ไบโอแก๊สโซลีนจากกระบวนการคะตะไลติกแครกกิ้งของน้ำมันปาล์มรีไฟน์

Biogasoline from Catalytic Cracking of Refined Palm Oil

ณัฏฐกฤตต์ เพชรนะ

Natthagritt Phetna

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญา

วิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิชาวิศวกรรมเคมี

มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์

A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements for the Degree of

Master of Engineering in Chemical Engineering

Prince of Songkla University

2554

ลิขสิทธิ์ของมหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์

ชื่อวิทยานิพนธ์ ไบโอแก๊สโซลีนจากกระบวนคะตะไลติกแครกกิ้งของน้ำมันปาล์มรีไฟน์
ผู้เขียน นายณัฏฐกฤตต์ เพชรนะ
สาขาวิชา วิศวกรรมเคมี

อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก

....
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.สุกฤทธิรา รัตนวิไล)

อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม

....
(รองศาสตราจารย์ ดร.ชาคริต ทองอุไร)

คณะกรรมการสอบ

....ประธานกรรมการ
(รองศาสตราจารย์ ดร.กัลยา ศรีสุวรรณ)

....กรรมการ
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.สุกฤทธิรา รัตนวิไล)

....กรรมการ
(รองศาสตราจารย์ ดร.ชาคริต ทองอุไร)

....กรรมการ
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.ผกามาศ เจษฎ์พัฒนานนท์)

....กรรมการ
(ดร.ธีระยุทธ หลีวิจิตร)

บัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์ อนุมัติให้นับวิทยานิพนธ์ฉบับนี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษา ตามหลักสูตรปริญญาวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิชาวิศวกรรมเคมี

....
(ศาสตราจารย์ ดร.อมรรัตน์ พงศ์ดารา)
คณบดีบัณฑิตวิทยาลัย

ชื่อวิทยานิพนธ์ ไบโอแก๊สโซลีนจากกระบวนการคะตะไลติกแครกกิ้งของน้ำมันปาล์มรีไฟน์

ผู้เขียน นายณัฏฐกฤตต์ เพชรนะ

สาขาวิชา วิศวกรรมเคมี

ปีการศึกษา 2553

บทคัดย่อ

งานวิจัยฉบับนี้เป็นการผลิตไบโอแก๊สโซลีนจากกระบวนการคะตะไลติกแครกกิ้งของน้ำมันปาล์มรีไฟน์ด้วยเครื่อง Micro Activity Test Unit (MAT Unit) โดยเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาจากตัวเร่งปฏิกิริยาชนิด NH_4-ZSM-5 ให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 550 องศาเซลเซียส เป็นระยะเวลา 2-6 ชั่วโมง ได้ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิด HZSM-5 และนำตัวเร่งปฏิกิริยาชนิด HZSM-5 ที่อุณหภูมิและระยะเวลาในการให้ความร้อนที่สภาวะเดียวกัน แก๊สไฮโดรเจนด้วยอัตราการไหล 1 ลิตรต่อชั่วโมง ได้ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิด Pretreated HZSM-5 จากนั้นนำตัวเร่งปฏิกิริยาทั้ง 2 ชนิดมาตรวจคุณสมบัติโดยใช้เทคนิค BET XRD และ FT-IR พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่เหมาะสมกับกระบวนการคะตะไลติกแครกกิ้งของน้ำมันปาล์มรีไฟน์คือ HZSM-5 โดยสภาวะที่เหมาะสมของตัวเร่งปฏิกิริยาคือการให้ความร้อนเป็นเวลา 6 ชั่วโมง ที่อุณหภูมิ 550 องศาเซลเซียส นอกจากนี้แก๊สไฮโดรเจนไม่มีอิทธิพลต่อค่าความเป็นกรดของตัวเร่งปฏิกิริยา ต่อมาเป็นการศึกษาช่วงของอุณหภูมิที่ใช้ในการทดลองด้วยเทคนิค TGA โดยให้ความร้อนในช่วงอุณหภูมิ 50-600 องศาเซลเซียส เวลาในการทำปฏิกิริยา 120 นาที พบว่าที่อุณหภูมิ 450 องศาเซลเซียส เป็นอุณหภูมิเริ่มต้นที่สามารถเปลี่ยนสถานะของน้ำมันปาล์มรีไฟน์จากเฟสของเหลวไปเป็นเฟสแก๊สได้มากที่สุด ดังนั้นจึงเลือกช่วงอุณหภูมิในการให้ความร้อนกับน้ำมันปาล์มรีไฟน์คือ 450 500 และ 550 องศาเซลเซียส จากนั้นศึกษาความเป็นไปได้ในการผลิตไบโอแก๊สโซลีนด้วยกระบวนการเทอร์มัลแครกกิ้ง (ไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา) ที่ความดันบรรยากาศ อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาที่ 450 500 และ 550 องศาเซลเซียส อัตราการป้อนน้ำมันปาล์มรีไฟน์ 1 2 4 และ 6 มิลลิลิตรต่อนาที และใช้น้ำมันปาล์มรีไฟน์จำนวน 3 กรัม โดยนำน้ำมันปาล์มรีไฟน์ก่อนและหลังผ่านกระบวนเทอร์มัลแครกกิ้งไปวิเคราะห์ด้วยเทคนิค GC-FID พบว่าน้ำมันปาล์มรีไฟน์หลังผ่านกระบวนการนี้มีสายโซ่ไฮโดรคาร์บอนสั้นลง และยังพบว่าที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส และความเร็วปริภูมิ 213 ชั่วโมง$^{-1}$ ให้ค่าร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์อินทรีย์เหลว (Yield of OLP, wt%) สูงสุดเท่ากับ 24 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก หลังจากนั้นได้ศึกษาการผลิตไบโอแก๊สโซลีนด้วยกระบวนคะตะไลติกแครกกิ้ง โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิด Al_2O_3 ที่ความดัน

บรรยากาศ อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาที่ 450 500 และ 550 องศาเซลเซียส ความเร็วปริภูมิที่ 53 107 213 and 320 ชั่วโมง$^{-1}$ และอัตราส่วนโดยน้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยาต่อน้ำมันปาล์มรีไฟน์ เท่ากับ 1:3 พบว่าที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส และความเร็วปริภูมิ 213 ชั่วโมง$^{-1}$ ให้ค่าร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์อินทรีย์เหลว (Yield of OLP, wt%) สูงสุดเท่ากับ 92 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก สรุปว่ามีความเป็นไปได้ในการผลิตไบโอแก๊สโซลีน แต่อย่างไรก็ตามงานวิจัยฉบับนี้ทำเพื่อศึกษาสภาวะที่เหมาะสมในการผลิตไบโอแก๊สโซลีน ซึ่งจากการศึกษาด้วยกระบวนการเทอร์มัลแครกกิ้ง (ไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา) และกระบวนการคะตะไลติกแครกกิ้งโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิด Al_2O_3 ไม่ได้ตรวจวัดไบโอแก๊สโซลีน เนื่องจากไม่ได้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาหลักของงานวิจัยฉบับนี้ ดังนั้นจึงทำการศึกษาหาสภาวะที่เหมาะสมในการผลิตไบโอแก๊สโซลีนด้วยกระบวนการ Catalytic Cracking โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิด HZSM-5 ทำการศึกษาเช่นเดียวกับตัวเร่งปฏิกิริยาชนิด Al_2O_3 พบว่าที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส และความเร็วปริภูมิ 107 ชั่วโมง$^{-1}$ ให้ค่าร้อยละการแตกตัวของน้ำมันปาล์มรีไฟน์ (%Conversion) สูงสุดเท่ากับ 99 เปอร์เซ็นต์ ให้ค่าร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์อินทรีย์เหลว (Yield of OLP, wt%) เท่ากับ 23 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ให้ค่าร้อยละผลได้ของแก๊ส (Yield of gas, v/w%) เท่ากับ 80 เปอร์เซ็นต์โดยปริมาตรต่อน้ำหนัก และให้ค่าร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์แก๊สโซลีน (Yield of Gasoline, wt%) สูงสุดเท่ากับ 57 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ซึ่งเป็นสภาวะที่เหมาะสมในการผลิตไบโอแก๊สโซลีน

Thesis Title Bio-gasoline from Catalytic Cracking of Refined Palm Oil.

Author Mr. Natthagritt Phetna

Major Program Chemical Engineering

Academic Year 2010

ABSTRACT

In this research Organic Liquid Product (OLP) from catalytic cracking of refined palm oil using Micro Activity Test Unit (MAT Unit) was investigated. The HZSM-5 catalysts were prepared by heating NH_4-ZSM-5 at 550 °C with a range of reaction time from 2 to 6 hours. The HZSM-5 was obtained and continual changed to pretreated HZSM-5 by flowing the hydrogen gas under a flow rate of 1 L/hr at the same condition. The characteristic of catalysts HZSM-5, pretreated HZSM-5 were carried out by BET, XRD and FT-IR. The results indicated that the catalyst structure was changed from NH_4-ZSM-5 to HZSM-5 when it was heat at 550 ºC for 6 hours. Moreover, the results showed that the hydrogen flow rate was not play a role for preparing the catalyst in term of acidity. TGA method was used to study the range of temperature that refined palm oil such changing its phase from liquid to gas and 450 °C is the initial temperature of changing. The study on the posibility in OLP from thermal cracking process (without catalyst) was carried out at the atmosphere with the flow rate of refined palm oil 1, 2, 4, and 6 ml/min and GC-FID was used to characterized the refined palm oil before and after thermal cracking process. The result found that the refined palm oil after using in the process was shorteyed and the yield of OLP at 500 °C with the Weight Hourly Space Velocity (WHSV) 213 h^{-1} gave the highest yield, 24 wt%. There were also the studying on the production biogasoline from catalytic cracking using Al_2O_3 catalyst at atmospheric pressure, with reaction temperature of 450, 500 and 550 °C with WHSV of 53, 107, 213 and 320 h^{-1} and the catalyst to oil weight ratio, 1:3. The results from the experiment found that at 500 °C with WHSV for 213 h^{-1} gave 92 wt% yield of OLP and it conclude a possibility in production biogasoline from catalytic cracking however measuring yield of biogasoline was not necessary sine Al_2O_3 was not interesting catalyst. So it is

necessary to find the optimum condition for this process by using HZSM-5. The optimum conditions was at 500 °C with WHSV 107 h^{-1} giving the 99 wt% of conversion, 23 wt% yield of OLP, 80 wt% yield of gas and 57 v/w% yield of biogasoline.

สารบัญ

เรื่อง	หน้า
บทคัดย่อ	(3)
ABTRACT	(5)
กิตติกรรมประกาศ	(7)
สารบัญ	(8)
รายการตาราง	(10)
รายการภาพประกอบ	(11)
บทที่ 1 บทนำ	1
1.1 บทนำต้นเรื่อง	1
1.2 วัตถุประสงค์	2
1.3 ประโยชน์ที่ได้รับจากการวิจัย	2
บทที่ 2 การตรวจเอกสาร	4
2.1 น้ำมันปาล์ม	4
2.2 กระบวนการแตกตัวเชิงเร่งปฏิกิริยาในสภาพฟลูอิไดซ์	8
2.3 กระบวนการคะตะไลติกแครกกิ้ง (Catalytic Cracking)	10
2.4 ตัวเร่งปฏิกิริยาการแตกตัวเชิงเร่งปฏิกิริยาในสภาพฟลูอิไดซ์ (FCC Catalyst)	14
2.5 ตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ (Heterogeneous Catalysts)	17
2.6 แก๊สโซลีน (Gasoline)	26
2.7 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง	27
2.8 การทดสอบด้วยเครื่องจุลกัมมันตภาพ (MAT Testing)	34
บทที่ 3 วิธีการทดลอง	36
3.1 วัสดุ	36
3.2 อุปกรณ์	36
3.3 ขั้นตอนดำเนินการศึกษา	40
บทที่ 4 ผลการทดลองและวิจารณ์	48
4.1 ลักษณะและคุณสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยา	48
4.2 ศึกษาช่วงของอุณหภูมิที่ใช้ในการทดลองด้วยเครื่อง TGA	54

สารบัญ (ต่อ)

เรื่อง	หน้า
4.3 ศึกษาความเป็นไปได้ในการผลิตไบโอแก๊สโซลีน	55
4.4 ศึกษาสภาวะที่เหมาะสมในการผลิตไบโอแก๊สโซลีน	67
บทที่ 5 สรุปผลการทดลอง	72
5.1 สรุป	72
5.2 ข้อเสนอแนะ	74
บรรณานุกรม	76
ภาคผนวก	81
ภาคผนวก ก ข้อมูลดิบ	82
ภาคผนวก ข วิธีและสภาวะที่ใช้วิเคราะห์	90
ภาคผนวก ค การทดสอบจุลกัมมันตภาพด้วยเครื่อง WFS-1D Microactivity Test Unit	96
ภาคผนวก ง โครมาโตแกรมของน้ำมันเบนซิน 91 ของปั๊ม ปตท และ OLP	100
ภาคผนวก จ โครมาโตแกรมของของน้ำมันปาล์มรีไฟน์ก่อนและหลังผ่านกระบวนการเทอร์มัลแครกกิ้ง (Thermal Cracking)	102
ภาคผนวก ฉ การตีพิมพ์เผยแพร่ผลงาน	104
ประวัติผู้แต่ง	109

รายการตาราง

ตารางที่	หน้า
2-1 แสดงองค์ประกอบและคุณสมบัติของน้ำมันปาล์ม	6
2-2 แสดงคุณสมบัติทางกายภาพของน้ำมันปาล์ม	7
2-3 เปรียบเทียบข้อดีและข้อเสียของตัวเร่งปฏิกิริยาจากงานวิจัยของบุคคลและคณะต่าง ๆ	19
2-4 แสดงคุณสมบัติเชื้อเพลิงของแก๊สโซลีน	27
2-5 แสดงเชื้อเพลิงที่ได้ วัตถุดิบ ถังปฏิกรณ์และสภาวะที่ใช้ในการดำเนินการ	30
3-1 แสดงกระบวนการศึกษาความเป็นไปได้ในการผลิตไบโอแก๊สโซลีนด้วยวิธี เทอร์มัลแครกกิ้ง (Thermal Cracking)	44
3-2 แสดงกระบวนการศึกษาความเป็นไปได้ในการผลิตไบโอแก๊สโซลีนด้วยวิธี คะตะลิตติกแครกกิ้ง (Catalytic Cracking) กรณีใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดอะลูมินา	45
3-3 แสดงกระบวนการศึกษาสภาวะที่เหมาะสมของการผลิตไบโอแก๊สโซลีน	47
4-1 แสดงพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาแต่ละชนิดและระยะเวลาการให้ความร้อน กับตัวเร่งปฏิกิริยา	49
4-2 แสดงการเปรียบเทียบพื้นที่ผิวโดยใช้เทคนิค BET ของตัวเร่งปฏิกิริยาระหว่าง งานวิจัยนี้กับงานวิจัยอื่นๆ	50
4-3 แสดงการเปรียบเทียบหมู่ฟังก์ชันโดยใช้เทคนิค X-Ray Diffraction ของตัวเร่งปฏิกิริยา ระหว่างงานวิจัยนี้กับงานวิจัยอื่นๆ	52
4-4 แสดงการเปรียบเทียบหมู่ฟังก์ชันโดยใช้เทคนิค FT-IR Spectroscopy ของ ตัวเร่งปฏิกิริยาระหว่างงานวิจัยนี้กับงานวิจัยอื่นๆ	53
4-5 แสดงตัวเร่งปฏิกิริยาที่เหมาะสมกับกระบวนการแคตตะไลติกแครกกิ้งของงานวิจัยนี้	54
4-6 สรุปผลการเปลี่ยนแปลงองค์ประกอบของน้ำมันปาล์มรีไฟน์ก่อนและหลังผ่านกระบวนการ เทอร์มัลแครกกิ้ง (Thermal Cracking)	62

รายการภาพประกอบ

ภาพประกอบที่	หน้า
2-1 แสดง (a) แสดงกลีเซอรอลเดี่ยวหนึ่งโมเลกุล (b) แสดงให้เห็นถึงโมเลกุลหลังถูกแทนที่ด้วยกรดไขมันในตำแหน่งหมู่ไฮดรอกซิล	5
2-2 แสดงหน่วยการแตกตัวเชิงเร่งปฏิกิริยาในสภาพฟลูอิไดซ์ (FCC Unit)	9
2-3 ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นในกระบวนการแตกตัวเชิงเร่งปฏิกิริยาในสภาพฟลูอิไดซ์	13
2-4 แสดงภาพแผนผังของ channel system ใน ZSM-5	23
2-5 แสดงภาพแผนผังของ channel system ใน ZSM-5	24
2-6 แสดงค่าการเลือกรูปทรง [A] ค่าการเลือกสารตั้งต้น, [B] ค่าการเลือกสารผลิตภัณฑ์, [C] ค่าการเลือกสภาวะ transition, and [D] การควบคุมการจราจรของโมเลกุล	25
2-7 แสดงให้เห็นแผนผังของ Brönsted acid site และ Lewis acid site ใน zeolite	26
2-8 กระบวนการผลิตเชื้อเพลิงชีวมวลจากปาล์มที่เป็น Solid processing plant	28
2-9 กระบวนการผลิตเชื้อเพลิงชีวมวลจากปาล์มที่เป็น Liquid processing plant	29
2-10 Three – lump kinetic model	32
2-11 Kinetic scheme for (a) the three – lump model, (b) the four – lump model, and (c) the six – lump model	33
3-1 แสดงแผนภาพกระบวนของเครื่อง MAT Unit	39
3-2 แสดงขั้นตอนการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในการทดลอง [A] HZSM-5 และ [B] Pretreated HZSM-5	41
3-3 แสดงเบ้าอัดตัวเร่งปฏิกิริยา	41
3-4 แสดงเครื่องอัดไฮดรอลิค	42
4-1 แสดงโครงสร้างผลึกโดยใช้ XRD ของตัวเร่งปฏิกิริยา [A] HZSM-5 และ [B] Pretreated HZSM-5 ที่เวลาในการให้ความร้อนกับตัวเร่งปฏิกิริยา 6 ชั่วโมง	51
4-2 แสดงหมู่ฟังก์ชันโดยใช้เทคนิค FT-IR Spectroscopy ของตัวเร่งปฏิกิริยา [A] HZSM-5 และ [B] Pretreated HZSM-5 ที่เวลาในการให้ความร้อนกับตัวเร่งปฏิกิริยา 6 ชั่วโมง	52
4-3 แสดงความสัมพันธ์น้ำหนักของน้ำมันปาล์มที่เหลือจากการให้ความร้อนที่อุณหภูมิต่าง ๆ ด้วยเครื่อง Thermogravimetry Analyzer (TGA)	55

รายการภาพประกอบ(ต่อ)

ภาพประกอบที่ หน้า

4-4 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างอุณหภูมิต่างๆ กับร้อยละผลได้ของ OLP 56

4-5 แสดงโครมาโตกราฟ GC-FID ของสารมาตรฐาน FAME (C_8-C_{24}) 57

4-6 แสดงโครมาโตกราฟ GC-FID ของสารมาตรฐาน FAME (C_8-C_{24}) ขยายช่วง RT ที่ 2-10 นาที 58

4-7 แสดงโครมาโตกราฟ GC-FID ของน้ำมันปาล์มรีไฟน์ (C_8-C_{24}) 58

4-8 แสดงโครมาโตกราฟ GC-FID ของน้ำมันปาล์มรีไฟน์ขยายช่วง RT ที่ 2-10 min 59

4-9 แสดงโครมาโตกราฟ GC-FID ของผลิตภัณฑ์สารอินทรีย์เหลว (OLP) 60

4-10 แสดงโครมาโตกราฟ GC-FID ของผลิตภัณฑ์สารอินทรีย์เหลว (OLP) ขยายช่วง RT ที่ 2-10 min 60

4-11 แสดงโครมาโตกราฟของสารมาตรฐาน C_6 กับ C_8 และผลการวิเคราะห์ของ OLP 63

4-12 แสดงโครมาโตกราฟการเปรียบเทียบของ OLP กับ OLP ที่เติมสารมาตรฐานเบนซินและไอโซออกเทน 64

4-13 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างความเร็วปริภูมิ (WHSV) ต่างๆ กับร้อยละผลได้ของ OLP โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิด Al_2O_3 65

4-14 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างความเร็วปริภูมิ (WHSV) กับค่าร้อยละการแตกตัวของน้ำมันปาล์มรีไฟน์ โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิด HZSM-5 67

4-15 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างความเร็วปริภูมิ (WHSV) ต่างๆ กับร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์อินทรีย์เหลว (OLP) โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิด HZSM-5 68

4-16 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างความเร็วปริภูมิ (WHSV) ต่างๆ กับร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์แก๊ส (Gas) โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิด HZSM-5 68

4-17 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างความเร็วปริภูมิ (WHSV) กับร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์แก๊สโซลีน (Gasoline) โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิด HZSM-5 70

บทที่ 1

บทนำ

1.1 บทนำต้นเรื่อง

ปัจจุบันพบว่าประเทศไทยมีปริมาณการใช้น้ำมันเชื้อเพลิงเพิ่มขึ้นเป็นจำนวนมาก โดยน้ำมันเบนซินและน้ำมันดีเซลมีสัดส่วนการใช้ที่สูงกว่าน้ำมันเชื้อเพลิงชนิดอื่นๆ และเป็นที่ทราบกันดีว่าราคาน้ำมันเชื้อเพลิงมีการปรับตัวสูงขึ้นอย่างต่อเนื่อง อีกทั้งความต้องการเสริมความมั่นคงในด้านพลังงานของประเทศ รวมถึงความต้องการลดมลพิษเพื่อให้สิ่งแวดล้อมดีขึ้น ทำให้มีหลายหน่วยงานได้ทำการวิจัยและพัฒนาการใช้วัตถุดิบภายในประเทศเพื่อนำมาผลิตเป็นแหล่งพลังงานทดแทน ไบโอแก๊สโซลีนเป็นพลังงานทดแทนชนิดหนึ่งที่ได้รับความสนใจ ซึ่งน้ำมันปาล์มรีไฟน์ (Refined Palm Oil, RPO) ที่ได้จากน้ำมันปาล์ม (Palm Oil) ที่ผ่านกระบวนการกลั่น สามารถนำมาผลิตไบโอแก๊สโซลีนเพื่อใช้ทดแทนน้ำมันเบนซิน นอกจากนี้การนำน้ำมันปาล์มรีไฟน์ (RPO) มาผลิตเป็นไบโอแก๊สโซลีน ยังช่วยลดมลพิษในสิ่งแวดล้อมเพราะให้การเผาไหม้ที่สะอาดกว่า ไอเสียมีคุณภาพที่ดีกว่า มีคาร์บอนมอนนอกไซด์น้อยกว่า ไม่มีกำมะถัน และมีเขม่าคาร์บอนน้อย จึงไม่ทำให้เกิดการอุดตันของระบบไอเสียโดยง่าย ช่วยยืดอายุการทำงานของเครื่องยนต์ได้เป็นอย่างดี

ปาล์มน้ำมันเป็นพืชยืนต้นที่ทนทานต่อผลกระทบจากภัยธรรมชาติมากกว่าพืชอายุสั้นอื่นๆ ลงทุนเพียงครั้งเดียวก็สามารถเก็บเกี่ยวผลผลิตได้นาน 20 ปี ผลผลิตต่อพื้นที่สูง มีต้นทุนต่ำ ราคาซื้อขายในตลาดไม่สูง สามารถผลิตได้ในปริมาณมากเพื่อรองรับความต้องการที่เพิ่มขึ้นตามจำนวนประชากรโลก ซึ่งส่งผลให้ปริมาณการผลิตน้ำมันเพื่อการบริโภคและอุปโภคของโลกเพิ่มขึ้นทุกๆ ปี และยังเป็นส่วนหนึ่งที่สนับสนุนหรือเพิ่มรายได้ให้กับเกษตรกร อย่างไรก็ตามการใช้น้ำมันปาล์มรีไฟน์ (RPO) เป็นวัตถุดิบนั้นยังมีข้อจำกัดด้านปริมาณและศักยภาพ (ปิยสวัสดิ์ อัมะนันทน์, 2550) ดังนั้นในงานวิจัยนี้จึงเป็นการศึกษาเบื้องต้นเพื่อเป็นข้อมูลพื้นฐานในการปรับปรุงวิธีการผลิตไบโอแก๊สโซลีนให้มีมูลค่าเพิ่มในอนาคต

หน่วยการแตกตัวเชิงเร่งปฏิกิริยาในสภาพฟลูอิไดซ์ (Fluid Catalytic Cracking Unit, FCC Unit) เป็นกระบวนการหลักในอุตสาหกรรมปิโตรเลียมในปัจจุบัน ซึ่งมีหน้าที่หลักในการเปลี่ยนน้ำมันหนัก (Heavy Oil) ไปเป็นแก๊สโซลีนและผลผลิตที่เบากว่าที่มีคุณค่าเพิ่มขึ้นมากกว่า 1 ล้านตันต่อวัน (Grey et al., 1994) เนื่องจากหน่วยการแตกตัวเชิงเร่งปฏิกิริยาในสภาพฟลูอิไดซ์ (FCC Unit) ของแต่ละโรงกลั่นจะมีลักษณะที่แตกต่างกันทั้ง ขนาด รูปร่าง การดำเนินการ และสมบัติของสาร

ป้อน (Feedstock) นอกจากนี้แม้แต่โรงกลั่นแห่งเดียวกันอาจมีการเปลี่ยนแปลงการผลิตเพื่อตอบสนองต่อความต้องการของตลาด เช่น เปลี่ยนจากการดำเนินการเพื่อให้ได้ปริมาณแก๊สโซลีนสูงสุดหรือมีการเปลี่ยนสารป้อนจากแก๊สออยล์เบาเป็นแก๊สออยล์ที่หนักขึ้น แต่เนื่องจากโรงกลั่นเหล่านี้ถูกจำกัดในเรื่องตัวแปรดำเนินการ ซึ่งได้แก่การหมุนเวียนของตัวเร่งปฏิกิริยา ความทนทานจากการชนระหว่างตัวเร่งปฏิกิริยากับอุปกรณ์ สภาพการเลือกแก๊สหรือสภาพการเลือกโค้ก ดังนั้นการทดสอบการแตกตัวในห้องปฏิบัติการเพื่อให้ได้สภาวะการดำเนินการที่เหมาะสมกับแต่ละโรงกลั่นจึงเป็นเรื่องที่สำคัญ วิธีการทดสอบที่ใช้โดยทั่วไปสำหรับการดำเนินการของตัวเร่งปฏิกิริยาในห้องปฏิบัติการ คือการทดสอบจุลกัมมันตภาพ (Microactivity Test, MAT) ซึ่งเป็นกระบวนการคะตะไลติกแครกกิ้ง (Catalytic Cracking) เป็นกระบวนการหนึ่งในการเปลี่ยนโมเลกุลไฮโดรคาร์บอนที่มีสายโซ่ยาวของน้ำมันปาล์มรีไฟน์ไปเป็นโมเลกุลที่มีสายโซ่สั้นลง ซึ่งขนาดโมเลกุลของผลิตภัณฑ์ที่ได้ขึ้นอยู่กับชนิดและความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ โดยขนาดโมเลกุลของไบโอแก๊สโซลีนจะต้องมีช่วงโมเลกุลอยู่ระหว่าง C_5-C_{11} ดังนั้นจึงต้องทำการทดสอบการแตกตัวของน้ำมันปาล์มรีไฟน์เพื่อให้ได้สภาวะที่เหมาะสมในการผลิตไบโอแก๊สโซลีน ซึ่งดำเนินการใน Fixed-bed Reactor (ASTM D-3907) ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาของกระบวนคะตะไลติกแครกกิ้งคือ HZSM-5 ซึ่งเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีการใช้กันอย่างแพร่หลายด้านการกลั่นน้ำมัน เพราะมีคุณสมบัติที่เหมาะสมกับกระบวนการนี้

งานวิจัยนี้เป็นการศึกษาการผลิตไบโอแก๊สโซลีนจากน้ำมันปาล์มรีไฟน์ด้วยกระบวนการคะตะไลติกแครกกิ้งด้วยเครื่อง MAT Unit เพื่อหาสภาวะที่เหมาะสมในการผลิตไบโอแก๊สโซลีนในผลิตภัณฑ์ของเหลวอินทรีย์ (Organic Liquid Product, OLP) โดยปัจจัยที่จะทำการศึกษาได้แก่ ความเร็วปริภูมิ (Weight Hourly Space Velocity, WHSV) อุณหภูมิของการทำปฏิกิริยา ร้อยละผลได้ (%Yeild) ของ OLP แก๊ส เบนซิน และแก๊สโซลีน

1.2 วัตถุประสงค์

เพื่อศึกษาสภาวะที่เหมาะสมในการผลิตไบโอแก๊สโซลีนในผลิตภัณฑ์ของเหลวอินทรีย์ช่วง C_5-C_{11} โดยปัจจัยที่ทำการศึกษาได้แก่ ชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยา อุณหภูมิ และความเร็วปริภูมิ

1.3 ประโยชน์ที่ได้รับจากการวิจัย

(1) ทราบวิธีการและปัจจัยต่างๆ ที่มีผลต่อการผลิตไบโอแก๊สโซลีนจากกระบวนการคะตะไลติกแครกกิ้งของน้ำมันปาล์มรีไฟน์

(2) ทราบชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เหมาะสมกับการผลิตไบโอแก๊สโซลีนจากกระบวนการ คะตะไลติกแครกกิ้งของน้ำมันปาล์มรีไฟน์

(3) สามารถผลิตไบโอแก๊สโซลีนที่ส่งผลกระทบต่อสิ่งแวดล้อมน้อยลงและเป็นข้อมูลพื้นฐานในการปรับปรุงวิธีการผลิตไบโอแก๊สโซลีนจากน้ำมันปาล์มรีไฟน์

(4) ได้รับความรู้ในการใช้เครื่อง MAT Unit เพื่อผลิตไบโอแก๊สโซลีน

บทที่ 2

การตรวจเอกสาร

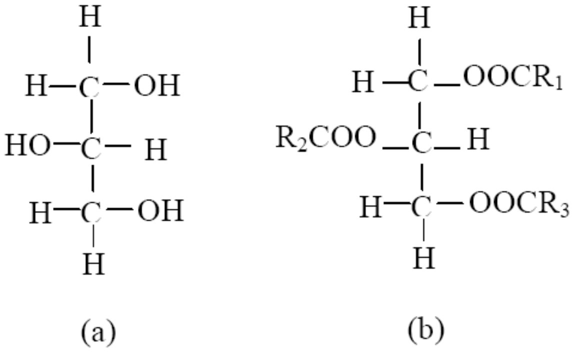
2.1 น้ำมันปาล์ม

ปาล์มน้ำมันมีต้นกำเนิดอยู่ทางตะวันตกและตอนกลางของทวีปอเมริกา ต่อมาได้แพร่เข้าไปในทวีปอเมริกาใต้ โดยสันนิษฐานว่าเกิดขึ้นในยุคล่าอาณานิคม ปาล์มน้ำมันจัดอยู่ในตระกูล Palme หรือ Palmaceae เป็นตระกูลย่อยเดียวกันกับมะพร้าว คือ Eliaes ปาล์มน้ำมันแบ่ง ออกเป็น 3 สายพันธุ์ คือ *Eliaes guineensis, Eliaes oleifera* และ *Eliaes odora* สำหรับ 2 สายพันธุ์หลังไม่นิยมปลูกเนื่องจากเติบโตช้าและให้ผลเล็ก พันธุ์ที่นิยมปลูกเชิงเศรษฐกิจในปัจจุบัน คือ *Eliaes guineensis* ปาล์มน้ำมันออกผลเป็นทะลาย ส่วนของผลมีเปลือกชั้นนอก (Exocarp) และชั้นกลาง (Mesocarp) ที่ประกอบด้วยเนื้อเยื่อไขมัน ซึ่งเมื่อคั้นออกมาได้ผลผลิต เรียกว่า น้ำมันปาล์มดิบ (Crude Palm Oil, CPO) โดยมีไขมันรวมประมาณ 73.2% โดยน้ำหนัก สำหรับชั้นในของผล (Endocarp) จะหุ้มด้วยกะลา ภายในประกอบด้วยเนื้อซึ่งสามารถนำมาผลิตน้ำมัน โดยมีคุณสมบัติแตกต่างจากน้ำมันที่ได้จากเปลือกนอก เมื่อคั้นออกมาเรียกผลผลิตส่วนนี้ว่า น้ำมันเมล็ดใน (Kernel Oil) (กิตติภูมิ, 2548) ปาล์มน้ำมันเป็นพืชเศรษฐกิจทางภาคใต้ของประเทศไทย กระบวนการผลิตเริ่มจากการหีบผลปาล์มสุกเพื่อให้ได้น้ำมันปาล์มดิบแล้วกลั่นเป็นน้ำมันปาล์มบริสุทธิ์หรือน้ำมันปาล์มรีไฟน์ (Refined Palm Oil, RPO) จากนั้นจึงผ่านกระบวนการแยกลำดับส่วน (Fractionation) เพื่อแยก สเตียริน (Stearin) ซึ่งเป็นส่วนประกอบที่มีจุดหลอมเหลวสูงออกจากโอเลอิน (Olein) ซึ่งมีจุดหลอมเหลวต่ำ สเตียรินเป็นส่วนของแข็งที่เกิดขึ้นเมื่อลดอุณหภูมิให้ต่ำลง โอเลอินเป็นส่วนของเหลวที่เหลือจากการตกผลึกของสเตียริน

2.1.1 คุณสมบัติทางเคมีของน้ำมันปาล์ม

ไตรกลีเซอไรด์เป็นเอสเตอร์ชนิดหนึ่งที่เป็นองค์ประกอบหลักในน้ำมันปาล์มซึ่งเกิดจากกลีเซอรอลและกรดไขมัน โดยที่กรดไขมันเข้าไปแทนที่ไฮโดรเจนในตำแหน่งหมู่ไฮดรอกซิล ของกลีเซอรอล ภาพประกอบที่ 2-1 (a) แสดงกลีเซอรอลเดี่ยวหนึ่งโมเลกุล ขณะที่ภาพประกอบที่ 2-1 (b) แสดงให้เห็นถึงโมเลกุลหลังถูกแทนที่ด้วยกรดไขมันในตำแหน่งหมู่ไฮดรอกซิลด้วย R_1 R_2 และ R_3 ในภาพประกอบที่ 2-1 คือโซ่ไฮโดรคาร์บอนที่อาจมีลักษณะที่แตกต่างกัน โดยอาจแตกต่างกันที่

จำนวนคาร์บอน หรือมีพันธะเดี่ยวหรือคู่ขึ้นอยู่กับโครงสร้างของน้ำมันแต่ละชนิด ซึ่งมีผลทำให้คุณสมบัติทางเคมีและกายของน้ำมันหรือไขมันแตกต่างกัน



ภาพประกอบที่ 2-1 (a) แสดงกลีเซอรอลเดี่ยวหนึ่งโมเลกุล (b) แสดงให้เห็นถึงโมเลกุลหลังถูกแทนที่ด้วยกรดไขมันในตำแหน่งหมู่ไฮดรอกซิล

ที่มา : Chong et al., 1993

กรดไขมันในน้ำมันปาล์มโดยส่วนใหญ่มีความยาวของโซ่ไฮโดรคาร์บอนอยู่ในช่วง C_{12}-C_{20} โดยมีส่วนประกอบเป็นกรดไขมันอิ่มตัว คือกรดปาล์มมิติก (Palmitic, C16:0) และมีส่วนประกอบของกรดไขมันไม่อิ่มตัว คือกรดโอเลอิก (Oleic, C18:1) เป็นองค์ประกอบหลัก (Chong et al., 1993 และ Lide et al., 1992) โดยตารางที่ 2-1 แสดงองค์ประกอบและคุณสมบัติของน้ำมันปาล์ม

ตารางที่ 2-1 แสดงองค์ประกอบและคุณสมบัติของน้ำมันปาล์ม

ชื่อสูตรโครงสร้าง	องค์ประกอบ (%)	น้ำหนักโมเลกุล	ความถ่วงจำเพาะ	จุดหลอมเหลว (^oC)	จุดเดือด (^oC)
Lauric (12:0) $CH_3(CH_2)_{10}$ CO_2H	0.23	200.31	0.869	48.0	225.0
Myristic (14:0) $CH_3(CH_2)_{12}CO_2H$	1.09	228.36	0.853	57.0	250.5
Palmitic (16:0) $CH_3(CH_2)_{14}CO_2H$	44.02	256.42	0.849	63.0	271.5
Palmitoleic (16:1) $C_7H_{15}CH{:}CH(CH_2)_6CO_2H$	0.12	254.41	-	1.0	131.0
Stearic (18:0) $CH_3(CH_2)_{16}CO_2H$	4.54	284.47	0.847	70.0	291.0
Oleic (18:1) $C_8H_{17}CH{:}CH(CH_2)_7CO_2H$	39.15	282.45	0.854	14.0	285.6
Linoleic (18:2) $C_5H_{11}CH{:}CHCH_2CH{:}CH$ $(CH_2)_7CO_2H$	10.12	280.44	0.903	-9.5	229.3
Linolenic (18:3) $CH_3CH_2CH{:}CH_3(CH)_7CO_2$ H	0.37	278.44	0.916	-11.3	129.0
Aracidic (20:0) $CH_3(CH_2)_{18}CO_2H$	0.38	312.52	0.824	77.0	328.0

ที่มา : Chong et al., 1993 และ Lide et al., 1992

2.1.2 คุณสมบัติทางกายภาพของน้ำมันปาล์ม

ตารางที่ 2-2 แสดงคุณสมบัติทางกายภาพของน้ำมันปาล์ม ซึ่งความหนาแน่นใช้บ่งชี้ถึงความบริสุทธิ์ของน้ำมันปาล์ม ปริมาณของน้ำมันที่แข็งตัวเป็นค่าที่บอกถึงปริมาณของไขมันในน้ำมันที่อุณหภูมินั้นๆ ในสภาวะปกติที่ไม่ได้มีการควบคุมอุณหภูมิ (Solid Fat Content) น้ำมันปาล์มจะมีทั้งส่วนที่เป็นของแข็ง (Stearin) และส่วนที่เป็นของเหลว (Olein)

ตารางที่ 2-2 แสดงคุณสมบัติทางกายภาพของน้ำมันปาล์ม

คุณสมบัติ	**ช่วง (Range)**
Apparent density @ 50°C (g/ml)	0.888-0.889
Refractive Index @ 50°C	1.455-1.456
Solid Fat Content	
5°C	50.7-68.0
10 °C	40.0-55.2
15 °C	27.2-39.7
20 °C	14.7-27.9
25 °C	6.5-18.5
30 °C	4.5-14.1
35 °C	1.8-11.7
40 °C	0.0-7.5
45 °C	0.0-4.5
Slip melting point (°C)	31.1-37.6
Moisture and Impurities (wt%)[a]	-
Flash Point (°C)	-
Cloud Point (°C)	-

ที่มา : Chong et al., 1993

2.2 กระบวนการแตกตัวเชิงเร่งปฏิกิริยาในสภาพฟลูอิไดซ์

กระบวนการแตกตัวเชิงเร่งปฏิกิริยาในสภาพฟลูอิไดซ์ ได้ถูกพัฒนามากว่า 50 ปีแล้ว และได้มีการพัฒนามาอย่างต่อเนื่องจนถึงปัจจุบัน ผลจากการพัฒนานี้ทำให้กระบวนการแตกตัวเชิงเร่งปฏิกิริยาในสภาพฟลูอิไดซ์เป็นกระบวนการหลักที่ใช้ในโรงกลั่น สำหรับการเปลี่ยนโมเลกุลไฮโดรคาร์บอนที่มีสายโซ่ยาวไปเป็นโมเลกุลที่มีสายโซ่สั้นลง เช่นเป็นแก๊สโซลีนที่มีค่าออกเทนสูง กระบวนการนี้ใช้อุณหภูมิสูงและตัวเร่งปฏิกิริยาเพื่อกระตุ้นปฏิกิริยาการแตกตัวของไฮโดรคาร์บอน หน่วยการแตกตัวเชิงเร่งปฏิกิริยาในสภาพฟลูอิไดซ์ประกอบด้วยสองส่วนหลักคือ ส่วนเชิงเร่งปฏิกิริยา (Catalytic Unit) ซึ่งประกอบด้วยหน่วยเครื่องปฏิกรณ์ (Reactor) และหน่วยฟื้นฟูสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา (Regenerator) และส่วนกลั่นแยกผลผลิต (Fractionator) (Meyers et al., 1986 และ Chaivate et al., 1990)

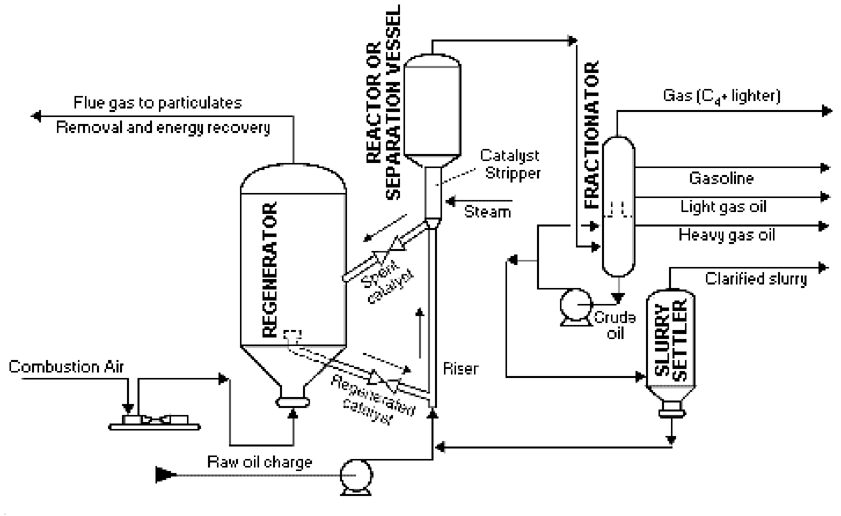
2.2.1 ส่วนเชิงเร่งปฏิกิริยา (Catalytic Unit)

ในกระบวนการของหน่วยการแตกตัวเชิงเร่งปฏิกิริยาในสภาพฟลูอิไดซ์ (FCC Unit) สารป้อนใหม่สดและน้ำมันที่นำกลับมาใช้ใหม่ (Recycle) จะถูกป้อนมายังท่อที่เรียกว่า Riser ผ่านไปยังเครื่องปฏิกรณ์ที่มีอุณหภูมิประมาณ 500 องศาเซลเซียส ร่วมกับการควบคุมปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านการฟื้นฟูสภาพ (Regenerate) โดยก่อนการป้อนอาจมีการให้ความร้อนก่อน ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ร้อนจะทำให้สารป้อนกลายเป็นไอ และไอที่เกิดขึ้นจะเป็นตัวพาตัวเร่งปฏิกิริยาไปตาม Riser โดยมีการผสมย้อนกลับน้อยที่สุด ที่ส่วนบนสุดของ Riser จะต้องมีการแตกตัวของสารป้อนที่บริบูรณ์ และทำการแยกตัวเร่งปฏิกิริยาออกจากไอของไฮโดรคาร์บอนอย่างรวดเร็ว เพื่อให้ปฏิกิริยาที่เกิดตามมา (Secondary Reaction) เกิดขึ้นน้อยที่สุด สารผสมระหว่างตัวเร่งปฏิกิริยาและไฮโดรคาร์บอนจาก Riser จะถูกส่งไปยังเครื่องปฏิกรณ์ เพื่อให้เกิดการแยกออกจากกันโดยใช้ระบบไซโคลน ผลที่ได้จากการแยกที่เครื่องปฏิกรณ์ในส่วนของไฮโดรคาร์บอนจะถูกส่งไปยังส่วนกลั่นแยกผลผลิต (Fractionator) เพื่อแยกออกเป็นโอเลฟินซึ่งเป็นแก๊สเบา แก๊สโซลีน และสารที่จะนำกลับไปเป็นสารป้อนใหม่ ในส่วนของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านการทำปฏิกิริยาแล้ว (Spent Catalyst) จะถูกส่งไปผ่านไอน้ำเพื่อกำจัดไอของไฮโดรคาร์บอนที่ถูกดูดซับบนตัวเร่งปฏิกิริยาออกไป จากนั้นจะถูกส่งตัวไปยังหน่วยฟื้นฟูสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งมีอุณหภูมิประมาณ 600 องศาเซลเซียส โดยในระหว่างการเกิดปฏิกิริยาการแตกตัวจะมีคาร์บอนที่เป็นผลผลิตที่ไม่ต้องการเกิดขึ้นและเกาะอยู่บนตัวเร่งปฏิกิริยาที่ไหลเวียนอยู่ในระบบ ซึ่งรู้จักกันโดยทั่วไปในชื่อที่เรียกว่า “โค้ก” มีผลให้ตัวเร่งปฏิกิริยามีความว่องไวลดลง ซึ่งจำเป็นต้องมีการเผาเอาโค้กออกไปจากตัวเร่งปฏิกิริยาอย่างต่อเนื่องที่หน่วยฟื้นฟูสภาพ วัตถุประสงค์หลักของหน่วยฟื้นฟูสภาพ คือทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยามีความว่องไว

ต่อปฏิกิริยากลับมาอีกครั้ง เพื่อทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาอยู่ในสภาวะที่เหมาะสมสำหรับปฏิกิริยาการแตกตัวเมื่อถูกส่งกลับไปยังเครื่องปฏิกรณ์อีกครั้งหนึ่ง ความร้อนที่ได้จากการเผาเอาโค้กออกจะติดไปกับตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีอุณหภูมิสูง เพื่อนำไปชดเชยกับพลังงานความร้อนที่ต้องใช้ไปในปฏิกิริยาการแตกตัวของไฮโดรคาร์บอน ซึ่งเป็นปฏิกิริยาดูดกลืนความร้อน (Endothermic) เครื่องปฏิกรณ์และหน่วยฟื้นฟูสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาในหน่วยการแตกตัวเชิงเร่งปฏิกิริยาในสภาพฟลูอิไดซ์ จะทำงานร่วมกันในระบบต่อเนื่องด้วยความสัมพันธ์อย่างใกล้ชิด เนื่องจากหน่วยนี้เป็นระบบดุล (ดุลความร้อน ดุลความดัน และดุลโค้ก)

2.2.2 ส่วนกลั่นแยกผลผลิต (Fractionator)

ผลผลิตไฮโดรคาร์บอนที่ถูกแยกออกจากตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยไซโคลนในเครื่องปฏิกรณ์จะไหลผ่านออกทางด้านบนของเครื่องปฏิกรณ์และถูกส่งเข้าไปยังด้านล่างของหน่วยกลั่นแยกหลัก ซึ่งทำหน้าที่แยกแก๊สโซลีนและผลผลิตที่เป็นแก๊สเบาออกทางด้านบนแล้วส่งต่อไปยังหน่วยที่ทำหน้าที่เพิ่มความเข้มข้นของแก๊ส (Gas-concentration Unit) สำหรับน้ำมัน Light-cycle Oil จะถูกแยกออกทางด้านข้างของหอกลั่นและส่งไปเก็บต่อไป ในขณะที่ทางด้านล่างของหน่วยกลั่นแยกจะเป็นทางออกของน้ำมันหนัก ซึ่งสามารถนำไปผลิตเป็นคาร์บอนดำ (Carbon Black) หรือนำกลับไปเป็นสารป้อนใหม่ (Recycle) เพื่อป้อนเข้าหน่วยการแตกตัวเชิงเร่งปฏิกิริยา (FCC Unit) อีกครั้งหนึ่ง หน่วยการแตกตัวเชิงเร่งปฏิกิริยาในสภาพฟลูอิไดซ์ (FCC Unit) แสดงดังภาพประกอบที่ 2-2



ภาพประกอบที่ 2-2 แสดงหน่วยการแตกตัวเชิงเร่งปฏิกิริยาในสภาพฟลูอิไดซ์ (FCC Unit)
ที่มา : Gray et al., 1994

2.3 กระบวนการคะตะไลติกแครกกิ้ง (Catalytic Cracking)

การแตกตัวเชิงเร่งปฏิกิริยา เริ่มจากการเกิดคาร์บีเนียมไอออน(Carbenium Ions, $R\text{-}CH_2^+$) ซึ่งสามารถเกิดได้โดยการดึงไฮไดรด์ (Hydride Ion, H^-) จากพาราฟินหรือได้จากการเติมโปรตอน (Proton, H^+) ให้กับโอเลฟิน ไอออนเหล่านี้เกิดจากการทำปฏิกิริยาระหว่างโมเลกุลของไฮโดรคาร์บอนกับตำแหน่งที่เป็นกรดบนตัวเร่งปฏิกิริยาดังสมการที่ 2.1 และสมการที่ 2.2

$$R\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}CH_3 \longrightarrow R\text{-}CH_2\text{-}CH_2^+ + H^- \qquad (2.1)$$

(Hydride removal by Lewis site)

$$R\text{-}CH\text{=}CH\text{-}CH_3 + H^+ \longrightarrow R\text{-}CH^+\text{-}CH_2\text{-}CH_3 \qquad (2.2)$$

(Proton addition by Bronsted site)

คาร์บีเนียมไอออน (Carbenium Ions) เหล่านี้สามารถเกิดเป็น ไอออนปฐมภูมิ (Primary Ions), ไอออนทุติยภูมิ (Secondary Ions) หรือไอออนตติยภูมิ (Tertiary Ions) โดยโครงสร้างที่เป็นไอออนตติยภูมิ (Tertiary Ions) จะเป็นโครงสร้างที่เสถียรที่สุด โดยมีความเสถียรเรียงตามลำดับดังแสดงที่ 2.3

Tertiary	>	Secondary	>	Primary	>	Ethyl	>	Methyl	(2.3)
$R\text{-}C\text{-}C^+(C)\text{-}C$		$R\text{-}C\text{-}C^+\text{-}C$		$R\text{-}C\text{-}C^+$		$C\text{-}C^+$		C^+	

การแตกตัวเชิงเร่งปฏิกิริยามีข้อดีอย่างหนึ่งคือ ไอออนที่เกิดมีแนวโน้มที่จะมีการจัดเรียงโมเลกุลเป็นแบบไอออนตติยภูมิ (Tertiary Ions) เพื่อเพิ่มความเสถียรทำให้ได้ผลผลิตที่มีโมเลกุลเป็นกิ่งก้านมากขึ้น ปฏิกิริยาที่ผ่านคาร์บีเนียมไอออน (Carbenium Ions) มีได้หลายรูปแบบ แต่มีปฏิกิริยาหลักอยู่สามปฏิกิริยา คือ

- ปฏิกิริยาการแตกตัว (Cracking)
- การถ่ายโอนไฮโดรเจน (Hydrogen Transfer)
- ไอโซเมอร์ไรเซชัน (Isomerization)

2.3.1 ปฏิกิริยาการแตกตัว (Cracking Reaction)

การแตกตัวหรือตัดแบบเบต้า (Beta Scission) เป็นการแตกตัวของพันธะ C-C ที่ตำแหน่งห่างจากอะตอมคาร์บอนที่มีประจุบวกสองพันธะ เนื่องจากพลังงานที่ต้องใช้สำหรับการแตกพันธะตรงตำแหน่งนี้ต่ำกว่าพลังงานที่ใช้เพื่อแตกพันธะที่ตำแหน่งอื่นซึ่งอยู่ใกล้เคียง นอกจากนี้ไฮโดรคาร์บอนที่มีสายโซ่ยาวจะมีความว่องไวต่อปฏิกิริยามากกว่าไฮโดรคาร์บอนที่มีสายโซ่สั้น ดังนั้นอัตราเร็วของปฏิกิริยาการแตกตัวจะลดลงเมื่อความยาวของสายโซ่ไฮโดรคาร์บอนลดลงจนถึงจุดที่ไม่สามารถเกิดคาร์บีเนียมไอออนที่เสถียรได้ ผลผลิตเริ่มต้นของการตัดแบบเบต้า คือ โอเลฟิน และคาร์บีเนียมไอออนตัวใหม่ ดังสมการที่ 2.4

$$R\text{-}C^{+}H\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}CH_3 \longrightarrow CH_3\text{-}CH{=}CH_2 + R\text{-}CH_2\text{-}C^{+}H_2 \qquad (2.4)$$

โดยคาร์บีเนียมไอออน (Carbenium Ions) ที่เกิดใหม่นี้สามารถเกิดปฏิกิริยาลูกโซ่ได้อย่างต่อเนื่อง ไอออนขนาดเล็กเช่น C_3^{+} หรือ C_4^{+} สามารถถ่ายโอนประจุบวกให้กับโมเลกุลที่ใหญ่กว่าก่อให้เกิดการแตกตัวอย่างต่อเนื่อง ไอออนขนาดเล็กจะเสถียรกว่าและไม่แตกตัว ในที่สุดแล้วจะถ่ายโอนประจุให้กับโมเลกุลที่มีขนาดใหญ่กว่า การแตกตัวจะไม่ทำให้ประจุบวกหมดไปจนกระทั่งไอออนทั้งสองมาเจอกัน (Polymerization) การตัดแบบเบต้า (Beta Scission) ให้ผลผลิตเป็นโมเลกุลไฮโดรคาร์บอนที่ประกอบด้วยอะตอมของคาร์บอนสามถึงสี่อะตอม ทำให้ได้ผลผลิตที่เป็น C_3 และ C_4 LPG จำนวนมาก ในขณะที่ผลผลิตที่เป็นแก๊สเบา (C_1 และ C_2) จะมีจำนวนเพียงเล็กน้อยเท่านั้น ปฏิกิริยาการแตกตัวเป็นปฏิกิริยาดูดกลืนความร้อน (Endothermic) ดังนั้นอัตราการแตกตัวจะเพิ่มขึ้นเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นและการแตกตัวจะไม่มีสมดุล

2.3.2 ปฏิกิริยาการถ่ายโอนไฮโดรเจน (Hydrogen Transfer Reaction)

การถ่ายโอนไฮโดรเจนเป็นปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นระหว่างสองโมเลกุล โดยมีสารตั้งต้นตัวหนึ่งเป็นโอเลฟิน (Olefin) เช่น การถ่ายโอนไฮโดรเจนของโอเลฟิน 2 โมเลกุล เกิดขึ้นได้จากโอเลฟินทั้งสองถูกดูดซับบนตำแหน่งที่ว่องไวที่อยู่ติดกัน โอเลฟินตัวหนึ่งจะกลายเป็นพาราฟิน (Paraffin) ขณะที่อีกตัวหนึ่งจะกลายมาเป็นไซโคล-โอเลฟิน (Cyclo-olefin) และสามารถเกิดปฏิกิริยากับโอเลฟินตัวอื่นได้อีกได้เป็นไซโคล-ไดโอเลฟิน (Cyclo-diolefin) ซึ่งสามารถจัดเรียงโมเลกุลใหม่ได้เป็นอะโรแมติก (Aromatic) ซึ่งเป็นโมเลกุลที่มีความเสถียรมาก ดังนั้นปฏิกิริยาการถ่ายโอนไฮโดรเจนของโอเลฟินจะได้ผลผลิตเป็นพาราฟินและอะโรแมติก ดังสมการที่ 2.5

$$4C_nH_{2n} \longrightarrow 3C_nH_{2n+2} + C_nH_{2n-6} \qquad (2.5)$$

Olefins Paraffins Aromatic

สารประกอบแนฟทีนิก เป็นสารที่ให้ไฮโดรเจนและสามารถทำปฏิกิริยากับโอเลฟินให้ผลผลิตเป็นพาราฟินและอะโรแมติก ดังสมการที่ 2.6

$$3C_nH_{2n} + C_nH_{2n} \longrightarrow 3C_nH_{2n+2} + C_nH_{2n-6} \qquad (2.6)$$

Olefins Naphthene Paraffins Aromatic

ปฏิกิริยาการถ่ายโอนไฮโดรเจนจะเพิ่มผลผลิตที่เป็นแก๊สโซลีนและเพิ่มความเสถียรของแก๊สโซลีน โดยการลดความว่องไวของแก๊สโซลีนที่ถูกผลิตขึ้นมา โดยเป็นการลดปริมาณโอเลฟินลง ซึ่งโอเลฟินเป็นสารที่ว่องไวต่อปฏิกิริยา ดังนั้นปฏิกิริยาการถ่ายโอนไฮโดรเจนจึงช่วยลดการแตกตัวที่มากเกินไป (Over Cracking) ของแก๊สโซลีนโดยทางอ้อม

ข้อเสียของปฏิกิริยาการถ่ายโอนไฮโดรเจน คือให้แก๊สโซลีนที่มีค่าออกเทนต่ำ และให้ผลผลิตที่มีปริมาณโอเลฟินใน LPG ต่ำ ซึ่งโอเลฟินขนาดเล็ก (C_3, C_4 และ C_5) สามารถนำไปผ่านกระบวนการแอลคิเลชัน (Alkylation) และอีเทอริฟิเคชัน (Etherification) ให้ผลผลิตที่ดีมากสำหรับเป็นสารผสมในการปรับปรุงสูตรของแก๊สโซลีน

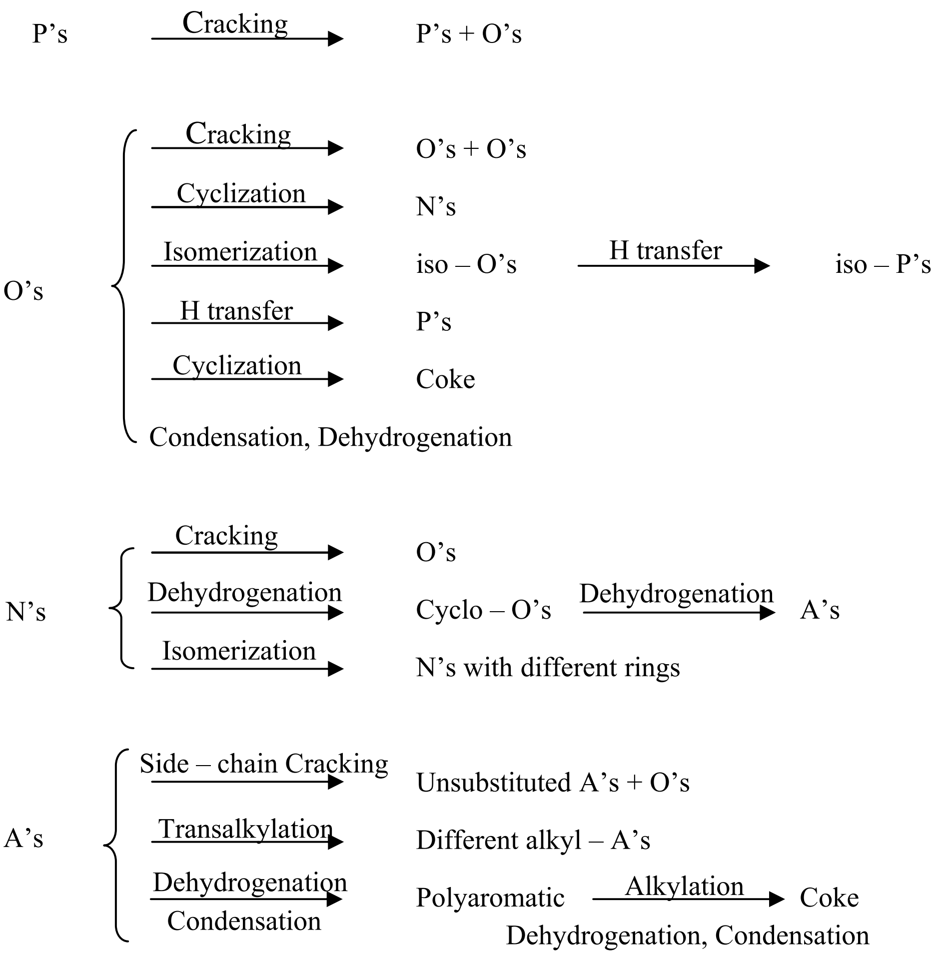
2.3.3 ปฏิกิริยาไอโซเมอร์ไรเซชัน (Isomerization Reaction)

ปฏิกิริยาไอโซเมอร์ไรเซชันเกิดขึ้นในการแตกตัวเชิงเร่งปฏิกิริยา (Catalytic Cracking) มากกว่าที่เกิดในการแตกตัวเชิงความร้อน (Thermal Cracking) การแตกตัวของพันธะทั้งสองแบบจะเกิดผ่านกลไกการตัดแบบเบต้า (Beta Scission) แต่การแตกตัวเชิงเร่งปฏิกิริยาจะเกิดผ่านคาร์บีเนียมไอออน ที่มีการจัดเรียงตัวใหม่เป็นไอออนตติยภูมิ (Tertiary Ions) ซึ่งมีความเสถียรมากกว่าแบบไอออนทุติยภูมิ (Secondary Ions) และไอออนปฐมภูมิ (Primary Ions) และเมื่อไอออนตติยภูมิเกิดการถ่ายโอนไฮโดรเจนกับพาราฟิน จะให้ผลผลิตเป็นพาราฟินที่มีกิ่งก้านเดี่ยว และคาร์บีเนียมไอออนตัวใหม่ ดังสมการที่ 2.7

$$\text{R-C-C-C-C}^{+} \xrightarrow{\text{Rearrangement}} \text{R-C-}\underset{\text{C}}{\underset{|}{\text{C}^{+}}}\text{-C} \xrightarrow[\text{H-transfer}]{\text{R-C-C-C}} \text{R-C-}\underset{\text{C}}{\underset{|}{\text{C}}}\text{-C} + \text{R-C-C-C}^{+} \qquad (2.7)$$

ด้วยเหตุนี้จึงทำให้พาราฟินที่มีกิ่งก้านเดี่ยวถูกพบได้เป็นจำนวนมากในกระบวนการแตกตัวเชิงเร่งปฏิกิริยาในสภาพฟลูอิไดซ์ (FCC) ในขณะที่ผลผลิตที่มีหลายกิ่งก้านจะถูกผลิตด้วยแต่ปริมาณไม่มากนักข้อดีของปฏิกิริยาไอโซเมอร์ไรเซชัน คือ ให้ผลผลิตที่มีค่าออกเทนสูง เป็นสารป้อน (Feedstock) ที่มีคุณค่าสูงกว่าและมีจุดขุ่น (Cloud Point) ต่ำกว่าสำหรับน้ำมันดีเซล

นอกจากปฏิกิริยาหลักทั้งสามที่กล่าวมาแล้ว ยังมีปฏิกิริยาอื่นๆที่เกิดขึ้นในหน่วยการแตกตัวเชิงเร่งปฏิกิริยาในสภาพฟลูอิไดซ์ดังแสดงในภาพประกอบ 2-3



หมายเหตุ P's = Paraffins, O's = Olefins, N's = Naphthenes, A's = Aromatics

ภาพประกอบที่ 2-3 ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นในกระบวนการแตกตัวเชิงเร่งปฏิกิริยาในสภาพฟลูอิไดซ์

ที่มา : Gray et al., 1994; Sadeghbeigi, 1995; Venuto et al., 1979; และ Wilson, 1997

งานวิจัยนี้ใช้เครื่องจุลกัมมันตภาพในการทดลอง โดยเครื่องจุลกัมมันตภาพใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิด HZSM-5 และสารป้อนคือน้ำมันปาล์มรีไฟน์ ซึ่งทำปฏิกิริยาในเครื่องปฏิกรณ์แบบเบดนิ่ง (Fixed-bed Reactor) อัตราการป้อนจะถูกควบคุมโดยปั๊มไซรินจ์ (Syringe Pump) ซึ่งใช้ในการหาค่าความว่องไว (Activity) หรือสภาพการเลือก (Seclectivity) ของตัวเร่งปฏิกิริยาสมดุล (Equilibrium Catalyst) และตัวเร่งปฏิกิริยาใหม่สด (Fresh Catalyst) ที่ผ่านกระบวนการลดความว่องไวในห้องปฏิบัติการ ค่าความว่องไวจะอยู่ในรูปของเปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักของการเปลี่ยน (Conversion) ของสารป้อน ส่วนสภาพการเลือกจะคิดในรูปเปอร์เซ็นต์ของผลผลิตที่สนใจ (รายละเอียดภาคผนวก ก)

2.4 ตัวเร่งปฏิกิริยาการแตกตัวเชิงเร่งปฏิกิริยาในสภาพฟลูอิไดซ์ (FCC Catalyst)

ตัวเร่งปฏิกิริยาการแตกตัวเชิงเร่งปฏิกิริยาในสภาพฟลูอิไดซ์ประกอบด้วยอนุภาคขนาดเล็กที่มีความเป็นรูพรุนของออกไซด์ของซิลิกอนและอะลูมินัม โดยอะลูมินัมมีความสัมพันธ์กับตำแหน่งที่เป็นกรดบรอนสเตด (Bronsted) หรือลิวอิส (Lewis) ซึ่งตำแหน่งที่เป็นกรดเหล่านี้ เป็นองค์ประกอบสำคัญที่ก่อให้เกิดปฏิกิริยาคาร์โบเคชัน (Carbocation) ซึ่งเป็นสาเหตุของการแตกตัวของโมเลกุลน้ำมันที่หน่วยการแตกตัวเชิงเร่งปฏิกิริยาในสภาพฟลูอิไดซ์ เมื่ออนุภาคของตัวเร่งปฏิกิริยาถูกพาไปกับไอของสารป้อน อนุภาคของตัวเร่งปฏิกิริยาจะมีสมบัติคล้ายของไหล (Fluidize) ทำให้สามารถไหลเวียนระหว่างเครื่องปฏิกรณ์และหน่วยฟื้นฟูสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาได้ ดังนั้นจึงมีชื่อเรียกว่า ตัวเร่งปฏิกิริยาการแตกตัวเชิงเร่งปฏิกิริยาในสภาพฟลูอิไดซ์

ตัวเร่งปฏิกิริยาการแตกตัวเชิงเร่งปฏิกิริยาในสภาพฟลูอิไดซ์ถูกพัฒนาขึ้นอย่างรวดเร็วเมื่อมีการค้นพบตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ ในประมาณปี 1960 ซึ่งตัวเร่งปฏิกิริยาการแตกตัวซีโอไลต์ มีข้อดีกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้อยู่แต่เดิมดังนี้

- มีความว่องไวต่อการเป็นพิษจากโลหะน้อยกว่า
- มีความเสถียรมากกว่า
- สามารถใช้งานได้ดีที่อุณหภูมิสูงกว่า
- โครงสร้างผลึกมีรูปแบบที่แน่นอน ดังนั้นสามารถผลิตให้ได้สมบัติตรงตามปฏิกิริยาเฉพาะที่ต้องการ
- มีความว่องไวสูงกว่า
- เวลาสัมผัสในการแตกตัวสั้นมาก

ตัวเร่งปฏิกิริยาการแตกตัวเชิงเร่งปฏิกิริยาในสภาพฟลูอิไดซ์ (FCC Catalyst) เป็นอนุภาคของแข็งขนาดเล็ก โดยมีขนาดอนุภาคเฉลี่ยอยู่ในช่วง 75 ไมครอน ตัวเร่งปฏิกิริยาการแตกตัวเชิงเร่งปฏิกิริยาสมัยใหม่มีองค์ประกอบหลัก 4 ส่วนคือ ซีโอไลต์ เมทริกซ์ ตัวประสาน และสารเติม

2.4.1 ซีโอไลต์ (Zeolite)

ซีโอไลต์ เป็นส่วนผสมสำคัญของตัวเร่งปฏิกิริยาการแตกตัวเชิงเร่งปฏิกิริยา มีหน้าที่ทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยามีความว่องไวเชิงเร่งปฏิกิริยาสูง และให้สภาพการเลือกของผลผลิตตามที่ต้องการ การดำเนินการของตัวเร่งปฏิกิริยาขึ้นกับธรรมชาติและคุณภาพของซีโอไลต์เป็นอย่างยิ่ง การเข้าใจโครงสร้าง ชนิดและสมบัติของซีโอไลต์ทำให้สามารถตัดสินใจเลือกตัวเร่งปฏิกิริยาได้ถูกต้องเพื่อให้ได้ผลผลิตตามที่ต้อง

2.4.1.1 โครงสร้างซีโอไลต์ (Zeolite Structure)

ซีโอไลต์มีโครงสร้างแบบผลึก (Lattice) ที่มีหน่วยย่อยเป็นทรงสี่หน้า (Tetrahedron) ของซิลิกาและอะลูมินาโดยแต่ละหน่วยย่อยจะประกอบด้วยอะตอมของซิลิกอนและอะลูมินัมอยู่ตรงกลาง โดยมีอะตอมของออกซิเจนอยู่ที่มุม แต่ละหน่วยย่อยจะต่อเชื่อมติดกันได้โดยการใช้ออกซิเจนร่วมกัน ผลึกซีโอไลต์ (Zeolite Lattice) ประกอบด้วยโครงสร้างของรูพรุน (Pore) ขนาดเล็กมาก มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของรูพรุนประมาณ 8.0 Å ช่องเปิดขนาดเล็กเหล่านี้จะมีพื้นที่ผิวภายในประมาณ 600 ตารางเมตรต่อกรัม โดยไม่ยอมให้โมเลกุลขนาดโตกว่า 8.0 Å ถึง 10 Å ผ่านเข้าไปได้ หน่วยที่สร้างจากสมาชิกของผลึกซีโอไลต์จะถูกเรียกว่า Unit Cell Size, UCS สำหรับซีโอไลต์ชนิดวาย ในหนึ่งหน่วยเซลล์จะประกอบด้วยอะตอม 192 อะตอม คืออะลูมินัม 55 อะตอม และซิลิกอน 137 อะตอม ซึ่งสอดคล้องกับอัตราส่วนโดยโมลของซิลิกา (SiO_2) ต่ออะลูมินา (Al_2O_3) เท่ากับ 5 โดยค่า UCS เป็นตัวแปรที่สำคัญที่กำหนดคุณลักษณะของโครงสร้างซีโอไลต์

2.4.1.2 เคมีของซีโอไลต์ (Zeolite Chemistry)

ซีโอไลต์ประกอบด้วยอะตอมของซิลิกอนและอะลูมินัมที่เป็นทรงสี่หน้า (Tetrahedron) ที่ต่อด้วยอะตอมของออกซิเจนสี่อะตอม ซิลิกอนมีเลขออกซิเดชัน +4 ทำให้หน่วยย่อยที่ประกอบจากซิลิกอนมีประจุเป็นกลาง ในขณะที่อะลูมินัมมีเลขออกซิเดชัน +3 ทำให้หน่วยย่อยที่ประกอบด้วยอะลูมินัมจะมีประจุรวม -1 ซึ่งจำเป็นต้องมีประจุบวกมาดุลประจุ โดยทั่วไปสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์จะถูกใช้ในการสังเคราะห์ซีโอไลต์ โซเดียมจึงเป็นตัวให้ไอออนบวกเพื่อไปดุลประจุลบของแต่ละหน่อยย่อยที่ประกอบด้วยอะลูมินัม เรียกซีโอไลต์ชนิดนี้ว่าโซเดียมวาย ซีโอไลต์ซึ่งไม่

เสถียรต่อไอน้ำที่มีอุณหภูมิสูงเนื่องจากมีปริมาณโซเดียมสูง แอมโมเนียมไอออน (NH_4^+) จะถูกใช้แทนที่ไอออนของโซเดียม เมื่อซีโอไลต์ถูกทำให้แห้งแอมโมเนีย (NH_3) จะกลายเป็นไอทำให้ได้ตำแหน่งกรดทั้งชนิดบรอนสเตด (Bronsted) และลิวอิส (Lewis) ตำแหน่งกรดบรอนสเตดสามารถแลกเปลี่ยนไอออนกับแรร์เอิร์ท (Rare Earth) เช่น ซีเรียม และแลนทานัม เพื่อเพิ่มความแข็งแรงและความว่องไว (Activity) ของซีโอไลต์

2.4.1.3 ชนิดของซีโอไลต์ (Zeolite Type)

ซีโอไลต์ที่ประยุกต์ใช้กับการแตกตัวเชิงเร่งปฏิกิริยาในสภาพฟูอิไดซ์เป็นชนิดเอกซ์ วาย และ ZSM-5 ซีโอไลต์ชนิดเอกซ์และวาย โดยพื้นฐานแล้วมีโครงสร้างผลึกเหมือนกัน โดยมีความแตกต่างที่สำคัญคือ ซีโอไลต์เอกซ์มีอัตราส่วนซิลิกาต่ออะลูมินาต่ำกว่าซีโอไลต์วาย ดังนั้นซีโอไลต์เอกซ์จึงมีความเสถียรต่อความร้อนและไอน้ำอุณหภูมิต่ำกว่าซีโอไลต์วาย ตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์สำหรับการแตกตัวเชิงเร่งปฏิกิริยาในสภาพฟลูอิไดซ์บางส่วนจะใช้ซีโอไลต์เอกซ์อย่างไรก็ตามในทุกวันนี้เกือบทั้งหมดของตัวเร่งปฏิกิริยาประกอบด้วยซีโอไลต์วาย

ในประมาณปี 1970 ซีโอไลต์ส่วนใหญ่จะถูกแลกเปลี่ยนไอออนด้วยแรร์เอิร์ทและแอมโมเนียมไอออน (NH_4^+) เป็นซีโอไลต์ที่แลกเปลี่ยนสมบูรณ์ (REY) หรือซีโอไลต์ที่แลกเปลี่ยนบางส่วน (REHY) องค์ประกอบแรร์เอิร์ทเช่น แลนทานัม และซีเรียม จะถูกใช้แทนที่อะตอมโซเดียมในโครงสร้างผลึก ธาตุ แรร์เอิร์ท มีประจุ +3 ซึ่งก่อให้เกิดสะพานระหว่างตำแหน่งกรดในโครงสร้างซีโอไลต์ ซึ่งทำหน้าที่ป้องกันตำแหน่งกรดและเพิ่มเสถียรในโครงสร้างซีโอไลต์ ทำให้ซีโอไลต์มีความว่องไวและมีเสถียรภาพต่อความร้อนและไอน้ำที่อุณหภูมิสูงเพิ่มขึ้น

2.4.2 เมทริกซ์ (Matrix)

เมทริกซ์ มีหลายความหมายที่แตกต่างกันออกไป เช่นหมายถึงส่วนประกอบอื่นของตัวเร่งปฏิกิริยานอกเหนือจากซีโอไลต์ หรือหมายถึง ส่วนประกอบของตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีความว่องไวเชิงเร่งปฏิกิริยาที่นอกเหนือจากซีโอไลต์ ในขณะที่บางความหมายของเมทริกซ์คือตัวประสาน (Binder) ในตัวเร่งปฏิกิริยา ในงานวิจัยนี้ เมทริกซ์หมายถึงส่วนประกอบอื่นนอกเหนือจากซีโอไลต์ และคำว่าเมทริกซ์ที่ว่องไว (Active Matrix) หมายถึงส่วนประกอบของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ไม่ใช่ซีโอไลต์ที่มีความว่องไวเชิงเร่งปฏิกิริยาเช่นอะลูมินาเป็นแหล่งเมทริกซ์ที่ว่องไว

เมทริกซ์ที่ว่องไวเป็นส่วนประกอบที่สำคัญที่ช่วยสนับสนุนการดำเนินการตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งรูพรุนของซีโอไลต์จะมีขนาดเล็กและไม่สามารถทำการแตกตัวไฮโดรคาร์บอนที่มีโมเลกุลขนาดใหญ่ ซึ่งมีจุดเดือดสูงกว่า 900 องศาฟาเรนไฮต์ เนื่องจากรูพรุนเหล่านี้มีขนาดเล็กเกินไปที่จะยอมให้

โมเลกุลขนาดใหญ่แพร่ผ่านไปยังยังตำแหน่งที่เกิดการแตกตัว เมทริกซ์ที่มีประสิทธิภาพจะต้องมีโครงสร้างรูพรุนที่ยอมให้ไฮโดรคาร์บอนผ่านเข้าและออกได้ เมทริกซ์ที่ว่องไวจะก่อให้เกิดการแตกตัวขั้นแรก แม้ว่าเมทริกซ์จะไม่มีความสามารถในสภาพการเลือก (Selectivity) เท่าซีโอไลต์ แต่เมทริกซ์เป็นตำแหน่งที่เกิดการแตกตัวของโมเลกุลขนาดใหญ่ก่อนที่จะเข้าไปยังตำแหน่งที่จะเกิดการแตกตัวภายในซีโอไลต์ ผลของการเสริมกัน (Synergistic) ระหว่างเมทริกซ์และซีโอไลต์ทำให้ได้ผลโดยรวมที่ดีกว่าผลของแต่ละตัวรวมกัน

2.4.3 สารเติมและตัวประสาน (Filler and Binder)

สารเติมเป็นเคลย์ (Clay) ที่เติมลงไปในตัวเร่งปฏิกิริยาเพื่อเจือจางความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยา ดินขาว (Kaolin) เป็นเคลย์ที่ใช้โดยทั่วไป ผู้ผลิตตัวเร่งปฏิกิริยาการแตกตัวเชิงเร่งปฏิกิริยาในสภาพฟลูอิไดซ์จะใช้ดินขาว (Kaolin Clay) เป็นแกนเพื่อให้ซีโอไลต์เติบโตในกระบวนการสังเคราะห์ซีโอไลต์

ตัวประสาน (Binder) ทำหน้าที่เป็นกาวเชื่อมให้ซีโอไลต์ เมทริกซ์ และสารเติมติดอยู่ด้วยกัน ตัวประสานอาจมีหรือไม่มีความว่องไวเชิงเร่งปฏิกิริยา หน้าที่ของสารเติมและตัวประสานคือ เป็นตัวให้สมบัติทางกายภาพที่สมบูรณ์ (ความหนาแน่น ความทนทานต่อการกระแทก การกระจายตัวของอนุภาค ฯลฯ) เป็นตัวกลางถ่ายโอนความร้อน และเป็นตัวทำให้เกิดสภาพฟลูอิไดซ์ที่ดี (Sadaghbigi et al., 1995)

2.5 ตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ (Heterogeneous Catalysts)

คือตัวเร่งปฏิกิริยาที่อยู่ในสถานะแตกต่างกับสารที่ทำปฏิกิริยา เช่นตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นของแข็ง สารตั้งต้นและผลิตภัณฑ์เป็นแก๊สหรือของเหลว การใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธุ์พบได้ในอุตสาหกรรมหลาย ๆ อย่าง เช่น ปุ๋ย ผลิตภัณฑ์ยา เชื้อเพลิง เส้นใยสังเคราะห์ ตัวทำละลาย เนื่องจากสามารถแยกตัวเร่งปฏิกิริยาออกมาจากสารผลิตภัณฑ์และสารตั้งต้นที่เหลือได้ง่ายกว่าระบบที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบเอกพันธุ์

เนื่องจากตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธุ์อยู่ในวัฏภาคเดียวกับสารตั้งต้น จึงมีข้อดีคือประสิทธิภาพการเร่งปฏิกิริยาสูง และสามารถเลือกให้เร่งปฏิกิริยาที่ต้องการได้ง่ายกว่า สามารถศึกษากลไกของปฏิกิริยาได้ง่ายกว่าด้วยเทคนิคทางสเปกโทรสโกปีต่าง ๆ และไม่มีปัญหาเกี่ยวกับการแพร่ของสารตั้งต้นไปหาตัวเร่งปฏิกิริยาเนื่องจากอยู่ในเฟสเดียวกัน แต่มีข้อเสียคือการแยกตัวเร่งปฏิกิริยาออกมาจากสารตั้งต้นและผลิตภัณฑ์ทำได้ยาก วิธีการที่ใช้ส่วนใหญ่คือการกลั่นหรือการสกัดด้วยตัวทำ

ละลาย และการนำตัวเร่งปฏิกิริยากลับมาใช้ใหม่ทำได้ยากกว่า รวมถึงอายุการใช้งานของตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธุ์นั้นสั้นกว่า

ข้อดีของตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์คือ สามารถแยกสารตั้งต้นและผลิตภัณฑ์ออกมาจากตัวเร่งปฏิกิริยาได้ง่าย สามารถใช้ได้ในสภาวะที่อุณหภูมิ และ/หรือ ความดันสูงได้ ตัวเร่งปฏิกิริยาที่อายุการใช้งานที่ยาวนาน และอาจนำกลับมาใช้ใหม่ได้ง่ายกว่า ตัวเร่งปฏิกิริยาสามารถพิจารณาได้จากเฟสของตัวเร่งปฏิกิริยากับเฟสของสารตั้งต้น ในงานวิจัยนี้ได้ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดวิวิธพันธุ์ (Heterogeneous Catalyst) ซึ่งเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีเฟสแตกต่างกับสารตั้งต้น

2.5.1 องค์ประกอบของตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์

ตัวเร่งปฏิกิริยาส่วนใหญ่ประกอบด้วย 2 องค์ประกอบหลัก คือ องค์ประกอบว่องไวเพื่อช่วยให้ทำปฏิกิริยา (Active Component) และตัวรองรับ (Support) หรือตัวพา (Carrier) มักเป็นวัสดุที่มีพื้นที่ผิวสูง เพื่อให้เกิดการง่ายต่อการกระจายของสารว่องไวในการทำปฏิกิริยามากขึ้น แต่บางตัวเร่งปฏิกิริยาอาจมีเพียงสารว่องไวเพียงอย่างเดียว (จตุพร วิทยาคุณ และคณะ, 2547 และ ธราธร มงคลศรี, 2547)

2.5.2 คุณสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้กับกระบวนการคะตะไลติกแครกกิ้ง

1. ต้องเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่สามารถแยกสลายไฮโดรคาร์บอนที่มีโมเลกุลขนาดใหญ่ให้โมเลกุลขนาดเล็กลงได้
2. ทนต่อสภาวะอุณหภูมิสูงหรือความดันสูงหรือต่ำได้
3. เกิดโค้กจากการทำปฏิกิริยาน้อยที่สุด
4. ตัวเร่งปฏิกิริยาต้องมีความเป็นกรด
5. มีความเสถียร

จากการรวบรวมข้อมูลผลงานวิจัยของบุคคลและคณะต่างๆ สามารถสรุปข้อดีและข้อเสียของตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดต่างๆที่ใช้ในงานวิจัยได้ดังตารางที่ 2-3

ตารางที่ 2-3 เปรียบเทียบข้อดีและข้อเสียของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยกระบวนการคะตะไลติกแครกกิ้งจากงานวิจัยของบุคคลและคณะต่าง ๆ

ตัวเร่งปฏิกิริยา	**ข้อดี**	**ข้อเสีย**
ตัวเร่งปฏิกิริยา: ZSM-5 วัตถุดิบ: น้ำมันปาล์ม ผลิตภัณฑ์: แก๊สโซลีน แก๊ส OLP และองค์ประกอบของแก๊สโซลีน (Corma et al., 2007; Dupain et al., 2006; และ Twaiq et al., 2003)	1. โมเลกุลประกอบด้วยโครงสร้างที่มีรูพรุน 2. ผลได้ (Yield) ของช่วงแก๊สโซลีนสูง 3. สามารถทำปฏิกิริยาได้ดีในสารที่มีโมเลกุลขนาดใหญ่ 4. มีการใช้กันโดยทั่วไปในการผลิตเชื้อเพลิงเหลว 5. ได้ผลิตภัณฑ์ที่เป็นของเหลวซึ่งมีองค์ประกอบของอะโรมาติกสูง 6. เกิดโค้กน้อย	1. ทำปฏิกิริยาในสารที่มีโมเลกุลขนาดเล็กได้น้อย
ตัวเร่งปฏิกิริยา: MCM-41 วัตถุดิบ: พอลีแอทธิลีน ผลิตภัณฑ์: โอเลฟินส์ แก๊สโซลีน OLP และแก๊ส (Yared et al., 2008; Yean-Sang et al., 2004; และ Twaiq et al., 2003)	1. ให้ค่า Coversion ของ Polyethylene ที่มีความหนาแน่นต่ำไปเป็นไฮโดรคาร์บอนได้สูง 2. ในการทำปฏิกิริยาแครกกิ้งของน้ำมันปาล์มสามารถกำจัด CO_2 จากไตรกลีเซอร์-ไรด์ได้ดี 3. สามารถทำปฏิกิริยาได้เมื่อเป็นสารที่มีโมเลกุลขนาดเล็ก 4. ผลิตโอเลฟินส์ได้สูง ซึ่งโอเลฟินส์สูงจะทำให้ค่าออกเทนสูง 5. รูพรุนมีการกระจายอย่างสม่ำเสมอ 6. ให้ค่า Selectivity ของ C_5 สูง และให้ค่า Selectivity ของเชื้อเพลิงเหลวในช่วงแก๊สโซลีน	1. เกิดโค้กได้สูงเนื่องจากมี Acidity ต่ำ 2. มีปริมาตรรูพรุนสูงที่ให้เกิดโค้กได้ง่าย 3. มีค่า Activity ต่ำ

ตัวเร่งปฏิกิริยา	ข้อดี	ข้อเสีย
ตัวเร่งปฏิกิริยา: Cu-ZSM-5 วัตถุดิบ: น้ำมันปาล์ม ผลิตภัณฑ์: แก๊สโซลีน แก๊ส OLP และองค์ประกอบของแก๊สโซลีน (Bahnur Siregar et al., 2006)	1. โมเลกุลประกอบด้วยโครงสร้างที่มีรูพรุน 2. ผลได้ (Yield) ของ Organic Liquid Product (OLP) สูง 3. สามารถทำปฏิกิริยาได้ดีในสารที่มีโมเลกุลขนาดใหญ่ 4. มีการใช้กันโดยทั่วไปในการผลิตเชื้อเพลิงเหลว 5. ได้ผลิตภัณฑ์ที่เป็นของเหลวที่เป็นองค์ประกอบของอะโรมาติกสูง 6. เกิดโค้กน้อย	1. ให้ค่า Selectivity ของช่วงแก๊สโซลีนต่ำ 2. ทำปฏิกิริยาในสารที่มีโมเลกุลขนาดเล็กได้น้อย 3. ค่า conversion ลดลง
ตัวเร่งปฏิกิริยา: Zeolite beta/Al-HMS วัตถุดิบ: พอลีแอทธิลีน ผลิตภัณฑ์: : แก๊สโซลีน แก๊ส OLP และองค์ประกอบของแก๊สโซลีน (นุริยา กาเจ และคณะ, 2007)	1. ผลิตภัณฑ์หลักที่ได้จะเป็นของเหลว 2. สามารถทำปฏิกิริยาได้ดีในสารที่มีโมเลกุลขนาดใหญ่ 3. สามารถทำให้ไฮโดรคาร์บอนที่มีโมเลกุลขนาดใหญ่แตกตัวเป็นโมเลกุลขนาดเล็กได้ 4. ระยะเวลาในการทำปฏิกิริยาค่อนข้างน้อย 5. ได้ผลิตภัณฑ์ที่เป็นของเหลวมากที่สุด เมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมิเนียมเอชเอ็มเอส เพียงอย่างเดียว	1. ให้ค่า Selectivity ของของเหลวต่ำลงเมื่อมีการเพิ่มซีโอไลต์บีตาเพิ่มขึ้น 2. เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้กับสารตั้งต้นที่เป็นพอลิเมอร์ 3. เกิดโค้กมาก 4. ช่วงของอุณหภูมิที่ใช้ค่อนข้างต่ำ

ตัวเร่งปฏิกิริยา	ข้อดี	ข้อเสีย
ตัวเร่งปฏิกิริยา: Fe/Activated Carbon วัตถุดิบ: น้ำมันปาล์ม ผลิตภัณฑ์: แก๊สโซลีน แก๊ส OLP และองค์ประกอบของแก๊สโซลีน (พูนสุข พึ่งธรรม และคณะ, 2002)	1.ผลิตภัณฑ์ที่เป็นของเหลวที่เป็นองค์ประกอบของแนฟทาสูง 2. สามารถแยกสลายไฮโดรคาร์บอนที่มีโมเลกุลขนาดใหญ่ให้มีโมเลกุลขนาดเล็กได้ 3. ระยะเวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาไม่ยาวนานมาก	1. ให้ผลิตภัณฑ์ที่เป็นของ- เหลวที่เป็นองค์ประกอบของอะโรมาติกต่ำ 2. เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้กับสารตั้งต้นที่เป็นพอลิเมอร์ 3. เกิดโค้กได้ง่ายมาก 4. ยังคงเหลือผลิตภัณฑ์ที่เป็นโมเลกุลสายโซ่ยาว
ตัวเร่งปฏิกิริยา: Zeolite REY วัตถุดิบ: น้ำมันปาล์ม ผลิตภัณฑ์: แก๊สโซลีน แก๊ส OLP และองค์ประกอบของแก๊สโซลีน Zeolite REY (Tamunaidu et al., 2007)	1. มีการใช้กันโดยทั่วไปในการผลิตเชื้อเพลิงเหลว 2. ระยะเวลาในการทำปฏิกิริยาค่อนข้างน้อย 3. ผลิตภัณฑ์หลักที่ได้จะเป็นแก๊สโซลีน 4. ทนต่อสภาวะที่อุณหภูมิสูง	1. ให้ผลิตภัณฑ์ที่เป็นของเหลวที่เป็นองค์ประกอบของอะโรมาติกต่ำ 2. เกิดโค้กค่อนข้างเยอะ

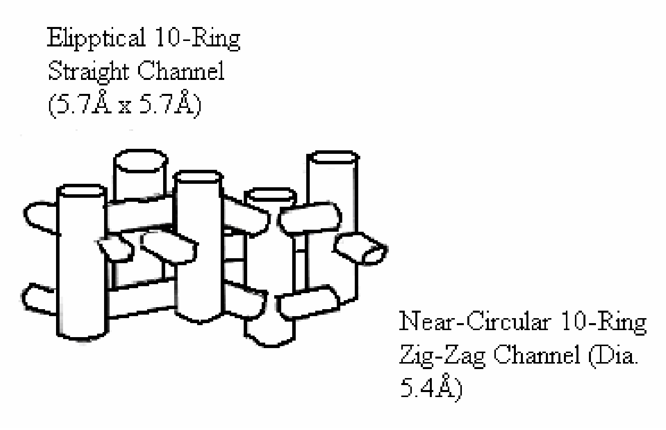
ตัวเร่งปฏิกิริยา	ข้อดี	ข้อเสีย
ตัวเร่งปฏิกิริยา: The mixtures of HZSM-5 and Si-Al วัตถุดิบ: น้ำมันปาล์ม ผลิตภัณฑ์: แก๊สโซลีน แก๊ส OLP และองค์ประกอบของแก๊สโซลีน (Adjaye et al., 1996)	1. ทำให้เกิดโค้กลดลงเมื่อเทียบกับไม่มีการผสมกันระหว่าง HZSM-5 และ Si-Al 2. ให้ค่า Selectivity ของอะโรมาติกไฮโดรคาร์บอนสูงเมื่อมีการเพิ่ม HZSM-5 3. ผลได้ (Yield) ของ Organic Liquid Product (OLP) สูง 4. มีการใช้กันโดยทั่วไปในการผลิตเชื้อเพลิงเหลว 5. ได้ผลิตภัณฑ์ที่เป็นของเหลวที่เป็นองค์ประกอบของอะโรมาติกสูง 6. อุณหภูมิที่ให้ค่าผลได้ (Yield) ไม่สูง	1. ค่า Conversion ลดลง 2. เกิดโค้กค่อนข้างเยอะ 3. ทำปฏิกิริยาในสารที่มีโมเลกุลขนาดเล็กได้น้อย
ตัวเร่งปฏิกิริยา: HZSM-5 วัตถุดิบ: น้ำมันปาล์ม ผลิตภัณฑ์: แก๊สโซลีน แก๊ส OLP และองค์ประกอบของแก๊สโซลีน (Sadrameli et al., 2008; และYean-Sang et al., 2004)	1. ผลิตภัณฑ์หลักที่ได้จะเป็นของเหลว 2.ได้ผลิตภัณฑ์ที่เป็นของเหลวที่เป็นองค์ประกอบของอะโรมาติกสูง 3. เกิดโค้กน้อย 4. สามารถแยกสลายไฮโดรคาร์บอนที่มีโมเลกุลขนาดใหญ่ให้มีโมเลกุลขนาดเล็กได้	1. ให้ค่า Selectivity ของช่วงแก๊สโซลีนต่ำ 2. ทำปฏิกิริยาในสารที่มีโมเลกุลขนาดเล็กได้น้อย 3. ค่า Conversion ลดลง

งานวิจัยฉบับนี้จึงเลือกใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิด HZSM-5 โดยที่ HZSM-5 คือซีโอไลต์ชนิดหนึ่งของ ZSM-5 ที่มีโปรตอน (H^+) เป็นตำแหน่งแลกเปลี่ยนไอออน มีคุณสมบัติเหมาะสมกับกระบวนการคะตะไลติกแครกกิ้งด้วยเครื่อง MAT Unit เป็นซีโอไลต์ที่มีความเป็นกรดมีประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยากระบวนการแตกตัวของสารประกอบไฮโดรคาร์บอน และนิยมใช้อย่างหลากหลายในอุตสาหกรรมปิโตรเลียม (เปลวเทียน จิรากานต์สุวรรณ และคณะ, 2550)

2.5.3 ตัวเร่งปฏิกิริยาประเภทซีโอไลต์ชนิด ZSM-5

ZSM-5 ย่อมาจาก Zeolite Socony Mobil-5 ซึ่งถูกค้นพบในช่วงต้นทศวรรษ 60 เป็นที่รู้กันว่า MFI หรือ ZSM-5 ถูกใช้ในเชิงพาณิชย์หลายอย่างเช่น กระบวนการ mobil xylene isomerization กระบวนการสังเคราะห์ ethylbenzene กระบวนการ disproportionation กระบวนการกำจัดไขในส่วนกลั่น (mobil distillate dewaxing) และกระบวนการเปลี่ยน methanol เป็นน้ำมันเบนซิน การประยุกต์ใช้ ZSM-5 ที่มีชื่อเสียงมากที่สุด คือ ใช้เป็นสารเติมในกระบวนการผลิต propylene ด้วย fluid catalytic cracking และการเพิ่มค่า octane ให้แก่น้ำมันเบนซิน (Degnan et al., 2000)

ZSM-5 เป็น zeolite ที่มี silica สูงและถูกสร้างบนหน่วยโครงสร้างที่มีสมาชิก 10 วง (10-membered ring building unit) (ดังภาพประกอบที่ 2-4) หน่วยโครงสร้างเหล่านี้เชื่อมต่อเข้าด้วยกันเพื่อสร้าง chain การเชื่อมต่อเข้าด้วยกันของแต่ละ chain นี้ก่อให้เกิด channel system (ระบบช่อง) ของ ZSM-5

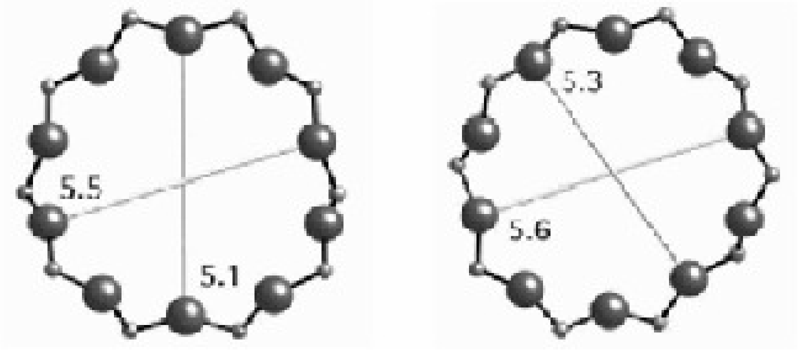


ภาพประกอบที่ 2-4 แสดงภาพแผนผังของ channel system ใน ZSM-5

ที่มา : Scherzer et al., 1990

โครงสร้างและสมบัติของ ZSM-5 zeolite

ZSM-5 zeolite มีสูตรโครงสร้างคือ $Na_2O.Al_2O_3.5\text{-}100\ SiO_2.4H_2O$ ซึ่งเป็นโครงสร้างแบบ orthorhombic ภาพประกอบที่ 2-5 แสดงภาพแผนผังของ channel system ใน ZSM-5 ช่องจุดตัดสอง channel ประกอบขึ้นมาจากวงแหวน oxygen 10 วง (10-membered oxygen ring) ซึ่งจุดตัดของสอง channel นี้มีขนาดรูเปิดแตกต่างกันเล็กน้อย channel เล็กๆ แต่ละ channel มีหนึ่งช่องเปิดรูปวงรี (ขนาด 5.1 x 5.5 Å) เรียงตัวขนานกับแกน a ของ unit cell ส่วน channel อื่นๆ จะมีช่องเปิดที่เกือบกลม (ขนาด 5.3 x 5.6 Å) และเรียงตัวขนานกับแกน b channel ทั้งสองชนิดนี้จะตัดกันสร้างเป็นเครือข่ายรูเปิดที่มีลักษณะเป็น 3 มิติ



ภาพประกอบที่ 2-5 แสดงภาพแผนผังของ channel system ใน ZSM-5
ที่มา : Baerlocher et al., 2001

zeolite ในแบบปกติมีความเป็นเอกลักษณ์เพราะสามารถใช้แยกแยะโมเลกุลสารตั้งต้นที่แตกต่างกันได้ สมบัติการเลือกรูปทรงเป็นผลลัพธ์ในการระบุ geometry (รูปทรงเรขาคณิต) ของรูเปิด channel และ cage (กรง) ของ zeolite ได้เป็นอย่างดี ZSM-5 มีสมบัติการเลือกรูปทรงที่มีเอกลักษณ์เฉพาะตัว ซึ่งมีบทบาทสำคัญในการปรับปรุงการผลิตน้ำมันเบนซินในกระบวนการ gas oil cracking สมบัติการเลือกรูปทรงนี้เองทำให้ ZSM-5 สามารถควบคุมขนาดและรูปทรงของโมเลกุลที่จะแพร่ไปสู่เครือข่ายรูเปิดของตัวมันเองได้เป็นอย่างดี

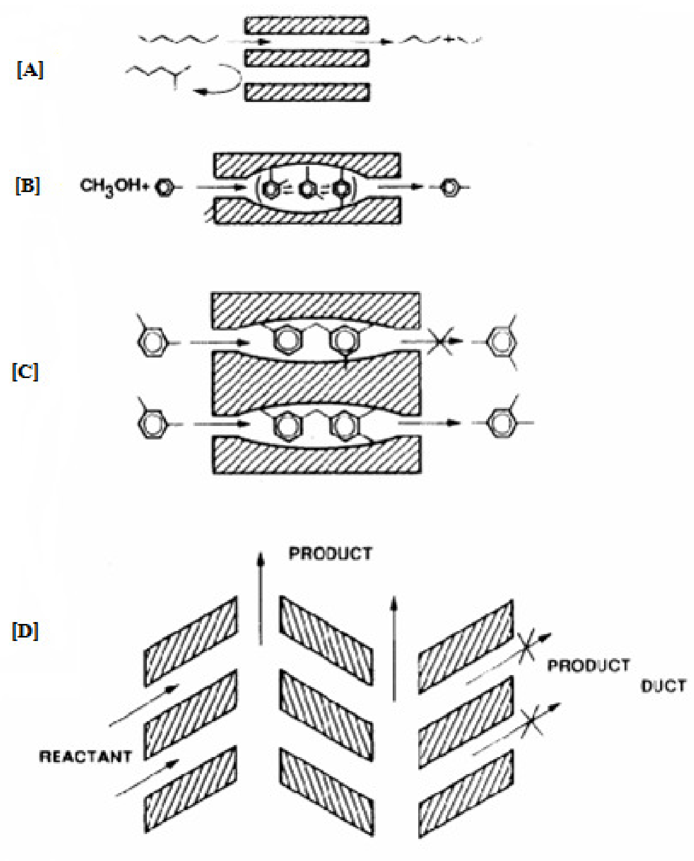
Scherzer (1990) ได้ทำการทบทวนสรุปลักษณะที่สำคัญของค่าการเลือกรูปทรง (shape selectivity) โดย ค่าการเลือกรูปทรงจะปรากฏออกมาผ่านทางค่าต่างๆ ดังนี้

1 ค่าการเลือกสารตั้งต้น เป็นสิ่งที่หลีกเลี่ยงไม่ให้โมเลกุลที่มีขนาดใหญ่เกินไปสามารถแพร่เข้าไปในรูเปิดได้ (ภาพประกอบที่ 2-6 [A])

2 ค่าการเลือกสารผลิตภัณฑ์ ซึ่งยอมให้โมเลกุลเล็กๆ เท่านั้นที่สามารถก่อตัวเป็นรูปร่างระหว่างการทำปฏิกิริยาเพื่อที่จะแพร่ออกจากรูปเปิดของ zeolite (ภาพประกอบที่ 2-6 [B])

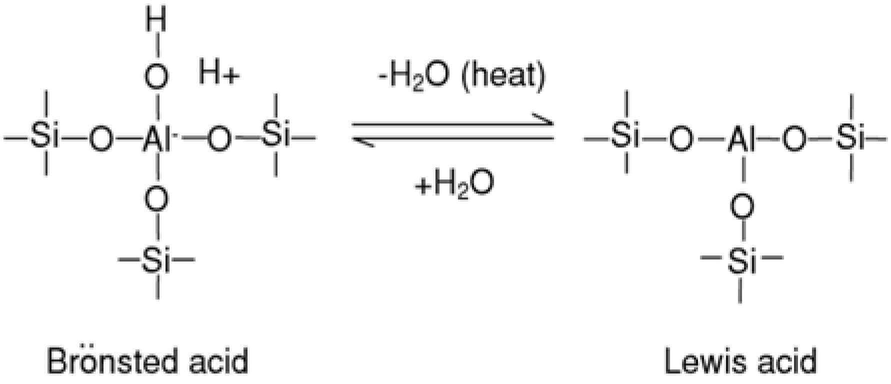
3 ค่าการเลือกสภาวะ transition ที่ถูกยับยั้ง ปฏิกิริยาบางอย่างจะถูกป้องกันเนื่องจากสภาวะ transition ของมันจำเป็นต้องใช้พื้นที่ที่มากกว่าพื้นที่ที่รูเปิดมี (ภาพประกอบที่ 2-6 [C])

4 การควบคุมการจราจรของโมเลกุล (การเคลื่อนที่ของโมเลกุล) ภาพประกอบที่ 2-6 [D] โมเลกุลของสารตั้งต้นเข้าไปใน catalyst ผ่านทาง channel ชนิดหนึ่งและผลิตภัณฑ์จะออกจาก catalyst ไปทาง channel อีกชนิด ซึ่งเป็นผลมาจากข้อจำกัดของขนาดและรูปทรงของมันเอง ดังนั้นการแพร่สวนกันจึงลดลง



ภาพประกอบที่ 2-6 แสดงค่าการเลือกรูปทรง [A] ค่าการเลือกสารตั้งต้น, [B] ค่าการเลือกสารผลิตภัณฑ์, [C] ค่าการเลือกสภาวะ transition, and [D] การควบคุมการจราจรของโมเลกุล
ที่มา : Scherzer et al., 1990

นอกเหนือจากสมบัติการเลือกรูปทรงของ ZSM-5 แล้ว ZSM-5 ยังมักถูกใช้ในรูปของกรด ZSM-5 เองมี acid site 2 ชนิดซึ่งก็คือ Brönsted acid site และ Lewis acid site การสังเคราะห์ zeolite โดยทั่วไปมักจะมีไอออน Na^+ เพื่อทำให้ประจุไฟฟ้าของโครงร่างมีความสมดุล แต่มันจะทำให้เกิดการแลกเปลี่ยนโปรตอนอย่างทันทีทันใดด้วยการทำปฏิกิริยากับกรด ให้หมู่ hydroxyl ที่พื้นผิว เป็นที่รู้จักกันในชื่อ Brönsted acid site การให้ความร้อนที่สูงมากแก่ Brönsted acid site จะเป็นการกำจัดน้ำออกไปและผลิตไอออนของ Al ขึ้น ซึ่งมี vacant orbital property ซึ่งทำให้ระบุได้ว่าเป็น Lewis acid site ภาพประกอบที่ 2-7 แสดงให้เห็นแผนผังของ Brönsted acid site และ Lewis acid site ใน zeolite



ภาพประกอบที่ 2-7 แสดงให้เห็นแผนผังของ Brönsted acid site และ Lewis acid site ใน zeolite
ที่มา : Smart and Moore et al., 1990

2.6 แก๊สโซลีน (Gasoline)

แก๊สโซลีนคือหนึ่งในเชื้อเพลิงปิโตรเลียมที่ประกอบด้วยสารประกอบไฮโดรคาร์บอน ที่มีจำนวนคาร์บอนในช่วง C_5-C_{11} โดยที่แก๊สโซลีนจะมีไฮโดรคาร์บอนทั้งที่อิ่มตัวและไม่อิ่มตัวมากถึง 500 ไฮโดรคาร์บอน และสารประกอบอื่นๆ ไฮโดรคาร์บอนอิ่มตัวที่รู้จักกัน เช่น พาราฟิน เป็นองค์ประกอบหลักของแก๊สโซลีนที่มีค่าออกเทนนัมเบอร์ต่ำ ไฮโดรคาร์บอนที่ไม่อิ่มตัว เช่น โอเลฟิน ไอโซพาราฟิน อะโรมาติก สารประกอบอื่นๆเป็นสารประกอบพวกแอลกอฮอล์ และอีเธอร์

ค่าออกเทนนัมเบอร์ของแก๊สโซลีน ขึ้นกับจำนวนของไฮโดรคาร์บอนที่มีโซ่กิ่ง และความยาวของโซ่ไฮโดรคาร์บอน ออกเทนนัมเบอร์เป็นอัตราส่วนโดยปริมาตรของนอร์มัล-เฮพเทน ต่อไอโซออกเทน โดยทั่วไปจะอยู่ระหว่าง 60:40 และ 40:60 นอร์มัล-เฮพเทนมีค่าออกเทนนัมเบอร์เท่ากับ 0 ในขณะที่ ไอโซออกเทนมีค่าออกเทนนัมเบอร์เท่ากับ 100 ค่าออกเทนจะสูงขึ้นจากการลดนอร์มัลอัลเคน ขณะที่ไปเพิ่มไอโซอัลเคนและไซคลิกไฮโดรคาร์บอน คุณสมบัติเชื้อเพลิงของแก๊สโซลีน แสดงในตารางที่ 2-4

ตารางที่ 2-4 แสดงคุณสมบัติเชื้อเพลิงของแก๊สโซลีน

คุณสมบัติ	ค่า
สูตรโครงสร้าง	C_5-C_{11}
น้ำหนักโมเลกุล	100-105
ความถ่วงจำเพาะ, 150°C/15 °C	0.72-0.78
ความหนาแน่น, g/ml	0.730-0.805
จุดเดือด, °C	27-225
เลขออกเทน	90-100
จุดเยือกแข็ง, °C	-40
จุดสันดาป, °C	257

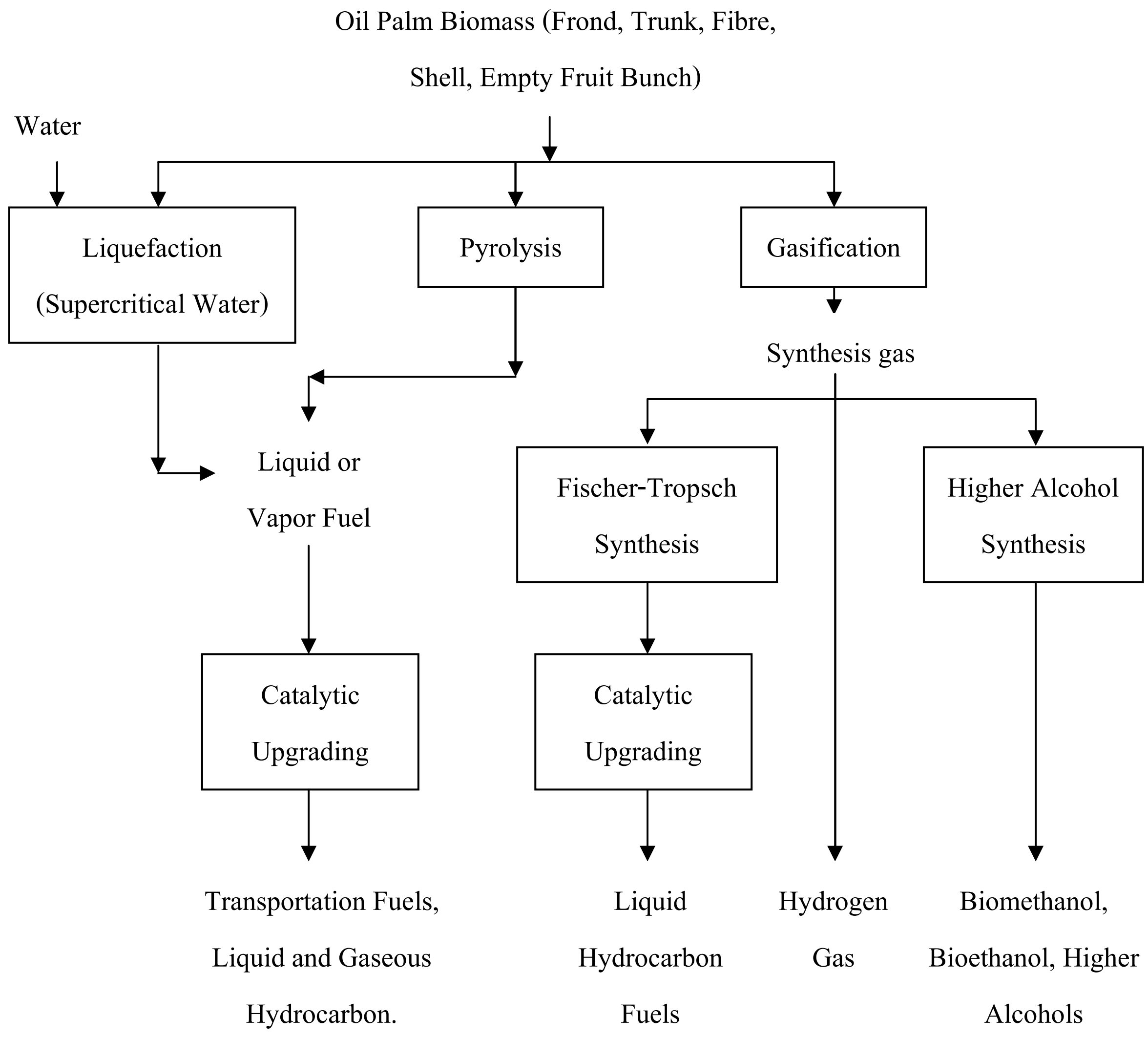
ที่มา : Lovasic et al., 1990; Lide et al,. 1992; และ Majuki et al., 1993

2.7 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

Tirena Bahnur Siregar และคณะ (2006) ได้ทำการศึกษาการผลิตแก๊สโซลีนจากน้ำมันปาล์มด้วยกระบวนการคะตะไลติกแครกกิ้ง โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเป็น Cu-ZSM-5 ทำการเตรียมโดยใช้วิธี Wetness Impregnation Technique ซึ่งในกระบวนการแครกกิ้งกระทำที่สภาวะ 500 ^{O}C Weight Hourly Space Velocity (WHSV) เป็น 2.5 h^{-1} โดยใช้เวลา 4 ชั่วโมง ผลการทดลองพบว่าองค์ประกอบสูงสุดของแก๊สโซลีนที่เป็นสารประกอบอะโรมาติกคือ 11.45 wt% (All Consisted of Alkyl Benzene) แนฟทาลีน (Naphthenes) 10.53 wt% และ Isoparaffins 4.06 wt% การใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 6 wt% Cu-ZSM-5 แก๊สที่เป็นผลิตภัณฑ์ข้างเคียงหลัก ๆ จะเป็นองค์ประกอบของ C_3 ซึ่งคิดเป็น 53.30 mol% องค์ประกอบของ C_4 คิดเป็น 29.84 mol% และองค์ประกอบของ C_5 คิดเป็น 0.62 mol%

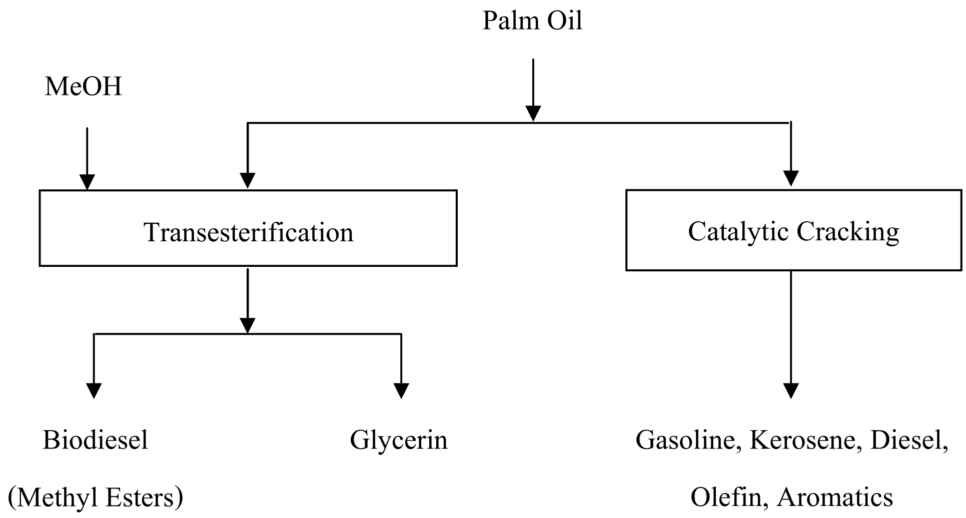
Pramila Tamunaidu และคณะ (2007) ได้ทำการทดลองการใช้ Catalytic Cracking น้ำมันปาล์มในการผลิตเชื้อเพลิงชีวมวล โดยทำการทดลองด้วยการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาคือ Zeolite REY ทำปฏิกิริยาที่ความดันบรรยากาศ ซึ่งได้ทำการศึกษาผลของอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาในช่วงอุณหภูมิ 400-500 ^{O}C อัตราส่วนระหว่างตัวเร่งปฏิกิริยาต่อน้ำมันปาล์ม (5-10) และเวลาในการทำปฏิกิริยา 10-30 นาที ซึ่งทำการศึกษาผลที่ได้ของไบโอแก๊สโซลีนและแก๊สเชื้อเพลิงอื่นๆ จากการทดลองพบว่า สภาวะที่เหมาะสมคือ อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา 450 ^{O}C เวลาในการทำปฏิกิริยา 20 นาที และอัตราส่วนของตัวเร่งปฏิกิริยาต่อน้ำมันปาล์ม 5 g/g Conversion เท่ากับ 75.8 wt% และผลพลอยได้ 53.5 wt% ซึ่งประกอบด้วยช่วงของแก๊สโซลีน 33.5 wt% และแก๊สเชื้อเพลิงอื่นๆ 14.2 wt%

Thiam Leng Chew และคณะ (2008) ได้ทำการตรวจสอบ (Review) กระบวนการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาในการผลิตเชื้อเพลิงชีวมวลจากน้ำมันปาล์ม ถังปฏิกรณ์ที่ใช้ และสภาวะการทดลองดังตารางที่ 2-5 ภาพประกอบที่ 2-8 และ 2-9



ภาพประกอบที่ 2-8 กระบวนการผลิตเชื้อเพลิงชีวมวลจากปาล์มที่เป็น Solid Processing Plant

ที่มา : Thiam Leng Chew et al., 2008



ภาพประกอบที่ 2-9 กระบวนการผลิตเชื้อเพลิงชีวมวลจากปาล์มที่เป็น Liquid Processing Plant
ที่มา : Thiam Leng Chew et al., 2008

Catalytic Cracking ของน้ำมันพืชมีหลายชนิดโดยส่วนใหญ่จะได้เป็นเชื้อเพลิงเหลวซึ่งประกอบด้วย Linear and Cyclic Paraffins, Olefins, Aldehydes, Ketones and Carboxylic Acids ได้มีการศึกษากระบวนการ Catalytic Cracking ในการผลิตไบโอแก๊สโซลีนจากน้ำมันปาล์ม

ตารางที่ 2-5 แสดงเชื้อเพลิงที่ได้ วัตถุดิบ ถังปฏิกรณ์และสภาวะที่ใช้ในการดำเนินการ

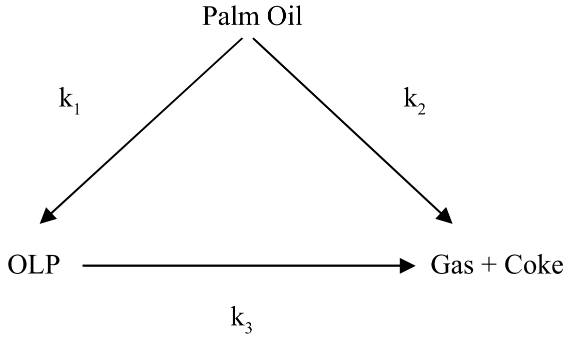
เชื้อเพลิง	**สารป้อน**	**ชนิดเครื่องปฏิกรณ์**	**สภาวะที่ใช้**	**Conversion หรือ Yield**	**อ้างอิง**
ไบโอแก๊สโซลีน	น้ำมันปาล์ม	เครื่องปฏิกรณ์ขนาดเล็ก	อุณหภูมิ = 450 °C	Yield of biogasoline = 44.6 wt%	Twaiq et al., 2004
	น้ำมันปาล์ม	เครื่องปฏิกรณ์แบบ Transport riser	อุณหภูมิ = 450 °C	Yield of biogasoline = 57.9 wt%	Tamunaidu et al., 2007
ก๊าซเชื้อเพลิง (ไฮโดรเจน ไนโตรเจน มีเทน คาร์บอนมอนอกไซด์ คาร์บอนไดออกไซด์)	ขี้เลื่อยต้นสน	เครื่องปฏิกรณ์แบบฟลูอิไดซ์เบด Gasifier และ	อุณหภูมิ = 850 °C	Yield of fuel gas = 2.35 N m^3/kg	Lv et al., 2007
		เครื่องปฏิกรณ์แบบฟลูอิไดซ์เบด Downstream	อุณหภูมิ = 800 °C	Yield of fuel gas = 2.35 N m^3/kg	Lv et al., 2007
	ต้นไซเปรซ (cypress)	เครื่องปฏิกรณ์แบบฟลูอิไดซ์เบด	อุณหภูมิ = 700-850 °C	Yield of fuel gas = 3.30 N m^3/kg	Li et al., 2004

ที่มา : Thiam Leng Chew et al., 2008

Farouq A. Twaiq และคณะ (2003) ได้ทำการศึกษาการผลิตเชื้อเพลิงเหลวไฮโดรคาร์บอนจากน้ำมันปาล์มโดยใช้กระบวนการ Catalytic Cracking โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Aluminosilicate Mesoporous Catalyst โดยทำการเปลี่ยนแปลงอัตราส่วนของ Si/Al ทำการศึกษาที่สภาวะบรรยากาศ ทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 273 K และ WSHV เป็น 2.5 h^{-1} โดยใช้ถังปฏิกรณ์เป็น Fixed-bed Micro-reactor ทำการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาโดยตรง (Sol-gel และ Hydrothermal) และ Postsynthesis

(Ion-exchange และ Grafting) จากการศึกษาพบว่า 80-90 wt% เป็นผลิตภัณฑ์ของเหลวไฮโดรคาร์บอน ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมด้วยวิธี Sol-gel และ Grafting ให้ค่า Activity ต่ำกว่า และพบว่าความเป็นกรดของ Mesoporous Material เพิ่มขึ้นเมื่อเพิ่มจำนวนของอะลูมิเนียม Mesoporous มีค่า Selectivity ของช่วงดีเซลสูงสุดซึ่งเป็นไฮโดรคาร์บอนโซ่ตรง นอกจากนี้ Farouq A. Twaiq และคณะ (2003) ได้ทำการทดลองศึกษากระบวนการ Catalytic Cracking ของน้ำมันปาล์มโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Aluminosilicate MCM-41 เพื่อผลิตเชื้อเพลิงเหลวไฮโดรคาร์บอน ทำการศึกษาที่สภาวะบรรยากาศ ทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 723 K และ WSHV เป็น 2.5 h^{-1} โดยใช้ถังปฏิกรณ์เป็น Fixed-bed Micro-reactor เช่นเดียวกัน โดยใช้อัตราส่วนของ Si/Al เป็น 50 สังเคราะห์ด้วยกระบวนการ Hydrothermal Method จากการทดลองแสดงให้เห็นว่า MCM-41 มี Activity สูงในการแครกน้ำมันปาล์ม ซึ่งพบว่า Coversion ของน้ำมันปาล์มเมล็ดใน ตัวที่มีน้ำหนักโมเลกุลต่ำกว่าน้ำมันปาล์ม ได้ Conversion สูงกว่าเมื่อเทียบกับตัวที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูงในน้ำมันปาล์มโอเลอิน โดย MCM-41 จะแครกน้ำมันได้ไฮโดรคาร์บอนโซ่ตรงซึ่งเป็น C_{13} ในน้ำมันปาล์มเมล็ดใน และเป็น C_{17} ในน้ำมันปาล์มโอเลอิน การเกิดโค้กในน้ำมันปาล์มเมล็ดในเพิ่มขึ้นเมื่อพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาเพิ่มขึ้นเมื่อเทียบกับน้ำมันปาล์มโอเลอินแล้วยังน้อยกว่าประมาณ 10-12 wt% โดย Selectivity ของตัวเร่งปฏิกิริยาในการผลิตเชื้อเพลิงเหลวขึ้นอยู่กับชนิดของน้ำมันปาล์มที่ใช้ในการ Cracking และขึ้นอยู่กับขนาดของรูพรุนและพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา

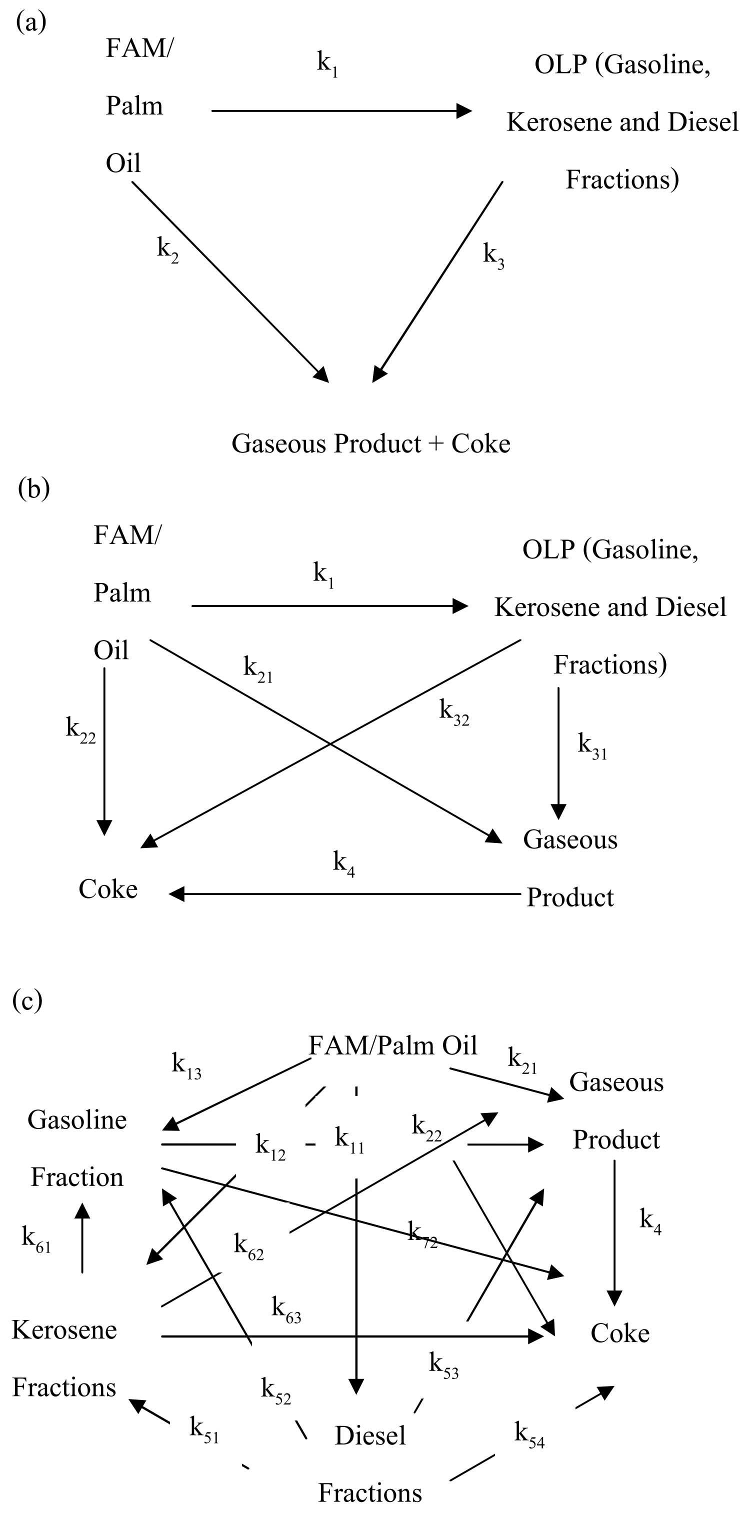
Ivan Yared และคณะ (2008) ได้ทำการศึกษาเรื่องแบบจำลองของการผลิตเชื้อเพลิงเหลวไฮโดรคาร์บอนจากน้ำมันปาล์มโดยใช้กระบวนการ Catalytic Cracking ตัวเร่งปฏิกิริยาเป็น MCM-41 ซึ่งทำการทดลองหาจลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยา Catalytic Cracking ของน้ำมันปาล์ม โดยใช้ถังปฏิกรณ์เป็น Fixed-bed Micro-reactor ดำเนินการที่สภาวะความดันบรรยากาศ อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาเท่ากับ 623.15, 673.15 และ 723.15 K WSHV เท่ากับ 15, 17.5, 22.5, 25, 27.5 และ 30 h^{-1} อัตราส่วนของตัวเร่งปฏิกิริยาต่อน้ำมันเท่ากับ 1:32.5 g/g โดยทำการศึกษาแบบจำลองของปฏิกิริยาที่ผลิตภัณฑ์ของเหลวเป็นสารอินทรีย์ประกอบด้วยไฮโดรคาร์บอนซึ่งเป็นแก๊สโซลีน น้ำมันก๊าด และดีเซล รวมทั้งผลิตภัณฑ์ข้างเคียงโดยใช้ Three Lumpus Model ซึ่งพัฒนาโดย Weekman โดยมีข้อสมมุติฐานว่าน้ำมันปาล์มแตกเป็นสารอินทรีย์ของเหลว (OLP) แก๊สไฮโดรคาร์บอนและโค้ก



ภาพประกอบที่ 2-10 Three – Lump Kinetic Model

ที่มา : Ivan Yared et al., 2008

Yean-Sang Ooi และคณะ (2004) ได้ทำการศึกษาการสังเคราะห์ MCM-41/Beta ซึ่งใช้ในกระบวนการ Catalytic Cracking ของน้ำมันปาล์ม ได้กล่าวไว้ว่า Mesoporous MCM-41 สามารถเข้าทำปฏิกิริยาได้ง่ายกว่าซีโอไลต์ซึ่งเป็น Microporous Material ในการทดลองได้ทำการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา 2 วิธี คือ (1) Seeding Method และ (2) Two-step Crystallization Process จากการทดลองพบว่าการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยกระบวนการ Seeding Method จะให้ผลได้ (Yield) ของเชื้อเพลิงเหลวในช่วงแก๊สโซลีนสูงกว่าวิธี Crystallization Process และองค์ประกอบที่เป็นโอเลฟินสูงด้วยเช่นกัน นอกจากนี้ Yean-Sang Ooi และคณะ (2004) ได้ทำการศึกษา Conversion ของกระบวนการ Cracking ของกรดไขมันในน้ำมันปาล์มเพื่อผลิตเชื้อเพลิงเหลว ได้กล่าวว่ากรดไขมันสามารถเปลี่ยนไปเป็นเชื้อเพลิงได้โดยการใช้เทคนิคทางตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งในการศึกษานี้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้เป็น HZSM-5 ดำเนินการใน Fixed-bed Micro-reactor ที่ความดันบรรยากาศ อุณหภูมิอยู่ในช่วง 400-500 ^{o}C อัตราส่วนของกรดไขมันต่อตัวเร่งปฏิกิริยาเป็น 6-10 g/g WSHV เป็น 2.5-4.5 h^{-1} จากการศึกษาพบว่าผลได้ส่วนใหญ่จะเป็นช่วงแก๊สโซลีนซึ่งองค์ประกอบหลักเป็นอะโรมาติก ผลได้ของแก๊สโซลีนสูงสุดที่ 44.4 wt% นอกจากที่กล่าวมาแล้ว Yean-Sang Ooi และคณะ (2004) ยังได้ทำการศึกษาแบบจำลองจลนพลศาสตร์ของกระบวนการ Catalytic Cracking ของน้ำมันปาล์มที่ใช้แล้วและกรดไขมันผสมของน้ำมันปาล์มเพื่อผลิตเชื้อเพลิงเหลวโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเป็น HZM-5 และ MCM-41/HZM-5 ดำเนินการที่อุณหภูมิ 673-723 K WHSV เป็น 2.5-4.5 h^{-1} ใน Fixed-bed Micro-reactor โดยใช้แบบจำลองเป็น Three-, Four- และ Six-lump



ภาพประกอบที่ 2-11 Kinetic Scheme for (a) The Three – Lump Model, (b) The Four – Lump Model, and (c) The Six – Lump Model

ที่มา : Yean-Sang Ooi et al., 2004

Brait และคณะ (1998) ศึกษาการแตกตัวของเฮกซะเดเคน ($C_{16}H_{34}$) บนตัวเร่งปฏิกิริยาการแตกตัวเชิงเร่งปฏิกิริยาในสภาพฟลูอิไดซ์ที่อุณหภูมิ 788 K เปรียบเทียบกับการแตกตัวของเฮกเซน ($C_{16}H_{14}$) โดยการทดสอบค่าจุลกัมมันตภาพ (MAT) พบว่าอัตราการเกิดปฏิกิริยาจะลดลงเมื่อเวลาในการทำปฏิกิริยา (Time on Stream) เพิ่มขึ้น โดยจะลดลงเร็วมากในช่วงแรก และในช่วงหลังจะมีค่าค่อนข้างจะคงที่ สำหรับการกระจายผลผลิตที่ได้จากการแตกตัวของนอร์มัลเฮกซะเดเคนพบว่าประมาณ 80 เปอร์เซ็นต์ของผลผลิตทั้งหมดที่ได้จะอยู่ในช่วง C_3-C_5 สำหรับปริมาณโค้กที่เกิดบนตัวเร่งปฏิกิริยาจะเพิ่มขึ้น เมื่ออัตราส่วนตัวเร่งปฏิกิริยาต่อสารป้อนสูงขึ้น

2.8 การทดสอบด้วยเครื่องจุลกัมมันตภาพ (Micro Activity Test Unit)

เครื่องจุลกัมมันตภาพใช้ในการหาค่าความว่องไว (Activity) หรือ สภาพการเลือก (Selectivity) ของตัวเร่งปฏิกิริยาสมดุล (Equilibrium Catalyst) และตัวเร่งปฏิกิริยาใหม่สดที่ผ่านการลดความว่องไวในห้องปฏิบัติการ ค่าความว่องไวจะอยู่ในรูปของเปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักของการเปลี่ยน (Conversion) ของสารป้อน ส่วนสภาพการเลือกจะคิดในรูปของเปอร์เซ็นต์ของผลผลิตที่สนใจ

การวิเคราะห์โดยเครื่องจุลกัมมันตภาพใช้ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาในปริมาณน้อยกว่า 10 กรัม และสารป้อนน้อยกว่า 5 กรัม โดยทำปฏิกิริยาในเครื่องปฏิกรณ์แบบเบดนิ่งอัตราการป้อนจะถูกควบคุมโดยปั๊มไซรินจ์ (Syringe Pump) ผลผลิตที่ได้จากเครื่อง MAT Unit จะถูกวิเคราะห์ด้วยเครื่องแก๊สโครมาโตกราฟและสามารถคำนวณค่าต่างๆได้ดังสมการต่อไปนี้

$$\%Conversion, \text{โดยน้ำหนัก} = \frac{OLP + GAS + WATER + COKE}{RPO} x100\,\% \qquad (2.8)$$

$$\%Yield\ of\ OLP, \text{โดยน้ำหนัก} = \frac{OLP}{RPO} x100\,\% \qquad (2.9)$$

$$\%Yield\ of\ GAS, \text{โดยปริมาตรต่อน้ำหนัก} = \frac{GAS}{RPO} x100\,\% \qquad (2.10)$$

$$\%Yield\ of\ GASOLINE, \text{โดยน้ำหนัก} = \frac{GASOLINE}{RPO} x100\,\% \qquad (2.11)$$

โดย	% Conversion	=	ร้อยละการแตกตัวของน้ำมันปาล์มรีไฟน์
	% Yield	=	ร้อยละผลได้
	OLP	=	น้ำหนักของผลิตภัณฑ์สารอินทรีย์เหลว (กรัม)
	RPO	=	น้ำหนักของน้ำมันปาล์มรีไฟน์ (กรัม)
	GAS	=	ปริมาตรของแก๊ส (มิลลิลิตร)
	WATER	=	น้ำหนักของน้ำ (กรัม)
	COKE	=	น้ำหนักของโค้ก (กรัม)

หมายเหตุ

ความหนาแน่นของผลิตภัณฑ์สารอินทรีย์ (ρ_{OLP})	=	0.760 กรัม/มิลลิลิตร
ความหนาแน่นของน้ำมันปาล์มรีไฟน์ (ρ_{RPO})	=	0.889 กรัม/มิลลิลิตร
ความหนาแน่นของน้ำ (ρ_{WATER})	=	1 กรัม/มิลลิลิตร

บทที่ 3

วัสดุ อุปกรณ์และวิธีการ

3.1 วัสดุ

3.1.1 วัตถุดิบ คือ น้ำมันปาล์มโอเลอินจากเนื้อปาล์มยี่ห้อมรกต ซึ่งมีขายตามท้องตลาดทั่วไป โดยลักษณะภายนอก มีสีเหลืองใสและมีลักษณะเป็นของเหลวที่อุณหภูมิห้อง

3.1.2 สารเคมี

(1) ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิด Zeolite Ammonium ZSM-5 แบบผง (NH_4-ZSM-5), code no. CBV 3024E, Zeolyst International Company

(2) แก๊สไนโตรเจน (OFN grade, สำหรับGC และ Regular Grade สำหรับ MAT Unit)

(3) แก๊สไฮโดรเจน (Regular Grade)

(4) อากาศ (Regular Grade)

(5) Benzene (Stardard GC)

(6) Isooctane (Stardard GC)

3.2 อุปกรณ์

3.2.1 เครื่องมือวิเคราะห์

(1) เครื่องมือวิเคราะห์ Gas Chromatograph with Flame Ionization Detector, GC-FID HP 6890 เป็นเครื่องมือวิเคราะห์ที่ ใช้สำหรับแยกองค์ประกอบของสารเนื้อเดียวที่มีองค์ประกอบของสารตั้งแต่ 2 ชนิดขึ้นไป ละลายในของเหลวเดียวกัน โดยอาศัยหลักการว่า สารแต่ละชนิดมีความสามารถในการละลายต่างกัน และมีสมบัติในการซึมผ่านตัวดูดซับบางชนิดต่างกัน ดังนั้นเครื่องมือวิเคราะห์ GC-FID จึงประกอบด้วยส่วนสำคัญ 2 ส่วน คือ ตัวดูดซับและตัวทำละลาย การใช้ GC-FID แยกสารเนื้อเดียวชนิดเดียวกัน แต่ใช้ตัวดูดซับหรือตัวทำละลายต่างกัน อาจ

ทำให้ผลที่ได้ต่างไปด้วย ซึ่งสารที่ถูกดูดซับได้น้อยจะเคลื่อนที่ไปได้ไกล สารที่ถูก ดูดซับได้มากจะเคลื่อนที่ไปได้ใกล้ โดยใช้เครื่องมือวิเคราะห์ GC-FID ที่ศูนย์เครื่องมือวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์

(2) เครื่องมือวิเคราะห์ Thermogravimetric Analyzer, TGA เป็นเครื่องมือวิเคราะห์ที่ใช้สำหรับการวิเคราะห์การสูญเสียน้ำหนักเมื่อได้รับความร้อน ซึ่งจะวัดน้ำหนักของสารตัวอย่างเมื่อมีการเปลี่ยนแปลงทุกช่วงอุณหภูมิ การทดลองจะทำในระบบปิด เครื่องจะประกอบด้วยเตาเผา (Furnace) ที่มีโปรแกรมควบคุมอุณหภูมิ (Temperature Programmer) ควบคุมบรรยากาศ ความดัน และมีระบบการชั่งน้ำหนักเข้ามาประกอบด้วย และข้อมูลที่ได้จากการทดสอบสามารถนำไปวิเคราะห์การเปลี่ยนแปลงของสารตัวอย่าง เช่น การสูญเสียองค์ประกอบ (Decomposition) การเปลี่ยนแปลงโครงสร้างเป็นสารใหม่ (Formation) โดยใช้เครื่องมือวิเคราะห์ TGA ที่ศูนย์เครื่องมือวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์

(3) เครื่องมือวิเคราะห์ X-Ray Diffraction, XRD PW 3710 mpd Control Wide Anglegeniometer, Ni-filtered Cu K Radiation at 30 kV and 25 MA, Philips, Amello, Netherland. เป็นเครื่องมือวิเคราะห์ที่ใช้รังสีเอ็กซ์ที่ทราบความยาวคลื่นไปกระทบอนุภาค หรือวัตถุที่มุมต่าง ๆ กันโดยมี Detector เป็นตัวรับข้อมูล ซึ่งสารที่ต่างชนิดกันทำให้เกิดการเลี้ยวเบนของรังสีต่างกันที่มุมองศาต่างกัน ทำให้ทราบรูปแบบโครงสร้างของผลึก อีกทั้งยังสามารถหาขนาดอนุภาคอย่างคร่าว ๆ ได้ โดยใช้เครื่องมือวิเคราะห์ XRD ที่ ศูนย์เครื่องมือวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์

(4) เครื่องมือวิเคราะห์ Fourier-transformed Infrared Spectrophotometer, FT-IR Pellet (KBr), EQUINOX55, Bruker, Germany. เป็นเครื่องมือวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันของสารประกอบ เป็นเทคนิคการกระตุ้นสารด้วยพลังงานแสงช่วงแสงอินฟราเรด (Infrared Light) ที่ความยาวคลื่นต่าง ๆ เป็นอีกเทคนิคหนึ่งที่สามารถบอกหมู่ฟังก์ชันคร่าว ๆ ในสารที่ไม่ทราบว่าเป็นสารอะไร เช่น สารที่วิเคราะห์นี้อาจจะมี หมู่ Hydroxyl (-OH) methyl (-CH_3) หรือ Carbonyl (-CO) แต่ถ้าจะใช้เทคนิคนี้ในการระบุว่าเป็นสารชนิดใด ต้องนำผลที่ได้ซึ่งเป็นสเปคตรัม (Spectrum) ของสารนั้นไปเทียบกับสเปคตรัมของสารที่ทราบอยู่แล้ว (Reference) ถ้ามีสเปคตรัมเหมือนกันก็จะเป็นสารเดียวกันโดยใช้เครื่องมือวิเคราะห์ FT-IR ที่ศูนย์เครื่องมือวิทยาศาสตร์มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์

(5) เครื่องมือวิเคราะห์ Brunauar-Emmett-Teller Method, BET เป็นเครื่องมือวิเคราะห์พื้นที่ผิวและขนาดของรูพรุน หลักการคือใช้อินเนิร์ตแก๊ส เช่น ไนโตรเจนเปลี่ยนสถานะเป็นของเหลวบนผิวตัวอย่างที่ทดสอบโดยการจัดเรียงของโมเลกุลของไนโตรเจนเป็นแบบชั้นเดียว (Monolayer) ซึ่งการอัดไนโตรเจนเข้าไปบนพื้นที่ผิวของตัวอย่างที่ทดสอบนั้น คือขั้นตอนการสร้างไอโซเทร์ม (Isotherm Table) จนกระทั่งสัดส่วนระหว่างความดันของไนโตรเจนในหลอดตัวอย่าง

กับในหลอดอ้างอิง (P_s/P_0) = 0.2 โดยใช้เครื่องมือวิเคราะห์ BET ที่ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์

3.2.2 อุปกรณ์ที่ใช้ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา

(1) ตาชั่งสาร

(2) ใยแก้ว

(3) ช้อนตักสาร

(4) โถดูดความชื้น (Desiccator)

(5) ขวดเก็บตัวเร่งปฏิกิริยา

(6) ถ้วยเซรามิค

(7) เตาเผา (Furnace)

3.2.3 อุปกรณ์ที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา

อุปกรณ์ที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาแสดงดังภาพประกอบ 3-1 ซึ่งประกอบด้วย (รายละเอียดภาคผนวก ก)

(1) ถังปฏิกรณ์ (Reactor)

(2) เครื่อง MAT Unit

(3) เทอร์โมคัปเปิล (Thermocouple) ใช้สำหรับวัดอุณหภูมิใน Reactor

(4) หลอดฉีดสาร

(5) ท่อยาง

(6) แผ่นให้ความร้อน

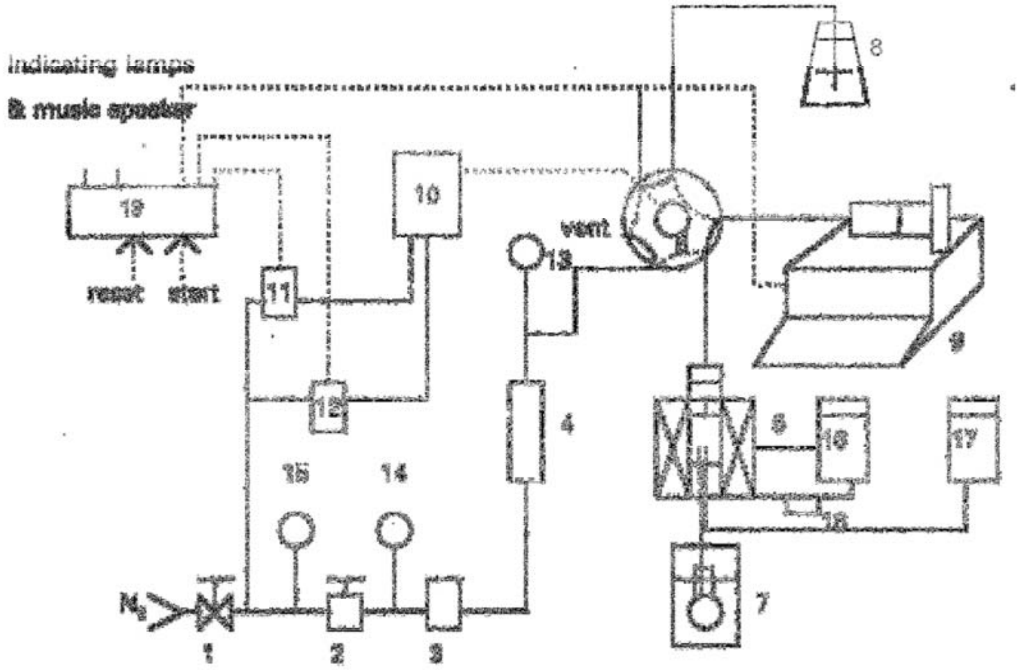
(7) บีกเกอร์

(8) น้ำกลั่น (Deionized Water)

(9) ขวดเก็บตัวอย่าง

(10) เข็มฉีดสาร

(11) เข็มรับตัวอย่าง



1. Valve	11. Solenoid Valve
2. Pressure Regulator	12. Solenoid Valve
3. Flow Regulator	13. Reaction Pressure Gauge
4. Rotary Flow Meter	14. Regulated Pressure Gauge
5. Six-port Valve	15. Inlet Pressure Gauge
6. Reactor & Heater	16. Temperature Controller (Furnace)
7. Ice Bath & Collect Bottle	17. Temperature Monitor (Reactor)
8. Feed oil Bottle	18. Solid Relay
9. Injection Pump	19. Programmable Logic Controller
10. Six-port Valve Driver	

ภาพประกอบที่ 3 1 แสดงแผนภาพกระบวนของเครื่อง MAT Unit

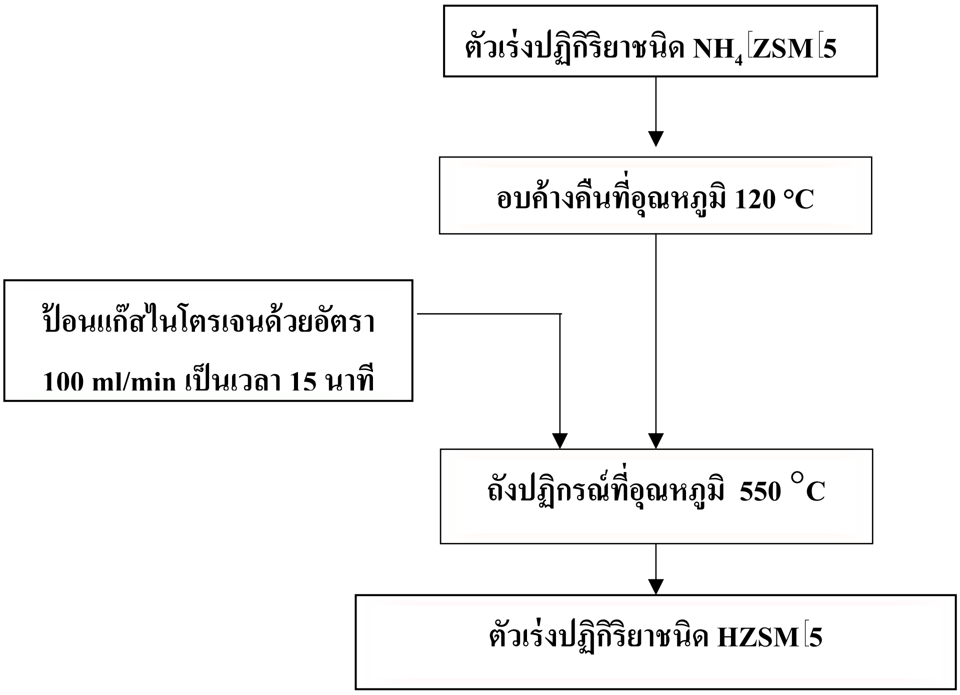
3.3 ขั้นตอนดำเนินการศึกษา

3.3.1 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา

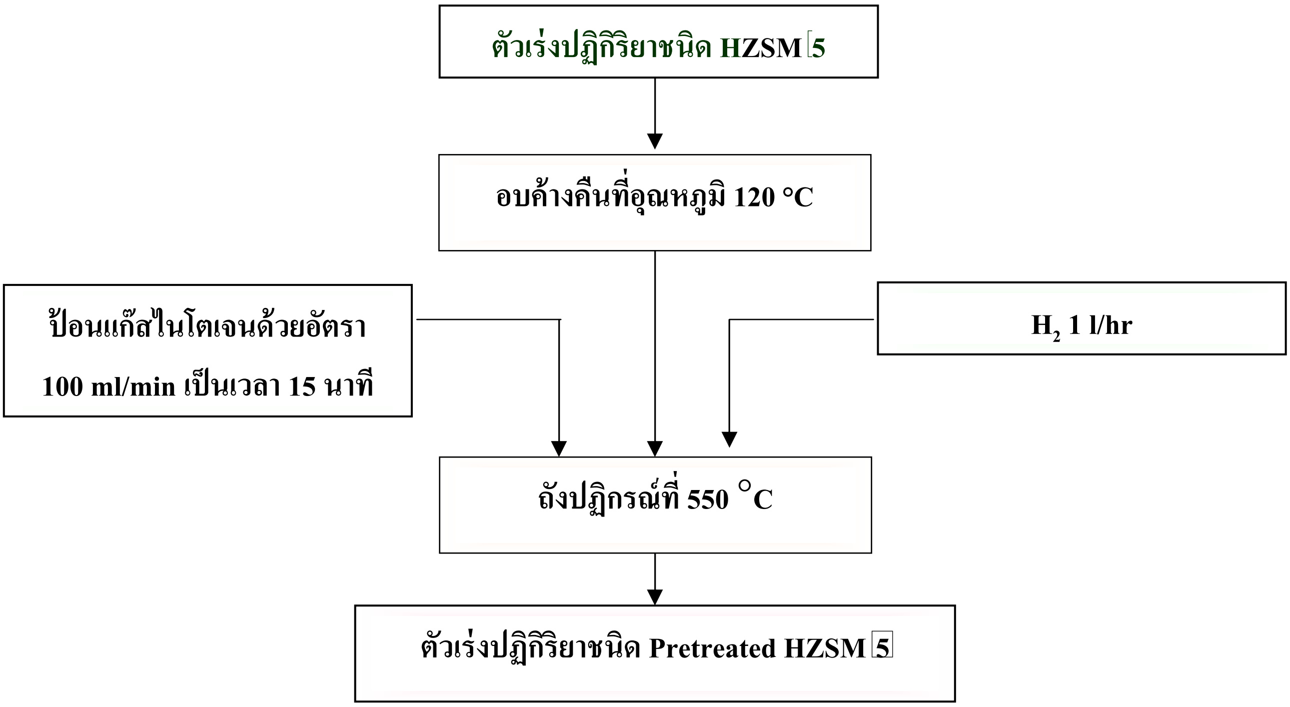
(1) นำ NH_4-ZSM-5 ไปอบไว้ที่ อุณหภูมิ 120 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง แล้วนำมาเก็บไว้ในโถดูดความชื้น จนกระทั่งสารเย็นตัว

(2) นำ NH_4-ZSM-5 ไปเผาด้วยเตาเผาแบบไร้ออกซิเจน (Furnace) ด้วยอุณหภูมิ 550 องศาเซลเซียส ที่เวลา 2 4 และ 6 ชั่วโมง ระหว่างทำการทดลองป้อนแก๊สไนโตรเจนด้วยอัตราการไหล 20-30 ml/min ตลอดการทดลองดังภาพประกอบ 3-2 (A) จะได้ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิด HZSM-5

(3) นำ HZSM-5 ที่ได้จากขั้นตอน 2 ไปเผาด้วยเตาเผาแบบไร้ออกซิเจน (Furnace) ด้วยอุณหภูมิ 550 องศาเซลเซียส ที่เวลา 2 4 และ 6 ชั่วโมง ระหว่างทำการทดลองป้อนแก๊สไนโตรเจนด้วยอัตราการไหล 100 ml/min ก่อนเป็นระยะเวลา 15 นาที หลังจากนั้นตลอดการทดลองป้อนแก๊สไนโตรเจนด้วยอัตราการไหล 1 l/hr ดังภาพประกอบ 3-2 (B) จะได้ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิด Pretreated HZSM-5



[A]



[B]

ภาพประกอบที่ 3-2 แสดงขั้นตอนการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในการทดลอง [A] HZSM-5 และ [B] Pretreated HZSM-5

3.3.2 ขั้นตอนการอัดตัวเร่งปฏิกิริยา

(1) นำผงตัวเร่งปฏิกิริยาใส่ในเบ้าอัด แล้วปิดฝาดังภาพประกอบที่ 3-3

ภาพประกอบที่ 3-3 แสดงเบ้าอัดตัวเร่งปฏิกิริยา

(2) อัดด้วยความดันประมาณ 50 Ton/in^2 ให้กดลงที่เบ้าอัด โดยใช้เครื่องอัดไฮดรอลิก (Hydraulic Press) ดังภาพประกอบที่ 3-4 ใช้เวลาในการอัดประมาณ 30 นาที

ภาพประกอบที่ 3-4 แสดงเครื่องอัดไฮดรอลิก

(3) นำตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นแผ่นออกจากเบ้าอัด แล้วทำให้แตก

(4) นำตัวเร่งปฏิกิริยาที่แตกไปร่อนตะแกรง (7/16 Mesh) จะได้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีขนาดเท่าๆ กันขนาดของตัวเร่งปฏิกิริยาสามารถคำนวณได้จากสมการ

$$\overline{D}_{pi} = \frac{D_{pi} + D_{pi+1}}{2}$$

เมื่อ

D_{pi} = ขนาดรูเปิดของตะแกรงที่ i = 2.83 mm (7 Mesh)

D_{pi+1} = ขนาดรูเปิดของตะแกรงที่ i+1 = 1.0 mm (16 Mesh)

$\overline{D}_{pi}$ = ขนาดเฉลี่ยของอนุภาคที่ผ่านตะแกรง i+1 แต่ค้างอยู่บนตะแกรง i

$$\overline{D}_{pi} = \frac{2.83 + 1.0}{2} = 1.415\ mm$$

ดังนั้น ขนาดเฉลี่ยของอนุภาคที่ใช้ เท่ากับ 1.415 มิลลิเมตร

3.3.3 ศึกษาคุณสมบัติทางเคมีและกายภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาโดยใช้เทคนิคต่างๆ

(1) หาพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาโดยใช้ BET Surface Area

(2) ศึกษาโครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยาโดยใช้ X-Ray Diffraction, XRD

(3) ศึกษาหมู่ฟังชันก์ของตัวเร่งปฏิกิริยาโดยใช้ Fourier Transform Infrared Spectrophotometer, FT-IR

จากการศึกษาคุณสมบัติทางเคมีและกายภาพ สามารถทราบระยะเวลาที่ใช้เผาตัวเร่งปฏิกิริยาและชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เหมาะสมสำหรับการทดลองนี้ (X_1)

3.3.4 ศึกษาช่วงของอุณหภูมิที่ใช้ในการทดลองด้วยเครื่อง □hermogravimetric Analyzer, □GA

- น้ำหนักของน้ำมันปาล์มประมาณ 41.06 มิลลิกรัม
- ให้ความร้อนแก่น้ำมันปาล์มภายใต้บรรยากาศไนโตรเจน
- เพิ่มอุณหภูมิอย่างต่อเนื่อง ด้วยอัตรา 10 องศาเซลเซียสต่อนาที จากอุณหภูมิ 50 ถึง 600 องศาเซลเซียส

3.3.5 ศึกษาความเป็นไปได้ในการผลิตไบโอแก๊สโซลีน

(1) ศึกษาอิทธิพลของความเร็วปริภูมิ (WHSV) ที่มีผลต่อการแตกตัวของน้ำมันปาล์มรีไฟน์ และศึกษาอิทธิพลของอุณหภูมิ ที่มีผลต่อการแตกตัวของน้ำมันปาล์มรีไฟน์ กรณีไม่มีตัวเร่งปฏิกิริยา

- ใช้น้ำมันปาล์มรีไฟน์ 3 กรัม
- อัตราการป้อนน้ำมันปาล์ม 1 2 4 และ 6 มิลลิลิตรต่อนาที
- อุณหภูมิของเครื่อง MAT Unit 450 500 และ 550 องศาเซลเซียส

สรุปขั้นตอนการทดลองเพื่อศึกษาความเป็นไปได้ในการผลิตไบโอแก๊สโซลีนดังตารางที่ 3-1

ตารางที่ 3 □แสดงกระบวนการศึกษาความเป็นไปได้ในการผลิตไบโอแก๊สโซลีนด้วยวิธีเทอร์มัลแครกกิ้ง (Thermal Cracking)

ปริมาณน้ำมันปาล์ม (กรัม)	อัตราการป้อนน้ำมันปาล์มรีไฟน์ (มิลลิลิตรต่อชั่วโมง)	อุณหภูมิ (องศาเซลเซียส)
3	1	450
		500
		550
	2	450
		500
		550
	4	450
		500
		550
	6	450
		500
		550

(2) ศึกษาองค์ประกอบ (C_8-C_{24}) ของน้ำมันปาล์มรีไฟน์ก่อนและหลังผ่านกระบวนการเทอร์มัลแครกกิ้ง (Thermal Cracking) ด้วยเครื่อง GC/FID พร้อมทั้งหา เบนซิน (C_6) และไอโซออกเทน (C_8) เชิงคุณภาพ โดยเลือกสภาวะที่ให้ผลิตภัณฑ์ของเหลวอินทรีย์ (OLP) สูงสุด

(3) ศึกษาอิทธิพลของความเร็วปริภูมิ (WHSV) ที่มีผลต่อการแตกตัวของน้ำมันปาล์มรีไฟน์ และศึกษาอิทธิพลของอุณหภูมิ ที่มีผลต่อการแตกตัวของน้ำมันปาล์มรีไฟน์ กรณีใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดอะลูมินา (Al_2O_3)

- ใช้อัตราส่วนของน้ำมันปาล์มรีไฟน์กับตัวเร่งปฏิกิริยา 3:1 กรัมต่อกรัม
- อุณหภูมิของเครื่อง MAT Unit 450 500 และ 550 องศาเซลเซียส
- อัตราการป้อนน้ำมันปาล์ม 1 2 4 และ 6 มิลลิลิตรต่อนาที
- ความเร็วปริภูมิ (WHSV) 53 107 213 และ 320 ชั่วโมง$^{-1}$

ค่าความเร็วปริภูมิคือน้ำหนักของน้ำมันปาล์มรีไฟน์ที่ป้อนต่อหน่วยน้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยาต่อชั่วโมง ซึ่งสามารถคำนวณด้วยสมการดังต่อไปนี้

$$WHSV = m_{feed}/m_{catalyst} \quad (3.1)$$

โดยที่

m_{feed} = อัตราการป้อนน้ำมันปาล์ม (กรัมต่อชั่วโมง)
$m_{catalyst}$ = น้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยา (กรัม)

สรุปขั้นตอนการทดลองเพื่อศึกษาความเป็นไปได้ในการผลิตไบโอแก๊สโซลีนกรณีใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดอะลูมินาดังตารางที่ 3-2

ตารางที่ 3 2แสดงกระบวนการศึกษาความเป็นไปได้ในการผลิตไบโอแก๊สโซลีนด้วยวิธีคะตะลิตติกแครกกิ้ง (Catalytic Cracking) กรณีใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดอะลูมินา

ปริมาณน้ำมันปาล์ม (กรัม)	WSHV (ชั่วโมง $^{-1}$)	อุณหภูมิ (องศาเซลเซียส)
3:1	53	450
		500
		550
	107	450
		500
		550
	213	450
		500
		550
	320	450
		500
		550

(4) ศึกษาร้อยละผลได้ของ OLP สูงสุดที่ได้จากกระบวนคะตะไลติกแครกกิ้งโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดอะลูมินา

3.3.6 ศึกษาสภาวะที่เหมาะสมในการผลิตไบโอแก๊สโซลีน

(1) ศึกษาอิทธิพลของอัตราการป้อนน้ำมันปาล์มรีไฟน์ที่มีผลต่อการแตกตัวของน้ำมันปาล์มรีไฟน์ และศึกษาอิทธิพลของอุณหภูมิที่มีผลต่อการแตกตัวของน้ำมันปาล์มรีไฟน์กรณีที่มีตัวเร่งปฏิกิริยาชนิด HZSM-5

- ใช้อัตราส่วนของน้ำมันปาล์มรีไฟน์กับตัวเร่งปฏิกิริยา 3:1 กรัมต่อกรัม
- อุณหภูมิของเครื่อง MAT Unit 450 500 และ 550 องศาเซลเซียส
- อัตราการป้อนน้ำมันปาล์ม 1 2 4 และ 6 มิลลิลิตรต่อนาที
- ความเร็วปริภูมิ (WHSV) 53 107 213 และ 320 ชั่วโมง$^{-1}$

(2) ศึกษาคุณสมบัติทางเคมีและกายภาพของไบโอแก๊สโซลีนที่ได้จากการทดลองด้วยเครื่อง GC/FID

(3) ศึกษา ร้อยละการแตกตัวของน้ำมันปาล์มรีไฟน์ (% Conversion) และร้อยละผลได้ของ OLP ไบโอแก๊สโซลีน เบนซิน และ แก๊ส (% Yield) ที่ได้จากกระบวนการคะตะไลติกแครกกิ้งด้วยเครื่อง MAT Unit

สรุปขั้นตอนการทดลองเพื่อศึกษาสภาวะที่เหมาะสมในการผลิตไบโอแก๊สโซลีนดังตารางที่ 3-3

ตารางที่ 3 3แสดงกระบวนการศึกษาสภาวะที่เหมาะสมของการผลิตไบโอแก๊สโซลีน

ชนิดตัวเร่งปฏิกิริยา	อัตราส่วนน้ำมันปาล์มต่อตัวเร่งปฏิกิริยา (กรัมต่อกรัม)	X_2	X_3
X_1	3:1	53	450
			500
			550
		107	450
			500
			550
		213	450
			500
			550
		320	450
			500
			550

X_1 : ตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งได้จากหัวข้อ 3.3.3

X_2 : WSHV (ชั่วโมง $^{-1}$)

X3 : อุณหภูมิ ($^{\circ}$C)

บทที่ 4

ผลการทดลองและวิจารณ์

4.1 ลักษณะและสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยา

งานวิจัยฉบับนี้เป็นการศึกษาการผลิตไบโอแก๊สโซลีนจากกระบวนการคะตะไลติกแครกกิ้งของน้ำมันปาล์มรีไฟน์ ซึ่งเป็นกระบวนการแตกตัวของโซ่ไฮโดรคาร์บอนของน้ำมันปาล์มรีไฟน์ (RPO) ให้ได้โซ่ไฮโดรคาร์บอนในช่วงของแก๊สโซลีน (Gasoline) C_5-C_{11} โดยมีตัวเร่งปฏิกิริยาเข้าช่วยทำปฏิกิริยา ซึ่งตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นตัวแปรหนึ่งที่สำคัญสำหรับกระบวนการนี้ นอกจากนี้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เหมาะสมต้องมีสมบัติตามที่ได้กล่าวไว้ในหัวข้อ 2.5.2 ดังนั้นงานวิจัยนี้จึงได้มีการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาออกเป็น 2 ชนิดคือ HZSM-5 และ Pretreated HZSM-5 ที่อุณหภูมิ 550 องศาเซลเซียส และเวลาที่ให้ความร้อนกับตัวเร่งปฏิกิริยาคือ 2 4 และ 6 ชั่วโมง (รายละเอียดหัวข้อ 3.3.1) เพื่อที่ให้ตัวเร่งปฏิกิริยามีความเป็นกรดมากขึ้น โดยตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ที่ใช้กับงานวิจัยฉบับนี้ทั้ง 2 ชนิด ได้ตรวจคุณสมบัติโดยเทคนิค BET XRD และ FT-IR เพื่อศึกษาหาพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา ชนิดสารประกอบของตัวเร่งปฏิกิริยา และหมู่ฟังก์ชันของตัวเร่งปฏิกิริยาตามลำดับ ซึ่งผลการทดสอบเป็นดังต่อไปนี้

4.1.1 พื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา

BET เป็นเครื่องมือใช้วิเคราะห์พื้นที่ผิวและขนาดของรูพรุน ผลการวิเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิค BET ของตัวเร่งปฏิกิริยาแสดงดังตารางที่ 4-1

ตารางที่ 4-1 แสดงพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาแต่ละชนิดและระยะเวลาการให้ความร้อนกับตัวเร่งปฏิกิริยา

ชนิดตัวเร่งปฏิกิริยา	เวลาที่ให้ความร้อน (ชั่วโมง)	พื้นที่ผิว (ตารางเมตรต่อกรัม)
HZSM-5	2	347.7
	4	394.4
	6	400.0
Pretreated HZSM-5	2	401.2
	4	398.7
	6	406.2

จากตารางที่ 4-1 แสดงค่าของพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งสองชนิดกับเวลาที่ให้ความร้อนกับตัวเร่งปฏิกิริยาที่ มีค่าประมาณ 400 ตารางเมตรต่อกรัม ยกเว้นตัวเร่งปฏิกิริยาชนิด HZSM-5 ที่ให้ความร้อนกับตัวเร่งปฏิกิริยา 2 ชั่วโมง มีค่าประมาณ 350 ตารางเมตรต่อกรัม ซึ่งเป็นค่าที่แตกต่างจากค่าอื่นๆ เนื่องจากตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งสองชนิดได้จากการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาชนิด NH_4-ZSM-5 เป็นซีโอไลต์ชนิดหนึ่งที่มีจำนวนประจุเป็นกลาง เมื่อให้ความร้อนกับตัวเร่งปฏิกิริยาทำให้แอมโมเนียม (NH_4) ที่เกาะอยู่ตำแหน่ง active site เกิดการเปลี่ยนโครงสร้างโมเลกุลเป็นแอมโมเนีย (NH_3) และระเหยไปทำให้ตำแหน่ง active site มี H^+ เกาะอยู่แทน ซึ่งเป็นตำแหน่งที่แสดงสมบัติความเป็นกรด ดังนั้นเวลาที่ให้ความร้อนกับตัวเร่งปฏิกิริยาไม่เหมาะสมจะส่งผลให้พื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยามีค่าน้อยลงเพราะยังมีแอมโมเนียมที่เกาะอยู่ที่ตำแหน่ง active site ในงานวิจัยนี้ใช้เวลาในการให้ความร้อนกับตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นเวลา 6 ชั่วโมง เพื่อให้มั่นใจได้ว่าไม่มีแอมโมเนียมเกาะที่ตำแหน่ง active site เหลืออยู่และให้ได้ตัวเร่งปฏิกิริยาอยู่ในรูปโครงสร้าง HZSM-5 จากผลการวิเคราะห์พบว่าพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งสองชนิดคือ HZSM-5 กับ Pretreated HZSM-5 มีความสอดคล้องกับงานวิจัยของ Bahnur Siregar et al., 2006 ซึ่งแสดงข้อมูลดังตารางที่ 4-2

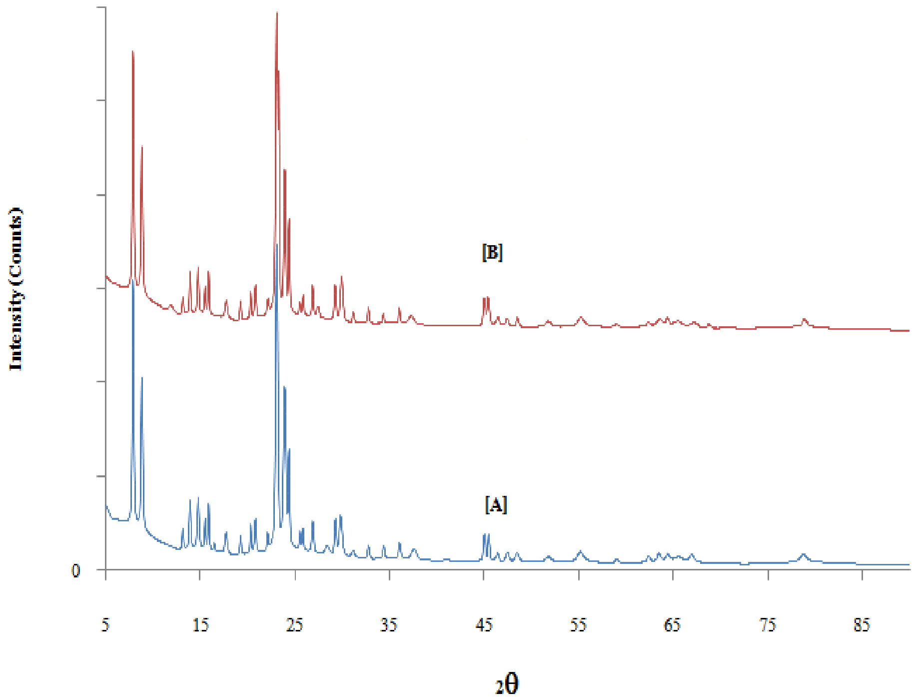
ตารางที่ 4-2 แสดงการเปรียบเทียบพื้นที่ผิวโดยใช้เทคนิค BET ของตัวเร่งปฏิกิริยาระหว่างงานวิจัยนี้กับงานวิจัยของ Bahnur Siregar et al., 2006

พื้นที่ผิว (ตารางเมตรต่อกรัม)		อุณหภูมิ (องศาเซลเซียส)	เวลาที่ให้ความร้อน (ชั่วโมง)	อ้างอิง
HZSM-5	Pretreated HZSM-5			
400	406.2	550	6	งานวิจัยฉบับนี้
430	-	550	5	Yean-Sang et al., 2004

สรุปการหาพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาคือ เวลาที่ให้ความร้อนกับตัวเร่งปฏิกิริยาเป็น 6 ชั่วโมง ดังนั้นต้องนำตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งสองชนิด คือ HZSM-5 กับ Pretreated HZSM-5 ไปทำการตรวจสอบยืนยันผลของโครงสร้างผลึกเพิ่มเติมด้วยวิธี XRD ในหัวข้อถัดไป

4.1.2 โครงสร้างผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยา

XRD เป็นเทคนิคการศึกษาหาองค์ประกอบของธาตุต่างๆ ทั้งในเชิงคุณภาพ (Qualitative) และปริมาณ (Quantitative) และใช้ศึกษาเกี่ยวกับโครงสร้างของผลึก (Crystal Structure) หรือโมเลกุลของสาร ผลการวิเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิค XRD ของตัวเร่งปฏิกิริยาแสดงดังภาพประกอบที่ 4-1



ภาพประกอบที่ 4-1 แสดงโครงสร้างผลึกโดยใช้ XRD ของตัวเร่งปฏิกิริยา [A] HZSM-5 และ [B] Pretreated HZSM-5 ที่เวลาในการให้ความร้อนกับตัวเร่งปฏิกิริยา 6 ชั่วโมง

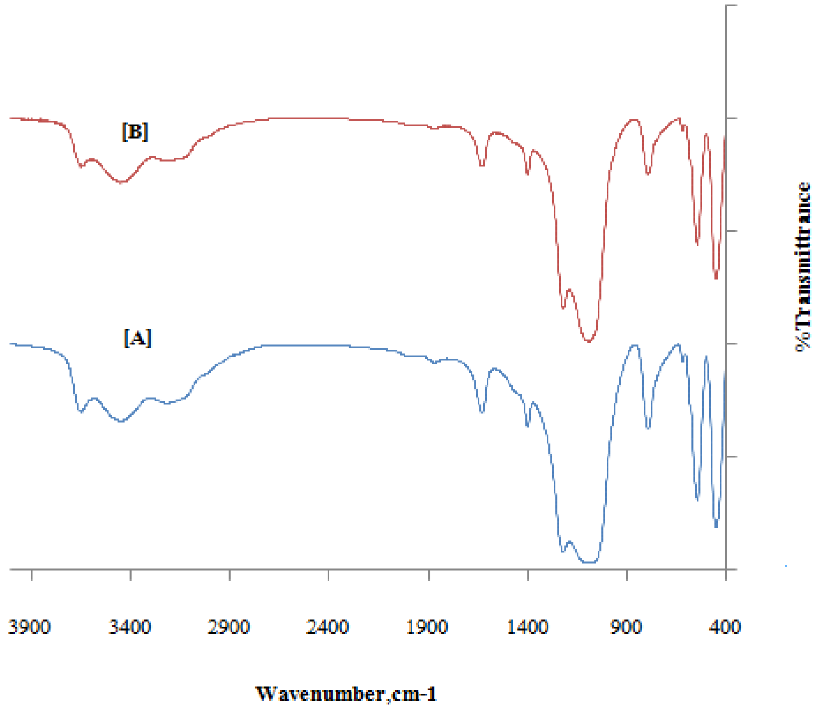
จากรูปพบว่าลักษณะกราฟ (Fingerprint) ของตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งสองชนิดปรากฏจุดสูงสุดที่เกิดการหักเหของรังสีเอ็กซ์ที่เด่นชัดมุมองศา (2θ) ประมาณ 7.9° กับ 8.9° และ 23° ถึง 25° ดังภาพประกอบที่ 4-1 จากผลการทดลองตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งสองชนิดมีขนาดอนุภาคและการกระจายขนาดอนุภาคที่เหมือนกัน ซึ่งผลการวิเคราะห์พบว่ามุมองศาที่ได้ของตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งสองชนิดมีความสอดคล้องกับงานวิจัยของ A Farizul et al., 2006 และ Bahnur Siregar et al., 2006 แสดงข้อมูลดังตารางที่ 4-3 ดังนั้นนำตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งสองชนิดคือ HZSM-5 กับ Pretreated HZSM-5 ตรวจสอบยืนยันผลเพิ่มเติมด้วยการศึกษาเกี่ยวกับหมู่ฟังก์ชันของตัวเร่งปฏิกิริยาดังกล่าวด้วยเทคนิค FT-IR

ตารางที่ 4-3 แสดงการเปรียบเทียบหมู่ฟังก์ชันโดยใช้เทคนิค X-Ray Diffraction ของตัวเร่งปฏิกิริยาระหว่างงานวิจัยนี้กับงานวิจัยอื่นๆ

มุมองศา (2θ)	อ้างอิง
7.9°, 8.9° และ 23° ถึง 25°	งานวิจัยฉบับนี้
7.5°, 8.9° และ 22.5° ถึง 25°	A Farizul et al., 2006
7.9°, 8.9° และ 23° ถึง 25°	Bahnur Siregar et al., 2006

4.1.3 หมู่ฟังก์ชันของตัวเร่งปฏิกิริยา

FTIR เป็นเทคนิคการศึกษาหมู่ฟังก์ชันของสารประกอบ แสดงหมู่ฟังก์ชันของตัวเร่งปฏิกิริยา แสดงแถบการยืดและการงอของพันธะต่าง ๆ ผลการวิเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิค FTIR ของตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งสองชนิดแสดงดังภาพประกอบที่ 4-2



ภาพประกอบที่ 4-2 แสดงหมู่ฟังก์ชันโดยใช้เทคนิค FT-IR Spectroscopy ของตัวเร่งปฏิกิริยา [A] HZSM-5 และ [B] Pretreated HZSM-5 ที่เวลาในการให้ความร้อนกับตัวเร่งปฏิกิริยา 6 ชั่วโมง

จากภาพประกอบที่ 4-2 แสดงลักษณะกราฟของตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งสองชนิด โดยมีตำแหน่งของเลขคลื่นที่ปรากฏตรงกันช่วงเลขคลื่น 400 - 1800 cm^{-1} คือ ที่เลขคลื่นเท่ากับ 455 cm^{-1}, 545

cm^{-1}, 796 cm^{-1}, 1097 cm^{-1} และ 1222 cm^{-1} แสดงถึงหมู่ฟังก์ชันของ T-O, double ring, symmetric stretching และ T-O-T ตามลำดับ นอกจากนี้ยังมีตำแหน่งของเลขคลื่นที่ปรากฏตรงกันช่วงเลขคลื่น 3400 - 3900 cm^{-1} ซึ่งเป็นกลุ่มไฮดรอกซิล (OH) คือ ที่เลขคลื่นเท่ากับ 3608 cm^{-1} และ3743 cm^{-1} แสดงถึงหมู่ฟังก์ชันของ Si-(OH)-Al และ Si-OH ตามลำดับ จากผลการวิเคราะห์พบว่าเลขคลื่นที่ได้ของตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งสองชนิดคือ HZSM-5 กับ Pretreated HZSM-5 มีความสอดคล้องกับงานวิจัยของ A Farizul et al., 2006 ซึ่งแสดงข้อมูลดังตารางที่ 4-4

ตารางที่ 4-4 แสดงการเปรียบเทียบหมู่ฟังก์ชันโดยใช้เทคนิค FT-IR Spectroscopy ของตัวเร่งปฏิกิริยาระหว่างงานวิจัยนี้กับงานวิจัยของ A Farizul et al., 2006

หมู่ฟังก์ชัน/เลขคลื่น (cm^{-1})						**อ้างอิง**
T-O	double ring	symmetric stretching	T-O-T	Si-(OH)-Al	Si-OH	
455.2	545.8	796.6	1097.5 และ 1222.9	3608	3743	งานวิจัยฉบับนี้
455.8	547.1	794.5	1100.3 และ 1225.2	3608	3743	A Farizul et al., 2006

จากการวิเคราะห์โดยใช้เทคนิค FT-IR Spectroscopy ยังสามารถคำนวณหาความเป็นกรดของตัวเร่งปฏิกิริยาได้ โดยการหาพื้นที่ใต้กราฟที่ตำแหน่งของ Brönsted acid sites (1545 1490 cm^{-1}) และ Lewis acid sites (1455 cm^{-1}) (Kumar et al., 2002) แล้วคำนวณด้วยสมการดังนี้

Number of Brönsted (μmol/g) = (Integrated of Brönsted Band Area*0.7857)/(3.03*5.92) (3.1)

Number of Lewis (μmol/g) = (Integrated of Lewis Band Area*0.7857)/(3.8*5.92) (3.2)

ที่มา : Hughes and White et al., 1967

ซึ่งจากผลการคำนวณของตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งสองชนิดด้วยสมการดังกล่าวพบว่าค่า Number of Brönsted เท่ากับ 134 ไมโครโมลต่อกรัม และ Number of Lewis เท่ากับ 61 ไมโครโมลต่อกรัม เท่ากัน จากการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งสองชนิด คือ HZSM-5 และ Pretreated HZSM-5 สามารถยืนยันได้ว่าแก๊สไฮโดรเจนไม่มีอิทธิพลต่อค่าความเป็นกรดของตัวเร่งปฏิกิริยา ดังนั้นงานวิจัยฉบับนี้เลือกใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิด HZSM-5

สรุปจากผลการทดสอบตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งสองชนิดคือ HZSM-5 และ Pretreated HZSM-5 ด้วยเทคนิค BET XRD และ FT-IR ได้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เหมาะสมกับกระบวนการแคตตะไลติกแครกกิ้งของงานวิจัยนี้ ดังตารางที่ 4-5 แล้วนำไปอัดด้วยเครื่องไฮดรอลิกเพื่อให้มีขนาดอนุภาคเหมาะสมกับตะแกรงภายใน Reactor ของเครื่อง MAT Unit (รายละเอียดจากหัวข้อ 3.3.2)

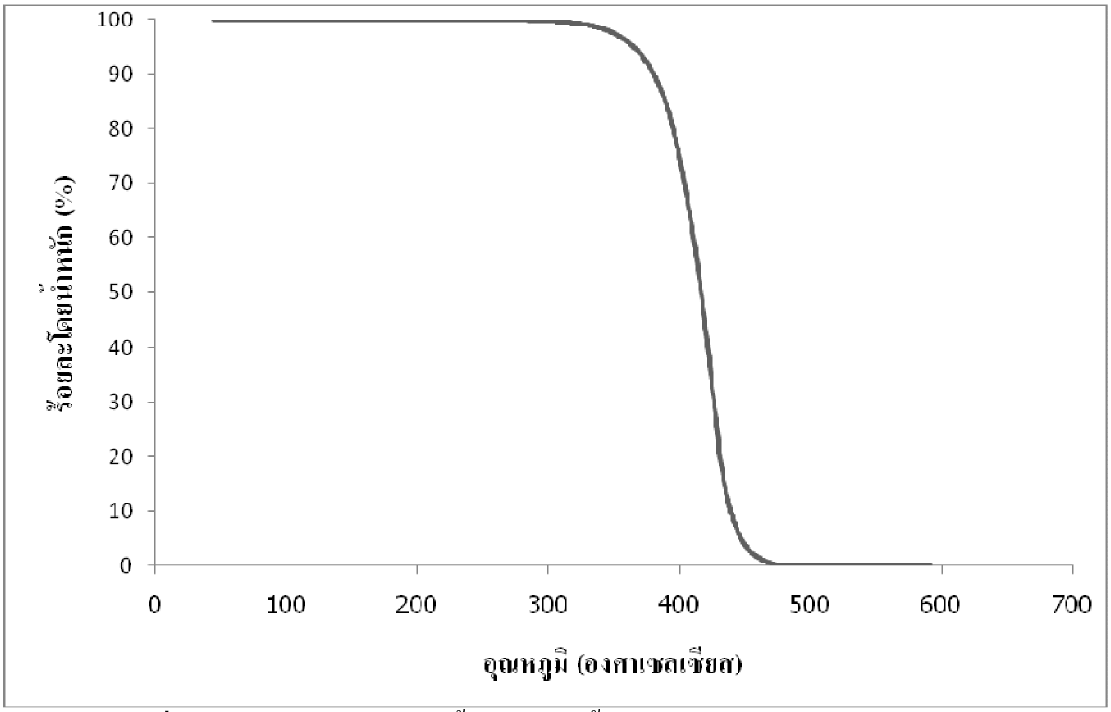
ตารางที่ 4-5 แสดงตัวเร่งปฏิกิริยาที่เหมาะสมกับกระบวนการแคตตะไลติกแครกกิ้งของงานวิจัยนี้

ชนิดตัวเร่งปฏิกิริยา	เวลาให้ความร้อนกับตัวเร่งปฏิกิริยา (ชั่วโมง)	BET (m^2/g)	XRD (2θ)	FT-IR (cm^{-1})
HZSM-5	6	400	7.9°, 8.9° และ 23° ถึง 25°	T-O = 455.2 Double ring =545.8 Symmetric stretching =796.6 T-O-T =1097.5 และ 1222.9 Si-(OH)-Al = 3608 Si-OH = 3743 Number of Brönsted = 134 μmol/g Number of Lewis = 61 μmol/g

4.2 ศึกษาช่วงของอุณหภูมิที่ใช้ในการทดลองด้วยเครื่อง Thermogravimetric Analyzer (TGA)

TGA เป็นเทคนิคหนึ่งสำหรับการวิเคราะห์การเปลี่ยนแปลงน้ำหนักของน้ำมันปาล์มรีไฟน์ต่อการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิ ดังภาพประกอบที่ 4-3 แสดงความสัมพันธ์น้ำหนักของน้ำมันปาล์มรีไฟน์ที่เหลือจากการให้ความร้อนในช่วงอุณหภูมิ 50-600 องศาเซลเซียส จากผลการทดลองพบว่าในช่วงอุณหภูมิ 50-350 องศาเซลเซียส น้ำหนักของน้ำมันปาล์มรีไฟน์ไม่มีการเปลี่ยนแปลง ซึ่งดูได้จากเส้นกราฟที่มีลักษณะเป็นเส้นตรง แต่ช่วงอุณหภูมิ 400-450 องศาเซลเซียส เห็นได้อย่างชัดเจนว่าน้ำหนักของน้ำมันปาล์มรีไฟน์มีการเปลี่ยนแปลงอย่างรวดเร็ว ซึ่งดูได้จากเส้นกราฟที่มีลักษณะชัน นอกจากนี้หลังอุณหภูมิ 450องศาเซลเซียส กราฟเริ่มคงที่และน้ำหนักของน้ำมันปาล์มรีไฟน์ที่เหลือจากการให้ความร้อนมีเพียง 0.054 % ซึ่งเป็นส่วนที่เหลือไม่สามารถเปลี่ยนสถานะจากเฟสของเหลวไปเป็นเฟสแก๊สได้ ดังนั้นสามารถกล่าวได้ว่าที่อุณหภูมิ 450 องศาเซลเซียส เป็นอุณหภูมิเริ่มต้นที่สามารถให้ความร้อนกับน้ำมันปาล์มรีไฟน์ให้มีการเปลี่ยนสถานะไปเป็นเฟสแก๊สได้มากที่สุดเพราะในงานวิจัยนี้จะใช้กระบวนการคะตะไลติกแครกกิ้งในการทดลอง ซึ่งปฏิกิริยาจะเกิดได้

ดีในเฟสแก๊สและยังเป็นการป้องกันการเกิดโค้กให้มีค่าน้อยที่สุด จากผลการทดลองดังกล่าว สามารถเลือกช่วงอุณหภูมิในการให้ความร้อนกับน้ำมันปาล์มที่เหมาะสมกับกระบวนการคะตะไลติกแครกกิ้ง (รายละเอียดหัวข้อ 2.5.2) คือ 450 500 และ 550 องศาเซลเซียส



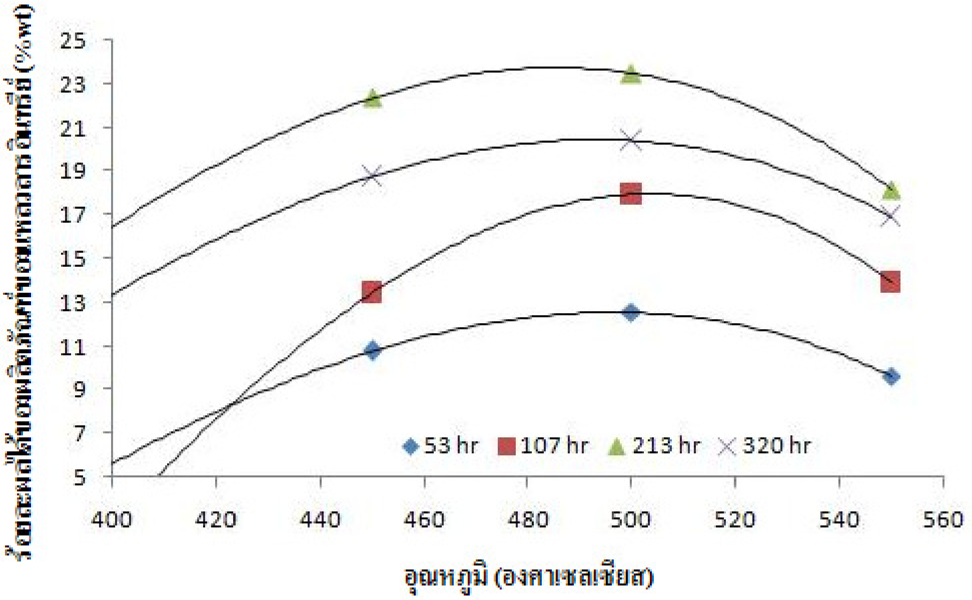
ภาพประกอบที่ 4-3 แสดงความสัมพันธ์น้ำหนักของน้ำมันปาล์มที่เหลือจากการให้ความร้อนที่อุณหภูมิต่าง ๆ ด้วยเครื่อง Thermogravimetry Analyzer (TGA)

4.3 ศึกษาความเป็นไปได้ในการผลิตไบโอแก๊สโซลีน

ในงานวิจัยนี้ศึกษาการผลิตไบโอแก๊สโซลีนด้วยกระบวนการคะตะไลติกแครกกิ้งด้วยเครื่อง MAT Unit โดยมีการทดสอบด้วยกระบวนการเทอร์มัลแครกกิ้ง ก่อนมีการทดสอบด้วยกระบวนการคะตะไลติกแครกกิ้ง ดังนั้นจึงมีการศึกษาความเป็นไปได้ของน้ำมันปาล์มรีไฟน์เมื่อผ่านเครื่อง MAT Unit ที่สภาวะต่างๆ

4.3.1 ศึกษาอิทธิพลของความเร็วปริภูมิ (WHSV) และอุณหภูมิที่มีผลต่อการแตกตัวของน้ำมันปาล์มรีไฟน์ด้วยกระบวนการเทอร์มัลแครกกิ้ง (Thermal Cracking)

ภาพประกอบที่ 4-4 แสดงอิทธิของอุณหภูมิที่มีผลต่อการแตกตัวของน้ำมันปาล์มรีไฟน์ ในกรณีไม่มีตัวเร่งปฏิกิริยา ที่ความเร็วปริภูมิ (WHSV) 53 107 213 และ 320 ชั่วโมง$^{-1}$ สังเกตเห็นได้ว่าช่วงแรกของกราฟ เมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้นส่งผลให้ค่าผลได้ของผลิตภัณฑ์เหลวอินทรีย์ (OLP) เพิ่มขึ้น แต่เมื่ออุณหภูมิมีค่ามากกว่า 500 องศาเซลเซียส ลักษณะกราฟที่ได้มีแนวโน้มของค่าร้อยละผลได้ของ OLP ลดต่ำลง เนื่องจากเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นทำให้เกิดการแตกตัวของน้ำมันปาล์มรีไฟน์เกิดได้ดี ซึ่งทำให้โครงสร้างของน้ำมันปาล์มรีไฟน์เกิดการแตกตัวโซ่ไฮโดรคาร์บอนให้มีขนาดโมเลกุลเล็กลงจึงทำให้ได้ค่าร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์ของเหลวอินทรีย์น้อยกว่าเดิม และนอกจากนี้กล่าวได้ว่าความเร็วปริภูมิ (WHSV) ยังมีอิทธิพลต่อการแตกตัวของน้ำมันปาล์มรีไฟน์ ซึ่งที่อุณหภูมิ 450 500 และ 550 องศาเซลเซียส ซึ่งจะเห็นได้ว่าช่วงแรกของกราฟเมื่อความเร็วปริภูมิเพิ่มขึ้นส่งผลให้ค่าผลได้ของผลิตภัณฑ์เหลวอินทรีย์ (OLP) เพิ่มขึ้นเช่นกัน แต่เมื่อความเร็วปริภูมิมีค่ามากกว่า 213 ชั่วโมง $^{-1}$ ลักษณะกราฟที่ได้มีแนวโน้มของค่าผลได้ของ OLP ลดต่ำลง เนื่องจากการป้อนน้ำมันปาล์มรีไฟน์เร็วขึ้นทำให้การแตกตัวของน้ำมันปาล์มรีไฟน์ด้วยความร้อนน้อยลงหรืออาจจะกล่าวได้ว่าระยะเวลาของการแตกตัวไม่เหมาะสม กว่าเดิม แต่อย่างไรก็ตามต้องทำการตรวจสอบเพื่อยืนยันผลด้วยเครื่อง GC-FID ในหัวข้อถัดไป



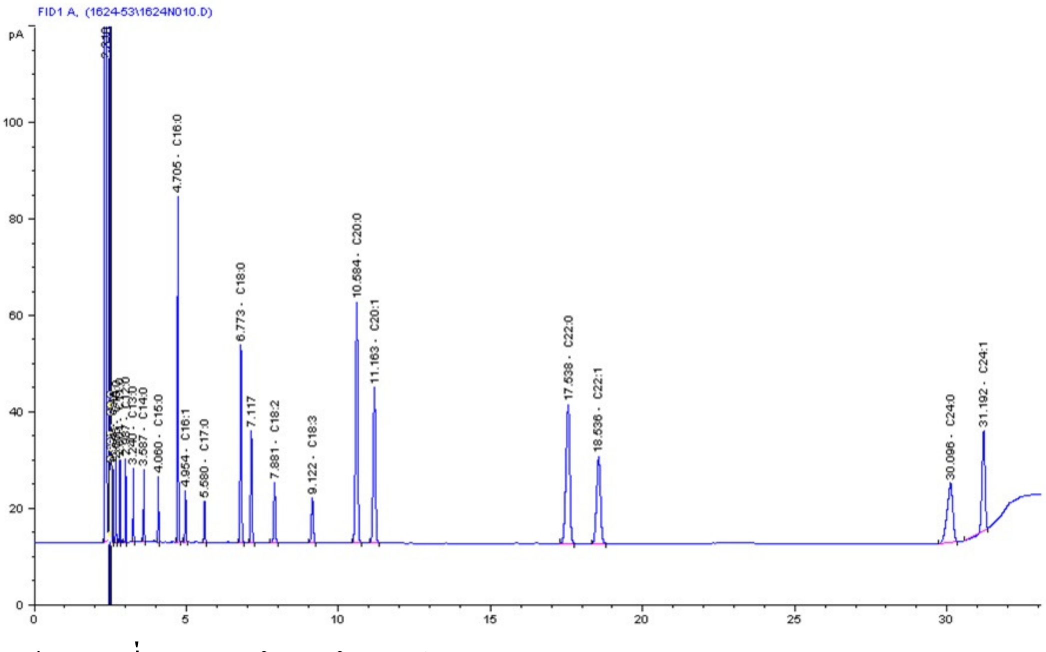
ภาพประกอบที่ 4-4 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างอุณหภูมิต่างๆ กับร้อยละผลได้ของ OLP

จากผลการทดลองเป็นการใช้กระบวนการเทอร์มัลแครกกิ้ง (Thermal Cracking) สรุปได้ว่าที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส และความเร็วปริภูมิ 213 ชั่วโมง$^{-1}$ ให้ค่าร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์อินทรีย์เหลว (Yield of OLP, wt%) สูงสุดเท่ากับ 23.3 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก

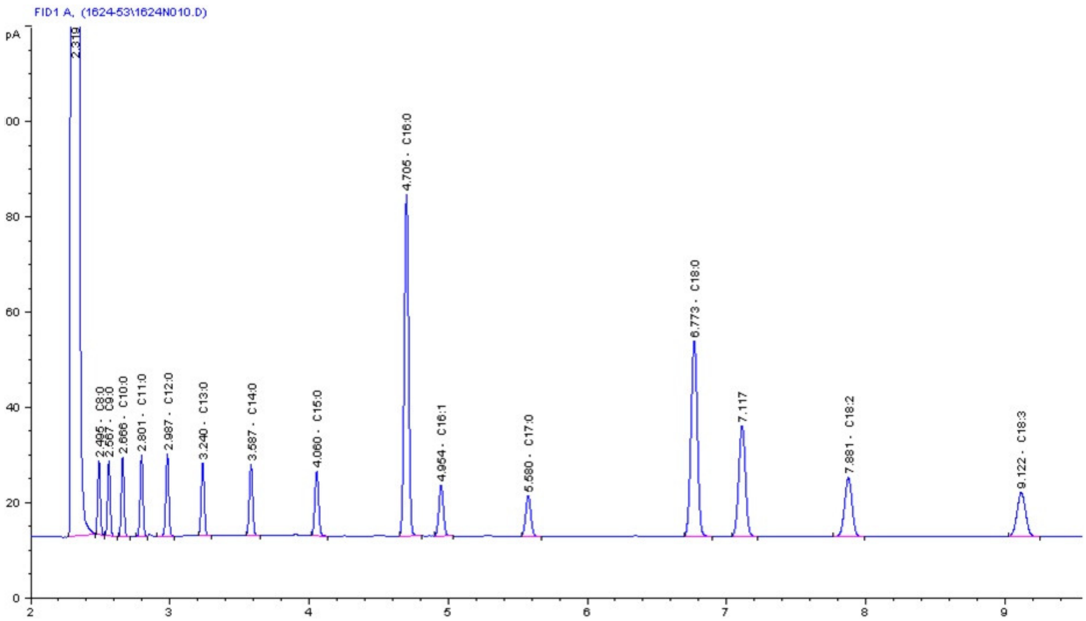
4.3.2 ศึกษาองค์ประกอบ (C_8-C_{24}) ของน้ำมันปาล์มรีไฟน์ก่อนและหลังผ่านกระบวนการเทอมัลแครกกิ้ง (Thermal Cracking) ด้วยเครื่อง MAT Unit

ภาพประกอบที่ 4-5 แสดงโครมาโตกราฟ GC-FID ของสารมาตรฐานเมทิลเอสเตอร์ของกรดไขมัน (FAME) ภาพประกอบที่ 4-6 แสดงโครมาโตกราฟ GC-FID ของสารมาตรฐาน FAME ขยายช่วง Retention Time (RT) ที่ 2-10 นาที ที่ใช้ในการเปรียบเทียบเพื่อดูองค์ประกอบของน้ำมันปาล์มรีไฟน์ก่อนและหลังผ่านกระบวนการเทอร์มัลแครกกิ้ง (Thermal Cracking) มีการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างในองค์ประกอบของน้ำมันปาล์มรีไฟน์หรือไม่

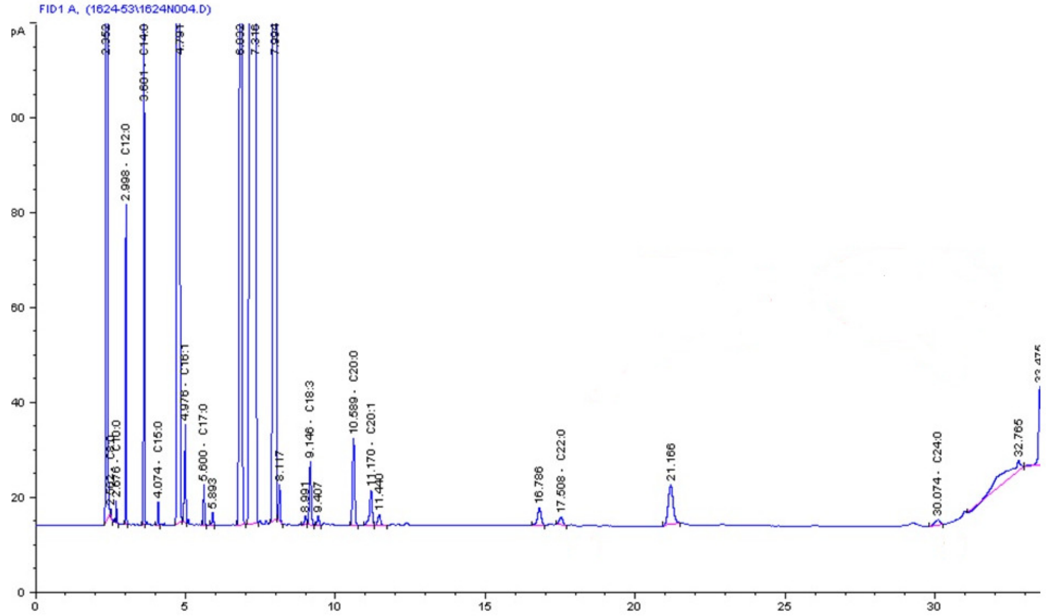
ภาพประกอบที่ 4-7 แสดงโครมาโตกราฟ GC-FID ของน้ำมันปาล์มรีไฟน์(C_8-C_{24}) จะเห็นได้ว่าไม่พบโครงสร้างของ Erucic acid methyl ester (C 22:1) และ Nervonic acid methyl ester (C 24:1) และภาพประกอบที่ 4-8 แสดงโครมาโตกราฟ GC-FID ของน้ำมันปาล์มรีไฟน์ขยายช่วง RT ที่ 2-10 นาที พบว่าไม่มีโครงสร้างของ Caproic acid methyl ester (C 9:0), Undecanoic acid methyl ester (C11:0), และ Tridecanoic acid methyl ester (C13:0)



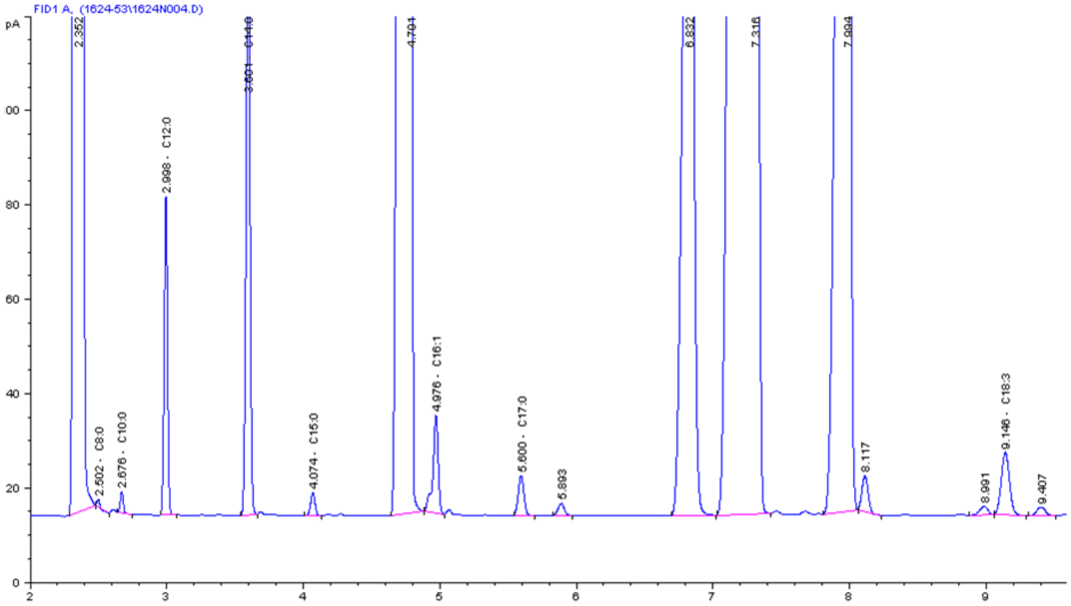
ภาพประกอบที่ 4-5 แสดงโครมาโตกราฟ GC-FID ของสารมาตรฐาน FAME (C_8-C_{24})



ภาพประกอบที่ 4-6 แสดงโครมาโตกราฟ GC-FID ของสารมาตรฐาน FAME (C_8-C_{24}) ขยายช่วง RT ที่ 2-10 min

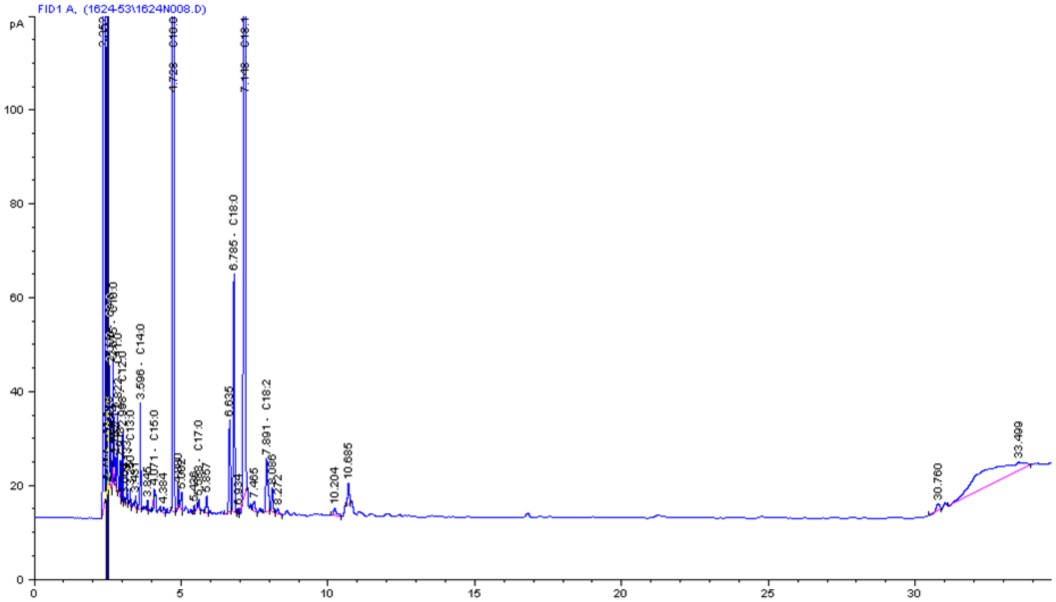


ภาพประกอบที่ 4-7 แสดงโครมาโตกราฟ GC-FID ของน้ำมันปาล์มรีไฟน์ (C_8-C_{24})

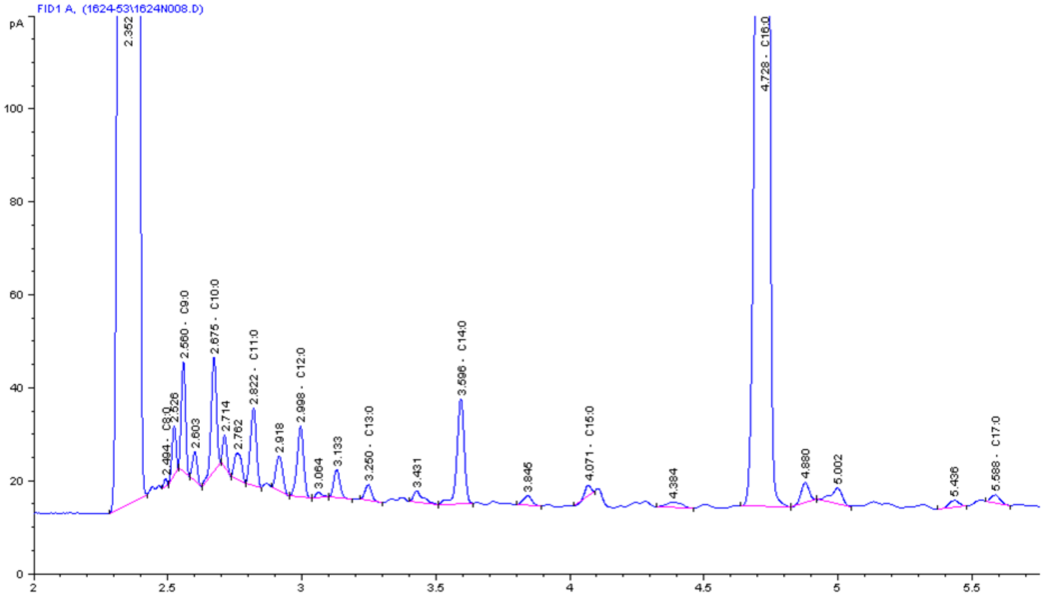


ภาพประกอบที่ 4-8 แสดงโครมาโตกราฟ GC-FID ของน้ำมันปาล์มรีไฟน์ขยายช่วง RT ที่ 2-10 min

ภาพประกอบที่ 4-9 แสดงโครมาโตกราฟ GC-FID ของผลิตภัณฑ์สารอินทรีย์เหลว (OLP) ซึ่งได้จากกระบวนการเทอร์มัลแครกกิ้ง สังเกตได้ว่าไม่มีองค์ประกอบของน้ำมันปาล์มรีไฟน์คือ Linolenic acid methyl ester (C18:3) ถึง Nervonic acid methyl ester (C24:3) และภาพประกอบที่ 4-10 แสดงโครมาโตกราฟ GC-FID ของผลิตภัณฑ์สารอินทรีย์เหลว (OLP) ขยายช่วง RT ที่ 2-10 นาที พบว่ามีการเกิดขึ้นขององค์ประกอบของผลิตภัณฑ์สารอินทรีย์ (OLP) คือ Caproic acid methyl ester (C 9:0), Undecanoic acid methyl ester (C 11:0), และ Tridecanoic acid methyl ester (C13:0) ซึ่งก่อนผ่านกระบวนการเทอร์มัลแครกกิ้ง (Thermal Cracking) พบว่าไม่มีองค์ประกอบดังกล่าวในน้ำมันปาล์มรีไฟน์ แสดงให้เห็นได้ว่าน้ำมันปาล์มรีไฟน์เมื่อผ่านกระบวนการดังกล่าวจะเกิดการเปลี่ยนแปลงองค์ประกอบของน้ำมันปาล์มรีไฟน์



ภาพประกอบที่ 4-9 แสดงโครมาโตกราฟ GC-FID ของผลิตภัณฑ์สารอินทรีย์เหลว (OLP)



ภาพประกอบที่ 4-10 แสดงโครมาโตกราฟ GC-FID ของผลิตภัณฑ์สารอินทรีย์เหลว (OLP) ขยายช่วง RT ที่ 2-10 min

สรุปผลการศึกษาความเป็นไปได้ในการผลิตไบโอแก๊สโซลีนด้วยกระบวนการเทอร์มัลแครกกิ้ง (Thermal Cracking) ดังตารางที่ 4-6 สามารถกล่าวได้ว่าแนวโน้วในการผลิตไบโอแก๊สโซลีนมีความเป็นได้ เพราะน้ำมันปาล์มรีไฟน์เกิดการแตกตัวของโครงสร้างภายในจาก

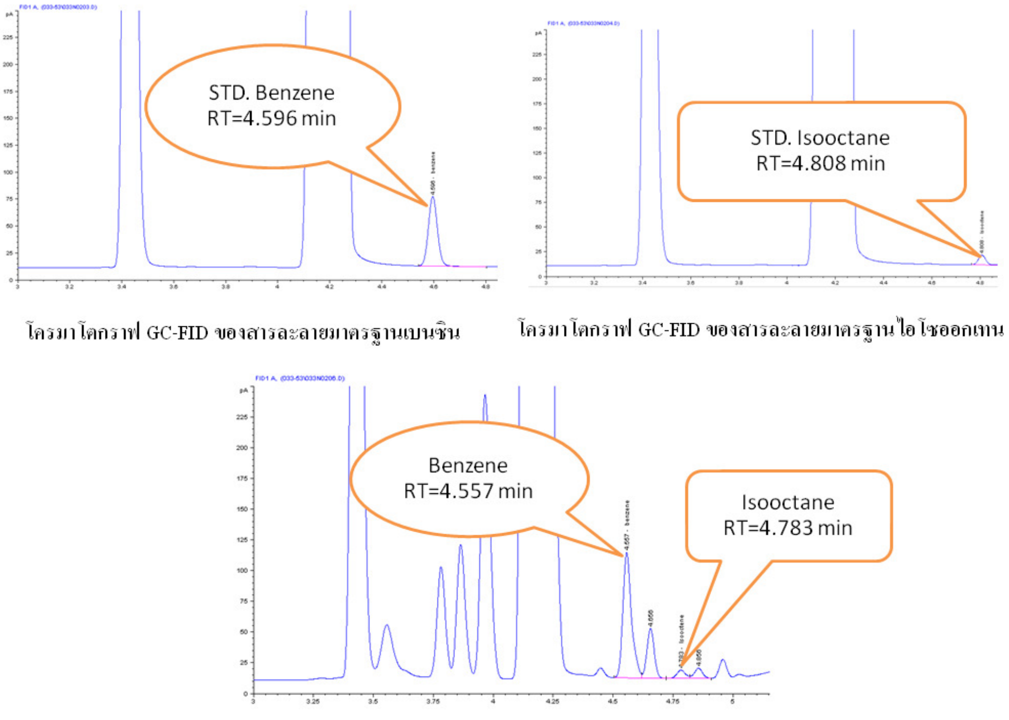
ไฮโดรคาร์บอนโซ่ยาวให้มีไฮโดรคาร์บอนโซ่สั้นได้ แต่อย่างไรก็ตามผลการทดลองพบว่าน้ำมันปาล์มรี-ไฟน์ก่อนผ่านกระบวนการเทอร์มัลแครกกิ้งมีโครงสร้างไฮโดรคาร์บอนที่มีจำนวนคาร์บอนเป็นเลขคี่ คือ Undecanoic acid methyl ester (C 11:0) Pentadecanoic acid methyl ester (C15:0) และ Heptadecanoic acid methyl ester (C17:0) ซึ่งไม่ควรพบในน้ำมันปาล์มรีไฟน์ อย่างไรก็ตามปริมาณของโครงสร้างไฮโดรคาร์บอนทั้งสามมีค่าน้อยมากเท่ากับ 0.0005 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ซึ่งไม่มีนัยสำคัญจึงไม่อิทธิพลต่อผลการทดลอง ดังนั้นเพื่อให้เป็นไปตามวัตถุประสงค์ของงานวิจัยนี้จึงได้มีการศึกษาในแนวโน้มเพิ่มเติมในส่วนของผลิตภัณฑ์เหลวอินทรีย์ (OLP) ที่ได้ เพื่อหา เบนซิน (C_6) และ ไฮโซออกเทน (C_8) เชิงคุณภาพที่เป็นองค์ประกอบหลักของไบโอแก๊สโซลีนในหัวข้อถัดไปก่อนเข้าสู่กระบวนการคะตะไลติกแครกกิ้งต่อไป

ตารางที่ 4-6 สรุปผลการเปลี่ยนแปลงองค์ประกอบของน้ำมันปาล์มรีไฟน์ก่อนและหลังผ่านกระบวนการเทอร์มัลแครกกิ้ง (Thermal Cracking)

กรดไขมัน (Fatty Acid)	**น้ำมันปาล์มรีไฟน์ก่อนผ่านกระบวนการเทอร์มัลแครกกิ้ง**	**น้ำมันปาล์มรีไฟน์หลังผ่านกระบวนการเทอร์มัลแครกกิ้ง**
Caprylic acid (C8:0)	พบ	พบ
Caproic acid (C 9:0)	ไม่พบ	พบ
Capric acid (C 10:0)	พบ	พบ
Undecanoic acid (C 11:0)	พบ	พบ
Lauric acid (C12:0)	พบ	พบ
Tridecanoic acid (C13:0)	ไม่พบ	พบ
Myristic acid (C14:0)	พบ	พบ
Pentadecanoic acid (C15:0)	พบ	พบ
Palmitic acid (C16:0)	พบ	พบ
Palmitoleic acid (C16:1)	พบ	ไม่พบ
Heptadecanoic acid (C17:0)	พบ	พบ
Stearic acid (C18:0)	พบ	พบ
Oleic acid (C18:1)	พบ	พบ
Linolenic acid (C18:3)	พบ	ไม่พบ
Arachidic acid (C20:0)	พบ	ไม่พบ
cis-11-Eicosenoic acid (C20:1)	พบ	ไม่พบ
Behenic acid (C22:0)	พบ	ไม่พบ
Erucic acid (C 22:1)	ไม่พบ	ไม่พบ
Lignoceric acid (C24:0)	พบ	ไม่พบ
Nervonic acid (C 24:1)	ไม่พบ	ไม่พบ

4.3.3 ศึกษาองค์ประกอบของผลิตภัณฑ์เหลวอินทรีย์ (OLP) คือ เบนซิน (C_6) และ ไอโซออกเทน (C_8) เชิงคุณภาพของกระบวนการเทอร์มัลแครกกิ้ง (Thermal Cracking) ด้วยเครื่อง MAT Unit

จากผลการทดลองที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส และความเร็วปริภูมิ 213 ชั่วโมง$^{-1}$ ให้ค่าผลได้ของผลิตภัณฑ์อินทร์เหลว (Yield of OLP (%wt)) สูงสุดเท่ากับ 23.3 ต่อมาได้นำ OLP ที่สภาวะนี้ไปวิเคราะห์หา C_6 และ C_8 เชิงคุณภาพ ด้วยเครื่อง GC-FID ซึ่งต้องมีสารมาตรฐานทั้งสองเพื่อใช้ในการเปรียบเทียบและสามารถที่จะทราบได้ว่า OLP ที่นำไปวิเคราะห์มี C_6 และ C_8 หรือไม่ ซึ่งโครมาโตกราฟของสารมาตรฐาน C_6 กับ C_8 และผลการวิเคราะห์ของOLP แสดงดังภาพประกอบที่ 4-11



โครมาโตกราฟ GC-FID ของสารละลายมาตรฐานเบนซิน

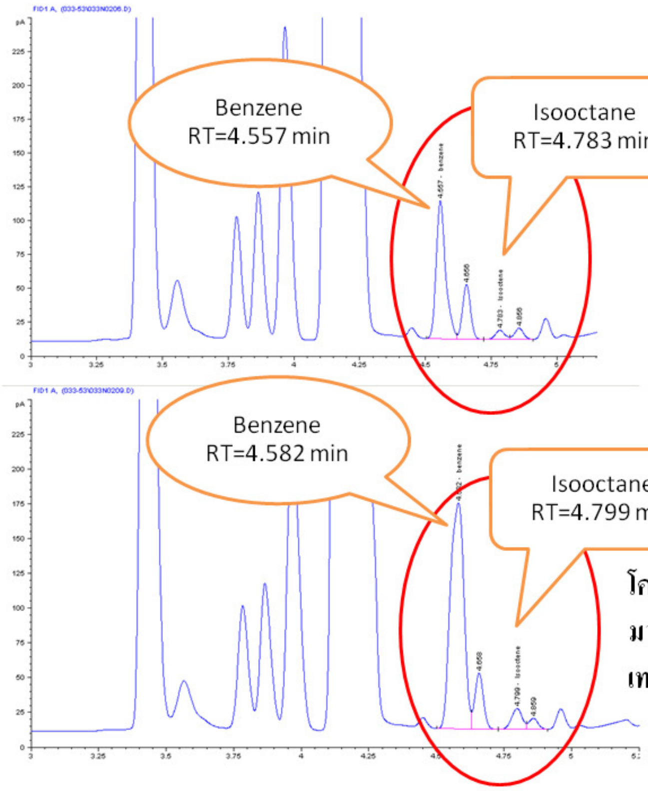
โครมาโตกราฟ GC-FID ของสารละลายมาตรฐานไอโซออกเทน

โครมาโตกราฟ GC-FID ของ OLP

ภาพประกอบที่ 4-11 แสดงโครมาโตกราฟของสารมาตรฐาน C_6 กับ C_8 และผลการวิเคราะห์ของ OLP

จากโครมาโตกราฟจะสังเกตเห็นค่า Retention time (RT) ของเบนซินกับไอโซออกเทนของ OLP มีค่าที่ใกล้เคียงกันมากกับของสารมาตรฐานเบนซินและไอโซออกเทน ดังนั้นกล่าวได้ว่า OLP ที่พบองค์ประกอบของไบโอแก๊สโซลีนคือ เบนซินและไอโซออกเทน แต่อย่างไรก็ตามต้องหาวิธีการเพื่อที่จะยืนยันว่าองค์ประกอบที่มีอยู่ใน OLP นั้น เป็นเบนซินกับ

ไอโซออกเทนอย่างแท้จริง จึงได้มีการเติมสารมาตรฐานทั้งสองลงไปใน OLP แล้วทำการวิเคราะห์อีกครั้ง ผลการทดลองแสดงดังภาพประกอบที่ 4-12



โครมาโตกราฟ GC-FID ของ OLP

โครมาโตกราฟ GC-FID ของ OLP ที่เติมสารมาตรฐานเบนซินและสารมาตรฐานไอโซออก-เทน

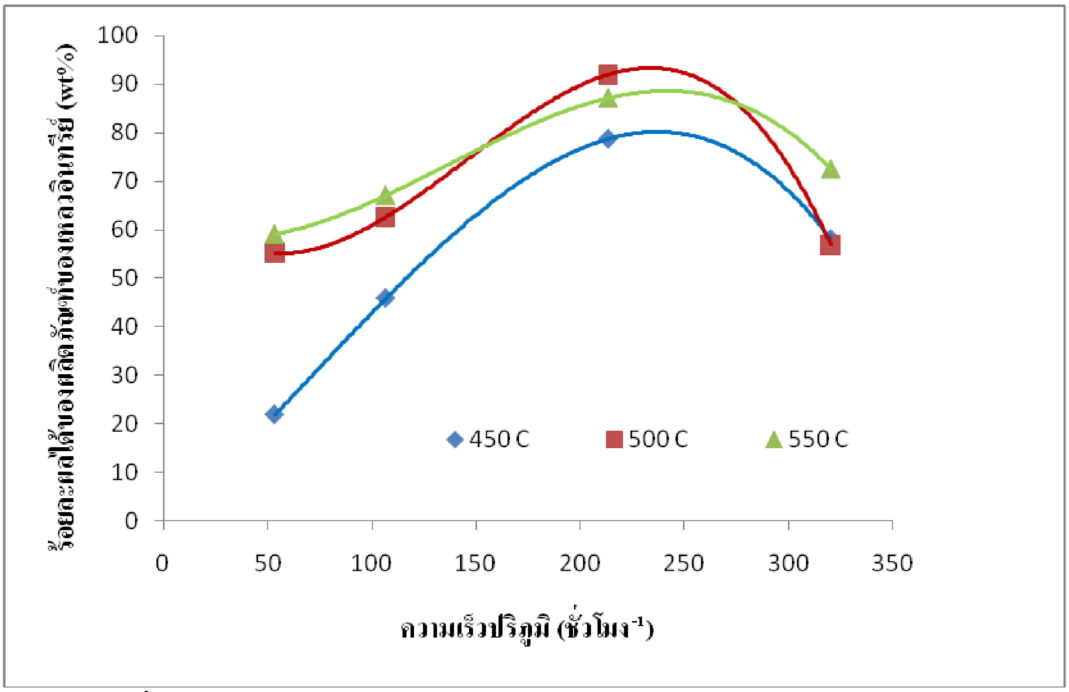
ภาพประกอบที่ 4-12 แสดงโครมาโตกราฟการเปรียบเทียบของ OLP กับ OLP ที่เติมสารมาตรฐานเบนซินและไอโซออกเทน

จากภาพประกอบที่ 4-12 สังเกตเห็นค่า RT ของ OLP กับ OLP ที่เติมสารมาตรฐานเบนซินและไอโซออกเทนมีค่าที่ใกล้เคียงกันมาก นอกจากนี้OLP ที่เติมสารมาตรฐานเบนซินและไอโซออกเทนมีพื้นที่ใต้พีค (peak) มากขึ้นและให้ค่า RT เดียวกัน ดังนั้นสรุปได้ว่าเป็นสารชนิดเดียวกันนั้นคือ เบนซิน กับ ไอโซออกเทน

ดังนั้นในงานวิจัยฉบับนี้มีความเป็นไปได้ในการผลิตไบโอแก๊สโซลีนจากกระบวนคะตะไลติกแครกกิ้งของน้ำมันปาล์มรีไฟน์ โดยใช้เครื่อง MAT Unit ซึ่งทำการศึกษาสภาวะที่เหมาะสมในหัวข้อถัดไป

4.3.4 ศึกษาอิทธิพลของความเร็วปริภูมิ (WHSV) และอุณหภูมิที่มีผลต่อการแตกตัวของน้ำมันปาล์มรีไฟน์ด้วยกระบวนการคะตะไลติกแครกกิ้ง (Catalytic Cracking) โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิด Al_2O_3

ภาพประกอบที่ 4-13 แสดงอิทธิของความเร็วปริภูมิ (WHSV) ที่มีผลต่อการแตกตัวของน้ำมันปาล์มรีไฟน์ที่อุณหภูมิ 450 500 และ 550 องศาเซลเซียส โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิด Al_2O_3 ซึ่งจะเห็นได้ว่าช่วงแรกของกราฟเมื่อความเร็วปริภูมิเพิ่มขึ้นส่งผลให้ค่าผลได้ของผลิตภัณฑ์เหลวอินทรีย์ (OLP) เพิ่มขึ้นเช่นกัน แต่เมื่อความเร็วปริภูมิมีค่ามากกว่า 213 ชั่วโมง $^{-1}$ ลักษณะกราฟที่ได้มีแนวโน้มของค่าร้อยละผลได้ของ OLP ลดต่ำลง เนื่องจากการป้อนน้ำมันปาล์มรีไฟน์เร็วขึ้นทำให้การแตกตัวของน้ำมันปาล์มรีไฟน์น้อยลงหรืออาจจะกล่าวได้ว่าระยะเวลาของการแตกตัวไม่เหมาะสม



ภาพประกอบที่ 4-13 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างความเร็วปริภูมิ (WHSV) ต่างๆ กับร้อยละผลได้ของ OLP โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิด Al_2O_3

จากผลการทดลองเป็นการใช้กระบวนการคะตะไลติกแครกกิ้ง (Catalytic Cracking) โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิด Al_2O_3 สรุปได้ว่าที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส และความเร็วปริภูมิ 213 ชั่วโมง $^{-1}$ ให้ค่าร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์อินทรีย์เหลว (Yield of OLP, wt%) สูงสุดเท่ากับ 92 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก

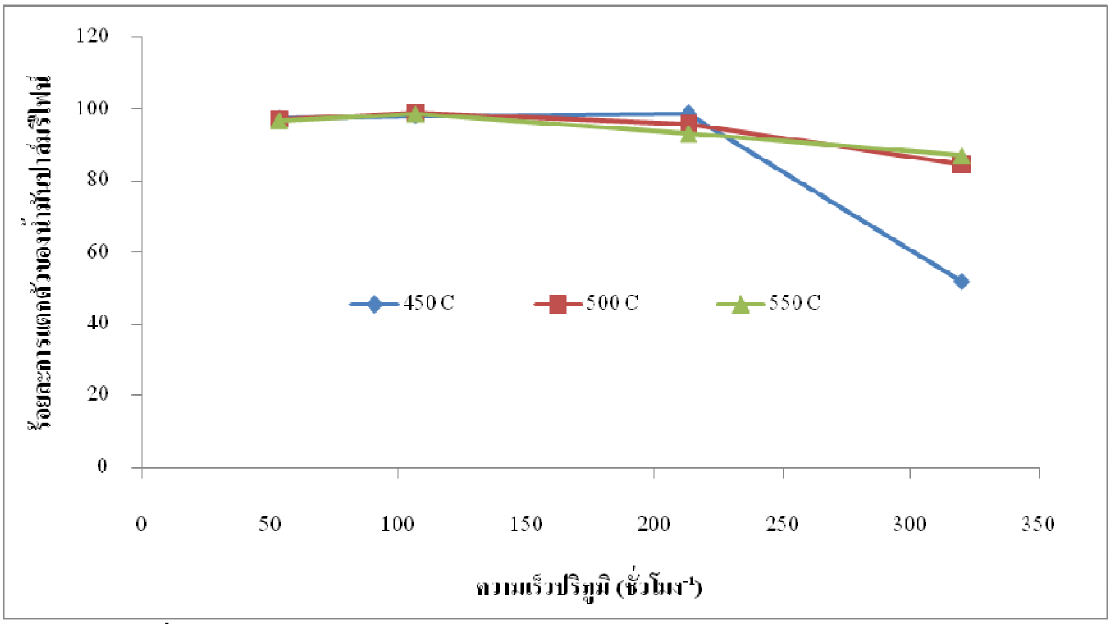
ดังนั้นในงานวิจัยนี้มีความเป็นไปได้ในการผลิตไบโอแก๊สโซลีนจากกระบวนคะตะไลติกแครกกิ้งของน้ำมันปาล์มรีไฟน์ โดยใช้เครื่อง MAT Unit ซึ่งทำการศึกษาสภาวะที่เหมาะสมในหัวข้อถัดไป

4.4 ศึกษาสภาวะที่เหมาะสมในการผลิตไบโอแก๊สโซลีน

งานวิจัยฉบับนี้เป็นการใช้กระบวนการคะตะไลติกแครกกิ้งในการผลิตไบโอแก๊สโซลีนด้วยเครื่อง MAT Unit โดยมีตัวเร่งปฏิกิริยาชนิด HZSM-5 ดังนั้นจึงได้มีการศึกษาอิทธิพลต่างๆ ที่มีผลต่อการผลิตไบโอแก๊สโซลีน เพื่อให้ได้สภาวะที่เหมาะสมกับกระบวนการดังกล่าว

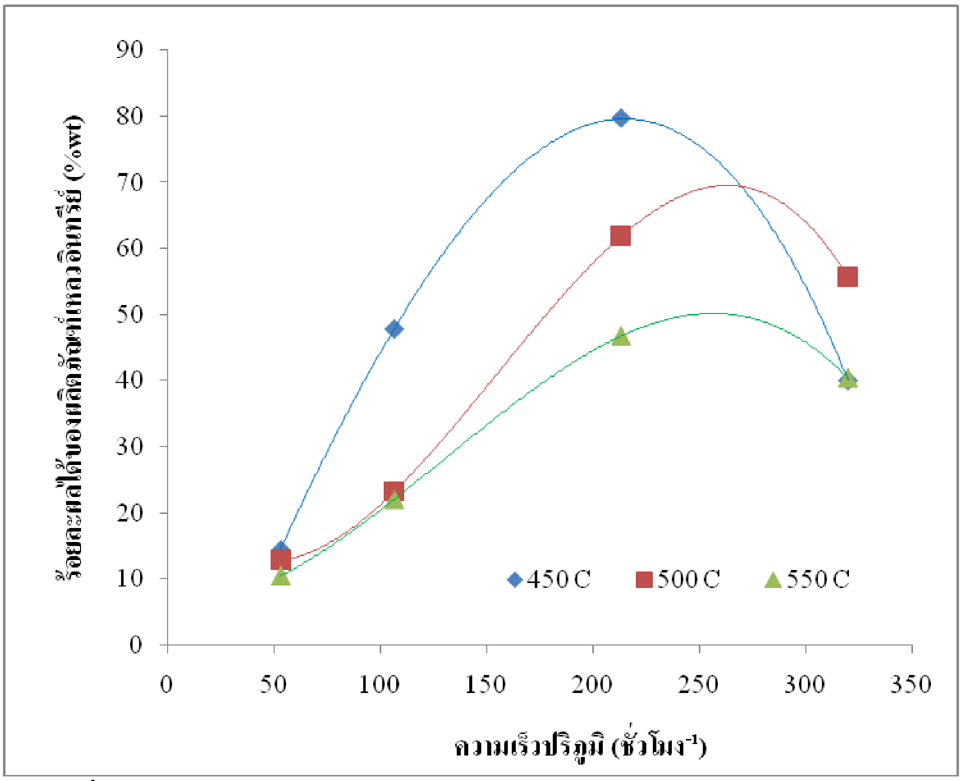
4.4.1 ศึกษาอิทธิพลของความเร็วปริภูมิ (WHSV) และอุณหภูมิที่มีผลต่อการแตกตัวของน้ำมันปาล์มรีไฟน์ด้วยคะตะไลติกแครกกิ้ง (Catalytic Cracking)

ภาพประกอบที่ 4-14 แสดงอิทธิพลของความเร็วปริภูมิ (WHSV) และอุณหภูมิที่มีผลต่อการแตกตัวของน้ำมันปาล์มรีไฟน์ ในกรณีมีตัวเร่งปฏิกิริยาชนิด HZSM-5 ที่อุณหภูมิ 450 500 และ 550 องศาเซลเซียส พบว่าช่วงแรกของกราฟเมื่อความเร็วปริภูมิเพิ่มขึ้นส่งผลให้ค่าร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์เหลวอินทรีย์ (OLP) เพิ่มขึ้นเช่นกัน แต่เมื่อความเร็วปริภูมิมีค่ามากกว่า 213 ชั่วโมง $^{-1}$ ลักษณะกราฟที่ได้มีแนวโน้มของค่าร้อยละผลได้ของ OLP ลดต่ำลง เนื่องจากการป้อนน้ำมันปาล์มรีไฟน์เร็วขึ้นทำให้การแตกตัวของน้ำมันปาล์มรีไฟน์ด้วยความร้อนน้อยลงหรืออาจจะกล่าวได้ว่าระยะเวลาของการแตกตัวไม่เหมาะสม ซึ่งให้ผลการทดลองในลักษณะเดียวกันทุกสภาวะการทดลอง นอกจากนี้ยังพบว่าเมื่อความเร็วปริภูมิเพิ่มขึ้นจะส่งผลให้ค่าร้อยละของการแตกตัว (% Conversion) ลดลง เนื่องจากค่าความเร็วปริภูมิเพิ่มขึ้นเป็นการเพิ่มอัตราการป้อนน้ำมันปาล์มรีไฟน์ทำให้เวลาที่สารป้อนอยู่ในเครื่องปฏิกรณ์น้อยลง จึงทำให้เวลาการสัมผัสระหว่างสารป้อนกับตัวเร่งปฏิกิริยาลดลงด้วย ดังนั้นน้ำมันปาล์มรีไฟน์ที่ถูกป้อนด้วยความเร็วปริภูมิ (WHSV) สูงจึงมีร้อยละการแตกตัว (%Conversion) ต่ำกว่าเมื่อถูกป้อนด้วยความเร็วปริภูมิต่ำ ซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัยของ Farouq A. et al., 2009 และเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้นจะส่งผลให้ร้อยละของการแตกตัวของน้ำมันปาล์มรีไฟน์เพิ่มขึ้น ทั้งนี้สอดคล้องกับสมบัติของปฏิกิริยาเคมีทั่วไป เนื่องจากการเพิ่มอุณหภูมิเท่ากับเป็นการเพิ่มพลังงานให้กับสารตั้งต้นมีผลให้ปฏิกิริยาเกิดได้ดีขึ้น นอกจากนี้ปฏิกิริยาการแตกตัวเป็นปฏิกิริยาดูดกลืนความร้อน (Endothermic) การเพิ่มอุณหภูมิจึงเป็นการกระตุ้นให้ปฏิกิริยาเกิดได้ดีขึ้น (Sadeghbeigi et al., 1995) ซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัยของ Farouq A. et al., 2009

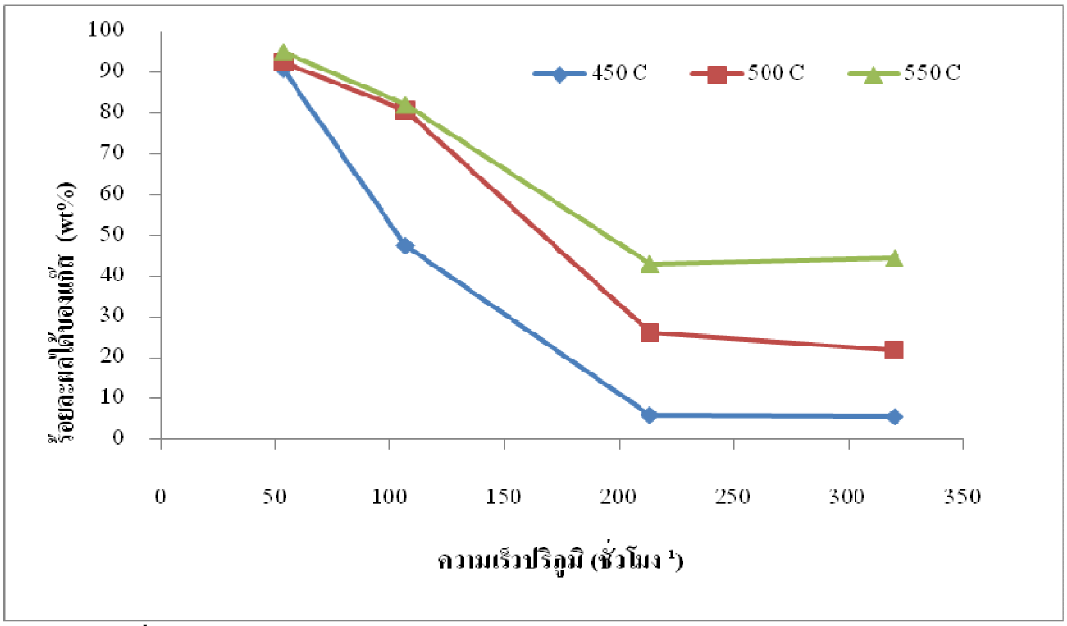


ภาพประกอบที่ 4-14 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างความเร็วปริภูมิ (WHSV) กับค่าร้อยละการแตกตัวของน้ำมันปาล์มรีไฟน์ โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิด HZSM-5

จากผลการทดลองสรุปได้ว่าที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส และความเร็วปริภูมิ 107 ชั่วโมง$^{-1}$ ให้ค่าร้อยละการแตกตัวของน้ำมันปาล์มรีไฟน์ (%Conversion) สูงสุดเท่ากับ 99 เปอร์เซ็นต์ แสดงให้เห็นถึงประสิทธิภาพของเครื่อง MAT Unit ที่สามารถแตกตัวสายโซ่ไฮโดรคาร์บอนยาวในโครงสร้างของน้ำมันปาล์มรีไฟน์ให้มีสายโซ่ไฮโดรคาร์บอนสั้นลงได้



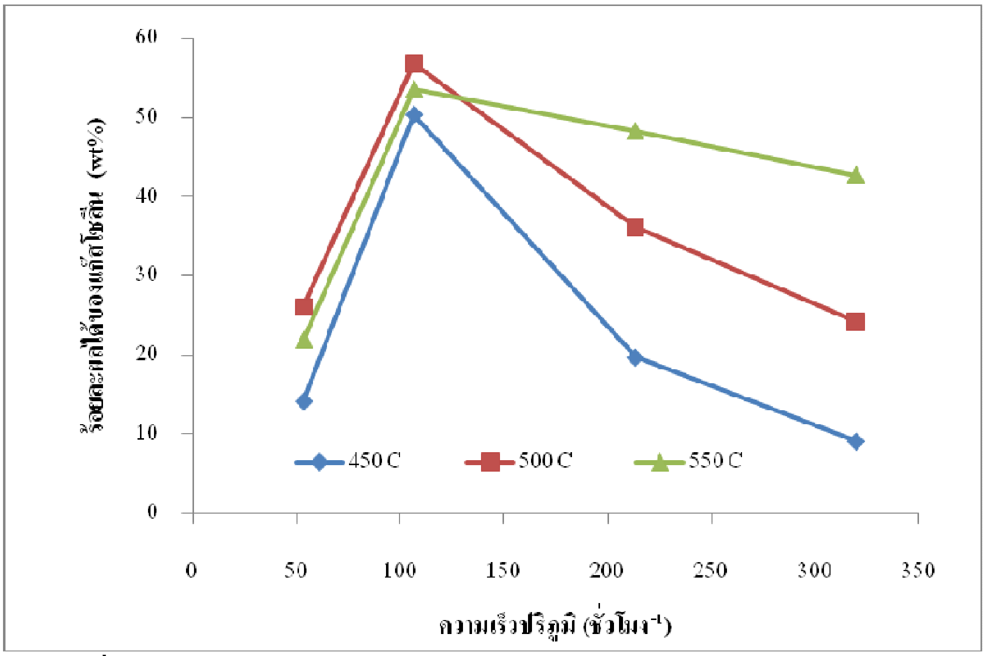
ภาพประกอบที่ 4-15 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างความเร็วปริภูมิ (WHSV) ต่างๆ กับร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์อินทรีย์เหลว (OLP) โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิด HZSM-5



ภาพประกอบที่ 4-16 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างความเร็วปริภูมิ (WHSV) ต่างๆ กับร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์แก๊ส (Gas) โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิด HZSM-5

ภาพประกอบที่ 4-15 และ 4-16 เมื่อพิจารณาผลผลิตที่ได้จากการแตกตัวที่อุณหภูมิต่างกัน พบว่าเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้นส่งผลให้ร้อยละการแตกตัวของน้ำมันปาล์มรีไฟน์เพิ่มขึ้นโดยที่อุณหภูมิ 450 องศาเซลเซียส ให้ผลผลิตที่เป็นของเหลวมากกว่าผลผลิตที่เป็นแก๊ส ที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส ให้ผลผลิตที่เป็นของเหลวและแก๊สในปริมาณที่ใกล้เคียงกัน และที่อุณหภูมิ 550 องศาเซลเซียส จะให้ผลผลิตที่เป็นแก๊สมากกว่าผลผลิตที่เป็นของเหลว แสดงให้เห็นว่าเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้นจะมีผลให้การแตกตัวเพิ่มขึ้นโดยผลิตที่เพิ่มขึ้นส่วนใหญ่เป็นผลผลิตที่อยู่ในสถานะแก๊ส (จุดเดือดต่ำ หรือมีจำนวนคาร์บอนอะตอมในโมเลกุลต่ำ) นั้นคือที่อุณหภูมิสูงๆ (เช่นที่ 550 องศาเซลเซียส) เมื่อน้ำมันปาล์มรีไฟน์เกิดการแตกตัวแล้วยังมีการแตกตัวต่อไปอย่างต่อเนื่อง (Over cracking) จนได้ผลผลิตที่มีจำนวนคาร์บอนในโมเลกุลต่ำ (C_1-C_3) ซึ่งเป็นผลผลิตที่อยู่ในสถานะแก๊ส นอกจากนั้นการเพิ่มอุณหภูมิยังทำให้เกิดการแตกตัวเชิงความร้อน (Thermal Cracking) เพิ่มขึ้นด้วย ซึ่งการแตกตัวเชิงความร้อนให้ผลผลิตที่เป็น C_1 และ C_2 ส่วนใหญ่ (Sadeghbeigi et al., 1995) จึงทำให้ได้ผลผลิตที่ได้จากการแตกตัวที่อุณหภูมิสูง (550 องศาเซลเซียส) เป็นผลผลิตที่อยู่ในสถานะแก๊สมากกว่าผลผลิตที่เป็นของเหลว

จากผลการทดลองเป็นการใช้กระบวนการคะตะไลติกแครกกิ้ง โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิด HZSM-5 สรุปได้ว่าที่อุณหภูมิ 450 องศาเซลเซียส และความเร็วปริภูมิ 213 ชั่วโมง$^{-1}$ ให้ค่าร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์อินทรีย์เหลว (Yield of OLP, wt%) สูงสุดเท่ากับ 79 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก และในกรณีที่มีการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิด Al_2O_3 ให้ค่าร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์อินทรีย์เหลวเท่ากัน แต่ที่สภาวะอุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส และความเร็วปริภูมิ 213 ชั่วโมง$^{-1}$ ในกรณีที่มีการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิด Al_2O_3 ให้ค่าร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์อินทรีย์เหลวสูงสุดดังที่ได้กล่าวไว้ข้างต้น ส่วนกรณีที่มีการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิด HZSM-5 ให้ค่าร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์อินทรีย์เหลวเท่ากับ 62 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก แสดงให้เห็นถึงความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งสองชนิดที่แตกต่างกันคือตัวเร่งปฏิกิริยาชนิด HZSM-5 มีค่าความว่องไวที่สูงกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาชนิด Al_2O_3 ส่งผลให้ค่าร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์อินทรีย์เหลวแตกต่างกัน เนื่องจากค่าความว่องไวสูงจะทำให้ไฮโดรคาร์บอนในน้ำมันปาล์มรีไฟน์มีการแตกตัวที่ดีมาก ส่งผลให้เกิดผลิตภัณฑ์ที่อยู่ในสถานะแก๊สมากกว่าผลิตภัณฑ์ที่อยู่ในสถานะของเหลว นอกจากนี้พบว่าที่อุณหภูมิ 550 องศาเซลเซียส และความเร็วปริภูมิ 53 ชั่วโมง$^{-1}$ ให้ค่าร้อยละผลได้ของแก๊ส (Yield of gas, v/w%) สูงสุดเท่ากับ 95 เปอร์เซ็นต์โดยปริมาตรต่อน้ำหนัก



ภาพประกอบที่ 4-17 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างความเร็วปริภูมิ (WHSV) กับร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์แก๊สโซลีน (Gasoline) โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิด HZSM-5

ภาพประกอบที่ 4-17 แสดงอิทธิพลของความเร็วปริภูมิ (WHSV) ที่มีผลต่อการแตกตัวของน้ำมันปาล์มรีไฟน์ ในกรณีมีตัวเร่งปฏิกิริยาชนิด HZSM-5 ที่อุณหภูมิ 450 500 และ 550 องศาเซลเซียส พบว่าช่วงแรกของกราฟเมื่อความเร็วปริภูมิเพิ่มขึ้นส่งผลให้ค่าร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์แก๊สโซลีน (Gasoline) เพิ่มขึ้นเช่นกัน แต่เมื่อความเร็วปริภูมิมีค่ามากกว่า 107 ชั่วโมง $^{-1}$ ลักษณะกราฟที่ได้มีแนวโน้มของค่าร้อยละผลได้ของ Gasoline ลดต่ำลง เนื่องจากอัตราการป้อนน้ำมันปาล์มรีไฟน์เร็วขึ้นทำให้การแตกตัวของน้ำมันปาล์มรีไฟน์น้อยลงหรืออาจกล่าวได้ว่าระยะเวลาของการเกิดปฏิกิริยาไม่เหมาะสม และทุกสภาวะการทดลองให้ผลการทดลองลักษณะเดียวกัน

จากผลการทดลองเป็นการใช้กระบวนการคะตะไลติกแครกกิ้ง (Catalytic Cracking) โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิด HZSM-5 สรุปได้ว่าที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส และความเร็วปริภูมิ 107 ชั่วโมง $^{-1}$ ให้ค่าร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์แก๊สโซลีน (Yield of Gasoline, wt%) สูงสุดเท่ากับ 57 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ดังนั้นในงานวิจัยฉบับนี้จึงเลือกสภาวะดังกล่าวเป็นสภาวะที่เหมาะสมในการผลิตไบโอแก๊สโซลีนด้วยเครื่อง MAT Unit

บทที่ 5

สรุปผลการทดลอง

5.1 สรุป

จากการศึกษาลักษณะและคุณสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งสองชนิด HZSM-5 กับ Pretreated HZSM-5 ด้วยเทคนิค BET หาพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา พบว่าเวลาที่เหมาะสมในการให้ความร้อนกับตัวเร่งปฏิกิริยาเป็น 6 ชั่วโมง และพื้นที่ผิว 400 ตารางเมตรต่อกรัมของตัวเร่งปฏิกิริยา นำตัวเร่งปฏิกิริยาไปตรวจสอบยืนยันผลเพิ่มเติมด้วยวิธี XRD พบว่าลักษณะกราฟ (Fingerprint) ของตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งสองชนิดปรากฏจุดสูงสุดที่เกิดการหักเหของรังสีเอ็กซ์ที่เด่นชัดมุมองศา (2θ) เดียวกัน ประมาณ 7.9° กับ 8.9° และ 23° ถึง 25° กล่าวได้ว่าเป็นสารชนิดเดียวกันคือ HZSM-5 ดังนั้นนำตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งสองชนิดตรวจสอบยืนยันผลเพิ่มเติมด้วยการศึกษาเกี่ยวกับหมู่ฟังก์ชันของตัวเร่งปฏิกิริยาดังกล่าวด้วยวิธี Fourier-Transformed Infrared Spectroscopy (FT-IR) ได้ลักษณะกราฟที่เหมือนกันและคำนวณหาค่าความเป็นกรดของตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งสองชนิดให้ผลลัพธ์เท่ากันคือ Num□er of Brönsted และ Num□er of Lewis ได้เท่ากับ 134, 61 ไมโครโมลต่อกรัมของตัวเร่งปฏิกิริยา ตามลำดับ สามารถยืนยันได้ว่าแก๊สไฮโดรเจนไม่มีอิทธิพลต่อค่าความเป็นกรดของตัวเร่งปฏิกิริยา ดังนั้นงานวิจัยฉบับนี้จึงเลือกใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิด HZSM-5 ในการผลิตไบโอแก๊สโซลีนด้วยกระบวนการคะตะไลติกแครกกิ้ง

จากการศึกษาช่วงของอุณหภูมิที่ใช้ในการทดลองด้วยเครื่อง Thermogravimetric Analyzer (TGA) พบว่าการศึกษาการเปลี่ยนแปลงน้ำหนักของน้ำมันปาล์มรีไฟน์ต่อการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิโดยให้ความร้อนในช่วงอุณหภูมิ 50-600 องศาเซลเซียสและเวลาในการทำปฏิกิริยา 120 นาที พบว่าหลังอุณหภูมิ 450 องศาเซลเซียส กราฟเริ่มคงที่และน้ำหนักของน้ำมันปาล์มรีไฟน์ที่เหลือจากการให้ความร้อนมีเพียง 0.054 % ซึ่งส่วนนี้เป็นส่วนที่เหลือที่ไม่สามารถเปลี่ยนสถานะของน้ำมันปาล์มรีไฟน์จากเฟสของเหลวไปอยู่ในเฟสแก๊สได้หมด ดังนั้นสามารถกล่าวได้ว่าที่อุณหภูมิ 450 องศาเซลเซียส เป็นอุณหภูมิเริ่มต้นที่สามารถเปลี่ยนสถานะของน้ำมันปาล์มรีไฟน์จากเฟสของเหลวไปเป็นเฟสแก๊สได้มากที่สุด จากผลการทดลองดังกล่าวสามารถเลือกช่วงอุณหภูมิในการให้ความร้อนกับน้ำมันปาล์มที่เหมาะสมกับกระบวนการคะตะไลติกแครกกิ้ง คือ 450 500 และ 550 องศาเซลเซียส

จากนั้นทำการศึกษาความเป็นไปได้ในการผลิตไบโอแก๊สโซลีนด้วยกระบวนการเทอร์มัลแครกกิ้ง (ไม่มีตัวเร่งปฏิกิริยา) ผลการศึกษาความเป็นไปได้ในการผลิตไบโอแก๊สโซลีนด้วยกระบวนการเทอร์มัลแครกกิ้ง (Thermal Cracking) และศึกษาองค์ประกอบของผลิตภัณฑ์เหลวอินทรีย์ที่ได้ (OLP) ด้วยเครื่อง GC-FID พบว่าน้ำมันปาล์มรีไฟน์โดยส่วนใหญ่มีความยาวของสายโซ่ไฮโดรคาร์บอนอยู่ในช่วง C_{12}-C_{24} เมื่อผ่านกระบวนการเทอร์มัลแครกกิ้งด้วยเครื่อง MAT Unit มีการเปลี่ยนแปลงความยาวของสายโซ่ไฮโดรคาร์บอนที่สั้นลง และที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส ความเร็วปริภูมิ 213 ชั่วโมง$^{-1}$ ให้ค่าร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์อินทรีย์เหลว (Yield of OLP, wt%) สูงสุดเท่ากับ 23 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก นอกจากนี้ศึกษาความเป็นไปได้ในการผลิตไบโอแก๊สโซลีนด้วยกระบวนการคะตะไลติกแครกกิ้ง (Catalytic Cracking) โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิด Al_2O_3 ที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส และความเร็วปริภูมิ 213 ชั่วโมง$^{-1}$ ให้ค่าร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์อินทรีย์เหลว (Yield of OLP, wt%) สูงสุดเท่ากับ 92 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ดังนั้นในงานวิจัยนี้มีความเป็นไปได้ในการผลิตไบโอแก๊สโซลีนจากกระบวนคะตะไลติกแครกกิ้งของน้ำมันปาล์มรีไฟน์ โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิด HZSM-5 ด้วยเครื่อง MAT Unit แต่อย่างไรก็ตามจากการศึกษาด้วยกระบวนการเทอร์มัลแครกกิ้ง (ไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา) และกระบวนการคะตะไลติกแครกกิ้ง โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิด Al_2O_3 ไม่ได้ตรวจวัดไบโอแก๊สโซลีน เนื่องจากไม่ได้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาหลักในงานวิจัยฉบับนี้

จากการศึกษาสภาวะที่เหมาะสมในการผลิตไบโอแก๊สโซลีนด้วยกระบวนการคะตะไลติกแครกกิ้งของน้ำมันปาล์มรีไฟน์ โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิด HZSM-5 ที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส และความเร็วปริภูมิ 107 ชั่วโมง$^{-1}$ ให้ค่าร้อยละการแตกตัวของน้ำมันปาล์มรีไฟน์ (%Conversion) สูงสุดเท่ากับ 99 เปอร์เซ็นต์ แสดงให้เห็นถึงประสิทธิภาพของเครื่อง MAT Unit ที่สามารถแตกตัวสายโซ่ไฮโดรคาร์บอนยาวในโครงสร้างของน้ำมันปาล์มรีไฟน์ให้มีสายโซ่ไฮโดรคาร์บอนสั้นลงได้ โดยให้ค่าร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์อินทรีย์เหลว (Yield of OLP, wt%) เท่ากับ 23 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก และร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์แก๊สโซลีน (Yield of Gasoline, wt%) สูงสุดจากทุกสภาวะการทดลองเท่ากับ 57 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ให้ค่าร้อยละผลได้ของแก๊ส (Yield of gas, v/w%) เท่ากับ 80 เปอร์เซ็นต์โดยปริมาตรต่อน้ำหนัก แต่อย่างไรก็ตามที่อุณหภูมิ 450 องศาเซลเซียส และความเร็วปริภูมิ 213 ชั่วโมง$^{-1}$ ให้ค่าร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์เหลวอินทรีย์ (Yield of OLP, wt%) สูงสุดเท่ากับ 79 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก แต่ให้ค่าร้อยละผลได้ของแก๊สโซลีน (Yield of Gasoline, wt%) เท่ากับ 20 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก สามารถกล่าวได้ว่าค่าร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์อินทรีย์เหลวสูงสุดไม่ได้ส่งผลให้ค่าร้อยละผลได้ของแก๊สโซลีนสูงสุดด้วย

ดังนั้นสามารถสรุปได้ว่าในงานวิจัยฉบับนี้เลือกสภาวะที่ให้ค่าร้อยละผลได้ของแก๊สโซลีนสูงสุดเป็นสภาวะที่เหมาะสมการผลิตไบโอแก๊สโซลีนด้วยกระบวนการคะตะไลติกแครกกิ้ง โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิด HZSM-5 ด้วยเครื่อง MAT Unit

5.2 ข้อเสนอแนะ

ตัวเร่งปฏิกิริยา

ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นของแข็งซึ่งใช้ในงานวิจัยฉบับนี้ เมื่อทำการโหลดแล้วควรเก็บไว้ในโถดูดความชื้น เนื่องจากตัวเร่งปฏิกิริยามีความสามารถในการดูดซับน้ำที่มีอยู่ในอากาศค่อนข้างสูง และตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ควรมีความค่าความเป็นกรดที่สูง ซึ่งเหมาะกับกระบวนการคะตะไลติกแครกกิ้ง นอกจากนี้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้มีค่าความว่องไวสูง ควรมีการลดค่าความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยาก่อนนำมาใช้งาน เพื่อให้ตัวเร่งปฏิกิริยามีค่าความว่องไวที่เหมาะสมกับกระบวนการคะตะไลติกแครกกิ้งด้วยเครื่อง MAT Unit เพื่อผลิตไบโอแก๊สโซลีน

แก๊สโซลีน

งานวิจัยฉบับนี้คำนวณหาปริมาณไบโอแก๊สโซลีนอย่างคร่าวๆ โดยการใช้น้ำมันเบนซิน 91 ของ ปตท เป็นสารมาตรฐาน โดยการนำสารมาตราฐานฉีดด้วยเครื่อง GC-FID พบว่าช่วง RT ที่ 3-15 นาที ให้ลักษณะของกราฟที่จุดสูงสุด (Peak) ที่เด่นชัด (ภาคผนวก ค) จึงเลือกใช้เป็นช่วง RT ของแก๊สโซลีนในการคำนวณหาพื้นที่ใต้กราฟของ OLP ที่ช่วง RT ดังกล่าวซึ่งได้ค่าที่ไม่มีความแม่นยำ ดังนั้นควรทำการวิเคราะห์หาปริมาณไบโอแก๊สโซลีนใน OLP โดยการหาจุดเดือดของไบโอแก๊สโซลีนแล้วตั้งโปรแกรมของเครื่อง GC-FID ในช่วงจุดเดือดของไบโอแก๊สโซลีน ได้ค่าที่มีความแม่นยำมากกว่า

ผลิตภัณฑ์เหลวอินทรีย์ (OLP) และ แก๊ส (Gas)

การเก็บตัวอย่างสารอินทรีย์เหลวควรเก็บไว้ในห้องแช่เย็น เพื่อป้องกันการระเหยของสารอินทรีย์แล้วนำตัวอย่างไปฉีด GC-FID ให้เร็วที่สุด ไม่ควรเก็บตัวอย่างไว้นานเกินสองวัน การเก็บตัวอย่างต้องระวังการรั่วของแก๊ส และการวัดปริมาตรของแก๊สค่อนข้างยุ่งยากและแก๊สมีปริมาตรน้อยมาก ดังนั้นควรใช้กระบอกตวงที่มีสเกลละเอียด นอกจากนี้สายยางที่ใช้ในการเก็บแก๊สต้องมีความยาวมากพอเพื่อป้องกันผลิตภัณฑ์เหลวอินทรีย์หลุดเข้าไปในขวดเก็บแก๊ส

เครื่อง MAT Unit

ก่อนการใช้เครื่อง MAT Unit ควรทำการ Cali□rate Syring Pump และ Flowrate Meter ทุกครั้งที่มีการใช้งาน เพื่อความถูกต้องในการหาปริมาณสารที่ป้อนเข้าสู่ถังปฏิกรณ์ และตรวจสอบระบบไฟฟ้าของเครื่อง MAT Unit ทั้งระบบ เพื่อความปลอดภัยในการทำการทดลอง

ถังปฏิกรณ์ (Reactor)

ควรทำความสะอาดถังปฏิกรณ์ทุกครั้งที่มีการใช้งานเพื่อความแม่นยำในการทดลอง เนื่องจากอาจยังมีน้ำมันปาล์มรีไฟน์เหลืออยู่จากการทดลองและส่งผลให้เกิดการแตกตัวน้ำมันปาล์มรีไฟน์ โดยที่น้ำหนักของน้ำมันปาล์มรีไฟน์มีค่าไม่เท่ากับที่ต้องการ

บรรณานุกรม

กิตติภูมิ ศุภลักษณ์ปัญญา. 2548. การผลิตไบโอดีเซลจากน้ำมันปาล์มดิบ โดยกรรมวิธีโอโซเนชั่นเชิงเร่งปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาซัลโฟเนตวานาเดีย-ไททาเนีย และแอมเบอร์ลิสต์. วิทยานิพนธ์วิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต. มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์.

นุริยา กาเจ, อธิชา ฉายสุวรรณ, และ โสมวดี ไชยอนันต์สุจริต. 2550. การแตกแยกของพอลิโพรพิ-ลีนบนตัวเร่งปฏิกิริยาผสมซีโอไลต์บีตา/อะลูมิเนียมเอชเอ็มเอส. Congress on Science and Technology of Thailand 33 (3) : 1-4.

ปิยสวัสดิ์ อัมระนันทน์. 2550. คำนำเสนอ. ใน พลังงานกู้โลกร้อน เชื้อเพลิงทางเลือกทางรอดประเทศไทย, ปิยาวันทน์ ประยุกต์ศิลป์, บรรณาธิการ. กรุงเทพฯ : สำนักงานนโยบายและแผนพลังงาน กระทรวงพลังงาน.

พูนสุข พึ่งธรรม, สุชญา นิติวัฒนานนท์, และ ธราพงษ์ วิทิตศานต์. 2545. การแตกตัวของพอลิพรอพิลีนภายใต้บรรยากาศไฮโดรเจนโดยตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็กบนถ่านกัมมันต์จากปาล์มน้ำมัน. วิจัยวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย 27 (1) : 59-71.

Avelino Corma , George W. Huber, Lauvanaud , P. O'Connor.2007. Processing biomass-derved oxygenates in the oil refinery: Catalytic cracking (FCC) reaction pathways and role of catalyst. Journal of catalysis, 247:307-327.

Baerlocher, C., Meire W. M., and Olson, D. H. 2001. Atlas of Zeolite Framework Types. 5th ed. Amsterdam: Elsevir Science.

Brait,A., Koopmans,A., Weinstabl,H. 1998. Hexadecane Conversion in the Evaluation of Commercial Fluid Catalytic Cracking Catalyst. Industrial & Engineering Chemical Research. 37: 873-881

B.K. Barnwal, et al. 2004. Prospects of biodiesel production from vegetable oils in India. Renewable and Sustainable Energy Reviews 9, (May) : 363-378.

Chong, C.L. 1993 Chemical and Physical Properties of Palm Oil and Palm Kurnel Oil. In: PORIM. Ed.Selected Readings on Palm Oil and Its Uses. Kuala Lumpur: PORIM, 12-32.

Degnan T.F., Chitnis G. K. and Schipper P.H. 2000 History of ZSM-5 Fluid Catalytic Cracking additive Development at Mobil. Microporous and Mesoporous Materials. 35-36: 245-252.

Farouq A. Twaiq et al. 2003. Liquid hydrocarbon fuels from palm oil by catalytic crackind over aluminosilicate mesoporous catalysts with various Si/Al ratios. Microporous and Mesoporous Materials 64:95-107.

Farouq A. Twaiq et al. 2003. Catalytic conversion of palm oil over mesoporous aluminosilicate MCM-41 for the production of liquid hydrocarbon fuels. Fuel Processing Technology 84:105-120.

Glay, J.H. and Handwerk, G.E. 1994. Petroleum Refining Thechnology and Economics. Marcel Dekker, Inc., Newyork.

Hughes, T. R. and White, H. M. A study of the Surface Structure of Decationized Y Zeolite by quantitive Infrared Spectroscopy. Journal of Physical Chemistry. 71: 2192-2201.

Ivan Yared et al. 2008. Modeling of Liquid Hydrocarbon Fuel Production From Palm Oil Via Catalytic Cracking Using MCM-41 as Catalyst. ARPN Journal of Engineering and Applied Sciences. APRIL. VOL.3,NO.2.

John D. Adjaye, et al. 1996. Catalytic conversion of a biofuel to hydrocarbons:effect of mixtures of HZSM-5 and silica-alumina catalysts on product distribution. Fuel Processing Technology 48, (March) : 115-143.

Kumar, N., Nieminen, V., Demirkan, K., Salmi, T., Murzin, D. Y. and Laine, E. 2002. Effect of Synthesis Time and Mode of Stairring on Physio-Chemical and Catalytic Properties of ZSM-5 Zeolite Catalyst. Applied Catalysis A: General. 235: 13-123.

Lide, D.R. 1992-1993. CRC Handbook of Chemistry and Physics. 73rd Edition. Boca Raton, Florida, USA: CRC Press Inc.

Lovasic, P. G., Jambrec, N, Siftar, D. D. and Prostenik M. V. 1990. Determination of Catalytic Reformed Gasoline Octane Number by High Resolution Gas Chomatografi. Fuel. 69: 525-528.

Masjuki, H., Zaki, A. M. and Sapuan, S. M. 1993. A Rapid Test to Measure Performed, Emission and Wear of a Diesel Engine Fueled with Palm Oil Deisel. Journal of the American Oil Chemis's Society (JAOCS). 70: 1021-1025.

Meyers, R.A. 1986. Handbook of Petroleum Refining Process.

Pramila Tamunaidu, Subhash Bhatia. 2007. Catalytic cracking of palm oil for the Production of biofuels:Optimization studies. Bioresource Technology, 98:3593-3601.

Pramot Chaivate. 1990. Petroleum Technology. Chulalongkorn University.

Sadeghbeige, R. 1995. Fluid Catalytic Cracking Handbook. Gulf Publishing Company, Houston, Taxah.

Scherzer, J. 1990. Octane-Enhancing Zeolite FCC catalyst. New York: Marcel Dekker.

Smart, L. and Moore, E. 1992. Solid State Chemistry, and Introduction. London: Chapman and Hall.

S.M. Sadramel, et al. 2008. Modeling representation of canola oil catalytic cracking for The production of renewable aromatic hydrocarbons. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, (February): 2147-2155.

Thiam Leng Chew, Subhash Bhatia. 2008. Catalytic processes towards the production of biofuels in a palm oil and oil palm biomass- based biorefinery. Bioresource Technology 99 7911-7922

Tirena Bahnur Siregar, et al. 2006. Catalytic cracking of palm oil to gasoline over pretreated Cu-ZSM-5. Journal Technology 44, (June): 69-82.

Venugo, P.B. and Habib, E.T., Jr. 1979. Fluid Catalytic Cracking with Zeolite Catalysts. Mercel Dekker, Inc., New York and Basel.

Willson, J.W. 1997. Fluid Catalytic Cracking Technology and Operations. Peann Well Pubplishing Company, Tulsa, Oklakoma.

Xander Dupain, et al. 2006. Cracking of a rapeseed vegetable oil under realistic FCC conditions. Applied Catalysis B: Environmental 72, (October) : 44–61.

Yean-Sang Ooi, Subhash Bhatia. 2007. Aluminum-containing SBA-15 as cracking catalyst for the production of biofuel from waste used palm oil. Microporous Materials, 102:310-317

Yean-Sang Ooi, et al. 2004 Synthesis of composite material MCM-41/Beta and its catalytic performance in waste used palm oil cracking. Applied Catalysis A: General 274: 15-23.

Yean-Sang Ooi, et al. 2004. Catalytic conversion of palm oil-based fatty acid mixture to liquid fuel. Biomass and Bioenergy 27:477-484.

Yean-Sang Ooi, et al. 2004.Catalytic Cracking of Used Palm oil and palm oil Fatty Acids Mixture for the Production of Liquid Fuel: Kinetic Modeling. Energy & Fuels, 18:1555-1561.

ภาคผนวก

ภาคผนวก ก

ข้อมูลดิบ

ตารางที่ ก-1 แสดงข้อมูลดิบร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์อินทรีย์เหลวจากกระบวนการเทอร์มัลแครกกิ้ง (Thermal Cracking)

F_{RPO} (ml/min)	W_{RPO} (g)	Temp. (°C)	W_{OLP} (g)	Yield of OLP (wt%)
1	2.985	450	0.328	10.978
		500	0.511	17.134
		550	0.302	10.128
2	2.977	450	0.389	13.057
		500	0.521	17.508
		550	0.394	13.215
4	2.966	450	0.657	22.135
		500	0.714	24.075
		550	0.538	18.147
6	3.036	450	0.553	18.234
		500	0.614	20.232
		550	0.520	17.068

โดย F_{RPO} = อัตราการป้อนน้ำมันปาล์มรีไฟน์ (มิลลิลิตรต่อนาที)

W_{RPO} = น้ำหนักของน้ำมันปาล์มรีไฟน์ (กรัม)

Temp. = อุณหภูมิของถังปฏิกรณ์ (องศาเซลเซียส)

W_{OLP} = น้ำหนักของผลิตภัณฑ์เหลวอินทรีย์ (กรัม)

Yield of OLP = ร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์เหลวอินทรีย์ (เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก)

ตัวอย่างการคำนวณหาค่าร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์เหลวอินทรีย์ (เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก) ที่อัตราการป้อนน้ำมันปาล์มรีไฟน์ 4 มิลลิลิตรต่อนาที และอุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส

ร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์เหลวอินทรีย์ = ((0.714)/(2.966))x100 = 24.07

ตารางที่ ก-2 แสดงข้อมูลดิบร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์อินทรีย์เหลวจากกระบวนการคะตะไลติกแครกกิ้ง (Catalytic Cracking) โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิด Al_2O_3 จำนวน 1 กรัม

F_{RPO} (ml/min)	WHSV (h^{-1})	W_{RPO} (g)	Temp. (°C)	W_{OLP} (g)	Yield of OLP (wt%)
1	53	2.985	450	0.657	22.010
			500	1.648	55.209
			550	1.762	59.028
2	107	2.977	450	1.367	45.919
			500	1.867	62.714
			550	1.996	67.047
4	213	2.966	450	2.357	78.672
			500	2.757	92.023
			550	2.609	87.083
6	320	3.036	450	1.763	58.070
			500	1.728	56.917
			550	2.199	72.431

โดย F_{RPO} = อัตราการป้อนน้ำมันปาล์มรีไฟน์ (มิลลิลิตรต่อนาที)

WHSV = ความเร็วปริภูมิ (ชั่วโมง$^{-1}$)

W_{RPO} = น้ำหนักของน้ำมันปาล์มรีไฟน์ (กรัม)

Temp. = อุณหภูมิของถังปฏิกรณ์ (องศาเซลเซียส)

W_{OLP} = น้ำหนักของผลิตภัณฑ์เหลวอินทรีย์ (กรัม)

Yield of OLP = ร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์เหลวอินทรีย์ (เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก)

หมายเหตุ: ความหนาแน่นของน้ำมันปาล์มรีไฟน์ = 0.889 กรัมต่อมิลลิลิตร

ตัวอย่างการคำนวณหาค่า WHSV ที่อัตราการป้อนน้ำมันปาล์มรีไฟน์ 4 มิลลิลิตรต่อนาที และค่าร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์เหลวอินทรีย์ (เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก) ที่อัตราการป้อนน้ำมันปาล์มรีไฟน์ 4 มิลลิลิตรต่อนาที และอุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส

ความเร็วปริภูมิ = (4x0.889x60)/1 = 213.36

ร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์เหลวอินทรีย์ = ((2.757)/(2.996))x100 = 92.02

ตารางที่ ก-3 แสดงข้อมูลดิบร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์อินทรีย์เหลวจากกระบวนการคะตะไลติกแครกกิ้ง (Catalytic Cracking) โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิด HZSM-5 จำนวน 1 กรัม

F_{RPO} (ml/min)	WHSV (h^{-1})	W_{RPO} (g)	Temp. (°C)	W_{OLP} (g)	Yield of OLP (wt%)
1	53	2.985	450	0.432	14.472
			500	0.382	12.797
			550	0.313	10.486
2	107	2.977	450	1.424	47.833
			500	0.691	23.211
			550	0.656	22.036
4	213	2.966	450	2.387	79.673
			500	1.854	61.883
			550	1.401	46.762
6	320	3.036	450	1.216	40.053
			500	1.691	55.698
			550	1.227	40.415

โดย F_{RPO} = อัตราการป้อนน้ำมันปาล์มรีไฟน์ (มิลลิลิตรต่อนาที)

WHSV = ความเร็วปริภูมิ (ชั่วโมง$^{-1}$)

W_{RPO} = น้ำหนักของน้ำมันปาล์มรีไฟน์ (กรัม)

Temp. = อุณหภูมิของถังปฏิกรณ์ (องศาเซลเซียส)

W_{OLP} = น้ำหนักของผลิตภัณฑ์เหลวอินทรีย์ (กรัม)

Yield of OLP = ร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์เหลวอินทรีย์ (เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก)

ตัวอย่างการคำนวณหาร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์เหลวอินทรีย์ (เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก) ที่อัตราการป้อนน้ำมันปาล์มรีไฟน์ 4 มิลลิลิตรต่อนาที และอุณหภูมิ 450 องศาเซลเซียส

ร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์เหลวอินทรีย์ = ((2.387)/(2.996))x100 = 79.67

ตารางที่ ก-4 แสดงข้อมูลดิบร้อยละผลได้ของแก๊สจากกระบวนการคะตะไลติกแครกกิ้ง (Catalytic Cracking) โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิด HZSM-5 จำนวน 1 กรัม

F_{RPO} (ml/min)	WHSV (h^{-1})	W_{RPO} (g)	Temp. (°C)	V_{gas} (ml)	Yield of gas (v/w%)
1	53	2.985	450	2.70	90.6
			500	2.76	92.5
			550	2.83	95.1
2	107	2.977	450	1.41	47.4
			500	2.40	80.7
			550	2.44	82.1
4	213	2.966	450	0.18	6.0
			500	0.78	26.0
			550	1.28	43.0
6	320	3.036	450	0.17	5.6
			500	0.66	21.7
			550	1.35	44.5

โดย F_{RPO} = อัตราการป้อนน้ำมันปาล์มรีไฟน์ (มิลลิลิตรต่อนาที)

WHSV = ความเร็วปริภูมิ (ชั่วโมง$^{-1}$)

W_{RPO} = น้ำหนักของน้ำมันปาล์มรีไฟน์ (กรัม)

Temp. = อุณหภูมิของถังปฏิกรณ์ (องศาเซลเซียส)

V_{gas} = ปริมาตรของแก๊ส (มิลลิลิตร)

Yield of OLP = ร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์เหลวอินทรีย์ (เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก)

ตัวอย่างการคำนวณหาร้อยละผลได้ของแก๊ส(เปอร์เซ็นต์โดยปริมาตรต่อน้ำหนัก) ที่อัตราการป้อนน้ำมันปาล์มรีไฟน์ 1 มิลลิลิตรต่อนาที และอุณหภูมิ 550 องศาเซลเซียส

ร้อยละผลได้ของแก๊ส = ((2.83)/(2.985))x100 = 94.81

ตารางที่ ก-5 แสดงข้อมูลดิบร้อยละผลได้ของไบโอแก๊สโซลีนจากกระบวนการคะตะไลติกแครกกิ้ง (Catalytic Cracking) โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิด HZSM-5 จำนวน 1 กรัม

F_{RPO} (ml/min)	WHSV (h^{-1})	W_{RPO} (g)	Temp. (°C)	W_{OLP} (g)	Ratio of Area	Yield of gasoline (wt%)
1	53	2.985	450	0.432	0.326	14.085
			500	0.382	0.683	26.078
			550	0.313	0.698	21.845
2	107	2.977	450	1.424	0.353	50.290
			500	0.691	0.823	56.855
			550	0.656	0.817	53.578
4	213	2.966	450	2.387	0.082	19.608
			500	1.854	0.195	36.167
			550	1.401	0.344	48.26
6	320	3.036	450	1.216	0.074	9.031
			500	1.691	0.143	24.181
			550	1.227	0.348	42.728

โดย F_{RPO} = อัตราการป้อนน้ำมันปาล์มรีไฟน์ (มิลลิลิตรต่อนาที)

WHSV = ความเร็วปริภูมิ (ชั่วโมง$^{-1}$)

W_{RPO} = น้ำหนักของน้ำมันปาล์มรีไฟน์ (กรัม)

Temp. = อุณหภูมิของถังปฏิกรณ์ (องศาเซลเซียส)

W_{OLP} = น้ำหนักของผลิตภัณฑ์เหลวอินทรีย์ (กรัม)

Ratio of Area = พื้นที่ใต้กราฟโครมาโตแกรมของผลิตภัณฑ์เหลวอินทรีย์ช่วง RT ที่ 3-15 นาทีต่อพื้นที่ใต้กราฟทั้งหมด

Yield of OLP = ร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์เหลวอินทรีย์ (เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก)

ตัวอย่างการคำนวณหาร้อยละผลได้ของไบโอแก๊สโซลีน (เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก) ที่อัตราการป้อนน้ำมันปาล์มรีไฟน์ 2 มิลลิลิตรต่อนาที และอุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส

ร้อยละผลได้ของไบโอแก๊สโซลีน = (0.823)x(0.691)x100 = 56.87

ตารางที่ ก-6 แสดงข้อมูลดิบปริมาณน้ำที่อยู่ในผลิตภัณฑ์เหลวอินทรีย์จากกระบวนการคะตะไลติกแครกกิ้ง (Catalytic Cracking) โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิด HZSM-5 จำนวน 1 กรัม

F_{RPO} (ml/min)	WHSV (h^{-1})	W_{RPO} (g)	Temp. (°C)	W_{OLP} (g)	Water (%wt)	W_{water} (g)
1	53	2.985	450	0.432	0.432	0.0019
			500	0.382	0.432	0.002
			550	0.313	0.432	0.001
2	107	2.977	450	1.424	0.432	0.006
			500	0.691	0.432	0.004
			550	0.656	0.432	0.003
4	213	2.966	450	2.387	0.432	0.010
			500	1.854	0.432	0.008
			550	1.401	0.432	0.006
6	320	3.036	450	1.216	0.432	0.005
			500	1.691	0.432	0.007
			550	1.227	0.432	0.005

โดย	F_{RPO}	=	อัตราการป้อนน้ำมันปาล์มรีไฟน์ (มิลลิลิตรต่อนาที)
	WHSV	=	ความเร็วปริภูมิ (ชั่วโมง$^{-1}$)
	W_{RPO}	=	น้ำหนักของน้ำมันปาล์มรีไฟน์ (กรัม)
	Temp.	=	อุณหภูมิของถังปฏิกรณ์ (องศาเซลเซียส)
	W_{OLP}	=	น้ำหนักของผลิตภัณฑ์เหลวอินทรีย์ (กรัม)
	Water	=	ปริมาณน้ำในผลิตภัณฑ์เหลวอินทรีย์ (เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก)
	W_{water}	=	น้ำหนักของน้ำในผลิตภัณฑ์เหลวอินทรีย์

ตัวอย่างการคำนวณหาปริมาณน้ำที่อยู่ในผลิตภัณฑ์เหลวอินทรีย์ที่อัตราการป้อนน้ำมันปาล์มรีไฟน์ 2 มิลลิลิตรต่อนาที และอุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส

ปริมาณน้ำ = ((0.432)x(0.691))/100 = 0.004

ตารางที่ ก-7 แสดงข้อมูลดิบร้อยละการแตกตัวของน้ำมันปาล์มรีไฟน์ของกระบวนการคะตะไลติกแครกกิ้ง (Catalytic Cracking) โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิด HZSM-5 จำนวน 1 กรัม

F_{RPO} (ml/min)	WHSV (h^{-1})	W_{RPO} (g)	Temp. (°C)	W_{OLP} (g)	V_{gas} (ml)	V_{OLP} (ml)	V_{RPO} (ml)	V_{WATER} (ml)	%Conversion
1	53	2.985	450	0.432	2.70	0.568	3.358	0.0019	97.512
			500	0.382	2.76	0.503	3.358	0.002	97.221
			550	0.313	2.83	0.412	3.358	0.001	96.820
2	107	2.977	450	1.424	1.41	1.874	3.349	0.006	98.303
			500	0.691	2.40	0.910	3.349	0.004	99.029
			550	0.656	2.44	0.863	3.349	0.003	98.825
4	213	2.966	450	2.387	0.18	3.141	3.370	0.010	98.830
			500	1.854	0.78	2.440	3.370	0.008	95.741
			550	1.401	1.28	1.843	3.370	0.006	93.117
6	320	3.036	450	1.216	0.17	1.600	3.415	0.005	51.952
			500	1.691	0.66	2.225	3.415	0.007	84.668
			550	1.227	1.35	1.614	3.415	0.005	87.015

โดย F_{RPO} = อัตราการป้อนน้ำมันปาล์มรีไฟน์ (มิลลิลิตรต่อนาที)

WHSV = ความเร็วปริภูมิ (ชั่วโมง$^{-1}$)

Temp. = อุณหภูมิของถังปฏิกรณ์ (องศาเซลเซียส)

V_{RPO} = ปริมาตรของน้ำมันปาล์มรีไฟน์ (มิลลิลิตร)

V_{gas} = ปริมาตรของแก๊ส (มิลลิลิตร)

V_{OLP} = ปริมาตรของผลิตภัณฑ์เหลวอินทรีย์ (มิลลิลิตร)

V_{WATER} = ปริมาตรของน้ำ (มิลลิลิตร)

%Conversion = ร้อยละการแตกตัวของน้ำมันปาล์มรีไฟน์

หมายเหตุ: ความหนาแน่นของน้ำมันปาล์มรีไฟน์ = 0.889 กรัมต่อมิลลิลิตร

ความหนาแน่นของผลิตภัณฑ์เหลวอินทรีย์ = 0.76 กรัมต่อมิลลิลิตร

ความหนาแน่นของน้ำ = 1.0 กรัมต่อมิลลิลิตร

ตัวอย่างการคำนวณหาค่าร้อยละการแตกตัวของน้ำมันปาล์มรีไฟน์ที่อัตราการป้อนน้ำมันปาล์มรีไฟน์ 2 มิลลิลิตรต่อนาที และอุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส

ร้อยละการแตกตัวของน้ำมันปาล์มรีไฟน์ = [(2.40) + (0.910) + (0.004)] / (3.349) = 98.96

ภาคผนวก ข

วิธีและสภาวะที่ใช้วิเคราะห์

1. การวิเคราะห์ด้วยเทคนิค Gas Chromatograph – Flame Ionization Detector (GC-FID)

ภาพประกอบที่ ข-1 Gas Chromatograph - Flame Ionization Detector (GC-FID)

ที่มา : http://www.sec.psu.ac.th/facilities.php (สืบค้นเมื่อ 10 มิถุนายน 2554)

ยี่ห้อและรุ่นของเครื่องมือ

Gas Chromatography with Flame Ionization Detector ยี่ห้อ Hewlett Packard รุ่น 6890

ในงานวิจัยนี้เทคนิคการวิเคราะห์ด้วยวิธี GC-FID ได้ถูกนำมาใช้วิเคราะห์ในเชิงคุณภาพเพื่อหาความเป็นได้ในการผลิตไบโอแก๊สโซลีนในผลิตภัณฑ์เหลวอินทรีย์ (OLP) จากกระบวนการเทอร์มัลแครกกิ้งและกระบวนการคะตะไลติกแครกกิ้ง โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิด Al_2O_3 นอกจากนี้ยังใช้วิเคราะห์ในเชิงปริมาณหาไบโอแก๊สโซลีนในผลิตภัณฑ์เหลวอินทรีย์ (OLP) จากกระบวนการคะตะไลติกแครกกิ้ง โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิด HZSM-5

1.1 การวิเคราะห์หาความเป็นได้ในการผลิตไบโอแก๊สโซลีน

นำน้ำมันปาล์มรีไฟน์ก่อนและหลังผ่านกระบวนเทอร์มัลแครกกิ้งด้วยเครื่อง MAT Unit ไปวิเคราะห์ดูการเปลี่ยนแปลงสายโซ่ไฮโดรคาร์บอนของน้ำมันปาล์มรีไฟน์มีสายโซ่ไฮโดรคาร์บอนสั้นลงหรือไม่ (รายละเอียดภาคผนวก ค)

สภาวะการทดลองของ Gas Chromatograph ยี่ ห้อ Hewlett Packard รุ่น HP 6890

- Inlet temperature: 290 °C
- Detector temperature: 300 °C
- Oven initial temperature: 210 °C, hold 30 min
- Hydrogen flow: 30 mL/min
- Ramp to: 250 °C, at 20 °C/min, hold 5 min
- Oxidizer flow: 300 mL/min
- Column: Select Biodiesel for FAME, length 30 m., 320 μm I.D, 0.1 μm film thickness

1.2 การวิเคราะห์หาปริมาณไบโอแก๊สโซลีน

นำน้ำมันเบนซินของ ปตท. เป็นสารมาตรฐาน ไปวิเคราะห์ด้วยวิธี GC-FID ดูลักษณะของกราฟที่จุดสูงสุด (Peak) ที่เด่นชัด(รายละเอียดภาคผนวก ง) ซึ่งเป็นช่วงของไบโอแก๊สโซลีนแล้วนำผลิตภัณฑ์เหลวอินทรีย์จากกระบวนคะตะไลติกแครกกิ้งด้วยเครื่อง MAT Unit โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิด HZSM วิเคราะห์ด้วยเทคนิคและสภาวะเดียวกัน แล้วหาพื้นที่ใต้กราฟช่วง RT ของไบโอแก๊สโซลีนและทั้งหมด สามารถนำไปคำนวณหาปริมาณไบโอแก๊สโซลีนได้

สภาวะการทดลองของ Gas Chromatograph ยี่ ห้อ Hewlett Packard รุ่น HP 6890

- Inlet temperature: 260 °C Split mode, Split ratio 10:1
- Detector temperature: 270 °C
- Oven initial temperature: 40 °C held 2 min, ramped 4 °C / 80 °C
- Hydrogen flow: 30 mL/min
- Ramp to: 240 °C, at 20 °C/min, hold 2 min
- Air flow: 300 mL/min
- Makeup flow: 25 mL/min

- Column flow: 1.0 ml/minute
- Column: HP-5 column, length 30 m., 320 μm I.D, film thickness 0.25 μm

2. การวิเคราะห์ด้วยเทคนิค Thermogravimetric Analyzer (TGA)

ภาพประกอบที่ ข-2 Thermogravimetric Analyzer (TGA)

ที่มา : http://www.sec.psu.ac.th/facilities.php (สืบค้นเมื่อ 10 มิถุนายน 255)

ยี่ห้อและรุ่นของเครื่องมือ

Thermogravimetric Analyzer ยี่ห้อ Perkin Elmer รุ่น TGA7

1.3 การวิเคราะห์หาช่วงอุณหภูมิที่ใช้ในการทดลอง

นำน้ำมันปาล์มรีไฟน์วิเคราะห์ด้วยเทคนิค TGA โดยให้ความร้อนกับน้ำมันปาล์มรีไฟน์ภายใต้บรรยากาศไนโตรเจนเพื่อดูการเปลี่ยนแปลงน้ำหนักของน้ำมันปาล์มรีไฟน์เมื่อมีให้ความร้อนที่เพิ่มสูงขึ้นอย่างต่อเนื่อง ต้องการหาอุณหภูมิเริ่มต้นที่สามารถให้ความร้อนกับน้ำมันปาล์มรีไฟน์ให้มีการเปลี่ยนสถานะไปเป็นเฟสแก๊สได้มากที่สุด

สภาวะการทดลองของ Thermogravimetric Analyzer ยี่ห้อ Perkin Elmer รุ่น TGA7

ก๊าซ: ไนโตรเจน

โปรแกรมทดสอบ: Heat from 50 °C to 600 °C at 10 °C/min

3.การวิเคราะห์ปริมาณน้ำด้วยเครื่องคาลฟิ ชเชอร์ (Karl Fischer Coulometer)

เทคนิคนี้ ใช้วิเคราะห์องค์ประกอบของน้ำในผลิตภัณฑ์เหลวอินทรีย์ (OLP)

ภาพประกอบที่ ข-3 Karl Fischer Coulometer

ยี่ ห้อและรุ่นของเครื่องมือ

Karl Fischer Coulometer ยี่ห้อ Mettler Toledo รุ่น DL39

สารเคมีที่ใช้ในการวิเคราะห์ : เมทานอลความเข้มข้น 99.5 %

การเตรียมสารตัวอย่างและการวิเคราะห์

กรณีสารตัวอย่างมีองค์ประกอบของน้ำเกิน 5 %w/w ต้องเจือจางสารตัวอย่างด้วยเมทานอลให้มีปริมาณน้ำน้อยกว่า 5 %w/w เนื่องจากเครื่องสามารถวิเคราะห์ได้แม่นยำในสารตัวอย่างที่มีปริมาณน้ำน้อยมากๆ และสารตัวอย่างที่นำมาวิเคราะห์ควรมีค่าความเป็นกรด-ด่าง (pH) ในช่วง 5-7 จุดยุติของการไทเทรตของเครื่องถึงจะมีค่าคงที่ที่แน่นอน (Hach Company, 2007) หลังจากนั้นนำสารไปวิเคราะห์โดยมีวิธีการวิเคราะห์ดังนี้

1. เปิดเครื่องคาลฟิชเชอร์ กดที่ปุ่ ม Run หน้าจอจะขึ้นคำว่า Method และกดที่ปุ่ม Run อีกครั้งโดยให้เครื่อง Pretitration ให้เสร็จ

2. ดูเครื่องหมายที่หน้าจอให้อยู่ในแนวตั้งหรือแนวนอน (↑ , →) เท่านั้นถึงเริ่มการวิเคราะห์ได้

3. กดปุ่ม i เพื่อเช็คค่า Capacity (ถ้าค่าต่ำกว่า 500 ควรเปลี่ยนน้ำยาคาลฟิชเชอร์)

4. กดปุ่ม Run จะขึ้นคำว่า Sample ให้กดปุ่ม F3

5. กดที่ปุ่ม OK จำนวน 2 ครั้ง 81

6. ล้างกระบอกฉีดยา (Syringe) ด้วยเมทานอล และกลั้วกระบอกฉีดยาด้วยสารตัวอย่างที่เราจะวิเคราะห์

7. ใส่สารตัวอย่างในกระบอกฉีดยาปริมาตร 5 ml และซับปลายเข็มด้วยกระดาษทิชชู

8. เปิดเครื่องชั่ง 4 ตำแหน่ง

9. ชั่งทั้งกระบอกฉีดยา และกดปุ่ม Tare

10. นำกระบอกฉีดยาไปฉีดเข้าเครื่องคาลฟิชเชอร์โดยหยดสารตัวอย่างประมาณ 2-3 หยด

11. กดปุ่ม OK เพื่อให้เครื่องไทเทรต พร้อมนำกระบอกฉีดยาไปชั่งที่เครื่องชั่ง เพื่อจดน้ำหนักที่หายไป ซึ่งเป็นน้ำหนักของสารที่เราหยดลงในเครื่องคาลฟิชเชอร์

12. เครื่องคาลฟิชเชอร์จะขึ้นให้ใส่น้ำหนัก และกดปุ่ม OK จะได้เปอร์เซ็นต์ของน้ำในสารตัวอย่าง

13. กรณีวิเคราะห์หลายครั้งให้กลับไปเริ่มวิเคราะห์ที่ข้อ 9 ใหม่ เมื่อได้จำนวนซ้ำที่เราต้องการวิเคราะห์ ให้กดปุ่ม X เพื่อดูค่าเฉลี่ยและค่าเบี่ยงเบนมาตรฐาน (SD)

14. ลบข้อมูลการวิเคราะห์ซ้ำทุกครั้งโดยกดปุ่ม Result และเลือก Statistics series กดปุ่ม OK และปุ่ม Yes

15. ปิดเครื่องโดยกดปุ่ม Run ตามด้วยปุ่ม Reset

*** กรณีเจือจางสารตัวอย่างด้วยเมทานอล ต้องทำการวิเคราะห์ปริมาณน้ำในเมทานอลที่ใช้เป็น ตัวเจือจาง เพื่อใช้ในการคำนวณปริมาณน้ำที่แท้จริงในสารตัวอย่าง

สูตรการคำนวณเปอร์เซ็นต์ของน้ำในสารตัวอย่างกรณีเจือจางสารตัวอย่างด้วยเมทานอล

กำหนดให้ A ปริมาตรของสารตัวอย่างที่ใช้ในการเจือจาง

B ปริมาตรของเมทานอลที่ใช้ในการเจือจาง

C ปริมาตรรวม (สารตัวอย่าง + เมทานอล)

D เปอร์เซ็นต์ของน้ำในสารตัวอย่างที่ผ่านการเจือจางด้วยเมทานอล

E เปอร์เซ็นต์ของน้ำในเมทานอล

- หาปริมาตรรวมของน้ำทั้งหมดในสารตัวอย่างที่ผ่านการเจือจางด้วยเมทานอล

$(D/100) \times (C) = F$

- หาปริมาตรน้ำในเมทานอล

$(E/100) \times (B) = G$ 82

- หาปริมาตรของน้ำเฉพาะในสารตัวอย่าง

$$F - G = H$$

ดังนั้น เปอร์เซ็นต์ของน้ำ (%w/w) ในสารตัวอย่าง = (H / A) x 100

ภาคผนวก ค

การทดสอบจุลกัมมันตภาพด้วยเครื่อง WFS-1D Microactivity Test Unit

ในงานวิจัยฉบับนี้ใช้เครื่อง MAT Unit Model WFS-1D ซึ่งผลิตโดย Research Institute of Petroleum Processing, SINOPEC เพื่อใช้ทดสอบ activity index ของตัวเร่งปฏิกิริยา

1. การเกิดปฏิกิริยาและระบบการเก็บผลผลิต

ระบบประกอบด้วยเครื่องปฏิกรณ์, ตัวให้ความร้อน (heating furnace), อ่างควบแน่นและหลอดเก็บผลผลิตเครื่องปฏิกรณ์เป็นหัวใจของระบบปฏิกิริยาซึ่งเป็นตำแหน่งที่เกิดปฏิกิริยาการแตกตัว screw bar เป็นส่วนของเครื่องปฏิกรณ์ เป็นตำแหน่งที่ทำให้สารป้อนกลายเป็นไอ ถัดลงไปจาก screw bar เป็นช่วงไอโซเทอร์มัล (isothermal) ซึ่งมีความยาวประมาณ 7 เซนติเมตร เป็นตำแหน่งที่เติมตัวเร่งปฏิกิริยา ด้านล่างเป็นทางออกของผลผลิต ซึ่งจะถูกเก็บโดยใช้หลอดเก็บตัวอย่างโดยผ่านเข็มยาวที่เชื่อมต่อกัน โดยการใช้ท่อยาง โดยมีเข็มฉีดยาแทงผ่านท่อยางเพื่อเป็นทางออกของผลผลิตที่เป็นแก๊ส โดยหลอกเก็บตัวอย่างจุ่มอยู่ในอ่างควบแน่นที่บรรจุด้วยน้ำและน้ำแข็ง

2. ระบบการฉีดสารป้อน

ประกอบด้วยปั๊มฉีด, วาล์วหกทาง และขวดใส่สารป้อนระบบนี้ถูกใช้เพื่อฉีดสารป้อนในปริมาณที่ต้องการอย่างสม่ำเสมอตามเวลาที่กำหนด

3. ระบบ stripping

ประกอบด้วยตัวควบคุมความดัน (pressure regulator), ตัวควบคุมอัตราการไหลของแก๊ส, มาตรวัดความดัน (pressure gauge) และเครื่องวัดอัตราการไหลแบบ rotary โดยมีระบบการทำงานดังนี้

3.1 pre-stripping: ก่อนการฉีดสารป้อนจะมีการ stripping ด้วยแก๊สไนโตรเจน เพื่อให้มั่นใจว่าตัวเร่งปฏิกิริยาอยู่ภายใต้บรรยากาศไนโตรเจนและไม่มีไอน้ำ

3.2 post-stripping: หลังการฉีดสารป้อนเข้าเครื่องปฏิกรณ์ การ stripping ด้วยแก๊สไนโตรเจนจะเป็นการนำเอาสารป้อนที่เหลือและผลผลิตที่ได้จากการแตกตัวออกจากเครื่องปฏิกรณ์

4. ระบบควบคุมและการวัด

ระบบประกอบด้วย ตัวควบคุมอุณหภูมิ, โซลินอยด์วาล์ว และตัวควบคุมโปรแกรม (Programable Logic Controller: PLC) ตัวควบคุมอุณหภูมิมีสองตัวที่เหมือนกัน ตัวหนึ่งใช้บอกอุณหภูมิของ catalyst bed ในขณะที่อีกตัวใช้ควบคุมอุณหภูมิของเตาเผา (furnace) ตัวควบคุมอุณหภูมิทั้งสองเป็นตัวควบคุมอุณหภูมิที่มีคุณภาพดีเยี่ยมที่ผลิตโดย Shimandan (Shimudzu), Japan เพื่อใช้ควบคุมอุณหภูมิของเครื่องปฏิกรณ์ให้มีช่วง isothermal มีความยาว 7 เซนติเมตร โดนใช้ตัวให้ความร้อนเพียงตัวเดียวตัวควบคุม PLC ซึ่งควบคุมปั๊มฉีดสารป้อนและวาล์วหกทาง มีการดำเนินการดังนี้ (ดังภาพประกอบที่ ค-1)

4.1 ขั้นตอนการเตรียม : เมื่อเปิดเครื่อง MAT Unit ในขณะที่เปิดถังแก๊สไนโตรเจน PLC จะตวบคุมให้วาล์วหกทางอยู่ในตำแหน่งเส้นประ (ภาพประกอบ) ในช่วงนี้เป็นการ pre-stripping

4.2 ขั้นตอนการฉีดสารป้อน : หลังจากที่อุณหภูมิของเครื่องปฏิกรณ์คงที่ ให้กดปุ่ม “start” ซึ่งมีผลให้วาล์วหกทางเปลี่ยนตำแหน่งเป็นเส้นทึบ ในขณะที่หลอดฉีดสารป้อน ซึ่งบรรจุสารป้อนอยู่ภายในจะเคลื่อนไปข้างหน้า ทำการฉีดสารป้อนเข้าเครื่องปฏิกรณ์ผ่านวาล์วหกทาง

4.3 ขั้นตอนการดูดสารป้อน : หลังฉีดสารป้อนครบตามเวลาที่กำหนด วาล์วหกทางจะเคลื่อนที่กลับตำแหน่งเดิมที่เป็นเส้นประ เพื่อเริ่ม post-stripping และหลอดฉีดสารป้อนจะเคลื่อนกลับหลังเพื่อดูดสารป้อนจากขวดเก็บสารป้อนเข้าไปในหลอดฉีดสารป้อน

4.4 ขั้นตอนการไล่ฟองอากาศ : เมื่อดูดสารป้อน จากขวดเก็บสารป้อนไปในหลอดฉีดสารป้อนจนครบตามเวลาแล้ว ก้านของหลอดฉีดสารป้อนจะเคลื่อนที่ไปข้างหน้าอีกเป็นเวลา 20 วินาทีเพื่อไล่ฟองอากาศ

4.5 ขั้นตอน post-stripping : เมื่อ post-stripping ผ่านไป 10 นาทีจะมีสียงดนตรีเตือนระบบกลับไปสู่ขั้นตอนการเตรียมอีกครั้งหนึ่ง

ขั้นตอนการดำเนินการทดสอบด้วยเครื่อง MAT Unit

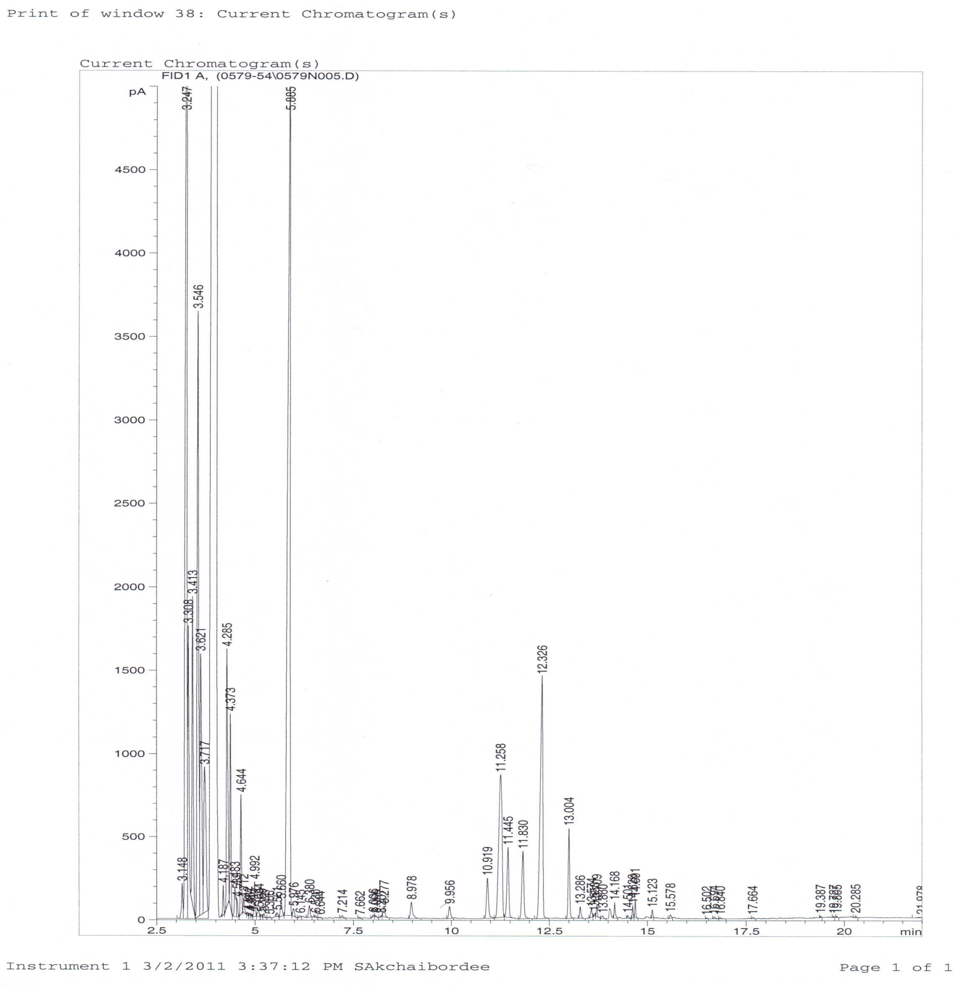
1. ปรับความดันถังแก๊สไนโตรเจนเป็น 0.3 MPa และเปิดเครื่อง จะทำให้เครื่อง MAT Unit อยู่ในขั้นตอน stripping โดยอัตโนมัติ
2. ใส่ quartz cotton ที่ด้านล่างของเครื่องปฏิกรณ์ จากนั้นเติมตัวเร่งปฏิกิริยาลงไปในเครื่องปฏิกรณ์ 1.0 กรัม (ชั่งน้ำหนักด้วยเครื่องชั่งทศนิยม 3 ตำแหน่ง)
3. นำเครื่องปฏิกรณ์ใส่ในเตาเผา (furnace) และต่อกับวาล์วหกทางของเครื่อง MAT Unit
4. เมื่ออุณหภูมิของเครื่องปฏิกรณ์คงที่ ประมาณ 5 นาที นำหลอดเก็บผลผลิตมาเชื่อมต่อกับเครื่องปฏิกรณ์ด้วยท่อยาง และใช้เข็มฉีดยาแทงท่อยางเพื่อเป็นทางออกของผลผลิตที่เป็นแก๊ส และจุ่มหลอดเก็บตัวอย่างในอ่างควบแน่นที่บรรจุด้วยน้ำและน้ำแข็ง
5. กดปุ่ม “start” เครื่องจะทำงานโดยอัตโนมัติ เริ่มจากการฉีดสารป้อนเข้าเครื่องปฏิกรณ์, suction, squeezing และ post-stripping เมื่อ post-stripping ครบ 10 นาที จะมีเสียงดนตรีเตือนเป็นการบอกว่าการทดสอบได้เสร็จสิ้นแล้ว
6. เอาหลอดเก็บผลผลิตออกจากเครื่องปฏิกรณ์ และทำการเช็ดน้ำให้แข็ง แล้วน้ำไปชั่งน้ำหนัก เพื่อบันทึกน้ำหนักของผลผลิตที่เป็นของเหลว จากนั้นนำไปเก็บไว้ในตู้เย็น เพื่อทำการวิเคราะห์ด้วยเครื่อง GC ต่อไป

ภาพประกอบที่ ค-1 แสดงเครื่อง MAT Unit

ภาคผนวก ง

โครมาโตแกรมของน้ำมันเบนซิน 91 ของปั๊ม ปตท และ OLP

1. กราฟโครมาโตแกรมของน้ำมันเบนซิน 91 ของปั๊ม ปตท.



ภาพประกอบที่ ง-1 โครมาโตกราฟของน้ำมันเบนซิน 91 **ของปั๊ม ปตท. ด้วยเครื่อง** GC-FID

ภาพประกอบที่ ง-1 พบว่าช่วง RT ที่ 3-15 นาที ให้ลักษณะของกราฟที่จุดสูงสุด (Peak)ที่เด่นชัด ดังนั้นจึงเลือกใช้เป็นช่วง RT ของไบโอแก๊สโซลีน

ภาคผนวก ง (ต่อ)

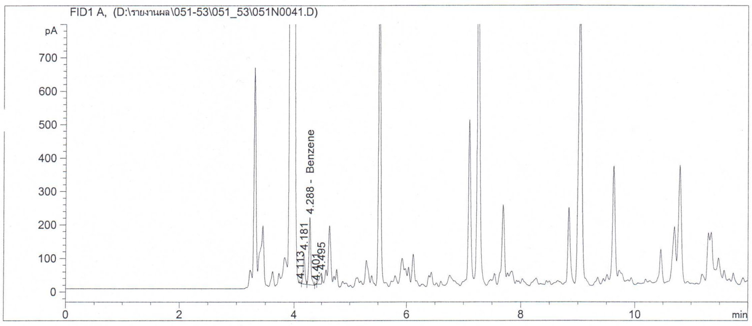
2. โครมาโตกราฟของผลผลิตของเหลวอินทรีย์ด้วยเครื่อง GC-FID

Data File D:\รายงานผล\051-53\051_53\051N0041.D
Sample Name: 1)T450_2ml

===

Acq. Operator : Pimpimol Seq. Line : 15
Acq. Instrument : Instrument 1 Location : Vial 15
Injection Date : 10/15/2010 10:01:25 AM Inj : 3
Inj Volume : 1.000 µl
Acq. Method : C:\HPCHEM\1\METHODS\051_53.M
Last changed : 15/10/2010 9:07:51 by Pimpimol
Analysis Method : D:\รายงานผล\051-53\051_53C.M
Last changed : 15/11/2010 13:35:17
(modified after loading)
Method Info : Method for determination of benzene and isooctane

Sample Info : 1) T= 450C, 2 ml/min



===
External Standard Report
===

Sorted By : Signal
Calib. Data Modified : 15/11/2010 13:34:01
Multiplier: : 1.0000
Dilution: : 1.0000
Use Multiplier & Dilution Factor with ISTDs

Signal 1: FID1 A,

RetTime [min]	Type	Area [pA*s]	Amt/Area	Amount [mg/L]	Grp	Name
4.288	BB +	499.93481	1.72710	863.43749		Benzene

Totals : 863.43749

===
*** End of Report ***

Instrument 1 15/11/2010 13:36:52 Page 1 of 1

ภาพประกอบที่ ง-2 ตัวอย่างโครมาโตกราฟของผลิตภัณฑ์เหลวอินทรีย์จากกระบวนการคะตะไลติกแครกกิ้ง โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิด HZSM-5

ภาคผนวก จ

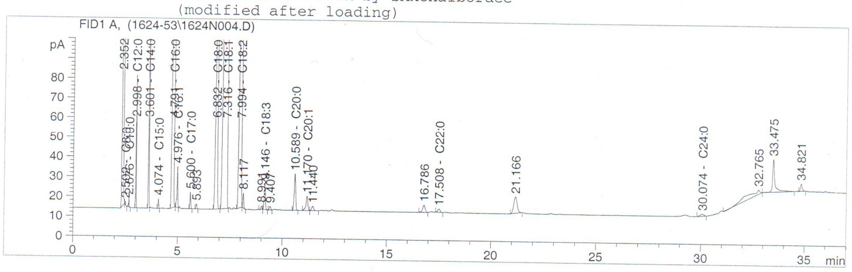
โครมาโตแกรมของของน้ำมันปาล์มรีไฟน์ก่อนและหลังผ่านกระบวนการเทอร์มัลแครก-กิ้ง

1. กราฟโครมาโตแกรมของน้ำมันปาล์มรีไฟน์ก่อนผ่านกระบวนการเทอร์มัลแครกกิ้ง

Data File C:\HPCHEM\1\DATA\1624-53\1624N004.D   Sample Name: Palm oil

===

Injection Date : 7/1/2010 3:52:31 PM   Seq. Line : 2
Sample Name : Palm oil   Vial : 2
Acq. Operator : SAkchaiborde   Inj : 2
                                                Inj Volume : 1 µl
Acq. Method : C:\HPCHEM\1\METHODS\1624-53.M
Last changed : 7/1/2010 1:46:40 PM by SAkchaibordee
Analysis Method : C:\HPCHEM\1\METHODS\1624-53.M
Last changed : 7/2/2010 3:41:49 PM by SAkchaibordee
(modified after loading)



===

Area Percent Report

===

Sorted By : Signal
Calib. Data Modified : Friday, July 02, 2010 1:18:34 PM
Multiplier : 1.0000
Dilution : 1.0000

Signal 1: FID1 A,

Peak #	RetTime [min]	Type		Width [min]	Area [pA*s]	Area %	Name
1	2.502	BB	+	0.0159	1.26703	0.00179	C8:0
2	2.566		+	0.0000	0.00000	0.00000	C9:0
3	2.676	BBA	+	0.0240	6.74668	0.00956	C10:0
4	2.801		+	0.0000	0.00000	0.00000	C11:0
5	2.998	BBA	+	0.0265	112.78538	0.15976	C12:0
6	3.240		+	0.0000	0.00000	0.00000	C13:0
7	3.601	PB	+	0.0303	250.29955	0.35455	C14:0
8	4.074	BB	+	0.0354	10.96609	0.01553	C15:0
9	4.791	PB	+	0.0494	1.01141e4	14.32660	C16:0
10	4.976	BB	+	0.0405	55.54034	0.07867	C16:1
11	5.600	BBA	+	0.0450	24.16918	0.03424	C17:0
12	6.832	BBA	+	0.0803	1108.44897	1.57012	C18:0
13	7.316	BB	+	0.0951	1.20050e4	17.00507	C18:1
14	7.994	BB	+	0.0674	3117.17334	4.41547	C18:2
15	9.146	BBA	+	0.0660	55.80989	0.07905	C18:3
16	10.589	PBA	+	0.0793	91.67809	0.12986	C20:0
17	11.170	BB	+	0.0917	44.88399	0.06358	C20:1
18	17.508	BBA	+	0.1269	13.74450	0.01947	C22:0
19	18.535		+	0.0000	0.00000	0.00000	C22:1
20	30.074	PBA	+	0.1675	13.30431	0.01885	C24:0
21	31.186		+	0.0000	0.00000	0.00000	C24:1
Totals :					2.70259e4	38.2822	

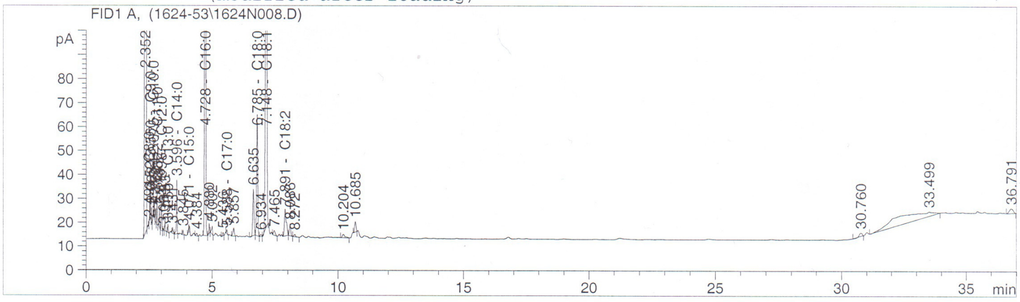
ภาพประกอบที่ จ1 โครมาโตกราฟของน้ำมันปาล์มรีไฟน์ก่อนผ่านกระบวนการเทอร์มัลแครกกิ้ง วิเคราะห์ด้วยเครื่อง GC-FID

ภาคผนวก จ (ต่อ)

2. กราฟโครมาโตแกรมของน้ำมันปาล์มรีไฟน์หลังผ่านกระบวนการเทอร์มัลแครกกิ้ง

Data File C:\HPCHEM\1\DATA\1624-53\1624N008.D Sample Name: OLP

```
=====================================================================
Injection Date   : 7/1/2010 6:33:05 PM           Seq. Line :    4
Sample Name      : OLP                                Vial :    3
Acq. Operator    : SAkchaibordee                       Inj :    2
                                                Inj Volume : 1 µl
Acq. Method      : C:\HPCHEM\1\METHODS\1624-53.M
Last changed     : 7/1/2010 1:46:40 PM by SAkchaibordee
Analysis Method  : C:\HPCHEM\1\METHODS\1624-53.M
Last changed     : 7/2/2010 4:02:57 PM by SAkchaibordee
                   (modified after loading)
```




```
=====================================================================
                         Area Percent Report
=====================================================================

Sorted By               :      Signal
Calib. Data Modified    :      Friday, July 02, 2010 3:49:02 PM
Multiplier              :      1.0000
Dilution                :      1.0000
```

Signal 1: FID1 A,

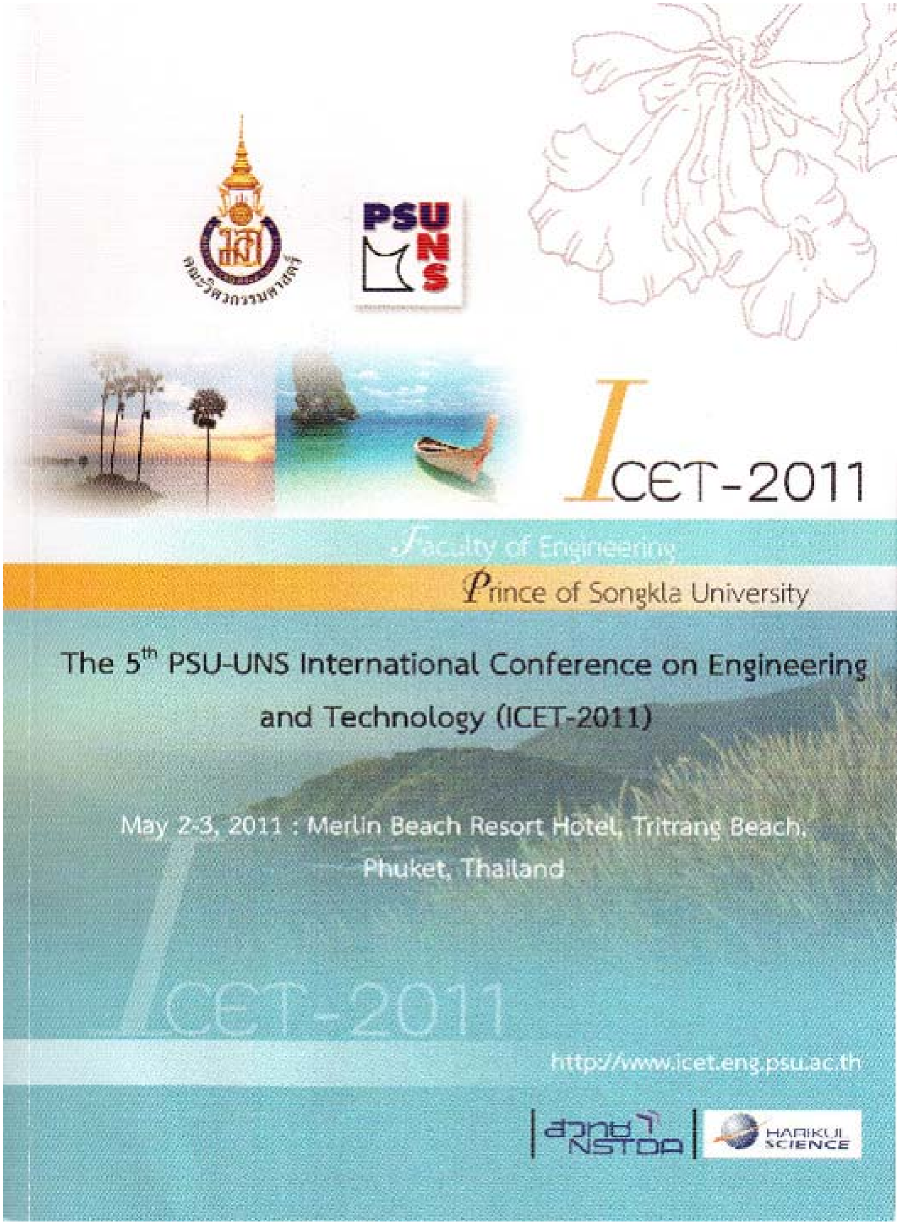
Peak #	RetTime [min]	Type		Width [min]	Area [pA*s]	Area %	Name
1	2.494	BB	+	0.0122	1.19474	0.00248	C8:0
2	2.560	BB	+	0.0179	25.88670	0.05378	C9:0
3	2.675	BB	+	0.0211	32.29842	0.06710	C10:0
4	2.822	BB	+	0.0243	25.26708	0.05249	C11:0
5	2.998	BB	+	0.0266	26.23112	0.05450	C12:0
6	3.250	BB	+	0.0261	5.83971	0.01213	C13:0
7	3.596	BB	+	0.0288	42.17337	0.08762	C14:0
8	4.071	BB	+	0.0218	2.85266	0.00593	C15:0
9	4.728	BB	+	0.0360	1371.98706	2.85038	C16:0
10	4.963		+	0.0000	0.00000	0.00000	C16:1
11	5.588	BB	+	0.0356	3.80135	0.00790	C17:0
12	6.785	BB	+	0.0501	162.94312	0.33852	C18:0
13	7.148	BB	+	0.0558	751.57043	1.56143	C18:1
14	7.891	BB	+	0.0762	59.18540	0.12296	C18:2
15	9.122		+	0.0000	0.00000	0.00000	C18:3
16	10.582		+	0.0000	0.00000	0.00000	C20:0
17	11.162		+	0.0000	0.00000	0.00000	C20:1
18	17.533		+	0.0000	0.00000	0.00000	C22:0
19	18.535		+	0.0000	0.00000	0.00000	C22:1
20	30.093		+	0.0000	0.00000	0.00000	C24:0
21	31.186		+	0.0000	0.00000	0.00000	C24:1
Totals :					2511.23116	5.2172	

ภาพประกอบที่ จ2 โครมาโตกราฟของน้ำมันปาล์มรีไฟน์หลังผ่านกระบวนการเทอร์มัลแครกกิ้งวิเคราะห์ด้วยเครื่อง GC-FID

ภาคผนวก ฉ

การตีพิมพ์เผยแพร่ผลงาน

เรื่อง ORGANIC LIQUID PRODUCT FROM CATALYTIC CRACKING OF REFINED PALM OIL



ORGANIC LIQUID PRODUCT FROM CATALYTIC CRACKING OF REFINED PALM OIL

Natthagritt Phetna*, Sukritthira B. Ratanawilai, and Chakrit Tongurai
Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering
Prince of Songkla University, Thailand
* p.natthagritt@gmail.com

Abstract: *The organic liquid product (OLP) from catalytic cracking of refined palm oil (RPO) over HZSM-5 as a catalyst was studied in a fixed bed micro-activity test reactor or MAT Unit. The experiment was conducted at atmospheric pressure, with reaction temperature of 450 °C, 500 °C, and 550 °C, Weight Hourly Space Velocity (WHSV) of 53, 106, 213, and 320 h^{-1}, and C/O (catalyst/oil) ratio of 1:3. The results show that the OLP and benzene could be obtained at WHSV of 213 h^{-1}, operating temperatures are 450 °C and 500°C. The yields of product are 79 wt% for OLP and 0.15 wt% for benzene.*

Key Words: ***Catalytic Cracking /Refined Palm Oil /HZSM-5 catalyst/Organic Liquid Product***

1. INTRODUCTION

Catalytic cracking is one of the techniques for breaking complex hydrocarbons into simpler molecules in order to increase the quantity and quality of lighter, developing more desirable products, and decrease the amount of residual. In this process, the molecular structure of hydrocarbon compounds was rearranged by converting heavy hydrocarbon feedstock into lighter fractions such as kerosene, gasoline, liquified petroleum gas (LPG), and organic liquid product (OLP). There are three types of catalytic cracking processes such as fluid catalytic cracking (FCC), moving-bed catalytic cracking, and Thermofor catalytic cracking (TCC). The fluid catalytic cracking process is very flexible and operating parameters can be adjusted to found changing product desired. In catalytic cracking, the reaction could be involed dehydrogenation, hydrogenation, and isomerization. One of the most common systems used for catalytic cracking studies of gas oil and palm oil is the fixed bed micro-activity test or MAT Unit [1].

The objective of this study was to optimize the operating conditions for the production of OLP and aromatic hydrocarbons in gasoline (benzene) from refined palm oil (RPO) by catalytic cracking using MAT Unit.

2. RAW MATERIAL AND CHEMICALS

Refined, bleached and deodorized (RBD) palm oil in commercial grade (density of oil = 0.889 g/ml) was used as a raw material. It was purchased from local market under the trade mark “Morakot”. Analytical grade of hydrogen gas and of nitrogen gas (99.99% of purity) were obtained from TIG Company. Ammonium-ZSM-5 (code no. CBV 3024 E) with the Si/Al ratio of 30 and 99.98% of purity (catalyst) was purchased from Zeolyst International Company, USA.

3. EXPERIMENTAL

3.1 Catalyst Preparation

Firstly, NH_4-ZSM-5 (5 g) was dried at 120°C for 24 hours. One gram of dried-NH_4-ZSM-5 was put in the furnace under N_2 and H_2 flow rate of 2-5 ml/min, respectively. Moreover, the catalyst was heated at 550°C with a variation of reaction time from 2 to 6 hours, as pretreated HZSM-5. Another process is same as the previous process, but it was flew under only N2. The catalyst was called as HZSM-5. Finally, these two obtained HZSM-5 catalysts were characterized by SEM, BET, XRD and FT-IR in order to compare and select the better one for catalytic cracking process.

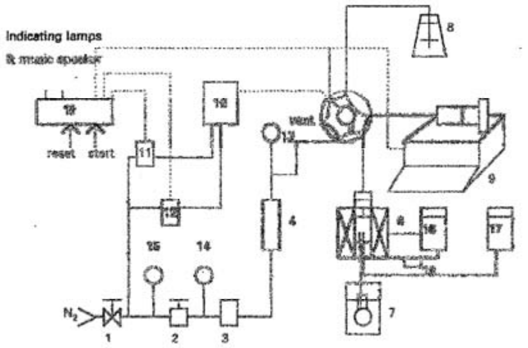
The suitable catalyst was pressed with 50 ton/in^2 for 30 min. Packed catalyst was grinded and screened the size of 7/16 mash.

3.2 Catalytic Cracking

All experiments were conducted at atmospheric pressure in a fixed bed reactor. The oil to catalyst (O/C) ratio was set on 3, while the reaction temperatures were varied on 450 °C, 500 °C, and 550 °C with a refined palm oil fed into the reactor at certain WHSV (as calculated using equation 1 [2]) of 53, 106, 213, and 320 h^{-1}. Figure 1 shows the experimental setup used for the present study. The amount of HZSM-5 catalyst (1.0 g) was loaded over 0.2-0.4 g of quartz wool supported over a stainless steel in a reactor. Then a reactor was heated to the desired reaction temperature using a vertical tube furnace under nitrogen gas flowing at a rate of 20-30 ml/min. After temperature stabilization, the flow of nitrogen gas was stopped. The refined palm oil was fed using a syringe pump at the desired WHSV. The products leaving the reactor were cooled to 40 °C in the condenser system in order to prevent solidification of residual oil. The condensed liquid products (OLP) were collected in a glass liquid sampler at room temperature

but the gaseous products were not collected. The sample was collected once the steady state was reached. The reactor was flushed by passing nitrogen gas at the rate 100 ml/min for 15 minutes to remove the remaining products from the reactor. Finally, OLP was kept at 5°C and, then, the benzene (C_6) content was measured by GC/FID.

$$WHSV = \frac{\dot{m}_{feed}}{m_{catalyst}} \quad (1)$$



1.valve
2. pressure regulator
3. flow regulator
4. rotary flow meter
5. six-port valve
6. reactor & heater
7. ice bath & collect bottle
8. feed oil bottle
9. injection pump
10. six-port valve driver
11. solenoid valve
12. solenoid valve
13. reaction pressure gauge
14. regulated pressure gauge
15. inlet pressure gauge
16. temperature controller (furnace)
17. temperature monitor (reactor)
18. solid relay
19. programmable logic controller

Fig. 1. The process diagram of MAT Unit

4. RESULT AND DISCUSSION

4.1 Catalysts characterization

Brunauar-Emmett-Teller Method (BET)

Table 1.The surface area of each type of catalyst calcination time varies.

catalyst	Duration of heating (hr)	Surface area (m^2/g)
HZSM-5	2	347.7
	4	394.4
	6	400.0
Pretreated HZSM-5	2	401.2
	4	398.7
	6	406.2

Table 1 show the duration of burning to prepare the catalyst. No effect on the surface area of HZSM-5 or pretreated HZSM-5.

X-Ray Diffraction

Figure 2 shows the diffractograms for HZSM-5 and pretreated HZSM-5 zeolite. The entire pretreated HZSM-5 (Figure 2[B]) had two high intensity diffragtograms at 2θ = 7.9 and 8.9° and three high intensity diffragtograms at 2θ = 23 - 25°. The obtained diffractograms of HZSM-5 in Figure 2[A] is very similar trends of information as the pretreated HZSM-5 diffractograms.

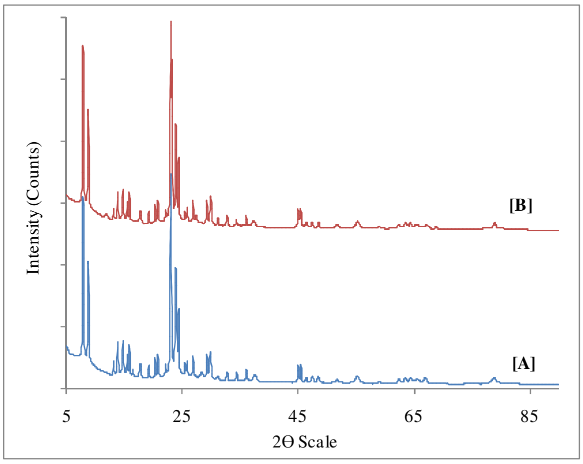


Fig.2. XRD patterns of the zeolites: [A] HZSM-5, [B] pretreated HZSM-5

Fourier-transformed infra Red (FT-IR)

The FT-IR of HZSM-5 and pretreated HZSM-5 are shown in Figure 3. The zeolite taken in the middle range region (400 - 1800 cm^{-1}) gave clue to the structural characteristics of the zeolite. The characteristic bands at 455 cm^{-1} (T-O band), 545 cm^{-1} (double ring), 796 cm^{-1} (symmetric stretching), 1097 cm^{-1} and 1222 cm^{-1} (both are T-O-T band). To analyze the hydroxyl (OH) groups of the catalysts, the FT-IR analysis for the range region (3400 - 3900 cm^{-1}) gave clue to the structural characteristics of the zeolite. The characteristic bands at around 3608 cm^{-1} was assigned for aluminum framework hydroxyl bridge (Si-(OH)-Al) bond while the peak, around 3743 cm^{-1} assigned for silanol (Si-OH) bond. This shows that both types of catalysts have nature of the peak at the same wavenumber[3].

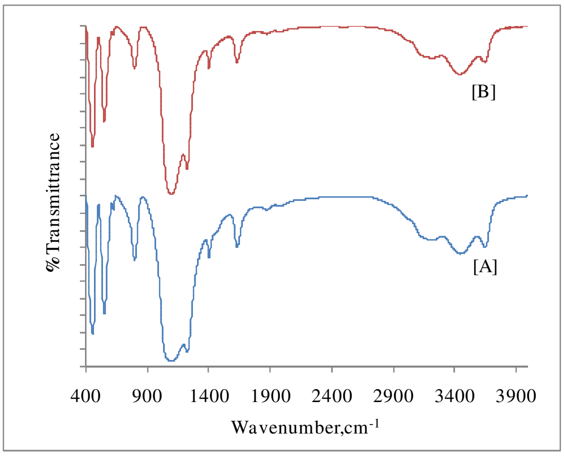


Fig.3. Fourier-transformed infra red (FT-IR) spectrum of the zeolites: [A] HZSM-5, [B] pretreated HZSM-5

Scanning Electron Microscope (SEM)

Figure 4 and Figure 5 shows the HZSM-5 catalyst before and after compression using hydraulic machine. It was found that the compression process makes the catalyst aggregated.

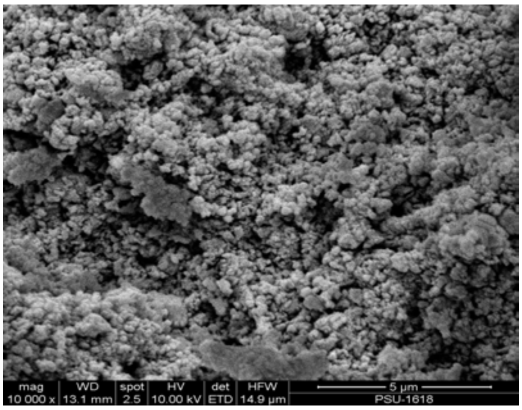


Fig. 4. SEM image of HZSM-5 before pressing

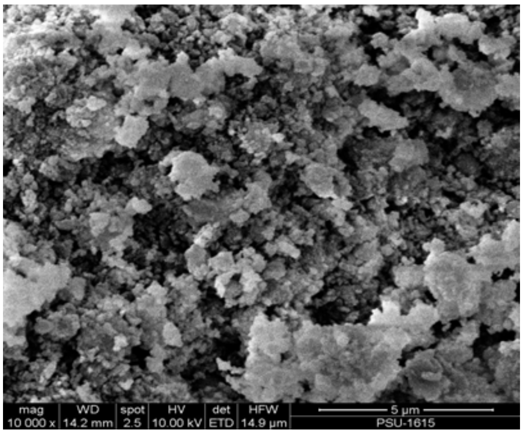


Fig. 5. SEM image of HZSM-5 after pressing

4.2 Effect of weight hour space velocity between yield of organic liquid product and benzene

The catalytic cracking of refined palm oil gave OLP, gas, coke, and water. The performance of catalyst was shown in term of yield (%wt) of the product as following [4]:

$$Yield(\%wt) = \frac{Desired\ \ Product(g)}{RPO\ \ Feed(g)} \times 100\% \qquad (2)$$

In this study, small amount of coke and water were observed in the product.

Yield of Aromatic Hydrocarbon in OLP (%wt)

The results of the catalytic of RPO using MAT unit show that yield of OLP increased with increasing the refined palm oil fed into the reactor at certain WHSV of 53, 106, 213, and 320 h^{-1}. However, above WHSV of 213 h^{-1}, it was significantly decreased. Form these results, the optimum flow rate of refined palm oil should be WHSV of 213 h^{-1} at 450 °C.

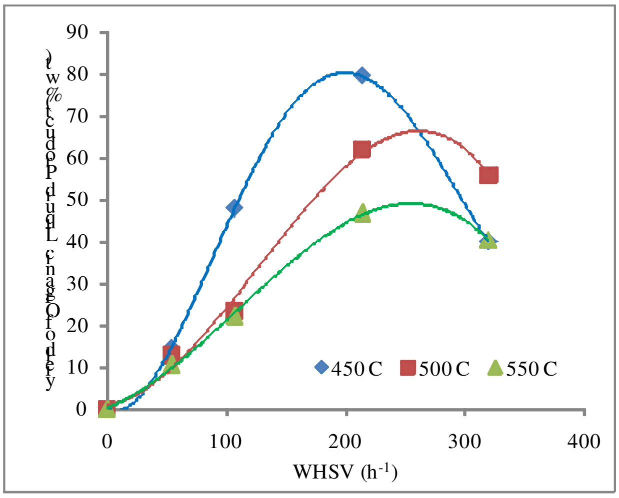


Fig. 6. Effect of WHSV on the yield of OLP (%wt) at various operating temperatures

Yield of Benzene (%wt)

Generally, the OLP could be consisted of diesel, gasoline, and kerosene. Since gasoline contains benzene at the highest level, the benzene is selected to represent of gasoline in product. The benzene content was determined by GC.

From Figure 7, results show that the optimum flow rate of refined palm oil fed into the reactor at certain WHSV of 213 h^{-1} at 500 °C. As the refined palm oil flow rate increased from 0 to 4 ml/min, yield of benzene tends to be increased. After that, it has decreased due to the higher flow rate affected to lower catalytic cracking in reactor.

These results could be implied that the vaporization of refined palm oil in the catalytic reaction is depended on the operating temperature. The higher temperature is easier vaporization of refined palm oil. Since the refined palm oil in vapor phase cannot be cracked by catalyst. Therefore, the increasing of temperature has negative effect on the yield of benzene.

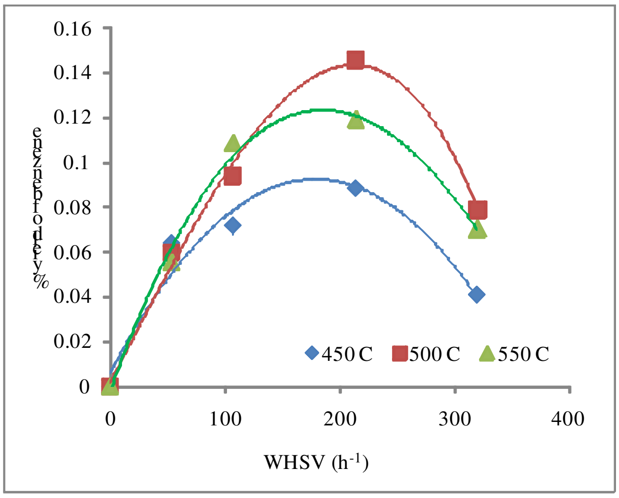


Fig. 7. Effect of WHSV on the yield of benzene (%wt) at various operating temperature

4.3 Effect of catalyst

Figure 8 shows the results of the effect of catalyst on OLP. The results indicate that the OLP was significantly decreased with increasing the amount of HZSM-5. This properly due to the excess amount of catalyst elevate the catalyst activity and accelerate the dissociation of oil leading to the reduction of OLP and occurring of undesired product of short chain hydrocarbon compound (C_1-C_4).

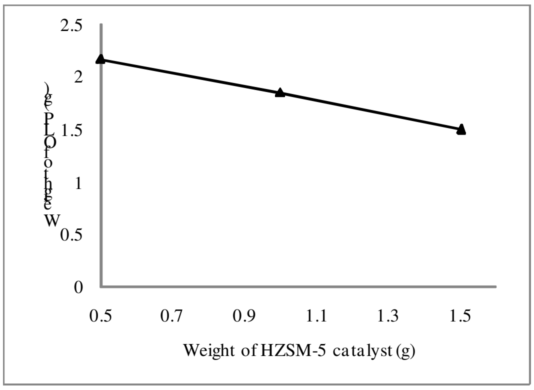


Fig. 8. Effect of the concentration of solid catalyst on the weight of OLP (g) at WHSV of 213.36 h^{-1} and 500 °C operating temperature

5. Conclusion

The HZSM-5 catalysts were prepared by burning NH_4-ZSM-5 at 550 °C with a range of reaction time from 2 to 6 hours under a various hydrogen flow rate of 2-5 ml/min. The characteristic results with SEM, BET, XRD and FT-IR indicated that the catalyst structure was changed from NH_4-ZSM-5 to HZSM-5 when it was burnt at 550 °C for 6 hours. Moreover, the results showed that hydrogen flow rate was not play a role for preparing this catalyst. In the experiment with a MAT unit of OLP showed that the temperature was 450 ° C and WHSV 213 h^{-1}, the yield of product is 79% by weight of OLP. The yield of benzene in OLP was also examined by using GC-FID. The experimental result shows that the optimum condition at 500 ° C and WHSV of 213 h^{-1}. The yield of product is 0.15% by weight of benzene.

Acknowledgment

The authors would like to acknowledge the financial support by Graduate School, and Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, Prince of Songkla University.

Finally, we would like to thank Mr. Thodsaphon Khitchob for his effort to fix micro-activity test unit (MAT) and Scientific Equipment Center at PSU for some analytical data.

6. Reference

[1] A. Corma, F.V. Melo, and J. Prieto, "Patent WO90/12317 to Vinci Technologies", 1990

[2] Y. Ivan, K. Hungky, W. Nico, S. Yohanes, H. Herman, and I. Suryadi, "Modeling of liquid hydrocarbon fuel production from palm oil via catalytic cracking using MCM-41 as catalyst", Widya Mandala Surabaya Catholic University, Engineering and Applied Sciences, 2008, pp. 55-61.

[3] A. Farzul, H.K., N.A.S. Amin, D. Suhardy, S. Saiful Azhar, and S. Mohd. Nazry, " Catalytic conversion of RBD palm oil to gasoline: The effect of Silica-Alumina ratio in HZSM-5", Malaysia Teknologi Universiti, Bioprocess Engineering, 2006, pp. 262-273.

[4] T. Pramila, and B. Subhash, "Catalytic cracking of palm oil for the production of biofuels: Optimization studies", Sains Malaysia University, Bioresource Technology, 2007, pp. 3593-3601.

ประวัติผู้เขียน

ชื่อ สกุล นายณัฏฐกฤตต์ เพชรนะ

รหัสประจำตัวนักศึกษา 5110120126

วุฒิการศึกษา

วุฒิ	**ชื่อสถาบัน**	**ปีที่สำเร็จการศึกษา**
วิศวกรรมศาสตรบัณฑิต (วิศวกรรมเคมี)	มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์	2549

ทุนการศึกษา (ที่ได้รับในระหว่างการศึกษา)

ทุนผู้ช่วยวิจัย คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์

ทุนผู้ช่วยสอน ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์

การตีพิมพ์เผยแพร่ผลงาน

Natthagritt Phetna, Sukritthira Ratanawilai and □hakrit Tongurai. 2011. ORGANI□ LIQUID PRODU□T FROM □ATALYTI□ □RA□KING OF REFINED PALM OIL. The 5^{th} PSU-UNS International □onference on Engineering and Technology (I□ET), Phuket, May 2-3, 2011. Prince of Songkla University, Faculty of Engineering Hat Yai, Songkhla, Thailand 90112.