ์น้ำมันด้วยเครื่อง Fourier Transform Infrared Spectrophotometer (FTIR)

### **วัตถุประสงค์โครงการ**

1. ศึกษาถึงตัวแปรต่างๆ ที่มีผลต่อการแตกตัวของกลีเซอรอลเหลือทิ้งเป็นผลิตภัณฑ์น้ำมัน เช่น อุณหภูมิ ระยะเวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา ชนิดและปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยา
2. ศึกษาถึงภาวะที่เหมาะสมที่จะทำให้ได้ร้อยละและองค์ประกอบของผลิตภัณฑ์น้ำมันที่ดีที่สุด

### ผลการวิจัย

จากการศึกษาการแตกตัวของกลีเซอรอลเหลือทิ้งในเครื่องปฏิกรณ์ขนาดเล็ก พบว่าภาวะที่เหมาะสมในการแตกตัวเชิงเร่งปฏิกิริยาของกลีเซอรอลเหลือทิ้งมากที่สุด คือ เมื่อใช้ 10% เหล็กบนถ่านกัมมันต์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา โดยให้แนวโน้มของค่าการกระจายตัวผลิตภัณฑ์น้ำมันได้ดีที่สุด คือ อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา 420 องศาเซลเซียส เวลาในการทำปฏิกิริยา 45 นาที ความดันแก๊สไฮโดรเจนเริ่มต้น 100 ปอนด์/ตารางนิ้ว ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 10% เหล็กบนถ่านกัมมันต์ 0.05 กรัม โดยได้ร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์ของเหลว 67.77 ร้อยละผลได้ของแก๊ส 27.89 ร้อยละผลได้ของแข็ง 4.34 โดยน้ำหนัก องค์ประกอบผลิตภัณฑ์น้ำมันที่ได้มีร้อยละผลได้ของเนฟทา 28.94 เคโรซีน 9.49 แก๊สออยล์เบา 21.69 แก๊สออยล์ 1.15 และกากน้ำมันหนัก 6.51 โดยน้ำหนัก

### การนำผลงานวิจัยไปใช้ประโยชน์

1. เป็นแนวทางในการลดมลภาวะทางด้านสิ่งแวดล้อมซึ่งเกิดมาจากกลีเซอรอลเหลือทิ้ง
2. เป็นแนวทางในการนำไปผลิตเป็นเชื้อเพลิงเหลวเพื่อทดแทนภาวะการขาดแคลนพลังงานในปัจจุบัน
3. ได้ข้อมูลที่เป็นพื้นฐานสำหรับขยายส่วนผลิตในระดับอุตสาหกรรมต่อไป

### การประชาสัมพันธ์

**เสาวลักษณ์ โมสิกมาศ** และ ธีรพงษ์ วิทิตตานต์ , 2552, "Thermal cracking of waste glycerol to liquid fuel in microreactor"การประชุมเสนอผลงานวิจัย ระดับบัณฑิตศึกษาแห่งชาติ ครั้งที่ 14 มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าพระนครเหนือ วันที่ 10 -11 กันยายน 2552.

ตารางเปรียบเทียบ output ที่เสนอในข้อโครงการและที่ได้จริง

Output	ผลสำเร็จ	สาเหตุที่ล่าช้าและการแก้ไข
กิจกรรมในข้อเสนอโครงการ		
วิเคราะห์องค์ประกอบของผลิตภัณฑ์น้ำมันด้วยเครื่องแก๊สโครมาโตกราฟจำลองการกลั่น (Simulated Distillation Gas Chromatograph)	100%	
วิเคราะห์หาหมู่ฟังก์ชันของผลิตภัณฑ์น้ำมันด้วยเครื่อง Fourier Transform Infrared Spectrophotometer (FTIR)	100%	
วิเคราะห์ข้อมูล สรุปผล	100%	
รายงานฉบับสมบูรณ์	100%	