



### รายงานการวิจัย

การผลิตกรีนดีเซลผ่านปฏิกิริยาดีคาร์บอกซิเลชันโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแพลเลเดียมบน  
คาร์บอน : ผลของตัวรองรับคาร์บอนที่มีต่อความว่องไวในการเร่งปฏิกิริยา  
Green diesel production via decarboxylation using palladium on carbon  
catalyst : Effect of carbon support on the catalytic activity

ผู้วิจัย

ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. กนกวรรณ จ้าวสุวรรณ

โครงการวิจัยทุนสนับสนุนงานวิจัยจากงบประมาณแผ่นดิน ปี พ.ศ. 2559  
มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลกรุงเทพ

รายงานการวิจัย

การผลิตกรีนดีเซลผ่านปฏิกิริยาดีคาร์บอกซิเลชันโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแพลเลเดียมบน  
คาร์บอน : ผลของตัวรองรับคาร์บอนที่มีต่อความว่องไวในการเร่งปฏิกิริยา  
Green diesel production via decarboxylation using palladium on carbon  
catalyst : Effect of carbon support on the catalytic activity



ผู้วิจัย

ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. กนกวรรณ จ้าวสุวรรณ

โครงการวิจัยทุนสนับสนุนงานวิจัยจากงบประมาณแผ่นดิน ปี พ.ศ. 2559

มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลกรุงเทพ

## บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้ศึกษาเกี่ยวกับผลของตัวรองรับคาร์บอนที่มีต่อการเร่งปฏิกิริยาดีคาร์บอกซิเลชันของกรดไขมันอิสระด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาแพลเลเดียมบนคาร์บอน (Pd/C) การสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา Pd/C ที่มีปริมาณ Pd 5% โดยน้ำหนักของคาร์บอน ประกอบด้วย (1) การใช้ตัวรองรับ Darco-G60 และสารเริ่มต้น PdCl<sub>2</sub> (Pd/C-P1) (2) การนำ Darco-G60 ไปล้างด้วยกรด HNO<sub>3</sub> และใช้สารเริ่มต้น H<sub>2</sub>PdCl<sub>4</sub> (Pd/C-P2) และ (3) คือการไฟโรไลซิส Darco-G60 และใช้สารเริ่มต้น H<sub>2</sub>PdCl<sub>4</sub> (Pd/C-800P2) นำตัวเร่งปฏิกิริยา Pd/C ที่สังเคราะห์ได้มาวิเคราะห์คุณลักษณะ สำหรับการหาความเป็นผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยาโดยใช้เทคนิค XRD พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา Pd/C-P1 เกิดผลึกของ Pd มากที่สุด ตัวเร่งปฏิกิริยา Pd/C-800P2 จะพบผลึกของ Pd เพียงเล็กน้อย ส่วนตัวเร่งปฏิกิริยา Pd/C-P2 จะไม่พบผลึกของ Pd เลย ผลของ SEM พบว่าความเป็นรูพรุนในตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ตัวรองรับที่ล้างด้วยกรด (Pd/C-P2) และในตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ตัวรองรับที่ไฟโรไลซิส (Pd/C-800P2) จะมีลักษณะพื้นผิวหยาบกว่า สังเกตได้จากอนุภาคของคาร์บอนที่มีขนาดใหญ่กว่าเนื่องจากเกิดการซินเทอริง ผลการวิเคราะห์ TEM พบว่ารูปร่างของอนุภาค Pd จะมีลักษณะเป็นแท่งในตัวเร่งปฏิกิริยา Pd/C-P1 และ Pd/C-P2 แต่ในตัวเร่งปฏิกิริยา Pd/C-800P2 จะพบลักษณะของโลหะแพลเลเดียมเป็นจุดเล็กๆ และเมื่อนำตัวเร่งปฏิกิริยาไปทดสอบความว่องไว ตัวเร่งปฏิกิริยา Pd/C-800P2 มีความว่องไวในการเร่งปฏิกิริยาดีคาร์บอกซิเลชันของกรดโอเลอิกมากที่สุดถึง 99.85% เนื่องจากมีโลหะแพลเลเดียมที่มีขนาดเล็กกระจายตัวอย่างสม่ำเสมอ แสดงให้เห็นว่าลักษณะพื้นผิวของตัวรองรับ คาร์บอนมีผลต่อความว่องไวในการเร่งปฏิกิริยาดีคาร์บอกซิเลชัน ของกรดไขมันอิสระด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาแพลเลเดียมบนคาร์บอน (Pd/C)

## ABSTRACT

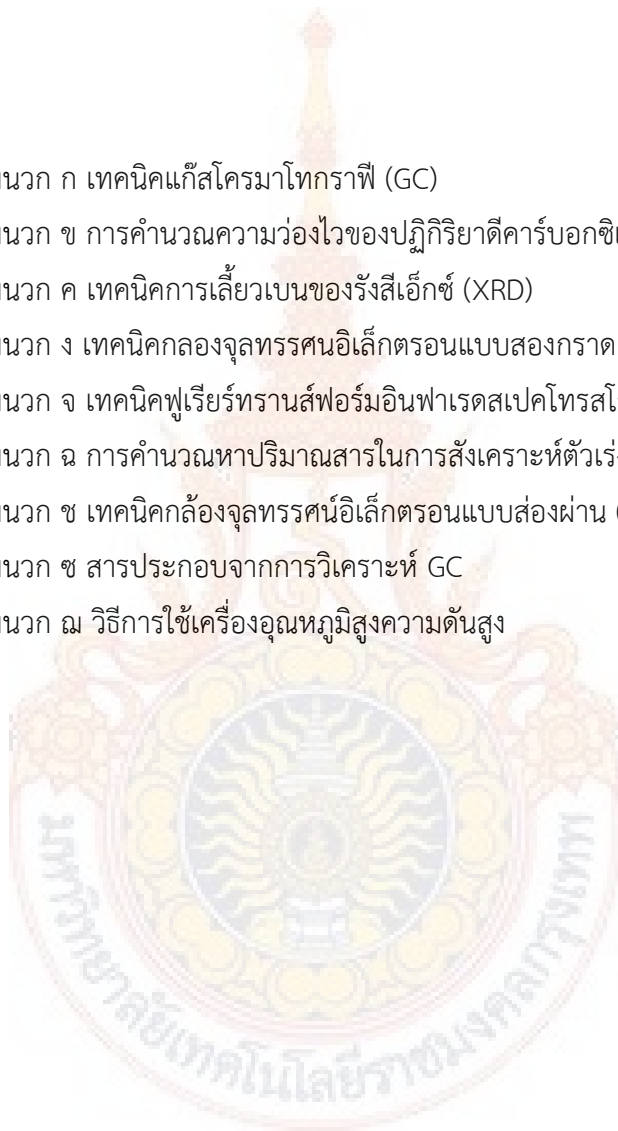
This research studies the effect of carbon support on the Pd/C catalyzed decarboxylation of free fatty acid. The procedure of Pd/C synthesis with Pd loading of 5% based carbon included (1) using Darco-G60 as a support with PdCl<sub>2</sub> as a precursor (Pd/C-P1), (2) using HNO<sub>3</sub> washed Darco-G60 as a support with H<sub>2</sub>PdCl<sub>4</sub> as a precursor (Pd/C-P2) and (3) using pyrolysis of Darco-G60 as a support with H<sub>2</sub>PdCl<sub>4</sub> a precursor (Pd/C-800P2). The synthesis catalysts were characterized by XRD technique. It was found that Pd/C-P1 catalyst was highest crystallization of Pd while a few crystallization of Pd was obtained from Pd/C-800P2 catalyst. No crystallization of Pd was observed in Pd/C-P2. SEM image showed the morphology of these catalysts. The catalyst with treatment of support by acid washing (Pd/C-P2) and pyrolysis (Pd/C-800P2) caused more roughness morphology than that of un-treatment support as seen from a larger carbon particle. TEM results revealed Pd particles of Pd/C-P1 and Pd/C-P2 catalysts were in a rod shape while Pd/C-800P2 was in a small circle shape. The catalysts were test the catalytic activity with oleic decarboxylation. It was found that Pd/C-800P2 highest catalytic activity of 99.85% due to small size of Pd particle dispersed on the carbon surface. This indicated that the morphology of carbon support affected on the catalytic activity of decarboxylation of free fatty acid using Pd/C catalyst.

## สารบัญ

	หน้า	
บทคัดย่อ	ก	
ABSTRACT	ข	
สารบัญ	ค	
บทที่ 1	บทนำ	
1.1	ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา	1
1.2	วัตถุประสงค์ของงานวิจัย	2
1.3	ขอบเขตของงานวิจัย	3
1.4	ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ	3
บทที่ 2	วารสารปริทัศน์	
2.1	ถ่านกัมมันต์ (Active carbon)	5
2.2	การเร่งปฏิกิริยา (Catalysis)	12
2.3	การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา	12
2.4	วิธีการผลิตกรีนดีเซล	20
2.5	งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง	22
บทที่ 3	วิธีการดำเนินงานวิจัย	
3.1	อุปกรณ์และสารเคมี	28
3.2	วิธีการทดลอง	29
บทที่ 4	ผลการทดลองและการอภิปรายผล	
4.1	ผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (XRD)	32
4.2	ผลการวิเคราะห์ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบสองกราด (SEM) พร้อมทั้งเชื่อมต่อเครื่องวิเคราะห์ด้วยเทคนิคการกระจายพลังงานของรังสีเอ็กซ์ (EDX)	33
4.3	ผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคฟูเรียร์ทรานส์ฟอร์มอินฟราเรดสเปกโทรสโกปี (FT-IR)	37
4.4	ผลการวิเคราะห์ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (TEM)	38
4.5	การวิเคราะห์ด้วยเทคนิคการดูดซับของแก๊สไนโตรเจน (BET)	40
4.6	ผลการทดสอบความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยา Pd/C สำหรับปฏิกิริยาดีคาร์บอกซิเลชันของกรดไขมันอิสระ	42

## สารบัญ (ต่อ)

	หน้า
บทที่ 5	
สรุปผลการทดลองและข้อเสนอแนะ	
5.1 สรุปผลการทดลอง	48
5.2 ข้อเสนอแนะ	49
บรรณานุกรม	50
ภาคผนวก	52
ภาคผนวก ก เทคนิคแก๊สโครมาโทกราฟี (GC)	54
ภาคผนวก ข การคำนวณความว่องไวของปฏิกิริยาดีคาร์บอกซิเลชันจากผล GC	57
ภาคผนวก ค เทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (XRD)	59
ภาคผนวก ง เทคนิคกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM)	62
ภาคผนวก จ เทคนิคฟูเรียร์ทรานส์ฟอร์มอินฟราเรดสเปกโทรสโกปี (FT-IR)	64
ภาคผนวก ฉ การคำนวณหาปริมาณสารในการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา	66
ภาคผนวก ช เทคนิคกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (TEM)	67
ภาคผนวก ซ สารประกอบจากการวิเคราะห์ GC	68
ภาคผนวก ฌ วิธีการใช้เครื่องอนุหุมิสูงความดันสูง	69
ประวัติผู้เขียน	72



# บทที่ 1

## บทนำ

บทนี้จะกล่าวถึงความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา วัตถุประสงค์ของการทำงานวิจัย ขอบเขตของการทำงานวิจัย และประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับจากการทำงานวิจัย

### 1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา

ปัจจุบันเชื้อเพลิงมีบทบาทที่สำคัญอย่างยิ่งต่อภาคอุตสาหกรรมและการขนส่งในประเทศไทย แม้ว่าประเทศไทยจะสามารถผลิตเชื้อเพลิงใช้ได้เองในประเทศเพียง 11% นอกจากนั้นอีก 89% จำเป็นที่ต้องพึ่งพาการนำเข้าเชื้อเพลิงจากต่างประเทศซึ่งเป็นการสูญเสียเงินตราให้กับต่างประเทศ [1] ประกอบกับปัญหาราคาน้ำมันปิโตรเลียมในตลาดโลกมีราคาแพงเนื่องจากแหล่งปิโตรเลียมที่มีอย่างจำกัดและจำเป็นต้องสำรวจและขุดเจาะเพิ่มขึ้นด้วยเทคโนโลยีที่ทันสมัยแนวโน้มราคาน้ำมันจึงสูงขึ้นเรื่อยๆ รวมทั้งอัตราการใช้น้ำมันของประเทศไทย โดยเฉพาะน้ำมันดีเซลมีอัตราเพิ่มสูงขึ้นอย่างรวดเร็วหรือเพิ่มขึ้นด้วยอัตราเฉลี่ยร้อยละ 4.5 ต่อปี [2] อีกทั้งปัญหาสภาพอากาศที่เปลี่ยนแปลงไปเป็นประเด็นที่กล่าวถึงกันอย่างกว้างขวางในสังคมปัจจุบัน โดยปัญหาที่น่ากังวลมากที่สุดคือความเข้มข้นที่เพิ่มขึ้นของแก๊สเรือนกระจก (Greenhouse gases, GHG) การพิสูจน์ทางวิทยาศาสตร์แสดงให้เห็นว่าความเข้มข้นที่เพิ่มขึ้นของแก๊สเรือนกระจกจะส่งผลกระทบต่อสภาพอากาศของโลกผ่านทางอุณหภูมิที่สูงขึ้นหรือที่เราเรียกว่า “ภาวะโลกร้อน” ผลกระทบของภาวะโลกร้อนนั้นมีให้เห็นกันอยู่ทั่วไป เช่น สภาพลมฟ้าอากาศที่ผิดปกติไปจากเดิม อากาศที่ร้อนผิดปกติ ภัยธรรมชาติที่รุนแรงมากขึ้น รวมไปถึงการเกิดโรคระบาดชนิดใหม่ๆ หรือโรคระบาดที่เคยหายไปกลับมาใหม่ เช่น กาฬโรค ดังนั้น เพื่อที่จะบรรเทาปัญหาภาวะโลกร้อนโดยการลดระดับแก๊สเรือนกระจกลง ประเทศต่างๆ จึงหันมาสนใจและให้ความสำคัญกับการใช้เชื้อเพลิงทางชีวภาพทดแทนการใช้เชื้อเพลิงปิโตรเลียมมากขึ้น เนื่องจากเชื้อเพลิงชีวภาพได้จากพืชและสัตว์โดยมีพื้นฐานจากการสังเคราะห์แสงจึงเป็นการกำจัดมลพิษโดยการนำแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ไปใช้ในการหายใจของพืช ซึ่งแตกต่างจากการใช้เชื้อเพลิงจากปิโตรเลียมที่ทำให้เกิดแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์อย่างเดียว [3]

ไบโอดีเซล คือ น้ำมันเชื้อเพลิงที่เป็นพลังงานทดแทนน้ำมันดีเซลซึ่งได้มาจากน้ำมันพืชหรือน้ำมันสัตว์ โดยผ่านกระบวนการทางเคมีกับแอลกอฮอล์ หรือกระบวนการทรานส์เอสเทอร์ริฟิเคชัน แต่อย่างไรก็ตามผลิตภัณฑ์ไบโอดีเซลจากกระบวนการทรานส์เอสเทอร์ริฟิเคชันมีข้อจำกัดคือจะมีโมเลกุลของออกซิเจนเป็นองค์ประกอบจึงง่ายต่อการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันทำให้น้ำมันมีการเสื่อมสภาพอายุในการเก็บจึงน้อยตามไปด้วย เพราะเหตุนี้จึงได้มีการพัฒนากรีนดีเซล (Green diesel) ขึ้นเพื่อ

ทดแทนไบโอดีเซล สำหรับการสังเคราะห์น้ำมันกรีนดีเซลจะได้จากปฏิกิริยาการแตกสลายโมเลกุลของน้ำมันพืชหรือไขมันสัตว์ที่อุณหภูมิและความดันสูง โดยน้ำมันกรีนดีเซลจะมีโครงสร้างทางเคมีเหมือนกันน้ำมันดีเซลที่ได้จากปิโตรเลียม ทำให้มีข้อได้เปรียบน้ำมันไบโอดีเซลในเรื่องเสถียรภาพ และการนำไปใช้งานกับเครื่องยนต์ได้โดยตรง นอกจากนี้กระบวนการผลิตน้ำมันกรีนดีเซลไม่ต้องการล้างน้ำมัน ซึ่งจะช่วยให้ลดมลภาวะที่เกิดจากน้ำเสียได้อีกด้วย [4]

การเลือกใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแพลเลเดียมบนตัวรองรับคาร์บอนเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเพื่อสังเคราะห์กรีนดีเซลผ่านปฏิกิริยาดีคาร์บอกซิเลชัน เนื่องจากตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดนี้สามารถใช้เร่งปฏิกิริยาได้หลากหลายโดยเฉพาะปฏิกิริยาการเติมไฮโดรเจน (Hydrogenation) ที่ใช้กันอย่างแพร่หลายในอุตสาหกรรมเคมีและปิโตรเคมีมีการใช้ปฏิกิริยาการเติมไฮโดรเจนไปที่ตำแหน่งพันธะคู่ของอะตอมขึ้น หรือเพื่อเปลี่ยนน้ำมันพืชเป็นเนยเทียม (Margarine) ในกระบวนการกลั่นน้ำมันก็มีการใช้ปฏิกิริยานี้ในการลดปริมาณสารโอเลฟินส์ในน้ำมันเบนซิน เพื่อลดการเกิดคราบสกปรกในระบบเชื้อเพลิง (เพราะสารโอเลฟินส์อาจเกิดการพอลิเมอร์ไรซ์เป็นโมเลกุลใหญ่ขึ้น กลายเป็นคราบของแข็งสะสมในระบบเชื้อเพลิง) ในโรงงานผลิตโอเลฟินส์ก็มีการใช้ปฏิกิริยานี้ในการกำจัดอะเซทิลีน ( $\text{HC}\equiv\text{CH}$ ) และเมทิลอะเซทิลีน ( $\text{HC}\equiv\text{C}-\text{CH}_3$ ) เพราะสารเหล่านี้เป็นพิษต่อตัวเร่งปฏิกิริยาในกระบวนการที่ใช้เอทิลีน/โพรพิลีนเป็นสารตั้งต้น (เช่นในกระบวนการพอลิเมอร์ไรซ์

ดังนั้นงานวิจัยนี้จึงมีวัตถุประสงค์เพื่อสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาแพลเลเดียมบนคาร์บอน (Pd/C) สำหรับการผลิตกรีนดีเซลผ่านปฏิกิริยาดีคาร์บอกซิเลชัน (Decarboxylation) ซึ่งเป็นปฏิกิริยาที่ใช้ในกระบวนการการผลิตเชื้อเพลิงชีวภาพ โดยใช้กรดไขมันอิสระเป็นสารตั้งต้น เพื่อความสะดวกรวดเร็วในการผลิตกระบวนการผลิตเชื้อเพลิงชีวภาพหรือกรีนดีเซลนั่นเอง นอกจากนี้ยังศึกษาผลของตัวรองรับคาร์บอนที่มีต่อความว่องไวในการเร่งปฏิกิริยาดังกล่าว เนื่องจากสมบัติของตัวรองรับจะส่งผลต่อสมบัติการเร่งปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาในรูปของ การกระจายตัวของตำแหน่งว่องไว (Active site dispersion) อันตรกิริยาระหว่างตัวรองรับกับตำแหน่งว่องไว (Interaction between support and active site)

## 1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย

- 1.2.1 เพื่อสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา Pd/C
- 1.2.2 เพื่อศึกษาคุณลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ได้
- 1.2.3 เพื่อทดสอบความว่องไวในการเร่งปฏิกิริยาดีคาร์บอกซิเลชันของกรดไขมันอิสระ (Free fatty acid, FFA) โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Pd/C ที่สังเคราะห์ได้
- 1.2.4 เพื่อศึกษาผลของตัวรองรับคาร์บอนที่มีต่อความว่องไวในการเร่งปฏิกิริยาดีคาร์บอกซิเลชันของตัวเร่งปฏิกิริยา Pd/C ที่สังเคราะห์ได้

### 1.3 ขอบเขตของงานวิจัย

1.3.1 สังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา Pd/C 5%wt. โดยเปลี่ยนวิธีการเตรียมตัวรองรับถ่านกัมมันต์จาก Darco-G60 ดังนี้

1.3.1.1 เตรียมโดยการล้างด้วยกรด  $\text{HNO}_3$  10%wt.

1.3.1.2 เตรียมโดยการเผาที่อุณหภูมิ  $800^\circ\text{C}$

1.3.2 วิเคราะห์คุณลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยา Pd/C โดยใช้วิธี

1.3.2.1 การดูดซับของแก๊สไนโตรเจน ( $\text{N}_2$  adsorption, BET) เพื่อวิเคราะห์พื้นที่ผิวจำเพาะ ปริมาตรรูพรุนและการกระจายขนาดรูพรุน

1.3.2.2 การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X-ray diffraction, XRD) เพื่อศึกษาโครงสร้างผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยา Pd/C

1.3.2.3 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning electron microscopy, SEM) เพื่อศึกษาลักษณะของพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา พร้อมทั้งเชื่อมต่อเครื่องวิเคราะห์ด้วยเทคนิคการกระจายพลังงานของรังสีเอกซ์ (Energy dispersive X-ray spectrometer, EDX)

1.3.2.4 เครื่องฟูเรียร์ทรานส์ฟอร์มอินฟราเรดสเปกโทรสโกปี (Fourier transform infrared spectroscope, FT-IR) เพื่อศึกษาหมู่ฟังก์ชันของตัวเร่งปฏิกิริยา

1.3.3 ทดสอบความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ได้ในกระบวนการเร่งปฏิกิริยาดีคาร์บอกซิเลชัน (Decarboxylation) ของกรดไขมันอิสระ

1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ เช่น การเผยแพร่ในวารสาร จดสิทธิบัตร ฯลฯ และหน่วยงานที่นำผลการวิจัยไปใช้ประโยชน์

1.4.1 ด้านวิชาการ

1.4.1.1 ได้รับความรู้ในการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาแพลเลเดียมบนคาร์บอน

1.4.1.2 นักศึกษาระดับปริญญาตรีได้รับองค์ความรู้เพิ่มเติมเกี่ยวกับการสังเคราะห์และการวิเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาแพลเลเดียมบนคาร์บอน การผลิตกรีนดีเซลโดยใช้เครื่องปฏิกรณ์อุณหภูมิสูงความดันสูง

1.4.1.3 ได้ผลงานวิจัยในระดับนานาชาติ (วารสารทางวิชาการและ/หรือการประชุมวิชาการ)

1.4.2 ด้านเศรษฐกิจและพาณิชย์

1.4.2.1 ได้พัฒนากระบวนการผลิตกรีนดีเซลจากวัตถุดิบธรรมชาติที่ทำได้จากท้องถิ่น โดยไม่ต้องนำเข้า

1.4.2.2 เป็นแนวทางในพัฒนาสู่ระดับอุตสาหกรรมเพื่อการผลิตพลังงานทางเลือกกรีนดีเซล

### 1.4.3 ด้านสังคมและชุมชน

- 1.4.3.1 ช่วยเกษตรกรทางอ้อมโดยการใช้น้ำมันพืชเป็นสารตั้งต้นในการผลิตกรีนดีเซล
- 1.4.3.2 ลดการปล่อยแก๊สเรือนกระจกผ่านวัฏจักรแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ที่ใช้ไขมันพืชเป็นสารตั้งต้นในการผลิตกรีนดีเซล



## บทที่ 2

### วารสารปริทัศน์

บทนี้จะกล่าวถึงทฤษฎี บทความ และงานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา แพลเลเดียมบนคาร์บอนสำหรับปฏิกิริยาดีคาร์บอกซิเลชันของกรดไขมันอิสระ เพื่อเป็นแนวทางในการทำงานวิจัยครั้งนี้

#### 2.1 ถ่านกัมมันต์ (Active carbon)

ถ่านกัมมันต์เป็นถ่านที่อยู่ในรูปคาร์บอนอสัณฐาน (Amorphous carbon) แต่ถูกผลิตขึ้นมาเป็นพิเศษโดยกระบวนการก่อกัมมันต์ (Activation) ซึ่งทำให้พื้นที่ผิวภายใน (Internal surface area) เพิ่มขึ้นอันเนื่องมาจากโครงสร้างที่เป็นรูพรุนจำนวนมาก แต่ถ้าหากศึกษาด้วยการวิเคราะห์การเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (X-ray diffraction) หรือศึกษาโครงสร้างจากการสะท้อนและการเบี่ยงเบนของรังสีเอกซ์เมื่อตกกระทบวัตถุ โครงสร้างของถ่านกัมมันต์จะมีความแตกต่างจากถ่านชนิดอื่นๆ เช่น ถ่านลิกไนต์ ถ่านโค้ก ถ่านไม้ หรือแกรไฟต์ เป็นต้น ถ่านกัมมันต์มีความสามารถในการดูดซับสูง อันเนื่องมาจากมีพื้นที่ผิวมาก มีความจุในการดูดซับสูง ผิวโครงสร้างเป็นแบบรูพรุนขนาดเล็กจำนวนมาก (Microporous structure) และมีความว่องไวในการดูดซับสูง

โดยทั่วไปแล้วผิวหน้าของถ่านกัมมันต์นั้นไม่มีขั้ว แต่เนื่องจากมีสารประกอบออกไซด์เกิดขึ้นเสมอที่ผิวหน้า และการจัดเรียงของอะตอมอยู่ในลักษณะเฮกซะโกนัล (Hexagonal) ทำให้ผิวหน้าของถ่านกัมมันต์มีพื้นที่ผิวสูงกว่าตัวดูดซับอื่นๆ เช่น ซิลิกาเจล (Silica gel) จึงทำให้ดูดซับสารได้มากกว่า ถ่านกัมมันต์เป็นถ่านที่เตรียมขึ้นเป็นพิเศษเพื่อให้มีพื้นที่ผิวมากที่สุด ซึ่งทำได้โดยการทำให้รูพรุนหรือโครงสร้างภายในมีเนื้อคาร์บอนมากที่สุดเท่าที่จะทำได้ รูพรุนนี้มีขนาดตั้งแต่ 20 ถึง 20,000 Å ดังนั้นพื้นที่ผิวจึงสูง และมีความสามารถในการดูดซับ (Adsorption capacity) สูงเช่นเดียวกับการวัดพื้นที่ผิวของถ่านกัมมันต์อาจจะกระทำได้โดยการวิเคราะห์ค่าการดูดซับไอโอดีน (Iodine number) ซึ่งมีค่าใกล้เคียงกับพื้นที่ผิวของถ่านกัมมันต์ โดยปัจจัยที่มีผลต่อการดูดซับไอโอดีน ได้แก่ ขนาดและพื้นที่ผิวของสารดูดซับ (Size and surface area) ลักษณะของสารดูดซับ (Nature of adsorbents) อุณหภูมิ (Temperature) และเวลาในการสัมผัส (Contact time)

##### 2.1.1 ชนิดของถ่านกัมมันต์

ชนิดของถ่านกัมมันต์สามารถแบ่งโดยอาศัยหลักต่างๆ มากมายขึ้นอยู่กับความสะดวกของผู้ใช้งาน ตัวอย่างการแบ่งชนิดของถ่านกัมมันต์ ได้แก่

###### 2.1.1.1 การแบ่งตามชนิดของสารกระตุ้น

- ถ่านกัมมันต์ที่กระตุ้นด้วยวิธีทางเคมี (Chemical activated carbon) ถ่านกัมมันต์ที่ได้จากวิธีนี้มักจะมีรูพรุนขนาดใหญ่

- ถ่านกัมมันต์ที่กระตุ้นด้วยวิธีทางกายภาพ (Physical activated carbon) ถ่านกัมมันต์ที่ได้จากวิธีนี้มักจะมีรูพรุนขนาดเล็ก นิยมใช้ดูดซับแก๊สและไอระเหย

#### 2.1.1.2 การแบ่งตามขนาดอนุภาค

- ถ่านกัมมันต์ชนิดเม็ด (Granular activated carbon) มีลักษณะเป็นเม็ด ซึ่งได้จากการอัดผ่านเครื่องอัดเป็นเส้นกลมๆ แล้วตัดออกเป็นท่อนเท่าๆ กัน หรืออาจทำเป็นเกล็ดที่ได้จากการย่อยอนุภาคขนาดใหญ่ ถ่านกัมมันต์ชนิดนี้มักใช้ในการดูดซับแก๊สและไอระเหย

- ถ่านกัมมันต์ชนิดผง (Powdered activated carbon) มีลักษณะเป็นผงซึ่งได้จากการบดถ่านกัมมันต์ชนิดนี้มักใช้งานเกี่ยวกับการดูดซับในสถานะของเหลว

ซึ่งคุณลักษณะทางกายภาพและทางเคมีของถ่านกัมมันต์ชนิดผงและชนิดเม็ดตามมาตรฐานอุตสาหกรรม (มอก.) 900-2547 โดยทดสอบตามมาตรฐานของ American Water Works Association (AWWA) แสดงดังตารางที่ 2.1 และ 2.2

**ตารางที่ 2.1** คุณลักษณะทางกายภาพและทางเคมีของถ่านกัมมันต์ชนิดผง [9]

คุณลักษณะ	เกณฑ์ที่กำหนด
ค่าไอโอดีน ไม่น้อยกว่า	600
ความหนาแน่นปรากฏ ( $\text{g/cm}^3$ )	0.20-0.75

**ตารางที่ 2.2** คุณลักษณะทางกายภาพและทางเคมีของถ่านกัมมันต์ชนิดเม็ด [9]

คุณลักษณะ	เกณฑ์ที่กำหนด
ค่าไอโอดีน	600
ความชื้น ร้อยละ 5 ไม่เกิน	5
ความหนาแน่นปรากฏ ( $\text{g/cm}^3$ ) ไม่น้อยกว่า	0.36
ความแข็ง ร้อยละ ไม่น้อยกว่า	70

2.1.1.3 การแบ่งตามขนาดรูพรุนบนผิวของถ่านกัมมันต์ (แบ่งตามเกณฑ์ของ International Union of Pure and Applied Chemistry, IUPAC)

- ถ่านกัมมันต์รูพรุนขนาดเล็ก (Micropore) เป็นถ่านกัมมันต์ที่มีเส้นผ่านศูนย์กลางของรูพรุนเล็กกว่า 2 nm มีความสำคัญที่สุดในการดูดซับ นิยมใช้ประโยชน์เกี่ยวกับการดูดซับแก๊สและไอระเหย

- ถ่านกัมมันต์รูพรุนขนาดกลาง (Mesopore) เป็นถ่านกัมมันต์ที่มีเส้นผ่านศูนย์กลางของรูพรุนระหว่าง 2-50 nm มักนำไปใช้ดูดซับสารที่มีขนาดโมเลกุลใหญ่ เช่น การฟอกสี

- ถ่านกัมมันต์รูพรุนขนาดใหญ่ (Macropore) เป็นถ่านกัมมันต์ที่มีเส้นผ่านศูนย์กลางของรูพรุนใหญ่กว่า 50 nm โดยปกติไม่มีความสำคัญในการดูดซับสารต่างๆ เป็นเพียงทางส่งผ่านอนุภาคที่ถูกดูดซับเข้าไปในรูพรุนขนาดเล็กและมีผลต่ออัตราเร็วในการดูดซับ

2.1.1.4 การแบ่งตามความหนาแน่นของถ่านกัมมันต์

- ถ่านกัมมันต์ความหนาแน่นต่ำ ถ่านกัมมันต์ประเภทนี้มักใช้เพื่อดูดซับในสารละลาย เช่น การฟอกสีของน้ำตาลดิบให้เป็นสีขาวยบริสุทธิ์ หรือการทำน้ำให้บริสุทธิ์ เป็นต้น

- ถ่านกัมมันต์ความหนาแน่นสูง ถ่านกัมมันต์ประเภทนี้มักใช้ดูดซับสารพิษ หรือไอระเหย

2.1.1.5 การแบ่งตามชนิดของสารที่ถูกดูดซับ

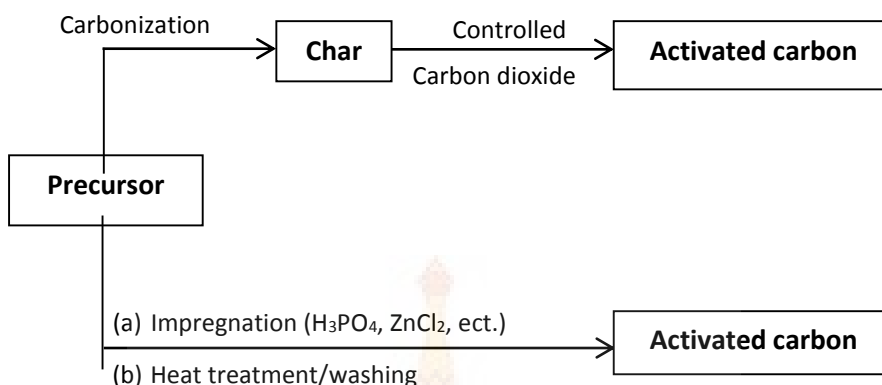
- สำหรับดูดซับแก๊ส (Gas adsorbents) เป็นถ่านกัมมันต์ที่ใช้ในการดูดซับสารพิษ กลิ่น และไอของสารอินทรีย์ ส่วนมากเป็นถ่านกัมมันต์ที่ได้จากการเผาถ่านที่ได้จากเมล็ดผลไม้ หรือถ่านไม้ที่เผาที่ความดันสูง

- สำหรับดูดซับสี (Color adsorbents) เป็นถ่านกัมมันต์ที่ใช้เป็นตัวฟอกสี ส่วนมากเป็นถ่านที่ได้จากการเผาถ่านซึ่งเป็นถ่านที่ได้จากถ่านไม้ ถ่านขานอ้อย ถ่านจากแกลบ ถ่านจากหินน้ำมันและถ่านจากกากน้ำตาล

- สำหรับดูดซับโลหะ (Metal adsorbents) เป็นถ่านกัมมันต์ที่เป็นตัวแยกพวกโลหะชนิดต่างๆ เช่น ถ่านที่ใช้ในการแยก ทอง เงิน แพลทินัม และแร่

2.1.3 กระบวนการผลิตถ่านกัมมันต์

กรรมวิธีการผลิตถ่านกัมมันต์มีมากมายหลายวิธี ซึ่งขึ้นกับชนิดของวัตถุดิบ และสมบัติของถ่านกัมมันต์ที่ต้องการ แต่โดยทั่วไปประกอบไปด้วยขั้นตอน 3 ขั้นตอนดังนี้ คือ การเตรียมวัตถุดิบ การคาร์บอนไนซ์ และการกระตุ้น แสดงดังรูปที่ 2.1



รูปที่ 2.1 กรรมวิธีการผลิตถ่านกัมมันต์ [9]

#### 2.1.3.1 การเตรียมวัตถุดิบ

การผลิตถ่านกัมมันต์สามารถเริ่มจากวัตถุดิบใดๆ ก็ได้ ที่มีคาร์บอนเป็นองค์ประกอบหลัก เช่น ไม้ ขี้เลื่อย กะลามะพร้าว ชังข้าวโพด หรือวัตถุดิบที่เป็นถ่าน เช่น ถ่านลิกไนต์ ถ่านบิทูมินัส เป็นต้น ในการผลิตเพื่อการค้า สมบัติบางประการของวัตถุดิบที่สำคัญในการผลิตถ่านกัมมันต์ มีดังนี้ คือ

- มีค่าคาร์บอนคงตัวสูง (Fixed carbon)
- มีปริมาณความชื้น (Moisture) ต่ำ
- มีสารที่ระเหยได้ (Volatile matter)
- มีปริมาณขี้เถ้า (Ash) ต่ำ
- ไม่สลายตัวเมื่อเก็บ
- สามารถใช้ผลิตถ่านกัมมันต์ที่มีคุณภาพสูง

การคัดเลือกวัตถุดิบที่เหมาะสมแก่การผลิตนั้น นอกจากพิจารณาสมบัติบางประการของวัตถุดิบแล้ว ยังต้องคำนึงราคาต้นทุน และกระบวนการผลิต ตลอดจนวัตถุประสงค์การนำถ่านกัมมันต์ไปใช้งานด้วย สำหรับการเตรียมวัตถุดิบ อาจนำวัตถุดิบมาร้อนคัดขนาดหรืออบเพื่อให้ได้ขนาดที่เหมาะสมก่อนที่จะนำไปสู่กระบวนการเผาหรือการกระตุ้นเพื่อผลิตถ่านกัมมันต์ซึ่งบางครั้งวัตถุดิบอาจมีความแข็งและเหนียว ยากแก่การบดวัตถุดิบโดยตรง ก็อาจนำวัตถุดิบนั้นไปเผาให้เป็นถ่านหรือการคาร์บอนไนซ์ (Carbonization) ก่อน แล้วจึงนำมาบดคัดขนาดก็ได้

#### 2.1.3.2 การคาร์บอนไนซ์ (Carbonization)

การคาร์บอนไนซ์เป็นกระบวนการทางไพโรไลซิส (Pyrolysis) ทำโดยการเผาวัตถุดิบในที่อับอากาศที่อุณหภูมิต่ำกว่า 800°C ขึ้นอยู่กับชนิดของวัตถุดิบ ทำให้เกิดผลิตภัณฑ์สามประเภท ได้แก่ ถ่านที่มีลักษณะสีดำเรียกว่า ชาร์ (Char) ส่วนที่เป็นของเหลวเรียกว่าทาร์ (Tar) และส่วนที่เป็นแก๊ส ขั้นตอนการคาร์บอนไนซ์จัดว่าเป็นขั้นตอนหนึ่งที่มีความสำคัญมากที่สุดในการผลิต

ถ่านกัมมันต์ เนื่องจากในการคาร์บอนไนซ์จะมีการเริ่มสร้างของโครงสร้างรูพรุน โดยในระหว่างการคาร์บอนไนซ์ ธาตุและองค์ประกอบต่างๆ ที่ไม่ใช่คาร์บอนรวมถึงสารระเหยต่างๆ เช่น ไฮโดรเจน ออกซิเจน ไนโตรเจน และน้ำ จะถูกกำจัดออกจากโครงสร้างของวัตถุดิบในรูปของแก๊สและน้ำมันทาร์ จากนั้นจะได้ถ่านชาร์ที่มีการจัดตัวของโครงสร้างผลึกที่ไม่เป็นระเบียบซึ่งจะมีช่องว่างรูพรุนระหว่างผลึก โดยถ่านชาร์ที่ได้จากการคาร์บอนไนซ์ควรมีลักษณะดังนี้

- มีสีดำตลอด (Uniformly black)
- เมื่อหักดูส่วนที่หักจะมีผิวมันเงา
- ปลายที่หักจะแหลมคม (Sharp)
- ปราศจากฝุ่นผง และซีไธ้

การคาร์บอนไนซ์ให้ได้ถ่านที่มีสมบัติที่ต้องการทำได้โดยการปรับภาวะให้เหมาะสม โดยมีตัวแปรคือ

#### 2.1.3.2.1 อุณหภูมิ

อุณหภูมิจะมีผลต่อปริมาณผลิตภัณฑ์มากที่สุด คือเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้น ปริมาณการเกิดถ่านชาร์จะลดลง ส่วนน้ำมันทาร์และแก๊สที่ได้เพิ่มมากขึ้น และสมบัติของน้ำมันทาร์จะมีกลุ่มโครงสร้างเปลี่ยนแปลงไปด้วย เพราะการเพิ่มอุณหภูมิเป็นการเพิ่มพลังงานเพื่อทำลายพันธะภายในโครงสร้างของวัตถุดิบนั้น

#### 2.1.3.2.2 อัตราความร้อน

อัตราความร้อนจะมีผลต่อสมบัติและปริมาณของน้ำมันทาร์และสารระเหย การเพิ่มอัตราการให้ความร้อนอย่างรวดเร็วจะมีผลทำให้ปริมาณสารระเหยถูกปลดปล่อยอย่างรวดเร็วทำให้ถ่านที่ได้มีรูพรุนขนาดใหญ่ ความว่องไวในการทำปฏิกิริยาสูงกว่าถ่านที่ได้จากการให้ความร้อนด้วยอัตราที่ต่ำกว่า เพราะถ่านชาร์ที่ได้จากการคาร์บอนไนซ์ด้วยอัตราการเพิ่มอุณหภูมิสูง คาร์บอนจะเรียงตัวเป็นระเบียบน้อยกว่า ทำให้เกิดช่องว่างเป็นรูพรุนขนาดใหญ่เมื่อทำการกระตุ้น สารกระตุ้นจะเข้าไปทำปฏิกิริยาได้ง่าย

#### 2.1.3.2.3 ตัวกลางของปฏิกิริยา

ตัวกลางของปฏิกิริยา (Medium of reaction) จะมีผลกระทบต่อปฏิกิริยา ถ้าแก๊สและไอที่เกิดระหว่างการไพโรไลซิสถูกพาออกไปอย่างรวดเร็ว โดยแก๊สที่เป็นตัวกลาง เช่น แก๊สไนโตรเจน (เฉื่อยต่อปฏิกิริยาการเผาไหม้ของคาร์บอน) และแก๊สจากการเผาไหม้ ถ้าตัวกลางเป็นแก๊สที่ได้จากการเผาไหม้ปริมาณถ่านที่ได้จะน้อยกว่าตัวกลางที่เป็นแก๊สไนโตรเจน แต่มีความว่องไวในการทำปฏิกิริยากับตัวกระตุ้นสูงกว่า

#### 2.1.3.2.4 ธรรมชาติของวัตถุติด

วัตถุติดแต่ละชนิดจะมีภาวะที่เหมาะสมแตกต่างกันในการคาร์บอนไนซ์ โดยถ่านกัมมันต์ที่แตกต่างกันอาจมีวิธีการกระตุ้นที่ต่างกัน เพื่อให้ได้ถ่านกัมมันต์ที่มีคุณภาพดี ที่สุด ซึ่งเหมาะแก่การนำไปใช้งานในระบบที่เหมาะสมต่อไป [6]

#### 2.1.4 ปัจจัยที่มีผลต่อการดูดซับ

2.1.4.1 สมบัติทางกายภาพและเคมีของตัวดูดซับ ได้แก่ พื้นที่ผิว ขนาดรูพรุนและ ส่วนประกอบทางเคมี เป็นต้น

2.1.4.2 สมบัติทางกายภาพและเคมีของตัวถูกดูดซับ ได้แก่ ขนาดของโมเลกุล ประจุไฟฟ้า ของโมเลกุล และส่วนประกอบทางเคมี เป็นต้น

2.1.4.3 ความเข้มข้นของตัวดูดซับในสารละลาย

2.1.4.4 ระยะเวลาในการดูดซับ

#### 2.1.5 ประโยชน์ของถ่านกัมมันต์

ในอุตสาหกรรมมีการใช้ถ่านกัมมันต์อย่างแพร่หลาย หน้าที่ของถ่านกัมมันต์ในแต่ละ อุตสาหกรรมจะแตกต่างกันไป ตัวอย่างเช่น

##### 2.1.5.1 ถ่านกัมมันต์ประเภทที่ใช้กับการดูดซับแก๊สหรือไอ

- ใช้ในอุตสาหกรรมทำหน้าที่ปกป้องกันแก๊สพิษ ทั้งที่ใช้ในการทหารและที่ใช้กัน ทั่วไป ทั้งนี้เพราะถ่านกัมมันต์สามารถดูดซับแก๊สพิษและไอของสารอินทรีย์ได้

- ใช้แยกแก๊สโซลีนออกจากแก๊สธรรมชาติ

- ใช้แยกเบนซีน (Benzene) ออกจากกลุ่มแก๊สอุตสาหกรรม

- ใช้แยกไอระเหยของตัวทำละลายที่ใช้แล้วเพื่อนำกลับมาใช้ใหม่ โดยถ่านกัมมันต์ จะดูดซับไอระเหยเหล่านั้นที่อุณหภูมิห้องและคายออกที่ความดันของไอต่ำๆ เช่น การสกัดด้วยตัวทำ ละลาย การหมัก อุตสาหกรรมพลาสติก ผลิตภัณฑ์ยาง เป็นต้น

- สิ่งเจือปนออกจากแก๊ส เช่น ไฮโดรเจน ไนโตรเจน ฮีเลียม อะเซทิลีน แอมโมเนีย คาร์บอนไดออกไซด์ คาร์บอนมอนอกไซด์ เป็นต้น

- กำจัดสารประกอบออร์แกนิกซัลเฟอร์ (Organic sulfur) เช่น ไฮโดรเจนซัลไฟด์ และสิ่งเจือปนอื่นๆ จากโรงงานอุตสาหกรรม

- กำจัดกลิ่นในอากาศ ในเครื่องปรับอากาศ ทำให้กลิ่นเหม็นลดน้อยลง

- ใช้ดูดซับกับมันตาฟรังสีออกจากปฏิกิริยานิวเคลียร์

2.1.5.2 ประเภทที่ใช้กับของเหลว (ฟอกสีและทำให้ของเหลวบริสุทธิ์) ซึ่งใช้ใน อุตสาหกรรมหลายประเภท เช่น

- ใช้ในอุตสาหกรรมน้ำตาล เพื่อฟอกสีและทำให้น้ำตาลดิบบริสุทธิ์ขึ้น

- ใช้ในอุตสาหกรรมน้ำมันและไขมันสำหรับบริโภค นอกจากใช้ในการฟอกสี ยังใช้ในการแยกเอาอยู่ และเปอร์ออกไซด์ออกจากร้ำมันและไขมันด้วย
- แยกสิ่งเจือปนจากผลิตภัณฑ์อาหาร เช่น เจลาติน น้ำส้ม เพ็กติน ซ็อกโกแลต น้ำผลไม้ เพราะไม่เป็นอันตรายและไม่เกิดปฏิกิริยากับผลิตภัณฑ์อาหาร
- ใช้ในอุตสาหกรรมเครื่องตีแอลกอฮอล์ เช่น ไวน์ วิสกี้ มักใช้ถ่านกัมมันต์เพื่อดูดซับสารที่ไม่ต้องการเช่น เอสเทอร์ ทำให้ได้เครื่องดื่มที่มีรสชาติดีขึ้น
- ใช้ในอุตสาหกรรมเคมีและยา เพื่อกำจัดสิ่งเจือปนในยาและเคมีภัณฑ์อื่นๆ เช่น สเตรปโตมัยซิน (Streptomycin) คาเฟอีน (Caffeine) โซเดียมอะซิเตท (Sodium acetate) รวมทั้งกรดต่างๆ
- ใช้ทำน้ำดื่มให้บริสุทธิ์ เป็นการกำจัดสีรส สี และกลิ่น นอกจากนี้ยังใช้การบำบัดน้ำเสีย
- ใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาหรือพาสารเร่งปฏิกิริยา (Catalyst carrier) เช่น ตัวพาสารเร่งปฏิกิริยาสำหรับปฏิกิริยาไฮโดรจีเนชัน (Hydrogenation) เป็นตัวรองรับสารเร่งปฏิกิริยา (Catalyst support) สำหรับซิงค์อะซิเตท (Zinc acetate) ในโรงงานผลิตไวนิลคลอไรด์ (Vinyl acetate)
- ใช้ในทางการแพทย์ เช่น ให้ยาถูกดูดซับบนถ่านกัมมันต์ ยาจะค่อยๆ ออกฤทธิ์โดยมีความเข้มข้นสม่ำเสมอ ตัวอย่างคือ ไฮโดรซิลอะมิโนฟีนิลสโซนิคแอซิด (Hydroxylaminophenylarsonic acid) สำหรับรักษาโรคที่เกิดจากการติดเชื้ออะมีบา และพาราไซต์ และยังใช้ดูดสารพิษจากผู้ที่กินยาเกินขนาด หรือกินยาพิษ นอกจากนี้ยังใช้รักษาอาการมีแก๊สในกระเพาะอาหารอีกด้วย

#### 2.1.7 การคืนสภาพของถ่านดูดซับ (Carbon regenerate)

เมื่อถ่านถูกใช้งานไปนานๆ รูพรุนของถ่านจะถูกอุดตันด้วยโมเลกุลของสิ่งสกปรก ทำให้ถ่านหมดประสิทธิภาพในการดูดซับ เนื่องจากถ่านกัมมันต์มีราคาสูง ดังนั้นเพื่อที่จะลดค่าใช้จ่ายในการกำจัด จะต้องนำถ่านกัมมันต์ที่หมดประสิทธิภาพ (Exhausted carbon) มาฟื้นฟูสภาพเพื่อนำกลับมาใช้งานได้ อีก การฟื้นฟูสภาพทำได้โดยการนำถ่านไปกำจัดโมเลกุลของสิ่งสกปรกที่อุดอยู่ในรูของถ่าน ซึ่งอาจทำได้หลายวิธี เช่น วิธีทางเคมี ได้แก่ การนำถ่านกัมมันต์ไปเผาในเตาอุณหภูมิสูง โดยควบคุมการเผาไหม้ของถ่านกัมมันต์ ซึ่งประกอบไปด้วยขั้นตอนต่างๆ ดังนี้

- ถ่านกัมมันต์ที่หมดประสิทธิภาพแล้วจะรวมตัวกันเป็นน้ำขุ่น (Slurry) ถูกสูบเข้ามาในระบบฟื้นฟูคุณภาพ
- ถ่านกัมมันต์จะถูกแยกออกจากน้ำแล้วจึงส่งเข้าเตาเผาที่อุณหภูมิ 815-927°C ควบคุมการเผาไหม้โมเลกุลของสิ่งสกปรกในรูของเม็ดถ่านระเหยเป็นไอหรือนำกลับมาใช้
- ถ่านกัมมันต์ที่ร้อนจัดจะถูกทำให้เย็น โดยจุ่มลงในน้ำ (Quenching)

- ถ่านที่เย็นแล้วถูกนำกลับไปยังล่าง แยกเศษผงถ่านออกแล้วจึงสูบลไปเก็บไว้หรือนำกลับมาใช้งาน

การฟื้นฟูสภาพของถ่านกัมมันต์จะใช้เวลาประมาณ 30 นาที และสิ้นเปลืองพลังงานประมาณ 4,250 Btu/lb ในแต่ละขั้นตอนจะสูญหายไปประมาณร้อยละ 2-10 [7]

## 2.2 การเร่งปฏิกิริยา (Catalysis)

คำว่าคะตะไลซิส มาจากภาษากรีกสองคำได้แก่คำว่า คะตะ (Cata) หมายถึงการหัก (Down) ส่วนไลซินมาจากคำว่า ไลซีน (Lysein) หมายถึงการแยกหรือการแตก (Split or break) ดังนั้นผลิตภัณฑ์ที่เป็นโมเลกุลขนาดเล็ก อย่างไรก็ตาม เบอร์เซเลียสได้ให้คำจำกัดความของตัวเร่งปฏิกิริยาไว้ อีกแห่งหนึ่งว่า “ตัวเร่งปฏิกิริยา คือสารที่ทำให้เกิดปฏิกิริยาเร่งโดยไม่ให้เกิดการสูญเสียในกระบวนการ” [8]

ความหมายที่สำคัญอย่างหนึ่งตามคำจำกัดความของคะตะไลซิส ได้แก่คำจำกัดความที่ว่า “ตำแหน่งของการเกิดสมดุลทางเคมีที่มีตัวคะตะลิสต์เป็นตัวเร่งในปฏิกิริยาจะเป็นตำแหน่งเดียวกันกับสมดุลทางเคมีที่ไม่มีตัวคะตะลิสต์” คำจำกัดความเช่นนี้จึงถูกใช้เป็นพื้นฐานในการคำนวณทางเทอร์โมไดนามิกส์ โดยถือเอาความแตกต่างระหว่างภาวะเริ่มต้นและสุดท้ายทางค่าเทอร์โมไดนามิกส์ที่ได้ปฏิกิริยาเท่านั้นเป็นตัวคำนวณ หรืออาจกล่าวสรุปได้ว่า ณ ที่อุณหภูมิหนึ่งๆ การเปลี่ยนแปลงค่ามาตรฐานทางเอนโทรปี และ เอนโทรปีของปฏิกิริยามีคะตะลิสต์หรือไม่มีคะตะลิสต์ต้องมีค่าเท่ากันเสมอ ดังนั้นการวัดการเปลี่ยนแปลงของเอนโทรปีของปฏิกิริยาเคมีจึงมีประโยชน์อย่างมากในการศึกษาปฏิกิริยาที่มีตัวเร่งปฏิกิริยา [9]

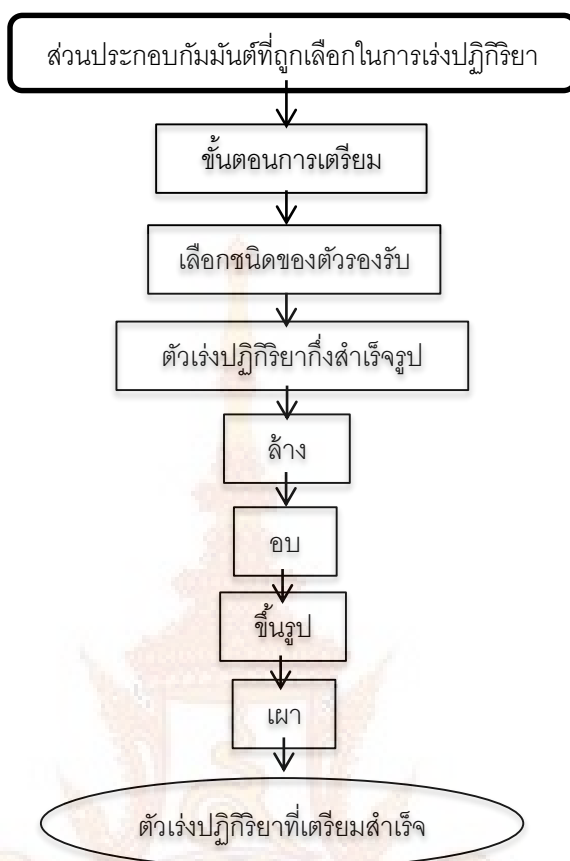
## 2.3 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา

ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นของแข็งมักจะประกอบด้วยสารกัมมันต์หลักที่สามารถเร่งปฏิกิริยา ตัวรองรับ และในบางกรณีอาจมีการเติมตัวส่งเสริม (Promoter) เนื่องจากการทำงานในการเร่งปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาส่วนใหญ่จะต้องอาศัยพื้นผิว ดังนั้นจึงจำเป็นต้องทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาเหล่านั้นมีพื้นผิวมากที่สุดเท่าที่จะทำได้ นอกจากนี้ยังจะต้องหาวิธีการต่างๆ ที่จะทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาเหล่านั้นมีเสถียรภาพมากที่สุด ขั้นตอนโดยทั่วไปในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาแสดงดังรูปที่ 2.2

ขั้นตอนในการเตรียมการก่อนการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยานั้น จำเป็นอย่างยิ่งที่จะต้องมีการสำรวจรวบรวมข้อมูลต่างๆ จากวารสารทางวิชาการ และเตรียมสารเคมี เครื่องมือ และอุปกรณ์ต่างๆ ที่ต้องใช้ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยานั้น ขั้นตอนต่อไปจะเลือกชนิดของตัวรองรับและผลิตตัวเร่งปฏิกิริยากิ่งสำเร็จรูป การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยากิ่งสำเร็จรูปนี้สามารถทำได้หลายวิธีด้วยกัน คือ วิธีฝัง-จุ่ม (Impregnation) วิธีตกตะกอนร่วม (Co-precipitation) วิธีตกตะกอน (Precipitation) วิธีคลุกเคล้า (Kneading) วิธีการแลกเปลี่ยนไอออน (Ion exchange) วิธีการหลอมเหลว (Melting) เป็น

ต้น และหลังจากที่เตรียมตัวเร่งปฏิกิริยากิ่งสำเร็จรูปเรียบร้อยแล้ว ก็อาจจำเป็นต้องทำการล้างซึ่งโดยปกติแล้วจะใช้น้ำ เพื่อกำจัดส่วนประกอบที่ไม่ต้องการออก ในกรณีที่ส่วนประกอบหลักที่เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาหลักสามารถละลายน้ำได้ ถ้าเป็นเช่นนั้น ในขณะที่ทำการล้างส่วนประกอบเหล่านี้ อาจละลายหายไปกับน้ำได้ ดังนั้น เราอาจจะต้องตรวจสอบปริมาณของส่วนประกอบหลักเหล่านี้ที่ละลายหายไปเพื่อปรับปริมาณการใช้วัตถุดิบหรือจำเป็นต้องใช้สารอื่นที่ไม่ใช่น้ำในการล้าง ต่อจากนั้นจำอบเพื่อไล่ตัวทำละลายต่างๆ ที่อุณหภูมิ 80-300°C ข้อควรระวังในขณะที่ทำการอบแห้ง คือ การเกิดไหมไม่สม่ำเสมอในการกระจายตัวของส่วนประกอบหลักที่ฉาบบนตัวรองรับ โดยเฉพาะอย่างยิ่ง ในกรณีที่ส่วนประกอบหลักและตัวรองรับมีค่าสัมพรรคภาพ (Affinity) ที่ต่ำ ก็จะทำให้ส่วนประกอบหลักเกิดการกระจายตัวไม่สม่ำเสมอขึ้นบนตัวรองรับได้ ดังนั้นเพื่อหลีกเลี่ยงปัญหาเช่นนี้ เราสามารถทำได้โดยการอบแห้งที่อุณหภูมิต่ำและใช้เวลาในการอบให้นานมากขึ้น

ต่อจากนั้น จะทำการขึ้นรูปให้ได้เม็ดตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีความแข็งแรงและขนาดที่เหมาะสมกับเครื่องปฏิกรณ์หรือภาวะในการทำปฏิกิริยา ในบางกรณีตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีรูปร่างทรงกลมขนาดเล็กมากๆ (Micro sphere, MS) ที่ใช้ในเครื่องปฏิกรณ์แบบ Fluidized bed จะถูกผลิตขึ้นพร้อมๆ กับอบแห้ง ในขั้นสุดท้ายของการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา จะทำการกระตุ้นตัวเร่งปฏิกิริยาโดยการเผาตัวเร่งปฏิกิริยากิ่งสำเร็จรูปภายใต้ภาวะออกซิไดซ์หรือรีดิวซ์ หรืออาจจะมีไอน้ำพร้อมทั้งกำจัดส่วนประกอบที่ไม่ต้องการออกไป นอกจากจุดประสงค์เพื่อกระตุ้นตัวเร่งปฏิกิริยาแล้ว ในขั้นสุดท้ายอาจทำขึ้นเพื่อเพิ่มค่าการเลือก (Selectivity) ของปฏิกิริยาให้สูงขึ้น โดยการปรับความแรงของตำแหน่งกัมมันต์ด้วยการทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาบางส่วนเกิดการซินเตอร์ริงถ้าการเผาถูกดำเนินภายใต้ภาวะที่มีอากาศ เกลือของโลหะหรือเกลือไฮดรอกไซด์ของโลหะจะเปลี่ยนเป็นไปเป็นโลหะออกไซด์ และถ้าออกไซด์นั้นถูกรีดิวซ์อย่างต่อเนื่องที่อุณหภูมิสูงก็จะทำให้เกิดเป็นโลหะขึ้น ข้อควรระวังคือ ภาวะบรรยากาศที่ใช้ในขณะที่ให้ความร้อนนั้นแม้จะทำให้อุณหภูมิเดียวกัน ก็จะส่งผลต่อโครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยาได้เช่นกัน



รูปที่ 2.2 แผนภาพวิธีการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโดยทั่วไป [13]

วิธีการต่าง ๆ ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยากึ่งสำเร็จรูปอย่างพอสังเขปดังนี้

### 2.3.1 วิธีการทำให้เอิบชุ่ม (Impregnation)

วิธีนี้เป็นวิธีการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดที่มีตัวรองรับวิธีหนึ่ง ซึ่งเป็นที่นิยมใช้กันมากที่สุด วิธีทำให้เอิบชุ่มเป็นวิธีการแช่ตัวรองรับลงในสารละลายที่มีส่วนประกอบกัมมันต์หลักที่เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา หรือการทำให้ตัวรองรับชุ่มด้วยสารละลายนั้น ซึ่งสามารถแบ่งออกได้ 5 วิธี (รูปที่ 2.3) คือ

#### 2.3.1.1 วิธีการดูดซับ (Adsorption)

ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยวิธีดังนี้ ก่อนการเตรียมจะต้องตรวจสอบดูว่า ตัวรองรับที่เลือกใช้สามารถดูดซับสารที่เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา เช่น ไอออนของโลหะได้มากน้อยเพียงใด หลังจากนั้นจึงทำการดูดซับภายใต้ภาวะที่จะทำให้ปริมาณการดูดซับต่ำกว่าดูดซับอิ่มตัว เพื่อให้มั่นใจว่าปริมาณของสารทั้งหมดถูกดูดซับจนหมด แต่ถ้าวการดูดซับถูกกระทำขึ้นโดยการแช่ตัวรองรับในสารละลายที่มีส่วนประกอบกัมมันต์ที่ใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยามากเกินกว่าปริมาณการดูดซับที่อิ่มตัว และ

ตามด้วยการกรองเอาส่วนเกินออก โดยเรียกวิธีนี้ว่า การดูดซับที่ภาวะสมดุล (Equilibrium adsorption)

#### 2.3.1.2 วิธีการเติมรูพรุน (Pore filling)

การเตรียมโดยวิธีนี้ ผู้เตรียมจะต้องวัดหาปริมาตรของรูพรุนภายในตัวรองรับก่อน หลังจากนั้นก็จะเติมสารละลายที่มีส่วนประกอบของตัวเร่งปฏิกิริยาในปริมาตรเท่ากับปริมาตรของรูพรุน ซึ่งตัวรองรับก็จะดูดเอาสารละลายเหล่านั้นเข้าไปในรูพรุน

#### 2.3.1.3 วิธีทำให้เปียกชุ่ม (Incipient wetness)

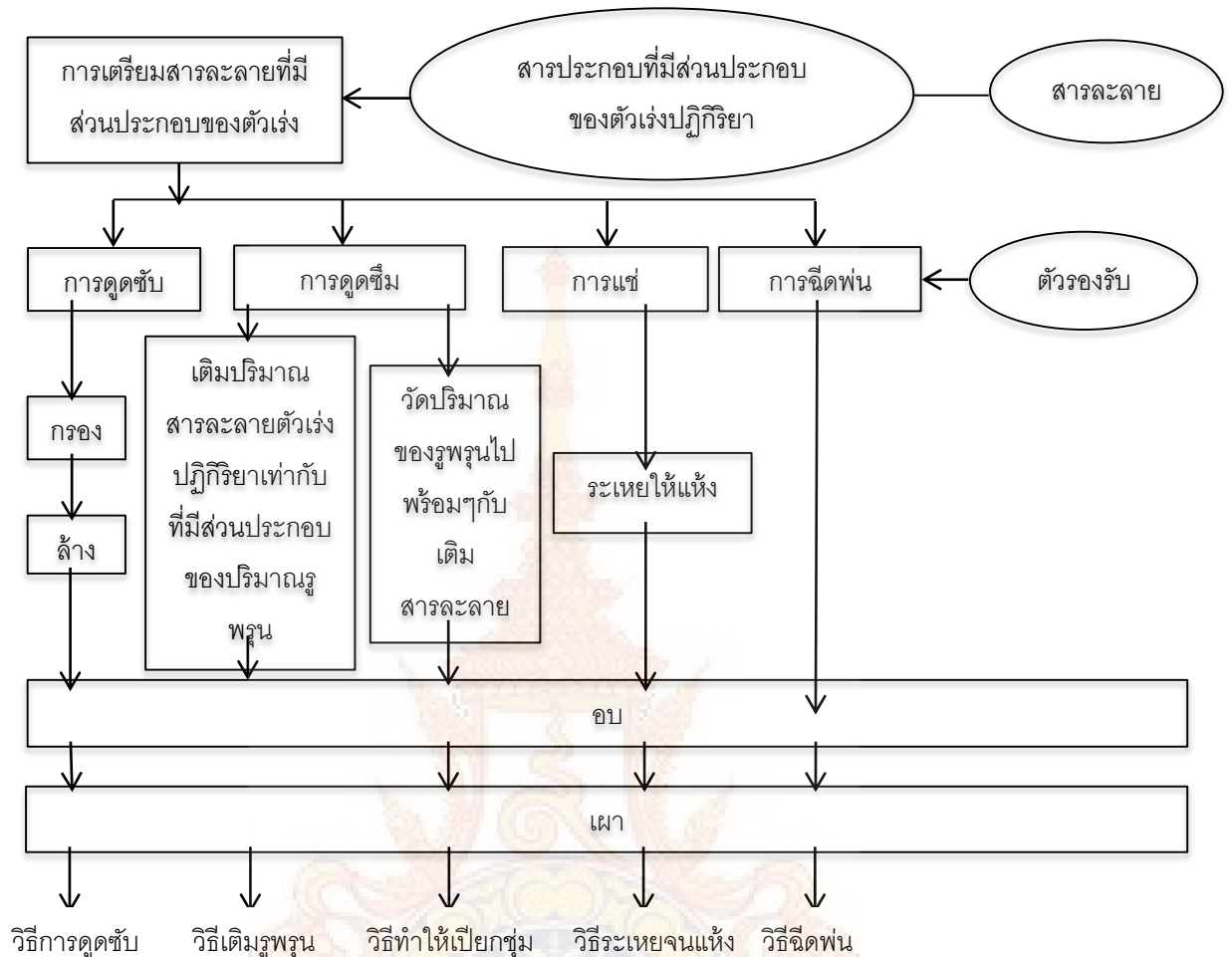
วิธีนี้เป็นวิธีการทำให้ตัวรองรับเปียกชุ่มไปพร้อมๆ กับการวัดปริมาตรของรูพรุนของตัวรองรับนั้นโดยการกวนตัวรองรับไปพร้อมๆ กับหยดสารละลายที่มีส่วนประกอบของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยบิวเรตลงบนพื้นผิวของตัวรองรับ จนกระทั่งตัวรองรับนั้นเปียกอย่างทั่วถึง แต่ไม่เหลือมากจนเกินไป ปริมาณการเคลือบสามารถปรับเปลี่ยนได้โดยการเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของสารละลาย

#### 2.3.1.4 วิธีการระเหยจนแห้ง (Evaporation to dryness)

วิธีนี้เป็นวิธีการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา โดยการแช่ตัวรองรับลงในสารละลายที่มีส่วนประกอบของตัวเร่งปฏิกิริยาและนำขึ้นวางบนอ่างน้ำร้อน ทำการกวนไปพร้อมๆ กับการให้ความร้อนตัวทำละลาย (เช่น น้ำ) จะถูกระเหยจนกระทั่งส่วนประกอบของตัวเร่งปฏิกิริยานั้นแห้งติดอยู่บนตัวรองรับ วิธีนี้เหมาะสำหรับใช้ในกรณีที่ต้องการให้ปริมาณการเคลือบมีจำนวนมากๆ หรือในกรณีที่สัมพรรคภาพ (Affinity) ระหว่างตัวรองรับและสารละลายที่มีส่วนประกอบของตัวเร่งปฏิกิริยามีค่าต่ำ แต่ข้อเสียของวิธีนี้คือ ยากที่จะทำให้การกระจายตัวของส่วนประกอบเกิดขึ้นอย่างสม่ำเสมอ

#### 2.3.1.5 วิธีฉีดพ่น (Spray)

วิธีการนี้จะทำโดยการใส่ตัวรองรับเข้าไปในเครื่องระเหย และทำการกวนไปพร้อมๆ กับระบายแก๊สออกจากเครื่องระเหยนั้น หลังจากนั้นทำการฉีดพ่นสารละลายที่มีส่วนประกอบของตัวเร่งปฏิกิริยาลงบนตัวรองรับไปพร้อมๆ กับการอบให้แห้ง



รูปที่ 2.3 แผนภาพของวิธีทำให้เปียกชุ่ม

จากวิธีต่างๆ ที่กล่าวข้างต้น จะเห็นได้ว่าวิธีทำให้เปียกชุ่มเป็นวิธีการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาที่ค่อนข้างง่าย และสามารถควบคุมปริมาณการฉาบของสารได้ ข้อควรระวังคือ นอกจากวิธีการดูดซับแล้ว จะไม่มีกระบวนการล้าง ดังนั้นถ้ามีส่วนประกอบที่ไม่ต้องการปะปนอยู่แล้ว ส่วนประกอบนี้ไม่สามารถถูกกำจัดออกได้ เมื่อทำการอบหรือเผาก็จะเกิดเป็นสิ่งปนเปื้อนหลงเหลืออยู่ในตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเหตุนี้ เพื่อไม่ให้มีสิ่งปนเปื้อนหลงเหลืออยู่ จึงจำเป็นที่จะต้องเลือกใช้วัสดุที่บริสุทธิ์

ในกรณีการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโดยวิธีทำให้เปียกชุ่มแบบการดูดซับ ความแข็งแรงของแรงดึงดูดระหว่างตัวรองรับและสารที่มีส่วนประกอบของตัวเร่งปฏิกิริยานั้น จะมีผลกระทบอย่างมากต่อลักษณะการกระจายของส่วนประกอบ ดังนั้นเราจำเป็นต้องอย่างยิ่งที่จะต้องทำการศึกษาความสามารถในการดูดซับระหว่างตัวรองรับและสารประกอบที่ใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาให้ดี ถ้าเราเลือกใช้ตัวรองรับที่มีสัมพรรคภาพที่ดีเพียงพอต่อสารประกอบ ก็ทำให้สามารถควบคุมขนาดของอนุภาคของส่วนประกอบแรงมากเกินไป ก็จะทำให้ส่วนประกอบของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นตัวทำละลายนั่นถูกดูดซับอยู่บริเวณที่

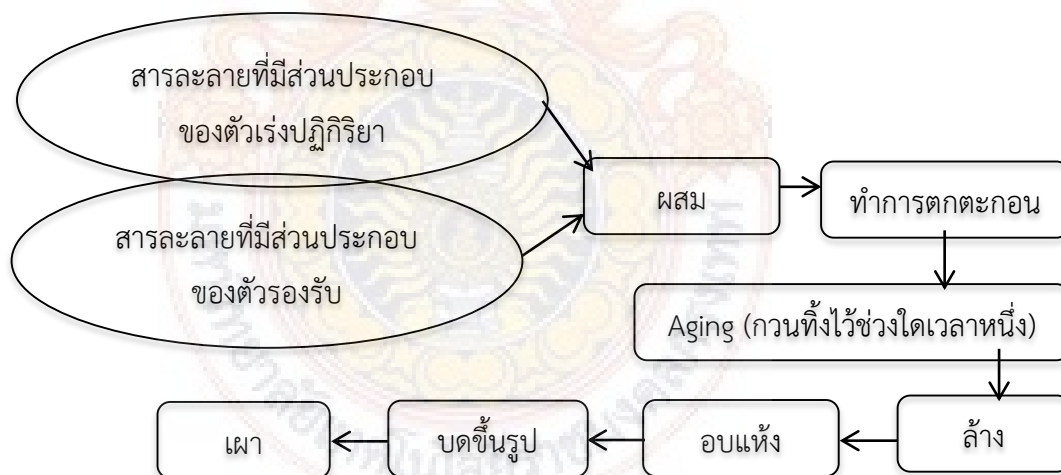
ปากทางเข้าของรูพรุน ไม่สามารถเข้าสู่ภายในได้อย่างทั่วถึง ทำให้ขนาดอนุภาคของส่วนประกอบของตัวเร่งปฏิกิริยาภายในรูพรุนมีขนาดสม่ำเสมอ

นอกจากนี้ยังมีข้อควรคำนึงถึงอื่นๆ อีกในกรณีที่ต้องการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาแบบการทำให้อะโรบิก เช่น การทำให้ตัวรองรับเปียกชื้นด้วยตัวทำละลาย (เช่น น้ำ) ไล่ล่วงหน้า การใช้สารละลายที่มีความเข้มข้นต่ำ การเตรียมที่อุณหภูมิ การใช้เวลาในการเตรียมให้ยาวนานขึ้น และการทำแบบฝังจุ่มอบและเผาซ้ำๆ กันหลายๆ ครั้ง

### 2.3.2 วิธีการตกตะกอน

#### 2.3.2.1 วิธีการตกตะกอน

การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโดยวิธีการตกตะกอนร่วมกันนั้นสามารถทำได้ (รูปที่ 2.4) คือนำเอาสารละลายที่มีส่วนประกอบของสารที่จะใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยามากกว่าหนึ่งชนิดและสารละลายที่มีส่วนประกอบของสารที่จะใช้เป็นตัวรองรับผสมเข้าด้วยกัน หลังจากนั้นทำการเติมสารก่อตะกอน (Precipitant) ลงไป ในบางครั้งการตกตะกอนร่วมอาจจะมีเพียงส่วนประกอบของสารที่เป็นตัวเร่งปฏิกิริยามากกว่าสองชนิดเท่านั้น โดยไม่มีส่วนประกอบของตัวรองรับก็ได้ หลังจากที่ได้ตกตะกอนแล้วก็จะทำการล้าง อบ ขึ้นรูปและเผาต่อไป



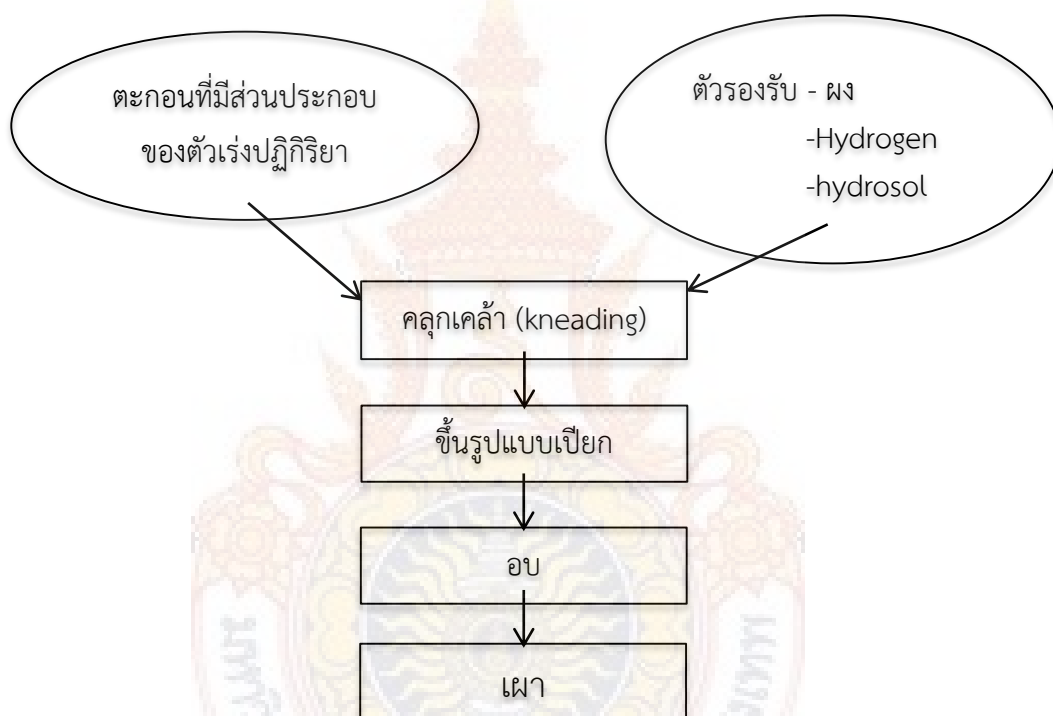
รูปที่ 2.4 แผนภาพของวิธีตกตะกอนร่วม [13]

#### 2.3.2.2 วิธีการตกตะกอนและพอกพูนบนตัวรองรับ (Deposition-precipitation)

วิธีการนี้สามารถทำได้ คือ เติมตัวรองรับลงในสารละลายที่มีส่วนประกอบของตัวเร่งปฏิกิริยา หลังจากนั้นทำการกวนไปพร้อมๆ กับเติมสารก่อตะกอน ส่วนประกอบของตัวเร่งปฏิกิริยาจะก่อตะกอนและพอกพูนบนตัวรองรับ ต่อจากนั้น จะทำการล้างสารก่อตะกอนที่มากเกินไปหรือไอออนลบออกด้วยน้ำ พร้อมทั้งการอบและเผาต่อไป ตัวรองรับที่ใช้อาจจะมีลักษณะเป็นเม็ดผง

### 2.3.2.2 วิธีการคลุกเคล้า (Kneading)

รูปที่ 2.5 แสดงขั้นตอนการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโดยวิธีการคลุกเคล้า (Kneading) ซึ่งเริ่มด้วยการเตรียมตะกอนของส่วนประกอบที่จะใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาซึ่งอาจจะมีมากกว่า 1 ชนิดก่อน หลังจากนั้นจึงเติมตัวรองรับที่มีลักษณะเป็นผงหรือไฮโดรเจนหรือไฮโดรซอลผสมลงไปกับตะกอนดังกล่าวที่ได้เตรียมขึ้น นอกจากนี้ยังอาจจะมีการเติมสารยึดเหนี่ยว เช่น น้ำ ผสมลงไปด้วย หลังจากนั้นจะทำการคลุกเคล้าด้วยเครื่องบอลมิล (Ball mill) วิธีนี้จะทำให้ได้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ค่อนข้างมีความสม่ำเสมอ

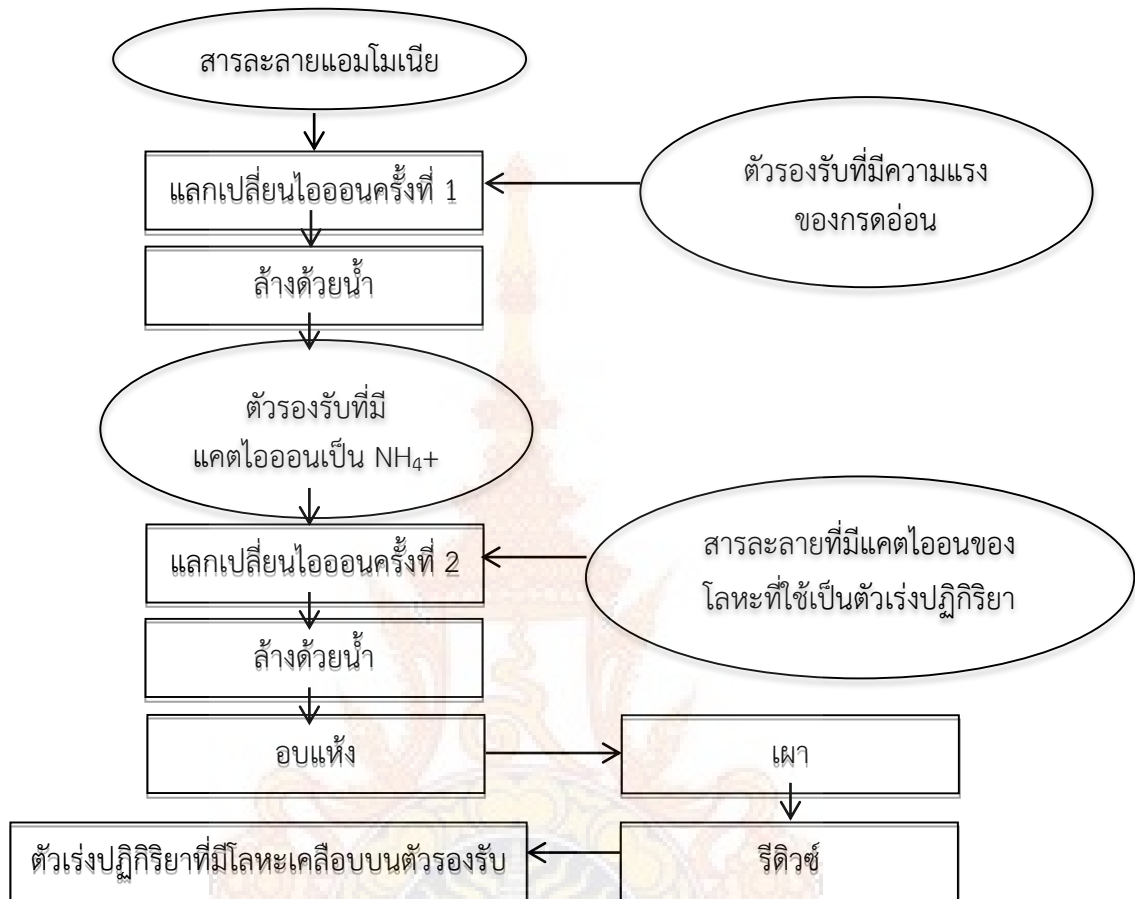


รูปที่ 2.5 แผนภาพของวิธีการคลุกเคล้า [13]

### 2.3.3 วิธีแลกเปลี่ยนไอออน (Ion exchange)

ตัวรองรับที่สามารถถูกนำมาใช้การเตรียมโดยวิธีนี้ จะต้องมีความสามารถในการแลกเปลี่ยนไอออนบวกได้ เช่น ซีโอไลต์ชนิดต่างๆ ซิลิกา ซิลิกาอะลูมินา เรซินที่สามารถแลกเปลี่ยนไอออน และถ่านกัมมันต์ที่ถูกกระตุ้นด้วยกรดไนตริก เป็นต้น การเตรียมโดยวิธีนี้จะมีข้อดี คือ ทำให้การกระจายตัวของโลหะที่ใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาบนตัวรองรับสูง เนื่องจากไอออนบวกของโลหะจะหยุดนิ่งอยู่บนตัวรองรับนั้น ดังนั้นปริมาณการเคลือบจึงขึ้นอยู่กับปริมาณของไอออนบวกของตัวรองรับที่สามารถแลกเปลี่ยนไอออนกับไอออนบวกของโลหะนั้นได้ โดยไม่สามารถฉาบได้เกินกว่า

ความสามารถในการแลกเปลี่ยนไอออนนั้น ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เหมาะสมสำหรับการเตรียมโดยวิธีนี้ คือ โลหะที่มีค่า เช่น Pt และ Pd เป็นต้น



รูปที่ 2.6 แผนภาพการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโดยวิธีแลกเปลี่ยนไอออน [13]

ตัวเร่งปฏิกิริยา Pd/SiO<sub>2</sub>, Pd/SiO<sub>2</sub>·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> และ Pd/C ที่เตรียมขึ้นโดยวิธีนี้ จะมีขนาดของอนุภาคของ Pd เล็กมากคือ มีขนาดเล็กกว่า 10 nm โดยประมาณ และขนาดก็ไม่แตกต่างกันมาก การกระจายตัวสม่ำเสมอ นอกจากนี้ยังทนต่อความร้อนได้ดี ส่วนในกรณีของ Pt และ Pd ที่เคลือบบนซีโอไลต์ที่เตรียมโดยวิธีการแลกเปลี่ยนไอออนนี้ และตามด้วยการบำบัดด้วยความร้อนที่อุณหภูมิต่ำกว่า 300°C ก็จะทำให้ Pt และ Pd สามารถกระจายตัวได้ดีในระดับของอะตอม ถ้าตัวรองรับเป็นแบบแลกเปลี่ยนไอออนบวกที่มีความแรงของกรดมาก เช่น ซีโอไลต์ จะสามารถแลกเปลี่ยนไอออนบวก (Na<sup>+</sup>, H<sup>+</sup>) ของตัวรองรับได้โดยตรงกับส่วนประกอบของตัวเร่งปฏิกิริยา เช่น ไอออนบวกของโลหะ แต่ในกรณีของตัวรองรับจำพวกซิลิกาอะลูมินาหรือซิลิกา ซึ่งมีการแตกของโปรตอนที่ PH ต่ำค่อนข้างยาก จะไม่สามารถแลกเปลี่ยนไอออนโดยตรงกับโปรตอนของตัวรองรับไปเป็น NH<sub>4</sub><sup>+</sup> ก่อนโดนการแช่ตัวรองรับนั้นลงในสารละลายแอมโมเนียที่มีความเข้มข้นโดยประมาณ 1 N หลังจากนั้นจึงจะนำไปทำ

การแลกเปลี่ยน  $\text{NH}_4^+$  กับแคตไอออนของโลหะอีกครั้งหนึ่ง ดังแสดงในรูปที่ 2.6 ถ้าใช้เกลือโลหะที่มีฤทธิ์เป็นเบส เช่น ไอออนเชิงซ้อนของโลหะอะมีน จำเป็นที่จะต้องทำการแลกเปลี่ยนไอออนที่ภาวะ pH สูงๆ และหลังจากที่มีการแลกเปลี่ยนไอออนแล้ว จะล้างเอาแอนไอออนที่ไม่ต้องการล้างออกด้วยน้ำ และทำการอบและเผาต่อไป [10]

## 2.4 วิธีการผลิตกรีนดีเซล [11]

วัตถุดิบที่ได้มาจากชีวภาพจะมีความซับซ้อน โดยในความเป็นจริงวัสดุเหล่านี้จะมีออกซิเจนอยู่จำนวนมาก วัตถุดิบหลักที่สนใจในกระบวนการกรีนดีเซลคือน้ำมันพืชเป็นหลัก เช่น ถั่วเหลือง ปาล์ม สบู่ดำหรือน้ำมันเรพซิด ผลิตภัณฑ์อื่นๆ เช่น ไขมันสัตว์และจารปิยังสามารถใช้เป็นวัตถุดิบอีกด้วย ส่วนใหญ่น้ำมันพืชจะประกอบด้วยไตรกลีเซอไรด์กับกรดไขมัน 1-2% โครงสร้างเคมีของโมเลกุลไตรกลีเซอไรด์แสดงในรูปที่ 2.7



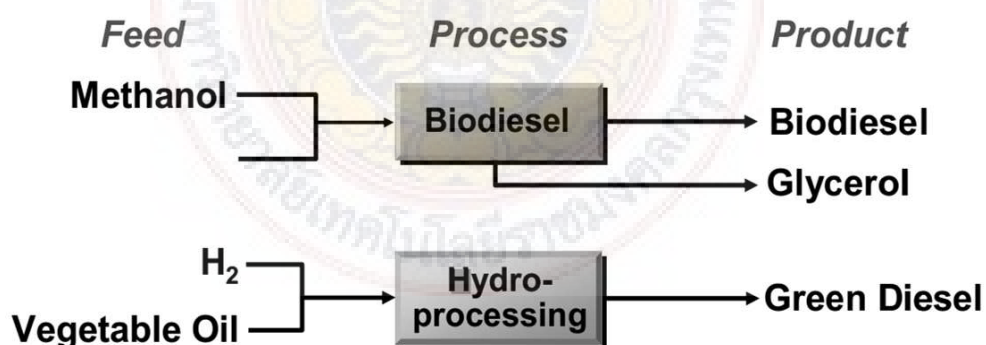
รูปที่ 2.7 โครงสร้างทางเคมีของไตรกลีเซอไรด์ [11]

ทั้งไตรกลีเซอไรด์และกรดไขมันอิสระจะมีโซ่ตรงของอะลิฟาติกไฮโดรคาร์บอน (Aliphatic hydrocarbon) ค่อนข้างยาว อะลิฟาติกไฮโดรคาร์บอนจะประกอบด้วยอะตอมของคาร์บอนเลขคู่เสมอ โดยทั่วไปไม่มีอิมัลด์ และสอดคล้องกับช่วงของเลขคาร์บอนที่พบโดยทั่วไปในเชื้อเพลิงดีเซล นั่นคือ “หัวใจหลัก” ของคาร์บอนในโมเลกุลไตรกลีเซอไรด์ สมบัติของน้ำมันพืชที่หลากหลายเมื่อเปรียบเทียบกับเชื้อเพลิงดีเซลที่ได้จากปิโตรเลียมในตารางที่ 2 ปริมาณที่ได้ของศักยภาพเชื้อเพลิงดีเซลจากน้ำมันพืชเกือบ 100% เมื่อดีเซลแสดงให้เห็นถึงปริมาณน้ำมันดิบเมื่อกลั่นเกือบ 20% เท่านั้น

ตารางที่ 2.3 การเปรียบเทียบวัตถุดิบน้ำมันพืช [11]

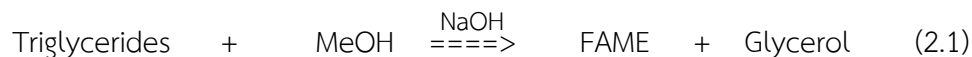
Bio -Feedstock	Price (\$/bbl)	Diesel Yield, (%)	Carbon Number	Olefins, (mol-%)
WTI Crude	68	20	11-22	0
Rapeseed oil	89	99	16-22	94
Soy oil	75	99	16-18	84
Palm oil	62	99	16-18	58
Jatropha oil	44	99	16-18	77

สองกระบวนการสำหรับการเปลี่ยนน้ำมันพืชให้เป็นเชื้อเพลิงดีเซลแสดงให้เห็นในรูปที่ 2.8 โดยทั่วไปกระบวนการในการผลิตเชื้อเพลิงดีเซลคือวิธีเอสเทอร์ริฟิเคชัน (Esterification) ด้วยเมทานอลในโซดาไฟที่ได้ผลิตภัณฑ์คือ FAME กับกลีเซอรอลที่เป็นผลพลอยได้ กลีเซอรอลคือผลิตภัณฑ์จากคาร์บอน และมีขายอย่างจำกัด โดยเฉพาะอย่างยิ่งในรูปแบบการเจือปน การไฮโดรโพรเซสซิง (Hydroprocessing) ใช้ไฮโดรเจนเพื่อกำจัดออกซิเจนออกจากโมเลกุลของไตรกลีเซอไรด์ ซึ่งใช้ในกระบวนการกรีนดีเซล ออกซิเจนที่กำจัดออกในสองปฏิกิริยา คือ ดีคาร์บอกซิเลชันและไฮโดรดีคาร์บอกซิเลชัน (Hydrodeoxygenation) ข้อจำกัดของแต่ละปฏิกิริยาขึ้นอยู่กับตัวเร่งปฏิกิริยาและสถานะที่ใช้สำหรับกระบวนการ ในกระบวนการกรีนดีเซลที่ได้ผลเป็นโพรเพนและสามารถฟื้นฟูได้ง่ายเมื่อกระบวนการรวมไปถึงการกลั่น ส่วนประกอบออกซิเจนจะมีฟีดที่เป็นผลิตภัณฑ์ของอีเทอร์คือ CO/CO<sub>2</sub> หรือ น้ำ นอกจากนี้ พันธะโอเลฟินที่อิ่มตัว ผลที่ได้ในผลิตภัณฑ์มีส่วนประกอบของพาราฟินเท่านั้น



รูปที่ 2.8 วิธีทางกระบวนการของการเปลี่ยนน้ำมันพืชให้กลายเป็นน้ำมันเชื้อเพลิง [11]

ในทางเคมีวิธีการของไบโอดีเซลหรือ FAME มีปัญหาจากกระบวนการ ซึ่งปริมาณสารสัมพันธ์ของปฏิกิริยามีดังนี้



เกือบ 8% ของปริมาณผลิตภัณฑ์คือกลีเซอรอล ซึ่งผลิตภัณฑ์มีค่าต่ำในส่วนที่เจือปนและมีขายอย่างจำกัดเมื่อกลั่นแล้ว เมทานอลจำเป็นต้องมีฟีดรวมและวัตถุดิบที่ประกอบด้วยความเข้มข้นสูงของกรดไขมันที่สามารถเป็นสาเหตุการเกิดปัญหาที่มาจากปฏิกิริยาสะปอนิฟิเคชัน (Saponification) กับโซดาไฟที่ใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา กระบวนการกรีนดีเซลที่กำจัดออกซิเจนโดยทำปฏิกิริยากับออกซิเจน กระบวนการที่ทำให้ผลิตภัณฑ์พาราฟินบริสุทธิ์ ผลที่ได้ปริมาณ 99% และฟีดรวมหลักคือโพรเพน ผลพลอยได้คือน้ำและคาร์บอนออกไซด์ วัตถุดิบที่ประกอบด้วยกรดไขมันอิสระสามารถดำเนินการได้ในกระบวนการกรีนดีเซลที่ไม่มีปัญหาสาเหตุในการผลิต FAME



กระบวนการกรีนดีเซลมีข้อได้เปรียบพื้นฐานหลายๆ อย่างเหนือกว่าการผลิต FAME ในการกลั่น ผลิตภัณฑ์ทั้งหมดสามารถผสมได้ง่ายกับผลิตภัณฑ์ที่กลั่นได้โดยทั่วไป ไฮโดรเจนที่ได้จากปฏิกิริยาสามารถใช้ได้ง่ายและผลิตภัณฑ์ทั้งหมดเป็นสิ่งที่มียู่แล้วโดยทั่วไปในผลิตภัณฑ์ที่กลั่นและไม่ต้องการจัดการพิเศษใดๆ

## 2.5 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

จงใจ และคณะ [12] ศึกษาการเตรียมและการประยุกต์ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแพลเลเดียมบนตัวรองรับ MCM-41 ในการสังเคราะห์สารอินทรีย์ในวัฏภาคของเหลว เมื่อเปรียบเทียบคุณลักษณะและสมบัติในการเร่งปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาแพลเลเดียมบนตัวรองรับซิลิกาและ MCM-41 ที่มีรูพรุนขนาดต่างๆ ในเชิงการกระจายตัวของแพลเลเดียม ความว่องไวในปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของ 1-เฮกซีนในวัฏภาคของเหลวและการเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา พบว่าตัวรองรับ MCM-41 ที่มีรูพรุนขนาดใหญ่จะให้การกระจายตัวของแพลเลเดียมที่สูงในขณะที่บนตัวรองรับอื่นๆ แพลเลเดียมกระจายตัวอยู่ภายนอกรูพรุนเป็นส่วนใหญ่ทำให้ค่าการกระจายตัวต่ำ ความว่องไวในปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันไม่ขึ้นอยู่กับการแพร่ของสารตั้งต้นในรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยาแต่ขึ้นอยู่กับการกระจายตัวของโลหะแพลเลเดียม เมื่อเปรียบเทียบตัวรองรับที่มีขนาดรูพรุนเท่ากัน ตัวเร่งปฏิกิริยาแพลเลเดียมบน MCM-41 มีความว่องไวสูงกว่าบนซิลิกาและไม่เสื่อมสภาพโดยการถูกชะล้างหลังจากทำปฏิกิริยาเป็นเวลา 5 h เมื่อทำการเปลี่ยนสารตั้งต้นในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาแพลเลเดียม พบว่าแพลเลเดียมคลอไรด์ให้

อนุภาคแพลเลเดียมขนาดเล็กทำให้การกระจายตัวและความว่องไวในปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันสูงกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมจากแพลเลเดียมไนเตรทหรือแพลเลเดียมอะซิเตท นอกจากนี้ยังพบว่าการเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาแพลเลเดียมบนตัวรองรับซิลิกาชนิดต่างๆ ขึ้นอยู่กับขนาดของแพลเลเดียมโดยอนุภาคขนาดเล็กจะเกิดการเสื่อมสภาพแบบซินเทอริง (Sintering) หรือการที่อนุภาคขนาดเล็กเกิดการรวมตัวกัน ในขณะที่อนุภาคขนาดใหญ่มีแนวโน้มที่จะเกิดการเสื่อมสภาพโดยการถูกชะล้างมากกว่า ดังนั้นจึงจำเป็นต้องเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาให้มีขนาดอนุภาคที่เหมาะสมเพื่อให้ได้การกระจายตัวสูงและไม่เสื่อมสภาพเมื่อนำไปใช้งานในปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันในวัฏภาคของเหลว

Irina และคณะ [13] ศึกษาปฏิกิริยาดีออกซิเจนชันตรวจสอบได้โดยการใช้กรดสเตียริก กรดโอเลอิกหรือกรดลิโนเลอิกที่เป็นวัตถุดิบจะเข้าที่  $300^{\circ}\text{C}$  ภายใต้  $1\% \text{vol.}$  ของไฮโดรเจนในอาร์กอนบนเมโสพอร์สของตัวเร่งปฏิกิริยา Pd/C ที่ผลิตในขั้นตอนเดียวที่มีส่วนผสมของคาร์บอนน้อย จะเหมือนกับดีเซลในปฏิกิริยาไฮโดรคาร์บอน ผลที่ได้คือความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยาและการเลือกเกิดผลิตภัณฑ์จะเพิ่มขึ้นด้วยเมื่อใช้วัตถุดิบที่ไม่อิ่มตัวน้อย ผลิตภัณฑ์หลักในกรณีของกรดสเตียริกที่ต้องการ คือ ไฮโดรคาร์บอน C17 แต่ว่าจำนวนของสารประกอบอะโรมาติก C17 จะเพิ่มขึ้นในกรณีของกรดโอเลอิกและกรดลิโนอิก การเสื่อมสภาพค่อนข้างจะโดดเด่นในปฏิกิริยาดีออกซิเจนชันของกรดโอเลอิกจะให้ค่าการเลือกแค่  $3\%$  เท่านั้นของกรดไขมันใน  $330 \text{ min}$  การเสื่อมสภาพเกิดจากสารประกอบอะโรมาติก C17 และกรดไขมัน ซึ่งยืนยันได้โดยแยกทางการวิเคราะห์โครมาโทกราฟี

Okhlopkoval และคณะ [14] ศึกษาวิธีการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโดยวิธีการดูดซับของสารเริ่มต้นคือ  $\text{H}_2\text{PdCl}_4$  และ  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  บนถ่านกัมมันต์ที่แตกต่างกันคือการทำให้แห้งและการรีดักชันโดยการป้อนไฮโดรเจนให้ไหลผ่าน ศึกษาลักษณะโดยการดูดซับทางเคมีของ CO และการใช้ปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันวัฏภาคของเหลวของไซโครเฮกเซน ไซโคลออกเทน และไนโตรเบนซีน พบว่าวิธีการเตรียมมีผลต่อโครงสร้างรูพรุนของตัวรองรับบนสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยาที่พบ สำหรับภาวะที่เหมาะสมในการเตรียมแสดงให้เห็นการกระจายตัวของโลหะบนตัวรองรับที่ค่อนข้างสูง อย่างไรก็ตามสมบัติการเร่งปฏิกิริยาต่อมวลของโลหะที่ขึ้นอยู่กับกรกระจายตัวของโลหะที่ใช้จะถูกจำกัดด้วยชนิดของตัวรองรับที่ใช้ ซึ่งแสดงให้เห็นถึงการฝังตัวของอนุภาคโลหะที่มีการกระจายตัวสูงในตัวรองรับที่มีรูพรุนแคบๆ ซึ่งมีโลหะจำนวนมากที่ไม่สามารถสัมผัสกับสารตั้งต้นอินทรีย์ได้ เรียกว่าปรากฏการณ์ที่ขัดขวางการเข้าถึงของสารอินทรีย์ซึ่งเห็นได้ชัดในตัวเร่งปฏิกิริยาแพลเลเดียมบนตัวรองรับถ่านกัมมันต์ที่มีรูพรุน

จงใจ และคณะ [15] ศึกษาปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันแบบเลือกเกิดสารอัลคีนโดยตัวเร่งปฏิกิริยาแพลเลเดียมบนตัวรองรับต่างๆ ในวัฏภาคของเหลวและวัฏภาคแก๊ส โดยเน้นถึงปัจจัยต่างๆ ที่มีผลต่อประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา เช่น องค์ประกอบของตัวเร่งปฏิกิริยา วิธีการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาและชนิดของตัวทำละลายที่ใช้ในวัฏภาคของเหลว เป็นต้น ในการใช้ไทเทเนียมไดออกไซด์

เป็นตัวรองรับพบว่าอัตราการเกิดปฏิกิริยาในปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของอะเซทิลีนในวัฏภาคแก๊สขึ้นอยู่กับปริมาณ Ti<sup>3+</sup> ที่อยู่บนตัวรองรับไทเทเนียมไดออกไซด์ ส่วนการใช้ซิลิกาเป็นตัวรองรับพบว่าเกิดสารประกอบแพลเลเดียมซิลิไซด์ขึ้นถ้าเตรียมซิลิกาโดยวิธีโซล-เจลและใช้วิธีการแลกเปลี่ยนไอออนในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโดยใช้ Pd(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub> เป็นสารตั้งต้น อย่างไรก็ตามตัวเร่งปฏิกิริยาที่เกิดสารประกอบดังกล่าวให้ประสิทธิภาพดีกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาแพลเลเดียมที่เตรียมบนซิลิกา ปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันแบบเลือกเกิดของฟินิลอะเซทิลีนเป็นสไตรีนในวัฏภาคของเหลว จากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคเอ็กซ์เรย์โฟโตอิเล็กตรอนอเล็กตรอนสเปกโทรสโกปี อาจพบว่าค่าพลังงานของ Pd 3d ในแพลเลเดียมซิลิไซด์มีค่ามากกว่าปกติแสดงถึงการขาดอิเล็กตรอน ซึ่งอาจส่งผลให้สมบัติทางไฟฟ้าของพื้นผิวของแพลเลเดียมเปลี่ยนแปลงไปทำให้การดูดซับของสไตรีนลดลงส่งผลให้เกิดผลิตภัณฑ์ที่ต้องการมากขึ้น ในการเปรียบเทียบผลของตัวทำละลายอินทรีย์ต่างๆ อาทิ เบนซีน เฮปทานอล และนอร์มัลโพรพิลโดน กับการใช้คาร์บอนไดออกไซด์วิกฤตยิ่งยวดแทนตัวทำละลาย ในปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของไซโคลเฮกซีนในวัฏภาคของเหลว พบว่าอัตราการเกิดปฏิกิริยาสูงขึ้นเมื่อใช้คาร์บอนไดออกไซด์วิกฤตยิ่งยวดเนื่องจากแก๊สไฮโดรเจนสามารถละลายได้ดีในคาร์บอนไดออกไซด์วิกฤตยิ่งยวดมากกว่าในตัวทำละลายอินทรีย์ อย่างไรก็ตามพบการเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาแพลเลเดียม เช่น การชินเทอริง และการถูกชะล้างของโลหะแพลเลเดียมในปริมาณที่ใกล้เคียง

Irina [16] ศึกษาปฏิกิริยาดีคาร์บอกซิเลชันของกรดไขมันโดยใช้เครื่องปฏิกรณ์แบบเคมีแบบโดยใช้ 1 wt.% Pd/C โดยใช้กรดไขมัน 5 ค่าที่แตกต่างกัน คือ C17-C20 และ C22 ถ้าใช้สารตั้งต้นเป็นกรดไขมันบริสุทธิ์จะให้อัตราการเกิดปฏิกิริยาดีคาร์บอกซิเลชันเท่ากัน ในขณะที่ตัวเร่งปฏิกิริยาเกิดความเป็นพิษหรือเกิดการชินเทอริงและเกิดโค้กมากถ้าใช้สารตั้งต้นที่เป็นกรดไขมันที่มีความบริสุทธิ์น้อย อีกสาเหตุหนึ่งที่ทำให้เกิดความเป็นพิษของตัวเร่งปฏิกิริยาคือใช้กรดปีฮินิก (C22) เป็นสารที่มีประกอบด้วยฟอสฟอรัสมากทำให้อัตราการเกิดปฏิกิริยาดีคาร์บอกซิเลชันของกรดไขมันลดลงด้วยเมื่อเพิ่มปริมาณกรดไขมันต่ออัตราส่วนโลหะ

วรพล และคณะ [17] ศึกษาปฏิกิริยาไฮโดรโพรเซสซิงของน้ำมันปาล์มดิบ น้ำมันปาล์มที่ถูกเอายางออก และกรดไขมันที่ได้จากกระบวนการกลั่นน้ำมันปาล์ม เพื่อใช้ในกระบวนการผลิตน้ำมันดีเซลโดยใช้ 5% โดยน้ำหนักของแพลเลเดียมบนตัวรองรับถ่านกัมมันต์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา โดยในการทดลองนี้ได้ทำการหาภาวะที่เหมาะสมในการทำปฏิกิริยาของสารตั้งต้นแต่ละชนิดได้แก่ ระยะเวลาในการทำปฏิกิริยา อุณหภูมิ และความดันของการเกิดปฏิกิริยา จากผลการทดลองพบว่าเมื่อใช้น้ำมันปาล์มดิบเป็นสารตั้งต้น ทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 400°C และความดัน 40 bar เป็นเวลา 3 h จะให้ผลได้ของน้ำมันดีเซล 51% และเมื่อใช้น้ำมันปาล์มที่ถูกเอายางออกเป็นสารตั้งต้นพบว่าจะให้ผลิตภัณฑ์ของน้ำมันดีเซลที่สูงถึง 70% และใช้เวลาในการทำปฏิกิริยาเพียง 1 h และเมื่อใช้กรดไขมันที่ได้จากกระบวนการกลั่นน้ำมันปาล์มเป็นสารตั้งต้นในการทำปฏิกิริยาพบว่าให้ผลิตภัณฑ์ของน้ำมันดีเซลสูง

ที่สุดคือ 81% โดยใช้ภาวะในการทำปฏิกิริยาต่ำกว่าคือใช้อุณหภูมิ 375°C และใช้เวลาในการทำปฏิกิริยาเพียง 30 min เนื่องจากกรดไขมันที่ได้กระบวนการกลั่นน้ำมันปาล์มมีองค์ประกอบหลักเป็นกรดไขมันอิสระ นอกจากนี้ยังพบว่าองค์ประกอบหลักที่พบในผลิตภัณฑ์วัฏภาคของเหลวคืออินอร์มัลแอลเคนที่มีคาร์บอนอะตอม 15 และ 17 อะตอม ซึ่งมีคาร์บอนอะตอมน้อยกว่าคาร์บอนอะตอมในกรดไขมันของกรดปาล์มติกและโอเลอิกอยู่ 1 อะตอม ตามลำดับ นั้นแสดงให้เห็นว่าปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นเกิดผ่านปฏิกิริยาดีคาร์บอกซิเลชัน และดีคาร์บอนิลเลชัน เป็นหลัก

Eric [18] ศึกษาตัวเร่งปฏิกิริยาแพลเลเดียมบนตัวรองรับมีประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาดีคาร์บอกซิเลชันของกรดไขมันที่ไม่ใช่ไฮโดรเจน อย่างไรก็ตามตัวเร่งปฏิกิริยาจะเสื่อมสภาพทันทีหลังจากการใช้งานเพียงครั้งเดียว โดยปัจจัยที่จะกำหนดว่าจะนำกลับมาใช้ใหม่คือรูพรุนขนาดเมโสของตัวเร่งปฏิกิริยาอนุภาคแพลเลเดียมขนาดนาโนบนตัวรองรับซิลิกาสำหรับปฏิกิริยาดีคาร์บอกซิเลชันแบบกะของกรดสเตียริกที่ 300°C ภายใต้บรรยากาศเฉื่อย จะได้ผลิตภัณฑ์คือเอนเฮปตะดีเซน (n-heptadecane) และตรวจสอบธรรมชาติของการเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาอย่างละเอียดโดยใช้เทคนิคดังนี้ วิธีเอ็กซ์เรย์โฟโตอิเล็กตรอนสเปกโทรสโกปี (XPS) แสดงให้เห็นว่ามีออกซิเจนเกิดขึ้นบนพื้นที่ผิวขนาดเล็กของแพลเลเดียมในการเกิดปฏิกิริยา และวิธีการดูดกลืนรังสีเอ็กซ์ (XAS) และวิธีการจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (TEM) แสดงให้เห็นว่ามีอนุภาคเกิดการชินเทอริงหรือรวมตัวกันเป็นก้อน การวัดการดูดซับทางกายภาพและการดูดซับทางเคมีแสดงให้เห็นถึงพื้นที่ผิวและรูพรุนทั้งหมดหายไปเป็นจำนวนมาก เช่นเดียวกับพื้นที่ผิวของแพลเลเดียมที่มีการสูญเสียเนื่องจากสารอินทรีย์สำคัญที่เคลือบอยู่บนตัวเร่งปฏิกิริยา วิธีการวิเคราะห์ทางเทอร์โมกราวิเมตริก พบว่าการแคลไซน์ที่อุณหภูมิสูงสามารถใช้ในการกำจัดสิ่งตกค้างนี้ออกไปแต่ผลที่ได้คืออนุภาคขนาดนาโนที่สำคัญเกิดการรวมตัวเป็นก้อน วิธีนิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์สเปกโทรสโกปี (NMR) วิธีฟูเรียร์ทรานส์ฟอร์มอินฟราเรดสเปกโทรสโกปี (FT-IR) และวิธีการละลายของแข็งโดยวิธีการสกัดสารอินทรีย์แสดงให้เห็นว่าตะกอนของสารประกอบคาร์บอนที่เคลือบอยู่ไม่ใช่ถ่านโค้กแต่เกิดการดูดซับอย่างรุนแรงของสารตั้งต้นหรือผลิตภัณฑ์ การเกิดถ่านโค้กในงานวิจัยก่อนหน้านี้ได้พบว่าไม่มีผลกระทบต่อปฏิกิริยา การกำจัดสารอินทรีย์ที่เคลือบอยู่บนผิว ผลที่ได้พบว่าสามารถคืนสภาพของพื้นที่ผิวได้เกือบทั้งหมด ปริมาตรรูพรุน และความว่องไวของพื้นที่ผิวแพลเลเดียม นอกจากนี้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่นำกลับมาใช้ใหม่นี้ยังแสดงให้เห็นว่าเหมาะกับการนำกลับมาใช้กระตุ้นปฏิกิริยาดีคาร์บอกซิเลชัน

จงใจ [19] การศึกษาการสังเคราะห์ผลึกขนาดนาโนเมตรของซิลิกาอะลูมินาไทเทเนียมไดออกไซด์และซิงค์อะลูมินาโดยวิธีการต่างๆ ได้แก่วิธีโซลเจลวิธีโซลโวเทอร์มอลและวิธีเฟลมสเปรย์ไพโรไลซิสและศึกษาการนำไปประยุกต์ใช้เป็นตัวรองรับตัวเร่งปฏิกิริยาแพลเลเดียมสำหรับปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันแบบเลือกเกิดของสารอัลไคน์เป็นอัลคีนพบว่าประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาในปฏิกิริยาดังกล่าวมีความสัมพันธ์กับสมบัติเชิงกายภาพและเคมีของตัวเร่งปฏิกิริยาได้แก่ชนิดของตัว

รองรับขนาดอนุภาคของโลหะและอันตรกิริยาระหว่างโลหะและตัวรองรับโดยสามารถเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีประสิทธิภาพสูงบนตัวรองรับที่มีขนาดผลึกระดับนาโนเมตรเหล่านี้

บรรเจิด [20] ศึกษาการสังเคราะห์อนุภาคนาโนและนำไปประยุกต์ใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ตัวรองรับของตัวเร่งปฏิกิริยา และสารเติมสำหรับพอลิเมอรรีนาโนคอมโพสิต ในส่วนของตัวเร่งปฏิกิริยานั้น ตัวเร่งปฏิกิริยา Pd/TiO<sub>2</sub> สามารถนำไปใช้ในปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันแบบเลือกเกิดในวัฏภาคของเหลว ตัวเร่งปฏิกิริยาขนาดนาโน SO<sub>4</sub>-ZrO<sub>2</sub> สามารถนำไปใช้ได้ปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันและเอสเทอร์ฟิเคชันของน้ำมันปาล์มได้ นอกจากนี้ตัวเร่งปฏิกิริยาคาร์บอนที่ผ่านการซัลโฟเนตก็ยังสามารถนำไปใช้ในการสกัดแบบเกิดปฏิกิริยาของ 1,3 โพรเพนไดออล ในส่วนของการนำอนุภาคนาโนไปใช้เป็นตัวรองรับของตัวเร่งปฏิกิริยานั้น อนุภาคนาโน ZrO<sub>2</sub> สามารถนำไปใช้เป็นตัวรองรับของทั้งสแตนสำหรับการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา W/ZrO<sub>2</sub> ซึ่งใช้ในปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชัน นอกจากนี้ อนุภาคนาโน X-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ก็สามารถนำไปใช้เป็นตัวรองรับของตัวเร่งปฏิกิริยา Co/X-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> โดยนำไปใช้ในปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของคาร์บอนมอนอกไซด์ ซึ่งตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดนี้ก็ยังนำไปใช้ในปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของคาร์บอนไดออกไซด์ที่ใช้อะลูมินาที่เตรียมมาจากแร่กิปไซต์อีกด้วย นอกจากนี้งานวิจัยนี้ยังได้ศึกษาการนำอนุภาคนาโน เช่น TiO<sub>2</sub>, ZnO และ SiO<sub>2</sub> ไปใช้เป็นสารเติมสำหรับพอลิเมอรรีนาโนคอมโพสิตที่เตรียมโดยวิธีอินซิทูพอลิเมอไรเซชันโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเมทัลโลซีน อนุภาคเหล่านี้ทำให้สมบัติของพอลิเมออร์เปลี่ยนแปลงได้เช่นกัน

กมลวรรณ [21] ศึกษาผลของการบดอะลูมินา และการบดออกไซด์ผสม (ซิงค์ออกไซด์-อะลูมินา และนิกเกิลออกไซด์-อะลูมินา) ที่อัตราส่วนโดยโมลของซิงค์ต่ออะลูมิเนียมและนิกเกิลต่ออะลูมิเนียมต่างๆ (0.1 และ 0.5) ในหม้อบดแบบแอททริชันต่อสมรรถนะของตัวเร่งปฏิกิริยาแพลเลเดียมบนอะลูมินาสำหรับปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันแบบเลือกเกิดของอะเซทิลีนเป็นเอทิลีน พบว่าสมรรถนะตัวเร่งปฏิกิริยาแพลเลเดียมบนตัวรองรับอะลูมินาที่ทำการบดที่ 12 h ให้ผลที่ดีกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาแพลเลเดียมบนตัวรองรับอะลูมินาที่ไม่ได้ผ่านการบด อย่างไรก็ตาม ตัวเร่งปฏิกิริยาแพลเลเดียมบนตัวรองรับออกไซด์ผสมที่ผ่านการบดให้ค่าการเปลี่ยนของอะเซทิลีนและค่าเลือกเกิดของเอทิลีนลดลงเมื่อเปรียบเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาแพลเลเดียมบนตัวรองรับอะลูมินาที่ผ่านการบดที่ 12 h ผลวิเคราะห์จากการกระเจิงรังสีเอ็กซ์แสดงให้เห็นว่าเวลาที่ใช้ในการบดมีผลต่อขนาดผลึก พื้นที่ผิว และความเป็นกรดของอะลูมินา จากการวิเคราะห์โดยการดูดซับคาร์บอนมอนอกไซด์แสดงให้เห็นว่าการบดอะลูมินาส่งผลให้จำนวนของตำแหน่งที่ว่างของตัวเร่งปฏิกิริยาแพลเลเดียมบนตัวรองรับอะลูมินานี้มีมากขึ้น โดยที่อันตรกิริยาระหว่างตัวรองรับอะลูมินาและโลหะแพลเลเดียมไม่เปลี่ยนแปลง ส่งผลให้ตัวเร่งปฏิกิริยาแสดงค่าการเปลี่ยนของอะเซทิลีนและค่าเลือกเกิดเป็นเอทิลีนมากขึ้น นอกจากนี้ ความเป็นกรดที่เพิ่มขึ้นส่งผลต่อการเกิดไค้กบนตัวเร่งปฏิกิริยาอีกด้วย

Elven และคณะ [22] พัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยาบนตัวรองรับซิลิกา-ถ่านกัมมันต์ คอมพอสิตระดับนาโนสำหรับปฏิกิริยาดีคาร์บอกซิเลชันของกรดไขมันอิสระเพื่อให้สามารถใช้งานตัวเร่งปฏิกิริยาได้เป็น

อย่างดี และมีเสถียรภาพในการผลิตไฮโดรคาร์บอนของกรีนดีเซลโดยไม่ใช้ไฮโดรเจนภายใต้ภาวะปฏิกิริยาที่ไม่รุนแรง การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาแพลเลเดียม 5% โดยน้ำหนัก เตรียมทั้งหมด 6 ตัว โดยจะเปลี่ยนแปลงปริมาณของตัวรองรับซิลิกา นอกจากนี้มีการศึกษาผลของขนาดอนุภาคและวิธีการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีต่อความว่องไว และค่าการเลือกเกิดปฏิกิริยา Pd/Si-C-4 5% โดยน้ำหนัก ตัวเร่งปฏิกิริยาสามารถรักษาเสถียรภาพในการเร่งปฏิกิริยากระตุ้นไว้ 16 วัน ภายใต้ภาวะปฏิกิริยาที่ความดัน 1.5 MPa และอุณหภูมิ 300°C แม้ว่าไม่จำเป็นต้องเติมไฮโดรเจนอย่างต่อเนื่องแต่การปรับสภาพด้วยไฮโดรเจนเป็นสิ่งจำเป็นที่จะฟื้นฟูการเร่งปฏิกิริยา และค่าการเลือกเกิดของผลิตภัณฑ์ที่ต้องการ จากผลการวิเคราะห์คุณลักษณะเฉพาะของตัวเร่งปฏิกิริยาพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา Pd/Si-C-4 ที่สังเคราะห์ได้มีความว่องไวสูงและมีการกระจายของโลหะ แพลเลเดียมอนุภาคขนาดนาโนภายในรูพรุนขนาดเมโสที่ผสมกัน



## บทที่ 3

### วิธีการดำเนินงานวิจัย

บทนี้จะกล่าวถึงการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาแพลเลเดียมบนคาร์บอนด้วยวิธีการที่ต่างกััน การทดสอบคุณลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยา และทดสอบความว่องไวในการเร่งปฏิกิริยาดีคาร์บอกซิเลชันของกรดไขมันอิสระโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแพลเลเดียมบนคาร์บอน

#### 3.1 อุปกรณ์และสารเคมี

##### 3.1.1 อุปกรณ์

- 3.1.1.1 ปีกเกอร์ (Beaker) ขนาด 50 และ 250 mL
- 3.1.1.2 กระจกตวง (Cylinder) ขนาด 50 และ 100 mL
- 3.1.1.3 กระจกนาฬิกา (Watch glass)
- 3.1.1.4 กรวยกรองแก้ว (Glass funnel)
- 3.1.1.5 กระดาษกรอง (Filter paper) เบอร์ 5 ยี่ห้อ Whatman
- 3.1.1.6 ขวดรูปชมพู่ (Conical flask) ขนาด 250 mL
- 3.1.1.7 ขวดปริมาตร (Volumetric flask) ขนาด 100 mL
- 3.1.1.8 ช้อนตักสาร (Spatula)
- 3.1.1.9 แท่งกวนคนสาร (Stirring rod)
- 3.1.1.10 ขวดฉีดน้ำกลั่น (Wash bottle)
- 3.1.1.11 เทอร์โมมิเตอร์ (Thermometer) ช่วงอุณหภูมิ 0 - 250°C
- 3.1.1.12 โถดูดความชื้น (Desiccator)

##### 3.1.2 เครื่องมือ

- 3.1.2.1 เครื่องชั่งสารละเอียดทศนิยมสองตำแหน่ง (Balance) Brand Sartorius Model BSA224S
- 3.1.2.2 เครื่องให้ความร้อน (Heater) LMS รุ่น HTS1003
- 3.1.2.3 เครื่องกวน (Hotplate stirrer)
- 3.1.2.4 เครื่องไพโรไลซิส (Pyrolysis)
- 3.1.2.5 เครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี (Gas chromatograph spectrometry) ยี่ห้อ G.C “Hewlett-packard” รุ่น 5890 Series II
- 3.1.2.6 เครื่องปฏิกรณ์อุณหภูมิสูงความดันสูง (High temperature high pressure) บริษัท Parr Instrument Company รุ่น 4848

### 3.1.3 สารเคมี

3.1.3.1 ดาร์โก-จี 60 (Darco-G60) บริษัท Acros Organics

3.1.3.2 กรดไนตริก (Nitric acid, 36%) บริษัท Ajax Finechem Pty Ltd.

3.1.3.3 แพลเลเดียมทวคลอไรด์ (Palladium II chloride, 60%) บริษัท Aldrich Chemistry

3.1.3.4 กรดไฮโดรคลอริก (Hydrochloric acid, 37%) บริษัท Vwr International.as

3.1.3.5 ฟอรัมาดีไฮด์ (Formaldehyde, 37%) บริษัท Ajax Finechem Pty Ltd.

3.1.3.6 โซเดียมไฮดรอกไซด์ (Sodium hydroxide) บริษัท Ajax Finechem Pty Ltd.

3.1.3.7 กรดโอเลอิก (Oleic Acid, 88%) บริษัท Panreac

### 3.2 วิธีการทดลอง

#### 3.2.1 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา Pd/C

##### 3.2.1.1 การเตรียมตัวรองรับถ่านกัมมันต์ มีวิธีการเตรียมดังนี้

3.2.1.1.1 เตรียมจาก Darco-G60 โดยการล้างด้วยกรด  $\text{HNO}_3$  10%wt. 2-3 h (ทำในอ่างควบคุมอุณหภูมิ) ล้างด้วยน้ำร้อนที่อุณหภูมิ  $80^\circ\text{C}$  จนมีค่า pH ประมาณ 7 จากนั้นอบแห้งที่อุณหภูมิ  $110^\circ\text{C}$  ประมาณ 2 h [23]

3.2.1.1.2 เตรียมจากการเผา Darco-G60 โดยใช้อุณหภูมิ  $800^\circ\text{C}$  ใช้เวลา 2 h

##### 3.2.1.2 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา Pd/C-P1 โดยใช้ Darco-G60 ในข้อที่ 3.2.1.1.1

3.2.1.2.1 เตรียมสารละลายที่ประกอบด้วย  $\text{PdCl}_2$  ปริมาณ 0.41 g ผสมกับ HCl ปริมาตร 1 mL และ  $\text{H}_2\text{O}$  ปริมาตร 2.5 mL การเตรียมสารละลายจะต้องทำในอ่างควบคุมอุณหภูมิ  $80^\circ\text{C}$  เป็นเวลา 2 h จนเกิดสารละลายสมบูรณ์ ลงในสารละลายที่เตรียมไว้ในข้อ 3.2.1.1.1

3.2.1.2.2 เติมนอร์มาดีไฮด์ 0.4 mL ในสารละลายข้อ 3.2.1.2.1

3.2.1.2.3 ปรับ pH ของสารละลายให้เป็นเบสเล็กน้อย โดยการเติม NaOH 30%wt. จนเปลี่ยนสีกระดาษลิตมัส พร้อมกับกวนตลอดเวลา

3.2.1.2.4 กวนต่ออีก 5 min แล้วทิ้งไว้ให้ตัวเร่งปฏิกิริยาตกตะกอน

3.2.1.2.5 กรองตัวเร่งปฏิกิริยา แล้วล้างด้วยน้ำ 25 mL ประมาณ 10 ครั้ง

3.2.1.2.6 กรองตัวเร่งปฏิกิริยาและทำให้แห้งที่อุณหภูมิในโถดูดความชื้น

3.2.1.2.7 เก็บตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ได้ 4 g ในขวดปิดฝาสนิท

3.2.1.3 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา Pd/C-P2 โดยใช้ Darco-G60 ที่เตรียมโดยการล้างด้วยกรด  $\text{HNO}_3$  10%wt. [24]

3.2.1.3.1 เตรียมสารละลายที่ประกอบด้วย  $\text{PdCl}_2$  ปริมาณ 1.3305 g (5%wt. Pd/C) ผสมกับ HCl ปริมาตร 1.3 mL ปรับปริมาตรด้วย  $\text{H}_2\text{O}$  ให้ได้ 15 mL (ทำในอ่างควบคุมอุณหภูมิ) จะได้สารละลาย  $\text{H}_2\text{PdCl}_4$

3.2.1.3.2 เตรียมสารละลายที่ประกอบด้วย Darco-G60 (จากข้อ 3.2.1.1.1) ปริมาณ 4 g ผสมกับ  $\text{H}_2\text{O}$  ปริมาตร 80 mL กวนต่อประมาณ 1 h

3.2.1.3.3 ผสมสารละลาย  $\text{H}_2\text{PdCl}_4$  (ข้อ 3.2.1.3.1) ปริมาตร 5 mL ลงไปในสารละลายในข้อ 3.2.1.3.2 กวน 30 min ทิ้งไว้ข้ามคืน แล้วจึงกรอง

3.2.1.3.4 นำของแข็งที่ได้จากการกรองทำให้แห้งในที่โล่ง

3.2.1.3.5 เก็บสารตัวอย่างไว้ในขวดเก็บสารที่ปิดสนิทป้องกันอากาศ และใส่ในโถดูดความชื้น

3.2.1.4 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา Pd/C-800P2 โดยวิธีการเตรียมเหมือนข้อ 3.2.1.3 ใช้ตัวรองรับถ่านกัมมันต์ Darco-G60 ที่เตรียมโดยการเผาที่อุณหภูมิ  $800^\circ\text{C}$  แทน

3.2.2 การทดสอบคุณลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยา Pd/C โดยวิธี

3.2.2.1 การดูดซับของแก๊สไนโตรเจนเพื่อวิเคราะห์พื้นที่ผิวจำเพาะของตัวเร่งปฏิกิริยา

3.2.2.2 การเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์เพื่อวิเคราะห์โครงสร้างผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยา

3.2.2.3 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดเพื่อศึกษาลักษณะของพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา พร้อมทั้งเชื่อมต่อเครื่องวิเคราะห์ด้วยเทคนิคการกระจายพลังงานของรังสีเอ็กซ์

3.2.2.4 เครื่องอินฟราเรดสเปกโทรสโกปีเพื่อศึกษาหมู่ฟังก์ชันของตัวเร่งปฏิกิริยา

3.2.2.5 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน

3.2.3 การกระตุ้นตัวเร่งปฏิกิริยาโดยใช้ไฮโดรเจน (Pre-treatment step) โดยทำในเครื่องปฏิกรณ์อุณหภูมิสูงความดันสูง ที่อุณหภูมิ  $350^\circ\text{C}$  และความดันภายในเครื่องปฏิกรณ์ 40 bar

3.2.4 ทดสอบความว่องไวในการเร่งปฏิกิริยาดีคาร์บอกซิเลชันของกรดไขมันอิสระโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Pd/C โดยใช้อุณหภูมิ  $350^\circ\text{C}$  และความดัน 40 bar ภายใต้การไหลของแก๊สไนโตรเจน

2.2.5 เตรียมตัวอย่างวิเคราะห์เครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี (GC)

2.2.5.1 นำสารตัวอย่างมาหมุนเหวี่ยงด้วยเครื่องเหวี่ยงแยก เพื่อแยกสารตัวอย่างกับตัวเร่งปฏิกิริยา

2.2.5.2 เติม 2-โพรพานอล 300  $\mu\text{L}$  ผสมกับสารตัวอย่าง 5  $\mu\text{L}$  ใส่ในไมโครทิวบ์ และผสมให้เป็นเนื้อเดียวกัน

2.2.6 วิเคราะห์ปริมาณผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้น โดยใช้เครื่องแก๊สโครมาโทกราฟ และใช้คอลัมน์ DB-2887 โดยใช้ภาวะดังตารางที่ 3.1

ตารางที่ 3.1 ภาวะในการวิเคราะห์หาปริมาณกรดไขมันอิสระด้วยเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟ (GC)

Condition	Value
Make up gas (He) pressure	100 kPa
Hydrogen pressure (For FID)	40 kPa
Air pressure (For FID)	105
Detector temperature	350°C
Split ratio	2.4
Injection part temperature	350°C
Inject volume	1 $\mu$ L
Column Initial temperature	40°C
Ramp rate	10°C/min
Column final temperature	350°C

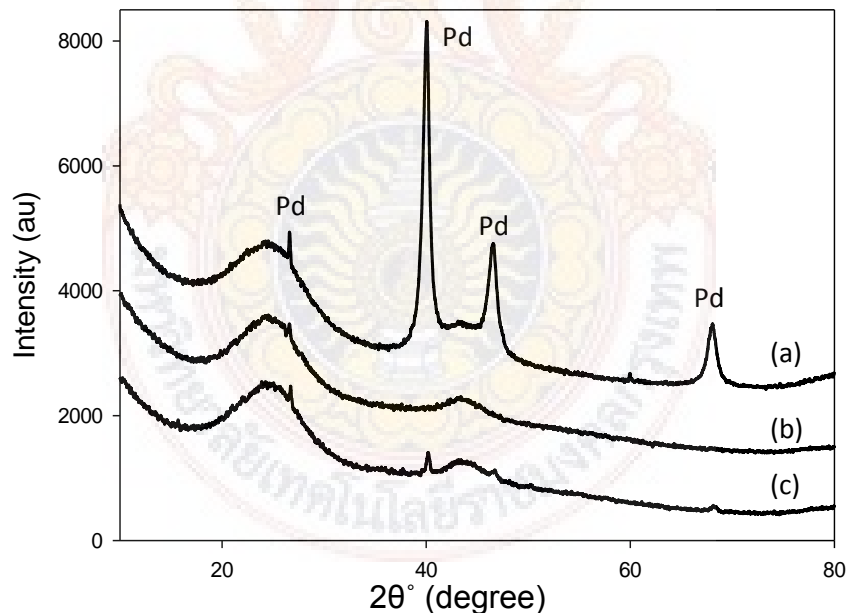
## บทที่ 4

### ผลการทดลอง และการอภิปรายผล

บทนี้จะกล่าวถึงการวิเคราะห์ลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยา Pd/C สำหรับปฏิกิริยาคาร์บอกซิเลชันของกรดไขมันอิสระ ด้วยวิธีการดูดซับของไนโตรเจน วิธีเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ วิธีกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบสองกราดพร้อมทั้งเชื่อมต่อเครื่องกระจายพลังงานของรังสีเอ็กซ์ วิธีกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน วิธีฟูเรียร์ทรานส์ฟอร์มอินฟราเรดสเปกโตรสโกปี พร้อมทั้งทดสอบความว่องไวในการเร่งปฏิกิริยาดีคาร์บอกซิเลชันของกรดไขมันอิสระที่อุณหภูมิ 350°C และความดัน 40 bar

#### 4.1 ผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (XRD)

การวิเคราะห์โดยใช้เทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ เพื่อศึกษาความเป็นผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยา Pd/C ที่สังเคราะห์โดยใช้ (Precursor) และวิธีการเตรียม Darco-G60 ที่แตกต่างกัน ผลของความเป็นผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยาจะแสดงให้เห็นดังรูปที่ 4.1



รูปที่ 4.1 ผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRD ของตัวเร่งปฏิกิริยา Pd/C 5%wt. (a) Pd/C-P1 (b) Pd/C-P2 และ (c) Pd/C-800P2

จากรูปที่ 4.1 (a) พบว่าตำแหน่งของพีกที่  $2\theta$  เท่ากับ  $40.0^\circ$ ,  $46.6^\circ$ ,  $68.0^\circ$  ซึ่งเป็นผลึกของ Pd อย่างชัดเจน รูปที่ 4.1 (c) จะเห็นพีกที่ตำแหน่งดังกล่าวเพียงเล็กน้อย แต่รูปที่ 4.1 (b) ไม่พบผลึก

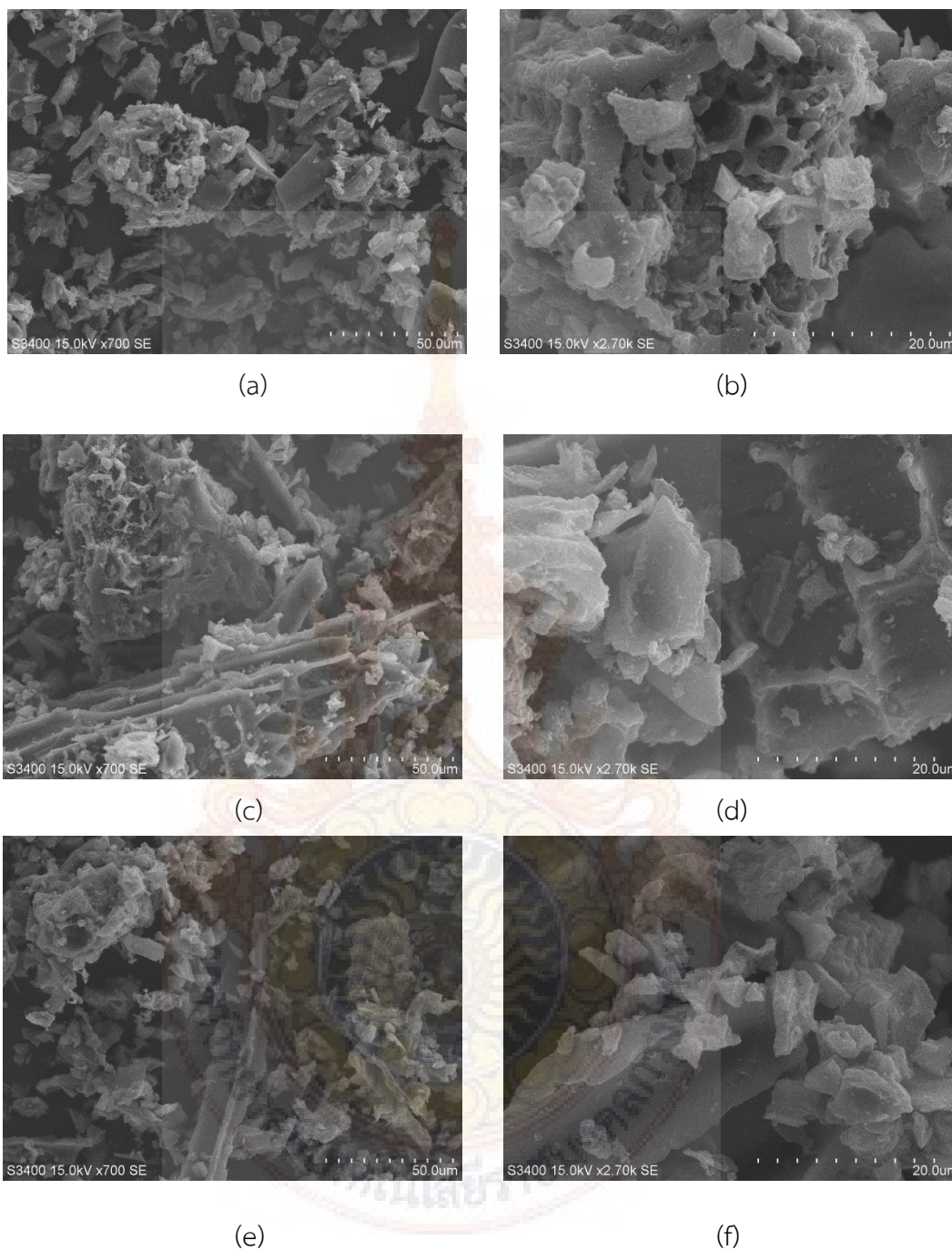
ของ Pd แต่พบพีคที่ตำแหน่ง  $2\theta$  เท่ากับ  $24.5^\circ$  จะเป็นอัญฐานของคาร์บอน (Amorphous carbon) และตำแหน่งที่  $2\theta$  เท่ากับ  $42.4^\circ$  เป็นแผ่นกราฟีน (Graphene sheet)

จากผลการวิเคราะห์ด้วย XRD พบว่าวิธีการเตรียมสารเริ่มต้นและการปรับสภาพตัวรองรับ Darco-G60 มีผลต่อความเป็นผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยาที่แตกต่างกัน โดยเฉพาะผลึกของ Pd (โดยการสังเคราะห์จะควบคุมปริมาณ Pd บนตัวรองรับถ่านกัมมันต์ให้คงที่เท่ากับ 5%) แต่อย่างไรก็ตามการเกิดผลึกของ Pd ยังไม่สามารถบอกความว่องไวในการเร่งปฏิกิริยาดีคาร์บอกซิเลชันของกรดไขมันอิสระได้ ซึ่งตรงกับผลวิจัยของ Elvan [22] พบผลึกของ Pd เพียงเล็กน้อยเท่านั้น จึงต้องมีการวิเคราะห์คุณลักษณะอื่นๆ ต่อไป

#### 4.2 ผลการวิเคราะห์ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบสองกราด (SEM) พร้อมทั้งเชื่อมต่อเครื่องวิเคราะห์ด้วยเทคนิคการกระจายพลังงานของรังสีเอ็กซ์ (EDX)

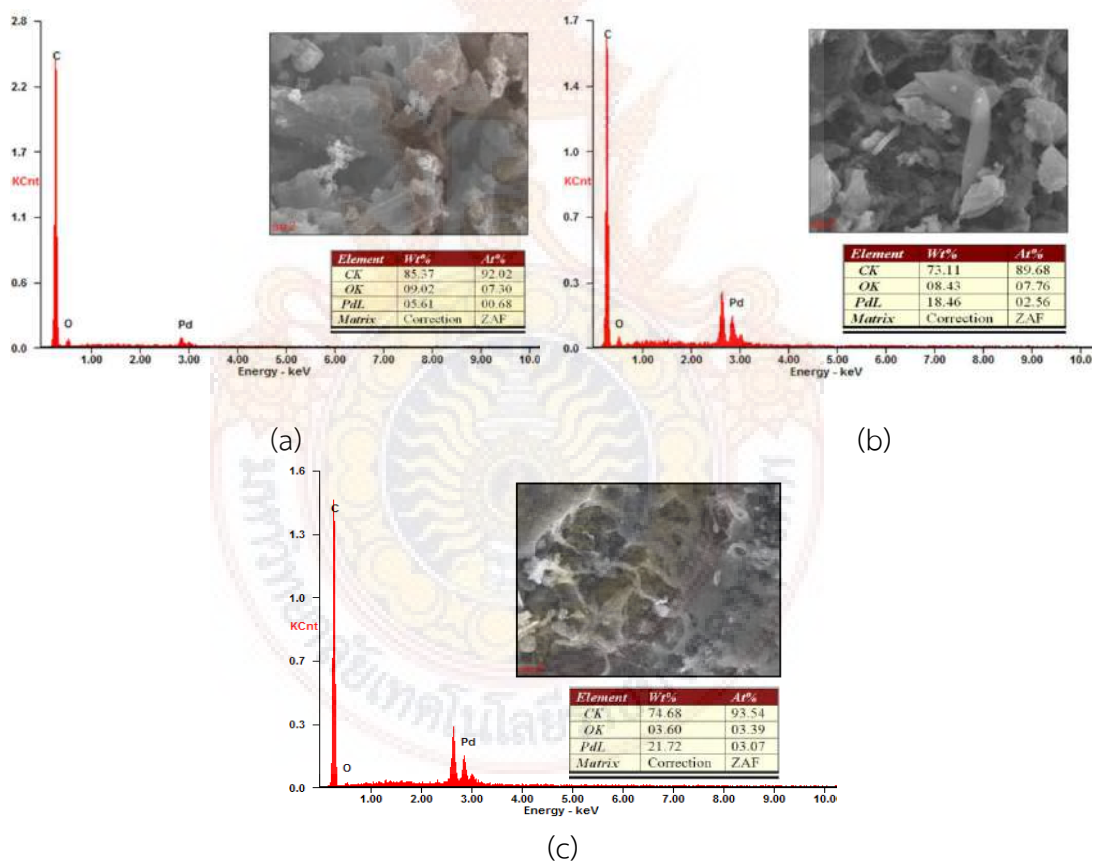
การวิเคราะห์ด้วยเทคนิคกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบสองกราด เพื่อศึกษาลักษณะทางกายภาพของพื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยา Pd/C ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีที่แตกต่างกัน





รูปที่ 4.2 ผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค SEM ของตัวเร่งปฏิกิริยา (a) Pd/C-P1 กำลังขยาย 700 เท่า (b) Pd/C-P1 กำลังขยาย 2,700 เท่า (c) Pd/C-P2 กำลังขยาย 700 เท่า (d) Pd/C-P2 กำลังขยาย 2,700 เท่า (e) Pd/C-800P2 กำลังขยาย 700 เท่า (f) Pd/C-800P2 กำลังขยาย 2,700 เท่า

จากรูปที่ 4.2 แสดงผลวิเคราะห์ด้วยเทคนิค SEM ของตัวเร่งปฏิกิริยา Pd/C ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีที่ต่างกันไป ตัวเร่งปฏิกิริยา Pd/C-P1 ดังรูป 4.2 (a) มีลักษณะรูปร่างและขนาดที่ไม่แน่นอน มีความเป็นผลึกบ้างเล็กน้อย และเมื่อเพิ่มกำลังขยายเป็น 2,700 เท่า ดังรูป 4.2 (b) พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยามีรูพรุนเพียงเล็กน้อย ตัวเร่งปฏิกิริยา Pd/C-P2 ดังรูป 4.2 (c) มีลักษณะรูปร่างที่ไม่แน่นอน มีความเป็นผลึกน้อยมาก ซึ่งสอดคล้องกับผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRD และพบรูพรุนที่มีลักษณะเป็นท่อยาว และเมื่อเพิ่มกำลังขยายเป็น 2,700 เท่า ดังรูป 4.2 (d) พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยามีลักษณะเป็นรูพรุน ตัวเร่งปฏิกิริยา Pd/C-800P2 ดังรูป 4.2 (e) มีลักษณะรูปร่างและขนาดที่ไม่แน่นอน มีรูพรุนขนาดใหญ่ที่สุดเมื่อเทียบกับตัวเร่งที่สังเคราะห์ได้ และเมื่อเพิ่มกำลังขยายเป็น 2,700 เท่า ดังรูป 4.2 (f) พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยามีลักษณะเป็นแผ่น (Sheet) ซึ่งตรงกับงานวิจัยของ Snare และคณะ [26] ที่พบตัวเร่งปฏิกิริยามีลักษณะเป็นแผ่นเช่นเดียวกัน จากงานวิจัยนี้พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ได้ทั้งหมดจะมีขนาดเล็กและขรุขระกว่าตัวรองรับ Darco-G60 ซึ่งมีลักษณะเป็นแผ่นขนาดใหญ่



รูปที่ 4.3 ลักษณะพื้นผิวและองค์ประกอบธาตุของตัวเร่งปฏิกิริยา (a) Pd/C-P1 (b) Pd/C-P2 และ (c) Pd/C-800P2

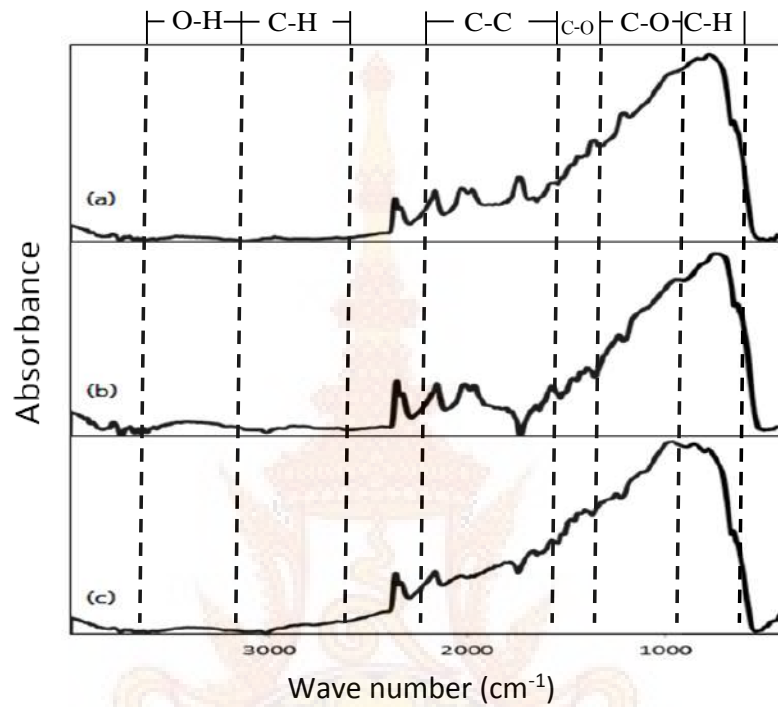
จากผลการวิเคราะห์การกระจายพลังงานของรังสีเอ็กซ์ (EDX) ที่เชื่อมต่อกับ SEM ตัวเร่งปฏิกิริยา Pd/C-P1 ดังรูป 4.3 (a) พบปริมาณของโลหะแพลเลเดียม 5.61 wt%. ซึ่งปริมาณน้อยที่สุด

เมื่อเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ได้ เนื่องจากการวิเคราะห์ด้วย EDX ไม่สามารถส่องผ่านตัวเร่งปฏิกิริยาได้ จึงพบเพียงปริมาณของโลหะแพลเลเดียมที่อยู่บนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาเท่านั้น ตัวเร่งปฏิกิริยา Pd/C-P2 ดังรูป 4.3 (b) พบปริมาณของโลหะแพลเลเดียม 18.46 wt%. ซึ่งมีปริมาณมากกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา Pd/C-P1 เนื่องจากการเตรียมสารเริ่มต้นในการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ต่างกันคือ PdCl<sub>2</sub> และ H<sub>2</sub>PdCl<sub>4</sub> ของตัวเร่งปฏิกิริยา Pd/C-P1 และ Pd/C-P2 ตามลำดับ ตัวเร่งปฏิกิริยา Pd/C-800P2 พบปริมาณของโลหะแพลเลเดียม 21.72 wt%. ซึ่งมากที่สุดเมื่อเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาตัวอื่น เนื่องจากวิธีนี้จะเตรียมตัวรองรับคาร์บอนที่แตกต่างจากตัวเร่งปฏิกิริยา Pd/C-P1 และ Pd/C-P2 คือ เเผาที่อุณหภูมิ 800°C ทำให้ตัวถ่านกัมมันต์เกิดซินเทอริง (Sintering) กลายเป็นแผ่นและทำให้โลหะแพลเลเดียมกระจายตัวอยู่บนพื้นผิวดัวยรองรับเกือบทั้งหมด การวิเคราะห์ด้วยเทคนิค EDX จึงพบปริมาณโลหะแพลเลเดียมมากที่สุด งานวิจัยของ Snare และคณะ [26] ได้ศึกษาตัวเร่งปฏิกิริยา Pd/C 5%wt. เกรดการค้าของบริษัทแอลดริช (Aldrich) พบปริมาณของ Pd เท่ากับ 6.2% เมื่อเทียบกับงานวิจัยนี้พบว่าปริมาณ Pd ที่สังเคราะห์ได้ในตัวเร่งปฏิกิริยา Pd/C-P2 และ Pd/C-800P2 มีปริมาณมากกว่า แต่ในตัวเร่งปฏิกิริยา Pd/C-P1 จะมีปริมาณ Pd น้อยกว่าเพียงเล็กน้อยเท่านั้น



#### 4.3 ผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคฟูเรียร์ทรานส์ฟอร์มอินฟราเรดสเปกโทรสโกปี (FT-IR)

การวิเคราะห์ด้วยเทคนิคฟูเรียร์ทรานส์ฟอร์มอินฟราเรดสเปกโทรสโกปี เพื่อศึกษาหมู่ฟังก์ชันของตัวเร่งปฏิกิริยา โดยการดูคลื่นแถบรังสีอินฟราเรดของสารแต่ละชนิดว่ามีหมู่ฟังก์ชันใดเกิดขึ้นในช่วงความถี่  $400\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$  จะแสดงให้เห็นดังรูปที่ 4.4

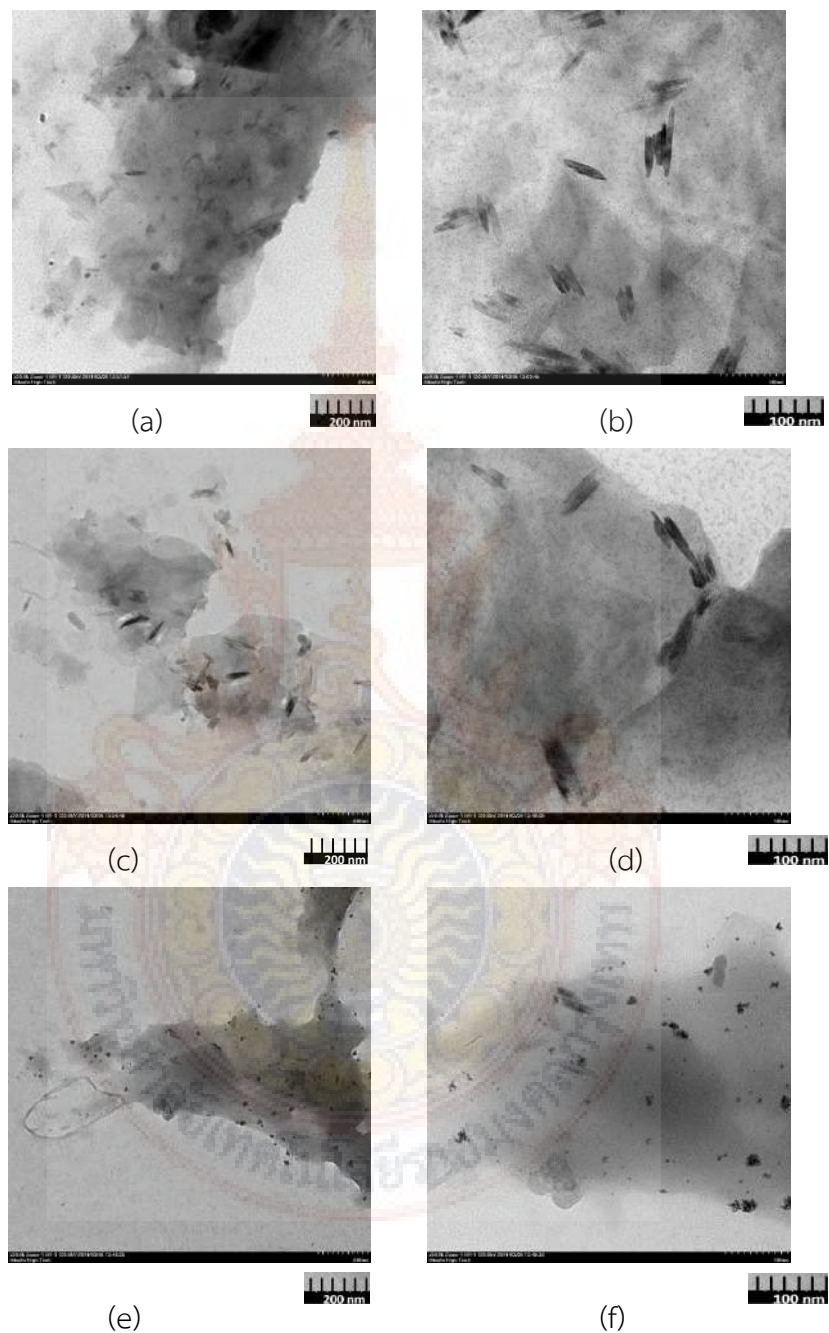


รูปที่ 4.4 ผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค FT-IR ของตัวเร่งปฏิกิริยา (a) Pd/C-P1 (b) Pd/C-P2 และ (c) Pd/C-800P2

จากรูปที่ 4.4 แสดงผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค FT-IR ของตัวเร่งปฏิกิริยาแพลเลเดียมบนคาร์บอน จะพบการยืดของ O-H ในช่วง  $3200\text{-}3600\text{ cm}^{-1}$  [9] การยืดของ C-H (C-H stretching) ในช่วง  $2750\text{-}3150\text{ cm}^{-1}$  [19] การยืดของ C=O (C=O stretching) ในช่วง  $1450\text{-}1650\text{ cm}^{-1}$  การยืดของ C=C (C=C stretching) ในช่วง  $1650\text{-}2260\text{ cm}^{-1}$  [7] การยืดของ C-O (C-O stretching) ในช่วง  $1000\text{-}1300\text{ cm}^{-1}$  และการยืดของ C-H (C-H stretching) ในช่วง  $700\text{-}950\text{ cm}^{-1}$  [8] จะเห็นว่าในรูปที่ (a), (b) และ (c) จะไม่พบลักษณะของ Pd-C ซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัยของ Elven [22] ที่ไม่พบพันธะของ Pd-C เช่นกัน

#### 4.4 ผลการวิเคราะห์ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (TEM)

การวิเคราะห์ด้วยกล้องอิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน เพื่อศึกษาองค์ประกอบและลักษณะโครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยา โดยอาศัยการให้แสงอิเล็กตรอนทะลุผ่านสารตัวอย่างที่บางมาก



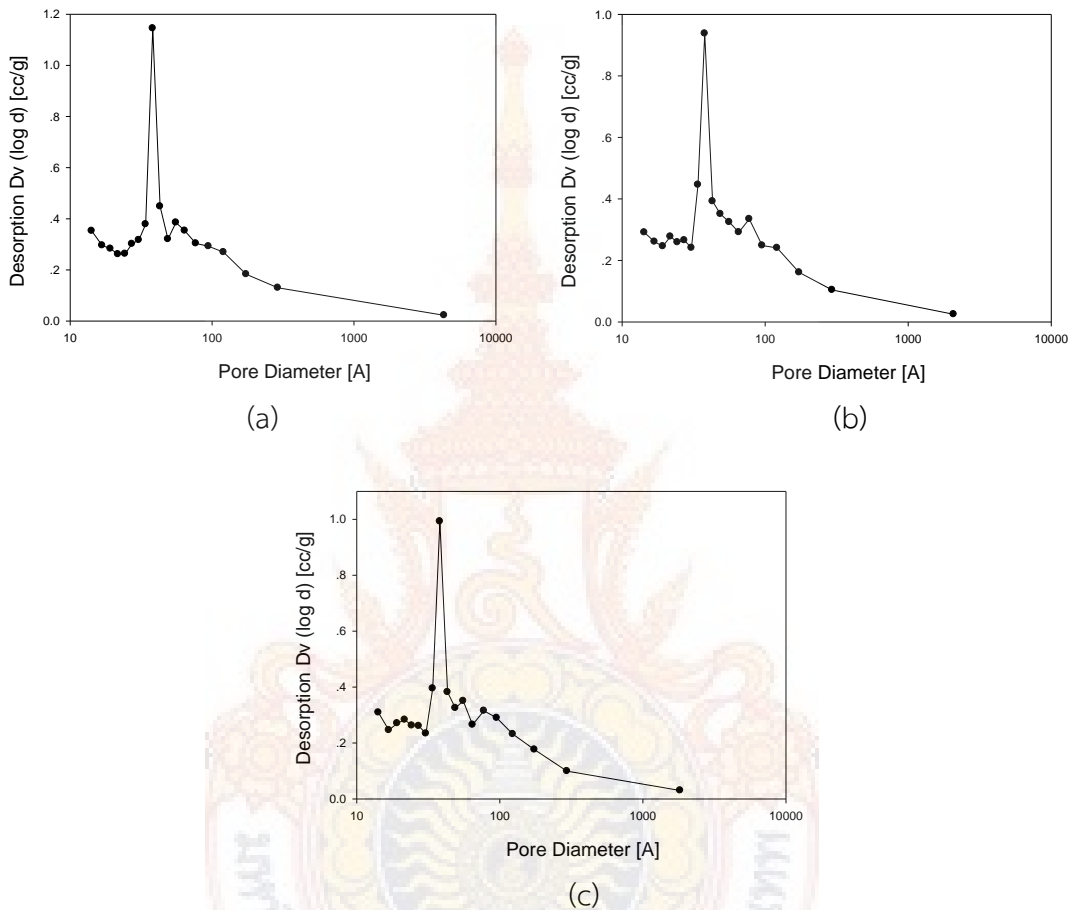
รูปที่ 4.5 ผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค TEM ของตัวเร่งปฏิกิริยา (a) Pd/C-P1 กำลังขยาย 20 เท่า (b) Pd/C-P1 กำลังขยาย 50 เท่า (c) Pd/C-P2 กำลังขยาย 20 เท่า (d) Pd/C-P2 กำลังขยาย 50 เท่า (e) Pd/C-800P2 กำลังขยาย 20 เท่า (f) Pd/C-800P2 กำลังขยาย 50 เท่า

จากรูป 4.5 แสดงผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค TEM ตัวเร่งปฏิกิริยา Pd/C-P1 ดังรูป 4.5 (a) และ 4.5 (b) จะพบรูปร่างของโลหะแพลเลเดียมที่มีลักษณะเป็นแท่ง (Rod) ยาวประมาณ 50-110 nm และมีกระจายตัวของโลหะแพลเลเดียมบนตัวเร่งปฏิกิริยาอย่างสม่ำเสมอ ซึ่งตรงกับผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRD ที่พบผลึกของโลหะแพลเลเดียมอยู่เช่นกัน ตัวเร่งปฏิกิริยา Pd/C-P2 ดังรูป 4.5 (c) และ 4.5 (d) จะพบรูปร่างของโลหะแพลเลเดียมที่มีลักษณะเป็นแท่งยาวประมาณ 50-100 nm แต่จะมีการกระจายตัวของโลหะแพลเลเดียมบนตัวเร่งปฏิกิริยาปริมาณน้อยกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา Pd/C-P1 เนื่องจากวิธีการเตรียมสารเริ่มต้นที่ต่างกัน คือ  $\text{PdCl}_2$  และ  $\text{H}_2\text{PdCl}_4$  ของตัวเร่งปฏิกิริยา Pd/C-P1 และ Pd/C-P2 ตามลำดับ ซึ่งตรงกับผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRD ที่ไม่พบความเป็นผลึกของโลหะแพลเลเดียม ตัวเร่งปฏิกิริยา Pd/C-800P2 ดังรูป 4.5 (e) และ 4.5 (f) จะพบรูปร่างของโลหะแพลเลเดียมที่มีลักษณะเป็นแท่งขนาดประมาณ 40-70 nm และมีลักษณะเป็นจุดเล็กๆ ขนาดประมาณ 2-10 nm ที่กระจายตัวอยู่และพบว่าการจับตัวกันเป็นกลุ่มๆ เนื่องจากการเตรียมตัวรองรับคาร์บอนที่เผาด้วยอุณหภูมิ 800°C ทำให้เกิดการกระจายตัวของโลหะแพลเลเดียมจึงมีลักษณะเป็นจุดมากกว่าเป็นแท่ง ซึ่งสอดคล้องกับผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRD ที่พบความเป็นผลึกของโลหะแพลเลเดียมอยู่ด้วยเช่นกัน เนื่องจากมีปริมาณโลหะแพลเลเดียมมากที่สุดจากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค EDX ในงานวิจัยอื่นที่ผ่านมาจะไม่พบลักษณะของ Pd ที่เป็นแท่ง แต่จะพบลักษณะที่เป็นจุดเพียงอย่างเดียว ซึ่งต่างจากงานวิจัยนี้ที่พบลักษณะของ Pd ที่เป็นแท่งรวมอยู่ด้วย [23], [27], [28], [29] และ [30]



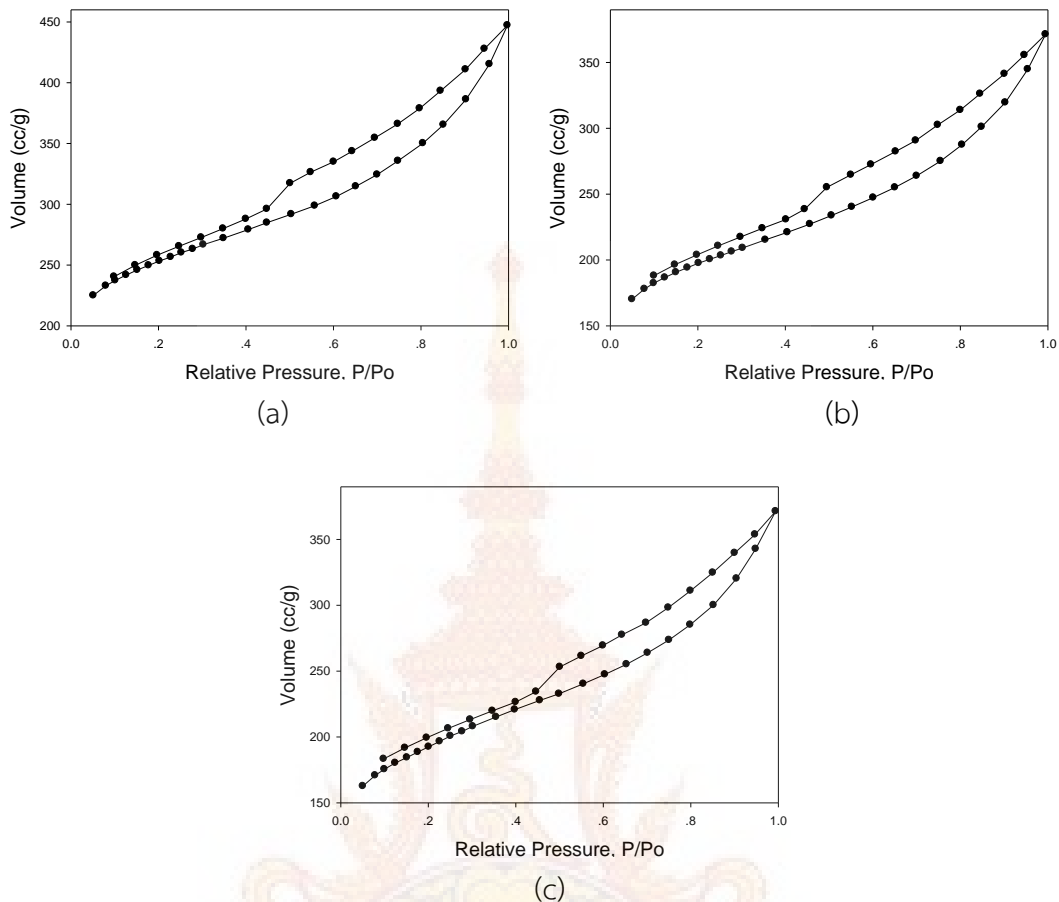
#### 4.5 ผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคการดูดซับของแก๊สไนโตรเจน (BET)

การวิเคราะห์ด้วยเทคนิคการดูดซับของไนโตรเจนเพื่อศึกษาพื้นที่ผิว (Surface area) ของตัวเร่งปฏิกิริยา Pd/C ที่สังเคราะห์ได้ โดยอาศัยเทคนิคการแทนที่พื้นที่ผิว หรือรูพรุนด้วยแก๊สไนโตรเจน



รูปที่ 4.6 ผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค BET ของตัวเร่งปฏิกิริยา (a) Pd/C-P1 (b) Pd/C-P2 และ (c) Pd/C-800P2

จากรูปที่ 4.6 แสดงถึงขนาดรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยา Pd/C พบว่าในตัวเร่งปฏิกิริยา Pd/C-P1, Pd/C-P2 และ Pd/C-800P2 มีเส้นผ่านศูนย์กลางรูพรุนประมาณ 38 Å ซึ่งมีขนาดเท่ากัน



รูปที่ 4.7 ไอโซเทอมการดูดซับการคายซับ  $N_2$  ของตัวเร่งปฏิกิริยา (a) Pd/C-P1 (b) Pd/C-P2 และ (c) Pd/C-800P2

จากรูปที่ 4.7 แสดงไอโซเทอมการดูดซับการคายซับ  $N_2$  ของตัวเร่งปฏิกิริยา Pd/C มีการดูดซับแบบชั้นเดียว (Monolayer) แบบหลายชั้น (Multilayer) รวมกันอยู่ [23] และมีการควบแน่นในรูพรุนเห็นวงฮีสเทอรีซิส (Hysteresis loop) อย่างชัดเจนที่  $P/P_0$  เท่ากับ 0.05-0.99

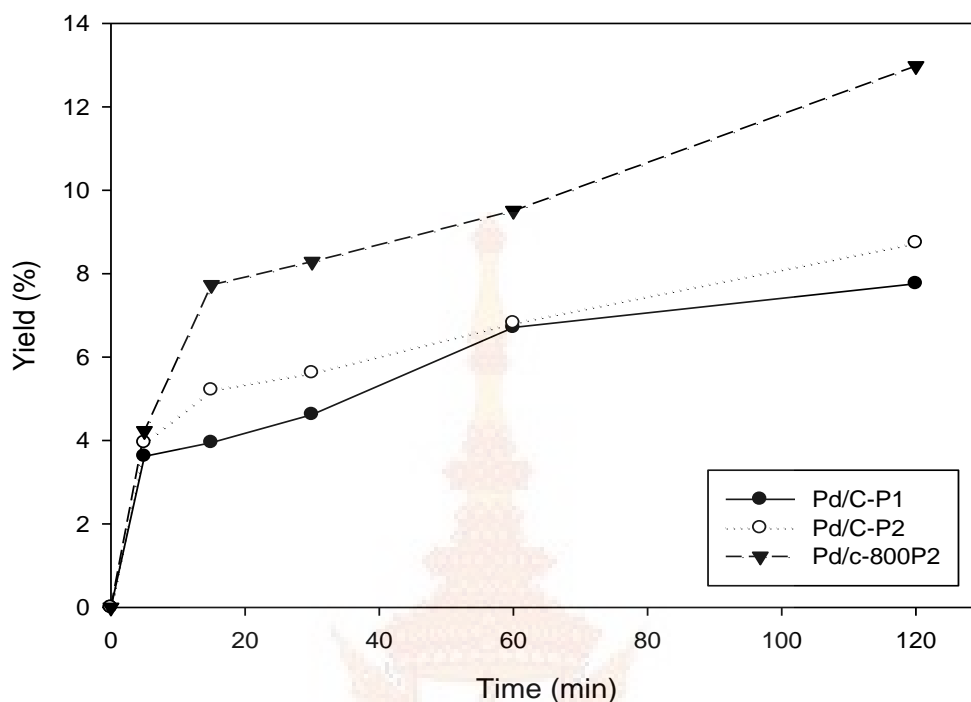
ตารางที่ 4.1 การวิเคราะห์พื้นที่ผิว ปริมาตรรูพรุนและขนาดรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยาแพลเลเดียมคาร์บอนที่สังเคราะห์ได้

Catalysts	Properties		
	Surface area ( $m^2/g$ )	Pore Volume ( $cm^3/g$ )	Mean Pore Diameter (Å)
Pd/C-P1	813.80	0.6917	34.00
Pd/C-P2	641.40	0.5744	35.82
Pd/C-800P2	647.10	0.5745	35.52

จากตารางที่ 4.1 พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา Pd/C-P1 มีพื้นที่ผิว 813.80 m<sup>2</sup>/g ปริมาตรรูพรุนจำเพาะ 0.6917 cm<sup>3</sup>/g และขนาดรูพรุน 34.00 Å ตัวเร่งปฏิกิริยา Pd/C-P2 มีพื้นที่ผิว 641.40 m<sup>2</sup>/g ปริมาตรรูพรุนจำเพาะ 0.5744 cm<sup>3</sup>/g และขนาดรูพรุน 35.82 Å ตัวเร่งปฏิกิริยา Pd/C-800P2 มีพื้นที่ผิว 647.10 m<sup>2</sup>/g ปริมาตรรูพรุนจำเพาะ 0.5745 cm<sup>3</sup>/g และขนาดรูพรุน 35.52 Å ตัวเร่งปฏิกิริยาแพลเลเดียมบนคาร์บอนที่สังเคราะห์ได้ส่วนใหญ่มีขนาดรูพรุนแบบเมโสพอร์ (Mesopore) และอยู่ในไอโซเทอมร์ชนิดที่ 4 จากงานวิจัยของ Elvan [23] สังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา Pd/C 5% wt. ใช้สารเริ่มต้นเป็น PdCl<sub>2</sub> พบพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา 363 m<sup>2</sup>/g ปริมาตรรูพรุน 0.941 cm<sup>3</sup>/g และขนาดรูพรุน 53.00 Å

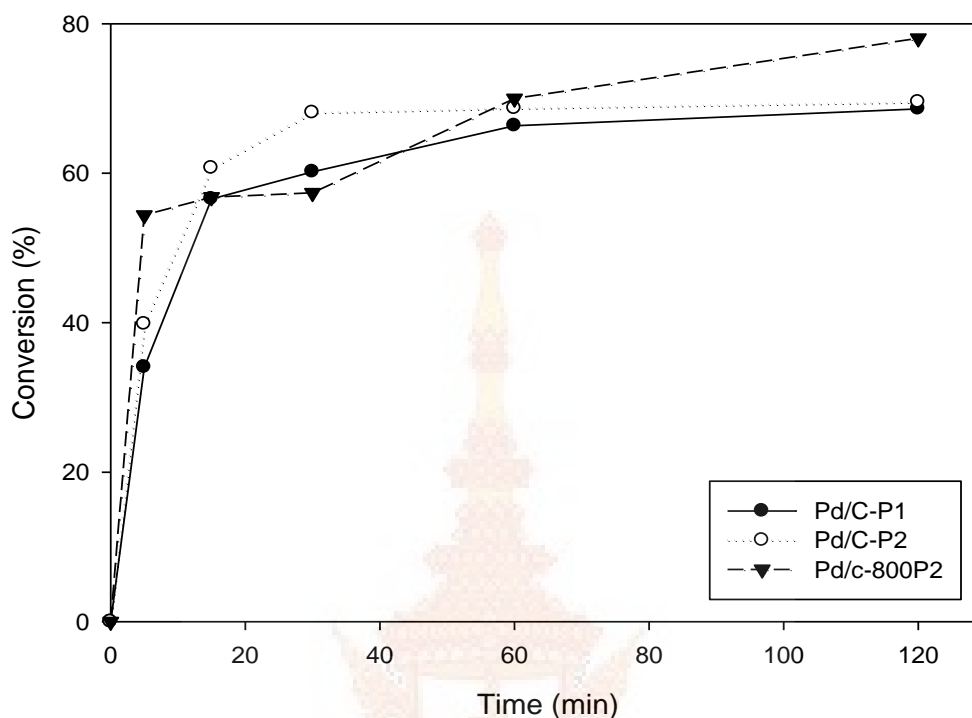
#### 4.6 ผลการทดสอบความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยา Pd/C สำหรับปฏิกิริยาดีคาร์บอกซิเลชันของกรดไขมันอิสระ

การทดสอบความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยา Pd/C โดยใช้กรดไขมันอิสระ คือ กรดโอเลอิกในการทำปฏิกิริยาดีคาร์บอกซิเลชัน ตัวเร่งปฏิกิริยาจะทำหน้าที่ในการเร่งปฏิกิริยาทำให้เกิดผลิตภัณฑ์ได้เร็วขึ้น ในงานวิจัยนี้จึงมีการศึกษาและเปรียบเทียบความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยา Pd/C ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีที่ต่างกัน การทดสอบความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยาทุกตัวจะใช้ภาวะเดียวกัน คือ ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 1.25 และ 5% โดยน้ำหนักของกรดโอเลอิก ใช้เครื่องปฏิกรณ์อุณหภูมิสูงความดันสูงแบบกะ ที่อุณหภูมิ 350°C ความดัน 40 Bar เป็นเวลา 2 h เริ่มเก็บตัวอย่างสารที่เวลา 0, 5, 15, 30, 60 และ 120 min แล้วนำมาวิเคราะห์ด้วยเครื่อง GC (ดังแสดงในภาคผนวก ก)



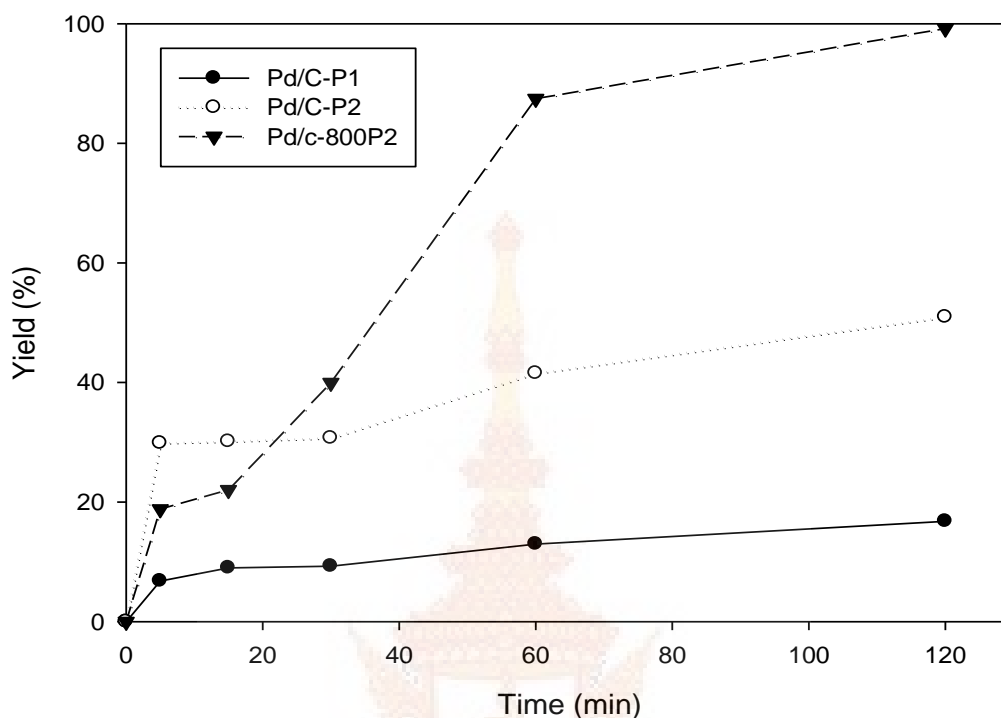
รูปที่ 4.8 ผลได้ของผลิตภัณฑ์ไฮโดรคาร์บอนจากปฏิกิริยาดีคาร์บอกซิเลชันของกรดโอเลอิก โดยการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Pd/C 1.25% โดยน้ำหนักของกรดโอเลอิก

จากรูป 4.8 แสดงค่าผลได้ของปฏิกิริยาดีคาร์บอกซิเลชันของกรดโอเลอิก โดยการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Pd/C 1.25% โดยน้ำหนักของกรดโอเลอิก พบว่าค่าผลได้ของสารไฮโดรคาร์บอนที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ได้ทั้งหมดน้อยมากไม่เกิน 15% เนื่องจากใช้ปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยาน้อย แต่อย่างไรก็ตามตัวเร่งปฏิกิริยา Pd/C-800P2 ให้ผลได้มากที่สุด คือ 12.98% ตัวเร่งปฏิกิริยา Pd/C-P2 ให้ผลได้ 8.74% และตัวเร่งปฏิกิริยา Pd/C-P1 จะให้ผลได้น้อยที่สุด คือ 7.76% โดยผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นจะเป็นไฮโดรคาร์บอนโซ่ตรงที่มีคาร์บอนอะตอมที่สามารถวัดได้ตั้งแต่ 8-28 อะตอม



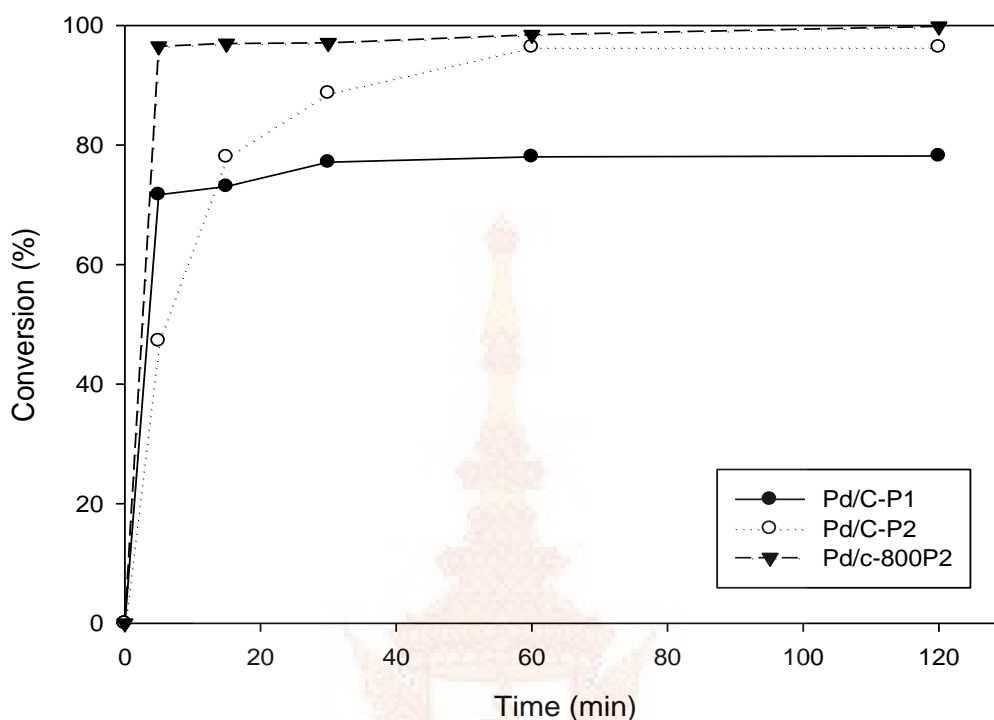
รูปที่ 4.9 ค่าการเปลี่ยนของกรดโอเลอิกในการทำปฏิกิริยาดีคาร์บอกซิเลชัน โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Pd/C 5% โดยน้ำหนักของกรดโอเลอิก

จากรูปที่ 4.9 แสดงค่าการเปลี่ยนของกรดโอเลอิกในการทำปฏิกิริยาดีคาร์บอกซิเลชัน โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Pd/C 5% โดยน้ำหนักของกรดโอเลอิก พบว่าค่าการเปลี่ยนของกรดโอเลอิกเพิ่มมากขึ้นเมื่อเวลาผ่านไป ตัวเร่งปฏิกิริยา Pd/C-800P2 ให้ค่าการเปลี่ยนมากที่สุด คือ 78.04% ตัวเร่งปฏิกิริยา Pd/C-P2 ให้ค่าการเปลี่ยน คือ 69.52% และตัวเร่งปฏิกิริยา Pd/C-P1 ให้ค่าการเปลี่ยนน้อยที่สุด คือ 68.61% ซึ่งมีค่าไม่ต่างกันมากนัก แต่เมื่อเทียบกับผลได้ของผลิตภัณฑ์ไฮโดรคาร์บอนที่เกิดขึ้น พบว่าค่าการเปลี่ยนของกรดโอเลอิกสูงสุดถึง 78% อาจเป็นเพราะผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นเป็นแก๊สซึ่งไม่สามารถเก็บมาวิเคราะห์ได้



รูปที่ 4.10 ผลได้ของผลิตภัณฑ์ไฮโดรคาร์บอนจากปฏิกิริยาดีคาร์บอกซิเลชันของกรดโอเลอิก โดยการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Pd/C 5% โดยน้ำหนักของกรดโอเลอิก

จากรูปที่ 4.10 แสดงค่าผลได้ของปฏิกิริยาดีคาร์บอกซิเลชันของกรดโอเลอิก โดยการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Pd/C 5% โดยน้ำหนักของกรดโอเลอิก พบว่าค่าผลได้ของสารไฮโดรคาร์บอนที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งหมดเพิ่มขึ้นเมื่อเทียบกับการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Pd/C 1.25% โดยน้ำหนักของกรดโอเลอิก ตัวเร่งปฏิกิริยา Pd/C-800P2 ค่าผลได้มากที่สุด คือ 99.20% ตัวเร่งปฏิกิริยา Pd/C-P2 มีค่าผลได้ คือ 50.93% และตัวเร่งปฏิกิริยา Pd/C-P1 จะมีค่าผลได้น้อยที่สุด คือ 16.77%



รูปที่ 4.11 ค่าการเปลี่ยนของกรดโอเลอิกในการทำปฏิกิริยาดีคาร์บอกซิเลชัน โดยการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Pd/C 5% โดยน้ำหนักของกรดโอเลอิก

จากรูป 4.11 แสดงค่าการเปลี่ยนของปฏิกิริยาดีคาร์บอกซิเลชันของกรดโอเลอิก โดยการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Pd/C 5% โดยน้ำหนักของกรดโอเลอิก พบว่าค่าการเปลี่ยนของตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งหมดเพิ่มขึ้นเมื่อเทียบกับการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Pd/C 1.25% โดยน้ำหนักของกรดโอเลอิก ตัวเร่งปฏิกิริยา Pd/C-800P2 ให้ค่าการเปลี่ยนมากที่สุด คือ 99.85% ตัวเร่งปฏิกิริยา Pd/C-P2 ให้ค่าการเปลี่ยน คือ 96.38% และตัวเร่งปฏิกิริยา Pd/C-P1 จะให้ค่าการเปลี่ยนน้อยที่สุด คือ 78.18%

ผลจากค่าการเปลี่ยนและค่าผลได้นี้ ทำให้ทราบถึงความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยา Pd/C ในปฏิกิริยาดีคาร์บอกซิเลชันของกรดไขมันอิสระ ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีความว่องไวที่สุดคือตัวเร่งปฏิกิริยา Pd/C-800P2 รองลงมาคือตัวเร่งปฏิกิริยา Pd/C-P2 และตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีความว่องไวที่น้อยที่สุดคือตัวเร่งปฏิกิริยา Pd/C-P1 เนื่องจากวิธีการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาที่แตกต่างกันคือวิธีการเตรียมตัวรองรับคาร์บอนและวิธีการเตรียมสารเริ่มต้นของตัวเร่งปฏิกิริยา Pd/C ทำให้ความว่องไวในการเร่งปฏิกิริยาต่างกันด้วย จะเห็นว่าค่าการเปลี่ยนของกรดโอเลอิกจะมากกว่าค่าผลได้ของผลิตภัณฑ์ไฮโดรคาร์บอนเนื่องจากการทดลองทำปฏิกิริยานั้นไม่สามารถเก็บแก๊สวิเคราะห์ แต่ค่าการเปลี่ยนจะรวมค่าสารตั้งต้นที่เปลี่ยนไปเป็นแก๊สอยู่ด้วยทำให้ค่าการเปลี่ยนมากกว่าค่าผลได้

ตารางที่ 4.2 ผลการวิเคราะห์ความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยา Pd/C ที่สังเคราะห์ได้

ปริมาณ ตัวเร่งปฏิกิริยา Pd/C	ตัวเร่ง ปฏิกิริยา	Conversion (%)	Yield (%)	Selectivity of gasoline (C9-C10) (%)	Selectivity of jet fuel (C10-C16) (%)	Selectivity of diesel (C14-C20) (%)
1.25%	Pd/C-P1	45.81	7.76	0.58	2.02	9.90
	Pd/C-P2	69.52	11.78	0.64	1.69	3.40
	Pd/C-800P2	78.04	12.98	1.10	2.62	10.08
5%	Pd/C-P1	78.18	16.77	1.43	3.13	14.30
	Pd/C-P2	96.38	50.93	2.46	6.08	45.57
	Pd/C-800P2	99.85	99.20	40.31	55.58	48.67

จากตารางที่ 4.2 แสดงผลการวิเคราะห์ความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยาในรูปของค่าการเปลี่ยน ผลได้ และค่าการเลือกเกิด เมื่อพิจารณาค่าการเปลี่ยนและค่าผลได้ พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา Pd/C-800P2 มีความว่องไวในการทำปฏิกิริยาดีคาร์บอกซิเลชันของกรดไขมันอิสระมากที่สุด เมื่อใช้ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 1.25% และ 5% โดยน้ำหนักของกรดโอเลอิก และมีค่าการเลือกเกิดดีเซลมากที่สุดเมื่อเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ได้ทั้งหมด เนื่องจากการเตรียมตัวรองรับคาร์บอนที่เผาด้วยอุณหภูมิสูงทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยามีรูพรุนขนาดใหญ่มีการกระจายของโลหะแพลเลเดียมอย่างสม่ำเสมอ ทำให้พื้นผิวสัมผัสมาก นอกจากนี้การทำแพลเลเดียมมีขนาดเล็กทำให้มีพื้นที่ผิวสัมผัสว่องไว (Active site) เหมาะสมกันมากกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา Pd/C-P1 และ Pd/C-P2 ที่มีแพลเลเดียมขนาดใหญ่ และกรดโอเลอิกมีโมเลกุลขนาดใหญ่การทำปฏิกิริยาดีคาร์บอกซิเลชันจึงว่องไวในตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีรูพรุนขนาดใหญ่มากกว่ารูพรุนขนาดเล็ก

งานวิจัยของ Snare [26] ที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Pd/C 5%wt. ในการเร่งปฏิกิริยาดีออกซิเจนเนชัน (Deoxygenation) ของกรดโอเลอิกแบบต่อเนื่อง โดยใช้อุณหภูมิ 360°C ความดัน 2 bar ที่เวลา 6 h ได้ค่าการเปลี่ยนของกรดโอเลอิกเป็น 93% และค่าการเลือกเกิดของดีเซล 20% จะเห็นว่างานวิจัยนี้มีค่าการเปลี่ยนของกรดโอเลอิกและค่าการเลือกเกิดของดีเซลมากกว่างานวิจัยของ Snare

## บทที่ 5

### สรุปผลการทดลองและข้อเสนอแนะ

การสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาแพลเลเดียมบนคาร์บอนสำหรับปฏิกิริยาดีคาร์บอกซิเลชันของกรดไขมันอิสระ สามารถสรุปผลการทดลองและมีข้อเสนอแนะดังนี้

#### 5.1 สรุปผลการทดลอง

5.1.1 การศึกษาความเป็นผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยา Pd/C โดยใช้เทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (XRD) พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยามีความเป็นคาร์บอนอสัณฐานและตัวเร่งปฏิกิริยา Pd/C-P2 มีความเป็นผลึกของโลหะแพลเลเดียมมากที่สุด ตัวเร่งปฏิกิริยา Pd/C-P2 เกือบจะไม่พบความเป็นผลึกของโลหะแพลเลเดียม และตัวเร่งปฏิกิริยา Pd/C-800P2 พบความเป็นผลึกของโลหะแพลเลเดียมเพียงเล็กน้อยเท่านั้น

5.1.2 การศึกษาลักษณะพื้นผิวและองค์ประกอบธาตุของตัวเร่งปฏิกิริยา Pd/C โดยใช้เทคนิคกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) พร้อมทั้งเชื่อมต่อเครื่องวิเคราะห์ด้วยเทคนิคการกระจายพลังงานของรังสีเอ็กซ์ (EDX) พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาจะมีลักษณะและรูปร่างที่ไม่แน่นอน พบความเป็นรูพรุนในตัวเร่งปฏิกิริยา Pd/C-P1 และตัวเร่งปฏิกิริยา Pd/C-P2 แต่ไม่พบในตัวเร่งปฏิกิริยา Pd/C-800P2 จะพบการชินเทอริงของตัวเร่งปฏิกิริยาแทน และผลของ EDS พบปริมาณของโลหะแพลเลเดียมบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา 5.61, 18.46 และ 21.72 wt%. ในตัวเร่งปฏิกิริยา Pd/C-P1, Pd/C-P2 และ Pd/C-800P2 ตามลำดับ

5.1.3 การศึกษาหมู่ฟังก์ชันของตัวเร่งปฏิกิริยา Pd/C โดยใช้เทคนิคอินฟราเรดสเปกโตรสโคปี จะไม่พบลักษณะของ Pd-C ซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัยที่ผ่านมาที่ไม่มีลักษณะของ Pd-C แต่จะเห็นแถบของตัวเร่งปฏิกิริยา Pd/C-P1 จะมีลักษณะแตกต่างจากตัวเร่งปฏิกิริยา Pd/C-P2 และ Pd/C-800P2 ซึ่งอาจจะเป็นผลมาจากสารเริ่มต้นในการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ต่างกัน

5.1.4 การศึกษาองค์ประกอบและลักษณะโครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยา Pd/C โดยใช้เทคนิคกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (TEM) พบว่ารูปร่างของตัวเร่งปฏิกิริยามีลักษณะเป็นแท่งยาวประมาณ 40-110 nm ตัวเร่งปฏิกิริยา Pd/C-P1 จะมีการกระจายตัวของแท่งโลหะแพลเลเดียมอย่างสม่ำเสมอ ตัวเร่งปฏิกิริยา Pd/C-P2 จะมีการกระจายตัวของโลหะแพลเลเดียมอยู่น้อยกว่าเมื่อเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยา Pd/C-P1 ตัวเร่งปฏิกิริยา Pd/C-800P2 จะพบโลหะแพลเลเดียมที่มีลักษณะเป็นทรงกลมจับกันเป็นกลุ่มๆ กระจายตัวอยู่เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาจำนวนมาก ซึ่งแตกต่างจากตัวเร่งปฏิกิริยาตัวอื่น

5.1.5 การศึกษาพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา Pd/C ที่สังเคราะห์ได้ด้วยเทคนิค BET พบว่า ปริมาณรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยา Pd/C-P1, Pd/C-P2 และ Pd/C-800P2 ใกล้เคียงกัน

5.1.6 การทดสอบความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยา Pd/C สำหรับปฏิกิริยาดีคาร์บอกซิเลชัน ของกรดไขมันอิสระ พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีความว่องไวที่สุด Pd/C-800P2 เนื่องจากวิธีการเตรียมตัว รงรับคาร์บอนที่เผาด้วยอุณหภูมิสูงทำให้รูพรุนเกิดการชินเทอริง ตัวเร่งปฏิกิริยาจึงมีลักษณะที่ ละเอียด โลหะแพลเลเดียมจึงเกิดลักษณะแบบจุดเล็กๆ มากกว่าแบบแท่งที่มีขนาดใหญ่ พื้นที่ผิวของ ตัวเร่งปฏิกิริยาจึงเพิ่มมากขึ้น ทำให้สามารถเร่งปฏิกิริยาดีคาร์บอกซิเลชันได้ดีที่สุดนั่นเอง

## 5.2 ข้อเสนอแนะ

ตัวเร่งปฏิกิริยา Pd/C-800P2 เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีความว่องไวที่สุดในการเร่งปฏิกิริยาดี- คาร์บอกซิเลชันของกรดไขมันอิสระ จึงน่าจะมีการนำตัวเร่งปฏิกิริยานี้ไปใช้เร่งปฏิกิริยาอื่นด้วย เช่น ปฏิกิริยาดีออกซิเจนเนชัน ปฏิกิริยาไฮโดรจีเนชัน



## บรรณานุกรม

- [1] สำนักงานนโยบายและแผนพลังงาน. "ไบโอดีเซล" พลังงานใหม่เพื่อคนไทย. กระทรวงพลังงาน.
- [2] สำนักวิจัยค้นคว้าพลังงาน กรมพัฒนาพลังงานทดแทนและอนุรักษ์พลังงาน กระทรวงพลังงาน.
- ไบโอดีเซล:เชื้อเพลิงชีวภาพทดแทนน้ำมันดีเซล.
- [3] กาญจนา แสงลี้มสุวรรณ. เชื้อเพลิงชีวภาพ:พลังงานแห่งทางเลือก. มหาวิทยาลัยกรุงเทพ.
- [4] Po-Hua Jen, Yin-Hou Hsu, Shawn D. Lin, The activity and stability of Pd/C catalysts in benzene hydrogenation, Catalysis Today 123 (2007). 133–141.
- [5] Jeremy G. Immer and H. Henry Lamb, Fed-Batch Catalytic Deoxygenation of Free Fatty Acids, Energy Fuels 2010, 24, 5291–5299.
- [6] มหาวิทยาลัยเชียงใหม่. ถ่านกัมมันต์. [ออนไลน์]. เข้าถึงได้จาก : [http://archive.lib.cmu.ac.th/full/T/2554/ichem21054pk\\_ch1.pdf](http://archive.lib.cmu.ac.th/full/T/2554/ichem21054pk_ch1.pdf). (วันที่สืบค้น 1 ธันวาคม พ.ศ. 2556). 7-13.
- [7] ปรีนทร เต็มญารศิลป์. 2551. การเตรียมและการวิเคราะห์คุณลักษณะเฉพาะของถ่านกัมมันต์จากไม้ตองและไม้หมาจู้. วิทยานิพนธ์ปริญญาบัณฑิต คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยธรรมศาสตร์. 28-31.
- [8] วิทยา เรื่องพรวิสุทธิ. 2547. “คำจำกัดความของคະຕະໂລຊີສ”. ปฏิบัติการเร่งเคมีเกี่ยวกับผิวและปิโตรเคมี. กรุงเทพฯ: สมาคมส่งเสริมเทคโนโลยี (ไทย-ญี่ปุ่น). 2.
- [9] วิทยา เรื่องพรวิสุทธิ. 2534. คະຕະໂລຊີສแบบเฮเทอโรโรจีเนียส : หลักทฤษฎีและการประยุกต์. กรุงเทพฯ: โรงพิมพ์จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย. 5.
- [10] สมชัย อัครทิวา. ความรู้พื้นฐานทางวิศวกรรมของปฏิกิริยาเชิงเร่ง. 86-94.
- [11] Jennifer Holmgren, Green Diesel Production from Vegetable Oil, Extended Abstract 2007 AIChE.
- [12] จุงใจ ปั้นประณต. 2548. การสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาแพลเลเดียมบนตัวรองรับแบบ MCM-41 เพื่อใช้ในปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันแบบเลือกเกิดของหมู่อัลไคน์ในอุตสาหกรรมการผลิตยาและสารเคมีมูลค่าเพิ่มสูง. ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย.
- [13] Irina Simakova. Catalytic Deoxygenation of C18 Fatty Acids Over Mesoporous Pd/C Catalyst for Synthesis of Biofuels. 2011.
- [14] Okhlopko L.B. Properties of Pt/C and Pd/C catalysts prepared by reduction with hydrogen of adsorbed metal chlorides Influence of pore structure of the support. Applied catalysis. 2000. 229.

- [15] จุงใจ ปั้นประณต. 2550. การพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยาแบบวิถีวัฏจักรสำหรับการผลิตสารเคมีมูลค่าเพิ่มสูง. ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย.
- [16] Irina Simakova. **Decarboxylation of fatty acids over Pd supported on mesoporous carbon.** Catalysis. 2010. 28
- [17] วรพล เกียรติกิตติพงษ์ และ สุทธิชัย อัสสะบารุจรัตน์. 2555. การผลิตไบโอดีเซลในยุคที่ 2 จากแหล่งพลังงานที่มีศักยภาพในประเทศไทย. สำนักงานคณะกรรมการการอุดมศึกษา สำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัยและมหาวิทยาลัยศิลปากร.
- [18] Eric W. Ping. **On the nature of the deactivation of supported palladium nanoparticle catalysts in the decarboxylation of fatty acids.** Applied Catalysis. 2011. 85.
- [19] จุงใจ ปั้นประณต. 2553. การพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยาแพลเลเดียมบนตัวรองรับขนาดนาโนสำหรับปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชัน. ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย.
- [20] บรรเจิด จงสมจิตร. 2555. การสังเคราะห์อนุภาคนาโนและการประยุกต์ใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาตัวรองรับของตัวเร่งปฏิกิริยา และสารเติมสำหรับพอลิเมอร์นาโนคอมโพสิต. ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย.
- [21] กมลวรรณ จันทร์มงคลทิพ. 2551. ผลของการบดอะลูมินาต่อสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยาแพลเลเดียมบนอะลูมินาในปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันแบบเลือกเกิดของอะเซทิลีน. วิทยานิพนธ์-บัณฑิต ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย.
- [22] Elvan Sari. **A highly active nanocomposite silica-carbon supported palladium catalyst for decarboxylation of free fatty acids for green diesel production: Correlation of activity and catalyst properties.** Catalysis. 2013. 261.
- [23] Ralph Mozingo. **Palladium catalysts.** Organic Syntheses. 1955. 77, 685.
- [24] Okhlopkova L.B., Lisitsyn A.S., Likholobov V.A., Gurrath M., Boehm H.P. **Properties of Pt/C and Pd/C catalysts prepared by reduction with hydrogen of adsorbed metal chlorides: Influence of pore structure of the support.** Applied Catalysis, 2000. 229-240.
- [25] Ikushima Y., Liu J., Qin G., Raveendran P. **Electronic Supplementary Material (ESI) for Chemical Communications.** Chem. 2006. 12, 2011.
- [26] Snare M., Kubickova I., Maki-Arvela P. **Catalytic deoxygenation of unturate renewable feedstocks for production of diesel hydrocarbons.** Fuel. 2008. 933-945.

- [27] Po-Hua Jen, Yin-Hou Hsu, Shawn D. Lin. **The activity and stability of Pd/C catalysts in benzene hydrogenation.** *Catalysis Today*. 2007. 133-141.
- [28] Xiao-Feng Guo, Yong-Suk Kim. **Hydrogenation of chiral nitrile on highly ordered mesoporous carbon-supported Pd catalysts.** *Catalysis Today*. 2010. 22-27.
- [29] Irina Simakova, Olga Simakova, Paivi Maki-Arvela. **Decarboxylation of fatty acids over Pd supported on mesoporous carbon.** *Catalysis Today*. 2010. 28-31.
- [30] Yongfu Tang, Huamin Zhang, Hexiang Zhong. **Carbon-support Pd-Pt cathode electrocatalysts for proton exchange membrane fuel cells.** *Power Sources*. 2011. 3523-3529.



ภาคผนวก



## ภาคผนวก ก

### เทคนิคแก๊สโครมาโทกราฟี (GC)

#### ก.1 หลักการวิเคราะห์เชิงปริมาณด้วยเทคนิค GC

แก๊สโครมาโทกราฟี (Gas chromatography) เป็นเทคนิคการแยกสารเนื้อเดียวออกจากกัน โดยอาศัยหลักการที่ว่าสารแต่ละชนิดมีความสามารถในการละลายและถูกดูดซับต่างกัน จึงทำให้สารแต่ละชนิดแยกออกจากกันได้

#### หลักการ

แก๊สโครมาโทกราฟี เป็นเทคนิคการแยกสารเนื้อเดียวออกจากกัน โดยตัวอย่างที่จะนำเข้าสู่ระบบจะต้องสามารถระเหยกลายเป็นไอได้และมีความเสถียรเมื่อถูกความร้อน ตัวอย่างที่เป็นไอจะถูกพาด้วยแก๊สเฉื่อย (Mobile phase) ไปยังคอลัมน์ (stationary phase) เพื่อทำการแยกสารออกจากกัน สารที่แยกได้จะถูกบันทึก เพื่อทำการวิเคราะห์ต่อไป

#### ก.2 ชนิดของแก๊สโครมาโทกราฟี

สามารถแบ่งได้เป็น 3 ชนิดตามชนิด stationary phase ดังนี้

ก.2.1 Gas-liquid : stationary phase เป็นของเหลวที่ถูกดูดซับอยู่บนของแข็ง

ก.2.2 Gas-solid : stationary phase เป็นของแข็งมักใช้วิเคราะห์ Atmospheric gases เช่น  $O_2$   $N_2$   $Ar$   $CO_2$   $H_2S$  และ  $CO$

ก.2.3 Gas-bonded phase : stationary phase เป็นสารอินทรีย์ที่สร้างพันธะกับผิวของแข็ง

#### ก.3 ปัจจัยที่มีผลต่อการแยกสาร

ก.3.1 อัตราไหลของแก๊สตัวพา (Carrier gas)

ก.3.2 อุณหภูมิที่สารตัวอย่างจะระเหยเป็นไอ

ก.3.3 ขั้วคอลัมน์

ก.3.4 ชนิดของตัววัด

#### ก.4 เครื่องมือ

โดยทั่วไปเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟ ประกอบด้วยส่วนต่างๆ ดังนี้

ก.4.1 แก๊สตัวพา ทำหน้าที่พาตัวอย่างเคลื่อนที่ผ่านคอลัมน์ที่มีสมบัติเป็นแก๊สไม่ทำปฏิกิริยา (Inert gas) และมีความบริสุทธิ์ ตัวอย่าง ได้แก่  $N_2$   $He$   $Ar$  และ  $CO_2$  การเลือกชนิดของแก๊สขึ้นอยู่กับชนิดของตัววัดที่ใช้

ก.4.2 ส่วนฉีดสารตัวอย่าง (Sample injection port) เป็นบริเวณสำหรับฉีดตัวอย่างเข้าไปในคอลัมน์ นอกจากนี้ยังทำหน้าที่ให้ความร้อนเพื่อเปลี่ยนตัวอย่างที่เป็นของเหลวให้อยู่ในรูปไอ

ก.4.3 ตัวควบคุมการไหล (Flow controller) เครื่องควบคุมความดันและอัตราการความเร็วของแก๊สจะสามารถปรับให้แก๊สพาเข้าสู่เครื่อง GC โดยมีปั๊มสำหรับปรับความดันของแก๊สแก๊สที่จะเข้าสู่เครื่อง GC ควรมีค่าประมาณ 40 psi หรือ 3 Bar การวัดอัตราการความเร็วของแก๊สที่เข้าสู่เครื่อง GC สามารถใช้เครื่องวัดอัตราการความเร็วของแก๊ส (flow meter) ซึ่งมีอยู่หลายแบบ แต่ที่นิยมใช้มีดังนี้คือ

1. Mobile ball flow 2. Manometric flow meter 3. Soap bubble flow meter

ก.4.4 คอลัมน์ (Column) นิยมใช้ทำจากเหล็กสแตนเลส (stainless steel) ทองแดง (Copper) นิกเกิล (Nikel) โดยอาจอยู่ในรูปท่อตัวยู (U tube) หรือเป็นขดทรงกลม ความยาวของคอลัมน์ประมาณ 1-2 m เส้นผ่านศูนย์กลาง (Inner diameter) 3-6 mm.

นอกจากนี้ยังมีคอลัมน์ชนิดแคพพิลลารี (Capillary column) แบ่งได้เป็น 3 ชนิด คือ คอลัมน์แบบวอลล์โคท (Wall-coated open tubular, WCOT) เป็นชนิดที่มีวัฏภาคนิ่งของเหลว (Liquid stationary phase) เคลือบเป็นฟิล์มบางๆ (0.1-1  $\mu\text{m}$ ) อยู่ที่ผนังด้านใน ความยาวของคอลัมน์ประมาณ 10-100 m คอลัมน์แบบซัพพอร์ตโคท (Support coated open tubular, SCOT) เป็นชนิดที่มีตัวรองรับ (Support) บรรจุอยู่ภายใน ความยาวของคอลัมน์ประมาณ 10-100 m และคอลัมน์แบบไมโครแพค (Micropacked column) เป็นคอลัมน์ขนาดเล็ก มีความยาวประมาณ 0.7-10 m

คอลัมน์และส่วนฉีดสารตัวอย่าง อยู่ในเตาอบ (Oven) ที่มีการควบคุมอุณหภูมิเพื่อให้ตัวอย่างอยู่ในรูปที่เป็นแก๊ส หรือเป็นไอ อุณหภูมิของเตาอบอาจมีการตั้งอุณหภูมิให้คงที่ตลอดเวลา (Isothermal operation) หรือมีการปรับอุณหภูมิให้มีการเปลี่ยนแปลงได้ในขณะทำการทดลอง (Temperature programming operation)

ก.4.5 ส่วนการตรวจวัด (Detector) ทำหน้าที่ตรวจจับสัญญาณที่เกิดขึ้นเมื่อมีสารที่ทำการแยกผ่านออกจากคอลัมน์มีหลายชนิดได้แก่ ตัวตรวจวัดชนิดเทอร์มอลคอนดักติวิตี (Thermal conductivity detector, TCD) ตัวตรวจวัดชนิดแฟรมไอออไนเซชัน (Flame ionization detector, FID) ตัวตรวจวัดชนิดไนโตรเจนฟอสฟอรัส (Nitrogen phosphorus detector, NPD) ตัวตรวจวัดชนิดอิเล็กตรอนแคปเจอร์ (Electron capture detector, ECD) และตัวตรวจวัดชนิดแมสสเปกโตรมิเตอร์ (Mass spectrometer, MS)

ก.4.6 ตัวควบคุมอุณหภูมิ (Thermostat) เป็นส่วนที่ทำหน้าที่คุมอุณหภูมิของ Injection port column และ Detector อุณหภูมิมีความสำคัญมากในการใช้เครื่อง GC การทดลองแต่ละครั้งจะต้องกำหนดอุณหภูมิที่ใช้ในการวิเคราะห์ระเหยได้แต่ไม่ควรสูงมากจนทำให้สารนั้นสลายตัว อุณหภูมิของ Detector ขึ้นอยู่กับชนิดของ Detector ซึ่งจะมีค่าแตกต่างกัน อุณหภูมิของคอลัมน์จะถูกควบคุมโดยตัวควบคุมอุณหภูมิ (Oven) เครื่อง GC บางรุ่นสามารถตั้งอุณหภูมิ Oven ได้ การตั้งอุณหภูมิของคอลัมน์ควรคำนึงถึงอุณหภูมิสูงสุดของคอลัมน์ที่สามารถใช้ได้ ถ้าอุณหภูมิของคอลัมน์ต่ำจะทำให้ Partition coefficient สูงขึ้นการแยกสารที่วิเคราะห์จะได้ผลดี ถ้าอุณหภูมิต่ำเกินไปอาจ

ไม่มี Partition เกิดขึ้นเพราะสารที่ต้องการวิเคราะห์ถ้าไม่ระเหย จึงไม่กระจายตัวเข้าไปใน Carrier gas การวิเคราะห์จึงต้องเลือกอุณหภูมิที่เหมาะสม

ก.4.7 การแสดงผล (Monitor) ทำหน้าที่แสดงผลทางหน้าจอคอมพิวเตอร์เป็นส่วนที่บันทึกผลออกมาเป็น Chromatogram โดยใช้สัญญาณที่ได้มาจาก Detector เครื่อง Detector นี้สามารถนำไปใช้กันเครื่องมืออื่นๆ ได้วิธีการใช้เครื่อง Detector นี้จะมีแตกต่างกันไปตามชนิด



## ภาคผนวก ข

### การคำนวณความว่องไวของปฏิกิริยาดีคาร์บอกซิเลชันจากผล GC

#### ข.1 การเตรียมตัวอย่าง

นำสารตัวอย่างมาเหวี่ยงด้วยเครื่องเหวี่ยงแยก (Centrifuge) เพื่อแยกสารตัวอย่างกับตัวเร่งปฏิกิริยา เก็บสารตัวอย่างทำปฏิกิริยา (Reaction mixer) 5  $\mu\text{L}$  ใส่ลงในไมโครทิวบ์ (Micro tube) แล้วเติม 2-โพรพานอล (2-propanal) 300  $\mu\text{L}$

นำสารตัวอย่างจากไมโครทิวบ์ปริมาตร 0.4  $\mu\text{L}$  ฉีดเข้าเครื่อง GC

#### ข.2. การคำนวณความว่องไวของปฏิกิริยาดีคาร์บอกซิเลชันจากผล GC

**ตารางที่ ข.1** ตัวอย่างข้อมูลดิบของตัวเร่งปฏิกิริยา Pd/C ที่ได้จากการวิเคราะห์ด้วยวิธี GC

Time	Area
2.908	2664
3.402	1355
3.58	2277
4.585	3651
5.361	5070
6.541	903
7.219	3007
8.263	1652
9.022	7673
9.482	466
9.924	6597
10.751	7394
11.52	10449
12.164	5841
13.039	7669
14.488	17761
15.147	2920
16.65	18746
17.938	6294
19.158	91913
19.728	5763
20.325	91311
21.229	6061
23.858	7404485
27.597	19972

หาค่า Yield (%)

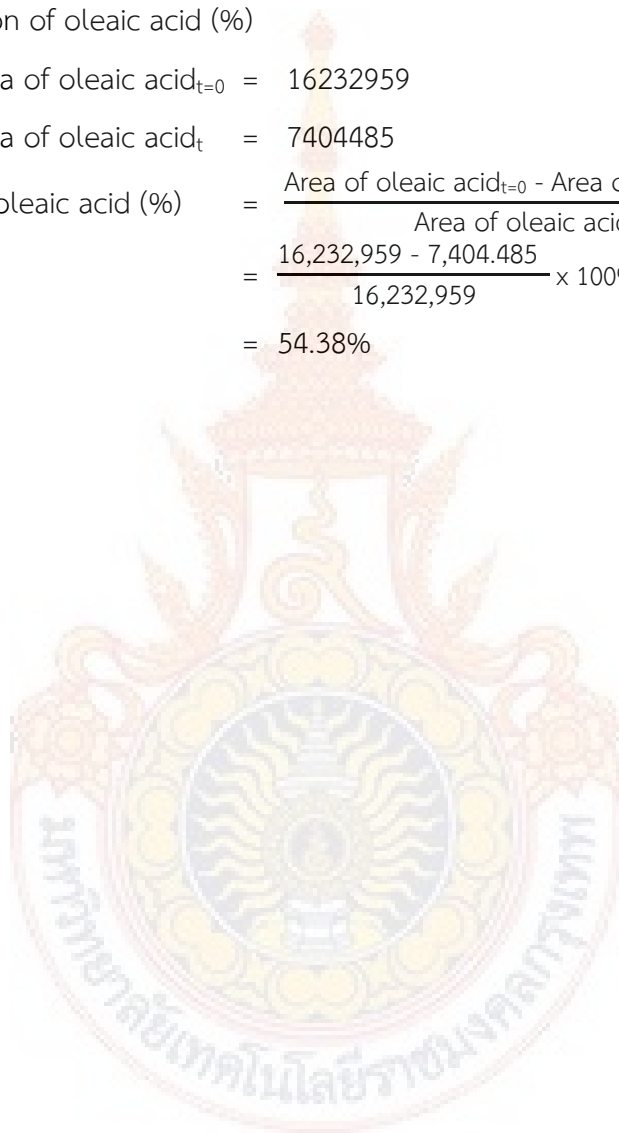
$$\begin{aligned} \text{Yield (\%)} &= \frac{\text{Area of Product}}{\text{Total Area}} \times 100\% \\ &= \frac{327,409}{7731,894} \times 100\% \\ &= 4.23\% \end{aligned}$$

หาค่า Conversion of oleaic acid (%)

$$\text{Area of oleaic acid}_{t=0} = 16232959$$

$$\text{Area of oleaic acid}_t = 7404485$$

$$\begin{aligned} \text{Conversion of oleaic acid (\%)} &= \frac{\text{Area of oleaic acid}_{t=0} - \text{Area of oleaic acid}_t}{\text{Area of oleaic acid}_{t=0}} \times 100\% \\ &= \frac{16,232,959 - 7,404.485}{16,232,959} \times 100\% \\ &= 54.38\% \end{aligned}$$



## ภาคผนวก ค

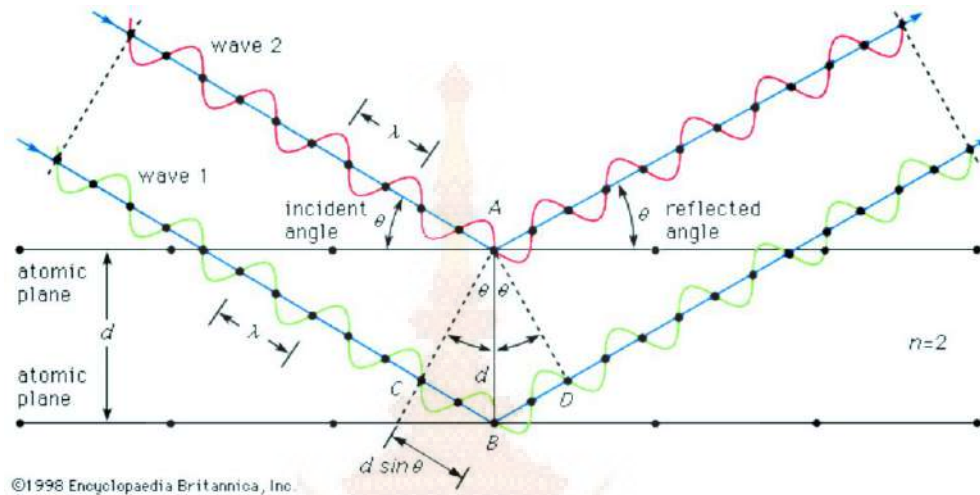
### เทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (X-Ray Diffraction)

เทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์เป็นเทคนิคการวิเคราะห์แบบไม่ทำลายสารตัวอย่าง (Non-destructive analysis) ซึ่งนำมาใช้ในการตรวจวิเคราะห์ชนิดของเฟสที่ปรากฏในวัสดุเบื้องต้นข้อมูลที่ได้จากการตรวจวิเคราะห์ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์จะประกอบด้วยข้อมูลของชุดค่า  $d$ -spacing และความเข้มของรังสีที่ตรวจจับได้ ซึ่งสามารถนำไปใช้การคำนวณหาค่าแลตทิซพารามิเตอร์ (Lattice parameters) โครงสร้างผลึก (Crystal structure) อย่างคร่าวๆ ชนิดของเฟสที่ปรากฏ ขนาดของเกรน (Grain size) และในบางกรณียังสามารถใช้ในการวิเคราะห์ลักษณะการจัดเรียงของส่วนประกอบของโครงสร้าง (Texture analysis) ได้อีกด้วย รังสีเอ็กซ์เป็นคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าที่มีความยาวคลื่นอยู่ในช่วง 0.01 ถึง 10 นาโนเมตร เมื่อรังสีเอ็กซ์เกิดอันตรกิริยากับสสารจะทำให้เกิดปรากฏการณ์ต่างๆ เช่น การเปล่งแสง การดูดกลืน การกระเจิงแสงหรือการเลี้ยวเบน ซึ่งปรากฏเหล่านี้จะมีลักษณะเฉพาะที่ขึ้นอยู่กับสารตัวอย่างแต่ละชนิด เนื่องจากของแข็งที่เป็นผลึกจะมีการจัดเรียงอะตอมอย่างเป็นระเบียบในสามมิติและมีหลายชุดระนาบ เมื่อรังสีเอ็กซ์มาตกกระทบบนผิวของชุดระนาบต่างๆ ด้วยมุมที่เหมาะสมจะทำให้เกิดพฤติกรรมการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ขึ้น ความเข้ม (Intensity,  $I$ ) ของรังสีเอ็กซ์ ขึ้นกับกระแสไฟที่ใช้ (Current,  $i$ ) ความต่างศักย์ (Voltage,  $V$ ) และเลขอะตอมของธาตุที่เป็นเป้า ( $Z$ ) ตัวแปรทั้งหมดมีความสัมพันธ์ตามสมการ  $I = kiZV^2$  เมื่อ  $k$  เป็นค่าคงที่ ส่วนความถี่ของรังสีเอ็กซ์แบบเฉพาะจะเป็นฟังก์ชันกับเลขอะตอมตามกฎของมอสลีย์ (Moseley's Law)  $U = k(z-1)$  เมื่อ  $k$  เป็นค่าคงที่ การเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ แบ่งออกเป็นสองชนิดคือ สำหรับตัวอย่างที่เป็นผง (Powder X-ray diffraction) และสำหรับตัวอย่างที่เป็นผลึกเดี่ยว (Single-crystal X-ray diffraction)

ค.1 Powder X-ray diffraction ซึ่งสามารถวิเคราะห์ชนิดของวัสดุได้เนื่องจากการเกิดรังสีเอ็กซ์ Diffraction จะให้สเปกตรัมที่เป็นลักษณะเฉพาะของแต่ละธาตุ สามารถบอกวัฏภาคเชิงผลึกของวัสดุได้ว่าเป็นผลึก หรืออสัณฐาน เทคนิคนี้มีประโยชน์ในการวิเคราะห์ลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์เพราะสามารถบอกชนิดของสารที่อยู่ในตัวเร่งปฏิกิริยา รวมทั้งวัฏภาคของวัสดุได้

ค.2 Single-crystal X-ray diffraction หรือ X-ray crystallography สามารถหาโครงสร้างของโมเลกุลได้ คือ สามารถบอกการจัดเรียงตัวของอะตอม ความยาวพันธะ มุมระหว่างอะตอมในโมเลกุลได้ คือ สามารถบอกการจัดเรียงตัวของอะตอม ความยาวพันธะ มุมระหว่างอะตอมในโมเลกุลได้เนื่องจากวัสดุตัวอย่างสำหรับเทคนิคนี้ต้องเป็นผลึกเดี่ยว ดังนั้นขั้นตอนการตกผลึกจึงมี

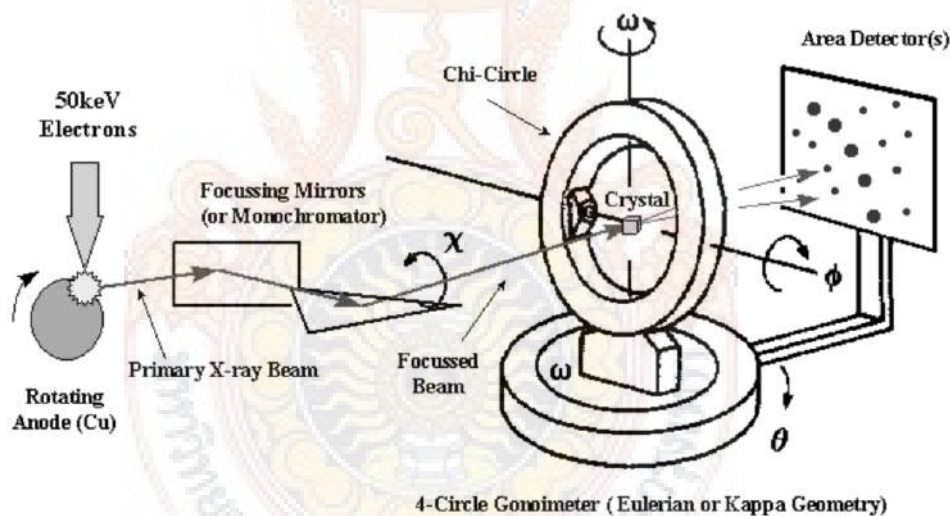
ความสำคัญมากในการศึกษาตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์นั้นขนาดความยาวคลื่นของรังสีเอ็กซ์ อยู่ในช่วงเดียวกับระยะห่างระหว่างอะตอมในผลึกของของแข็ง ซึ่งทำให้รังสีเอ็กซ์สามารถเกิดการเลี้ยวเบนได้ดังแสดงในรูป ค.1



รูปที่ ค.1 การเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์เกิดจากการกระเจิงและแทรกสอดของรังสี

การเลี้ยวเบนประกอบด้วย 2 ขั้นตอน ขั้นตอนแรก คือ การกระเจิง (Scattering) ของรังสีตกกระทบซึ่งทำมุม  $\theta$  กับผิวหน้าของของแข็ง มุมของรังสีกระเจิงจะเท่ากับมุมของรังสีตกกระทบซึ่งในแต่ ละระนาบของโครงสร้างผลึกจะมีการกระเจิงของรังสีเอ็กซ์ ขั้นตอนที่สองคือการเกิดการแทรกสอด (Interference) ของรังสีกระเจิงที่เกิดขึ้นจากระนาบต่างๆ ถ้าการแทรกสอดเป็นแบบเสริม (Constructive interference) เนื่องจากตำแหน่งของคลื่นจากต่างระนาบตรงกัน จะทำให้รังสีกระเจิงมีค่าสูงของคลื่นเพิ่มขึ้น ซึ่งเมื่อนำฟิล์มมารองรับจะเห็นเป็นจุดสว่างใหญ่ขึ้น ถ้าการแทรกสอดเป็นแบบหักล้าง (Destructive interference) เนื่องจากตำแหน่งของคลื่นต่างเฟสกันรังสีกระเจิงจะมีค่าแอมพลิจูดลดลง ถ้านำฟิล์มมารองรับจะเห็นเป็นจุดที่เล็กกว่าหรือไม่เห็นเลยถ้าเกิดการหักล้างอย่างสมบูรณ์ โดยความสัมพันธ์ระหว่างค่าความยาวคลื่นของรังสีเอ็กซ์ กับระยะห่างระหว่างระนาบผลึก และมุมตกกระทบ สามารถอธิบายโดยใช้กฎของแบรกก์ (Bragg's law) ดังสมการ  $n\lambda = 2d\sin\theta$  โดย  $n$  คือ จำนวนเต็มที่เรียกว่าอันดับของการสะท้อน  $\lambda$  คือ ความยาวคลื่นของรังสีที่ใช้  $d$  คือระยะห่างระหว่างระนาบผลึก และ  $\theta$  คือมุมระหว่างรังสีตกกระทบกับระนาบผลึก เครื่องมือที่วัดการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์คือเครื่องเอ็กซ์เรย์ดิฟแฟรคโตมิเตอร์ (X-ray diffractometer) โดยมีหลักการทำงานคือเมื่อปล่อยกระแสเข้าไปยังขั้วแคโทด ซึ่งเป็นเส้นลวดให้ความร้อน เพื่อให้ใส่หลอดร้อนขึ้นหรือมีพลังงานสูงพอ ทำให้อิเล็กตรอนพลังงานสูงหลุดออกมาจากขั้วแคโทดและพุ่งเข้าชนแอนโนด ซึ่งเป็นโลหะที่นำความร้อนได้ดี (โลหะที่นิยมใช้เป็นขั้วแอนโนดคือทองแดงและโมลิบดีนัม โดยหลอดที่ใช้

ทองแดงจะเป็นแหล่งกำเนิดแสงที่เหมาะสมกับผลึกขนาดเล็กหรือมีขนาดหน่วยเซลล์ใหญ่ ส่วนโมลิบดีนัมเหมาะสำหรับผลึกขนาดใหญ่หรือผลึกที่มีการดูดกลืนรังสีเอ็กซ์ได้ดี) จึงทำให้อิเล็กตรอนวงในหลุดออกมา เมื่ออิเล็กตรอนชั้นอื่นเข้าไปแทนที่ออร์บิทัลที่ว่าง แอโนดจะคายพลังงานออกมาในรูปรังสีเอ็กซ์ และความร้อนจะต้องมีน้ำหล่อเย็น โดยทั่วไปรังสีเอ็กซ์จะเกิดขึ้นโดยปริมาณ 1 % ของพลังงานที่คายออกมาทั้งหมด รังสีเอ็กซ์ที่คายออกมามีทั้งรังสีเอ็กซ์แบบเฉพาะตัว (Characteristic) ที่เป็น  $K\alpha$  และ  $K\beta$  จากนั้นจึงใช้แผ่นกรองแสงซึ่งเป็นตัวดูดกลืนความยาวคลื่นที่ไม่ต้องการ กำจัดเอาฟีกของ  $K\beta$  ออกไปเพื่อให้เหลือรังสีเอ็กซ์ที่มีการเลี้ยวเบนจะถูกตรวจวัดโดยดีเทกเตอร์ (Detector) ซึ่งสามารถวัดรังสีกระเจิงได้ ณ มุมต่างๆ ทำให้หาค่า  $2\theta$  ได้ ข้อมูลที่บันทึกผลออกมาแสดงในรูปกราฟความสัมพันธ์ระหว่างค่าความเข้ม (Intensity) และค่ามุม  $2\theta$  โดยสารแต่ละชนิดจะให้รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ที่แตกต่างกันไป โดยสามารถทำการตรวจสอบรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ที่ได้โดยการนำไปเปรียบเทียบกับข้อมูลมาตรฐานที่อยู่ในแฟ้มข้อมูล joint committee on Powder diffraction standard (JCPDS) ส่วนประกอบที่สำคัญของเครื่อง (X-ray diffractometer) ดังแสดงดังรูป ค.2



รูปที่ ค.2 ส่วนประกอบที่สำคัญของเครื่อง (X-ray Diffractometer)



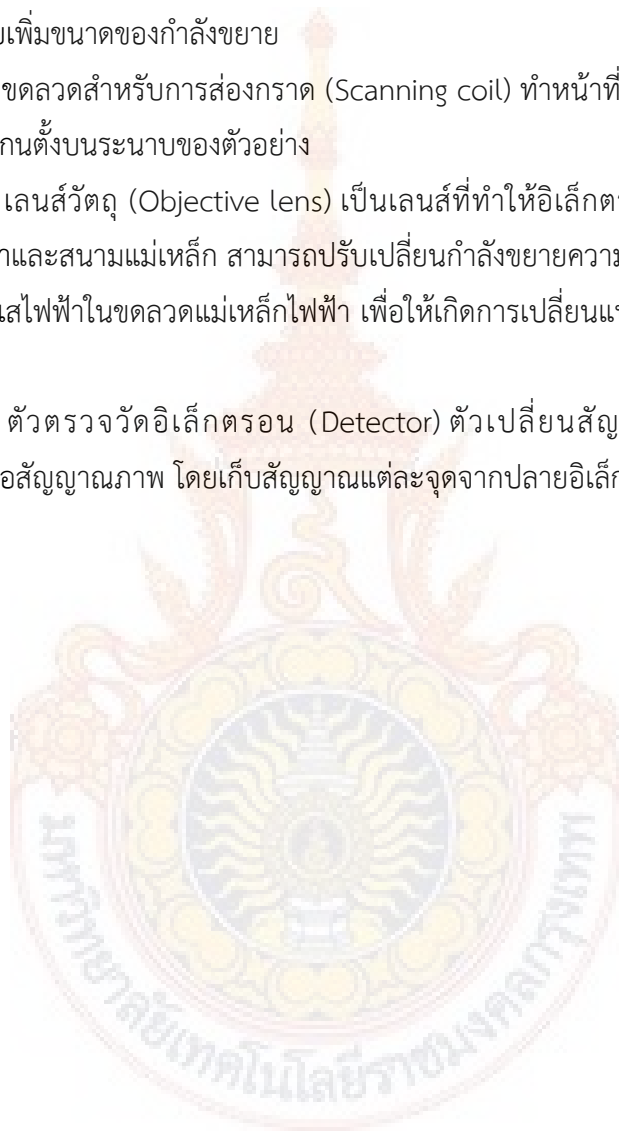
ง.1 แหล่งกำเนิดอิเล็กตรอนแบบปืนอิเล็กตรอน (Electron gun) โดยทั่วไปใช้ขดลวดทั้งสแตน อิเล็กตรอนที่ใช้ในกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด คือ อิเล็กตรอนที่กระเจิงกลับและอิเล็กตรอนทุติยภูมิ

ง.2 เลนส์รวมแรง (Condenser lens) ทำหน้าที่บังคับให้อิเล็กตรอนมีขนาด และความเข้มขึ้นเหมาะสมกับตัวอย่าง เพื่อให้ได้ภาพที่ชัดที่สุดที่กำลังขยายที่ต้องการ การลดขนาดของลำอิเล็กตรอนจะช่วยเพิ่มขนาดของกำลังขยาย

ง.3 ขดลวดสำหรับการส่องกราด (Scanning coil) ทำหน้าที่บังคับให้อิเล็กตรอนเคลื่อนในแนวนอนและแกนตั้งบนระนาบของตัวอย่าง

ง.4 เลนส์วัตถุ (Objective lens) เป็นเลนส์ที่ทำให้อิเล็กตรอนเกิดภาพขั้นต้น อาศัยอำนาจสนามไฟฟ้าและสนามแม่เหล็ก สามารถปรับเปลี่ยนกำลังขยายความคมชัดของภาพได้ โดยการปรับปริมาณกระแสไฟฟ้าในขดลวดแม่เหล็กไฟฟ้า เพื่อให้เกิดการเปลี่ยนแปลงความหนาแน่นของเส้นแรงแม่เหล็ก

ง.5 ตัวตรวจวัดอิเล็กตรอน (Detector) ตัวเปลี่ยนสัญญาณอิเล็กตรอนให้เป็นสัญญาณไฟฟ้าหรือสัญญาณภาพ โดยเก็บสัญญาณแต่ละจุดจากปลายอิเล็กตรอน ปรากฏเป็นภาพบนจอภาพ



## ภาคผนวก จ

### เทคนิคฟูเรียร์ทรานส์ฟอร์มอินฟราเรดสเปกโทรสโกปี (FT-IR)

หลักการวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันด้วยเทคนิค FT-IR

ให้ลำแสงหนึ่งผ่านตัวอย่างที่ต้องการวิเคราะห์ (Sample) และอีกลำแสงหนึ่งผ่าน Reference (อาจเป็นอากาศ หรือ Cellเปล่า หรือตัวทำละลายที่ใช้เตรียม Sample) ตัวอย่างจะดูดกลืนแสงส่วนหนึ่งไว้ จากนั้นแสงที่เหลือที่ผ่านออกมาจะถูกส่งเข้า Interferometer ซึ่งจะทำหน้าที่จัดลำดับจำนวนคลื่นของแสงที่ผ่านออกมาเป็นช่วง แล้วส่งเข้าสู่ Detector ซึ่งจะตรวจวัดแสงที่ผ่านออกมาที่ละช่วง ความถี่ โดยหักลบแสงที่ผ่านจากตัวอย่างและ Reference แล้วบันทึกด้วยเครื่อง Recorder ออกมาเป็นสเปกตรัม

อินฟราเรดสเปกตรัมเป็นกราฟที่เกิดจากการ Plot ระหว่างแสงที่ผ่านตัวอย่างออกมา (Transmittance light) เป็นค่านวณเป็น %Transmittance (%T) (อัตราส่วนระหว่างความเข้มของแสงที่ผ่านสารตัวอย่างต่อความเข้มของแสงที่ตกกระทบสารตัวอย่าง  $\times 100$ ) (แกน y) กับจำนวนคลื่น (แกน x)

ดังได้กล่าวมาแล้วว่าเทคนิคอินฟราเรดสเปกโทรสโกปีจะใช้แสงในช่วงอินฟราเรดกลาง คือ  $4,000-400 \text{ cm}^{-1}$  ดังนั้นอินฟราเรดสเปกตรัมจึงมักจะพิจารณาในช่วง  $4,000-400 \text{ cm}^{-1}$  เท่านั้น โดยสามารถแบ่งสเปกตรัมออกเป็น 3 ส่วน คือ

จ.1 Group frequency region อยู่ระหว่าง  $4,000-400 \text{ cm}^{-1}$  เกิดจากการสั่นของพันธะระหว่างอะตอม 2 อะตอม สเปกตรัมบริเวณนี้จะทำให้เราทราบชนิดพันธะ และอะตอม

- X-H stretching region ( $4,000-2500 \text{ cm}^{-1}$ ) เป็นบริเวณที่เกิดการสั่นสะเทือนแบบ stretching ของพันธะเดี่ยวที่ต่อกับ hydrogen atom

- Triple bond region ( $2,500-2,000 \text{ cm}^{-1}$ ) เป็นบริเวณที่เกิดการสั่นสะเทือนแบบ stretching ของพันธะสาม เช่น  $\text{C}\equiv\text{C}$  และ  $\text{C}\equiv\text{N}$

- Double bond Region ( $2,000-1,500 \text{ cm}^{-1}$ ) เป็นบริเวณที่เกิดการสั่นสะเทือนแบบ stretching ของพันธะคู่ เช่น  $\text{C}=\text{C}$  และ  $\text{C}=\text{O}$

จ.2 Fingerprint region ( $1500-910 \text{ cm}^{-1}$ ) เป็นส่วนที่เกิดจากการปะปนของการสั่นสะเทือนแบบ Stretching และ bending ของหมู่อะตอมของสาร จึงยากที่จะใช้บอกชนิดของพันธะ อย่างไรก็ตามสารแต่ละชนิดจะมีส่วน Fingerprint ที่เป็นเอกลักษณ์เฉพาะตัว ดังนั้นส่วนนี้จึงมีประโยชน์มากในการพิสูจน์เอกลักษณ์ของสาร

จ.3 Aromatic region ( $910-650 \text{ cm}^{-1}$ ) จะเป็น Peak เข้มของสารพวก Aromatic compound สามารถใช้บอก Substitution บน ring ได้

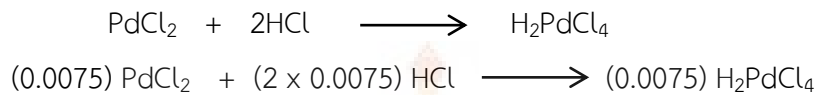
ในการแปลผลต้องพิจารณาทั้งในเรื่องตำแหน่ง ( $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ) รูปร่าง และความเข้ม เมื่อได้สเปกตรัมควรตรวจสอบว่ามี peak ที่มองเห็นง่ายเช่น  $\text{C}\equiv\text{O}$ ,  $\text{C-H}$ ,  $\text{N-H}$ ,  $\text{C-O}$ ,  $\text{C=C}$ ,  $\text{C}\equiv\text{C}$ ,  $\text{C}\equiv\text{N}$  และ  $\text{NO}_2$  peak หรือไม่ ซึ่งจำทำให้ทราบหมู่ฟังก์ชันของสารประกอบนั้น สำหรับการดูคลื่นของ  $\text{C-H}$  จะไม่ช่วยในการอ่านสเปกตรัมเท่าใดนัก เพราะว่าสารทุกตัวมี Peak เหล่านี้



## ภาคผนวก ฉ

### การคำนวณหาปริมาณสารในการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา

หาปริมาณ PdCl<sub>2</sub> และ HCl



จากสูตร

$$n = W/Mw$$

$$W = nMW$$

จะได้

$$\begin{aligned} W \text{ of PdCl}_2 &= 0.0075 \text{ mol} \times (106.42 + 71) \text{ g/mol} \\ &= 1.3306 \text{ g} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} W \text{ of HCl} &= (0.0075 \times 2) \text{ mol} \times (35.5 + 1) \text{ g/mol} \\ &= 0.5475 \text{ g} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} W \text{ of H}_2\text{PdCl}_4 &= 1.3306 \text{ g} + 0.5475 \text{ g} \\ &= 1.8780 \text{ g} \end{aligned}$$

คำนวณหาปริมาณของ HCl 37%wt.

$$Mw \text{ of HCl } 37\%wt. = 36.5$$

$$\rho \text{ of HCl } 37\%wt. = 1.18 \text{ g/mL}$$

เนื้อ HCl 37 g ในสารละลาย 100 g

$$\begin{aligned} \text{เนื้อ HCl } 0.5475 \text{ g ในสารละลาย} &= (100 \times 0.5475)/37 \\ &= 1.4797 \text{ g} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} V &= m/\rho \\ &= 1.4797 \text{ g} / 1.18 \text{ g/mL} \\ &= 1.254 \text{ mL} \end{aligned}$$

คำนวณหาปริมาณน้ำที่จะต้องเติมให้ได้ปริมาณความเข้มข้น HCl 10%wt.

$$\begin{aligned} 0.1 &= 1.4797 / V \\ V &= 1.4797 / 0.1 \\ &= 14.7970 \text{ mL} \\ &\sim 15 \text{ mL} \end{aligned}$$

## ภาคผนวก ข

### เทคนิคกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (TEM)

เทคนิคกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน เป็นเทคนิคที่ใช้ในการศึกษาโครงสร้างจุลภาคของวัสดุโดยใช้ลำอิเล็กตรอนผ่านชิ้นงานและศึกษาลำอิเล็กตรอนที่เกิดการเลี้ยวเบนจากระนาบต่างๆในชิ้นงานและผ่านออกมาทางด้านล่างของชิ้นงาน สามารถใช้ร่วมกับเทคนิคอื่นเช่น Energy dispersive spectrometry (EDS) หรือ Electron energy loss spectrometry (EELS) เทคนิคเหล่านี้เป็นเทคนิคที่ใช้ศึกษาองค์ประกอบทางเคมีของวัสดุ

หลักการทำงานของ TEM

ลักษณะการทำงานของกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน หรือ TEM จะเหมือนกับกล้องจุลทรรศน์ธรรมดา เพียงแต่ใช้อิเล็กตรอนแทนแสงและเลนส์แม่เหล็กไฟฟ้า (Electromagnetic lenses) การทำงานของเครื่องมือ เริ่มจากลำอิเล็กตรอนปฐมภูมิที่มีพลังงานและความเข้มสูงผ่านเลนส์รวมแสง กลายเป็นลำอิเล็กตรอนที่ขนานกัน เข้ากระทบกับตัวอย่าง การลดลงของความเข้มแสงที่ผ่านออกมา จะขึ้นกับความเข้มของอิเล็กตรอนปฐมภูมิและความหนาของตัวอย่าง อิเล็กตรอนที่ผ่านออกมาจะทำให้เกิดภาพฉาย (Projection) แบบสองมิติขึ้น ซึ่งจะถูกขยายต่อไปด้วยออปติกส์อิเล็กตรอน (Electron optics) ทำให้เกิดภาพที่เรียกว่า ภาพสนามสว่าง (Bright field Image) ส่วนภาพสนามมืด (Dark field Image) นั้นจะเกิดจากอิเล็กตรอนที่เลี้ยวเบนซึ่งจะมีมุมต่างจากอิเล็กตรอนสำหรับ TEM และ SEM

สภาวะการทำงานของ TEM ส่วนใหญ่จะใช้ลำอิเล็กตรอนที่มีพลังงาน 100-200 keV ความดันสุญญากาศ  $10^{-6}$  bar และความละเอียด 0.5 nm โดยมีกำลังขยายประมาณ  $3 \times 10^5$  ถึง  $10^6$  เท่า ลักษณะความเปรียบต่างหรือคอนทราสต์ (Contrast) ของภาพจาก TEM เกิดจากความเข้มของอิเล็กตรอนปฐมภูมิ ความหนาของตัวอย่างรวมถึงการเลี้ยวเบนและเกิดการแทรกสอดด้วยตัวอย่างเช่น อนุภาคใน TEM จะแสดงคอนทราสต์ที่น้อยกว่าอนุภาคที่เหมือนกันทุกประการ ถ้าอยู่ในทิศทางที่ทำให้เกิดการเลี้ยวเบน (Bragg diffraction) ได้ดี เนื่องจาก อิเล็กตรอนเบนจะไม่เกี่ยวข้องกับการทำให้เกิดภาพ การเอียงเพื่อปรับมุมของตัวอย่างจะทำให้เกิดคอนทราสต์มากขึ้นแผนภาพแสดงส่วนประกอบของกล้อง TEM ที่อยู่ในสุญญากาศ

## ภาคผนวก ข

### ผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค GC

เมื่อนำสารตัวอย่างมาวิเคราะห์ด้วยเทคนิค GC แล้วนำพีคที่ได้มาเทียบกับพีคของสารประกอบมาตรฐานจะได้ผลของสารประกอบที่ได้จากสารตัวอย่างดังนี้

**ตารางที่ ข.1** ผลของสารประกอบที่ได้จากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค GC

สารประกอบ	Pd/C 1.25% ของกรดโอเลอิก			Pd/C 5% ของกรดโอเลอิก		
	Pd/C-P1	Pd/C-P2	Pd/C-800P2	Pd/C-P1	Pd/C-P2	Pd/C-800P2
Gasoline คค	C8H18	P1	-	P1	-	800P2
	C9H10	✓	-	✓	✓	✓
Jet fuel	C10H22	✓	✓	✓	✓	✓
	C11H24	✓	✓	✓	✓	✓
	C12H26	✓	✓	✓	✓	✓
	C14H30	✓	✓	✓	✓	✓
	C15H32	✓	✓	-	✓	-
diesel	C16H34	✓	✓	✓	-	✓
	C17H36	✓	✓	✓	-	✓
	C18H38	-	-	✓	-	✓
	C20H42	✓	✓	✓	-	✓
	C24H50	✓	-	✓	✓	✓
C28H58	✓	-	✓	✓	-	

**ตารางที่ ข.2** ค่าการเลือกเกิดของสารประกอบไฮโดรคาร์บอนที่ได้จากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค GC

สารประกอบ	Pd/C 1.25% ของกรดโอเลอิก			Pd/C 5% ของกรดโอเลอิก		
	Pd/C-P1	Pd/C-P2	Pd/C-800P2	Pd/C-P1	Pd/C-P2	Pd/C-800P2
Gasoline	0.58	0.64	1.10	1.43	2.46	40.31
Jet fuel	2.02	1.69	2.62	3.13	6.08	55.58
diesel	9.90	3.40	10.08	14.30	45.57	48.67
อื่นๆ	1.01	-	-	0.52	1.37	-

## ภาคผนวก ฅ

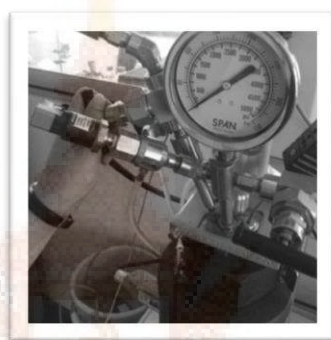
### วิธีการใช้เครื่องอุณหภูมิสูงความดันสูง

#### ฅ.1 ขั้นตอนการเปิดเครื่อง

ฅ.1.1 เสียบปลั๊กเครื่องความดันสูงอุณหภูมิสูง และเสียบปลั๊กปั้มน้ำ (เติมน้ำหล่อเย็นพอประมาณ พร้อมทั้งตรวจสอบน้ำในสายยางให้ไหลตลอดเวลา)

ฅ.1.2 เปิดสวิตช์หลังเครื่อง Control

ฅ.1.3 เปิดถังแก๊ส แล้วเปิดวาล์วให้ความดันเข้าเครื่องปฏิกิริยา



รูปที่ ฅ.1 การหมุนวาล์วปล่อยความดันเข้าเครื่อง

ฅ.1.4 หมุนวาล์วที่ถังแก๊สปรับความดันตามที่ต้องการ ค่าความดันที่ปรับจะแสดงผลที่หน้าจอ control เมื่อดันคกงที่ให้ปิดวาล์วในข้อ ฅ.1.3

ฅ.1.5 Vent เอาความดันออก โดยการหมุนวาล์วให้ความดันที่หน้าจอแสดงผลเป็น “0” แล้วจึงปิดวาล์ว จากนั้นทำตามข้อ ฅ.1.4 และข้อ ฅ.1.5 ให้ครบ 3 รอบ



รูปที่ ฅ.2 (a) วิธีการปล่อยความดันออก (b) หน้าจอแสดงผลเมื่อปล่อยความดันออกหมด

ฅ.1.6 เปิดวาล์วในข้อ ฅ.3 ให้ค่าความดันแสดงผลตามที่ต้องการ แล้วจึงปิดวาล์ว

## ณ.2 ขั้นตอนการตั้งค่าเครื่องปฏิกรณ์

ณ.2.1 กดปุ่ม **SET** ค้างไว้ประมาณ 3 วินาที หน้าจอจะแสดงผลเป็น “input” กดปุ่ม **▼** หรือ **▲** จนหน้าจอแสดงผลเป็น “J” แล้วจึงกดปุ่ม **SET**

ณ.2.2 กดปุ่ม **▶** จนหน้าจอแสดงผลเป็น “Ctrl” กดปุ่ม **▼** หรือ **▲** จนหน้าจอแสดงผลเป็น “Prog” แล้วจึงกดปุ่ม **SET**

ณ.2.3 กดปุ่ม **▶** หน้าจอจะแสดงผลเป็น “Ptrn” กดปุ่ม **▼** หรือ **▲** ให้แสดงผลเป็น “0” แล้วจึงกดปุ่ม **SET**

ณ.2.4 กดปุ่ม **▶** หน้าจอจะแสดงผลเป็น “SP00” (00 เป็น Ptrn 0 ที่ตั้งค่าไว้ในข้อ 3) กดปุ่ม **▼** หรือ **▲** ให้หน้าจอแสดงผลค่าอุณหภูมิที่ต้องการ แล้วจึงกดปุ่ม **SET**

ณ.2.5 กดปุ่ม **▶** หน้าจอจะแสดงผลเป็น “ti00” (00 เป็น Ptrn 0 ที่ตั้งค่าไว้ในข้อ 3) กดปุ่ม **▼** หรือ **▲** ให้หน้าจอแสดงผลเวลาที่ต้องการ (เวลาที่อุณหภูมิที่มีค่าตรงตามข้อ 4 ที่ตั้งไว้ ควรจะจับเวลาก่อนว่าใช้เวลาเท่าไรหรืออุณหภูมิจึงตรงตามค่าที่เราต้องการ) แล้วจึงกดปุ่ม **SET**

ณ.2.6 กดปุ่ม **▶** หน้าจอจะแสดงผลเป็น “SP01” กดปุ่ม **▼** หรือ **▲** ให้หน้าจอแสดงผลค่าอุณหภูมิที่ต้องการ (ควรมีค่าเท่ากับ SP00) แล้วจึงกดปุ่ม **SET**

ณ.2.7 กดปุ่ม **▶** หน้าจอจะแสดงผลเป็น “ti01” กดปุ่ม **▼** หรือ **▲** ให้หน้าจอแสดงผลเวลาที่ต้องการ (ต้องการให้อุณหภูมิในข้อ 6 คงที่นานเท่าไร) แล้วจึงกดปุ่ม **SET**

ณ.2.8 กดปุ่ม **▶** หน้าจอจะแสดงผลเป็น “SP02” “ti02” “SP03” “ti03” “SP04” “ti04” “SP05” “ti05” “SP06” “ti06” “SP07” และ “ti07” กดปุ่ม **▼** หรือ **▲** ให้หน้าจอแสดงผลค่าอุณหภูมิและเวลาเป็น “0” ทุกค่า แล้วจึงกดปุ่ม **SET**

ณ.2.9 กดปุ่ม **▶** หน้าจอจะแสดงผลเป็น “Psy1” (เป็นจำนวนขั้นตอนของการใช้งานจริง) กดปุ่ม **▼** หรือ **▲** ให้หน้าจอแสดงผลจำนวนขั้นตอนที่ต้องการ (ในที่นี้ใช้ SP00 และ SP01) แล้วจึงกดปุ่ม **SET**




ณ.2.10 กดปุ่ม **▶** หน้าจอจะแสดงผลเป็น “CyC” กดปุ่ม **▼** หรือ **▲** ให้หน้าจอแสดงผลจำนวนรอบที่ต้องการ (ในที่นี้ใช้แค่ครั้งเดียวไม่ต้องการทำซ้ำอีก) แล้วจึงกดปุ่ม **SET**

ณ.2.11 กดปุ่ม **▶** หน้าจอจะแสดงผลเป็น “Lin0” กดปุ่ม **▼** หรือ **▲** ให้หน้าจอแสดงผลเป็น “oFF” แล้วจึงกดปุ่ม **SET**

ณ.2.12 กด **SET** เพื่อกลับสู่หน้าจอหลัก จะเห็นว่าหน้าจอบนจะแสดงอุณหภูมิในระบบและหน้าจอล่างแสดงอุณหภูมิที่ตั้งค่าไว้

ณ.2.13 เปิดสวิตช์ Heater แล้วเปิดสวิตช์ Motor จากนั้นหมุนปรับความเร็วรอบ

ณ.2.14 กดปุ่ม **▼** หรือ **▲** หน้าจอล่างจะแสดงผลเป็น “r-S” กดปุ่ม **SET** หน้าจอล่างจะแสดงค่าเวลาที่เหลือในระบบ

ณ.2.15 กดปุ่ม  หรือ  หน้าจอล่างจะแสดงผลเป็น “SP” กดปุ่ม  หน้าจอล่างจะแสดงค่าอุณหภูมิที่ตั้งค่าไว้

ณ.3 ขั้นตอนการเก็บสารตัวอย่างและการปิดเครื่อง

ณ.3.1 หมุนความเร็วรอบมอเตอร์ให้เหลือ 0 แล้วจึงปิดสวิตซ์ Motor และสวิตซ์ Heater

ณ.3.2 ปิดสวิตซ์หลังเครื่อง Control และถอดปลั๊กเครื่องปฏิกรณ์ และปลั๊กปั้มน้ำออก

ณ.3.3 รอให้เครื่องเย็น แล้วมาเปิดเครื่อง Control หมุนวาล์วเพื่อเก็บสารตัวอย่าง

ณ.3.4 หมุนวาล์ว Vent ความดันจากเครื่องออก ให้หน้าจอแสดงผลเป็น “0” แล้วจึงถอดเครื่องปฏิกรณ์ออกได้



## ประวัตินักวิจัย

### 1. ชื่อ

นางสาวกนกวรรณ ง้าวสุวรรณ

MISS KANOKWAN NGAOSUWAN

### 2. ตำแหน่งปัจจุบัน

ผู้ช่วยศาสตราจารย์

### 3. หน่วยงานที่อยู่ที่สามารถติดต่อได้สะดวก พร้อมหมายเลขโทรศัพท์ โทรสาร และ e-mail

สาขาวิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์

มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลกรุงเทพ

2 ถนนนางลิ้นจี่ เขตสาทร กรุงเทพฯ 10120

โทรศัพท์ 0 2287 9734 และ 0 2287 9628 ต่อ 1195, 1201,  
1210

โทรสาร 0 2287 9734

e-mail: [kanokwanng@gmail.com](mailto:kanokwanng@gmail.com)

kanokwan.n@rmutk.ac.th

### 4. ประวัติการศึกษา

ปีที่จบ การศึกษา	ระดับ ปริญญา	อักษรย่อปริญญา และชื่อเต็ม	สาขาวิชา	วิชาเอก	ชื่อสถาบัน การศึกษา	ประเทศ
2553	เอก	วศ.ด. วิศวกรรมศาสตร์ ดุสิตบัณฑิต	วิศวกรรมเคมี	วิศวกรรมเคมี	จุฬาลงกรณ์ มหาวิทยาลัย	ไทย
2544	โท	วศ.ม. วิศวกรรมศาสตร์ มหาบัณฑิต	วิศวกรรมเคมี	วิศวกรรมเคมี	มหาวิทยาลัย เกษตรศาสตร์	ไทย
2541	ตรี	วศ.บ. วิศวกรรมศาสตร์ บัณฑิต	วิศวกรรมเคมี	วิศวกรรมเคมี	มหาวิทยาลัย เทคโนโลยี สุรนารี	ไทย

5. สาขาวิชาการที่มีความชำนาญพิเศษ (แตกต่างจากวุฒิการศึกษา) ระบุสาขาวิชาการ

วิศวกรรมเคมี วิศวกรรมตัวเร่งปฏิกิริยา

6. ประสบการณ์ที่เกี่ยวข้องกับการบริหารงานวิจัยทั้งภายในและภายนอกประเทศ โดยระบุสถานภาพในการทำวิจัยว่าเป็นผู้อำนวยการแผนงานวิจัย หัวหน้าโครงการวิจัย หรือผู้ร่วมวิจัยในแต่ละข้อเสนอการวิจัย

6.1 ผู้อำนวยการแผนงานวิจัย: ชื่อแผนงานวิจัย

—

6.2 หัวหน้าโครงการวิจัย: ชื่อโครงการวิจัย

1) การผลิตไบโอดีเซลแบบสองขั้นตอนโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งสแตนด์บายตัวรองรับเซอร์โคเนีย

2) ซัลโฟเนตบนถ่านกัมมันต์จากกากกาแฟ: ตัวเร่งปฏิกิริยากรดของแข็งชนิดใหม่สำหรับการผลิตไบโอดีเซล

6.3 งานวิจัยที่ทำเสร็จแล้ว :ชื่อผลงานวิจัย ปีที่พิมพ์ การเผยแพร่และแหล่งทุน (อาจมากกว่า 1 เรื่อง)

1) Mathematical modeling and simulation for gas-liquid reactors, 2005, *Computers and Chemical Engineering*, 2461-2473, ทุน CHE-ADB, ผู้ร่วมวิจัย

2) การสังเคราะห์พอลิ (เมทิลเมทาคริเลต) ที่กราฟต์บนแป้งข้าวโพดโดยใช้โพแทสเซียมเปอร์ซัลเฟตเป็นสารเริ่มปฏิกิริยา ได้รับทุนสนับสนุนงานวิจัยจากงบประมาณผลประโยชน์ประจำปี 2549, ผู้ร่วมวิจัย

3) Hydrolysis of Triglycerides using Solid Acid Catalysts, 7<sup>th</sup> Annual Symposium of the Southeastern Catalysis Society, 2009, North Carolina, USA ทุนAnimal

Co-Products Research & Education Center (ACREC) ที่มหาวิทยาลัย Clemson ประเทศสหรัฐอเมริกา, ผู้วิจัย

4) Simultaneous Free Fatty Acid Esterification and Triglyceride Transesterification Using a Solid Acid Catalyst with in Situ Removal of Water and Unreacted Methanol, 2009, *Ind. Eng. Chem. Res.*, page 2810–2818, ทู่นพัฒนาอาจารย์ของสำนักงานคณะกรรมการการอุดมศึกษาแห่งชาติ (สกอ.) ร่วมกับ Animal Co-Products Research & Education Center (ACREC) ที่มหาวิทยาลัย Clemson ประเทศสหรัฐอเมริกา, ผู้ร่วมวิจัย

5) Hydrolysis of Triglycerides Using Solid Acid Catalysts, 2009, *Ind. Eng. Chem. Res.*, page 2810–2818, ทู่นพัฒนาอาจารย์ของสำนักงานคณะกรรมการการอุดมศึกษาแห่งชาติ (สกอ.) ร่วมกับ Animal Co-Products Research & Education Center (ACREC) ที่มหาวิทยาลัย Clemson ประเทศสหรัฐอเมริกา, ผู้วิจัย

6) Kanokwan Ngaosuwan, 3-Phase Hydrolysis of Triglycerides using Solid Acid Catalysts, Chemcongress 3, 2009, Pataya, Thailand ทู่นพัฒนาอาจารย์ของสำนักงานคณะกรรมการการอุดมศึกษาแห่งชาติ (สกอ.)

7) Reaction kinetics and mechanisms for hydrolysis and transesterification of triglycerides on tungstated zirconia, 2010, *Topic in Catalysis*, page 53,783–794., ทู่นพัฒนาอาจารย์ของสำนักงานคณะกรรมการการอุดมศึกษาแห่งชาติ (สกอ.) ร่วมกับ Animal Co-Products Research & Education Center (ACREC) ที่มหาวิทยาลัย Clemson ประเทศสหรัฐอเมริกา, ผู้วิจัย

8) The role of zirconia surface on catalytic activity of tungstated zirconia via two-phase esterification of acetic acid and 1-heptanol, 2010, *Catalysis Letters*, page 134 – 140. ทู่นพัฒนาอาจารย์ของสำนักงานคณะกรรมการการอุดมศึกษาแห่งชาติ (สกอ.), ผู้วิจัย

9) Effect of solvent on hydrolysis and transesterification reactions on tungstated zirconia, 2010, *Applied Catalysis A: General*, 380 page 81–86. ได้รับทุนสนับสนุนจาก Animal Co-Products Research & Education Center (ACREC) ที่มหาวิทยาลัย Clemson ประเทศสหรัฐอเมริกา, ผู้วิจัย

10) Lauric Oils Synthesis in a Semi-Batch Reactor using Tungstated Zirconia as a Solid Acid Catalyst, The Asian Conference on Sustainability, Energy and the Environment (ACSEE) 2011, Osaka, Japan, *ทุนกระทรวงพลังงาน, ผู้วิจัย*

11) Single-walled Carbon Nanohorns Supported Sulfonated Catalyst for Biodiesel Production, The Asian Conference on Sustainability, Energy and the Environment (ACSEE) 2011, Osaka, Japan, *ทุนงบประมาณเงินรายได้ปี 2553, ผู้ร่วมวิจัย*

12) Patent Review on “Biodiesel Production Process”, Recent Patents on Chemical Engineering, 2011, 4, *ผู้ร่วมวิจัย*

13) การสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาซัลโฟเนตคาร์บอนนาโนฮอร์นแบบผนังชั้นเดียว สำหรับการผลิตน้ำมันไบโอดีเซล ได้รับทุนสนับสนุนงานวิจัยจากงบประมาณเงินรายได้ มทร กรุงเทพฯ ปี 2554 เป็นผู้ร่วมวิจัย เริ่มดำเนินการวิจัย 1 ตุลาคม 2553

14) โครงการการผลิตแบบบูรณาการเพื่อเพิ่มมูลค่าผลิตภัณฑ์จากเมล็ดยางพารา โครงการวิจัยย่อยเรื่อง การผลิตน้ำมันไบโอดีเซลจากเมล็ดยางพาราโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพังก์เบส ได้รับทุนสนับสนุนงานวิจัยจากเครือข่ายเชิงกลยุทธ์ฯ ของสำนักงานคณะกรรมการการอุดมศึกษา แห่งชาติ (สกอ) เป็นผู้ร่วมวิจัย เริ่มดำเนินการ 1 ตุลาคม 2554

15) Issara Choedkiatsakul, Kanokwan Ngaosuwan and Suttichai Assabumrungrat, [Application of heterogeneous catalysts for transesterification of refined palm oil in ultrasound-assisted reactor](#), *Fuel Processing Technology*, 111, (2013), 22-28 (Impact factor (2013) 3.019) *ผู้ร่วมวิจัย*

16) ซัลโฟเนตบนถ่านกัมมันต์จากกากกาแฟ:ตัวเร่งปฏิกิริยากรดของแข็งชนิดใหม่สำหรับการผลิตไบโอดีเซลได้รับทุนพัฒนาศักยภาพในการทำงานวิจัยของอาจารย์รุ่นใหม่ ของสำนักงานคณะกรรมการการอุดมศึกษา (สกอ) ร่วมกับสำนักงานกองทุนสนับสนุนงานวิจัย (สกว) ร่วมกับมหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลกรุงเทพ (มทรก) เป็นผู้วิจัย เริ่มดำเนินการ 1 มิถุนายน 2554

17) Ultrasound combined flow reactor for biodiesel production เป็นโครงการย่อยในชุดโครงการเรื่องการศึกษาเครื่องปฏิกรณ์แบบหลายหน้าที่และการรวมกระบวนการสำหรับอุตสาหกรรมเคมีและปิโตรเคมี / ทุนส่งเสริมกลุ่มวิจัย (เมธีวิจัยอาวุโส สกว.) ของศาสตราจารย์ ดร.

สุทธิชัย อัสสะบำรุงรัตน์ตั้งแต่ 31 สิงหาคม 2554 – 30 สิงหาคม 2557

18) การพัฒนาเครื่องปฏิกรณ์สำหรับการผลิตไบโอดีเซล โครงการคัสเตอร์พลังงาน ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย งบประมาณปี 2556 งบประมาณ 2 ปีต่อเนื่อง ร่วมกับศาสตราจารย์ ดร. สุทธิชัย อัสสะบำรุงรัตน์

19) การผลิตไบโอดีเซลโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเบสที่ได้จากวัสดุเหลือใช้ทางการเกษตรในเครื่องปฏิกรณ์ที่ใช้คลื่นอัลตราซาวนด์ร่วมด้วย (ตอนที่ 1) ได้รับเงิน (งบประมาณแผ่นดิน) ประจำปี 2557 ตั้งแต่ วันที่ 1 ตุลาคม 2556 ถึงวันที่ 30 กันยายน 2558

20) **Kanokwan Ngaosuwan**, James G. Goodwin Jr., Piyasan Prasertdham, A green sulfonated carbon-based catalyst derived from coffee residue for esterification, *Renewable Energy*, 86 (2016) 262-269 (Impact factor (2014) 3.476) หัวหน้าโครงการวิจัย

21) Issara Choedkiatsakul, **Kanokwan Ngaosuwan**, Suttichai Assabumrungrat, S. Mantegna, and G. Cravotto Biodiesel production in a novel continuous flow microwave reactor, *Renewable Energy* 83 (2015) 25-29, (Impact factor (2014) 3.476), ผู้ร่วมวิจัย

22) Issara Choedkiatsakul, **Kanokwan Ngaosuwan**, Suttichai Assabumrungrat, S. Tabasso, and G. Cravotto, Integrated flow reactor that combines high-shear mixing and microwave irradiation for biodiesel production, *Biomass and Bioenergy* 77 (2015) 186-191, (Impact factor (2014) 3.394), ผู้ร่วมวิจัย

23) Issara Choedkiatsakul, **Kanokwan Ngaosuwan**, G. Cravotto and Suttichai Assabumrungrat, [Biodiesel production from palm oil using combined mechanical stirred and ultrasonic reactor](#), *Ultrasonics Sonochemistry*, 21 (2014) 1585-1591, (Impact factor (2014) 4.321) , ผู้ร่วมวิจัย

#### 6.4 งานวิจัยที่กำลังทำ :ชื่อข้อเสนอการวิจัย แหล่งทุน และสถานภาพการทำวิจัย ว่าได้ทำการวิจัยคลุ่่วงแล้วประมาณเท่าใด

1) Reactive distillation for biodiesel production เป็นโครงการย่อยในชุดโครงการเรื่องการศึกษาเครื่องปฏิกรณ์แบบหลายหน้าที่และการรวมกระบวนการสำหรับอุตสาหกรรม

เคมีและปิโตรเคมี / หุ่่นส่งเสริมกลุ่มวิจัย (เมธีวิจัยอาวุโส สกว.) ของศาสตราจารย์ ดร. สุทธิชัย อัสนะ บำรุงรัตน์ตั้งแต่ 31 สิงหาคม 2558 – 30 สิงหาคม 2561 (อยู่ในระหว่างดำเนินการ)

2) การผลิตไบโอดีเซลโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเบสที่ได้จากวัสดุเหลือใช้ทางการเกษตรใน เครื่องปฏิกรณ์ที่ใช้คลื่นอัลตราซาวด์ร่วมด้วย (ตอนที่ 2) ได้รับเงิน (งบประมาณแผ่นดิน) ประจำปี 2558 ตั้งแต่ วันที่ 1 ตุลาคม 2557 ถึงวันที่ 30 กันยายน 2559 ดำเนินการปิดโครงการเรียบร้อยแล้ว

3) การผลิตกรีนดีเซลผ่านปฏิกิริยาดีคาร์บอกซิเลชันโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแพลเลเดียม บนคาร์บอน : ผลของตัวรองรับคาร์บอนที่มีต่อความว่องไวในการเร่งปฏิกิริยา ตั้งแต่ วันที่ 1 ตุลาคม พ.ศ. 2558 ถึงวันที่ 30 กันยายน พ.ศ. 2559 อยู่ในระหว่างดำเนินการเปิดโครงการ

