



การสังเคราะห์สารประกอบไฮโดรคาร์บอนสายโซ่ยาว
จากเมทิลเอสเทอร์ที่ได้จากน้ำมันปาล์ม

โดย

นายสิทธิวัฒน์ วัฒนศฤงฆาร

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตร
วิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต
สาขาวิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยธรรมศาสตร์
ปีการศึกษา 2558
ลิขสิทธิ์ของมหาวิทยาลัยธรรมศาสตร์

การสังเคราะห์สารประกอบไฮโดรคาร์บอนสายโซ่ยาว
จากเมทิลเอสเทอร์ที่ได้จากน้ำมันปาล์ม

โดย

นายสิทธิวัฒน์ วัฒนศฤงฆาร



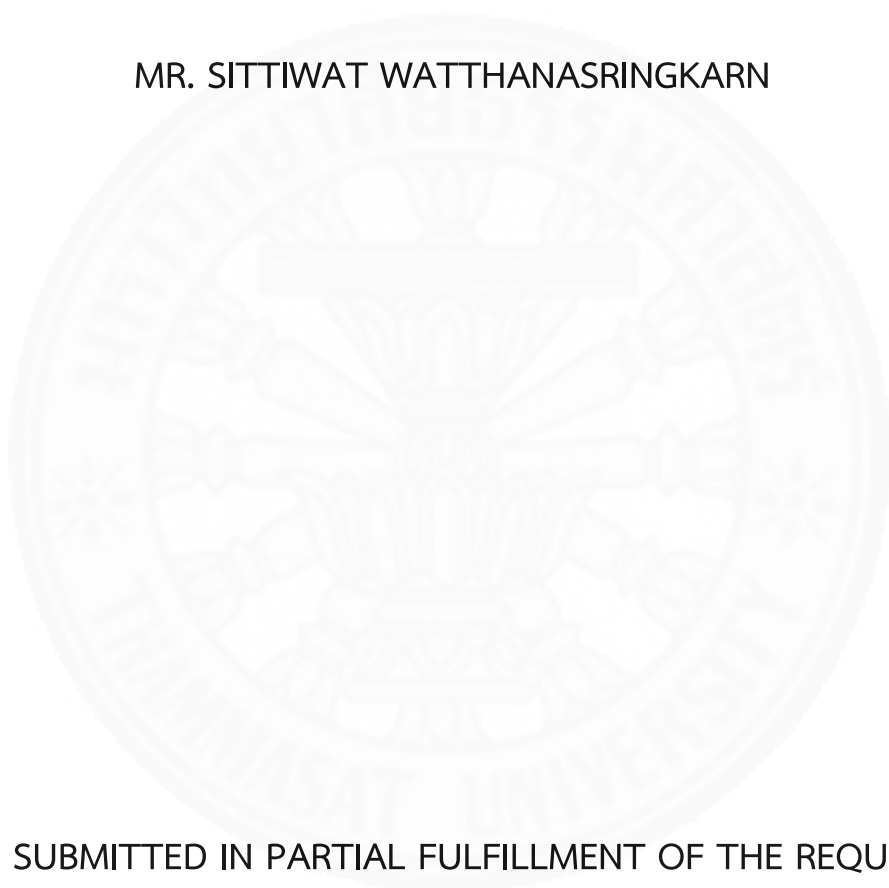
วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตร
วิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต
สาขาวิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยธรรมศาสตร์
ปีการศึกษา 2558
ลิขสิทธิ์ของมหาวิทยาลัยธรรมศาสตร์



SYNTHESIS OF LONG CHAIN HYDROCARBON COMPOUNDS
FROM METHYL ESTER PALM STEARIN

BY

MR. SITTIWAT WATTHANASRINGKARN



A THESIS SUBMITTED IN PARTIAL FULFILLMENT OF THE REQUIREMENTS
FOR THE DEGREE OF MASTER DEGREE OF ENGINEERING
DEPARTMENT OF CHEMICAL ENGINEERING FACULTY OF ENGINEERING
THAMMASAT UNIVERSITY
ACADEMIC YEAR 2015
COPYRIGHT OF THAMMASAT UNIVERSITY

มหาวิทยาลัยธรรมศาสตร์

คณะวิศวกรรมศาสตร์

วิทยานิพนธ์

ของ

นายสิทธิวัฒน์ วัฒนศฤงฆาร

เรื่อง

การสังเคราะห์สารประกอบไฮโดรคาร์บอนสายโซ่ยาว

จากเมทิลเอสเทอร์ที่ได้จากน้ำมันปาล์ม

ได้รับการตรวจสอบและอนุมัติ ให้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตร
วิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต

เมื่อวันที่ 26 กุมภาพันธ์ พ.ศ. 2559

ประธานกรรมการสอบวิทยานิพนธ์



(รองศาสตราจารย์ ดร.ภาณุ ดำนวนิชกุล)

กรรมการและอาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์



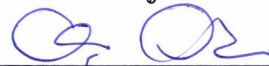
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.มาลี สันติคุณาภรณ์)

กรรมการสอบวิทยานิพนธ์



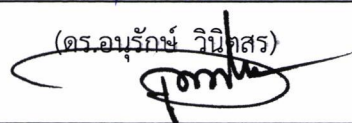
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.ชาญณรงค์ อัสวเทศานุภาพ)

กรรมการสอบวิทยานิพนธ์



(ดร.อนุรักษ์ วินิตสร)

คณบดี



(รองศาสตราจารย์ ดร.ประภัสสร วังศกาญจน์)

หัวข้อวิทยานิพนธ์	การสังเคราะห์สารประกอบไฮโดรคาร์บอนสายโซ่ยาวจากเมทิลเอสเทอร์ที่ได้จากน้ำมันปาล์ม
ชื่อผู้เขียน	นายสิทธิวัฒน์ วัฒนศฤงฆาร
ชื่อปริญญา	วิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต
สาขาวิชา/คณะ/มหาวิทยาลัย	วิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยธรรมศาสตร์
อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์	ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.มาลี สันติคุณาภรณ์
ปีการศึกษา	2558

บทคัดย่อ

การสังเคราะห์สารประกอบไฮโดรคาร์บอนสายโซ่ยาวจากสารประกอบเมทิลเอสเทอร์ด้วยกระบวนการเกิดปฏิกิริยาแบบ 2 ขั้นตอน ถูกศึกษาในเครื่องปฏิกรณ์ชนิดเบดนิ่ง ในขั้นตอนแรกสารประกอบเมทิลเอสเทอร์ถูกเปลี่ยนเป็นสารประกอบคีโตน ด้วยปฏิกิริยาคีโตไนเซชันบนตัวเร่งปฏิกิริยา $5\text{La}/\text{CaO}(\text{ESC})$ ที่อุณหภูมิ 370 – 415 องศาเซลเซียส และความดัน 100 – 400 ปอนด์ต่อตารางนิ้ว ผลการทดลองพบว่า สารประกอบเมทิลเอสเทอร์สามารถเปลี่ยนเป็นสารประกอบคีโตนสายโซ่ยาวได้ที่อุณหภูมิสูง ที่อุณหภูมิ 415 องศาเซลเซียส ค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงสารตั้งต้น และร้อยละการเลือกเกิดสารประกอบคีโตนเท่ากับ 88.8 และ 74.4 ตามลำดับ ความดันไม่ส่งผลต่อปฏิกิริยาคีโตไนเซชัน ในขั้นตอนที่สอง สารประกอบคีโตนถูกเปลี่ยนเป็นสารประกอบไฮโดรคาร์บอนด้วยปฏิกิริยาดูดอกซิเจนบนตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ที่อุณหภูมิ 270 – 315 องศาเซลเซียส ความดัน 100 – 400 ปอนด์ต่อตารางนิ้ว และความเร็วสเปซ 0.5 – 1 ต่อชั่วโมง ผลการทดลองพบว่าสภาวะการเกิดปฏิกิริยาที่เหมาะสมสำหรับปฏิกิริยาดูดอกซิเจนบนชั้นของคีโตน ที่อุณหภูมิสูง ความดันต่ำ และความเร็วสเปซต่ำ ภายใต้สภาวะที่ศึกษา ร้อยละการเลือกเกิดไฮโดรคาร์บอนสายโซ่ยาวสูงที่สุดคือ 35.5 ที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส ความดัน 200 ปอนด์ต่อตารางนิ้ว และความเร็วสเปซ 0.67 ต่อชั่วโมง นอกจากการเกิดปฏิกิริยาดูดอกซิเจนบนชั้น พบการเกิดปฏิกิริยาการแตกตัวของสารประกอบไฮโดรคาร์บอนสายโซ่ยาว

คำสำคัญ: ไฮโดรคาร์บอน, คีโตน, เมทิลเอสเทอร์, ปฏิกิริยาคีโตไนเซชัน, ปฏิกิริยาดูดอกซิเจนบนชั้น

Thesis Title	SYNTHESIS OF LONG-CHAIN HYDROCARBON COMPOUNDS FROM METHYL ESTER PALM STEARIN
Author	Mr. Sittiwat Watthanasringkarn
Degree	Master of Engineering
Department/Faculty/University	Chemical Engineering Engineering Thammasat University
Independent Study Advisors	Asst. Prof. Malee Santikunaporn, Ph.D.
Academic Year	2015

ABSTRACT

Synthesizing long-chain hydrocarbon compounds from methyl esters by a two-step process was studied in a fixed-bed reactor. In the first step, methyl esters were converted to ketone compounds by ketonization of a 5La/CaO(ESC) catalyst at 370 – 415 °C and 100 – 400 pound-force per square inch (psi). Results indicated that methyl esters may be converted to long-chain ketones at high temperature. At 415 °C, the percentage of conversion to ketones and oxidation selectivity were 74.4 and 88.8 respectively. No pressure effect was found in the ketonization reaction. In the second step, ketone compounds were converted to hydrocarbons by deoxygenation of a NiMo/Al₂O₃ catalyst at 270 – 315 °C, 100 – 400 psi, and a weight hourly space velocity (WHSV) of 0.5 – 1.0 h⁻¹. Results showed that suitable reaction conditions for ketone deoxygenation are high temperature, low pressure, and low WHSV. The highest selectivity to long-chain hydrocarbons was 35.5% at 300 °C, 200 psi and 0.67 h⁻¹. Apart from deoxygenation, cracking of long-chain hydrocarbons was noted.

Keywords: Hydrocarbon, Ketone, Methyl ester, Ketonization, Deoxygenation

กิตติกรรมประกาศ

วิทยานิพนธ์ฉบับนี้สำเร็จลุล่วงได้อย่างสมบูรณ์ โดยได้รับความอนุเคราะห์อย่างยิ่งจาก ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.มาลี สันติคุณภรณ์ อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ ซึ่งได้ให้ความกรุณาให้ คำปรึกษาแนะนำในด้านต่างๆ พร้อมทั้งให้ความช่วยเหลือผู้วิจัยมาโดยตลอด ทำให้ผู้วิจัยรู้สึกซาบซึ้ง ในความอนุเคราะห์ที่ได้รับ จึงขอขอบพระคุณเป็นอย่างสูงไว้ ณ โอกาสนี้

ขอขอบคุณอาจารย์ ผู้เชี่ยวชาญ บุคคลากรในภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะ วิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยธรรมศาสตร์ และคณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์ ที่ได้กรุณาให้ใช้ สถานที่ เครื่องมือทางวิทยาศาสตร์ อุปกรณ์ สิ่งอำนวยความสะดวก รวมไปถึงคำแนะนำที่มีคุณค่าแก่ ผู้วิจัย

ขอขอบคุณ บริษัท ปตท จำกัด (มหาชน) ที่ให้การสนับสนุนด้านเงินทุน และวัสดุ อุปกรณ์ที่ใช้สำหรับทำวิทยานิพนธ์

ขอขอบคุณเพื่อนร่วมรุ่นการศึกษา รุ่นพี่ร่วมภาควิชา รวมไปถึงรุ่นพี่ รุ่นน้อง ร่วมห้อง ทำงานวิจัยที่ให้ความช่วยเหลือ และให้กำลังใจเสมอมา

สุดท้ายนี้คุณค่าและประโยชน์จากการค้นคว้าอันพึงมีของวิทยานิพนธ์ฉบับนี้ ผู้วิจัยขอ มอบทดแทนบุญคุณต่อบิดา มารดา ครอบครัว และครูอาจารย์ทุกท่านที่ได้อบรมสั่งสอนศิษย์มาโดย ตลอด ตลอดจนผู้มีพระคุณทุกท่าน และผู้วิจัยถึงขอขอบพระคุณทุกท่านมา ณ ที่นี้

นายสิทธิวัฒน์ วัฒนศฤงฆาร

(4)

สารบัญ

หน้า

บทคัดย่อภาษาไทย	(1)
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ	(2)
กิตติกรรมประกาศ	(3)
สารบัญตาราง	(7)
สารบัญภาพ	(8)
บทที่ 1 บทนำ	1
1.1 ที่มาและความสำคัญของงานวิจัย	1
1.2 วัตถุประสงค์และขอบเขตการศึกษา	3
1.3 สมมติฐาน	3
1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ	3
บทที่ 2 ทฤษฎีและวรรณกรรมปริทัศน์	4
2.1 ทฤษฎี	4
2.1.1 ความรู้เบื้องต้นเกี่ยวกับผลิตภัณฑ์หล่อลื่น	4
2.1.2 ชนิดของน้ำมันหล่อลื่นพื้นฐาน	6
2.1.3 การผลิตน้ำมันหล่อลื่นพื้นฐานจากน้ำมันดิบ	8
2.1.4 คุณสมบัติของน้ำมันหล่อลื่นที่สำคัญ	9
2.1.5 สารประกอบที่ใช้ในกระบวนการสังเคราะห์น้ำมันพื้นฐานสังเคราะห์ทดแทน	15
2.1.6 ปฏิกริยาที่เกี่ยวข้องกับงานวิจัย	17
2.1.7 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในงานวิจัย	23

	(5)
2.1.8 เทคนิคการวิเคราะห์ผลิตภัณฑ์และตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในงานวิจัย	23
2.2 วรรณกรรมปริทัศน์	29
2.2.1 งานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับการสังเคราะห์สารประกอบคีโตน	29
2.2.2 งานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับการกำจัดออกซิเจนอะตอม	32
บทที่ 3 วิธีการวิจัย	35
3.1 ระเบียบวิธีการดำเนินงานของการศึกษาวิจัย	35
3.2 สารเคมี	35
3.1.1 สารตั้งต้น	35
3.1.2 สารเคมีที่ใช้ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาและใช้ทดสอบปฏิกิริยา	35
3.3 เครื่องมือวิเคราะห์ และอุปกรณ์ที่ใช้ในงานวิจัย	36
3.4 การออกแบบและติดตั้งเครื่องมือและอุปกรณ์ในการทดสอบ	37
3.5 วิธีการทดสอบ	38
3.5.1 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา	38
3.5.2 การสังเคราะห์สารประกอบไฮโดรคาร์บอนสายโซ่ยาว	40
บทที่ 4 ผลการวิจัยและอภิปรายผล	46
4.1 การวิเคราะห์ชนิดและองค์ประกอบของสารตั้งต้น	46
4.1.1 สารประกอบเมทิลเอสเทอร์จากน้ำมันปาล์ม	46
4.2 การวิเคราะห์ลักษณะโครงสร้างและองค์ประกอบของตัวเร่งปฏิกิริยา	48
4.2.1 วิเคราะห์ลักษณะสัณฐานของตัวเร่งปฏิกิริยา ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอน	48
4.3 การทดสอบการสังเคราะห์สารประกอบไฮโดรคาร์บอนสายโซ่ยาว	51
4.3.1 การทดสอบการสังเคราะห์สารประกอบคีโตนด้วยปฏิกิริยาคีโตนในเซชัน	51
4.3.2 การทดสอบการสังเคราะห์สารประกอบไฮโดรคาร์บอนสายโซ่ยาวโดยปฏิกิริยาคีโตนในเซชัน และปฏิกิริยาดูดออกซิเจนเนชัน	59
บทที่ 5 สรุปผลการวิจัยและข้อเสนอแนะ	71

	(6)
5.1 สรุปผลการศึกษา	71
5.1.1 การสังเคราะห์สารประกอบคีโตน	71
5.1.2 การสังเคราะห์สารประกอบไฮโดรคาร์บอนสายโซ่ยาว	71
5.2 ข้อเสนอแนะเพื่องานวิจัยในอนาคต	72
รายการอ้างอิง	73
ภาคผนวก	
ภาคผนวก ก อธิบายคำศัพท์เฉพาะ	77
ภาคผนวก ข ข้อมูลพื้นฐานของสารที่เกี่ยวข้อง	79
ภาคผนวก ค เทคนิคการวิเคราะห์ผลิตภัณฑ์	82
ภาคผนวก ง โครมาโตแกรมของสารมาตรฐานและผลิตภัณฑ์	84
ประวัติผู้เขียน	88

สารบัญตาราง

ตารางที่		หน้า
2.1	API Base Stock Categories (API Publication 1509)	7
2.2	ข้อดี ข้อด้อย ของน้ำมันหล่อลื่นชนิดต่างๆ	8
3.1	เครื่องมือวิเคราะห์และอุปกรณ์ที่ใช้ในงานวิจัย	36
3.2	สภาวะการทดสอบการสังเคราะห์สารประกอบคีโตน	41
3.3	สภาวะการทดสอบการสังเคราะห์สารประกอบไฮโดรคาร์บอนสายโซ่ยาว	43
4.1	ร้อยละองค์ประกอบของสารประกอบเมทิลเอสเทอร์ที่ได้จากน้ำมันปาล์ม (Methyl Ester Palm Stearin, MEPS)	47
4.2	เปรียบเทียบสภาวะที่ใช้ในการทดสอบปฏิกิริยาคีโตไนเซชันบนตัวเร่ง ปฏิกิริยา 5La/CaO(ESC) ของงานวิจัยก่อนหน้า และงานวิจัยปัจจุบัน	51
4.3	สรุปสภาวะการทดสอบการสังเคราะห์สารประกอบไฮโดรคาร์บอนสายโซ่ยาว	61

สารบัญภาพ

ภาพที่		หน้า
2.1	เครื่องมือทดสอบการเกิด Thermo-Oxidation ของน้ำมันหล่อลื่นยานยนต์ (TEOST)	12
2.2	เครื่องมือทดสอบการเกิดออกซิเดชันของน้ำมันหล่อลื่น (Indiana Stirring Oxidation Tester, ISOT)	13
2.3	เครื่องมือทดสอบการเกิดออกซิเดชันของน้ำมันหล่อลื่น (Turbine Oil Oxidation Stability Tester, TOST)	14
2.4	เครื่องมือทดสอบการป้องกันการสึกหรอ และการรับแรงกด (Anti Wear) 4-Ball Wear และ 4-Ball EP	15
2.5	ปฏิกิริยาทรานส์เอสเตอริฟิเคชัน	17
2.6	สมการทั่วไปของปฏิกิริยาคีโตไนเซชันแอลกอฮอล์	19
2.7	สมการทั่วไปของปฏิกิริยาคีโตไนเซชันของเอสเตอ์	19
2.8	ปฏิกิริยาไอโซเมอไรเซชันของเพนเทน	22
2.9	เครื่องวัดพื้นที่ผิวจำเพาะ และขนาดอนุภาครูพรุน (Surface Area and Porosity Analyzer, BET) ยี่ห้อ Quantachome Instrument รุ่น A3 LC-B	24
2.10	กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอน (Scanning Electron Microscope, SEM) ยี่ห้อ SEM (JSM-6610) HV/LV with EDX	25
2.11	เครื่องวิเคราะห์แก๊สโครมาโตกราฟี ยี่ห้อ HEWLETT PACKARD รุ่น HP6890 ที่ติดตั้งด้วยคอลัมน์ชนิด DB-1	26
2.12	เครื่องวิเคราะห์แก๊สโครมาโตกราฟี – แมสเปกโตรเมตรี ยี่ห้อ SHIMADZU รุ่น QO-2010 Ultra	27
2.13	เครื่องวิเคราะห์สารด้วยอินฟราเรด ยี่ห้อ Thermo รุ่น 470 FT-IR	28
2.14	กลไกการเกิดปฏิกิริยาคีโตไนเซชันของกรดอะซิติกบนผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา เซอร์คอนเนียมไดออกไซด์ (ZrO_2)	29
3.1	การออกแบบระบบสำหรับการทดสอบปฏิกิริยา	37
3.2	ระบบสำหรับการทดสอบปฏิกิริยา	38
3.3	ลักษณะตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในการทดสอบ (ก) ตัวเร่งปฏิกิริยา 5La/CaO(ESC) (ข) ตัวเร่งปฏิกิริยา NiMo/Al ₂ O ₃	39

3.4	การบรรจุตัวเร่งปฏิกิริยาในเครื่องปฏิกรณ์	44
4.1	สารประกอบเมทิลเอสเทอร์จากน้ำมันปาล์ม (Methyl Ester Palm Stearin, MEPS)	46
4.2	ผลวิเคราะห์สารประกอบเมทิลเอสเทอร์จากน้ำมันปาล์มด้วยเครื่องวิเคราะห์สารด้วยอินฟราเรด (Fourier Transform Infrared Spectrophotometer)	48
4.3	ผลวิเคราะห์ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอน (Scanning Electron Microscope, SEM) ของตัวเร่งปฏิกิริยา 5La/CaO(ESC) (ก) กำลังขยาย 5,000 เท่า (ข) กำลังขยาย 20,000 เท่า	49
4.4	ผลวิเคราะห์ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอน (Scanning Electron Microscope, SEM) ของตัวเร่งปฏิกิริยา NiMo/Al ₂ O ₃ (ก) กำลังขยาย 5,000 เท่า (ข) กำลังขยาย 20,000 เท่า	49
4.5	ผลวิเคราะห์ด้วยดีเทคเตอร์ Energy Dispersive X-ray Spectrometer (EDS) ของตัวเร่งปฏิกิริยา 5La/CaO(ESC)	50
4.6	ผลวิเคราะห์ด้วยดีเทคเตอร์ Energy Dispersive X-ray Spectrometer (EDS) ของตัวเร่งปฏิกิริยา NiMo/Al ₂ O ₃	50
4.7	การอุดตันในเครื่องปฏิกรณ์ และท่อของผลิตภัณฑ์สารประกอบคีโตนที่เกิดขึ้นจากการเกิดปฏิกิริยาคีโตโนเซชัน	52
4.8	ผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการทดสอบปฏิกิริยาคีโตโนเซชันบนตัวเร่งปฏิกิริยา 5La/CaO(ESC) ที่ช่วงอุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส (ก) ผลิตภัณฑ์ของเหลวที่ได้รับความร้อน (ข) ผลิตภัณฑ์ของแข็งที่อุณหภูมิห้อง	53
4.9	ค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงของสารตั้งต้น และค่าร้อยละการเลือกเกิดผลิตภัณฑ์ คีโตนทั้งหมดบนตัวเร่งปฏิกิริยา 5La/CaO(ESC) ที่ช่วงอุณหภูมิ 370 – 415 องศาเซลเซียส	54
4.10	ค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงของสารตั้งต้นบนตัวเร่งปฏิกิริยา 5La/CaO(ESC) ที่อุณหภูมิ 415 องศาเซลเซียส และความดัน 100 – 400 ปอนด์ต่อตารางนิ้ว	55
4.11	ค่าร้อยละการเลือกเกิดผลิตภัณฑ์คีโตทั้งหมดบนตัวเร่งปฏิกิริยา 5La/CaO(ESC) ที่อุณหภูมิ 415 องศาเซลเซียส และความดัน 100 – 400 ปอนด์ต่อตารางนิ้ว	55
4.12	ค่าร้อยละการเลือกเกิดผลิตภัณฑ์คีโตบนตัวเร่งปฏิกิริยา 5La/CaO(ESC) ที่อุณหภูมิ 415 องศาเซลเซียส และความดัน 100 – 400 ปอนด์ต่อตารางนิ้ว	56

- 4.13 ผลิตรัณฑ์ที่ได้จากการทดสอบปฏิกิริยาดีโตนในเซชันบนตัวเร่งปฏิกิริยา 57
5La/CaO(ESC) ที่ช่วงอุณหภูมิ 370 – 415 องศาเซลเซียส และความดัน
300 ปอนด์ต่อตารางนิ้ว (ก) 370 องศาเซลเซียส (ข) 385 องศาเซลเซียส
(ค) 400 องศาเซลเซียส (ง) 415 องศาเซลเซียส
- 4.14 ผลวิเคราะห์อินฟราเรดสเปกตรัมของผลิตรัณฑ์บนตัวเร่งปฏิกิริยา 58
5La/CaO(ESC) อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส ที่ความดัน
200 ปอนด์ต่อตารางนิ้ว
- 4.15 ผลวิเคราะห์อินฟราเรดสเปกตรัมของผลิตรัณฑ์บนตัวเร่งปฏิกิริยา 58
5La/CaO(ESC) ที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส ที่ความดัน
300 ปอนด์ต่อตารางนิ้ว
- 4.16 ผลิตรัณฑ์ที่ได้จากการทดสอบปฏิกิริยาไดออกซิเจนบนตัวเร่งปฏิกิริยา 60
NiMo/Al₂O₃ ที่ช่วงอุณหภูมิ 270 – 315 องศาเซลเซียส และความดัน
200 ปอนด์ต่อตารางนิ้ว (ก) 270 องศาเซลเซียส (ข) 285 องศาเซลเซียส
(ค) 300 องศาเซลเซียส (ง) 315 องศาเซลเซียส
- 4.17 ค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงสารตั้งต้นของปฏิกิริยาไดออกซิเจนบน 60
ตัวเร่งปฏิกิริยา NiMo/Al₂O₃ ที่ช่วงอุณหภูมิ 270 – 315 องศาเซลเซียส
และความดัน 200 ปอนด์ต่อตารางนิ้ว
- 4.18 ผลิตรัณฑ์ที่ได้จากการทดสอบสังเคราะห์สารประกอบไฮโดรคาร์บอนสายโซ่ยาว 63
ที่ช่วงอุณหภูมิในชั้นปฏิกิริยาไดออกซิเจนบนชั้น 270 – 315 องศาเซลเซียส
(ก) 270 องศาเซลเซียส (ข) 285 องศาเซลเซียส (ค) 300 องศาเซลเซียส
(ง) 315 องศาเซลเซียส
- 4.19 ผลวิเคราะห์อินฟราเรดสเปกตรัมของผลิตรัณฑ์จากการทดสอบสังเคราะห์ 63
สารประกอบไฮโดรคาร์บอนสายโซ่ยาว ที่อุณหภูมิในชั้นปฏิกิริยา
ไดออกซิเจนบนชั้น 300 องศาเซลเซียส
- 4.20 ค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงสารตั้งต้นของการทดสอบสังเคราะห์สารประกอบ 64
ไฮโดรคาร์บอนสายโซ่ยาว ที่ช่วงอุณหภูมิของปฏิกิริยาไดออกซิเจนบนชั้น
270 – 315 องศาเซลเซียส
- 4.21 ค่าร้อยละการเลือกเกิดผลิตรัณฑ์ไฮโดรคาร์บอน และคีโตน ของการทดสอบ 64
สังเคราะห์สารประกอบไฮโดรคาร์บอนสายโซ่ยาว ที่ช่วงอุณหภูมิของปฏิกิริยา
ไดออกซิเจนบนชั้น 270 – 315 องศาเซลเซียส

4.22	ผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการทดสอบการสังเคราะห์สารประกอบไฮโดรคาร์บอน สายโซ่ยาว ที่ช่วงความดัน 100 – 400 ปอนด์ต่อตารางนิ้ว (ก) 100 ปอนด์ต่อตารางนิ้ว (ข) 200 ปอนด์ต่อตารางนิ้ว (ค) 300 ปอนด์ต่อตารางนิ้ว (ง) 400 ปอนด์ต่อตารางนิ้ว	66
74.23	ค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงสารตั้งต้นของการทดสอบการสังเคราะห์สาร ประกอบ ไฮโดรคาร์บอนสายโซ่ยาว ที่ช่วงความดัน 100 – 400 ปอนด์ต่อตารางนิ้ว	67
4.24	ค่าร้อยละการเลือกเกิดผลิตภัณฑ์ไฮโดรคาร์บอน และคีโตน ของการทดสอบ การสังเคราะห์สารประกอบไฮโดรคาร์บอนสายโซ่ยาวที่ช่วงความดัน 100 – 400 ปอนด์ต่อตารางนิ้ว	68
4.25	ผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการทดสอบสังเคราะห์สารประกอบไฮโดรคาร์บอน สายโซ่ยาว ที่ช่วงความเร็วสเปซ 0.5 – 1 ต่อชั่วโมง (ก) 0.5 ต่อชั่วโมง (ข) 0.67 ต่อชั่วโมง (ค) 1.0 ต่อชั่วโมง	69
4.26	ค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงสารตั้งต้นของการทดสอบการสังเคราะห์สารประกอบ ไฮโดรคาร์บอนสายโซ่ยาว ที่ช่วงความเร็วสเปซ 0.5 – 1 ต่อชั่วโมง	71
4.27	ค่าร้อยละการเลือกเกิดผลิตภัณฑ์ไฮโดรคาร์บอน และคีโตน ของการทดสอบ สังเคราะห์สารประกอบไฮโดรคาร์บอนสายโซ่ยาวที่ช่วงความเร็วสเปซ 0.5 – 1 ต่อชั่วโมง	70

บทที่ 1

บทนำ

1.1 ที่มาและความสำคัญของงานวิจัย

จากอดีตจนถึงปัจจุบันการขยายตัวในภาคอุตสาหกรรม และคมนาคมขนส่งมีอัตราการขยายตัวเพิ่มขึ้นอย่างต่อเนื่อง รวมไปถึงอัตราการจ้างงานรถยนต์ส่วนบุคคลที่เพิ่มมากขึ้นโดยไม่มีท่าทีว่าจะลดลง ซึ่งส่งผลกระทบต่อความต้องการใช้พลังงานเชื้อเพลิงเพิ่มมากขึ้น และยังคงไปถึงความต้องการใช้น้ำมันหล่อลื่นซึ่งถือเป็นส่วนที่มีความสำคัญ และจำเป็นต่อการใช้งานที่ช่วยทำให้การทำงานของเครื่องจักรทำงานได้อย่างมีประสิทธิภาพ หรือแม้กระทั่งการช่วยคงสภาพ และรักษาความสะอาดเพื่อให้มีอายุการใช้งานที่ยาวนานขึ้นอีกด้วย

ปัจจุบันกระบวนการผลิตน้ำมันหล่อลื่นในโรงงานอุตสาหกรรมยังคงใช้วัตถุดิบตั้งต้นที่มาจากปิโตรเลียม ซึ่งมีกระบวนการหนึ่งที่ใช้ปรับปรุงคุณภาพให้มีความเหมาะสมในการใช้งานด้วยวิธีไฮโดรคาตาไลติก แครกกิง (Hydrocatalytic Cracking) ซึ่งกระบวนการนี้เป็นกรรมวิธีที่มีสถานะในการเกิดปฏิกิริยาที่ค่อนข้างรุนแรง อีกทั้งยังเกิดสารเคมีที่เป็นพิษ ได้แก่ สารประกอบซัลเฟอร์ และโอโรมาติก⁽¹⁾ ที่มีส่งผลกระทบต่อสิ่งมีชีวิต และสภาพแวดล้อม ทั้งยังเป็นตัวการสำคัญที่ทำให้เกิดสถานะโลกร้อน ประกอบกับราคาที่ผันผวนไม่แน่นอน และปัญหาวิกฤตการณ์สถานะการขาดแคลนน้ำมันปิโตรเลียม อันจะก่อให้เกิดความไม่แน่นอนทางด้านพลังงานได้ในอนาคต ดังนั้นจึงได้มีการศึกษาหาทางออกโดยเริ่มมีการศึกษาวิจัย และพัฒนากระบวนการผลิตที่ใช้วัตถุดิบทดแทนที่มีประสิทธิภาพ และเหมาะสม โดยไม่จำเป็นต้องพึ่งพาน้ำมันปิโตรเลียมที่เป็นวัตถุดิบตั้งต้นในการผลิตเพียงอย่างเดียว สำหรับน้ำมันหล่อลื่นโดยทั่วไปนั้นมีส่วนประกอบที่สำคัญสองชนิดคือ น้ำมันหล่อลื่นพื้นฐาน (Base Oils) และ สารเพิ่มคุณภาพ (Additives) และยังสามารถแบ่งได้ 2 กลุ่มใหญ่ซึ่งแบ่งตามสารตั้งต้นที่ใช้ในการผลิตน้ำมันหล่อลื่นคือ กลุ่มที่ได้มาจากน้ำมันพื้นฐานจากปิโตรเลียม (Petroleum Base Oils) และกลุ่มที่ได้มาจากน้ำมันพื้นฐานสังเคราะห์ (Synthetic Base Oils) โดยน้ำมันหล่อลื่นในกลุ่มนี้ รวมไปถึงกลุ่มน้ำมันหล่อลื่นพื้นฐานที่สังเคราะห์มาจากน้ำมันจากพืชหรือน้ำมัน และไขมันจากสัตว์ เช่น ปาล์มน้ำมัน มะพร้าว ทานตะวัน สาหร่าย น้ำมันหมู และไขมันหมู เป็นต้น ทั้งยังรวมถึงกากของเหลือทางการเกษตรด้วย⁽²⁾ ซึ่งกำลังได้รับความสนใจในการศึกษาและ

วิจัยเป็นอย่างมากในปัจจุบัน โดยได้มีการพยายามนำวัตถุดิบจากธรรมชาติมาศึกษา และวิจัยเพื่อปรับปรุงให้มีคุณสมบัติ และความเหมาะสมควบคู่ไปกับการพัฒนากระบวนการผลิตสำหรับที่จะสามารถนำมาทดแทนการใช้ น้ำมันปิโตรเลียมเป็นวัตถุดิบตั้งต้นได้อย่างมีประสิทธิภาพ⁽³⁾

สำหรับในการศึกษาที่ผ่านมาได้มีการศึกษาถึงแนวทางหนึ่งในการผลิตน้ำมันหล่อลื่นพื้นฐานสังเคราะห์โดยใช้วัตถุดิบตั้งต้นทดแทนที่เป็นวัตถุดิบธรรมชาติจากการเกษตร โดยมีแนวคิดที่จะนำวัตถุดิบที่มีองค์ประกอบของสารประกอบไฮโดรคาร์บอนโมเลกุลขนาดเล็กมาผ่านกระบวนการให้เกิดเป็นสารประกอบไฮโดรคาร์บอนที่มีขนาดใหญ่ขึ้น เพื่อให้มีคุณสมบัติเหมาะสมต่อการนำไปผลิตเป็นน้ำมันหล่อลื่นพื้นฐาน จากกระบวนการดังกล่าวสามารถทำได้โดยการนำสารตั้งต้นซึ่ง ได้แก่ กรดไขมัน แอลกอฮอล์ เอสเตอร์ และไขมันธรรมชาติ มาต่อกันโดยกระบวนการเกิดปฏิกิริยาคีโตไนเซชัน (Ketonization) บนตัวเร่งปฏิกิริยาให้เป็นสารประกอบที่มีโมเลกุลของไฮโดรคาร์บอนกลุ่มคีโตน ซึ่งเกิดการเชื่อมต่อกันของโมเลกุลสารตั้งต้นทำให้โมเลกุลมีขนาดใหญ่ขึ้น⁽⁴⁻⁶⁾ เมื่อได้ขนาดโมเลกุลที่เหมาะสมแล้ว จากนั้นจึงพัฒนาไปสู่ขั้นตอนการทำปฏิกิริยาเพื่อให้ได้เป็นสารประกอบไฮโดรคาร์บอนอิ่มตัว (Paraffin) โดยนำสารประกอบคีโตนมาผ่านกระบวนการดึงอะตอมออกซิเจนออกจากโมเลกุลของคีโตนด้วยกระบวนการเกิดปฏิกิริยาดิวอกซิเจนเนชัน (Deoxygenation)⁽⁷⁻⁹⁾ นอกจากนี้ สารประกอบไฮโดรคาร์บอนที่ไ้ยังต้องผ่านกระบวนการปรับปรุงคุณภาพเพื่อเพิ่มคุณสมบัติให้มีความเหมาะสมต่อการนำไปใช้งาน ได้แก่ ปรับปรุงคุณสมบัติการทำปฏิกิริยากับออกซิเจน (Oxidative stability) ปรับปรุงคุณสมบัติเมื่อใช้ที่อุณหภูมิต่ำด้วยกระบวนการเปลี่ยนโครงสร้างโมเลกุล (Isomerization) เป็นต้น นอกจากนี้ยังได้มีการศึกษาในแนวทางสังเคราะห์น้ำมันหล่อลื่นพื้นฐานในแนวทางอื่นหลายวิธีด้วยกัน เช่น การทำปฏิกิริยาภายใต้สภาวะโซลเวนท์-ฟรี (Solvent-Free condition) การทำปฏิกิริยาไพโรไลซิส (Pyrolysis) ซึ่งเป็นวิธีที่ทำได้ยากต้องใช้อุณหภูมิสูง และปฏิกิริยาก่อนข้างรุนแรง ซึ่งยังได้ผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นต่ำ⁽¹⁰⁾ ด้วยเหตุผลดังกล่าวข้างต้น งานวิจัยนี้จึงมุ่งเน้นที่จะศึกษาถึงขั้นตอนในการสังเคราะห์สารประกอบไฮโดรคาร์บอนสายโซ่ยาว โดยผ่านกระบวนการคีโตไนเซชัน และดิวอกซิเจนเนชันบนตัวเร่งปฏิกิริยาประเภทโลหะออกไซด์ (Metal oxide catalyst) มีสารตั้งต้นที่เป็นเมทิลเอสเตอร์ (Methyl ester) ที่ได้จากน้ำมันปาล์มให้ได้เป็นสารประกอบไฮโดรคาร์บอนสายโซ่ยาว เพื่อใช้เป็นแนวทางหนึ่งในการสังเคราะห์ผลิตภัณฑ์ไฮโดรคาร์บอนด้วยวัตถุดิบทดแทน และเพื่อพัฒนาไปสู่การเป็นวัตถุดิบในการสังเคราะห์น้ำมันหล่อลื่นพื้นฐานต่อไปในอนาคต

1.2 วัตถุประสงค์และขอบเขตการศึกษา

งานวิจัยนี้ศึกษาเกี่ยวกับการสังเคราะห์สารประกอบไฮโดรคาร์บอนสายโซ่ยาวจากเมทิลเอสเทอร์ที่ได้จากน้ำมันปาล์ม โดยทำการศึกษาปัจจัยที่มีผลกระทบต่อการสังเคราะห์ในเครื่องปฏิกรณ์ประเภทเบดนิ่ง ได้แก่ ความดันในเครื่องปฏิกรณ์ช่วง 100 - 400 ปอนด์ต่อตารางนิ้ว อุณหภูมิ การเกิดปฏิกิริยาในช่วง 370 - 415 องศาเซลเซียส สำหรับการสังเคราะห์สารประกอบคีโตโนโดยใช้ปฏิกิริยาคีโตโนเซชัน และอุณหภูมิการเกิดปฏิกิริยาในช่วง 270 - 315 องศาเซลเซียส และความเร็วสเปซ 0.5 - 1 ต่อชั่วโมง สำหรับขั้นตอนการดึงอะตอมออกซิเจนออกจากโมเลกุลของสารประกอบคีโตโนโดยใช้ปฏิกิริยาดึงออกซิเจนเนชัน เพื่อให้ได้สถานะในการสังเคราะห์สารประกอบไฮโดรคาร์บอนสายโซ่ยาว

1.3 สมมติฐาน

สามารถสังเคราะห์สารประกอบไฮโดรคาร์บอนสายโซ่ยาวจากเมทิลเอสเทอร์ที่ได้จากน้ำมันปาล์ม โดยผ่านปฏิกิริยาคีโตโนเซชัน และปฏิกิริยาดึงออกซิเจนเนชันบนตัวเร่งปฏิกิริยาในกลุ่มโลหะออกไซด์ได้

1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

สารประกอบไฮโดรคาร์บอนสายโซ่ยาวที่ได้จากการวิจัยนี้สามารถนำไปวัตถุประสงค์ในการผลิตเป็นน้ำมันหล่อลื่นพื้นฐานที่มีคุณสมบัติเหมาะสมต่อการนำไปใช้งาน และคาดหวังว่างานวิจัยนี้สามารถหาตัวเร่งปฏิกิริยา และสถานะในการทำปฏิกิริยาที่เหมาะสม เพื่อนำไปใช้ในการผลิตในระดับอุตสาหกรรม

บทที่ 2

วรรณกรรมและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

2.1 ทฤษฎี

2.1.1 ความรู้เบื้องต้นเกี่ยวกับผลิตภัณฑ์หล่อลื่น

ผลิตภัณฑ์หล่อลื่นเป็นสารที่สามารถลดความฝืดระหว่างผิวของวัตถุ ช่วยลดแรงเสียดทานทำให้เคลื่อนที่ได้ง่ายขึ้น ลดการสึกหรอป้องกันการกัดกร่อนของชิ้นส่วน เป็นตัวกลางนำความร้อนออกจากจุดที่ร้อนจัดเพื่อป้องกันความเสียหายจากความร้อนที่สูงเกินไป และยังเป็นสารที่นำเอาสิ่งปนเปื้อนที่เกิดในเครื่องจักรออกไปพร้อมกับการเปลี่ยนถ่ายสารหล่อลื่น สารหล่อลื่นส่วนใหญ่จะอยู่ในรูปของเหลว เช่น น้ำมันหล่อลื่น เป็นต้น หรือในลักษณะกึ่งของแข็งและกึ่งของเหลว เช่น จาระบี เป็นต้น นอกจากนี้ยังมีที่อยู่ในลักษณะของแข็ง และแม้แต่การใช้งานยังมีข้อจำกัด สำหรับสารหล่อลื่นสำหรับรถยนต์ และเครื่องจักรในอุตสาหกรรมมีหน้าที่หลักคือ ใช้เคลือบช่องว่างระหว่างผิวสัมผัส เช่น แหวนกับกระบอกสูบ ช่วยลดความเสียดทาน และการสึกหรอระหว่างผิวเคลื่อนไหว ช่วยระบายความร้อน ถ่ายทอดกำลัง ทำความสะอาดเขม่า และเศษโลหะที่เกิดจากการสึกหรอ เป็นต้น ผลิตภัณฑ์หล่อลื่นประกอบไปด้วย 2 ส่วนด้วยกัน ซึ่งได้แก่ น้ำมันหล่อลื่นพื้นฐาน และสารเพิ่มคุณภาพ (Additives)

2.1.1.1 น้ำมันหล่อลื่นพื้นฐาน (Base oils)

น้ำมันหล่อลื่นพื้นฐานคือน้ำมันพื้นฐานคือ ส่วนประกอบที่ใช้เป็นส่วนผสมหลักของผลิตภัณฑ์หล่อลื่นแบ่งออกเป็น 3 ประเภท ซึ่งแต่ละชนิดมีคุณสมบัติที่แตกต่างกัน ดังนี้

1. น้ำมันจากพืชหรือจากสัตว์ (Vegetable or Animal Oils) ในอดีตมีการใช้กันอย่างแพร่หลาย แต่เนื่องจากน้ำมันพืชหรือน้ำมันสัตว์มีความคงตัวต่ำ เกิดการเสื่อมสภาพได้ง่ายขณะใช้งาน เพื่อให้สามารถใช้งานได้มีประสิทธิภาพจำเป็นต้องผ่านกระบวนการปรับปรุงคุณภาพซึ่งมีค่าใช้จ่ายที่สูง จึงไม่ได้รับความนิยม น้ำมันพืชที่ใช้ ได้แก่ น้ำมันปาล์ม น้ำมันทานตะวัน และน้ำมันสัตว์ที่เคยใช้ ได้แก่ น้ำมันหมู น้ำมันปลา ปัจจุบันน้ำมันพืช และน้ำมันสัตว์ถูกใช้เป็นน้ำมันหล่อลื่นพื้นฐานน้อยมาก

2. น้ำมันแร่ (Mineral Oils) เป็นน้ำมันหล่อลื่นพื้นฐานที่นิยมใช้มากที่สุด เพราะนอกจากคุณภาพดีแล้วยังมีราคาถูก การผลิตน้ำมันแร่ได้จากการเอาส่วนที่อยู่ใต้หอกลับบรรยากาศมาผ่านกระบวนการกลั่นสุญญากาศแยกเอาน้ำมันหล่อลื่นชนิดใส และชนิดข้นออกมาก ส่วนที่เหลือจะนำไปผลิตเป็นยางมะตอย ชนิดและปริมาณของน้ำมันหล่อลื่นที่ได้นั้นจะขึ้นอยู่กับน้ำมันดิบที่นำมากลั่น โดยปกติน้ำมันแร่ที่ผลิตได้ยังมีคุณสมบัติ และคุณภาพที่ไม่ดีพอต่อการนำไปผลิตเป็นน้ำมันหล่อลื่น ต้องผ่านกระบวนการต่างๆ เพื่อขจัดสารที่ไม่ต้องการออก ให้มีความอยู่ตัวเชิงเคมี และเชิงความร้อนที่ดี ทั้งนี้ น้ำมันแร่ที่นำมาใช้ทำน้ำมันหล่อลื่นแบ่งตามดัชนีความหนืดได้เป็นประเภทที่มี ดัชนีความหนืดสูง กลาง และต่ำ ซึ่งน้ำมันแร่ที่มีความหนืดสูงจะได้มาจากการกลั่นน้ำมันดิบประเภทพาราฟินิก (Paraffinic) ส่วนน้ำมันแร่ที่มีดัชนีความหนืดปานกลาง และต่ำได้มาจากน้ำมันประเภทแนฟทานิก (Naphthenic)

3. น้ำมันสังเคราะห์ (Synthetic Oils) เป็นน้ำมันที่สังเคราะห์ขึ้นโดยกระบวนการทางเคมี วัตถุดิบตั้งต้นมักมาจากน้ำมันปิโตรเลียม น้ำมันสังเคราะห์ที่ใช้มีหลายชนิดแต่มีราคาที่สูงกว่าแพง ซึ่งถูกนำไปใช้ในงานพิเศษที่ต้องการคุณสมบัติด้านดัชนีความหนืดสูง จุดไหลเทต่ำ และการระเหยต่ำ เป็นต้น น้ำมันสังเคราะห์ที่นิยมใช้กันมาก ได้แก่

Polyphaolefins (PAO) ผลิตได้จากปฏิกิริยา Oligomerization ของ α -Olefin (โอเลฟินที่มีพันธะคู่อยู่ระหว่างคาร์บอนอะตอมที่ 1 และ 2) ซึ่งส่วนใหญ่นิยมใช้ 1-Octae ซึ่งคุณสมบัติที่สำคัญของ PAO ได้แก่ ดัชนีความหนืดสูง คงทนต่อความร้อนสูง จุดไหลเทต่ำ จุดวาบไฟสูง คงตัวต่อปฏิกิริยาการรวมตัวกับอากาศ และการระเหยต่ำ

Ester (Diester และ Complex Ester)

Polypheny Esters ใช้ผลิตเป็นน้ำมันไฮดรอลิกในเครื่องบินพลเรือน และในโรงงานอุตสาหกรรมที่ต้องการใช้น้ำมันไฮดรอลิกทนไฟ

2.1.1.2 สารเพิ่มคุณภาพ

เครื่องจักรกล และเครื่องยนต์ในปัจจุบันได้รับการออกแบบให้มีขนาดเล็ก ทำงานเร็วขึ้น และภาระน้ำหนักก็สูงขึ้น น้ำมันหล่อลื่นในเครื่องจักร และเครื่องยนต์ดังกล่าวต้องประสบกับสภาวะด้านอุณหภูมิ ความเครียด และสภาวะน้ำหนักสูง น้ำมันหล่อลื่นพื้นฐานล้วนมักมีคุณภาพดีไม่เพียงพอที่ทำหน้าที่ต่างๆ ให้ได้ครบถ้วน โดยมีอายุการใช้งานที่ยาวนานตามสมควรดังนั้น จึงต้องมีการเติมสารเพิ่มคุณภาพในปริมาณที่พอเหมาะ เพื่อเพิ่มคุณสมบัติทั้งในด้านเคมี และกายภาพ

ของน้ำมันพื้นฐาน ให้ดีเหมาะสมกับงานที่ต้องการ สารเพิ่มคุณภาพมีอยู่หลากหลายชนิด และประเภทแต่นิยมใช้กันมาก ได้แก่

1. สารต้านทานปฏิกิริยาออกซิเดชัน
2. สารป้องกันการสึกหรอ
3. สารป้องกันสนิม
4. สารป้องกันการเกิดฟอง
5. สารรับแรงกดดันสูง
6. สารเพิ่มดัชนีความหนืด
7. สารชะล้าง กระจายสิ่งสกปรก
8. สารเพิ่มความเป็นด่าง

น้ำมันหล่อลื่นมักผลิตขึ้นมาเพื่อใช้งานเฉพาะอย่าง เช่น น้ำมันเครื่องยนต์ น้ำมันเกียร์ น้ำมันไฮดรอลิก เป็นต้น ในการผลิตน้ำมันหล่อลื่นชนิดใดชนิดหนึ่งขึ้นมา นั้นมีการพิจารณาถึงหน้าที่ และคุณสมบัติของน้ำมันหล่อลื่นที่เหมาะสมต่อการใช้งาน ภายใต้สภาวะต่างๆ ที่น้ำมันหล่อลื่นนั้นต้องประสบขณะทำหน้าที่หล่อลื่น โดยเลือกสรรน้ำมันหล่อลื่นพื้นฐาน และชนิดของสารเพิ่มคุณภาพที่เหมาะสมกับงานที่ต้องการ

2.1.2 ชนิดของน้ำมันหล่อลื่นพื้นฐาน

น้ำมันพื้นฐานที่เป็นส่วนประกอบหนึ่งของน้ำมันหล่อลื่น จำแนกโดยสถาบันปิโตรเลียมแห่งสหรัฐอเมริกา (The American Petroleum Institute, API) ได้เป็น 5 กลุ่ม ดังตารางที่ 2.1 ได้แก่

1. กลุ่มที่ 1 (Group I) น้ำมันหล่อลื่นพื้นฐานปิโตรเลียมที่มีค่ากำมะถัน (Sulfur) มากกว่า 0.03 ร้อยละโดยมวล และหรือมีองค์ประกอบของสารอิ่มตัว (Saturates) น้อยกว่า 90 ร้อยละโดยมวล และมีค่าดัชนีความหนืด (Viscosity Index: VI) 80 - 120
2. กลุ่มที่ 2 (Group II) น้ำมันหล่อลื่นพื้นฐานปิโตรเลียมที่มีค่ากำมะถัน (Sulfur) น้อยกว่าหรือเท่ากับ 0.03 ร้อยละโดยมวล และหรือมีองค์ประกอบของสารอิ่มตัว (Saturates) มากกว่าหรือเท่ากับ 90 ร้อยละโดยมวล และมีค่าดัชนีความหนืด (Viscosity Index: VI) 80 - 120
3. กลุ่มที่ 3 (Group III) น้ำมันหล่อลื่นพื้นฐานปิโตรเลียมที่มีค่ากำมะถัน (Sulfur) น้อยกว่าหรือเท่ากับ 0.03 ร้อยละโดยมวล และหรือมีองค์ประกอบของสารอิ่มตัว (Saturates)

มากกว่าหรือเท่ากับ 90 ร้อยละโดยมวล และมีค่าดัชนีความหนืด (Viscosity Index: VI) เท่ากับหรือมากกว่า 120

4. กลุ่มที่ 4 (Group IV) น้ำมันหล่อลื่นพื้นฐานสังเคราะห์พวกโพลีอัลฟาโอเลฟิน (Polyalphaolefins)

5. กลุ่มที่ 5 (Group V) น้ำมันหล่อลื่นพื้นฐานชนิดอื่น นอกเหนือจาก 4 กลุ่มข้างต้น เช่น Esters Naphthenic Oils เป็นต้น

ตารางที่ 2.1 API Base Stock Categories (API Publication 1509)

API Base Stock Categories (API Publication 1509)			
Group	Sulfur, wt.%	Saturates	V.I. (viscosity index)
I	>0.03	and/or	<90
II	≤0.03	And	≥90
III	≤0.03	And	≥90
IV	All Polyalphaolefins (PAOs)		
V	All Stocks Not Included in Group I - IV (Pale Oils and Non-PAO Synthetics)		

ทั้งนี้ยังมีการแบ่งตามพื้นฐานองค์ประกอบ เมื่อพิจารณาจากปริมาณองค์ประกอบในน้ำมันดิบชนิดต่างๆ ที่ใช้น้ำมันดิบเพื่อนำมาผลิตน้ำมันหล่อลื่นซึ่งจะส่งผลให้น้ำมันหล่อลื่นที่ผลิตได้มีองค์ประกอบที่เด่นเหมือนกับน้ำมันดิบที่นำมาผลิต ทำให้สามารถแยกชนิดของน้ำมันหล่อลื่นออกได้เป็น 3 กลุ่มได้แก่ Paraffinic Base Naphthenic Base และ Aromatic Base ซึ่งข้อดีข้อด้อย แสดงดังตารางที่ 2.2

ตารางที่ 2.2 ข้อดี ข้อด้อย ของน้ำมันหล่อลื่นชนิดต่างๆ

ชนิด	ข้อดี	ข้อด้อย
Paraffinic Base	- ดัชนีความหนืดสูง - ความคงตัวต่อปฏิกิริยาออกซิเดชันดี	- จุดไหลเทค่อนข้างสูง
Base Naphthenic	- จุดไหลเทต่ำ - ปราศจากไข - ความสามารถในการละลายสารเติมแต่งสูง	- ค่าดัชนีความหนืดต่ำ - ความคงตัวต่อปฏิกิริยาออกซิเดชันต่ำ
Aromatic Base	- จุดไหลเทต่ำ - ความสามารถในการทำละลายดีเยี่ยม	- ดัชนีความหนืดต่ำมาก - ความคงตัวของสีไม่ดี - ความคงตัวต่อปฏิกิริยาออกซิเดชันต่ำ

2.1.3 การผลิตน้ำมันหล่อลื่นพื้นฐานจากน้ำมันดิบ

น้ำมันเครื่องเป็นผลพลอยได้จากการกระบวนการกลั่นน้ำมันทางธรรมชาติ ซึ่งเรียกว่าน้ำมันหล่อลื่นพื้นฐาน (Base oil) หลังจากนั้นจะส่งเข้าสู่กระบวนการผลิตน้ำมันเครื่อง และปรับปรุงคุณภาพให้มีคุณสมบัติเหมาะกับการใช้เป็นน้ำมันหล่อลื่น โดยกระบวนการผลิตน้ำมันหล่อลื่นพื้นฐานโดยใช้น้ำมันดิบนั้น ได้เป็นน้ำมันหล่อลื่นพื้นฐานกลุ่มที่ 1 – 3 มีกระบวนการผลิต ดังนี้

1. หอกลิ้นบรรยากาศ (Atmospheric Distillation) หน่วยกลั่นแยกน้ำมันดิบ ออกเป็นน้ำมันเชื้อเพลิงชนิดต่างๆ ส่วนล่างสุดที่กลั่นแยกต่อไม่ได้เรียกว่า Long residue เป็นวัตถุดิบ ส่งไปยังหน่วยต่อไป

2. หอกลิ้นสุญญากาศ (Vacuum Distillation) เป็นหน่วยกลั่นแยก Lube distillate ที่มีความหนืดต่างกัน ส่งไปวัตถุดิบของหน่วยถัดไป

3. หน่วยสกัดสารอะโรมาติกด้วยตัวทำละลาย (Solvent Extractor) หน่วยปรับปรุงค่าดัชนีความหนืด (Viscosity Index) ของ lube distillate โดยใช้ตัวทำละลายสกัดสารอะ

โรมาติกออกมา ตัวทำละลายที่นิยมใช้ ได้แก่ n-methyl pyrrolidone (NMP) Furfural หรือ Phenol

4. หน่วยแยกไขด้วยตัวทำละลาย (Solvent Dewaxer) เพื่อปรับปรุงจุดไหลเท (pour point) โดยใช้ตัวทำละลายแยกไขออกมา ตัวทำละลายที่นิยมใช้คือ โฟเพน และ methyl-isobuty ketone (MIBK)

5. หน่วยกำจัดกำมะถัน และฟอกสี (Hydrofinisher) หน่วยกำจัดสารปนเปื้อนที่เหลืออยู่ เช่น กำมะถัน และไนโตรเจน

6. หน่วยปรับปรุงดัชนีความหนืดโดยการเติมไฮโดรเจน (Hydrotreater) ที่อุณหภูมิ มากกว่า 316 องศาเซลเซียส ความดันมากกว่า 500 ปอนด์ต่อตารางนิ้ว และมีสารเร่งปฏิกิริยา (Catalysts)

7. หน่วยแตกสลายโมเลกุลโดยการเติมไฮโดรเจน (Hydrocracker) ที่อุณหภูมิ มากกว่า 343 องศาเซลเซียส ความดันมากกว่า 1,000 ปอนด์ต่อตารางนิ้ว และมีตัวเร่งปฏิกิริยา (Catalysts) เพื่อปรับปรุงดัชนีความหนืด

8. หน่วยแยกไขเพื่อปรับปรุงจุดไหลเทโดยใช้สารเร่งปฏิกิริยา (Catalytic Dewaxer)

9. หน่วยปรับปรุงจุดไหลเทโดยการเปลี่ยนโครงสร้างโมเลกุลของไข (Isomerization Dewaxer)

2.1.4 คุณสมบัติของน้ำมันหล่อลื่นที่สำคัญ

นอกจากหน้าที่ความสำคัญของน้ำมันหล่อลื่นดังกล่าวมาแล้วข้างต้น น้ำมันหล่อลื่นจำเป็นต้องมีคุณสมบัติที่เหมาะสมเพียงพอต่อการใช้งานในแต่ละประเภท โดยมีคุณสมบัติที่สำคัญ ดังต่อไปนี้

2.1.4.1 ความหนืด (Viscosity)

ความหนืดเป็นคุณสมบัติที่สำคัญของน้ำมันหล่อลื่นซึ่งเป็นการวัดคุณสมบัติด้านการต้านทานการไหลของน้ำมันหล่อลื่น น้ำมันหล่อลื่นควรมีความหนืดที่เหมาะสมที่ทำให้สามารถไหลผ่านตามจุดต่างๆ ได้ง่ายแต่ไม่ควรมีความหนืดที่ต่ำเกินไปจนทำให้เกิดฟิล์มของน้ำมันหล่อลื่นบางมาก ซึ่งทำให้ชิ้นส่วนของโลหะเสียดสีกันจนสึกหรออย่างรวดเร็วแต่ถ้าความหนืดสูงเกินไปน้ำมันหล่อลื่นจะไหลอย่างช้าๆไปตามชิ้นส่วนต่างๆ โดยเฉพาะอย่างยิ่งในขณะที่ยัง

เย็นอยู่ ทำให้ชิ้นส่วนเหล่านั้นขาด การหล่อลื่น เกิดการเสียดสีกันทำให้สึกหรอเร็วขึ้น เครื่องยนต์ต้องสูญเสียกำลังไปบางส่วนในขณะสตาร์ท นอกจากนี้ความหนืดยังสามารถบ่งบอกถึงคุณภาพของน้ำมันหล่อลื่นได้ด้วย เช่น ถ้าน้ำมันหล่อลื่นมีความหนืดลดลงอาจจะหมายถึงน้ำมันหล่อลื่นเกิดการเจือปนของน้ำมันเชื้อเพลิง หรือความหนืดเพิ่มขึ้นอาจจะเกิดจากการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน หรือเกิดการเสื่อมสภาพของสารเพิ่มคุณภาพหรือน้ำมันหล่อลื่นพื้นฐาน การวัดความหนืดนิยมวัดตามวิธีมาตรฐาน ASTM D445 โดยน้ำมันหล่อลื่นยานยนต์ กำหนดค่าความหนืดที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส ซึ่งถือเป็นอุณหภูมิการทำงาน หน่วยค่าความหนืดที่นิยมใช้คือ เซนติสโตก

2.1.4.2 ดัชนีความหนืด (Viscosity Index)

เนื่องจากความหนืดของน้ำมันหล่อลื่นจะเปลี่ยนแปลงไปตามอุณหภูมิ โดยน้ำมันหล่อลื่นจะหนืดน้อยลงเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น และจะหนืดมากขึ้นเมื่ออุณหภูมิต่ำลง จึงทำให้มีการวัดออกมาเป็นค่าดัชนีความหนืด หรือเรียกว่า Viscosity Index ถ้าค่าความหนืดของน้ำมันหล่อลื่นเปลี่ยนแปลงน้อย เมื่ออุณหภูมิเปลี่ยนแปลงมาก แสดงว่าน้ำมันหล่อลื่นนั้นมีค่าดัชนีความหนืดสูง ซึ่งหมายความว่าน้ำมันหล่อลื่นนั้นมีประสิทธิภาพสูง ในทางกลับกันถ้าค่าความหนืดของน้ำมันหล่อลื่นเปลี่ยนแปลงมาก เมื่ออุณหภูมิเปลี่ยนแปลงเล็กน้อย แสดงว่าน้ำมันหล่อลื่นนั้นมีค่าดัชนีความหนืดต่ำหรือมีประสิทธิภาพต่ำ โดยปกติค่าดัชนีความหนืด หากจากการเปลี่ยนแปลงความหนืดระหว่างอุณหภูมิ 40 และ 100 องศาเซลเซียส ตามวิธีมาตรฐาน ASTM D2270

2.1.4.3 การกัดกร่อนแผ่นทองแดง (Copper Strip Corrosion)

การกัดกร่อนแผ่นทองแดงเป็นคุณสมบัติหนึ่ง que แสดงถึงความสามารถในการกัดกร่อนของน้ำมันนั้นๆ น้ำมันที่มีค่าความกัดกร่อนสูงจะทำให้เกิดผลเสียต่ออุปกรณ์ที่ทำมาจากโลหะทองแดงหรือวัสดุที่มีส่วนผสมของทองแดงอยู่ โดยทำการทดสอบตามวิธีมาตรฐาน ASTM D130 โดยนำแผ่นทองแดงที่ขัดใหม่แช่ลงในน้ำมันเป็นเวลา 3 ชั่วโมง ที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส จากนั้นนำไปเทียบสีกับแผ่นสีมาตรฐาน

2.1.4.4 จุดวาบไฟ (Flash Point)

จุดวาบไฟคือจุดที่อุณหภูมิต่ำที่สุดของน้ำมันที่ทำให้เกิดไอน้ำมันเป็นปริมาณที่มากพอเมื่อสัมผัสเปลวไฟจะเกิดอาการวาบของเปลวไฟแล้วดับในทันที จุดวาบไฟมีผลด้านความปลอดภัย จากการเกิดอัคคีภัยในการเก็บรักษา และขนส่ง

จุดติดไฟคือจุดที่อุณหภูมิต่ำที่สุดของน้ำมันที่ทำให้เกิดไอน้ำมันเป็นปริมาณที่มากพอเมื่อสัมผัสเปลวไฟจะเกิดเปลวไฟลุกไหม้ไม่ต่ำกว่า 5 วินาที โดยทั่วไปจุดติดไฟสูงกว่าจุดวาบไฟประมาณ 5-35 องศาเซลเซียส โดยทำการทดสอบตามวิธีมาตรฐาน ASTM D92 และใช้เครื่อง Cleveland Open Cup (COC) สำหรับน้ำมันที่มีจุดวาบไฟสูง และการทดสอบตามวิธีมาตรฐาน ASTM D93 และใช้เครื่อง Pensky Martens Closed Cup สำหรับน้ำมันที่มีจุดวาบไฟต่ำ

2.1.4.5 การวัดลักษณะการเกิดฟอง (Foaming Characteristics)

ลักษณะการเกิดฟองของน้ำมันหล่อลื่นอาจจะก่อให้เกิดความเสียหายได้ในขณะใช้งาน เช่น ระบบเกียร์หรือปั๊ม เนื่องจากถ้าน้ำมันมีฟองมากอาจทำให้เกิดการหกหล่นหรือทำให้เกิดช่องว่างภายในเนื่อน้ำมันหล่อลื่น ทำให้ไม่สามารถทำงานได้อย่างเต็มประสิทธิภาพ เป็นต้น โดยทำการทดสอบตามวิธีมาตรฐาน ASTM D892 โดยการเป่าลมลงไปเนื่อน้ำมันนาน 5 นาที และสังเกตปริมาณฟองที่เกิดขึ้น

2.1.4.6 จุดไหลเท (Pour Point)

จุดไหลเทคือจุดที่อุณหภูมิต่ำที่สุดของน้ำมันยังสามารถไหลได้ โดยการทำตามวิธี ASTM D97 กล่าวคือนำน้ำมันใส่หลอดแก้วแล้วแช่ให้เย็นลงเรื่อยๆ และคอยเอาน้ำมันมาตรวจดูจนถึงจุดที่น้ำมันเริ่มแข็งตัว และไม่ไหลเมื่อถือหลอดตามแนวนอนเป็นเวลา 5 วินาที จุดไหลเทหรือจุดเริ่มไหลจะเป็นอุณหภูมิสูงกว่านี้ 3 องศาเซลเซียส จุดไหลเทที่วัดได้บอกให้ทราบว่าใช้น้ำมันในที่ที่มีอุณหภูมิต่ำขนาดนั้นไม่ได้เพราะน้ำมันจะไม่ไหล ไขที่มีอยู่ในน้ำมันจะแยกตัวออกมาอุดตันทางเดิน และหม้อกรองทำให้อุปกรณ์ทำงานไม่ได้ จุดไหลเทสูงหรือต่ำขึ้นอยู่กับปริมาณและคุณลักษณะของไขที่มีอยู่ในน้ำมัน น้ำมันที่มีปริมาณไขสูงจะมีจุดไหลเทสูง

2.1.4.7 ความคงตัวต่อการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน (Oxidation Stability)

ความคงตัวต่อการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันเป็นค่าที่บ่งชี้ถึงความเสถียรของน้ำมันหล่อลื่นต่อการถูกออกซิเดชันภายใต้สภาวะที่เร่งให้เกิดการออกซิเดชัน การทดสอบคุณสมบัตินี้มีหลายวิธี ดังนี้

1. Thermo-Oxidation Engine Oil Simulation Test (TEOST) ดังภาพที่ 2.3 ASTM D6335 เป็นการทดสอบการเกิดออกซิเดชันของน้ำมันหล่อลื่นยานยนต์โดยการหาปริมาณตะกอน (Deposit) ที่เกิดขึ้นภายใต้สภาวะที่มีตัวเร่งปฏิกิริยา (Ferric naphthenate) อากาศ

ชื้น (Moist Air) และ แก๊สไนโตรัส (Nitrous Gas) ที่อุณหภูมิสูง 200 ถึง 480 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง 54 นาที



ภาพที่ 2.1 เครื่องมือทดสอบการเกิด Thermo-Oxidation ของน้ำมันหล่อลื่นยานยนต์ (TEOST)

ที่มา: <http://pacrim.com.sg/product/thermo-oxidation-engine-oil-simulation-test-teost/>

2. Oxidation Stability of Lubricating Oil (Internal Combustion Engines) JIS K2514-1982 ดังภาพที่ 2.2 เป็นการทดสอบการเกิดออกซิเดชันของน้ำมันหล่อลื่นที่ใช้เครื่องยนต์สันดาปภายในโดยใช้เครื่อง Indiana Stirring Oxidation Tester (ISOT) ซึ่งเป็นการหาอัตราส่วนของความหนืดที่ 40 องศาเซลเซียส และค่า TAN ที่เปลี่ยนไประหว่างน้ำมันใหม่กับน้ำมันที่ผ่านการทดสอบภายใต้สภาวะที่มีตัวเร่งปฏิกิริยา (แผ่นเหล็ก และแผ่นทองแดง) ที่อุณหภูมิ 165 องศาเซลเซียส เป็นเวลานาน 24 ชั่วโมง โดยสังเกตสี และลักษณะของแผ่นเหล็กและแผ่นทองแดงที่เปลี่ยนแปลง



ภาพที่ 2.2 เครื่องมือทดสอบการเกิดออกซิเดชันของน้ำมันหล่อลื่น (Indiana Stirring Oxidation Tester, ISOT)

ที่มา: <http://www.lawlercorp.com/isot>

3. Oxidation Characteristics of Inhibited Mineral Oil ดังภาพที่ 2.5 ASTM D943 โดยใช้เครื่องทดสอบ Turbine Oil Oxidation Stability Tester (TOST) ซึ่งเป็นการทดสอบการเกิดออกซิเดชันของ inhibited steam-turbine oil ในสภาวะบรรยากาศของออกซิเจน น้ำ และตัวเร่งปฏิกิริยา (ลวดเหล็ก และลวดทองแดง) ที่อุณหภูมิสูง รวมทั้งน้ำมันไฮดรอลิก และน้ำมันระบบหมุนเวียน (Circulating) ที่มีค่าความถ่วงจำเพาะต่ำกว่าน้ำ และมีค่า anti-rust และ anti-oxidation เป็นตัวเติม โดยการหาจำนวนชั่วโมงที่น้ำมันมีค่า TAN ≥ 2 mgKOH/g และหาปริมาณโคลนที่เกิดขึ้น



ภาพที่ 2.3 เครื่องมือทดสอบการเกิดออกซิเดชันของน้ำมันหล่อลื่น (Turbine Oil Oxidation Stability Tester, TOST)

ที่มา: <http://hyoilpurifier.en.alibaba.com/product>

2.1.4.8 การป้องกันการสึกหรอ และการรับแรงกด

ความสามารถในการต้านทานการสึกหรอหมายถึงคุณสมบัติหล่อลื่นที่สามารถต่อต้านการสึกหรอเนื่องจากแรงกด และการขัดสีเป็นหลัก ซึ่งการสึกหรอแสดงออกมาในรูปร่องรอยการสึกหรอหรือเนื้อของชิ้นส่วนเครื่องยนต์หรือเครื่องจักรที่สึกหรอไป วิธีการทดสอบนี้ใช้เครื่องมือทดสอบ แสดงดังภาพที่ 2.4



ภาพที่ 2.4 เครื่องมือทดสอบการป้องกันการสึกหรอ และการรับแรงกด (Anti Wear) 4-Ball Wear และ 4-Ball EP

ที่มา: <http://www.4balltesters.com/four-ball-wear-test-machine-about-us/>

2.1.5 สารประกอบที่ใช้ในกระบวนการสังเคราะห์น้ำมันพื้นฐานสังเคราะห์ทดแทน

2.1.5.1 ไขมัน และน้ำมัน (Fats and Oils)

ไขมัน และน้ำมันเป็นเอสเทอร์ชนิดหนึ่งซึ่งมีอยู่ในธรรมชาติจัดว่าเป็นสารอินทรีย์ประเภทเดียวกับไข รวมเรียกว่าไลปิด ซึ่งไลปิดเป็นเอสเทอร์ที่โมเลกุลมีขนาดใหญ่ไม่มีขั้ว จึงไม่ละลายน้ำแต่ละลายได้ในตัวทำละลายไม่มีขั้วแบ่งเป็นไขมัน และน้ำมันนั้นอาศัยสถานะเป็นเกณฑ์ ไขมันเป็นของแข็งที่อุณหภูมิห้อง ในขณะที่น้ำมันเป็นของเหลว ทั้งไขมันและน้ำมันมีโครงสร้างอย่างเดียวกัน คือเป็นเอสเทอร์ที่เกิดจากปฏิกิริยาระหว่างกลีเซอรอล กับกรดไขมันโดยกลีเซอรอลเป็นสารประเภทแอลกอฮอล์ กรดไขมัน เป็นสารประเภทกรดอินทรีย์ เอสเทอร์ที่เป็นไขมัน และน้ำมันเรียกกันทั่วไปว่า กลีเซอไรด์หรือกลีเซอรอลเอสเทอร์

2.1.5.2 กรดคาร์บอกซิลิก (Carboxylic acid)

กรดคาร์บอกซิลิก เป็นสารประกอบอินทรีย์ที่ประกอบด้วยธาตุ C H และ O โดยมีหมู่ฟังก์ชันคือหมู่คาร์บอกซิลหรือมีสูตรทั่วไปเป็น RCOOH หรือ RCO_2H หรือ $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}_2$ เมื่อ R เป็นหมู่แอลคิล หมู่เอริล หรือไฮโดรเจน ซึ่งกรดคาร์บอกซิลิกเป็นกรดอ่อนแตกตัวไม่สมบูรณ์

และสามารถละลายน้ำได้เนื่องจากโมเลกุลมีสภาพขั้วโมเลกุลสูง โดยหมู่ฟังก์ชันที่มีขั้วมีถึง 2 หมู่ คือ หมู่ไฮดรอกซิล และหมู่คาร์บอนิลแต่สภาพละลายได้ของกรดคาร์บอกซิลิกจะลดลงเมื่อจำนวนอะตอมคาร์บอนเพิ่มขึ้น เนื่องจากโมเลกุลมีส่วนที่ไม่มีขั้วมากขึ้น

2.1.5.3 แอลกอฮอล์ (Alcohol)

แอลกอฮอล์เป็นสารประกอบอินทรีย์ที่เป็นอนุพันธ์ของสารประกอบไฮโดรคาร์บอนชนิดหนึ่งซึ่ง H ถูกแทนที่ด้วยหมู่ฟังก์ชัน $-OH$ มีสูตรทั่วไปเป็น $R-OH$ มีหมู่ไฮดรอกซิล (Hydroxyl group, $-OH$) เป็นหมู่ฟังก์ชัน สามารถเกิดปฏิกิริยากับโลหะที่ว่องไว (Active metal) เช่น โลหะเข้าไปแทนที่อะตอมของ H ในหมู่ $-OH$ จะได้แก๊สไฮโดรเจน แอลกอฮอล์สามารถติดไฟได้ดี ไม่มีเขม่า และควัน ได้ผลิตภัณฑ์เป็นแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์และน้ำ

2.1.5.4 เอสเตอร์ (Ester)

เอสเตอร์เป็นสารประกอบอินทรีย์ที่มีหมู่แอลคอกซีคาร์บอนิล (Alcoxy carbonyl) เป็นหมู่ฟังก์ชันมีสูตรทั่วไป R^1COOR เมื่อ R หรือ R^1 แทนหมู่แอลคิลหรือหมู่เอริลของกรดคาร์บอกซิลิกในปัจจุบันมีการนำเอาเอสเตอร์มาผลิตเป็นน้ำมันดีเซลโดยใช้ปฏิกิริยาทรานเอสเตอริฟิเคชัน (Transesterification) เพื่อเปลี่ยนโครงสร้างของน้ำมันพืชให้กลายเป็นโซ่ตรง แต่ในกระบวนการนี้อาจทำให้เกิดเมทิลเอสเตอร์ขึ้นส่งผลเสียต่อการทำงานของเครื่องยนต์จึงได้มีความพยายามนำเมทิลเอสเตอร์แยกออกจากน้ำมันไบโอดีเซลก่อนนำมาใช้งาน แล้วนำสารที่แยกได้ไปผลิตเป็นสารตั้งต้นในอุตสาหกรรมเคมีอื่นต่อไป

2.1.5.5 แอลดีไฮด์ (Aldehyde)

แอลดีไฮด์เป็นสารประกอบอินทรีย์ที่มีหมู่ฟังก์ชันเป็นหมู่คาร์บอกซาลดีไฮด์ (Carboxaldehyde, $-CHO$) มีสูตรทั่วไปเป็น $RCHO$ หรือ $C_nH_{2n}O$ เมื่อ R และ R^1 เป็นหมู่แอลคิลหรือหมู่เอริล

2.1.5.6 คีโตน (Ketone)

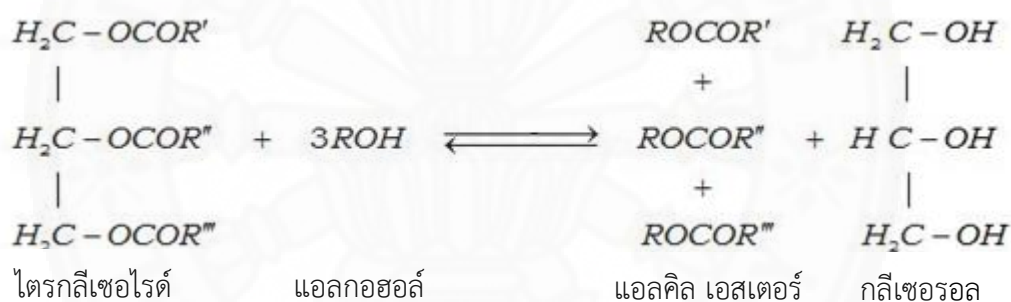
คีโตนเป็นสารประกอบชนิดหนึ่งที่ประกอบด้วย หมู่คาร์บอนิล ($C=O$) เชื่อมพันธะกับอะตอมคาร์บอนอื่นอีกสองอะตอมในรูปแบบ R^1COR^2 อะตอมที่มาแทนที่ R^1 และ R^2 ไม่เป็นไฮโดรเจนเพราะเมื่อหมู่ R หมู่ใดหมู่หนึ่งเป็นไฮโดรเจนสารประกอบนี้เรียกว่าอัลดีไฮด์ ปัจจุบันมีการนำคีโตนมาใช้อย่างมากในอุตสาหกรรมปิโตรเคมีขั้นกลาง เพื่อนำมาทำเป็นสารตั้งต้นในการสังเคราะห์สารประกอบไฮโดรคาร์บอนหลายชนิด เช่น การผลิตพลาสติก พอลิเมอร์ ยา สารเคมี เป็น

ต้น อีกทั้งคีโตนยังเป็นสารที่ก่อให้เกิดความเป็นพิษต่อสิ่งแวดล้อมน้อย ซึ่งคีโตนเป็นอีกหนึ่งทางเลือกนำมาผลิตเป็นสารที่มีประโยชน์ และเพิ่มมูลค่าได้

2.1.6 ปฏิกริยาที่เกี่ยวข้องกับงานวิจัย

2.1.6.1 ปฏิกริยาทรานส์เอสเตอริฟิเคชัน (Transesterification)

ปฏิกริยาการเปลี่ยนโมเลกุลไตรกลีเซอไรด์ ซึ่งเป็นองค์ประกอบหลักของน้ำมันพืชหรือไขมันสัตว์ได้ผลิตภัณฑ์เป็นเอสเทอร์ตัวใหม่หรือโมโนแอลคิลเอสเทอร์ และกลีเซอรอลเป็นผลพลอยได้ โดยทำปฏิกริยากับแอลกอฮอล์โมเลกุลขนาดเล็กในภาวะที่มีตัวเร่งปฏิกริยา ปฏิกริยาทรานส์เอสเตอริฟิเคชันสามารถเกิดได้ที่มีความดันบรรยากาศตั้งแต่อุณหภูมิห้องถึงจุดเดือดของแอลกอฮอล์ (ประมาณ 65 องศาเซลเซียส) ตัวเร่งปฏิกริยาที่ใช้โดยทั่วไปเป็นตัวเร่งปฏิกริยาแบบเอกพันธ์ (Homogeneous catalyst) ซึ่งแบ่งออกเป็น 2 ชนิดคือ กรด และเบส



ภาพที่ 2.5 ปฏิกริยาทรานส์เอสเตอริฟิเคชัน

ที่มา: <http://www.srsbiodiesel.com/technologies/transesterification/>

2.1.6.2 ปฏิกริยาแอลคิเลชัน (Alkylation)

เป็นปฏิกริยาการรวมสารประกอบไฮโดรคาร์บอนชนิดแอลเคน (แอลเคน คือ สารประกอบไฮโดรคาร์บอนที่มีสูตร $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$) กับสารประกอบไฮโดรคาร์บอนชนิดแอลคีน (แอลคีนคือ สารประกอบไฮโดรคาร์บอนที่มีสูตร C_nH_{2n} หรือมีพันธะคู่อยู่ในโมเลกุล) ให้ได้เป็นสารประกอบไฮโดรคาร์บอนที่มีโครงสร้างแบบโซ่กิ่ง ซึ่งมีประสิทธิภาพในการเป็นเชื้อเพลิงในเครื่องยนต์แก๊สโซลีนได้ดี โดยมีกรดซัลฟิวริกเป็นตัวเร่งปฏิกริยา

2.1.6.3 ปฏิกริยาไอโซเมอร์ไรเซชัน (Isomerization)

เป็นปฏิกริยาการเปลี่ยนไอโซเมอร์จากโมเลกุลเส้นตรงเป็นโมเลกุลแบบแขนงขวาง เช่น การให้ความร้อนที่อุณหภูมิเท่ากับ 300 องศาเซลเซียส และมีอลูมิเนียมคลอไรด์เป็นตัวเร่งปฏิกริยา เป็นต้น

2.1.6.4 ปฏิกริยาการออกซิเดชัน (Oxidation)

โดยทั่วไปปฏิกริยาออกซิเดชันมักเกิดร่วมกับตัวเร่งปฏิกริยาชนิดที่มีธาตุโลหะ เป็นสารประกอบหรือตัวเร่งปฏิกริยาที่มีโลหะผสมอยู่ เช่น ตัวเร่งปฏิกริยาที่มีสารประกอบของโลหะรูทีเนียมมาใช้เร่งปฏิกริยาสารประกอบไพรมารี (Primary) และเซคันดารี (Secondary) แอลกอฮอล์ซึ่งมีสมบัติเป็นตัวรีดิวซ์ที่ดี ซึ่งทำปฏิกริยากันได้เป็นสารประกอบอัลดีไฮด์ และหรือสารประกอบประเภทคาร์บอกซิลิก สุดท้ายได้ผลิตภัณฑ์เกิดเป็นสารกลุ่มคีโตนที่มีปริมาณมาก

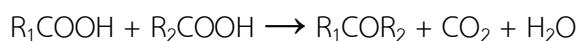
2.1.6.5 ปฏิกริยาการควบแน่น (Condensation Reaction)

ปฏิกริยาการควบแน่น (Condensation Reaction) หรือเรียกว่า dehydration reaction หรือ dehydration synthesis เป็นปฏิกริยาเคมีที่สองโมเลกุลหรือกิ่งหนึ่ง (moiety) ทำปฏิกริยากัน และกลายเป็นการเชื่อมต่อแบบพันธะโควาเลนต์ซึ่งกันและกัน ซึ่งมีการสูญเสียโมเลกุลของน้ำ เมทานอลหรือบางตัวของไฮโดรเจนฮาไลด์ออกไป เช่น สารประกอบประเภทแอลกอฮอล์ เมื่อนำมาผ่านปฏิกริยาคอนเดนเซชัน โดยใช้ตัวเร่งปฏิกริยาที่เป็นโลหะออกไซด์ผสม เช่น แลนทาไนต์ เซอร์โคเนียม และแมงกานีส ที่มีอะลูมินา เป็นตัวรองรับ ทำปฏิกริยาที่สภาวะความดันบรรยากาศ อุณหภูมิ 300 ถึง 450 องศาเซลเซียส ทำให้ได้ผลิตภัณฑ์เป็นสารประกอบไฮโดรคาร์บอนพวกอัลคีน อัลดีไฮด์ อัลดีไฮด์ อัลดีไฮด์ คีโตน โดยผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นจะมีขนาดของโมเลกุลเท่ากับ $2n$ เมื่อ n คือ จำนวนคาร์บอนอะตอมของสารตั้งต้น และผลิตภัณฑ์ข้างเคียงเป็นคาร์บอนไดออกไซด์ และแก๊สไฮโดรเจน

2.1.6.6 ปฏิกริยาคีโตนเซชัน (Ketonization)

ปฏิกริยาคีโตนเซชัน เป็นปฏิกริยาที่เกิดจากการนำสารประกอบมาต่อกันให้ได้สายโซ่ของไฮโดรคาร์บอนที่ยาวขึ้นให้อยู่ในรูปของสารกลุ่มคีโตนเป็นผลิตภัณฑ์ที่จำคาร์บอนอะตอมเท่ากับ $2n-1$ เมื่อ n เท่ากับจำนวนคาร์บอนอะตอมของสารตั้งต้น โดยปฏิกริยาคีโตนเซชันเกิดบนตัวเร่งปฏิกริยาแบบโลหะออกไซด์ หรือโลหะออกไซด์ผสมภายใต้สภาวะบรรยากาศ และใช้อุณหภูมิที่ 350 ถึง 450 องศาเซลเซียส ดังเช่นการเกิดปฏิกริยาคีโตนเซชันของกรดคาร์บอกซิลิก

และแอลกอฮอล์ ซึ่งสารประกอบที่ได้จากการทำปฏิกิริยาเป็นสารประกอบประเภทคีโตนที่มีขนาดของโมเลกุลสายโซ่ที่ยาวขึ้น โดยมีสูตรทั่วไปดังภาพที่ 2.6

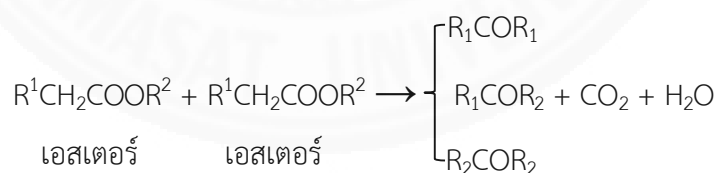


ภาพที่ 2.6 สมการทั่วไปของปฏิกิริยาคีโตนไฮดรอลิซิสของแอลกอฮอล์

อีกทั้งยังเป็นปฏิกิริยาที่ใช้สภาวะในการทำปฏิกิริยาที่ไม่รุนแรง และได้ผลิตภัณฑ์ที่ต้องการค่อนข้างสูง สารประกอบคีโตนที่ได้ ถูกใช้เป็นสารตั้งต้นให้กับผลิตภัณฑ์อื่น ซึ่งนำมาประยุกต์ใช้ในอุตสาหกรรมปิโตรเคมีอย่างแพร่หลาย รวมถึงการสังเคราะห์สารตั้งต้นของน้ำมันหล่อลื่นพื้นฐานสังเคราะห์ด้วย

1. การเกิดปฏิกิริยาคีโตนไฮดรอลิซิสของเอสเทอร์

จากปฏิกิริยาทรานเอสเตอริฟิเคชันในการผลิตน้ำมันไบโอดีเซลซึ่งประกอบด้วยสารประกอบเอสเทอร์ ทำให้เมื่อเกิดปฏิกิริยาจะได้สารประกอบคีโตนที่มีโครงสร้างสมมาตร และไม่สมมาตร โดยสมการทั่วไปในการเกิดปฏิกิริยาคีโตนไฮดรอลิซิสของสารประกอบเอสเทอร์ ดังภาพ 2.7



เมื่อ R^1 และ R^2 คือหมู่แอลคิล

ภาพที่ 2.7 สมการทั่วไปของปฏิกิริยาคีโตนไฮดรอลิซิสของเอสเทอร์

กลไกการเกิดปฏิกิริยาคีโตนไฮดรอลิซิสของสารประกอบเอสเทอร์เริ่มต้นจากสารตั้งต้นสองโมเลกุลทำปฏิกิริยาบนตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์ภายใต้สภาวะที่เหมาะสม ซึ่งได้สารตัวกลางที่เรียกว่าเบต้าคีโตนเอสเทอร์ (β -Ketoester) โดยสารดังกล่าวเป็นสารตัวกลางที่เข้าทำ

ปฏิกิริยาต่อไปซึ่งสามารถเกิดปฏิกิริยาได้หลายรูปแบบขึ้นอยู่กับสถานะที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยา และชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยาแต่อย่างไรก็ดีผลิตภัณฑ์ที่ได้สารประกอบคีโตโนเป็นส่วนใหญ่

2. ตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับการเกิดปฏิกิริยาคีโตโนเซชัน

ปฏิกิริยาคีโตโนเซชันเกิดได้ดีบนตัวเร่งปฏิกิริยาประเภทโลหะออกไซด์ จากการศึกษาขั้นตอนการเกิดปฏิกิริยาพบว่ากลไกการเกิดปฏิกิริยาคีโตโนเซชันต้องอาศัยทั้งตำแหน่งที่เป็นเบส (Base site) และตำแหน่งที่เป็นกรด (Acid site) ร่วมกันในการเกิดปฏิกิริยา ดังนั้นตัวเร่งปฏิกิริยาที่นิยมใช้สำหรับปฏิกิริยาคีโตโนเซชันจึงประกอบไปด้วย 2 ส่วนซึ่ง ได้แก่ ส่วนที่เป็นตัวรองรับ (Supported catalyst) และส่วนที่เป็นองค์ประกอบที่มีความว่องไวในการเข้าทำปฏิกิริยา หรือ ตำแหน่งกัมมันต์ (Active site) ซึ่งตัวเร่งปฏิกิริยาบางตัวอาจจะมีองค์ประกอบที่ช่วยเพิ่มประสิทธิภาพในการเกิดปฏิกิริยาให้ดีขึ้นเรียกว่าโปรโมเตอร์

ตัวรองรับ (Supported catalyst) มีคุณสมบัติที่สำคัญคือมีพื้นที่ผิวสูง สำหรับการกระจายตัวที่ดีของสารว่องไว ถึงแม้บางครั้งตัวรองรับอาจจะทำหน้าที่เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยก็ตาม โดยคุณสมบัติที่ดีของตัวรองรับที่ใช้เร่งปฏิกิริยา ได้แก่ ต้องเฉื่อยต่อปฏิกิริยาที่ไม่ต้องการมีความแข็งแรงเชิงกล และมีเสถียรภาพหรือทนต่อสถานะต่างๆ ในระหว่างการทำปฏิกิริยา และการนำกลับมาใช้ใหม่ (Regeneration) มีพื้นที่ผิวสูง และมีความพรุนแต่ก็ต้องขึ้นอยู่กับวัตถุประสงค์ให้มีความเหมาะสมกับการนำไปใช้งานด้วย ง่าย และราคาถูก สำหรับตัวรองรับที่ได้รับความนิยมนำมาใช้สำหรับปฏิกิริยาคีโตโนเซชัน ได้แก่ อะลูมินา ซิลิกา ไทเทเนีย และเซอร์โคเนีย⁽¹¹⁾

ตำแหน่งกัมมันต์ (Active site) เป็นตำแหน่งที่มีธาตุที่ช่วยในการเกิดปฏิกิริยาได้ดีมากขึ้น ซึ่งแบ่งได้เป็น 4 ตามหน้าที่หลัก ได้แก่

ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะมีความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาการเติมไฮโดรเจน ปฏิกิริยาไฮโดรจีโนไลซิส (Hydrogenolysis) และปฏิกิริยาออกซิเดชัน เช่น นิเกิล พัลลาเดียม แพลตตินัม ทองแดง และเงิน เป็นต้น การที่โลหะเร่งปฏิกิริยาการเติมไฮโดรเจนได้เนเพราะโมเลกุลของไฮโดรเจนถูกดูดซับแบบแตกตัว (Dissociative absorption) บนโลหะซึ่งทำให้สามารถเกิดปฏิกิริยาได้ทันที และพันธะที่เกิดบนผิวหน้าไม่แข็งแรงมากเกินไป

ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์เป็นกลุ่มที่ใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ดี และนิยมใช้สำหรับปฏิกิริยาคีโตโนเซชัน ซึ่งโลหะออกไซด์สามารถแบ่งได้ 2 กลุ่มคือ กลุ่มที่สามารถเร่งปฏิกิริยาออกซิเดชันบางส่วน (Partial Oxidation) และปฏิกิริยารีดอกซ์ (Redox reaction) ได้ และ

อีกกลุ่มคือ กลุ่มตัวเร่งปฏิกิริยาที่เร่งปฏิกิริยาด้วยการดึงไฮโดรเจนออก (Dehydrogenation) ตัวเร่งปฏิกิริยากลุ่มนี้ออกซิเจนจะจับอยู่กับโลหะอย่างแข็งแรง และต้องไม่ถูกรีดิวซ์ด้วยไฮโดรเจนที่อุณหภูมิที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาสำหรับปฏิกิริยาคีโตไนเซชันนั้น โลหะออกไซด์ที่นิยมใช้กันเป็นทั้งโลหะธาตุเดี่ยวหรือโลหะผสมก็ได้ เช่น ตัวเร่งปฏิกิริยา Lanthanide (La, Ce), Alkali earth group II (Mg, Ca, Ba) เป็นต้น

ตัวเร่งปฏิกิริยากรดเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่สามารถใช้งานได้หลากหลาย ซึ่งตัวเร่งปฏิกิริยาจะประกอบไปด้วย ธาตุสองชนิดขึ้นไปมาเชื่อมต่อกันอย่างแข็งแรงด้วยอะตอมของออกซิเจน เช่น ซิลิกา อะลูมินา และซีโอไลต์ชนิดต่างๆ หรืออาจจะเป็นการเตรียมด้วยการจับไอออนของธาตุในหมู่แฮโลเจนเข้าไว้ในโครงสร้างโมเลกุลของอะลูมินา

ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะ และกรดผสมอาจจะเรียกว่าเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ทำหน้าที่สองอย่าง (Bifunctional catalyst) ตัวเร่งปฏิกิริยาประเภทนี้ประกอบด้วยโลหะ และองค์ประกอบที่เป็นกรดทั้งสององค์ประกอบต่างก็เร่งขั้นตอนในการเกิดปฏิกิริยาแต่อาจจะเร่งการเกิดในขั้นตอนที่ต่างกัน

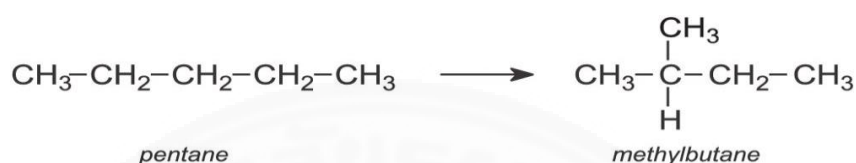
2.1.6.7 ปฏิกิริยาไดออกซิเจนเนชัน

เป็นปฏิกิริยาการดึงเอาอะตอมของออกซิเจนออกจากโมเลกุลของกรดไขมัน ซึ่งสามารถแบ่งเป็น 2 ปฏิกิริยาย่อย คือ ไฮโดรไดออกซิเจนเนชัน (Hydrodeoxygenation) จะกำจัดอะตอมของออกซิเจนออกมาในรูปของน้ำ และดีคาร์บอกซิเลชัน (Decarboxylation) จะกำจัดอะตอมของออกซิเจนออกมาในรูปคาร์บอนไดออกไซด์ บนตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดโลหะออกไซด์ หรือตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสม เช่น ออกไซด์ของอัลคาไลเอิร์ทที่มีอะลูมินาเป็นตัวรองรับ โดยเกิดปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 300 ถึง 450 องศาเซลเซียส เป็นต้น ผลิตภัณฑ์ที่ได้เป็นสารประกอบแอลเคน

2.1.6.8 ปฏิกิริยาไอโซเมอไรเซชัน

การเปลี่ยนแปลงโครงสร้างทางเคมีของโมเลกุลคือ การเปลี่ยนแปลงโมเลกุลหรือโครงสร้างทางเคมีเพื่อให้คุณภาพของน้ำมันเหมาะสมกับความต้องการใช้ประโยชน์ เช่น การทำให้โมเลกุลของน้ำมันหนักแตกตัวด้วยความร้อน (Thermol Cracking) หรือทำให้แตกตัวด้วยสารเร่งปฏิกิริยา (Catalytic Cracking) วิธีไอโซเมอไรเซชัน (Isomerization) และวิธีปฏิรูประงับด้วยสารเร่งปฏิกิริยา (Catalytic Reforming) ที่ทำให้เกิดการจัดรูปโมเลกุลของปิโตรเลียมใหม่

วิธีไอโซเมอไรเซชัน (Isomerization) หรือที่เรียกว่ารีฟอร์มมิง (Reforming) เป็นการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างของโมเลกุล เช่น สารที่เป็นโซ่ยาวเปลี่ยนเป็นไอโซเมอร์แบบกิ่ง หรือเปลี่ยนไซโคลแอลเคนเป็นอะโรมาติกส์โดยใช้ความร้อน และตัวเร่งปฏิกิริยา ตัวอย่างการเกิดปฏิกิริยาไอโซเมอไรเซชันดังภาพที่ 2.8



ภาพที่ 2.8 ปฏิกิริยาไอโซเมอไรเซชันของเพนเทน

กลไกการเกิดปฏิกิริยาจะเกิดขึ้นบนตัวเร่งปฏิกิริยาแบบสองหน้าที่ซึ่งได้แก่ ส่วนที่เป็นกรด และส่วนที่เป็นโลหะทั้งสองตำแหน่งจะมีส่วนร่วมในการเกิดปฏิกิริยาได้ โมเลกุลของอัลเคนเกิดปฏิกิริยาไฮโดรจีเนชันได้เกิดเป็นอัลคีนบนตำแหน่งของโลหะ และเมื่อเกิดปฏิกิริยาบนตำแหน่งของกรดเกิดเป็นคาร์บีนีเยียมไอออน และมีการเคลื่อนตำแหน่งเกิดขึ้น ทำให้โมเลกุลของอัลคีนเกิดเป็นโมเลกุลที่มีกิ่งตามตำแหน่งที่คาร์บีนีเยียมไอออนเคลื่อนที่ไปจากนั้นเกิดปฏิกิริยาไฮโดรจีเนชันเพื่อรับเอาไฮโดรเจนเกิดเป็นอัลเคนโซ่กิ่งตำแหน่งของโลหะ

โดยทั่วไปการเกิดปฏิกิริยาไอโซเมอไรเซชันใช้โลหะแพลทินัม แพลเลเดียม หรือกลุ่มไบเมทัลลิก (Bimetallic) และตัวรองรับที่ใช้กันส่วนใหญ่เป็นตัวรองรับในกลุ่มกรดซึ่งแบบได้ดังนี้⁽¹²⁾

1. Amorphous oxides or mixture of oxides (HF - treated Al_2O_3 , $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{ZrO}_2/\text{SO}_4^{2-}$)
2. Zeolites (Y, Beta, Mordenite, ZSM-5, ZSM-22)
3. Silicoaluminophosphates (SAPO-11, SAPO-31, SAPO-41)
4. Mesoporous materials (MCM-41, ALMCM-41)

ปฏิกิริยาไอโซเมอไรเซชันต้องใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีความเป็นกรด เช่น ตัวเร่งปฏิกิริยาที่การเพิ่มฟลูออรีนลงไปจะทำให้มีความเป็นกรดมากขึ้น เนื่องจากฟลูออรีนมีค่า

อิเล็กโตรเนกาติวิตี (Electronegativity) ที่สูงส่งผลให้สามารถดึงไฮโดรเจนออกจากโมเลกุลได้ และมีโอกาสเกิดเป็นคาร์บีเนียมไอออนได้มากขึ้น ดังนั้นการนำฟลูออรีนโหลดลงในตัวเร่งปฏิกิริยาทำให้สามารถเกิดปฏิกิริยาไอโซเมอไซเซชันได้มากขึ้น⁽¹³⁾ เป็นต้น

2.1.7 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในงานวิจัย

2.1.7.1 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยวิธีซุ่มเอ็บ (Impregnation)

การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยวิธีซุ่มเอ็บเป็นเทคนิคที่ใช้ในการบรรจุโลหะ โดยการหยดสารละลายโลหะลงบนตัวรองรับ (Supported catalyst) เพื่อให้โลหะที่ต้องการเกาะบนพื้นผิวหรือในรูพรุนของตัวรองรับทำหน้าที่เป็นโคโมเตอรื วิธีการนี้มีข้อดีตรงที่ถ้าทำอย่างเหมาะสมแล้ว โลหะที่เราต้องการเติมลงไปบนตัวรองรับที่มีอยู่ในสารละลายที่ใช้เคลือบฝัง สามารถเข้าไปในรูพรุนของตัวรองรับได้เกือบทั้งหมด มีตกค้างอยู่บนผิวภาชนะที่ใช้ในการเคลือบฝังน้อยมาก ซึ่งเหมาะแก่การเติมโลหะที่มีราคาสูง เช่น แพลทินัม แพลเลเดียม และเงิน เป็นต้น แต่วิธีการนี้มีปัญหาถ้าปริมาตรรูพรุนของตัวรองรับนั้นต่ำ ซึ่งทำให้ปริมาตรตัวทำละลายนั้นต่ำไปด้วย และเกลือของโลหะที่ต้องการเติมนั้นละลายในตัวทำละลายได้น้อยทำให้ไม่สามารถละลายเกลือของโลหะที่ต้องการเติมได้หมดในการละลายเพียงครั้งเดียวในกรณีต้องการเติมโลหะหลายชนิดอาจต้องทำการเคลือบฝังหลายครั้งโดยค่อยๆ ละลายเกลือโลหะทีละน้อย ในตัวทำละลายที่มีปริมาตรเท่ากับรูพรุน จากนั้นจึงนำสารละลายนั้นไปทำการเคลือบฝังแล้วอบตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านการเคลือบฝังแล้วให้แห้ง และทำการเคลือบฝังแล้วอบแห้งซ้ำหลายครั้ง เพื่อให้สามารถเติมโลหะได้ในปริมาณที่ต้องการ⁽¹⁴⁾

2.1.8 เทคนิคการวิเคราะห์ผลผลิตภัณฑ์ และตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในงานวิจัย

เทคนิคการวิเคราะห์ที่ใช้ในการวิจัยนี้สามารถแบ่งออกได้เป็น 2 ส่วน ได้แก่ เทคนิคที่ใช้ในการวิเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา และเทคนิคที่ใช้ในการวิเคราะห์ผลผลิตภัณฑ์ ซึ่งเทคนิคที่ใช้ทั้งหมดดังนี้

2.1.8.1 เทคนิคการวิเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา

1. การวัดพื้นที่ผิว และขนาดรูพรุนของอนุภาคโดยเครื่องวัดพื้นที่ผิวจำเพาะและขนาดอนุภาครูพรุน (Surface Area and Porosity Analyzer, BET)

เครื่องมือวิเคราะห์นี้เป็นสามารถวัดพื้นที่ผิวจำเพาะ ขนาดรูพรุน การกระจายตัวของรูพรุนบนตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นเทคนิคหนึ่งที่ยอมรับกันอย่างแพร่หลาย เนื่องจากพื้นคุณสมบัติต่างๆ นี้ส่งผลต่อพื้นที่ผิวที่กักกัมมันต์ซึ่งมีส่วนช่วยในการเกิดปฏิกิริยา เทคนิคดังกล่าวอาศัย

หลักการดูดซับของแก๊สไนโตรเจนบนพื้นผิวและรูพรุนของสารตัวเติม เนื่องจากแก๊สไนโตรเจนมีขนาดโมเลกุลที่เล็กมากจึงสามารถแทรกเข้าไปอยู่ในช่องว่างของรูพรุนได้ดี ทำให้ค่าที่วัดได้จากวิธีนี้มีความแม่นยำสูง ซึ่งในงานวิจัยนี้ใช้เครื่องวัดพื้นที่ผิวจำเพาะ และขนาดอนุภาครูพรุน ยี่ห้อ Quantachome Instrument รุ่น A3 LC-B ทดสอบที่ตึกวิจัยชั้น 6 ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยธรรมศาสตร์ ดังภาพที่ 2.9



ภาพที่ 2.9 เครื่องวัดพื้นที่ผิวจำเพาะ และขนาดอนุภาครูพรุน (Surface Area and Porosity Analyzer, BET) ยี่ห้อ Quantachome Instrument รุ่น A3 LC-B

ที่มา: <https://www.helmholtz-berlin.de/user/experimental-infrastructure/lab-clusters/>

2. การวิเคราะห์ลักษณะสัญญาณของวัสดุในระดับจุลภาคโดยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอน (Scanning Electron Microscope, SEM)

เครื่องมือวิเคราะห์นี้เป็นกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนที่มีกำลังขยายสูงสุดที่ 10 นาโนเมตร โดยหลักการทำงานของเครื่องนี้จะประกอบด้วยแหล่งกำเนิดอิเล็กตรอนซึ่งทำหน้าที่ผลิตอิเล็กตรอนเพื่อป้อนให้กับระบบโดยกลุ่มอิเล็กตรอนที่ได้จากแหล่งกำเนิดถูกเร่งด้วยสนามไฟฟ้า จากนั้นกลุ่มอิเล็กตรอนจะผ่านเลนส์รวบรวมรังสี (Condenser lens) เพื่อทำให้กลุ่มอิเล็กตรอนกลายเป็นลำอิเล็กตรอน ซึ่งสามารถปรับให้ขนาดของลำอิเล็กตรอนใหญ่หรือเล็กได้ตามต้องการ หากต้องการภาพที่มีความคมชัดจะปรับให้ลำอิเล็กตรอนมีขนาดเล็ก หลังจากนั้นลำอิเล็กตรอนถูกปรับ

ระยะโฟกัสโดยเลนส์ใกล้วัตถุ (Objective lens) ลงไปบนผิวชิ้นงานที่ต้องการศึกษา หลังจากลำอิเล็กตรอนถูกกราดลงบนชิ้นงานจะทำให้เกิดอิเล็กตรอนทุติยภูมิ (Secondary electron) ขึ้นซึ่งสัญญาณจากอิเล็กตรอนทุติยภูมินี้ถูกบันทึก และแปลงไปเป็นสัญญาณทางอิเล็กทรอนิกส์ นำไปสร้างเป็นภาพบนจอโทรทัศน์ต่อไป และสามารถบันทึกภาพจากหน้าจอแสดงผลได้เลย ซึ่งในงานวิจัยนี้ใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอน ยี่ห้อ SEM(JSM-6610) HV/LV with EDX ดำเนินการทดสอบที่ศูนย์เครื่องมือวิจัยวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ดังภาพที่ 2.10



ภาพที่ 2.10 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอน (Scanning Electron Microscope, SEM) ยี่ห้อ SEM (JSM-6610) HV/LV with EDX

ที่มา: <http://www.strec.chula.ac.th>

2.1.8.2 เทคนิคการวิเคราะห์ผลิตภัณฑ์

การวิเคราะห์ผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการทดสอบนั้นเป็นการวิเคราะห์เพื่อทดสอบชนิดของผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นในการทดสอบเพื่อนำไปสู่การหาค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลง (Conversion, %) ค่าร้อยละองค์ประกอบของผลิตภัณฑ์ (Composition, %) และร้อยละการเลือกเกิด (Selectivity, %) ของตัวอย่าง ทั้งนี้ยังรวมไปถึงการวิเคราะห์คุณสมบัติทางกายภาพ ทางเคมี และหมู่ฟังก์ชันของตัวอย่าง โดยการวิเคราะห์สามารถทำได้โดยใช้เทคนิคต่อไปนี้

1. เครื่องวิเคราะห์แก๊สโครมาโตกราฟี (Gas Chromatography, GC)

เครื่องวิเคราะห์นี้ใช้เทคนิคการแยกองค์ประกอบของสารผสม โดยอาศัยความแตกต่างของอัตราการเคลื่อนที่ของแต่ละองค์ประกอบของสารผสมบนเฟสคงที่ (Stationary phase) ภายใต้การพาของเฟสเคลื่อนที่ (Mobile phase) สำหรับเครื่องเทคนิคนี้เฟสคงที่คือ สารที่อยู่ภายในคอลัมน์ ส่วนเฟสเคลื่อนที่คือ แก๊สฮีเลียมเมื่อสารที่ต้องการวิเคราะห์ผ่านเข้าสู่เครื่องวิเคราะห์สารดังกล่าวจะถูกเปลี่ยนสถานะจากของเหลวเป็นแก๊ส และส่วนแก๊สของสารผสมจะถูกพาเข้าสู่คอลัมน์โดยแก๊สฮีเลียม ซึ่งภายในคอลัมน์เกิดการแยกสารผสม (Separation) โดยอาศัยการทำปฏิกิริยา (Interaction) ระหว่างสารที่อยู่ภายในคอลัมน์ (Stationary phase) และสารผสม ทั้งนี้ในการแยกสารผสมให้เป็นสารเชิงเดี่ยวนั้นอาศัยความแตกต่างของน้ำหนักโมเลกุล จุดเดือด โครงสร้างของสาร และสมบัติทางเคมีในการทำปฏิกิริยากับสารที่อยู่ภายในคอลัมน์ ซึ่งหลังจากที่สารแต่ละชนิดถูกแยกเป็นส่วน จะเคลื่อนที่อยู่ภายในคอลัมน์ในเวลาที่แตกต่างกัน จากนั้นสารเชิงเดี่ยวแต่ละชนิดจะผ่านเข้าสู่อุปกรณ์วัดสัญญาณ (Detector) และแปรผลออกมาเป็นโครมาโทแกรม (Chromatogram) ซึ่งสารเชิงเดี่ยว แต่ละสารมีระยะเวลาที่อยู่ในคอลัมน์ (Retention time, RT) เฉพาะตัว ในการวิเคราะห์ผลจะนำพื้นที่ใต้พีค (Peak) ของแต่ละสารมาคำนวณผลเปรียบเทียบกับกราฟมาตรฐาน (Calibration curve) ทำให้ทราบปริมาณของสารตัวอย่างได้ งานวิจัยนี้ใช้เครื่องวิเคราะห์แก๊สโครมาโทกราฟฟี ยี่ห้อ HEWLETT PACKARD รุ่น HP6890 ที่ติดตั้งด้วยคอลัมน์ชนิด DB-1 โดยใช้ในส่วนของ FID ทดสอบที่ ตึกวิจัย ชั้น 6 ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยธรรมศาสตร์ ดังภาพที่ 2.11



ภาพที่ 2.11 เครื่องวิเคราะห์แก๊สโครมาโทกราฟฟี ยี่ห้อ HEWLETT PACKARD รุ่น HP6890 ที่ติดตั้งด้วยคอลัมน์ชนิด DB-1

2. เครื่องวิเคราะห์แก๊สโครมาโตกราฟี – แมสเปกโตรเมตรี (Gas Chromatography – Mass Spectrometry, GC-MS)

เครื่องวิเคราะห์ชนิดนี้มีลักษณะคล้ายกับเครื่องวิเคราะห์แก๊สโครมาโตกราฟี แต่จะต่างกันตรงที่เพิ่มตัวจับสัญญาณ (Detector) ที่ใช้ในการตรวจวัดองค์ประกอบที่มีอยู่ในสารตัวอย่าง โดย ซึ่งผลวิเคราะห์ที่ได้จากเป็นเครื่องมือที่ใช้เพื่อการวิเคราะห์เชิงคุณภาพ และเชิงปริมาณที่ต้องการความแม่นยำสูงสามารถเปรียบเทียบผลวิเคราะห์กับฐานข้อมูล เพื่อความถูกต้องได้ โดยไม่จำเป็นต้องใช้สารมาตรฐาน โดยหลักการแยกสารจะอาศัยการทำปฏิกิริยา (Interaction) ระหว่างสารที่อยู่ภายในคอลัมน์ (Stationary phase) และสารผสม จากนั้นโมเลกุลของสารเชิงเดี่ยวจะถูกพาเข้าสู่เครื่องแมสสเปกโตรมิเตอร์ (Mass Spectrometer) ซึ่งเมื่อสารเชิงเดี่ยวเข้าสู่เครื่องแมสสเปกโตรมิเตอร์โมเลกุลของสารเชิงเดี่ยวจะได้รับพลังงานจากลำแสงอิเล็กตรอนพลังงานสูงที่ค่า 70 อิเล็กตรอนโวลต์ เพื่อทำให้เกิดการแตกตัวอยู่ในรูปประจุเรียกว่า Molecular ion M^+ หรือ M^+ . รูปแบบการแตกตัวของแต่ละโมเลกุลมีลักษณะเฉพาะเรียกว่า “Mass spectrum” โดยแสดงการแตกตัว (Fragmentation) ในรูปของ Mass-to-charge ratio (m/z) งานวิจัยนี้ใช้เครื่องวิเคราะห์แก๊สโครมาโตกราฟี แมสเปกโตรเมตรี ยี่ห้อ SHIMADZU รุ่น QO-2010 ทดสอบที่ศูนย์เครื่องมือวิทยาศาสตร์ คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยธรรมศาสตร์ ดังภาพที่ 2.12



ภาพที่ 2.12 เครื่องวิเคราะห์แก๊สโครมาโตกราฟี – แมสเปกโตรเมตรี ยี่ห้อ SHIMADZU รุ่น QO-2010 Ultra

ที่มา : <http://www.barascientific.com/products/shimadzu/analytical/chromate/thai/GCMS/GCMS-QP-2010Ultra.php>

3. เครื่องวิเคราะห์สารด้วยอินฟราเรด (Fourier Transform Infrared Spectrophotometer, FTIR)

เครื่องมือชนิดนี้ใช้ในการวิเคราะห์ตรวจสอบโครงสร้างของสาร โดยการวัดการดูดกลืนรังสีอยู่ในช่วงอินฟราเรดที่อยู่ในช่วงเลขคลื่น (Wave number) ประมาณ $12800 - 10 \text{ cm}^{-1}$ ซึ่งสามารถวิเคราะห์ตัวอย่างได้ทั้ง ของแข็ง ของเหลว และแก๊ส โดยช่วงของรังสีอินฟราเรดแบ่งออกเป็น 3 ช่วง ได้แก่ Near Infrared ($12800-4000 \text{ cm}^{-1}$) Middle Infrared ($4000-200 \text{ cm}^{-1}$) Far Infrared ($200-10 \text{ cm}^{-1}$) ช่วงของรังสีอินฟราเรดที่ใช้ประโยชน์ในการวิเคราะห์ทางเคมี ได้แก่ ช่วง Middle IR เนื่องจากรังสีอินฟราเรดมีพลังงานค่อนข้างต่ำ เมื่อโมเลกุลของสารดูดกลืนรังสีอินฟราเรดเข้าไป ทำให้พันธะในโมเลกุลเกิดการสั่น และการหมุน ทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงของโมเลกุล การที่โมเลกุลจะดูดกลืนรังสีอินฟราเรดได้นั้นความถี่ของรังสีอินฟราเรดต้องเท่ากับความถี่การสั่นของโมเลกุลของสารนั้นๆ ซึ่งสารอินทรีย์แต่ละชนิดมีค่าความถี่ของการสั่นที่จำเพาะ และแตกต่างกันไปทำให้สามารถนำเทคนิคนี้มาใช้ในการวิเคราะห์โครงสร้าง และชนิดของสารอินทรีย์ได้ งานวิจัยนี้ใช้เครื่องวิเคราะห์สารด้วยอินฟราเรดยี่ห้อ Thermo รุ่น 470 FT-IR ทดสอบที่ศูนย์เครื่องมือวิจัยวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ดังภาพที่ 2.13



ภาพที่ 2.13 เครื่องวิเคราะห์สารด้วยอินฟราเรด ยี่ห้อ Thermo รุ่น 470 FT-IR

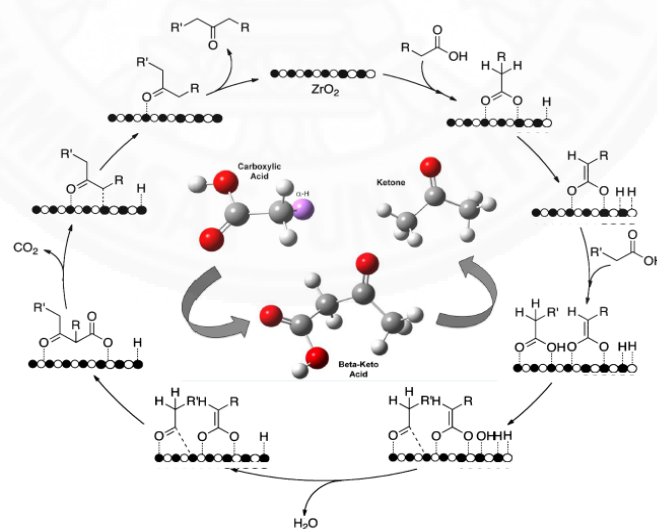
ที่มา: <http://www.strec.chula.ac.th/>

2.2 วรรณกรรมปริทัศน์

การสังเคราะห์น้ำมันหล่อลื่นพื้นฐานมีหลากหลายวิธี และหลายแหล่งวัตถุดิบตั้งต้นในการผลิต สำหรับในงานวิจัยนี้ได้สนใจวิธีการหนึ่งซึ่งมีแนวคิด โดยการเพิ่มขนาดหรือเพิ่มจำนวนของโมเลกุลของสารตั้งต้นให้ได้ขนาดตามต้องการ และจากนั้นกำจัดธาตุบางชนิดที่ไม่ต้องการออกจากโมเลกุลเพื่อให้ได้ผลิตภัณฑ์น้ำมันหล่อลื่นพื้นฐานที่มีคุณสมบัติเหมาะสมต่อการนำไปใช้งานได้ โดยวิธีการนี้มีข้อได้เปรียบคือสามารถใช้สารตั้งต้นได้หลายชนิด เช่น กรดไขมัน เอสเตอร์ เป็นต้น^(4-6, 11)

2.2.1 งานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับการสังเคราะห์สารประกอบคีโตน

ในการศึกษาเกี่ยวกับการสังเคราะห์สารประกอบประเภทคีโตนที่มีโมเลกุลขนาดใหญ่โดยปฏิกิริยาคีโตเนเซชัน พบว่าสามารถใช้สารวัตถุดิบตั้งต้นได้หลายชนิด ได้แก่ กรดคาร์บอกซิลิก แอลกอฮอล์ และเอสเตอร์ บนตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดต่างๆ ซึ่งตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้รับความนิยมจะเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในกลุ่มของโลหะออกไซด์ ได้แก่ แลนทานัมไดออกไซด์ ซีเรียมออกไซด์ เซอร์โคเนียมไดออกไซด์ และแมงกานีสไดออกไซด์ รวมไปถึง ซีโอไลท์ โดยทั่วไปการเกิดปฏิกิริยาคีโตเนเซชันบนตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์มีกลไก⁽⁵⁾ ดังภาพที่ 2.14 สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะ



ภาพที่ 2.14 กลไกการเกิดปฏิกิริยาคีโตเนเซชันของกรดอะซิติกบนผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา เซอร์คอนเนียมไดออกไซด์ (ZrO₂)

อย่างที่ได้กล่าวไปก่อนหน้านี้ว่าการเกิดปฏิกิริยาคีโตไนเซชันสามารถใช้สารตั้งต้น
 ได้หลายชนิด จึงทำให้มีความพยายามของนักวิจัยหลายกลุ่มที่ศึกษาการสังเคราะห์สารประกอบคีโตไน
 ด้วยการเกิดปฏิกิริยาด้วยสารตั้งต้นที่แตกต่างกัน Glinsk และคณะ⁽¹¹⁾ ได้ทำการศึกษาการ
 สังเคราะห์คีโตไนจากกรดคาร์บอกซิลิกที่มีขนาดโมเลกุลที่แตกต่างกัน ได้แก่ กรดอะซิติก และอะลิฟา
 ดิก กรดคาร์บอกซิลิกแอซิด ที่มีขนาดโมเลกุลเท่ากับ 3 6 และ 7 คาร์บอนอะตอม บนระบบของตัวเร่ง
 ปฏิกิริยาโลหะออกไซด์ พบว่าที่อุณหภูมิ 350 องศาเซลเซียส สารตั้งต้นแต่ละชนิดเปลี่ยนไปเป็น
 ผลิตภัณฑ์คีโตไนที่มีจำนวนคาร์บอนอะตอมเพิ่มขึ้นเท่ากับร้อยละ 97.2 96.1 90.3 และ 89.0
 ตามลำดับ รวมถึงตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีความเหมาะสม ได้แก่ ซีเรียมออกไซด์ เซอร์โคเนียมไดออกไซด์
 และแมงกานีสไดออกไซด์ สำหรับตัวรองรับที่เหมาะสม ได้แก่ อะลูมินา ซึ่งผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นพบว่า
 เป็นสารประกอบคีโตไนที่มีลักษณะเป็นสายโซ่ตรงสมมาตร มีขนาดโมเลกุลที่ใหญ่ขึ้น และสารตั้งต้นที่มี
 โมเลกุลขนาดเล็กจะเกิดปฏิกิริยาได้ง่ายกว่าสารตั้งต้นที่มีขนาดใหญ่ นอกจากนี้ยังได้มีการศึกษา
 พัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นโลหะผสม ที่จะสามารถช่วยให้เกิดสารประกอบคีโตไนที่มีลักษณะเป็นโซ่
 กิ่ง Nagashima และคณะ⁽⁴⁾ พบว่าการเกิดปฏิกิริยาคีโตไนเซชันบนตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{CeO}_2 - \text{Mn}_2\text{O}_3$ ที่
 อุณหภูมิ 300 - 425 องศาเซลเซียส ลักษณะของการเกิดปฏิกิริยาจะสามารถเกิดได้ทั้งแบบโฮโมคีโต
 ไนเซชัน (Homo-Ketonization) ซึ่งได้สารประกอบคีโตไนแบบสมมาตร และครอสคีโตไนเซชัน
 (Cross-Ketonization) ซึ่งจะได้คีโตไนที่ไม่สมมาตร แต่โดยส่วนใหญ่ปฏิกิริยาคีโตไนเซชันจะเกิดเป็น
 สายโซ่ตรงได้ง่ายกว่าสายโซ่กิ่ง เป็นผลเนื่องมาจากตำแหน่ง α และ β ของกรดคาร์บอกซิลิกในการทำ
 ปฏิกิริยา และความเกะกะของโซ่กิ่ง สำหรับการศึกษาศักยภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับเกิดปฏิกิริยาคีโตไนเซชัน
 เพื่อให้มีความเสถียร และเหมาะสมต่อการทำปฏิกิริยามากขึ้นโดยกลุ่มของ Schuster และคณะ⁽¹⁵⁾
 ได้ศึกษาการสังเคราะห์คีโตไนจากแอลกอฮอล์ บนตัวเร่งปฏิกิริยาจำพวก $\text{Pd}(\text{OAc})_2/\text{pyridine}/\text{MS3A}$
 สามารถสรุปได้ว่าตัวเร่งปฏิกิริยาบางชนิดสามารถเกิดปฏิกิริยาคีโตไนเซชันได้ดีแม้สารตั้งต้นไม่
 เหมือนกัน นอกจากนี้ยังพบว่าเกิดการเกิดปฏิกิริยาคีโตไนเซชันจะเกิดขึ้นได้ดี ถ้าหากเพิ่มโลหะออกไซด์
 มากกว่าหนึ่งชนิด หรือโลหะโปรโมเตอร์เพิ่มลงไปด้วย ยกตัวอย่างเช่น จากงานวิจัย S.Petlert และ
 คณะ⁽¹⁶⁾ ได้มีการศึกษาการสังเคราะห์คีโตไนเพื่อใช้เป็นสารตั้งต้นในกระบวนการผลิตน้ำมันหล่อลื่น
 พื้นฐานจากเมทิลเอสเทอร์ที่มีจำนวนคาร์บอนอะตอม 12 - 18 อะตอม บนตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะนิก
 กเกล และผสมด้วยแลนทานัม ซึ่งเป็นโลหะโปรโมท $\text{Ni}10\text{L5}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ซึ่งจากผลการทดสอบสามารถ
 สังเคราะห์คีโตไนที่มีขนาดยาว และการโปรโมทโลหะแลนทานัม สามารถช่วยทำให้การเกิดปฏิกิริยาคี

โตโนเซชันเกิดขึ้นได้ดียิ่งขึ้น รวมทั้งคีโตนจะเกิดขึ้นได้ง่ายที่อุณหภูมิสูงกว่า 350 องศาเซลเซียส และ การศึกษางานวิจัยของ Klimkiewicz และคณะ⁽¹⁷⁾ ซึ่งได้ศึกษาเกี่ยวกับเมทิลเอสเทอร์ของกรดไขมัน ที่ได้จากปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ิฟิเคชันนำมาเจือจางด้วยเมทานอล และผ่านตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{LaMnO}_3/\text{La-Al}_2\text{O}_3$ พบว่าที่อุณหภูมิ 420 องศาเซลเซียส คีโตนที่ได้มีองค์ประกอบเท่ากับร้อยละ 73.4 และร้อยละการเปลี่ยนแปลงสารตั้งต้นเท่ากับร้อยละ 96 โดยมีเมทิลเอสเทอร์เป็นสารตั้งต้น

นอกจากนี้การศึกษางานวิจัยของ Klimkiewicz และคณะ⁽¹⁷⁾ ทำการศึกษาในเรื่องการใช้ตัวเร่ง ปฏิกิริยาที่ประกอบด้วย Zr-Mg-Y-O สำหรับปฏิกิริยาคีโตนเซชันโดยใช้เอสเทอร์ และแอลกอฮอล์ที่เป็นของเสียจากโรงงาน นำมาผ่านปฏิกิริยาคีโตนเซชัน โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา คือ Zr-Mg-Y-O ที่ความดันบรรยากาศ และมีช่วงอุณหภูมิ 350 - 450 องศาเซลเซียส ทำให้ได้สารประกอบคีโตนเท่ากับร้อยละ 60.2 และ 75.4 ตามลำดับ เป็นต้น นอกเหนือจากนี้ยังมีอีกหลายงานวิจัยที่พยายามศึกษาพัฒนา ตัวเร่งปฏิกิริยาเพื่อให้ความเหมาะสม ทั้งด้านต้นทุนการผลิตให้มัน้อยลง และประสิทธิภาพที่ดียิ่งขึ้น

จากการศึกษางานวิจัยดังกล่าวข้างต้น พบว่าสามารถสังเคราะห์สารประกอบคีโตนได้โดยผ่านปฏิกิริยาคีโตนเซชัน โดยสารตั้งต้นสามารถใช้ได้มีหลายประเภท เช่น เอสเทอร์ กรดคาร์บอกซิลิก และแอลกอฮอล์ เป็นต้น ซึ่งมีสภาวะที่เหมาะสมในการทำปฏิกิริยา คือ ความดันบรรยากาศ และอุณหภูมิในช่วง 350 - 450 องศาเซลเซียส โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นออกไซด์ของโลหะหลายชนิด เช่น แลนทานัม แมกนีเซียม อะลูมิเนียม โครเมียม แมงกานีส เป็นต้น รวมไปถึงตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นสารประกอบระหว่างออกไซด์ของโลหะสองชนิดจะมีความเหมาะสมมากกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นโลหะชนิดเดียว นอกจากนี้ยังสามารถเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาได้หลายวิธี โดยวิธีที่นิยมใช้เป็นส่วนใหญ่คือวิธีซีเตรท และวิธีซุ่มเอ็บ นอกจากนี้ในงานวิจัยยังได้มีการดัดแปลงตัวเร่งปฏิกิริยา และระบบเครื่องปฏิกรณ์ เพื่อให้มีความเหมาะสมสำหรับการทำปฏิกิริยาคีโตนเซชันในงานวิจัยนี้ โดยมีการดัดแปลงจากงานวิจัยของ G. Rotchanawithan⁽¹⁸⁾ ที่ใช้ตัวเร่ง $5\text{La}/\text{CaO}(\text{ESC})$ ในการสังเคราะห์สารประกอบคีโตน

2.2.2 งานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับการกำจัดออกซิเจนอะตอม

สำหรับงานศึกษาวิจัยที่เกี่ยวข้องกับกระบวนการดึงอะตอมออกซิเจนออกจากโมเลกุลที่ต้องการหรือที่เรียกกระบวนการนี้เรียกว่ากระบวนการดึงออกซิเจนเนชัน ถูกใช้ในการเปลี่ยนสารประกอบคีโตนหรือสารประกอบอื่น ที่มีองค์ประกอบของออกซิเจน ให้กลายเป็นสารประกอบไฮโดรคาร์บอน เพื่อที่จะสามารถนำสารประกอบไฮโดรคาร์บอนที่ได้ไปผลิตเป็นผลิตภัณฑ์ที่ต้องการ

เช่น แก๊สโซลีน ดีเซล น้ำมันหล่อลื่น เป็นต้น โดยการศึกษาวิจัยส่วนใหญ่จะมุ่งเน้นไปทางด้านการผลิต น้ำมันเชื้อเพลิงจากวัตถุดิบตั้งต้นจากธรรมชาติที่เป็นน้ำมันพืช ยกตัวอย่างเช่น น้ำมันปาล์ม น้ำมันถั่วเหลือง น้ำมันเรพซิด เป็นต้น นำมาผ่านกระบวนการดัดแปลงอะตอมออกซิเจนบนตัวเร่งปฏิกิริยาที่เหมาะสม ออกซิเจนที่ถูกดึงออกมานั้นอยู่ในรูปของ น้ำ หรือคาร์บอนไดออกไซด์ ซึ่งขึ้นอยู่กับชนิดของปฏิกิริยาที่เกิดขึ้น เนื่องจากปฏิกิริยาไดออกซิเจนเนชันนั้น สามารถเกิดปฏิกิริยาได้ 2 รูปแบบ คือ ปฏิกิริยาไฮโดรไดออกซิเจนเนชัน (Hydrodeoxygenation) จะเกิดภายใต้สภาวะที่มีแก๊สไฮโดรเจน และปฏิกิริยาดิคาร์บอกซิเรชัน (Decarboxylation) จะเกิดภายใต้สภาวะที่ไม่มีแก๊สไฮโดรเจน⁽¹⁹⁻²²⁾ นอกจากนี้กระบวนการไดออกซิเจนเนชันยังสามารถทำปฏิกิริยาในเครื่องปฏิกรณ์ทั้งในเครื่องปฏิกรณ์แบบกะ และเครื่องปฏิกรณ์แบบต่อเนื่อง⁽²³⁻²⁵⁾

จากการศึกษางานวิจัยพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้รับความนิยมสำหรับปฏิกิริยาไดออกซิเจนเนชันนั้นเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาจำพวกโลหะ ทั้งที่เป็นโลหะชนิดเดียวและโลหะผสม J. Chen และคณะ⁽²⁶⁾ ได้ศึกษาวิจัยเกี่ยวกับตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะที่แตกต่างกันคือ นิกเกิล โคบอลต์ เหล็ก โมลิบดีนัม และทังสเตน พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะนิกเกิลมีค่าความว่องไวสูงที่สุดเมื่อเทียบกับโลหะชนิดอื่น นอกจากนี้โลหะโมลิบดีนัมและเหล็กสามารถเป็นโปรโมเตอร์ให้กับตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลได้ด้วย ซึ่งจะสอดคล้องกับการศึกษาวิจัยของ David และคณะ⁽⁸⁾ ทำการศึกษาในเรื่องการจำกัดออกซิเจนอะตอมออกจากน้ำมันเรพซิดหรือน้ำมันเมล็ดของคาโนลา โดยปฏิกิริยาไดออกซิเจนเนชันบนตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิล โมลิบดีนัม และโลหะผสมระหว่างนิกเกิลกับโมลิบดีนัม ตัวรองรับอลูมินาที่เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะชนิดเดียว และโลหะผสม เพื่อเปรียบเทียบประสิทธิภาพของแต่ละชนิด ที่สภาวะความดัน 3.5 เมกะปาสกาล อุณหภูมิอยู่ในช่วง 260 - 280 องศาเซลเซียส และค่าความเร็วสเปซ 0.25 - 4 ต่อชั่วโมง ในเครื่องปฏิกรณ์แบบต่อเนื่องชนิดเบดนิ่ง ซึ่งจากงานวิจัยพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีค่าความว่องไวสามารถเรียงจากมากไปน้อยได้ดังนี้ โลหะผสมระหว่างนิกเกิลกับโมลิบดีนัม โมลิบดีนัม และนิกเกิล ตามลำดับ เป็นผลมาจากโลหะโมลิบดีนัม เป็นตัวโปรโมเตอร์ให้แก่โลหะนิกเกิล ทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาผสมระหว่างโลหะทั้งสองมีค่าความว่องไวสูงขึ้น ซึ่งตัวเร่งปฏิกิริยานี้เลือกเกิดปฏิกิริยาไฮโดรไดออกซิเจนเนชันมากกว่า และเมื่อเพิ่มอุณหภูมิส่งผลให้ค่าการเปลี่ยนแปลงสารตั้งต้นสูงขึ้นซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัยอื่น ดังเช่น E. Santillan-Jimenez และคณะ⁽²³⁾ ได้ทำการศึกษาการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา และลักษณะพื้นฐานของตัวเร่งปฏิกิริยา NiMo ทั้งยังนำตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ได้มาทดสอบการเกิดปฏิกิริยา ตัวเร่งปฏิกิริยาจะถูกเตรียมโดยวิธีชุ่มเอิบบนตัวรองรับอลูมินา โดยใช้

อุณหภูมิที่แตกต่างกัน ตัวเร่งปฏิกิริยาถูกนำไปวิเคราะห์หาคุณสมบัติทั้งก่อน และหลังจากทำปฏิกิริยาดูดออกซิเจนเนชัน จากผลการทดสอบพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านการเผาที่อุณหภูมิต่างกันจะส่งผลให้ร้อยละการเลือกเกิด รวมไปถึงความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยานั้นๆ ซึ่งเป็นผลมาจากลักษณะของโลหะที่เกาะอยู่บนตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีประจุแตกต่างกัน รวมไปถึงขนาด และลักษณะโครงสร้างทางกายภาพของโลหะที่อยู่บนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วย นอกจากนี้ตัวรองรับยังมีผลต่อความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยา เช่น จากงานวิจัยของ P. Kumar และคณะ⁽¹⁹⁾ ได้มีการศึกษาเกี่ยวกับผลกระทบจากตัวรองรับที่ใช้ทำปฏิกิริยาดูดออกซิเจนเนชันของกรดสเตียริก ซึ่งตัวเร่งปฏิกิริยาที่สนใจคือโลหะนิกเกิล ซึ่งจะใส่ลงบนตัวรองรับที่แตกต่างกัน ได้แก่ ซิลิกา อลูมินา และซีโอไรท์ ผลการศึกษาพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/Al_2O_3 มีค่าร้อยละการเลือกเกิดผลิตภัณฑ์ และร้อยละการเปลี่ยนแปลงสารตั้งต้นสูงที่สุดเมื่อเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ตัวรองรับประเภทอื่น ทั้งนี้เมื่อศึกษางานวิจัยอื่นที่เกี่ยวข้องกันพบว่า แม้จะเปลี่ยนโลหะที่ใส่ลงบนตัวรองรับอลูมินาผลที่ได้ก็ยังมีแนวโน้มไปในทิศทางเดียวกัน ซึ่งตัวรองรับอลูมินาให้ผลที่ดีกว่าตัวรองรับอื่นๆ นอกจากนี้ยังมีการศึกษาพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยาอื่น การศึกษาวิจัยของ M. Snare และคณะ⁽²³⁾ ทำการศึกษาเรื่องการผลิตน้ำมันดีเซลจากน้ำมันพืชที่ใช้แล้วโดยปฏิกิริยาดูดออกซิเจนเนชัน บนตัวเร่งปฏิกิริยา Pd/C ในสภาวะ ความดัน 15 - 27 เมกะปาสกาล และอุณหภูมิ 300 - 360 องศาเซลเซียส โดยใช้เครื่องปฏิกรณ์แบบกะในการทำปฏิกิริยา โดยผลการทดสอบพบว่าเมื่อใช้เวลาในการทำปฏิกิริยาในเครื่องปฏิกรณ์เป็นเวลา 6 ชั่วโมงขึ้นไป และที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียสจะได้ค่าการเปลี่ยนแปลงของกรดไขมันไม่อิ่มตัวอยู่ที่ร้อยละ 78 และที่อุณหภูมิ 360 องศาเซลเซียส จะได้ค่าการเปลี่ยนแปลงอยู่ที่ร้อยละ 93 ทั้งยังพบว่าในช่วง 1 - 2 ชั่วโมงแรกของการทำปฏิกิริยาร้อยละการเปลี่ยนแปลงของกรดไขมันมีค่าสูงแต่หลังจากนั้นมีค่าลดลงเมื่อเวลาผ่านไป เนื่องจากตัวเร่งปฏิกิริยาเกิดการเสื่อมสภาพเป็นผลมาจากการเกิดโค้กไปปกคลุมทำให้พื้นผิวในการเกิดปฏิกิริยาลดลง ในงานวิจัยนี้ยังพบอีกว่าการทำปฏิกิริยาในสภาวะที่มีแก๊สไฮโดรเจนอยู่นั้นจะได้ผลที่ดีกว่าในสภาวะที่ไม่มีแก๊สไฮโดรเจน เนื่องจากตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้จะเกิดปฏิกิริยาดูดออกซิเจนเนชันแบบไฮโดรไดออกซิเซชันมากกว่าการเกิดคาร์บอกซิเลชัน ซึ่งจำเป็นต้องใช้แก๊สไฮโดรเจนในการเกิดปฏิกิริยา ทั้งนี้หลังจากทำปฏิกิริยาดูดออกซิเจนเนชันแล้ว ต้องนำผลิตภัณฑ์ที่ได้ไปปรับปรุงคุณภาพโดยผ่านกระบวนการไอโซเมอไรเซชัน เพื่อปรับปรุงคุณสมบัติของผลิตภัณฑ์ให้เหมาะสมยิ่งขึ้น

จากการศึกษางานวิจัยข้างต้น พบว่ากระบวนการกำจัดออกซิเจนอะตอมโดยปฏิกิริยาดูดออกซิเจนเนชันแบ่งเป็น 2 ปฏิกิริยาย่อยคือ ปฏิกิริยาไฮโดรไดออกซิเซชัน และ

ปฏิกิริยาดีคาร์บอกซิเลชัน ซึ่งโอกาสที่จะเกิดปฏิกิริยาในแต่ละปฏิกิริยาขึ้นอยู่กับตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ เช่น การใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะนิกเกิลทำให้เกิดปฏิกิริยาไฮโดรไดออกซิเจนเนชัน ถ้าเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาโมลิบดีนัมจะทำให้เกิดปฏิกิริยาดีคาร์บอกซิเลชัน เป็นต้น รวมไปถึงสภาวะที่มีแก๊สไฮโดรเจน หรือไม่มีแก๊สไฮโดรเจน ทั้งนี้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่นิยมใช้ในการทำปฏิกิริยาปฏิกิริยาไดออกซิเจนเนชันจะเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาประเภทโลหะ เช่น นิกเกิล โมลิบดีนัม พาลาเดียม เป็นต้น ทั้งยังรวมถึงตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นโลหะผสมหลายชนิด ที่นิยมใช้ที่สุดคือตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผสมระหว่างโลหะนิกเกิล และโมลิบดีนัม รวมไปถึงตัวรองรับที่นิยมใช้ และมีความเหมาะสมคือ อลูมินา ไทเทนา และซิลิกา สภาวะที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาจะอยู่ที่ช่วงอุณหภูมิ 260 – 360 องศาเซลเซียส และความดันอยู่ที่ช่วง 1.5 – 10 เมกะปาสกาล และมีแก๊สไฮโดรเจนอยู่ในระบบโดยเครื่องปฏิกรณ์ที่ใช้สามารถใช้ได้ทั้งเครื่องปฏิกรณ์แบบกะ และเครื่องปฏิกรณ์ประเภทเบดนิ่ง

บทที่ 3

วิธีการวิจัย

3.1 ระเบียบวิธีการดำเนินงานการศึกษาวิจัย

ในงานวิจัยนี้ได้แบ่งการดำเนินงานการศึกษาเป็น 5 ส่วน ดังนี้

1. ศึกษางานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับการสังเคราะห์สารประกอบคีโตน และการดึงอะตอมของออกซิเจนออกจากโมเลกุล
2. จัดทำ และดัดแปลงเครื่องมือและอุปกรณ์ที่ในทดสอบปฏิกิริยา
3. ศึกษาวิธีการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา และเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา
4. ทดสอบปฏิกิริยา
5. วิเคราะห์ผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นจากการทดสอบปฏิกิริยา

3.2 สารเคมี

3.1.1 สารตั้งต้น

สารตั้งต้นที่ใช้เป็นของผสมของสารประกอบเมทิลเอสเตอ์จากน้ำมันปาล์ม (Methyl ester palm stearin, MEPS) เป็นสารประกอบเมทิลเอสเตอ์ที่มีสายโซ่โมเลกุลของคาร์บอนอะตอม 16 และ 18 คาร์บอนอะตอม เป็นองค์ประกอบหลักโดยองค์ประกอบส่วนใหญ่ร้อยละ 65.0 และ 31.0 ตามลำดับซึ่งในงานวิจัยนี้ใช้สารตั้งต้นที่ประกอบไปด้วยสารที่มีขนาดโมเลกุลแตกต่างกัน ซึ่งได้รับมาจากบริษัท ไทยโอสอีเคมี (TOL) จำกัด

3.1.2 สารเคมีที่ใช้ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา และใช้ทดสอบปฏิกิริยา

1. สารประกอบแลนทานัม (III) ไนเตรท (Lanthanum (III) nitrate hexahydrate, $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, Fluka)
2. แคลเซียมออกไซด์ (Calcium oxide, CaO) ที่ได้จากเปลือกไข่ไก่
3. น้ำไร้ประจุ (Deionized water)

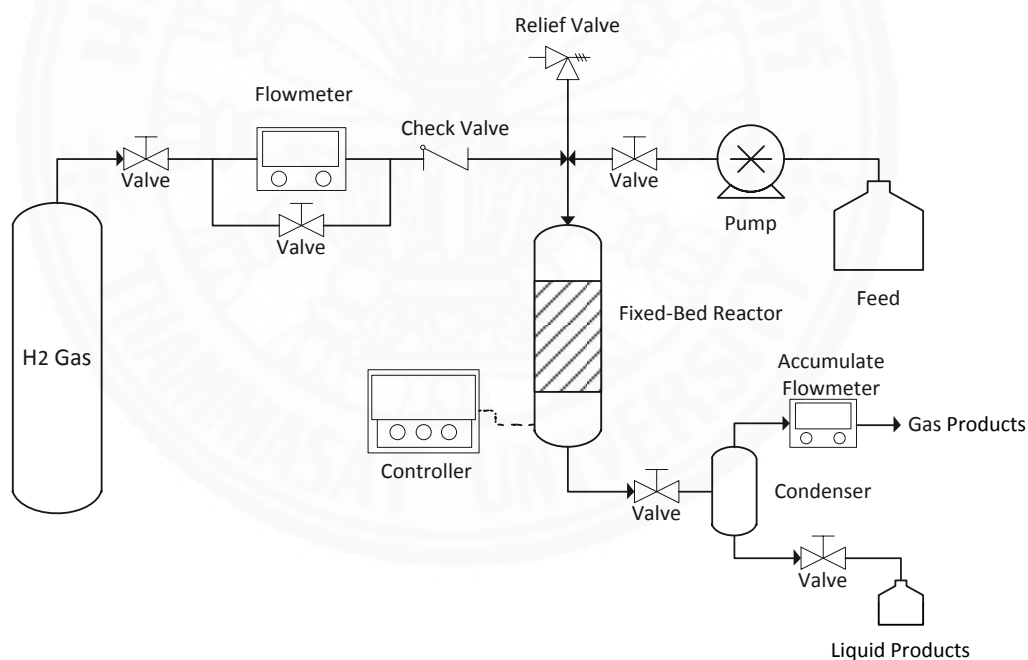
3.3 เครื่องมือวิเคราะห์ และอุปกรณ์ที่ใช้ในงานวิจัย

ตารางที่ 3.1 เครื่องมือวิเคราะห์ และอุปกรณ์ที่ใช้ในงานวิจัย

เครื่องมือ	แบบ-รุ่น	บริษัทผู้ผลิต
1. เครื่องวิเคราะห์แก๊สโครมาโตกราฟี (Gas Chromatography, GC)	HP6890 คอลัมน์ ชนิด DB-1	HEWLETT PACKARD
2. เครื่องวิเคราะห์แก๊สโครมาโตกราฟี – แมสสเปกโตรเมตรี (Gas Chromatography – Mass Spectrometry, GC-MS)	QO-2010 Ultra	SHIMADZU
3. เครื่องวิเคราะห์สารด้วยอินฟราเรด (Fourier Transform Infrared Spectrophotometer, FTIR)	470 FT-IR	Thermo
4. กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอน (Scanning Electron Microscope, SEM)		SEM(JSM-6610) HV/LV with EDX
5. เครื่องวัดพื้นที่ผิวจำเพาะ และขนาดอนุภาครูพรุน (Surface Area and Porosity Analyzer, BET)	A3 LC-B	Quantachrome Instrument
6. เครื่องชั่งวิเคราะห์ความละเอียดทศนิยม 4 ตำแหน่ง	PB303-S/FACT	Mettler Toledo
7. เครื่องวัดอัตราการไหล (Flow meter)	C100L-DD-2- OV1-PV2-V2-S0	SIERRA
8. ตู้เผา (Furnace)		
9. ตู้อบ (Oven)		

3.4 การออกแบบ และติดตั้งเครื่องมือและอุปกรณ์ในการทดสอบ

สำหรับการทดสอบการเกิดปฏิกิริยาเพื่อสังเคราะห์สารประกอบไฮโดรคาร์บอนสายโซ่ยาว ทางผู้วิจัยได้เริ่มต้นตั้งแต่การออกแบบระบบ และเครื่องมือวัดที่ใช้ในการทดสอบปฏิกิริยาเพื่อให้มีความเหมาะสม และรองรับกับสถานะที่ใช้ในการทดสอบ ระบบถูกออกแบบโดยใช้เครื่องปฏิกรณ์ประเภทเบดนิ่ง (Fixed-bed reactor) และติดตั้งอุปกรณ์ที่เหมาะสมต่อการทดสอบปฏิกิริยาเพื่อสังเคราะห์สารประกอบไฮโดรคาร์บอนสายโซ่ยาว โดยคำนึงถึงสถานะในการทดสอบ ได้แก่ อัตราการป้อนสารตั้งต้น อุณหภูมิในการเกิดปฏิกิริยา ความดันในเครื่องปฏิกรณ์ แก๊สตัวพา ชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยา ชนิดของสารตั้งต้น และผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นในระหว่างการเกิดปฏิกิริยา ระบบที่ใช้ในการทดสอบ แสดงดังภาพที่ 3.1 และ 3.2



ภาพที่ 3.1 การออกแบบระบบสำหรับการทดสอบปฏิกิริยา



ภาพที่ 3.2 ระบบสำหรับการทดสอบปฏิกิริยา

3.5 วิธีการทดสอบ

3.5.1 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา

ในงานวิจัยนี้ใช้กระบวนการสังเคราะห์สารประกอบไฮโดรคาร์บอนสายโซ่ยาวโดยปฏิกิริยาซีโตโนเซชัน และปฏิกิริยาดูดซับออกซิเจนเนชัน ซึ่งในแต่ละปฏิกิริยาใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่แตกต่างกัน หัวข้อนี้กล่าวถึงการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้สำหรับปฏิกิริยาซีโตโนเซชัน ซึ่งถูกเตรียมด้วยวิธีชุ่มเอ็บ และตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้สำหรับปฏิกิริยาดูดซับออกซิเจนเนชันเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในเชิงพาณิชย์ที่ได้รับการสนับสนุนจากบริษัท ปตท. จำกัด (มหาชน)

3.5.1.1 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยวิธีเทคนิคการชุ่มเอ็บ

ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดนี้ประกอบด้วย 2 ส่วน ได้แก่ ส่วนแรกที่เป็นตัวรองรับคือแคลเซียมออกไซด์ที่ได้จากเปลือกไข่ไก่ และส่วนที่สองเป็นส่วนของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะ สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดนี้ใช้สารประกอบโลหะแลนทานัม (Lanthanum (III) nitrate hexahydrate, $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, Fluka) โดยใช้ไน้ประจุเป็นตัวทำละลาย (Deionized water, Di water) ซึ่งมีการเตรียมดังนี้

1. ทดสอบปริมาตรรูพรุน (Pore volume) ของแคลเซียมออกไซด์ที่เป็นตัวรองรับด้วยการหยดน้ำไร้ประจุ โดยวัดปริมาตรน้ำไร้ประจุที่หยดลงบนแคลเซียมออกไซด์ จากการสังเกตว่าตัวรองรับมีลักษณะชุ่มเอิบพอดี

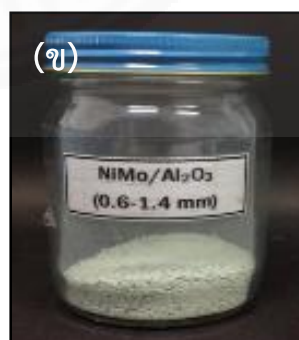
2. เตรียมสารละลาย โดยนำสารประกอบโลหะแลนทานัม ปริมาณ 2.66 กรัม ละลายด้วยน้ำไร้ประจุ ปริมาตร 12 มิลลิตร ให้มีความเข้มข้นเท่ากับ 20 ร้อยละโดยน้ำหนัก

3. หยดสารละลายโลหะที่เตรียมไว้ลงบนตัวรองรับแคลเซียมออกไซด์ ปริมาณ 30.0 กรัม กวนผสมสารละลาย และตัวรองรับ เพื่อให้สารละลายที่เกาะทั่วถึงทั้งตัวรองรับเป็นเวลาประมาณ 1 - 2 ชั่วโมง

4. พักตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้ไว้ที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 24 ชั่วโมง

5. นำตัวเร่งปฏิกิริยาไปอบที่อุณหภูมิ 120 องศาเซลเซียส เวลา 12 ชั่วโมง

6. จากนั้นนำไปเผาในเตาเผาที่สามารถตั้งโปรแกรมควบคุมอุณหภูมิได้ที่อุณหภูมิ 450 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 4 ชั่วโมง โดยใช้อัตราการเพิ่มความร้อนเท่ากับ 2 องศาเซลเซียสต่อนาที ภายใต้อัตราการป้อนแก๊สออกซิเจนประมาณ 120 - 150 มิลลิตรต่อนาที เมื่อการเผาเสร็จสิ้น นำตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้ไปบด และกรองให้ได้ขนาดตามที่ต้องการตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในการทดสอบ ดังภาพที่ 3.3



ภาพที่ 3.3 ลักษณะตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในการทดสอบ (ก) ตัวเร่งปฏิกิริยา 5La/CaO(ESC) (ข) ตัวเร่งปฏิกิริยา NiMo/Al₂O₃

3.5.2 การสังเคราะห์สารประกอบไฮโดรคาร์บอนสายโซ่ยาว

ในงานวิจัยนี้การสังเคราะห์สารประกอบไฮโดรคาร์บอนสายโซ่ยาวแบ่งการศึกษาออกเป็น 2 ส่วนหลัก ได้แก่ ส่วนแรก เป็นการศึกษาการสังเคราะห์สารประกอบคีโตนด้วยการนำเมทิลเอสเทอร์จากน้ำมันปาล์มมาผ่านกระบวนการเกิดปฏิกิริยาคีโตนในเซชันบนตัวเร่งปฏิกิริยา และส่วนที่สอง เป็นการศึกษาการสังเคราะห์สายประกอบไฮโดรคาร์บอนสายโซ่ยาว โดยการตั้งอะตอมออกซิเจนออกจากโมเลกุลของสารประกอบคีโตนด้วยปฏิกิริยาดีออกซิเจนเนชัน ซึ่งมีวิธีดำเนินการทดสอบดังต่อไปนี้

3.5.2.1 การทดสอบการสังเคราะห์สารประกอบคีโตน

การสังเคราะห์สารประกอบคีโตนนี้ใช้จากวัตถุดิบทดแทนคือ เมทิลเอสเทอร์ที่ได้จากน้ำมันปาล์ม โดยมีขั้นตอนดังนี้

1. นำตัวเร่งปฏิกิริยา 5La/CaO(ESC) ปริมาณ 2.092 กรัม ไปอบเพื่อไล่น้ำออกจากรูพรุนที่อุณหภูมิ 120 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 12 ชั่วโมง
2. บรรจุตัวเร่งปฏิกิริยาลงในเครื่องปฏิกรณ์ชนิดเบดนิ่งให้อยู่ในระดับกลางเครื่องปฏิกรณ์ เนื่องจากเป็นบริเวณที่ตรงกับส่วนที่ให้ความร้อน (Heating zone)
3. นำส่วนของเครื่องปฏิกรณ์ที่บรรจุตัวเร่งปฏิกิริยาแล้ว มาประกอบติดตั้งในระบบสำหรับทดสอบปฏิกิริยาคีโตนในเซชัน
4. เตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาให้พร้อมก่อนเริ่มทำการทดสอบความสามารถในการเกิดปฏิกิริยา โดยใช้อุณหภูมิ 370 องศาเซลเซียส ที่ความดันบรรยากาศ 200 ปอนด์ต่อตารางนิ้ว และอัตราการป้อนของก๊าซไฮโดรเจน 100 – 120 มิลลิลิตรต่อนาที เป็นเวลา 3 ชั่วโมง ซึ่งเป็นสถานะเดียวกับสถานะเริ่มแรกของการทดสอบปฏิกิริยาจริง
5. เก็บตัวอย่างหลังจากให้ความร้อน 3 ชั่วโมง แล้วจึงเริ่มทดสอบปฏิกิริยาที่สภาวะต่างๆ ได้แก่ อุณหภูมิ 370 – 415 องศาเซลเซียส ความดัน 100 – 400 ปอนด์ต่อตารางนิ้ว และปัจจัยอื่นในการทดสอบปฏิกิริยาดังตารางที่ 3.2
6. การเก็บตัวอย่างผลิตภัณฑ์แต่ละครั้งให้เว้นระยะเวลาประมาณ 2 ชั่วโมง เพื่อเป็นการเว้นระยะเวลาให้ระบบปรับสมดุลใหม่ เมื่อมีการปรับสภาวะการทำปฏิกิริยาในแต่ละครั้ง

7. วิเคราะห์ตัวอย่างผลิตภัณฑ์ที่เป็นของเหลวถูกวิเคราะห์ด้วยเทคนิคแก๊สโครมาโตกราฟี (Gas Chromatography, GC) แก๊สโครมาโตกราฟี – แมสสเปกโตรเมตรี (Gas Chromatography – Mass Spectrometry, GC-MS) และอินฟราเรดสเปกโตรสโคปี (Fourier Transform Infrared Spectroscopy, FTIR)

ตารางที่ 3.2 สภาวะการทดสอบการสังเคราะห์สารประกอบคีโตน

สภาวะ	การทดสอบปฏิกิริยา			
	ครั้งที่ 1	ครั้งที่ 2	ครั้งที่ 3	ครั้งที่ 4
ตัวเร่งปฏิกิริยา	5La/CaO(ESC)	5La/CaO(ESC)	5La/CaO(ESC)	5La/CaO(ESC)
อุณหภูมิ (องศาเซลเซียส)	370 – 415	370 – 415	370 – 415	370 – 415
ความดัน (ปอนด์ต่อตารางนิ้ว)	100	200	300	400
ความเร็วสเปซ (WHSV, (ต่อชั่วโมง))	1.25	1.25	1.25	1.25
อัตราการป้อน สารตั้งต้น (มิลลิลิตรต่อนาทีก)	0.05	0.05	0.05	0.05
อัตราการป้อน แก๊สพา (มิลลิลิตรต่อนาทีก)	ไฮโดรเจน 100	ไฮโดรเจน 100	ไฮโดรเจน 100	ไฮโดรเจน 100

3.5.2.2 การทดสอบการสังเคราะห์สารประกอบไฮโดรคาร์บอนสายโซ่ยาว

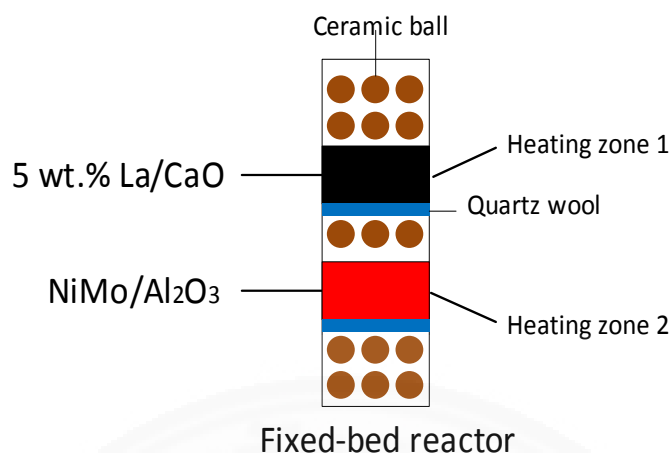
การสังเคราะห์สารประกอบไฮโดรคาร์บอนสายโซ่ยาว โดยการดึงอะตอมออกซิเจนออกจากโมเลกุลของสารประกอบคีโตน หรือการเกิดปฏิกิริยาไดออกซิเจนเนชัน ของสารประกอบคีโตนที่ได้จากการเกิดปฏิกิริยาคีโตนในเซชัน มีขั้นตอนดังนี้

1. นำตัวเร่งปฏิกิริยา 5La/CaO(ESC) ปริมาณ 2.092 กรัม และ NiMo/Al₂O₃ ปริมาณ 2.615 3.487 และ 5.230 กรัม ไปอบเพื่อไล่น้ำออกจากรูพรุนที่อุณหภูมิ 120 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 12 ชั่วโมง
2. บรรจุตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งสองชนิดลงในเครื่องปฏิกรณ์ชนิดเบดนิ่ง ซึ่งตัวเร่งปฏิกิริยาถูกบรรจุให้อยู่ตรงกับส่วนที่ให้ความร้อน (Heating zone) ดังภาพที่ 3.5
3. นำส่วนของเครื่องปฏิกรณ์ที่บรรจุตัวเร่งปฏิกิริยาแล้ว มาประกอบติดตั้งในระบบสำหรับทดสอบการสังเคราะห์สารประกอบไฮโดรคาร์บอนสายโซ่ยาว
4. เตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาให้พร้อมก่อนเริ่มทำการทดสอบความสามารถในการเกิดปฏิกิริยาใช้อุณหภูมิ 370 องศาเซลเซียส สำหรับชั้นของตัวเร่งปฏิกิริยา 5La/CaO(ESC) และอุณหภูมิ 270 องศาเซลเซียส สำหรับชั้นของตัวเร่งปฏิกิริยา NiMo/Al₂O₃ ที่ความดันบรรยากาศ 200 ปอนด์ต่อตารางนิ้ว และอัตราการป้อนของก๊าซไฮโดรเจน 100 มิลลิลิตรต่ออนาที เป็นเวลา 3 ชั่วโมง ซึ่งเป็นสภาวะเดียวกับสภาวะเริ่มแรกของการทดสอบปฏิกิริยาจริง
5. เก็บตัวอย่างหลังจากให้ความร้อน 3 ชั่วโมง แล้วจึงเริ่มทดสอบปฏิกิริยาที่สภาวะต่างๆ สำหรับชั้นของตัวเร่งปฏิกิริยา NiMo/Al₂O₃ ได้แก่ อุณหภูมิ 370 – 415 องศาเซลเซียส ความดัน 100 – 400 ปอนด์ต่อตารางนิ้ว และความเร็วสเปซ 0.5 – 1 ต่อชั่วโมง รวมถึงปัจจัยอื่นในการทดสอบปฏิกิริยาดังตารางที่ 3.3
6. การเก็บตัวอย่างผลิตภัณฑ์แต่ละครั้งให้เว้นระยะเวลาประมาณ 2 ชั่วโมง เพื่อเป็นการเว้นระยะเวลาให้ระบบปรับสมดุลใหม่ เมื่อมีการปรับสภาวะการทำปฏิกิริยาในแต่ละครั้ง
7. วิเคราะห์ตัวอย่างผลิตภัณฑ์ที่เป็นของเหลวถูกวิเคราะห์ด้วยเทคนิคแก๊สโครมาโตกราฟี (Gas Chromatography, GC) แก๊สโครมาโตกราฟี – แมสสเปกโตรเมตรี (Gas Chromatography – Mass Spectrometry, GC-MS) และอินฟราเรดสเปคโตรสโคปี (Fourier Transform Infrared Spectroscopy, FTIR)

ตารางที่ 3.3 สภาวะการทดสอบการสังเคราะห์สารประกอบไฮโดรคาร์บอนสายโซ่ยาว

สภาวะ	การทดสอบ		
	เปลี่ยนแปลง อุณหภูมิ	เปลี่ยนแปลง ความดัน	เปลี่ยนแปลง ความเร็วสเปซ
ตัวเร่งปฏิกิริยา	NiMo/Al ₂ O ₃	NiMo/Al ₂ O ₃	NiMo/Al ₂ O ₃
อุณหภูมิ (องศาเซลเซียส)	370 – 415	300	300
ความดัน (ปอนด์ต่อตารางนิ้ว)	200	100 – 400	200
ความเร็วสเปซ (WHSV, (ต่อชั่วโมง))	0.67	0.67	0.5 – 1.0
อัตราการป้อน สารตั้งต้น (มิลลิลิตรต่อนาฬิกา)	0.05	0.05	0.05
อัตราการป้อน แก๊สพา (มิลลิลิตรต่อนาฬิกา)	100	100	100

หมายเหตุ : * สภาวะที่เหมาะสมที่สุดในการสังเคราะห์สารประกอบคีโตน จากการทดสอบปฏิกิริยาคีโตนเซชัน



ภาพที่ 3.4 การบรรจุตัวเร่งปฏิกิริยาในเครื่องปฏิกรณ์

3.5.2.3 การวิเคราะห์ตัวอย่างการทดสอบ

1. การวิเคราะห์องค์ประกอบ คำนวณของร้อยละการเปลี่ยนแปลงสารตั้งต้น และร้อยละตัวอย่างการเลือกเกิดผลิตภัณฑ์ ซึ่งใช้เทคนิควิเคราะห์แก๊สโครมาโตกราฟี (Gas Chromatography, GC) โดยนำผลวิเคราะห์ผลิตภัณฑ์ตัวอย่างมาคำนวณเปรียบเทียบกับสารมาตรฐาน เพื่อให้ได้ปริมาณองค์ประกอบของผลิตภัณฑ์ตัวอย่าง หลังจากนั้นนำมาคำนวณตั้งสมการ 3.1 - 3.3

$$\text{Conversion, \%} = \frac{\text{CPO Feed}_g - \text{Residual oil}_g}{\text{CPO Feed}_g} \times 100 \quad (3.1)$$

$$\text{Yield, \%} = \frac{\text{Desired product}_g}{\text{CPO Feed}_g} \times 100 \quad (3.2)$$

$$\text{Selectivity, \%} = \frac{\text{Desired product}_g}{\text{CPO Feed}_g - \text{Residual oil}_g} \times 100 \quad (3.3)$$

2. การวิเคราะห์องค์ประกอบของผลิตภัณฑ์ ด้วยเทคนิคแก๊สโครมาโตกราฟี - แมสสเปกโตรเมตรี (Gas Chromatography - Mass Spectrometry, GC-MS) ซึ่งการ

วิเคราะห์ด้วยเทคนิคนี้จะส่งตัวอย่างสารผลิตภัณฑ์ ให้แก่ศูนย์เครื่องมือวิเคราะห์ทางวิทยาศาสตร์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยธรรมศาสตร์ เพื่อวิเคราะห์ผลการทดสอบ

3. การวิเคราะห์ลักษณะโครงสร้างโมเลกุลของผลิตภัณฑ์ตัวอย่าง ด้วยเทคนิคอินฟราเรดสเปกโตรสโคปี (Fourier Transform Infrared Spectroscopy, FTIR) ซึ่งการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคนี้จะส่งตัวอย่างสารผลิตภัณฑ์ ให้แก่ศูนย์เครื่องมือวิจัย วิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย เพื่อวิเคราะห์ผลการทดสอบ



บทที่ 4

ผลการวิจัย และอภิปรายผล

วัตถุประสงค์ของงานวิจัยนี้มุ่งเน้นถึงการศึกษาการสังเคราะห์สารประกอบไฮโดรคาร์บอนสายโซ่ยาว โดยใช้วัตถุดิบตั้งต้นที่ได้จากแหล่งทดแทนคือ เมทิลเอสเทอร์ที่ได้จากน้ำมันปาล์ม ผ่านกระบวนการสังเคราะห์สารประกอบคีโตนโดยปฏิกิริยาคีโตไนเซชัน และกระบวนการดัดแปลงของออกซิเจนออกจากโมเลกุลของสารประกอบด้วยปฏิกิริยาดอกซิเจนเนชัน เพื่อให้ได้ผลิตภัณฑ์สารประกอบไฮโดรคาร์บอนสายโซ่ยาวที่ต้องการ ภายใต้สภาวะที่สนใจ ได้แก่ อุณหภูมิ ความดัน และความเร็วสเปซ โดยขั้นตอนการศึกษาทดสอบแบ่งออกเป็น 3 หัวข้อหลัก ได้แก่ การวิเคราะห์ชนิดและองค์ประกอบของสารตั้งต้น การวิเคราะห์ลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยา และการทดสอบการสังเคราะห์สารประกอบไฮโดรคาร์บอนสายโซ่ยาว

4.1 การวิเคราะห์ชนิดและองค์ประกอบของสารตั้งต้น

4.1.1 สารประกอบเมทิลเอสเทอร์จากน้ำมันปาล์ม

สารประกอบเมทิลเอสเทอร์ ซึ่งเป็นสารตั้งต้นในงานวิจัยนี้ ได้จากปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชัน (Transesterification) ของน้ำมันปาล์มกับเมทานอล โดยใช้เบสเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา เช่น โซเดียมไฮดรอกไซด์ เป็นต้น โดยทั่วไปสารประกอบเมทิลเอสเทอร์มีลักษณะเป็นของเหลวที่อุณหภูมิห้อง สีเหลืองใส และกลิ่น ดังภาพที่ 4.1



ภาพที่ 4.1 สารประกอบเมทิลเอสเทอร์ที่ได้จากน้ำมันปาล์ม (Methyl Ester Palm Stearin, MEPS)

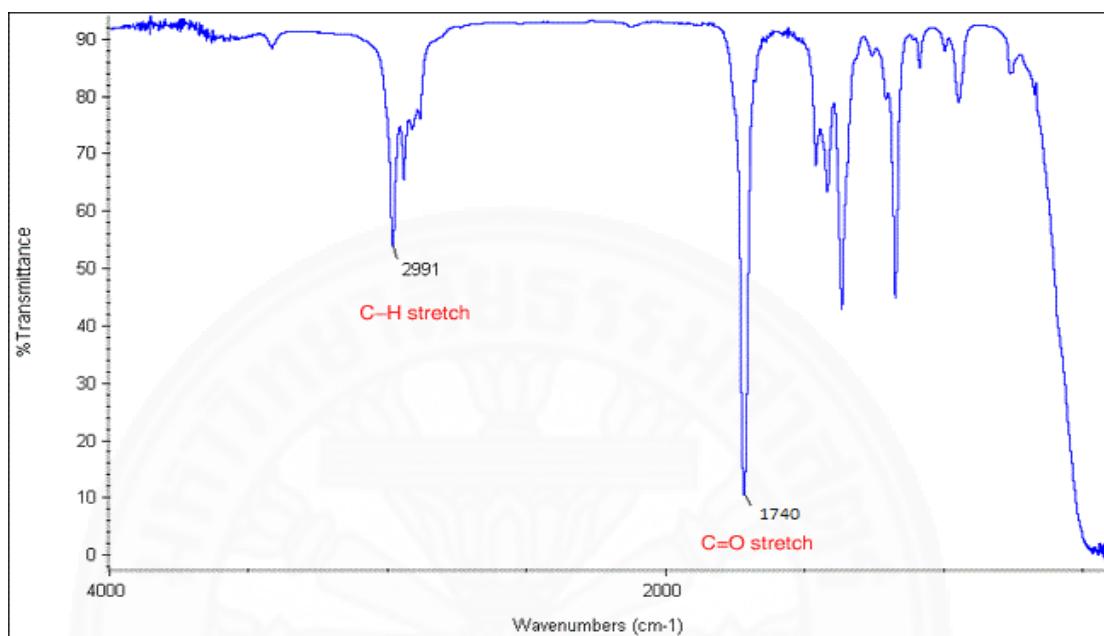
จากการวิเคราะห์องค์ประกอบด้วยเทคนิคแก๊สโครมาโตกราฟี พบว่าสารตั้งต้นประกอบด้วยองค์ประกอบหลัก 2 ส่วน โดยองค์ประกอบแรก มีจำนวนคาร์บอน 16 อะตอม คือ เมทิลปาลมิเตต (Methyl Palmitate) มีองค์ประกอบอยู่ประมาณร้อยละ 65 และองค์ประกอบที่สองมีจำนวนคาร์บอนอะตอม 18 อะตอม คือ เมทิลสเตียเรต (Methyl Stearate) ซิสเมทิลโอเลเอต (Cis-Methyl Oleate) และเมทิลลิโนเลเอต (Methyl Linoleate) มีองค์ประกอบโดยรวมอยู่ประมาณร้อยละ 31 และองค์ประกอบอื่นๆ⁽¹⁶⁾ ดังตารางที่ 4.1

ตารางที่ 4.1 ร้อยละองค์ประกอบของสารประกอบเมทิลเอสเทอร์ที่ได้จากน้ำมันปาล์ม (Methyl Ester Palm Stearin, MEPS)

องค์ประกอบ	จำนวนคาร์บอนอะตอม	ร้อยละองค์ประกอบ
Methyl laurate (C12:0)	C12	1.26
Methyl myristate (C14:0)	C14	1.96
Methyl palmitate (C16:0)	C16	65.36
Methyl stearate (C18:0)		
Cis – Methyl oleate (C18:1)	C18	31.33
Methyl linoleate (C18:2)		
Methyl arachidate (C20:0)	C20	0.36
Methyl benhenate (C22:0)	C22	0.06

สำหรับการวิเคราะห์สารประกอบเมทิลเอสเทอร์จากน้ำมันปาล์ม (MEPS) ด้วยเครื่องวิเคราะห์สารด้วยอินฟราเรด (Fourier Transform Infrared Spectrophotometer, FTIR) เพื่อแสดงโครงสร้างของโมเลกุล พบว่าการดูดกลืนรังสีที่อยู่ในช่วงอินฟราเรดของสารตั้งต้นที่เป็นสารประกอบเอสเทอร์นั้น พบพีคหลักที่เป็นหมู่ฟังก์ชันของหมู่คาร์บอนิล (Carbonyl group; C=O stretch)

ในช่วงเลขคลื่น (Wave number) ประมาณ 1,740 ต่อเซนติเมตร และพบพีคอื่น ซึ่งเป็นสายโซ่ไฮโดรคาร์บอน (hydrocarbon chain, C-H stretch) ดังภาพที่ 4.2



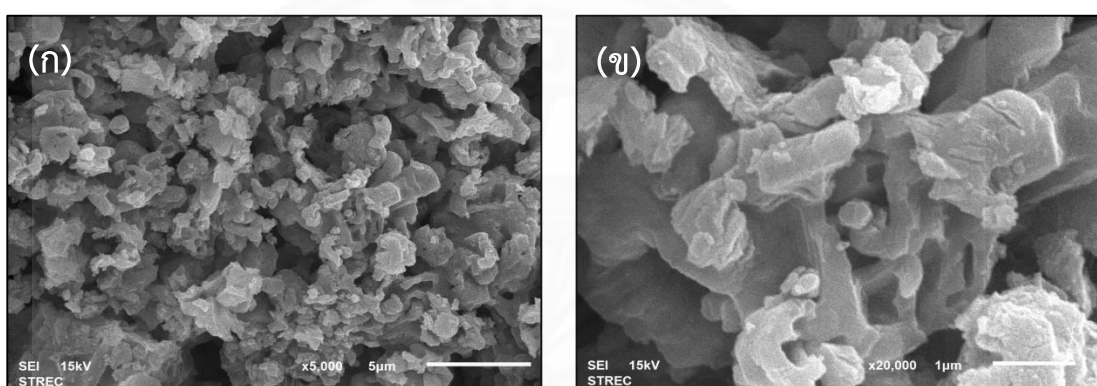
ภาพที่ 4.2 ผลวิเคราะห์สารประกอบเมทิลเอสเทอร์จากน้ำมันปาล์มด้วยเครื่องวิเคราะห์สารด้วยอินฟราเรด (Fourier Transform Infrared Spectrophotometer)

4.2 การวิเคราะห์ลักษณะโครงสร้าง และองค์ประกอบของตัวเร่งปฏิกิริยา

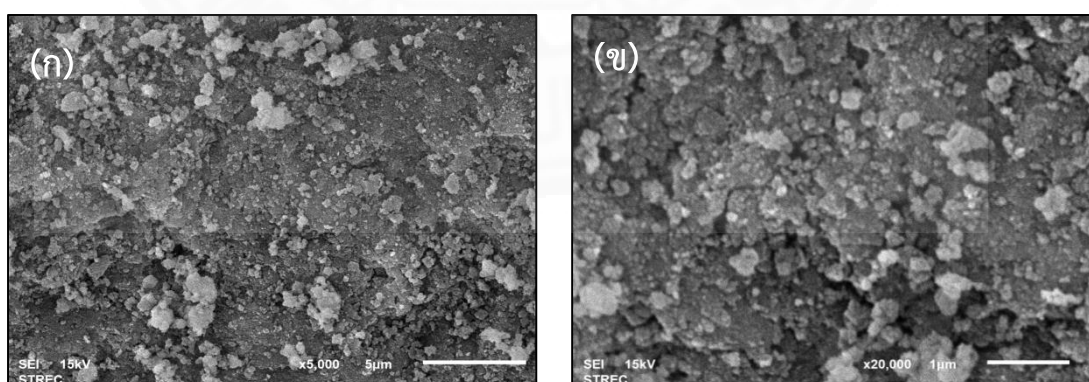
4.2.1 วิเคราะห์ลักษณะพื้นฐานของตัวเร่งปฏิกิริยา ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอน (Scanning Electron Microscope, SEM) และดีเทคเตอร์ชนิด EDS (Energy Dispersive X-ray Spectrometer)

ผลการวิเคราะห์ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนของตัวเร่งปฏิกิริยา 5La/CaO(ESC) และตัวเร่งปฏิกิริยา NiMo/Al₂O₃ ดังภาพที่ 4.3 และ 4.4 โดยใช้กำลังขยาย 5,000 และ 20,000 เท่า พบว่าพื้นผิวด้านนอกของตัวเร่งปฏิกิริยา 5La/CaO(ESC) มีลักษณะเป็นชั้นแผ่นผลึกเรียงต่อกัน ทั้งนี้ยังมีการกระจายตัวของโลหะแลนทานัมอย่างสม่ำเสมอบนพื้นผิวของแคลเซียมออกไซด์ที่ได้จากเปลือกไข่ไก่ จากการวิเคราะห์ด้วยดีเทคเตอร์ในระบบของกล้องจุลทรรศน์

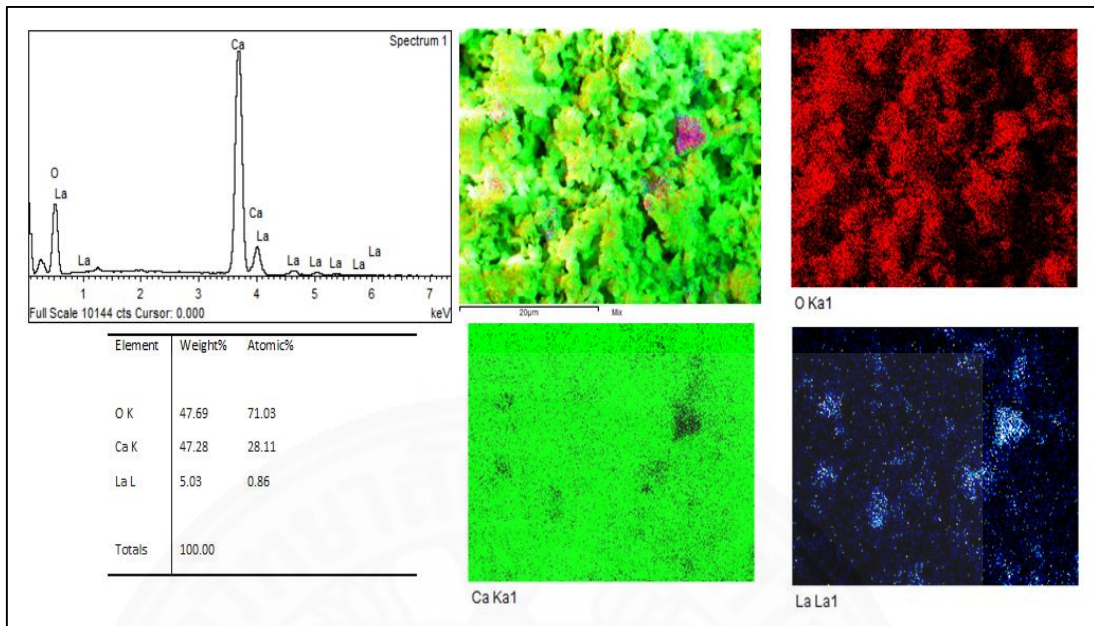
อิเล็กทรอนิกส์ ทำหน้าที่รับสัญญาณรังสีเอ็กซ์ (Energy Dispersive X-ray Spectrometer, EDS) จากสารตัวอย่าง เพื่อวิเคราะห์ธาตุ และปริมาณธาตุต่างๆ ที่มีอยู่ในตัวอย่าง พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา 5La/CaO(ESC) มีร้อยละของโลหะแลนทานัมที่อยู่บนพื้นผิวของตัวรองรับเท่ากับร้อยละ 5 โดยน้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยา ดังภาพที่ 4.5 และตัวเร่งปฏิกิริยา NiMo/Al₂O₃ พบการกระจายตัวบนพื้นผิวของตัวรองรับอลูมินาอย่างสม่ำเสมอของโลหะนิกเกิล และโมลิบดีนัม มีอัตราส่วนของโลหะนิกเกิลต่อโมลิบดีนัมโดยโมลเท่ากับ 0.13 ดังภาพที่ 4.6



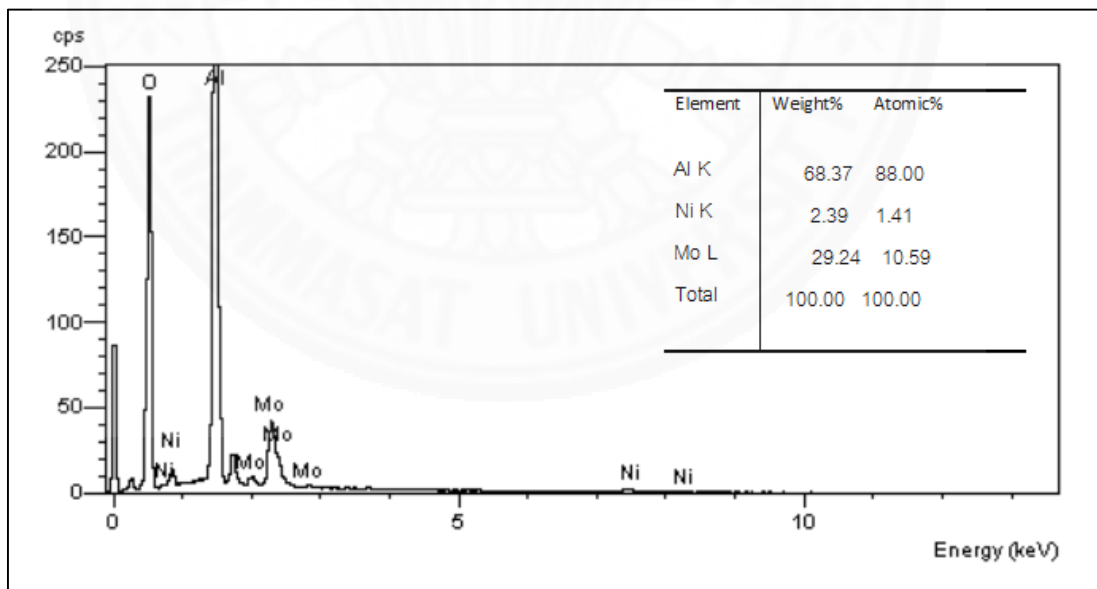
ภาพที่ 4.3 ผลวิเคราะห์ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอน (Scanning Electron Microscope, SEM) ของตัวเร่งปฏิกิริยา 5La/CaO(ESC) (ก) กำลังขยาย 5,000 เท่า (ข) กำลังขยาย 20,000 เท่า



ภาพที่ 4.4 ผลวิเคราะห์ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอน (Scanning Electron Microscope, SEM) ของตัวเร่งปฏิกิริยา NiMo/Al₂O₃ (ก) กำลังขยาย 5,000 เท่า (ข) กำลังขยาย 20,000 เท่า



ภาพที่ 4.5 ผลวิเคราะห์ด้วยดีเทคเตอร์ Energy Dispersive X-ray Spectrometer (EDS) ของตัวเร่งปฏิกิริยา 5La/CaO(ESC)



ภาพที่ 4.6 ผลวิเคราะห์ด้วยดีเทคเตอร์ Energy Dispersive X-ray Spectrometer (EDS) ของตัวเร่งปฏิกิริยา NiMo/Al₂O₃

4.3 การทดสอบการสังเคราะห์สารประกอบไฮโดรคาร์บอนสายโซ่ยาว

4.3.1 การทดสอบการสังเคราะห์สารประกอบคีโตนด้วยปฏิกิริยาคีโตไนเซชัน

สำหรับการทดสอบปฏิกิริยาคีโตไนเซชันของงานวิจัยนี้ได้ศึกษาต่อเนื่องจากงานวิจัยก่อนหน้า⁽¹⁸⁾ เป็นการทำปฏิกิริยาในเครื่องปฏิกรณ์แบบกะ โดยงานวิจัยนี้เปลี่ยนชนิดของเครื่องปฏิกรณ์เป็นแบบเบตนิ่ง รวมถึงการเปลี่ยนสถานะในการทดสอบปฏิกิริยาโดยเลือกสถานะที่เกิดปฏิกิริยาได้ดีมาใช้ในงานวิจัยครั้งนี้ ดังตารางที่ 4.2 ซึ่งเป็นการปรับปรุงวิธีการดำเนินการสังเคราะห์สารประกอบไฮโดรคาร์บอนสายโซ่ยาวให้เหมาะสมในขั้นตอนต่อไปยิ่งขึ้น

ตารางที่ 4.2 เปรียบเทียบสถานะที่ใช้ในการทดสอบปฏิกิริยาคีโตไนเซชันบนตัวเร่งปฏิกิริยา 5La/CaO(ESC) ของงานวิจัยก่อนหน้า และงานวิจัยปัจจุบัน

หัวข้อ	งานวิจัยก่อนหน้า ⁽¹⁸⁾	งานวิจัยปัจจุบัน
ตัวเร่งปฏิกิริยา	5La/CaO(ESC)	5La/CaO(ESC)
อุณหภูมิ (องศาเซลเซียส)	345 – 445	370 – 415
ความดัน (ปอนด์ต่อตารางนิ้ว)	14.7	100 – 400
ความเร็วสเปซ (WHSV, (ต่อชั่วโมง))	1	1.25
อัตราการป้อน สารตั้งต้น (มิลลิลิตรต่อนาที)	0.03	0.05
อัตราการป้อน แก๊สพา (มิลลิลิตรต่อนาที)	อากาศ และไนโตรเจน	ไฮโดรเจน

เพื่อให้กระบวนการมีความเหมาะสม และง่ายต่อการนำไปพัฒนาในขั้นตอนต่อไป จึงได้ปรับปรุงกระบวนการจากงานวิจัยก่อนหน้านี้ เนื่องจากผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการเกิดปฏิกิริยาคีโตเนเซชันของสารตั้งต้นมีความหนืดสูง มีลักษณะคล้ายแว็กซ์ และที่อุณหภูมิห้องมีลักษณะเป็นไขแข็ง ทำให้การนำผลิตภัณฑ์จากปฏิกิริยาคีโตเนเซชันไปผ่านกระบวนการผลิตภัณฑ์เป็นสารประกอบไฮโดรคาร์บอนสายโซ่ยาวในขั้นตอนต่อไปทำได้ยาก ซึ่งพบว่าเมื่อป้อนสารดังกล่าวผ่านเครื่องปั๊มที่ใช้อยู่ในปัจจุบันเกิดปัญหาการอุดตันทั้งในท่อ และในเครื่องปั๊มจนทำให้ไม่สามารถป้อนสารเข้าสู่เครื่องปฏิกรณ์ได้ นอกจากนี้ยังพบปัญหาเมื่อปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 5La/CaO(ESC) ที่ใช้มากเกินไปในระหว่างการเกิดปฏิกิริยาคีโตเนเซชัน ส่งผลให้เกิดผลิตภัณฑ์สารประกอบคีโตนจำนวนมากจนทำให้เกิดการอุดตันในเครื่องปฏิกรณ์ และท่อ ดังภาพ 4.7 จึงจำเป็นต้องมีการปรับปรุงเปลี่ยนแปลงกระบวนการให้เหมาะสม

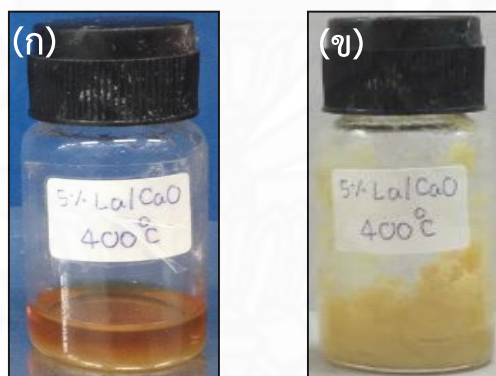


ภาพที่ 4.7 การอุดตันในเครื่องปฏิกรณ์ และท่อของผลิตภัณฑ์สารประกอบคีโตนที่เกิดขึ้นจากการเกิดปฏิกิริยาคีโตเนเซชัน

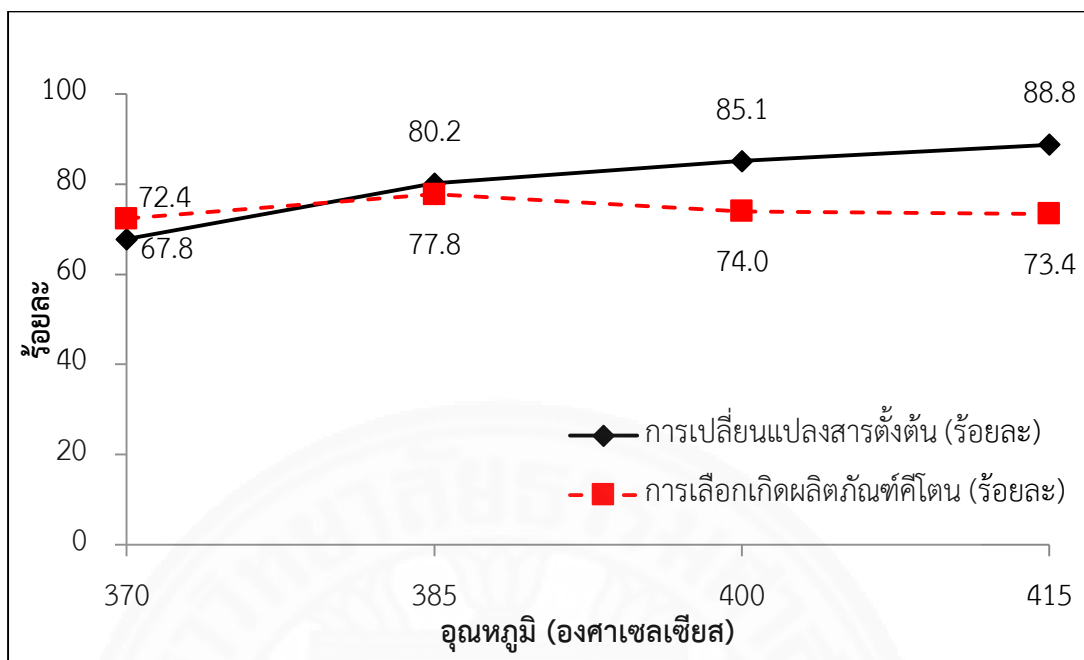
4.3.1.1 ผลของอุณหภูมิ

สภาวะการทดสอบปฏิกิริยา: อุณหภูมิ 370 – 415 องศาเซลเซียส ความดัน 200 ปอนด์ต่อตารางนิ้ว อัตราการป้อนสารตั้งต้น 0.05 มิลลิลิตรต่อนาที ความเร็วสเปซ 1.25 ต่อชั่วโมง และภายใต้อัตราการป้อนแก๊สไฮโดรเจน 100 มิลลิลิตรต่อนาที

การทดสอบปฏิกิริยาคีโตไนเซชันบนตัวเร่งปฏิกิริยา 5La/CaO(ESC) พบว่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงของสารตั้งต้นมีแนวโน้มที่เพิ่มมากขึ้น เมื่อใช้อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาที่สูงขึ้น แต่ร้อยละการเลือกเกิดผลิตภัณฑ์คีโตไนทั้งหมดเกิดการเปลี่ยนแปลงเล็กน้อยเท่านั้น ซึ่งแสดงดังภาพที่ 4.9 นอกจากนี้ยังพบว่า เมื่ออุณหภูมิสูงมากกว่า 420 องศาเซลเซียส และทดสอบเป็นเวลามากกว่า 24 ชั่วโมง มีโอกาสทำให้เกิดปัญหาอุดตันของเครื่องปฏิกรณ์ และในท่อ เนื่องจากการสะสมของผลิตภัณฑ์คีโตไนที่เกิดขึ้น ซึ่งสารประกอบคีโตไนสายโซ่ที่ยาวทำให้ผลิตภัณฑ์มีลักษณะเป็นไขที่มีความหนืดสูง ดังภาพที่ 4.8 ดังนั้นจึงต้องใช้อุณหภูมิที่ไม่สูงมากเกินไปในการทดสอบ สำหรับอุณหภูมิที่เหมาะสมในการเกิดปฏิกิริยามากที่สุดในการทดสอบนี้คือ 415 องศาเซลเซียส โดยมีร้อยละการเปลี่ยนแปลงสารตั้งต้นเท่ากับ 88.8 และร้อยละการเลือกเกิดผลิตภัณฑ์คีโตไนทั้งหมดเท่ากับ 73.4



ภาพที่ 4.8 ผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการทดสอบปฏิกิริยาคีโตไนเซชันบนตัวเร่งปฏิกิริยา 5La/CaO(ESC) ที่ช่วงอุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส (ก) ผลิตภัณฑ์ของเหลวที่ได้รับความร้อน (ข) ผลิตภัณฑ์ของแข็งที่อุณหภูมิห้อง

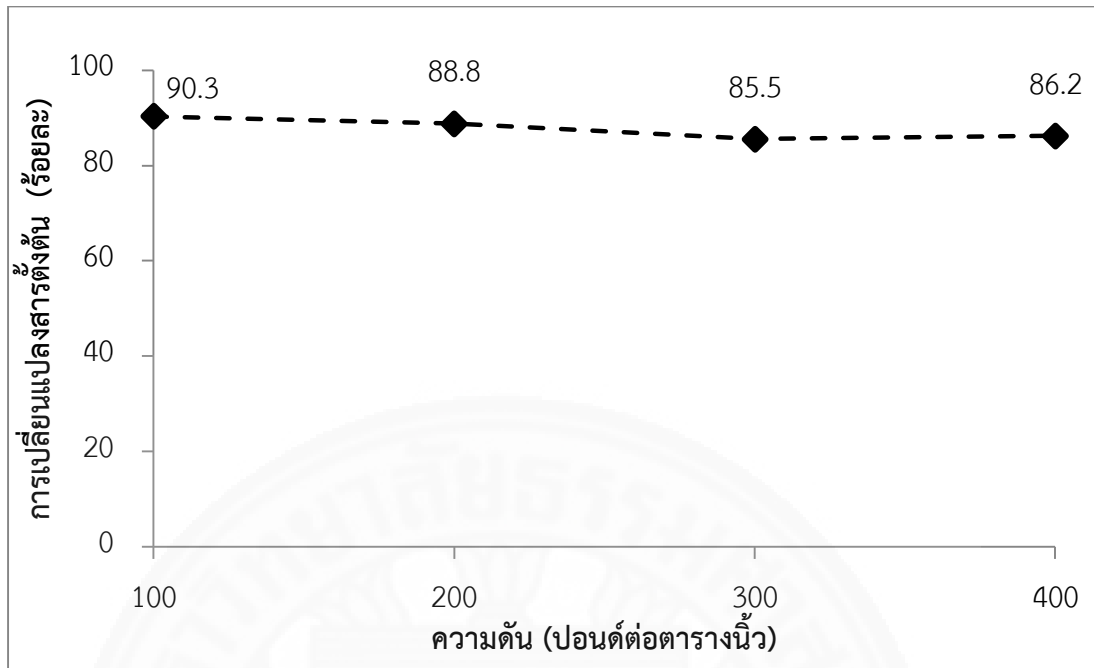


ภาพที่ 4.9 ค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงของสารตั้งต้น และค่าร้อยละการเลือกเกิดผลิตภัณฑ์ซีโตนทั้งหมด บนตัวเร่งปฏิกิริยา 5La/CaO(ESC) ที่ช่วงอุณหภูมิ 370 – 415 องศาเซลเซียส

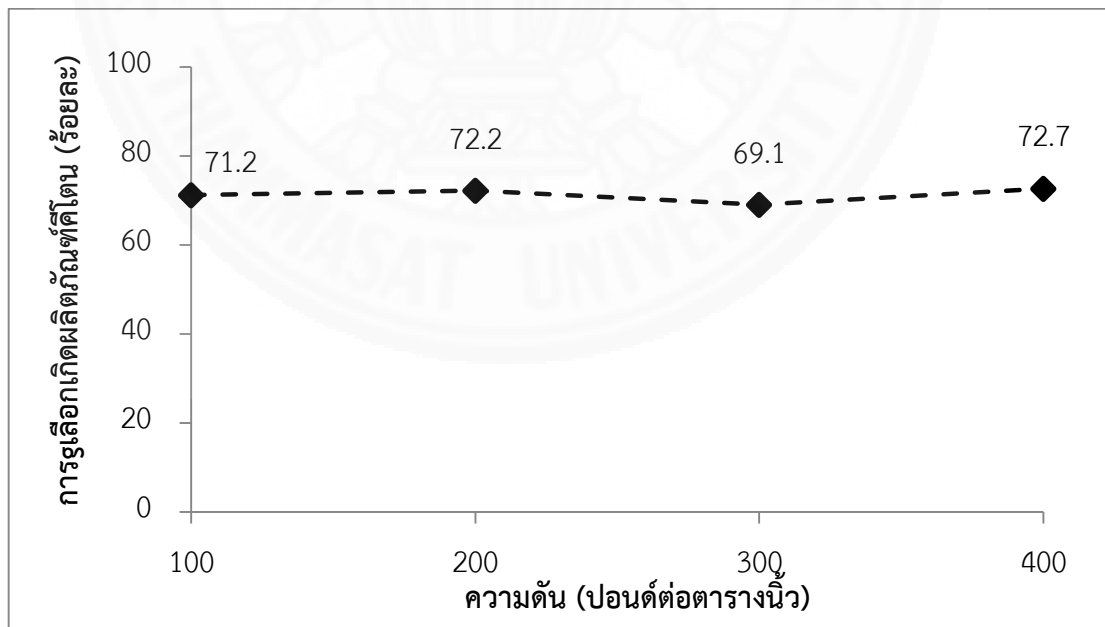
4.3.1.2 ผลของความดัน

สภาวะการทดสอบปฏิกิริยา: ในสภาวะที่อุณหภูมิ 415 องศาเซลเซียส ความดัน 100 – 400 ปอนด์ต่อตารางนิ้ว ความเร็วสเปซ 1.25 ต่อชั่วโมง อัตราการป้อนสารตั้งต้น 0.05 มิลลิลิตรต่อนาที่ และภายใต้อัตราการป้อนแก๊สไฮโดรเจน 100 มิลลิลิตรต่อนาที่

จากผลวิเคราะห์ร้อยละการเปลี่ยนแปลงสารตั้งต้นของปฏิกิริยาซีโตนในเซชันและค่าร้อยละการเลือกเกิดผลิตภัณฑ์ซีโตนทั้งหมด พบว่าการทำปฏิกิริยาภายใต้ความดันแตกต่างกัน ไม่ส่งผลกระทบต่ออย่างมีนัยสำคัญต่อการทดสอบปฏิกิริยาซีโตนในเซชัน ที่อุณหภูมิ 415 องศาเซลเซียส ภายใต้ความดัน 100 200 300 และ 400 ปอนด์ต่อตารางนิ้ว มีค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงสารตั้งต้นเท่ากับ 90.3 88.8 85.5 และ 86.2 ตามลำดับ นอกจากนี้ค่าร้อยละการเลือกเกิดผลิตภัณฑ์ซีโตนทั้งหมดเท่ากับ 71.2 72.2 69.1 และ 72.7 ตามลำดับ ซึ่งมีค่าที่ใกล้เคียงกัน ดังภาพที่ 4.10 – 4.11 ผลิตภัณฑ์ที่ได้มีลักษณะเป็นไขแข็ง กลิ่นฉุน และสีเหลือง ซึ่งลักษณะเบื้องต้นทำให้คาดการณ์ได้ว่าผลิตภัณฑ์มีขนาดโมเลกุลสายโซ่ยาวขึ้น

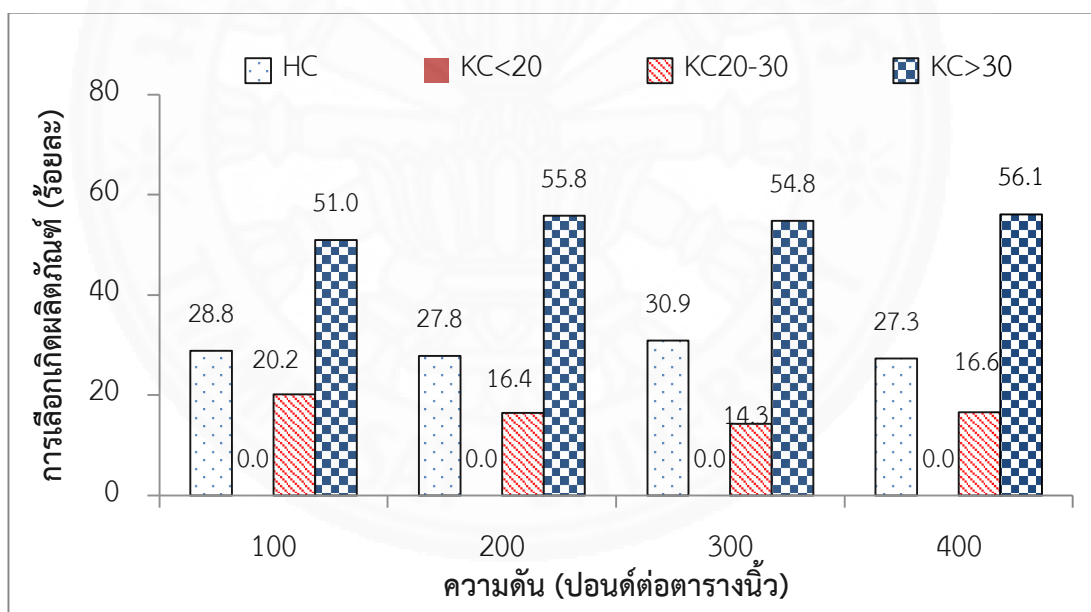


ภาพที่ 4.10 ค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงของสารตั้งต้นบนตัวเร่งปฏิกิริยา 5La/CaO(ESC) ที่อุณหภูมิ 415 องศาเซลเซียส และความดัน 100 – 400 ปอนด์ต่อตารางนิ้ว

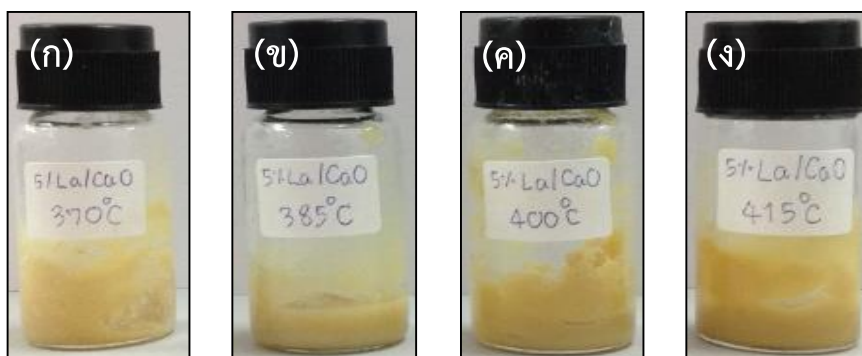


ภาพที่ 4.11 ค่าร้อยละการเลือกเกิดผลิตภัณฑ์ซีโตนทั้งหมดบนตัวเร่งปฏิกิริยา 5La/CaO(ESC) ที่อุณหภูมิ 415 องศาเซลเซียส และความดัน 100 – 400 ปอนด์ต่อตารางนิ้ว

ผลการวิเคราะห์ร้อยละการเลือกเกิดคีโตินตามช่วงความยาวโมเลกุลในแต่ละอุณหภูมิ พบว่ามีร้อยละการเลือกเกิดสารประกอบคีโตินที่มีจำนวนคาร์บอนอะตอมมากกว่า 30 อะตอม $KC > 30$ เป็นหลัก โดยมีร้อยละการเลือกเกิดผลิตภัณฑ์ $KC > 30$ ประมาณ 51.0 – 56.1 และสารประกอบคีโตินที่มีจำนวนคาร์บอนอะตอมระหว่าง 20 – 30 อะตอม KC_{20-30} ประมาณร้อยละ 14.3 – 20.2 นอกจากนี้ร้อยละการเลือกเกิดขององค์ประกอบอื่น ที่เป็นสารประกอบไฮโดรคาร์บอน มีค่าเท่ากับประมาณร้อยละ 27.3 – 30.9 ดังภาพที่ 4.12 ดังนั้นสามารถสรุปได้ว่าที่ความดัน 100 – 400 ปอนด์ต่อตารางนิ้ว ไม่ส่งผลต่อร้อยละการเปลี่ยนแปลงของสารตั้งต้น และร้อยละการเลือกเกิดของผลิตภัณฑ์ของการเกิดปฏิกิริยาซีโนเซชัน เนื่องจากร้อยละการเลือกเกิดผลิตภัณฑ์มีค่าที่แตกต่างกันเพียงเล็กน้อย และผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นมีลักษณะเป็นไซที่มีความหนืดสูง สีเหลือง และมีกลิ่นฉุน ดังภาพที่ 4.13

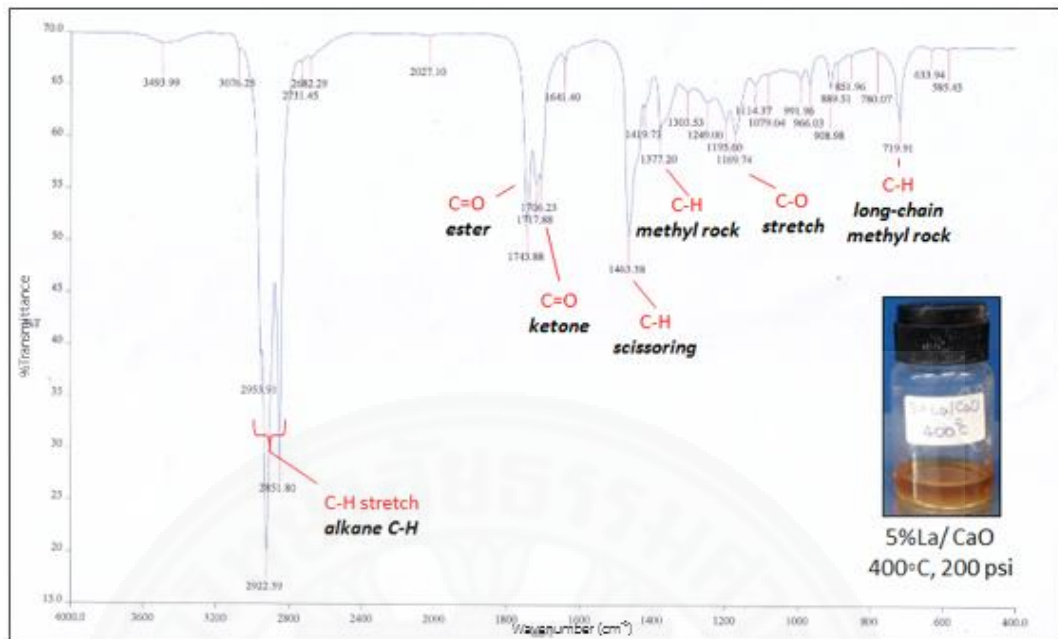


ภาพที่ 4.12 ค่าร้อยละการเลือกเกิดผลิตภัณฑ์คีโตินตัวเร่งปฏิกิริยา 5La/CaO(ESC) ที่อุณหภูมิ 415 องศาเซลเซียส และความดัน 100 - 400 ปอนด์ต่อตารางนิ้ว

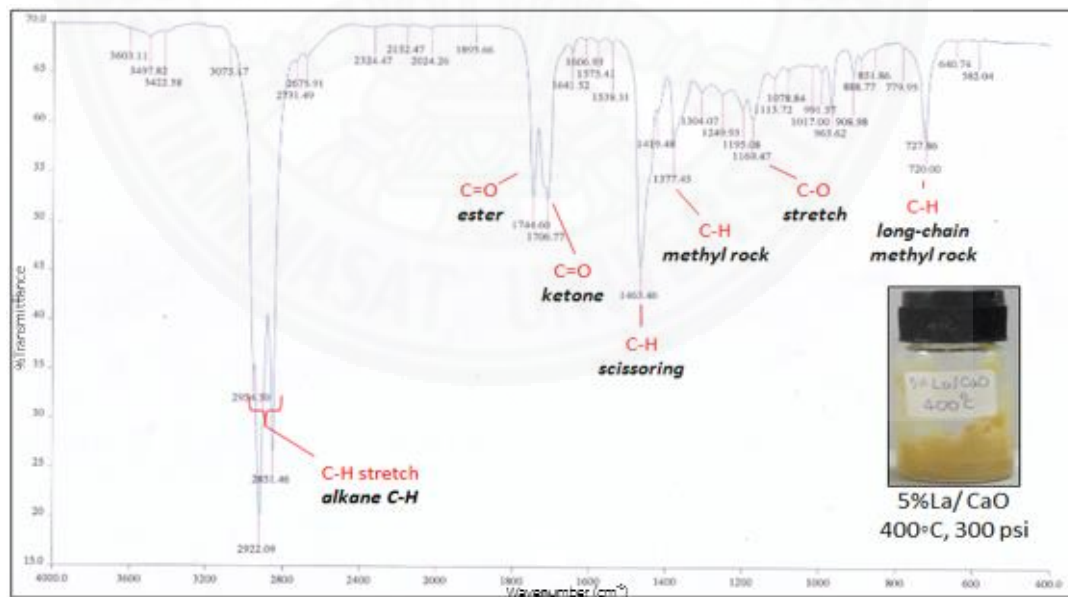


ภาพที่ 4.13 ผลลัพธ์ที่ได้จากการทดสอบปฏิกิริยาคีโตโนเซชันบนตัวเร่งปฏิกิริยา 5La/CaO(ESC) ที่ช่วงอุณหภูมิ 370 – 415 องศาเซลเซียส และความดัน 300 ปอนด์ต่อตารางนิ้ว (ก) 370 องศาเซลเซียส (ข) 385 องศาเซลเซียส (ค) 400 องศาเซลเซียส (ง) 415 องศาเซลเซียส

วิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันในโมเลกุลของผลิตภัณฑ์ตัวอย่าง ด้วยเทคนิคอินฟราเรดสเปกตรัมพบว่า มีพีคที่ตำแหน่งความยาวคลื่นในช่วง 1705 ต่อเซนติเมตร จึงแสดงหมู่ฟังก์ชันของหมู่คาร์บอนิล (C=O) ของคีโตน แสดงว่าสารตั้งต้นเกิดปฏิกิริยาทำให้ได้ผลิตภัณฑ์เป็นสารประกอบที่มีหมู่ฟังก์ชันของคีโตน และยังพบองค์ประกอบของสารตั้งต้นในผลิตภัณฑ์ พีคที่ตำแหน่งความยาวคลื่นในช่วง 1740 ต่อเซนติเมตร เป็นพีคแสดงหมู่ฟังก์ชันของหมู่คาร์บอนิล (C=O) ของเอสเทอร์ จึงสอดคล้องกับผลวิเคราะห์จากเทคนิคแก๊สโครมาโตกราฟี ซึ่งพบสารตั้งต้นเหลืออยู่ในสารตัวอย่าง เนื่องจากสารตั้งต้นไม่ได้เกิดปฏิกิริยาคีโตโนเซชันกลายเป็นผลิตภัณฑ์ทั้งหมดนั่นเอง และจากผลวิเคราะห์ด้วยเทคนิคอินฟราเรดสเปกตรัม ซึ่งแสดงดังภาพที่ 4.14 และ 4.15 พบว่าสารตัวอย่างภายใต้ความดัน 200 และ 300 ปอนด์ต่อตารางนิ้ว ไม่แตกต่างกัน จึงสามารถสรุปได้ว่าผลิตภัณฑ์ตัวอย่างทั้งสองนั้นมีองค์ประกอบที่มีหมู่ฟังก์ชันเหมือนกัน



ภาพที่ 4.14 ผลวิเคราะห์อินฟราเรดสเปกตรัมของผลิตภัณฑ์บนตัวเร่งปฏิกิริยา 5La/CaO(ESC) ที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส ที่ความดัน 200 ปอนด์ต่อตารางนิ้ว



ภาพที่ 4.15 ผลวิเคราะห์อินฟราเรดสเปกตรัมของผลิตภัณฑ์บนตัวเร่งปฏิกิริยา 5La/CaO(ESC) ที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส ที่ความดัน 300 ปอนด์ต่อตารางนิ้ว

4.3.2 การทดสอบการสังเคราะห์สารประกอบไฮโดรคาร์บอนสายโซ่ยาว โดยปฏิกิริยาคีโตไนเซชัน และปฏิกิริยาไดออกซิเจนเนชัน

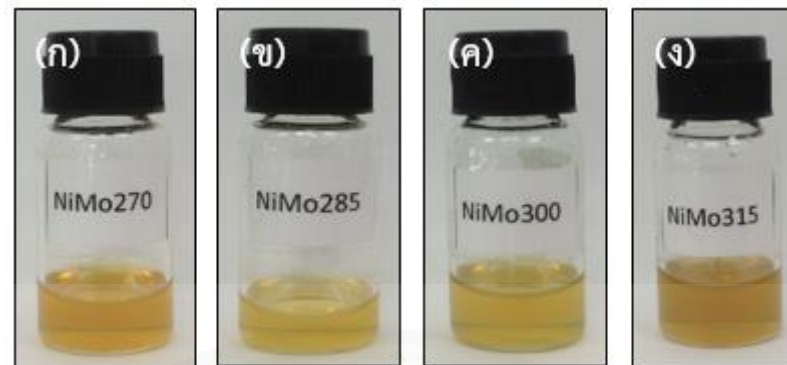
สำหรับการสังเคราะห์สารประกอบไฮโดรคาร์บอนสายโซ่ยาวจากสารประกอบคีโตไนเซชันจำเป็นต้องดั่งอะตอมออกซิเจนออกจากโมเลกุล โดยงานวิจัยนี้แบ่งเป็น 2 ส่วน ในการศึกษา ได้แก่ ส่วนที่หนึ่ง การทดสอบปฏิกิริยาไดออกซิเจนเนชันโดยใช้สารตั้งต้นเป็นเมทิลเอสเทอร์ที่ได้จากน้ำมันปาล์ม และส่วนที่สอง การทดสอบปฏิกิริยาคีโตไนเซชัน และปฏิกิริยาไดออกซิเจนเนชัน โดยการบรรจุตัวเร่งปฏิกิริยาแบบแบ่งเป็น 2 ชั้น โดยมีรายละเอียดการทดสอบดังต่อไปนี้

4.3.2.1 การทดสอบปฏิกิริยาไดออกซิเจนเนชันโดยใช้สารตั้งต้นเป็นเมทิลเอสเทอร์ที่ได้จากน้ำมันปาล์ม

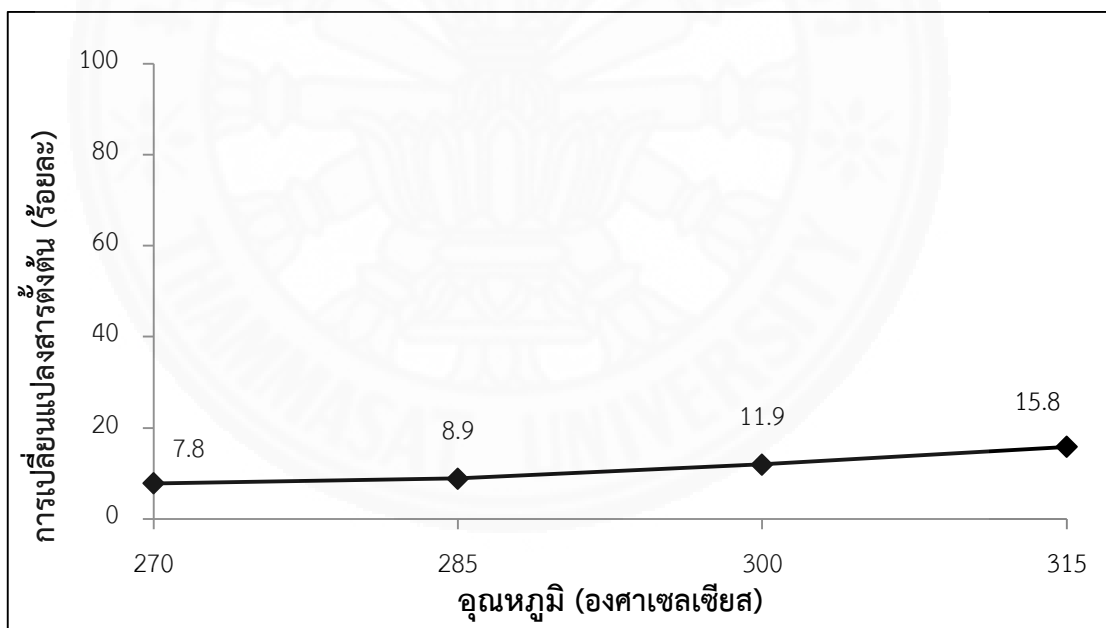
สภาวะการทดสอบปฏิกิริยา: อุณหภูมิ 270 – 315 องศาเซลเซียส ความดัน 200 ปอนด์ต่อตารางนิ้ว ความเร็วสเปซ 1.0 ต่อชั่วโมง อัตราการป้อนสารตั้งต้น 0.05 มิลลิลิตรต่อนาที และภายใต้อัตราการป้อนแก๊สไฮโดรเจน 100 มิลลิลิตรต่อนาที

การทดสอบนี้มีวัตถุประสงค์เพื่อทดสอบประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาและผลกระทบของปฏิกิริยาไดออกซิเจนเนชันที่มีต่อสารตั้งต้น จากการทดสอบพบว่า ผลิตภัณฑ์ที่ได้มีลักษณะเป็นของเหลว สีเหลืองใส และกลั่นคล้ายกับสารตั้งต้น ดังภาพที่ 4.16 สำหรับการวิเคราะห์ร้อยละการเปลี่ยนแปลงของสารตั้งต้นพบว่า เมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น ปฏิกิริยาไดออกซิเจนเนชันสามารถเกิดได้ดีขึ้น ดังภาพที่ 4.17 โดยที่อุณหภูมิ 315 องศาเซลเซียส มีค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงประมาณ 15.8 ผลิตภัณฑ์ที่ได้เป็นสารประกอบไฮโดรคาร์บอน เกิดจากการดั่งอะตอมของออกซิเจนออกจากโมเลกุลของสารตั้งต้น ซึ่งผลิตภัณฑ์เหล่านี้สามารถนำไปกลั่นแยก เพื่อผลิตเป็นน้ำมันเชื้อเพลิงได้

จากผลการทดสอบดังกล่าว ทำให้ทราบว่าสารตั้งต้นที่เหลือจากการเกิดปฏิกิริยาคีโตไนเซชันสามารถเกิดปฏิกิริยาไดออกซิเจนเนชันได้ และให้ผลิตภัณฑ์เป็นสารประกอบไฮโดรคาร์บอน นอกจากนี้สามารถสรุปได้ว่า ผลิตภัณฑ์สุดท้ายของการสังเคราะห์สารประกอบไฮโดรคาร์บอนสายโซ่ยาวมีองค์ประกอบผลิตภัณฑ์ไฮโดรคาร์บอนที่เกิดจากสารตั้งต้นประกอบอยู่ด้วย แต่ในช่วงสภาวะที่สนใจพบว่า สารตั้งต้นที่เหลือจากการเกิดปฏิกิริยาคีโตไนเซชันสามารถเกิดปฏิกิริยาไดออกซิเจนเนชันได้เพียงร้อยละ 8 – 15 ซึ่งส่งผลกระทบต่อองค์ประกอบไฮโดรคาร์บอนในผลิตภัณฑ์สุดท้ายที่ได้จากการทดสอบ



ภาพที่ 4.16 ผลลัพธ์ที่ได้จากการทดสอบปฏิกิริยาไดออกซิเจนชั้นบนตัวเร่งปฏิกิริยา NiMo/Al₂O₃ ที่ช่วงอุณหภูมิ 270 – 315 องศาเซลเซียส และความดัน 200 ปอนด์ต่อตารางนิ้ว (ก) 270 องศาเซลเซียส (ข) 285 องศาเซลเซียส (ค) 300 องศาเซลเซียส (ง) 315 องศาเซลเซียส



ภาพที่ 4.17 ค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงสารตั้งต้นของปฏิกิริยาไดออกซิเจนชั้นบนตัวเร่งปฏิกิริยา NiMo/Al₂O₃ ที่ช่วงอุณหภูมิ 270 – 315 องศาเซลเซียส และความดัน 200 ปอนด์ต่อตารางนิ้ว

4.3.2.2 การทดสอบปฏิกิริยาซีโตนเซชัน และปฏิกิริยาไดออกซิเจนเนชัน โดยการบรรจุตัวเร่งปฏิกิริยาแบบแบ่งเป็น 2 ชั้น ในเครื่องปฏิกรณ์ประเภทเบดนิ่ง

การทดสอบนี้มีวัตถุประสงค์เพื่อลดปัญหาการอุดตันของตัวผลิตภัณฑ์ในเครื่องปฏิกรณ์ และท่อ ทำให้ได้ผลิตภัณฑ์สุดท้ายเป็นสารประกอบไฮโดรคาร์บอนสายโซ่ยาวที่สามารถนำไปผลิตเป็นน้ำมันหล่อลื่นพื้นฐานได้ ตารางที่ 4.3 แสดงสถานะในการทดสอบ

ตารางที่ 4.3 สถานะการทดสอบการสังเคราะห์สารประกอบไฮโดรคาร์บอนสายโซ่ยาว

หัวข้อ	ชั้นของปฏิกิริยาซีโตนเซชัน	ชั้นของปฏิกิริยาไดออกซิเจนเนชัน
ตัวเร่งปฏิกิริยา	5La/CaO(ESC)	NiMo/Al ₂ O ₃
อุณหภูมิ (องศาเซลเซียส)	415*	270 – 315
ความดัน (ปอนด์ต่อตารางนิ้ว)	200*	100 – 400
ความเร็วสเปซ (WHSV, (ต่อชั่วโมง))	1.25*	0.5-1
อัตราการป้อน สารตั้งต้น (มิลลิลิตรต่อนาที่)	0.05	0.05
อัตราการป้อน แก๊สพา (มิลลิลิตรต่อนาที่)	ไฮโดรเจน 100	ไฮโดรเจน 100

หมายเหตุ : * สถานะที่เหมาะสมที่สุดสำหรับการสังเคราะห์สารประกอบซีโตน

จากตารางที่ 4.3 การทดสอบนี้ถูกแบ่งสถานะในชั้นของการทดสอบปฏิกิริยาไดออกซิเจนเนชันออกเป็น 3 สถานะคือ อุณหภูมิ ความดัน และความเร็วสเปซ เพื่อหาสถานะ

ที่เหมาะสมที่สุดในการทดสอบปฏิกิริยาที่ใช้สำหรับการสังเคราะห์สารประกอบไฮโดรคาร์บอนสายโซ่ยาว ซึ่งผลการทดสอบมีดังต่อไปนี้

1) ผลของอุณหภูมิต่อปฏิกิริยาไดออกซิเจนเนชัน

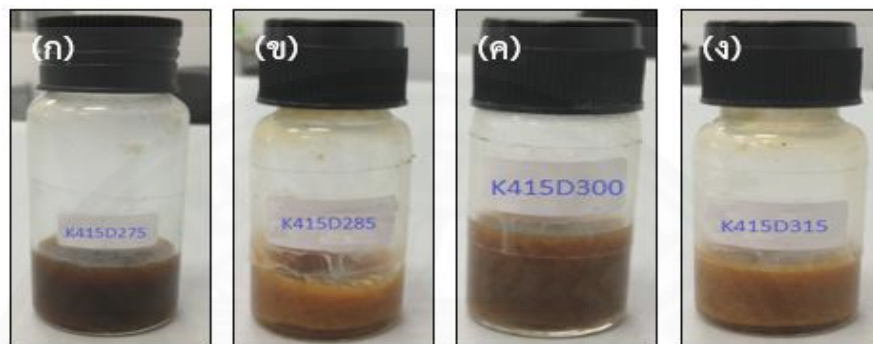
สภาวะการทดสอบปฏิกิริยาของปฏิกิริยาไดออกซิเจนเนชัน: อุณหภูมิ 270 - 315 องศาเซลเซียส ความเร็วสเปซ 1.0 ต่อชั่วโมง ความดัน 200 ปอนด์ต่อตารางนิ้ว อัตราการป้อนสารตั้งต้น 0.05 มิลลิลิตรต่อนาที และภายใต้อัตราการป้อนแก๊สไฮโดรเจน 100 มิลลิลิตรต่อนาที

สภาวะการทดสอบปฏิกิริยาของปฏิกิริยาคีโตโนเซชัน: อุณหภูมิ 415 องศาเซลเซียส ความเร็วสเปซ 1.25 ต่อชั่วโมง ความดัน 200 ปอนด์ต่อตารางนิ้ว อัตราการป้อนสารตั้งต้น 0.05 มิลลิลิตรต่อนาที และภายใต้อัตราการป้อนแก๊สไฮโดรเจน 100 มิลลิลิตรต่อนาที

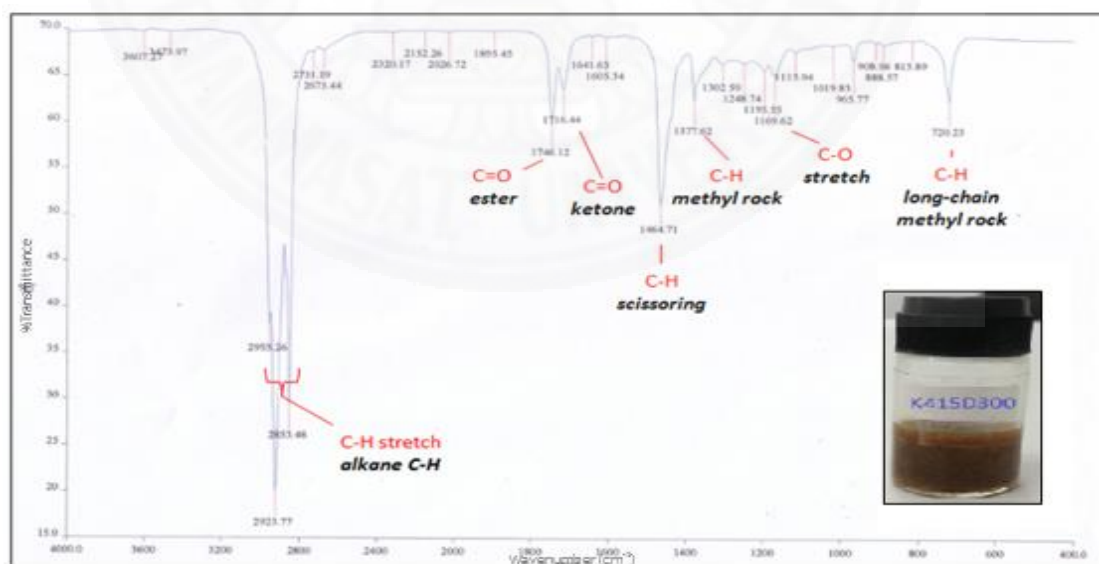
จากผลการทดสอบการสังเคราะห์สารประกอบไฮโดรคาร์บอนสายโซ่ยาว ในสภาวะที่มีการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิ พบว่าผลิตภัณฑ์ที่ได้มีลักษณะเป็นไขนึ่งที่อุณหภูมิห้อง และสีน้ำตาลอมเหลืองจนถึงสีน้ำตาลเข้ม ดังภาพที่ 4.18 และเมื่อนำผลิตภัณฑ์ตัวอย่างไปวิเคราะห์ด้วยเทคนิคอินฟราเรดสเปกตรัม ทำให้ทราบว่าผลิตภัณฑ์ที่ได้มีองค์ประกอบของสารประกอบคีโตโนจากชั้นของปฏิกิริยาคีโตโนเซชัน และเอสเทอร์ซึ่งเป็นสารตั้งต้นที่เหลืออยู่ ดังภาพที่ 4.19 และพบว่าผลิตภัณฑ์มีสารประกอบไฮโดรคาร์บอนสายโซ่ยาวที่มีจำนวนคาร์บอนมากกว่า 30 อะตอม HC(>30) เป็นองค์ประกอบอยู่ประมาณร้อยละ 27 - 29 ซึ่งเป็นผลิตภัณฑ์ที่ต้องการ โดยโครงสร้างของไฮโดรคาร์บอนดังกล่าวมีลักษณะเป็นสายโซ่ตรงเป็นส่วนใหญ่ ผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการทดสอบนี้มีองค์ประกอบของคีโตโนและไฮโดรคาร์บอนสายโซ่ตรงยาวประกอบอยู่ ทำให้ผลิตภัณฑ์ที่ได้มีจุดหลอมเหลวที่สูง จึงส่งผลให้ผลิตภัณฑ์มีลักษณะเป็นไขนึ่งที่อุณหภูมิห้อง

สำหรับผลของการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิ 270 - 315 องศาเซลเซียส ในชั้นของปฏิกิริยาไดออกซิเจนเนชันส่งผลเล็กน้อยต่อร้อยละการเปลี่ยนแปลงของสารตั้งต้นซึ่งมีค่าอยู่ประมาณร้อยละ 84 ดังภาพที่ 4.20 แต่การเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิส่งผลต่อร้อยละการเลือกเกิดผลิตภัณฑ์คีโตโนทั้งหมด เนื่องจากการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิทำให้คีโตโนเกิดปฏิกิริยาเปลี่ยนไปเป็นไฮโดรคาร์บอน เมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นทำให้ร้อยละการเลือกเกิดคีโตโนน้อยลง ซึ่งทำให้ร้อยละการเลือกเกิดไฮโดรคาร์บอนสูงขึ้น ทั้งนี้ยังพบว่า ที่อุณหภูมิสูง การเลือกเกิดผลิตภัณฑ์ไฮโดรคาร์บอนสายโซ่สั้น HC(<20) เกิดการเปลี่ยนแปลงมากกว่าองค์ประกอบอื่น ซึ่งเป็นผลมาจากไฮโดรคาร์บอนสายโซ่ยาว HC(20-30) และ HC(>30) เกิดการแตกตัวกลายเป็นไฮโดรคาร์บอนสายโซ่สั้น ดังนั้น การเพิ่มอุณหภูมิ

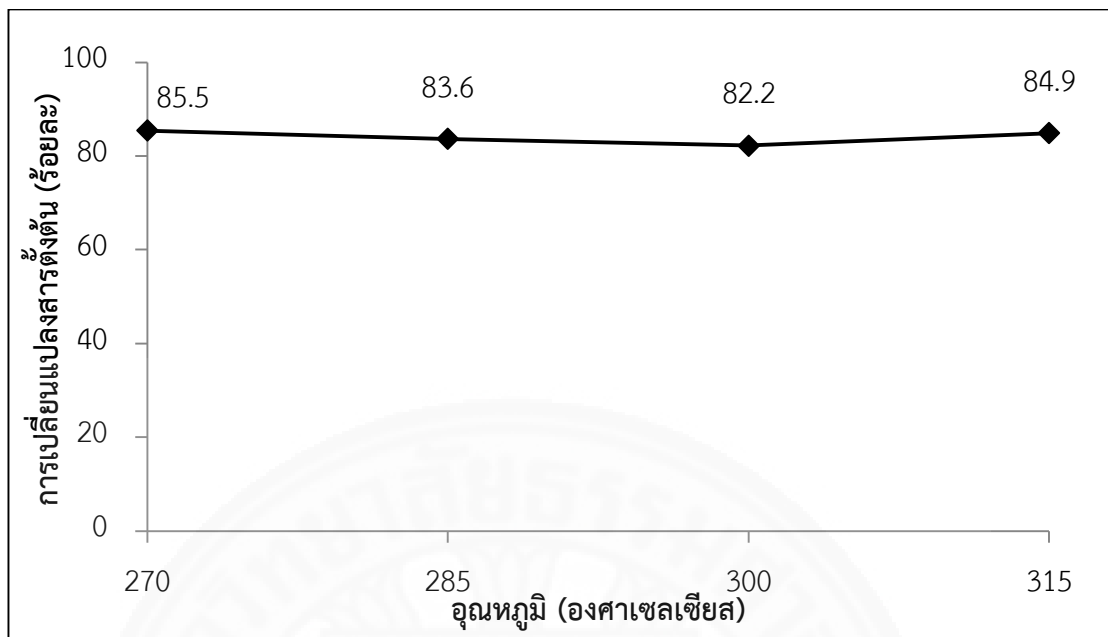
ทำให้เกิดสารประกอบไฮโดรคาร์บอนเพิ่มขึ้นด้วยการเกิดปฏิกิริยาไดออกซิเจนเนชัน แต่ถ้าเพิ่มอุณหภูมิให้สูงจนเกินไป ทำให้มีโอกาสเกิดการแตกตัวเพิ่มขึ้นด้วยเช่นกัน ดังนั้นอุณหภูมิที่เหมาะสมที่สุดของการทดสอบนี้คือ 300 องศาเซลเซียส โดยมีองค์ประกอบของ Total ketone HC(<20) HC(20-30) และ HC(>30) เท่ากับ 7.4 54.0 8.2 และ 30.4 ตามลำดับ ดังภาพที่ 4.21



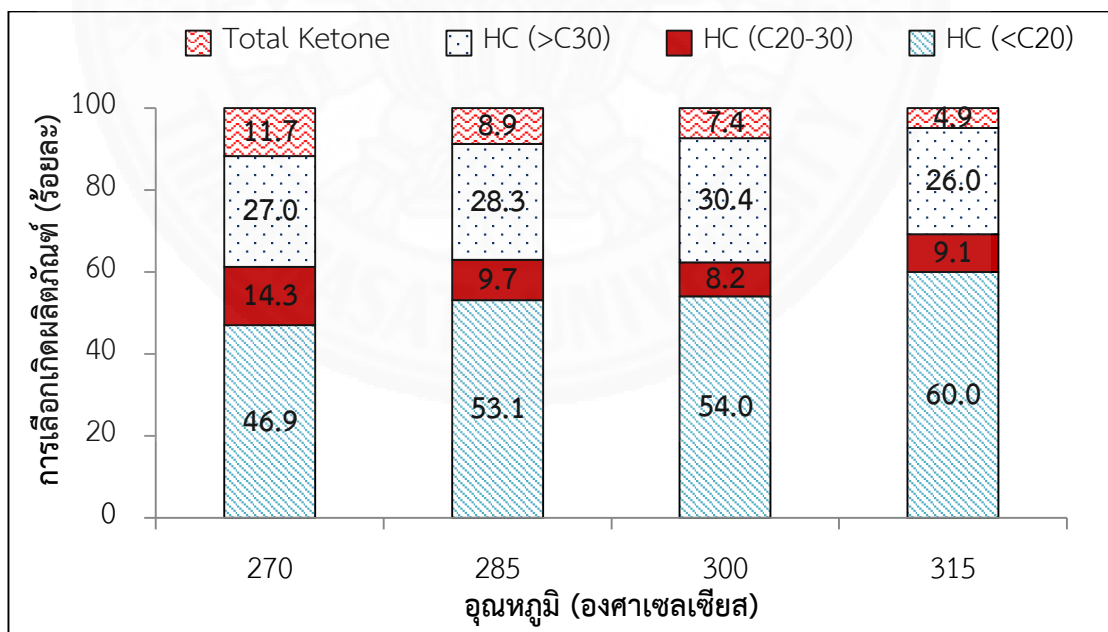
ภาพที่ 4.18 ผลผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการทดสอบสังเคราะห์สารประกอบไฮโดรคาร์บอนสายโซ่ยาว ที่ช่วงอุณหภูมิในชั้นปฏิกิริยาไดออกซิเจนเนชัน 270 – 315 องศาเซลเซียส (ก) 270 องศาเซลเซียส (ข) 285 องศาเซลเซียส (ค) 300 องศาเซลเซียส (ง) 315 องศาเซลเซียส



ภาพที่ 4.19 ผลวิเคราะห์อินฟราเรดสเปกตรัมของผลิตภัณฑ์จากการทดสอบสังเคราะห์สารประกอบไฮโดรคาร์บอนสายโซ่ยาว ที่อุณหภูมิของปฏิกิริยาไดออกซิเจนเนชัน 300 องศาเซลเซียส



ภาพที่ 4.20 ค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงสารตั้งต้นของการทดสอบสังเคราะห์สารประกอบไฮโดรคาร์บอนสายโซ่ยาว ที่ช่วงอุณหภูมิของปฏิกิริยาไดออกซิเจนเนชั่น 270 – 315 องศาเซลเซียส



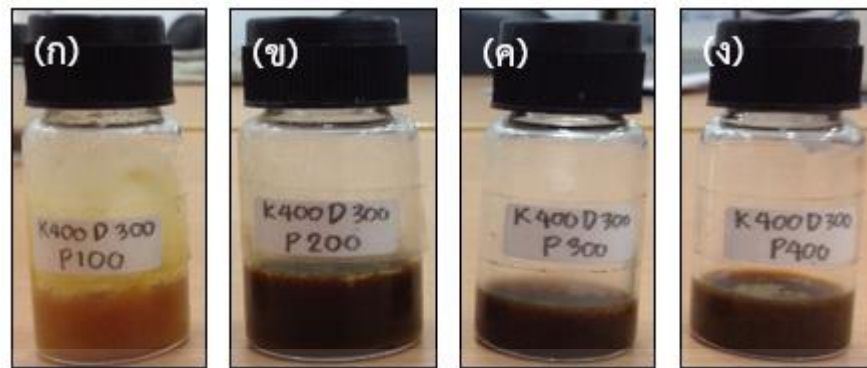
ภาพที่ 4.21 ค่าร้อยละการเลือกเกิดผลิตภัณฑ์ไฮโดรคาร์บอน และคีโตน ของการทดสอบสังเคราะห์สารประกอบไฮโดรคาร์บอนสายโซ่ยาว ที่ช่วงอุณหภูมิในชั้นปฏิกิริยาไดออกซิเจนเนชั่น 270 – 315 องศาเซลเซียส

2) ผลของความดันในเครื่องปฏิกรณ์

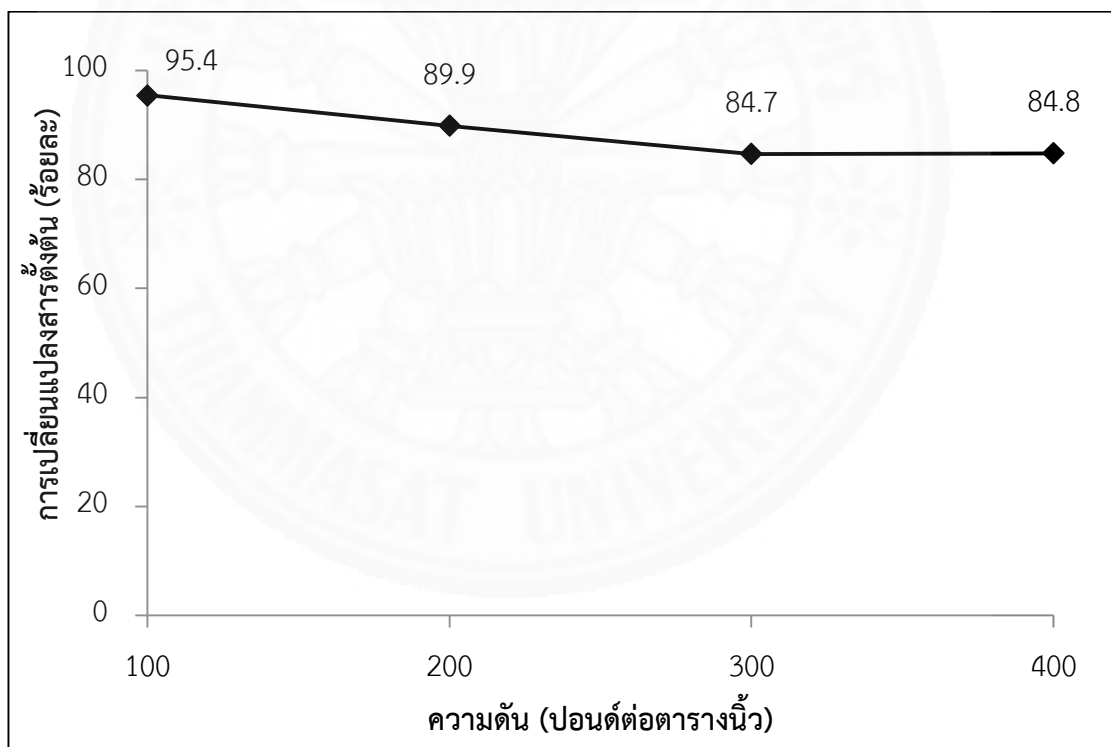
สภาวะการทดสอบปฏิกิริยาชั้นของปฏิกิริยาไดออกซิเจนเนชัน: อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส ความเร็วสเปซ 1.0 ต่อชั่วโมง ความดัน 100 – 400 ปอนด์ต่อตารางนิ้ว อัตราการป้อนสารตั้งต้น 0.05 มิลลิลิตรต่อนาที และภายใต้อัตราการป้อนแก๊สไฮโดรเจน 100 มิลลิลิตรต่อ นาที

สภาวะการทดสอบปฏิกิริยาชั้นของปฏิกิริยาซีโตนินเซชัน: อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส ความเร็วสเปซ 1.25 ต่อชั่วโมง ความดัน 100 – 400 ปอนด์ต่อตารางนิ้ว อัตราการป้อนสารตั้งต้น 0.05 มิลลิลิตรต่อนาที และภายใต้อัตราการป้อนแก๊สไฮโดรเจน 100 มิลลิลิตรต่อ นาที

จากผลการทดสอบของการเปลี่ยนแปลงความดันในเครื่องปฏิกรณ์พบว่า ผลึกภัณฑ์ที่ได้มีลักษณะเป็นไขนึ่ม และสีน้ำตาลอมเหลืองไปจนถึงสีน้ำตาลเข้ม ดังภาพที่ 4.22 และผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคแก๊สโครมาโทกราฟี และเทคนิคอินฟราเรดสเปคตรา ทำให้ทราบว่า ผลึกภัณฑ์ที่ได้มีองค์ประกอบของสารประกอบซีโตนินจากชั้นของปฏิกิริยาซีโตนินเซชัน และเมทิลเอสเตอร์ซึ่งเป็นสารตั้งต้นที่เหลืออยู่ สำหรับร้อยละการเปลี่ยนแปลงสารตั้งต้นมีค่าการเปลี่ยนแปลงที่ ความดัน 100 ปอนด์ต่อตารางนิ้ว มีค่าสูงอยู่ที่ประมาณร้อยละ 95 และลดลงไปที่ประมาณร้อยละ 85 เมื่อมีความดันสูงขึ้นที่ 400 ปอนด์ต่อตารางนิ้ว แสดงดังภาพ 4.23 ทั้งนี้เป็นผลจากการที่สารตั้งต้น เหลือหลังจากการเกิดปฏิกิริยาซีโตนินเซชัน สามารถเกิดปฏิกิริยาในชั้นของปฏิกิริยาไดออกซิเจนเนชัน เปลี่ยนแปลงเป็นไฮโดรคาร์บอนได้ดีที่ความดันต่ำ โดยที่ความดันในเครื่องปฏิกรณ์ไม่ส่งผลต่อการ เกิดปฏิกิริยาซีโตนินเซชัน

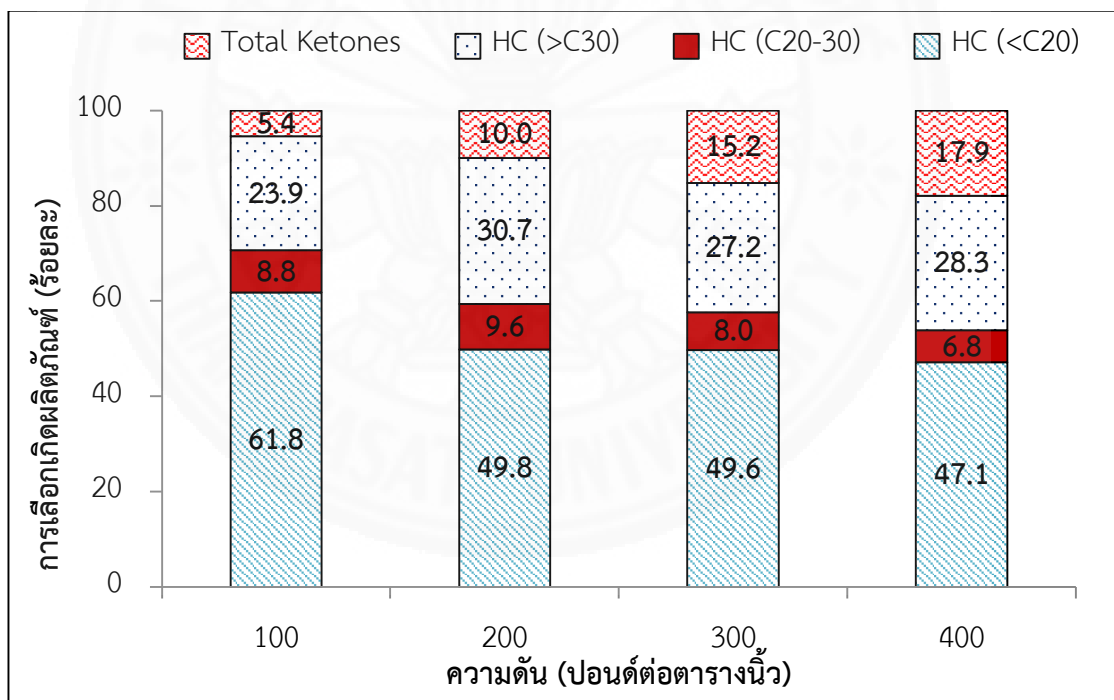


ภาพที่ 4.22 ผลลัพธ์ที่ได้จากการทดสอบการสังเคราะห์สารประกอบไฮโดรคาร์บอนสายโซ่ยาว ที่ช่วงความดัน 100 – 400 ปอนด์ต่อตารางนิ้ว (ก) 100 ปอนด์ต่อตารางนิ้ว (ข) 200 ปอนด์ต่อตารางนิ้ว (ค) 300 ปอนด์ต่อตารางนิ้ว (ง) 400 ปอนด์ต่อตารางนิ้ว



ภาพที่ 4.23 ค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงสารตั้งต้นของการทดสอบการสังเคราะห์สารประกอบไฮโดรคาร์บอนสายโซ่ยาว ที่ช่วงความดัน 100 – 400 ปอนด์ต่อตารางนิ้ว

จากการทดสอบปฏิกิริยา พบว่าภายใต้ความดันที่เปลี่ยนแปลง ค่าร้อยละ การเลือกเกิดคีโตนทั้งหมดมีแนวโน้มสูงขึ้นเมื่อมีความดันสูงขึ้น ทั้งนี้อาจเป็นผลจากความดันสูงที่ทำให้ความสามารถในการเกิดปฏิกิริยาไดออกซิเจนเนชันของคีโตนลดลง โดยคีโตนที่ความดัน 400 ปอนด์ต่อตารางนิ้ว มีค่าการเลือกเกิดคีโตนประมาณร้อยละ 17.9 แต่ที่ความดัน 100 ปอนด์ต่อตารางนิ้ว มีค่าการเลือกเกิดคีโตนเพียงประมาณร้อยละ 5.4 เท่านั้น โดยคีโตนที่หายไปถูกเปลี่ยนเป็นสารประกอบไฮโดรคาร์บอน นอกจากนี้พบว่าที่ความดันต่ำ ผลิตภัณฑ์มีองค์ประกอบของไฮโดรคาร์บอนสายโซ่สั้น HC(<20) มากกว่าที่ความดันสูง ในขณะที่ช่วงการเปลี่ยนแปลงความดันไม่ส่งผลอย่างมีนัยสำคัญต่อร้อยละการเลือกเกิดไฮโดรคาร์บอนสายโซ่ยาว ดังนั้นความดันที่เหมาะสมในการทดสอบปฏิกิริยา คือ 200 ปอนด์ต่อตารางนิ้ว โดยมีองค์ประกอบของ Total ketone HC(<20) HC(20-30) และ HC(>30) เท่ากับ 10.0 49.8 9.6 และ 30.7 ตามลำดับ ดังภาพที่ 4.24



ภาพที่ 4.24 ค่าร้อยละการเลือกเกิดผลิตภัณฑ์ไฮโดรคาร์บอน และคีโตน ของการทดสอบการสังเคราะห์สารประกอบไฮโดรคาร์บอนสายโซ่ยาว ที่ช่วงความดัน 100 – 400 ปอนด์ต่อตารางนิ้ว

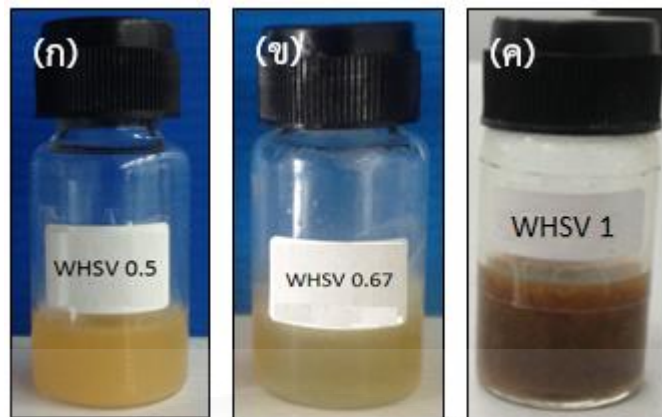
3. ผลของความเร็วสเปซสำหรับชั้นของปฏิกิริยาไดออกซิเจนเนชัน

สภาวะการทดสอบปฏิกิริยาชั้นของปฏิกิริยาไดออกซิเจนเนชัน: อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส ความเร็วสเปซ 0.5 – 1.0 ต่อชั่วโมง ความดัน 200 ปอนด์ต่อตารางนิ้ว อัตราการป้อนสารตั้งต้น 0.05 มิลลิลิตรต่ออนาที และภายใต้อัตราการป้อนแก๊สไฮโดรเจน 100 มิลลิลิตรต่ออนาที

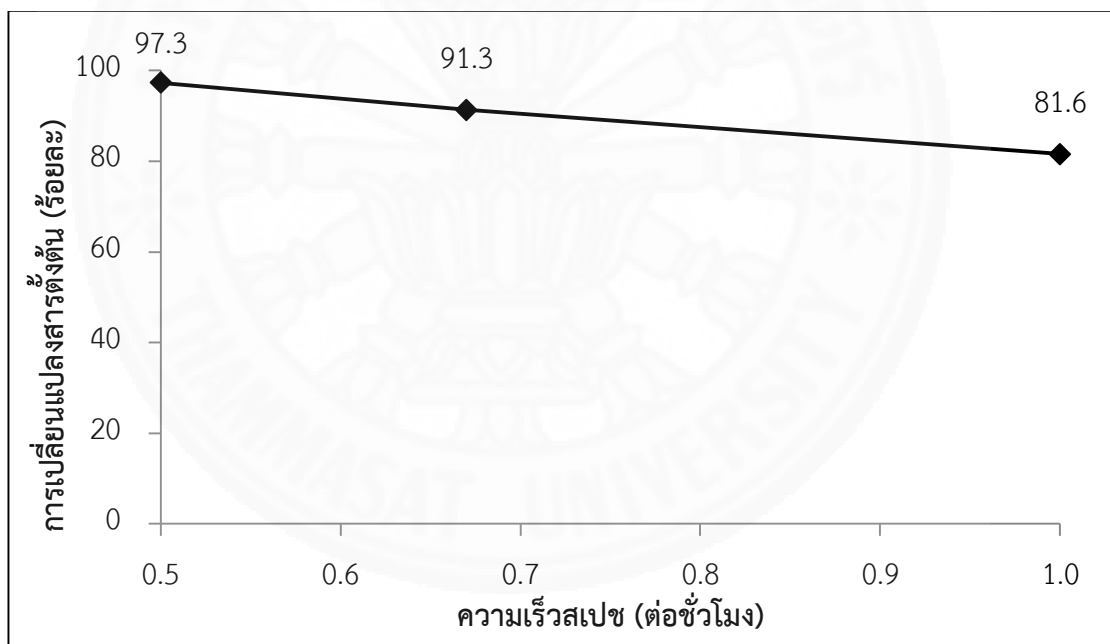
สภาวะการทดสอบปฏิกิริยาชั้นของปฏิกิริยาคีโตเนเซชัน: อุณหภูมิ 415 องศาเซลเซียส ความเร็วสเปซ 1.25 ต่อชั่วโมง ความดัน 200 ปอนด์ต่อตารางนิ้ว อัตราการป้อนสารตั้งต้น 0.05 มิลลิลิตรต่ออนาที และภายใต้อัตราการป้อนแก๊สไฮโดรเจน 100 มิลลิลิตรต่ออนาที

ผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการทดสอบมีลักษณะเป็นไขนิ่ม และสีเหลืองอ่อนไปจนถึงสีน้ำตาลเข้ม แสดงดังภาพ 4.25 จากผลการทดลองพบว่า ร้อยละการเปลี่ยนแปลงสารตั้งต้นที่มีแนวโน้มเพิ่มขึ้นเมื่อความเร็วสเปซลดลง แสดงดังภาพที่ 4.26 เนื่องจากการลดความเร็วสเปซเป็นการเพิ่มปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา ส่งผลให้ระยะทางของสารตั้งต้นที่สัมผัสกับตัวเร่งปฏิกิริยาเพิ่มขึ้น

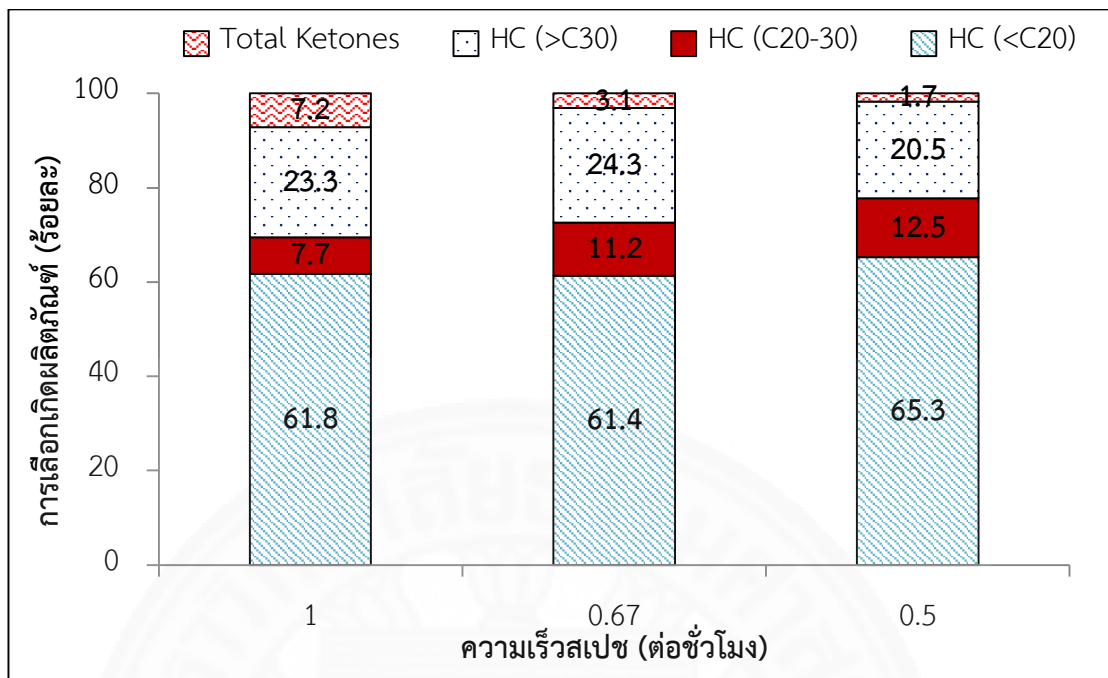
สำหรับการวิเคราะห์ร้อยละการเลือกเกิดผลิตภัณฑ์แต่ละชนิด เทียบกับความเร็วสเปซ พบว่าร้อยละการเลือกเกิด Total ketone มีค่าน้อยลงเมื่อความเร็วสเปซลดลง คือ 1.0 0.67 และ 0.5 ต่อชั่วโมง ได้ร้อยละการเลือกเกิดคีโตนทั้งหมดเท่ากับ 7.2 3.1 และ 1.7 ตามลำดับ นอกจากนี้ เมื่อความเร็วสเปซมีค่าลดลงส่งผลให้ร้อยละการเลือกเกิดไฮโดรคาร์บอนสายโซ่ยาว HC(>30) มีค่าลดลง ซึ่งตัวเร่งปฏิกิริยาที่เพิ่มขึ้นทำให้เกิดการแตกตัวของไฮโดรคาร์บอนสายโซ่ยาว HC(>30) เปลี่ยนเป็นไฮโดรคาร์บอนสายโซ่สั้นลง HC(<20) และ HC(20-30) เพิ่มขึ้นตามไปด้วย สภาวะที่เหมาะสมสำหรับการทดสอบ และเพื่อลดผลกระทบจากการเกิดแตกตัวของไฮโดรคาร์บอนสายโซ่ยาวคือ ความเร็วสเปซเท่ากับ 0.67 ต่อชั่วโมง ซึ่งมีค่าร้อยละการเลือกเกิด Total ketone HC(<20) HC(20-30) และ HC(>30) เท่ากับร้อยละ 3.1 61.4 11.2 และ 24.3 ตามลำดับ แสดงดังภาพที่ 4.27



ภาพที่ 4.25 ผลลัพธ์ที่ได้จากการทดสอบสังเคราะห์สารประกอบไฮโดรคาร์บอนสายโซ่ยาว ที่ช่วงความเร็วสเปซ 0.5 – 1 ต่อชั่วโมง (ก) 0.5 ต่อชั่วโมง (ข) 0.67 ต่อชั่วโมง (ค) 1.0 ต่อชั่วโมง



ภาพที่ 4.26 ค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงสารตั้งต้นของการทดสอบการสังเคราะห์สารประกอบไฮโดรคาร์บอนสายโซ่ยาว ที่ช่วงความเร็วสเปซ 0.5 – 1 ต่อชั่วโมง



ภาพที่ 4.27 ค่าร้อยละการเลือกเกิดผลิตภัณฑ์ไฮโดรคาร์บอน และคีโตน ของการทดสอบสังเคราะห์สารประกอบไฮโดรคาร์บอนสายโซ่ยาวในช่วงความเร็วสเปซ 0.5 – 1 ต่อชั่วโมง

บทที่ 5

สรุปผลการวิจัยและข้อเสนอแนะ

5.1 สรุปผลการศึกษา

จากงานวิจัยนี้ศึกษาแนวทางในการสังเคราะห์สารประกอบไฮโดรคาร์บอนสายโซ่ยาวจากเมทิลเอสเทอร์ที่ได้จากน้ำมันปาล์ม ซึ่งเป็นสิ่งที่ได้จากวัตถุดิบทางการเกษตร เพื่อใช้เป็นสารตั้งต้นสำหรับผลิตน้ำมันหล่อลื่นพื้นฐานในอนาคต โดยผ่านกระบวนการที่สามารถแบ่งออกเป็น 2 ขั้นตอนได้แก่ ขั้นตอนแรก การสังเคราะห์สารประกอบคีโตนด้วยปฏิกิริยาคีโตไนเซชัน และขั้นตอนที่สอง นำสารประกอบคีโตนมาผ่านกระบวนการกำจัดอะตอมออกซิเจนออกจากโมเลกุลด้วยปฏิกิริยาดีออกซิเจนเนชันได้เป็นสารประกอบไฮโดรคาร์บอนสายโซ่ยาว งานวิจัยนี้ได้ศึกษาปัจจัยที่ส่งผลต่อการสังเคราะห์ ได้แก่ อุณหภูมิ ความดัน และความเร็วสเปซ เพื่อหาสภาวะที่เหมาะสมในการสังเคราะห์สารประกอบไฮโดรคาร์บอนสายโซ่ยาว จากการศึกษาสามารถสรุปผลการทดสอบ ดังนี้

5.1.1 การสังเคราะห์สารประกอบคีโตน

1. อุณหภูมิส่งผลต่อการเกิดปฏิกิริยาคีโตไนเซชัน โดยร้อยละการเปลี่ยนแปลงสารตั้งต้นมีแนวโน้มเพิ่มมากขึ้น เมื่ออุณหภูมิที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาสูงขึ้น แต่ไม่ส่งผลต่อร้อยละการเลือกเกิดผลิตภัณฑ์

2. ความดันในเครื่องปฏิกรณ์ไม่ส่งผลต่อการเกิดปฏิกิริยา

3. สารตั้งต้นเมทิลเอสเทอร์ที่ได้จากน้ำมันปาล์มมีความเหมาะสมในการ

สังเคราะห์สารประกอบคีโตนสายโซ่ยาว โดยผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นมีลักษณะเป็นไขแข็ง ซึ่งก่อให้เกิดปัญหาอุดตันในเครื่องปฏิกรณ์ และท่อ

5.1.2 การสังเคราะห์สารประกอบไฮโดรคาร์บอนสายโซ่ยาว

1. อุณหภูมิของชั้นปฏิกิริยาดีออกซิเจนเนชัน ส่งผลต่อการเกิดปฏิกิริยาดีออกซิเจนเนชัน โดยอุณหภูมิส่งผลต่อการเกิดปฏิกิริยาดีออกซิเจนเนชันของสารตั้งต้นเพียงเล็กน้อย แต่การเกิดปฏิกิริยาดีออกซิเจนเนชันของสารประกอบคีโตนเกิดขึ้นได้ดี และมีแนวโน้มเกิดเพิ่มมากขึ้นเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น

2. ความดันในเครื่องปฏิกรณ์ส่งผลต่อการเกิดปฏิกิริยาดีออกซิเจนเนชัน โดยที่ความดันต่ำ ปฏิกิริยาดีออกซิเจนเนชันสามารถเกิดขึ้นได้ดีกว่าเมื่อเทียบกับที่ความดันสูง

3. ความเร็วสเปซของชั้นปฏิกิริยาไดออกซิเจนเนชันส่งผลต่อการเกิดปฏิกิริยาไดออกซิเจนเนชัน โดยที่ความเร็วสเปซต่ำ ปฏิกิริยาไดออกซิเจนเนชันสามารถเกิดขึ้นได้ดีกว่าเมื่อเทียบกับความเร็วสเปซสูง แต่ในขณะเดียวกันที่ความเร็วสเปซต่ำ สารประกอบไฮโดรคาร์บอนสายโซ่ยาวมีแนวโน้มเกิดการแตกตัวเพิ่มสูงขึ้น

4. สารตั้งต้นเมทิลเอสเทอร์ที่ได้จากน้ำมันปาล์มใช้ในการสังเคราะห์สารประกอบไฮโดรคาร์บอนสายโซ่ยาวบนตัวเร่งปฏิกิริยา $5\text{La}/\text{CaO}(\text{ESC})$ และ $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ สามารถใช้สังเคราะห์สารประกอบไฮโดรคาร์บอนสายโซ่ยาวได้

5.2 ข้อเสนอแนะเพื่องานวิจัยในอนาคต

จากการศึกษาวิจัยพบว่าผลิตภัณฑ์สุดท้ายที่ได้จากการทดสอบยังมีคุณสมบัติที่ไม่เหมาะสมต่อการนำไปผลิตเป็นน้ำมันหล่อลื่นพื้นฐาน ได้แก่ ลักษณะของผลิตภัณฑ์ที่เป็นไขนิ่มที่อุณหภูมิห้อง เนื่องจากลักษณะโครงสร้างโมเลกุลของผลิตภัณฑ์ที่เป็นสารประกอบไฮโดรสายโซ่ตรงที่มีจุดหลอมเหลวที่สูงกว่าไฮโดรคาร์บอนทั่วไปที่นำไปผลิตเป็นสารประกอบไฮโดรคาร์บอนสายโซ่ยาว นอกจากนี้ผลิตภัณฑ์ที่ได้ สีนํ้าตาลเข้มไปจนถึงนํ้าตาลดำ ซึ่งเป็นสีที่ไม่เหมาะสมต่อการนำไปใช้งาน ซึ่งจำเป็นต้องผ่านกระบวนการปรับปรุงคุณภาพ เช่น กระบวนการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างโมเลกุล กระบวนการฟอกสี เป็นต้น ทำให้ผลิตภัณฑ์ที่ได้มีคุณสมบัติดีขึ้นจนสามารถนำไปผลิตเป็นผลิตภัณฑ์น้ำมันหล่อลื่นพื้นฐานที่พร้อมต่อการใช้งาน

รายการอ้างอิง

1. R.M. Mortier MFF, S.T. Orszulik. Chemistry and Technology of Lubricant 3rd Edition.
2. Doyle HM. Base Oil demand. ICIS. 2010.
3. Shubkin RL. Synthetic Lubricants in Alpha Olefins Applications. New York 1989.
4. Nagashima O, Sato S, Takahashi R, Sodesawa T. Ketonization of carboxylic acids over CeO₂-based composite oxides. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical. 2005;227(1-2):231-9.
5. Tu N. Pham TS, Steven P. Crossley, and Daniel E. Resasco*. Ketonization of Carboxylic Acids: Mechanisms, Catalysts, and Implications for Biomass Conversion. pubsacsorg/acscatalysis. 2013.
6. Gaertner CA, Serrano-Ruiz JC, Braden DJ, Dumesic JA. Ketonization Reactions of Carboxylic Acids and Esters over Ceria-Zirconia as Biomass-Upgrading Processes. Industrial & Engineering Chemistry Research. 2010;49(13):6027-33.
7. Priezel P, Čapek L, Kubička D, Homola F, Ryšánek P, Pouzar M. The role of alumina support in the deoxygenation of rapeseed oil over NiMo-alumina catalysts. Catalysis Today. 2011;176(1):409-12.
8. Kubička D, Kaluža L. Deoxygenation of vegetable oils over sulfided Ni, Mo and NiMo catalysts. Applied Catalysis A: General. 2010;372(2):199-208.
9. Kubička D, Horáček J, Setnička M, Bulánek R, Zúkal A, Kubičková I. Effect of support-active phase interactions on the catalyst activity and selectivity in deoxygenation of triglycerides. Applied Catalysis B: Environmental. 2014;145:101-7.
10. Fuentes MJ, Font R, Gómez-Rico MF, Martín-Gullón I. Pyrolysis and combustion of waste lubricant oil from diesel cars: Decomposition and pollutants. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis. 2007;79(1-2):215-26.

11. Glinski M, Kijenski J, Jakubowski A. Ketones from monocarboxylic acids: Catalytic ketonization over oxide systems. *Applied Catalysis A: General*. 1995;128(2):209-17.
12. K. Bjorkman AK, N. Mashayekhi, D. Petrone, C. Wilmer, W. C. Wong and P. Ryan. Alkane Hydroisomerization Reaction Using Molecular Sieve Catalysts. 2008.
13. Phuengphan P. Restructuring Hydrowax to High Quality Base Oil 2012.
14. Regalbuto J. Catalyst preparation: Science and Engineering. London: CRC press Taylor & Francis Group; 2007.
15. Nishimura T, Onoue T, Ohe K, Uemura S. Pd(OAc)₂-catalyzed oxidation of alcohols to aldehydes and ketones by molecular oxygen. *Tetrahedron Letters*. 1998;39(33):6011-4.
16. Petlert S. Ketone Compounds: The Alternation Base Oil Feedstock form Methyl Ester: Thammasat University; 2012
17. Klimkiewicz R, Teterycz H, Grabowska H, Morawski I, Syper L, Licznarski B. Ketonization of fatty methyl esters over Sn–Ce–Rh–O catalyst. *J Amer Oil Chem Soc*. 2001;78(5):533-5.
18. Rotchanawithan G. Ketonization of Methyl Ester via Metal Oxide Catalysts Thammasat university; 2013.
19. Kumar P, Yenumala SR, Maity SK, Shee D. Kinetics of hydrodeoxygenation of stearic acid using supported nickel catalysts: Effects of supports. *Applied Catalysis A: General*. 2014;471:28-38.
20. Hermida L, Abdullah AZ, Mohamed AR. Deoxygenation of fatty acid to produce diesel-like hydrocarbons: A review of process conditions, reaction kinetics and mechanism. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2015;42:1223-33.
21. Snåre M, Kubičková I, Mäki-Arvela P, Chichova D, Eränen K, Murzin DY. Catalytic deoxygenation of unsaturated renewable feedstocks for production of diesel fuel hydrocarbons. *Fuel*. 2008;87(6):933-45.

22. Bernas H, Eränen K, Simakova I, Leino A-R, Kordás K, Myllyoja J, et al. Deoxygenation of dodecanoic acid under inert atmosphere. *Fuel*. 2010;89(8):2033-9.
23. Santillan-Jimenez E, Morgan T, Lacny J, Mohapatra S, Crocker M. Catalytic deoxygenation of triglycerides and fatty acids to hydrocarbons over carbon-supported nickel. *Fuel*. 2013;103:1010-7.
24. Su-Ping Z. Study of Hydrodeoxygenation of Bio-Oil from the Fast Pyrolysis of Biomass. *Energy Sources*. 2003;25(1):57-65.
25. Liu Q, Zuo H, Wang T, Ma L, Zhang Q. One-step hydrodeoxygenation of palm oil to isomerized hydrocarbon fuels over Ni supported on nano-sized SAPO-11 catalysts. *Applied Catalysis A: General*. 2013;468:68-74.
26. Chen J, Shi H, Li L, Li K. Deoxygenation of methyl laurate as a model compound to hydrocarbons on transition metal phosphide catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2014;144:870-84.

ภาคผนวก



ภาคผนวก ก
อธิบายคำศัพท์เฉพาะ

ก-1 Weight percent (%wt)

Weight percent (%wt) หมายถึง ร้อยละโดยมวล เป็นการบอกถึงมวลของตัวละลายที่ละลายอยู่ในตัวทำละลาย 100 มวล ซึ่งสามารถคำนวณได้ ดังนี้

$$\%wt = \frac{\text{มวลของตัวถูกละลาย}}{\text{มวลของตัวทำละลาย}} \times 100$$

ก-2 Conversion

Conversion หมายถึง ค่าของการเปลี่ยนแปลงของสารป้อนหรือสารตั้งต้นที่เกิดการเปลี่ยนแปลงหรือทำปฏิกิริยาไปเป็นผลิตภัณฑ์ ซึ่งสามารถคำนวณได้ ดังนี้

$$\%Conversion = \frac{\text{มวลของตัวถูกละลาย (กรัม)}}{\text{มวลของตัวทำละลาย (กรัม)}} \times 100$$

ก-3 Selectivity

Selectivity หมายถึง ค่าของการเลือกทำปฏิกิริยาเป็นอัตราส่วนของสารผลิตภัณฑ์ที่ต้องการต่อสารผลิตภัณฑ์ตัวอื่น ที่เกิดขึ้นในกระบวนการผลิต ซึ่งสามารถคำนวณได้ ดังนี้

$$\%Selectivity = \frac{\text{โมลหรือมวลผลิตภัณฑ์ที่ต้องการ}}{\text{โมลหรือมวลสารตั้งต้น} - \text{โมลหรือมวลผลิตภัณฑ์ที่ต้องการ}} \times 100$$

ก-4 WHSV

WHSV ซึ่งย่อมาจาก Weight Hourly Space Velocity หรือเรียกว่า ความเร็วสเปซ หมายถึง อัตราส่วนระหว่างอัตราการไหลของสาร (ปริมาตรต่อเวลา) ต่อน้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยาที่อยู่ในเครื่องปฏิกรณ์ ซึ่งสามารถคำนวณได้ ดังนี้

$$WHSV = \frac{\text{อัตราการไหลของสาร (กรัมต่อชั่วโมง)}}{\text{น้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยา (กรัม)}} \times 100$$

ภาคผนวก ข
ข้อมูลพื้นฐานของสารที่เกี่ยวข้อง

ข-1 สมบัติทางกายภาพของสารประกอบเมทิลเอสเทอร์

ตารางที่ ข.1 สมบัติทางกายภาพของสารประกอบเมทิลเอสเทอร์

Compounds	Carbon – Chain	Boilling point, Bp (°C)	Melting Point Mp (°C)
Methyl octanoate	C8:0	194.0	-36.7
Methyl caprate	C10:0	224.0	-18.0
Methyl laurate	C12:0	246.2	5.2
Methyl myristate	C14:0	323.0	18.8
Methyl Palmitate	C16:0	332.1	30.0
Methyl Palmitoleate	C16:1	394.2	-34.0
Methyl stearate	C18:0	355.5	39.1
Cis-9-Oleic methyl ester	C18:1	360.0	-20.0
Methyl linoleate	C18:2	364.4	-35.0
Methyl linolate	C18:3	374.0	-52.0
Methyl arachidate	C20:0	375.0	54.5
Methyl behenate	C22:0	398.0	56.0
Methyl erucate	C22:1	422.9	n/a
Methyl lignocerate	C24:0	420.0	60.0

ข-2 สมบัติทางกายภาพของสารประกอบคีโตนสายโซ่ยาว

ตารางที่ ข.2 สมบัติทางกายภาพของสารประกอบคีโตนสายโซ่ยาว

Compounds	Carbon – Chain	Boilling point, Bp (°C)	Melting Point Mp (°C)
Nonadecanone	C19	344.0	54.0
Heneicosanone	C21	379.0	64.0
Tricosanone	C23	405.5	68.0
Heptacosanone	C27	453.7	78.0
Hentriacotanone	C31	499.5	80.0
Tritriacotanone	C33	521.3	84.0
Pentatriacotanone	C35	543.0	89.0

ข-3 สมบัติทางกายภาพของสารประกอบไฮโดรคาร์บอนสายโซ่ยาว

ตารางที่ ข.3 สมบัติทางกายภาพของสารประกอบไฮโดรคาร์บอนสายโซ่ยาว

Compounds	Carbon – Chain	Boiling point,	Melting Point
		Bp (°C)	Mp (°C)
Icosane	20	342.7	36.7
Heneicosane	21	356.5	40.5
Docosane	22	374.1	42.0
Tricosane	23	380.0	48.7
Tetracosane	24	391.3	52
Pentacosane	25	401.0	54.0
Hexacosane	26	412.2	56.4
Heptacosane	27	422.0	59.5
Octacosane	28	431.6	64.5
Nonacosane	29	440.8	63.7
triacontane	30	449.7	65.8
Hentriacontane	31	458.0	67.9
Dotriacontane	32	467.0	69.0
Tritriacontane	33	474.0	71.6
Tetratriacontane	34	480.1	72.6
Pentatriacontane	35	490.0	75.0

ภาคผนวก ค
เทคนิคการวิเคราะห์ผลิตภัณฑ์

ค.-1 เทคนิควิเคราะห์ด้วยเครื่องแก๊สโครมาโตกราฟี (Gas chromatography, GC)

เทคนิคแก๊สโครมาโตกราฟีเป็นเทคนิคที่ใช้ในการหาลักษณะจำเพาะและคุณสมบัติของส่วนประกอบต่างๆ ในสารผสม และมีความสามารถในการแยกวิเคราะห์องค์ประกอบที่ซับซ้อนได้ มีความเฉพาะเจาะจงและความไวสูงให้ผลเที่ยงตรงและรวดเร็ว โดยใช้ในส่วนที่เรียกว่า Flame ionization detector (FID) เป็นเครื่องมือตรวจวัด เนื่องจากสารประกอบอินทรีย์ทุกชนิดสามารถเกิดไอออนไนซ์ได้ในเปลวไฟ และปริมาณหรือจำนวนอะตอมคาร์บอนที่เกิดไอออนไนซ์หรือถูกออกซิไดซ์แปรผันตรงกับปริมาณกระแสของไอออนที่เกิดขึ้นซึ่งสัมพันธ์โดยตรงกับปริมาณของสารตัวอย่างนั่นเอง

ตารางที่ ค.1 ตัวอย่างของสภาวะที่ใช้ในการวิเคราะห์

Oven Ramp.	Heating Rate (C/min)	Next Temp. (C)	Hold (min)
Initial	-	40	0
Ramp. 1	5	240	8
Ramp. 2	5	300	10
Ramp. 3	5	320	20
Run Time		20	

ค-2 เทคนิควิเคราะห์ด้วยเครื่องวิเคราะห์สารด้วยอินฟราเรด (Fourier Transform Infrared Spectrophotometer, FTIR)

เครื่องมือชนิดนี้ใช้ในการวิเคราะห์ตรวจสอบโครงสร้างของสาร โดยการวัดการดูดกลืนรังสีที่อยู่ในช่วงอินฟราเรด ซึ่งสามารถวิเคราะห์ตัวอย่างได้ทั้ง ของแข็ง ของเหลว และแก๊ส เมื่อโมเลกุลของสารดูดกลืนรังสีอินฟราเรดเข้าไป ทำให้พันธะในโมเลกุลเกิดการสั่นและการหมุน เกิดการเปลี่ยนแปลงของโมเลกุล การที่โมเลกุลดูดกลืนรังสีอินฟราเรดได้นั้นความถี่ของรังสีอินฟราเรดต้องเท่ากับความถี่การสั่นของโมเลกุลของสารนั้นๆ ซึ่งสารอินทรีย์แต่ละชนิดมีค่าความถี่ของการสั่นที่จำเพาะและแตกต่างกันไป ทำให้สามารถนำเทคนิคนี้มาใช้ในการวิเคราะห์โครงสร้างและชนิดของสารอินทรีย์ได้

ตารางที่ ค.2 IR Absorption ของหมู่ฟังก์ชันต่างๆ

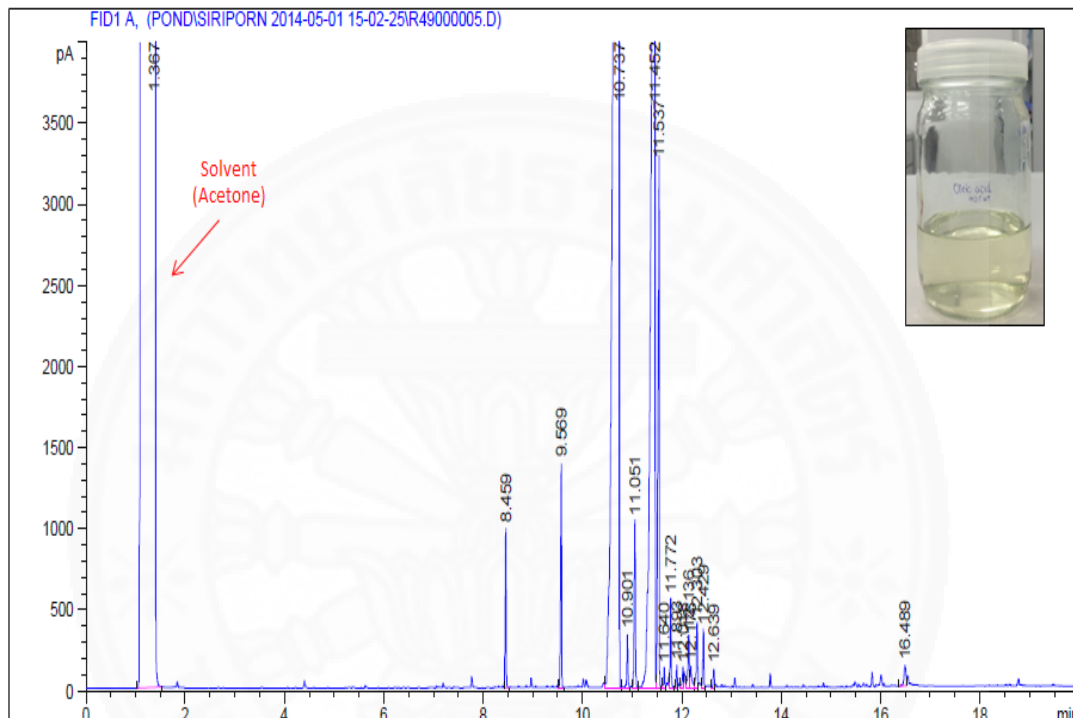
Functional Group Names	Absorption Ranges (cm ⁻¹)
Free-OH	~3,625
-OH, stretch	~3,430
-CH ₃ , -CH ₂	~2,965, ~2,890
-COOH	3,000 – 2500
-C=O, stretch	~1,730
Triazid ring	~1,550
-CH ₃ , -CH ₂	~1,475
-CH ₂ -C(=O)-O-	~1,460
-CH ₂ , gem	~1,395 – 1,365
Ester group	1,280 – 1,100
-C-O-C-	~1,100
Sr Chromate	~910
-(CH ₂) ₄ -	730 – 725
-C-OH	~650

ที่มา: www.wellesley.edu/Chemistry/chem211lab/Orgo_Lab_Maual/Append

ภาคผนวก ง

โครมาโตแกรมของสารมาตรฐานและผลิตภัณฑ์

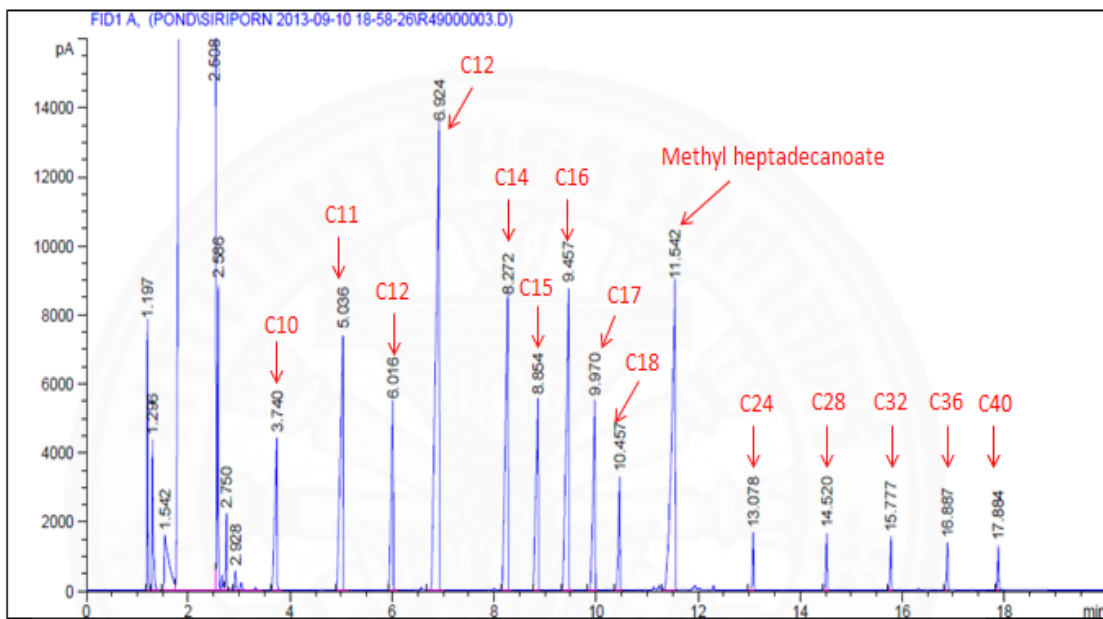
ง-1 โครมาโตแกรมของสารมาตรฐานของเมทิลเอสเตอร์ (Methyl ester palm stearin)



ภาพที่ ง.1 โครมาโตแกรมของสารมาตรฐานของเมทิลเอสเตอร์

ง-2 โครมาโตแกรมของสารมาตรฐานสารประกอบไฮโดรคาร์บอน

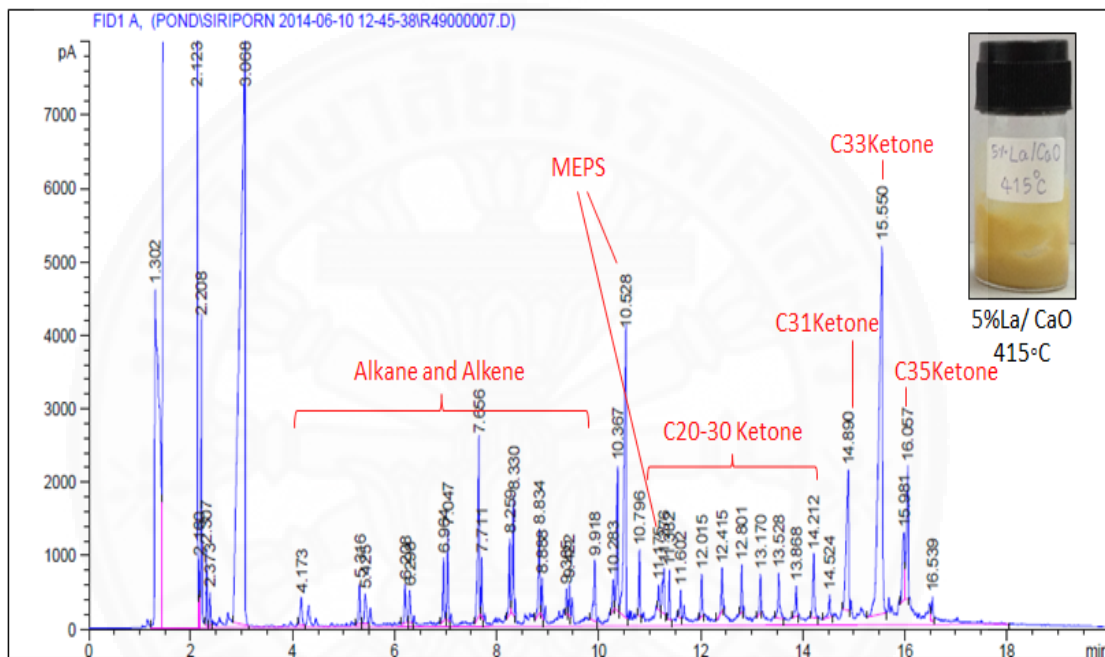
โครมาโตแกรมสารมาตรฐานสารประกอบไฮโดรคาร์บอน ที่มีจำนวนคาร์บอนอะตอม ตั้งแต่ 10 – 40 อะตอม วิเคราะห์ด้วยคอลัมน์ DB-1



ภาพที่ ง.2 โครมาโตแกรมของสารมาตรฐานสารประกอบไฮโดรคาร์บอน

ง-3 โครมาโตแกรมของผลิตภัณฑ์ตัวอย่างจากกระบวนการสังเคราะห์สารประกอบคีโตน

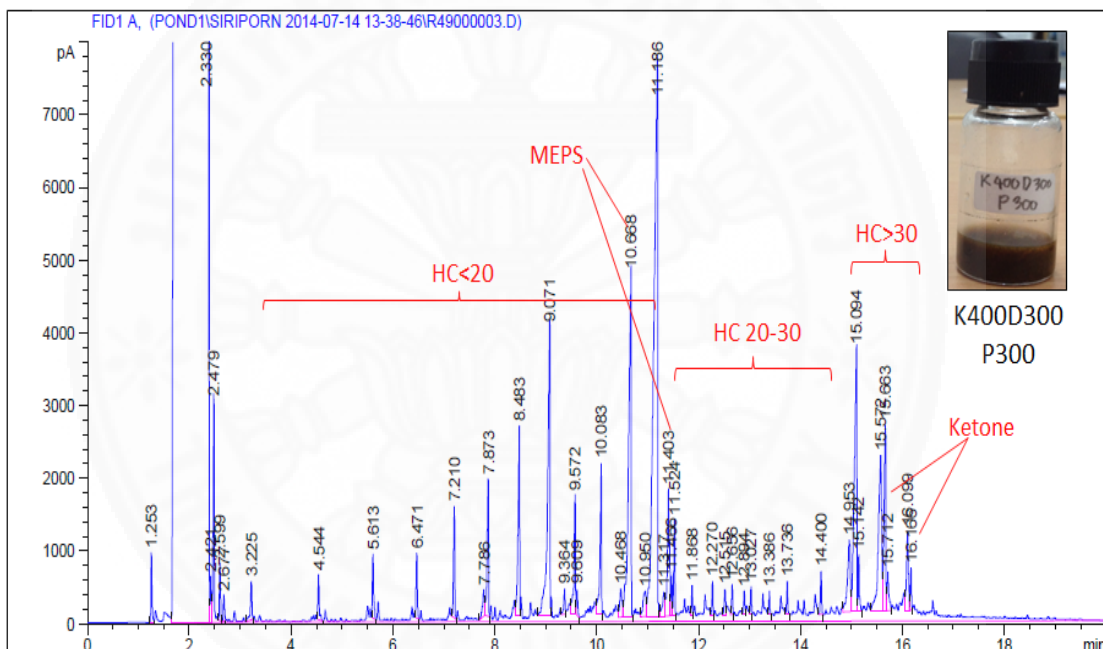
โครมาโตแกรมตัวอย่างการกระจายตัวของผลิตภัณฑ์ตัวอย่างที่เกิดขึ้นบนตัวเร่งปฏิกิริยา 5La/CaO(ESC) ที่อุณหภูมิ 415 องศาเซลเซียส ความดันในเครื่องปฏิกรณ์ 200 ปอนด์ต่อตารางนิ้ว วิเคราะห์ด้วยคอลัมน์ DB-1 โดยเปรียบเทียบกับสารมาตรฐาน



ภาพที่ ง.3 โครมาโตแกรมของผลิตภัณฑ์ตัวอย่างจากกระบวนการสังเคราะห์สารประกอบคีโตน

ง-4 โครมาโตแกรมของผลิตภัณฑ์ตัวอย่างจากกระบวนการสังเคราะห์สารประกอบไฮโดรคาร์บอนสายโซ่ยาว

โครมาโตแกรมตัวอย่างการกระจายตัวของผลิตภัณฑ์ตัวอย่างที่เกิดขึ้นบนตัวเร่งปฏิกิริยา 5La/CaO(ESC) และ NiMo/Al₂O₃ ที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส และ 300 องศาเซลเซียส ตามลำดับ ความดันในเครื่องปฏิกรณ์ 300 ปอนด์ต่อตารางนิ้ว วิเคราะห์ด้วยคอลัมน์ DB-1 โดยเปรียบเทียบกับสารมาตรฐาน



ภาพที่ ง.4 โครมาโตแกรมของผลิตภัณฑ์ตัวอย่างจากกระบวนการสังเคราะห์สารประกอบไฮโดรคาร์บอนสายโซ่ยาว

ประวัติการศึกษา

ชื่อ นายสิทธิวัฒน์ วัฒนศฤงฆาร
วันเดือนปีเกิด 12 เมษายน 2534
วุฒิการศึกษา ปีการศึกษา 2555: วิศวกรรมศาสตรบัณฑิต
(วิศวกรรมเคมี) มหาวิทยาลัยธรรมศาสตร์

ผลงานทางวิชาการ

สิทธิวัฒน์ วัฒนศฤงฆาร, และมาลี สันติคุณาภรณ์. (กรกฎาคม 2558). การสังเคราะห์
น้ำมันหล่อลื่นจากเมทิลเอสเทอร์. งานประชุมวิชาการระดับนานาชาติ ครั้งที่ 1 ประจำปี
2558 (ICCPEE'15), เดอะ กี รีสอร์ท แอนด์ สปา, ภูเก็ต, ประเทศไทย