

ผลของปริมาณ NiO ที่มีต่อความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยา Ni-Al₂O₃
จากการตกตะกอนร่วมในการเร่งปฏิกิริยาการผลิตกรีนดีเซล
Effect of NiO Loading on the Catalytic Activity of Ni-Al₂O₃ Catalyst
by Co-precipitation for Green Diesel Production

กนกวรรณ ง้าวสุวรรณ* สิวันท แก้วใจดี ลักษิกา เภามี ชัชวาลย์ สุขมัน สุรัตน์ บุญพึง
และ ชาทิสยาม ธรรมจินดา

สาขาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลกรุงเทพ กรุงเทพฯ

E-mail: kanokwan.n@rmutk.ac.th

Kanokwan Ngaosuwana*, Siwanat Keaochaidi, Laksika Phaomee, Chatchawan Sookman,
Surat Boonpung and Chatsiam Thummachinda

Chemical Engineering Division, Engineering Faculty, Rajamangala University of Technology Krungthep,
Bangkok, Thailand

E-mail: kanokwan.n@rmutk.ac.th

บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้ศึกษาผลของปริมาณ NiO บนตัวเร่งปฏิกิริยา Ni-Al₂O₃ ที่สังเคราะห์จากการตกตะกอนร่วม โดยเติม NiO ที่ปริมาณ 0, 20, 40, 60, 80 และ 100 %wt โดยศึกษาคุณลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิค XRD, N₂ adsorption-desorption, TEM และ SEM-EDS ซึ่งหลังจากนั้นนำตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ได้มาผ่านการกระตุ้นด้วยแก๊สไฮโดรเจน และทดสอบความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยาโดยใช้ปฏิกิริยาคือออกซิเจนชั้นของกรดโอเลอิกในเครื่องปฏิกรณ์แบบกะที่อุณหภูมิ 310°C ความดันของแก๊สไฮโดรเจน 40 bar เป็นเวลา 4 h และวิเคราะห์ผลิตภัณฑ์ด้วยเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี จากผลการศึกษาคุณลักษณะพบว่าการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา Ni-Al₂O₃ โดยใช้วิธีการตกตะกอนร่วมที่ไม่ได้ผ่านการกระตุ้นด้วยแก๊สไฮโดรเจน สามารถพบผลึก β-Ni(OH)₂ และ Al(OH)₃ และตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ได้มีขนาดรูพรุนเป็นขนาดเมโซ นอกจากนี้ยังพบว่าโลหะ Ni สามารถยึดเกาะบนผิวของอะลูมินาได้สูงสุดเพียง 19%wt และศึกษาความว่องไวในการเร่งปฏิกิริยาคือออกซิเจนชั้นของตัวเร่งปฏิกิริยา Ni-Al₂O₃(R) ที่ผ่านการกระตุ้นด้วยแก๊สไฮโดรเจนแล้ว พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา 80Ni-Al₂O₃(R) จะให้ค่าการเปลี่ยนของกรดโอเลอิกสูงสุดที่ 68% และให้ผลได้น้ำมันดีเซลสูงสุดในช่วง C17 ผ่านปฏิกิริยาคาร์บอนิลและปฏิกิริยาคาร์บอกซิเลชันโดยให้ผลได้ในช่วง C14-C18 ซึ่งเป็นกรีนดีเซลถึง 54% ที่เวลาในการทำปฏิกิริยา

240 min เนื่องจากตัวเร่งปฏิกิริยา $80\text{Ni-Al}_2\text{O}_3(\text{R})$ มีปริมาณ Ni บนพื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยาสูงที่สุด มีการกระจายตัวของ NiO ที่ดี และมีขนาดรูพรุนเฉลี่ยสูง ส่วนตัวเร่งปฏิกิริยา $0\text{Ni-Al}_2\text{O}_3(\text{R})$ จะไม่สามารถเร่งปฏิกิริยาคือออกซิเจนชั้น โดยสังเกตได้จากผลได้ของสารประกอบไฮโดรคาร์บอนที่ไม่ถึง 1%

คำสำคัญ: ตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{Ni-Al}_2\text{O}_3$; คีโอกซิเจนชั้น; กรีนดีเซล; คีคาร์บอนเลชัน; คีคาร์บอกซิเลชัน

Abstract

This project studied the effect of nickel loading on $\text{Ni-Al}_2\text{O}_3$ catalyst with preparation by co-precipitation method. The amount of NiO was 0, 20, 40, 60, 80 and 100%wt. The catalysts were characterized by XRD, N_2 adsorption-desorption, TEM and SEM-EDS techniques. Then, the synthesized catalysts were activated with H_2 superior to test with deoxygenation of oleic acid in a batch reactor. The reaction was operated at a temperature of 310°C for 4 h using H_2 pressure of 40 bar and analyzed the product with gas chromatograph. The characterization results revealed that the presence of crystal phase of $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$ and $\text{Al}(\text{OH})_3$ was obtained for non-activation $\text{Ni-Al}_2\text{O}_3$ catalyst synthesized by co-precipitation. The synthesized catalysts were mesoporous structures. Moreover, only 19%wt of Ni metal was detected on the alumina surface. The catalytic activities via deoxygenation were determined using $\text{Ni-Al}_2\text{O}_3(\text{R})$ catalyst activated with H_2 . The $80\text{Ni-Al}_2\text{O}_3(\text{R})$ catalyst provided 68% conversion of oleic acid with maximum C17 yield via decarbonylation and decarboxylation. 54% of C14-C18 yield as a green diesel was obtained at reaction time of 240 min. This was due to the $80\text{Ni-Al}_2\text{O}_3(\text{R})$ catalyst was the highest Ni on the catalyst surface area, high NiO dispersion and high average pore size. While, $0\text{Ni-Al}_2\text{O}_3(\text{R})$ catalyst could not be active for deoxygenation, this can be seen from the lowest hydrocarbon yield less than 1%.

Keywords: $\text{Ni-Al}_2\text{O}_3$ catalyst; Deoxygenation; Green diesel; Decarbonylation; Decarboxylation

1. บทนำ

น้ำมันดีเซลส่วนใหญ่ที่ใช้ในปัจจุบันได้มาจากการขุดเจาะของน้ำมันดิบที่เกิดจากซากฟอสซิล แล้วนำมาผ่านกระบวนการการกลั่นปิโตรเลียม แต่เนื่องจากความต้องการในการใช้เชื้อเพลิงเพิ่มมากขึ้น ซึ่งสวนทางกับปริมาณของน้ำมันที่ค่อยๆ ลดลง จึงได้มีการศึกษาวิธีการผลิตเชื้อเพลิงที่มีคุณภาพสูงขึ้น โดยใช้หลักการการตัดโมเลกุล (Cracking) หรือคังออกซิเจนออกจากกรดไขมัน โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเฉพาะเจาะจงในการเกิดปฏิกิริยาคือออกซิเจนชั้น โดยใช้หลักการอัดแก๊สไฮโดรเจนเพื่อเข้าไปแทนที่ออกซิเจนในโมเลกุล (Hydro processing) โดยผลิตภัณฑ์ที่ออกมาจะอยู่ในรูปแบบไฮโดรคาร์บอนที่มีปริมาณคาร์บอนอยู่ในช่วงของน้ำมันดีเซล C15-C18 โดยมีชื่อเรียกว่ากรีนดีเซล (Green diesel) โดยความสามารถในการเกิดปฏิกิริยาเหล่านี้ขึ้นอยู่กับตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ เช่น

ตัวเร่งปฏิกิริยา CO, Ni, Pd และ Pt จากการศึกษาพบว่าโลหะ Ni มีตำแหน่งว่องไว (Active site) ในการเกิดปฏิกิริยาที่สูงและราคาถูกจึงสรุปว่า Ni เหมาะสมที่จะนำมาใช้ในการเร่งการเกิดปฏิกิริยามากที่สุด โดยจะใส่บนตัวรองรับ (Support) ชนิดต่างๆ เช่น ถ่านกัมมันต์ (Activated carbon) อะลูมินา (Al_2O_3) และซิลิกา (SiO_2) ซึ่งมีลักษณะเป็นรูพรุนเพื่อให้ตัวเร่งปฏิกิริยาเข้าไปเกาะ เพื่อเพิ่มพื้นที่ผิวให้แก่ตัวเร่งปฏิกิริยาให้มากที่สุด [1] เพื่อให้มีอัตราการเกิดปฏิกิริยาสูงที่สุด โดยรูพรุนต้องเป็นแบบเมโซพอร์ (Mesoporous) ที่มีขนาดรูพรุน 2-50 nm เพื่อให้โมเลกุลน้ำมันเข้าไปทำปฏิกิริยาบนตำแหน่งว่องไวได้ง่ายขึ้น [2]

Mantha และคณะ [3] พบว่าปริมาณนิกเกิลที่ใช้ใส่บนตัวรองรับ Al_2O_3 มีผลต่อผลได้ (Yield) ของกรีนดีเซล โดยใช้น้ำมันดอกทานตะวันเป็นสารตั้งต้น ซึ่งคณะผู้วิจัยกลุ่มนี้ได้มีการตั้งประเด็นปัญหา โดยพบว่าบ่อยครั้งที่ตัวเร่งปฏิกิริยาไม่สามารถใส่บนตัวรองรับได้ทั้งหมดด้วยวิธีการเอ็บซุ่ม จึงคิดค้นการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาบนตัวรองรับด้วยวิธีตกตะกอนร่วม (Co-precipitation) โดยสามารถใส่ปริมาณ Ni สูงถึง 100%wt และนำไปทำปฏิกิริยาในเครื่องปฏิกรณ์ชนิดแบบกะ (Batch) ที่อุณหภูมิ 310°C ความดัน 40 bar ใช้เวลาทำปฏิกิริยา 9 h จากการทดลองพบว่ามีปริมาณ Ni เข้มข้น 80%wt ให้ไฮโดรคาร์บอนถึง 60% ซึ่งเป็นค่าที่สูงและคุ้มค่าต่อการลงทุน แต่เนื่องด้วยสารตั้งต้นที่เป็นน้ำมันจากเมล็ดดอกทานตะวัน ซึ่งจะต้องนำมาทำปฏิกิริยากับแก๊สไฮโดรเจน (Hydrogenation) เพื่อให้เกิดเป็นกรดไขมันอิสระ (Free fatty acid) ซึ่งจะเป็นการสิ้นเปลืองแก๊สไฮโดรเจน และเพิ่มระยะเวลาในการทำปฏิกิริยาเพื่อผลิตน้ำมันกรีนดีเซล นอกจากนี้ Attapon และคณะ [4] เตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา NiAl_2O_4 ด้วยวิธีการเอ็บซุ่มและเผาที่อุณหภูมิ 1000°C เป็นเวลา 10 h หลังจากนั้นทดสอบผลของตัวเร่งปฏิกิริยาที่อุณหภูมิในการรีดิวซ์ 500, 650 และ 800°C โดยใช้น้ำมันปาล์มเป็นสารตั้งต้นในปฏิกิริยาไฮโดรดีออกซิเจนชัน เพื่อได้ผลิตภัณฑ์เป็นกรีนดีเซลที่อุณหภูมิ 300°C ความดัน 50 bar จากผล XRD และ XANES (X-ray absorption near edge structure) พบว่าเกิดผลึก Ni หลังจากรีดิวซ์ที่อุณหภูมิต่างๆ กัน ผลจาก TEM พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาเกิดขนาดอนุภาคที่ใหญ่และสามารถให้ผลได้สูงถึง 94.3% โดยใช้อุณหภูมิรีดิวซ์ 650°C

ดังนั้นงานวิจัยนี้จึงศึกษาผลของการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{Ni-Al}_2\text{O}_3$ โดยการสังเคราะห์ด้วยวิธีตกตะกอนร่วม โดยใช้ $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Nickel nitrate hexahydrate) และ $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (Aluminum nitrate nonahydrate) เป็นสารตั้งต้นในการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{Ni-Al}_2\text{O}_3$ ซึ่งจะใช้ปริมาณ NiO ที่แตกต่างกันใส่บนตัวรองรับ Al_2O_3 โดยใช้กรดไขมันอิสระเป็นสารตั้งต้น เพื่อศึกษาปริมาณของ NiO ที่สามารถใส่บนตัวรองรับ Al_2O_3 ที่มีต่อผลได้ของปฏิกิริยาดีออกซิเจนชันในการผลิตกรีนดีเซล และศึกษาคุณลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ได้

2. วิธีการศึกษา

2.1 วัสดุและสารเคมี

Nickel nitrate Hexahydrate, ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) เกรด AR (97%) บริษัท Elago Enterprises Pty Ltd., Aluminum nitrate ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) เกรด LR (98%) บริษัท Thermo Fisher Scientific Australia Pty Ltd,

Ammonium hydroxide (NH_4OH) เกรด Technical (30%) บริษัท Fisher Scientific UK Ltd. ซึ่งนำมาใช้ในการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{XNi-Al}_2\text{O}_3$ โดยที่ X เป็นปริมาณ Ni ที่เติมในตัวเร่งปฏิกิริยาที่อัตราส่วน 0, 20, 40, 60, 80 และ 100% ของ NiO ที่ส่วนกรด Oleic acid ได้จากบริษัท Sigma-Aldrich Ltd. (เกรด Technical, 90%) นำมาใช้เป็นสารตั้งต้นในการทดสอบความว่องไวในการเร่งปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ได้

2.2 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{NiO-Al}_2\text{O}_3$

ชั่ง $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ และ $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ แล้วใส่สารตั้งต้นที่เตรียมไว้ทั้ง 2 สาร ลงในขวดรูปชมพู่ และเติมน้ำกลั่นปริมาตร 180 mL แล้วนำมากวนเป็นเวลา 24 h และนำสารที่ผ่านการกวนแล้วมาหยดลงในสารละลาย NH_4OH 330 mL ($100\text{Ni-Al}_2\text{O}_3$ ใช้ สารละลาย NaOH ที่มีความเข้มข้น 0.02 M) ด้วยอัตราการไหล 1.2 mL/min ที่มีค่า pH เท่ากับ 8 เป็นเวลา 4 h หลังจากนั้นกรองด้วยเครื่องกรองสุญญากาศ และอบที่อุณหภูมิ 110°C เป็นเวลา 24 h และเก็บใส่ขวดปิดฝาให้สนิท ใส่ใน Desiccator เพื่อป้องกันความชื้น

2.3 การทดสอบคุณลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยา

(1) การเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (X-Ray diffraction, XRD) เพื่อศึกษาความเป็นผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยา โดยวัดที่มุม $10-80^\circ$ อัตราการสแกน $0.04^\circ/\text{min}$ โดยใช้ทองแดงเป็นแหล่งรังสีเอ็กซ์ที่มีความยาวคลื่น $1.5418 \text{ \AA}$ ยี่ห้อ SIEMENS รุ่น 5000

(2) กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (Transmission electron microscope, TEM) เพื่อหาการกระจายขนาดของอนุภาคแบบ 2 มิติของตัวเร่งปฏิกิริยา ยี่ห้อ JEOL รุ่น JEM-1400

(3) กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning electron microscope, SEM) เพื่อศึกษาลักษณะพื้นผิวแบบ 3 มิติของตัวเร่งปฏิกิริยา ยี่ห้อ JEOL รุ่น JSM-7610F ต่อกับ EDS โดยใช้โปรแกรม Isis series 300

(4) การดูดซับของแก๊สไนโตรเจน (N_2 adsorption, BET) เพื่อหาพื้นที่ผิวจำเพาะ ขนาดรูพรุน และการกระจายขนาดรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยา ยี่ห้อ Micromeritic ChemiSorb รุ่น 2750

2.4 ทดสอบความว่องไวตัวเร่งปฏิกิริยา

ปฏิกิริยาคือออกซิเจนชันในการผลิตกรีนดีเซลทำปฏิกิริยากับกรดไขมันอิสระ 50 g/ 2.5 g ของตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีปริมาณ NiO 0-100%wt เริ่มต้นนำตัวเร่งปฏิกิริยาไปกระตุ้นภายใต้บรรยากาศของแก๊สไฮโดรเจน (Reduced in H_2 gas) โดยใช้เครื่องปฏิกรณ์แบบกะ ยี่ห้อ Parr Instrument Company รุ่น 4848 ดังรูปที่ 1 ที่ความดัน 40 bar และอุณหภูมิ 400°C เป็นเวลา 3 h ซึ่งจะได้ตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{XNi-Al}_2\text{O}_3$ (R) หลังจากนั้นใส่กรดไขมันอิสระเพื่อเป็นสารตั้งต้นในการทำปฏิกิริยาคือออกซิเจนชันที่ความดัน 40 bar และอุณหภูมิ 310°C เป็นเวลา 4 h และนำผลิตภัณฑ์ตัวอย่างไปวิเคราะห์ปริมาณกรีนดีเซลที่ได้จากปฏิกิริยาคือออกซิเจนชันของกรดไขมันอิสระ โดยใช้เครื่องแก๊สโครมาโทกราฟียี่ห้อ Shimadzu รุ่น GC-2010 Plus คอลัมน์ชนิด SH-Rxi-5Sil MS ตัวตรวจวัดชนิด FID (Flame ionization detector) โดยเก็บตัวอย่างตามเวลาต่างๆ ดังนี้ 0, 15, 30, 60, 120 และ 240 min



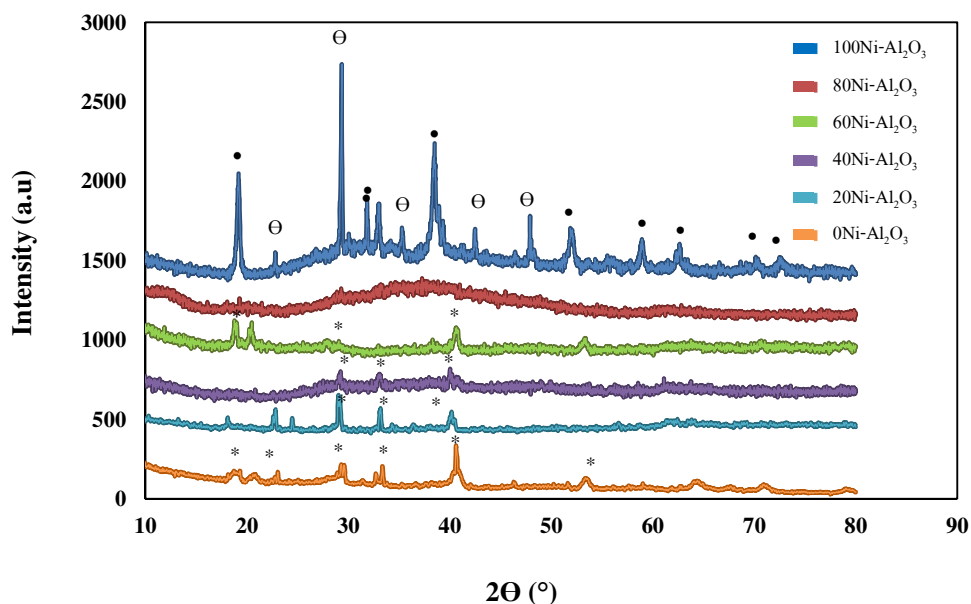
รูปที่ 1 เครื่องปฏิกรณ์ที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยาไดออกซิเจนเนชัน

3. ผลการศึกษาและการอภิปรายผล

3.1 การวิเคราะห์คุณสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{Ni-Al}_2\text{O}_3$ ที่ยังไม่ผ่านการกระตุ้นด้วยแก๊สไฮโดรเจน

3.1.1 ผลการวิเคราะห์การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X-Ray diffraction, XRD)

ตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{Ni-Al}_2\text{O}_3$ ที่มีปริมาณ NiO เท่ากับ 0, 20, 40, 60, 80 และ 100%wt นำมาวิเคราะห์คุณสมบัติความเป็นผลึกด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ดังรูปที่ 2



รูปที่ 2 ผลจากการศึกษาความเป็นผลึกด้วยเทคนิค XRD สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาที่ไม่ผ่านการกระตุ้นด้วยแก๊สไฮโดรเจน โดยให้สัญลักษณ์ของ $\beta\text{-Ni(OH)}_2$ เป็น (•), Al(OH)_3 เป็น (*) และ NaNO_3 เป็น (Θ)

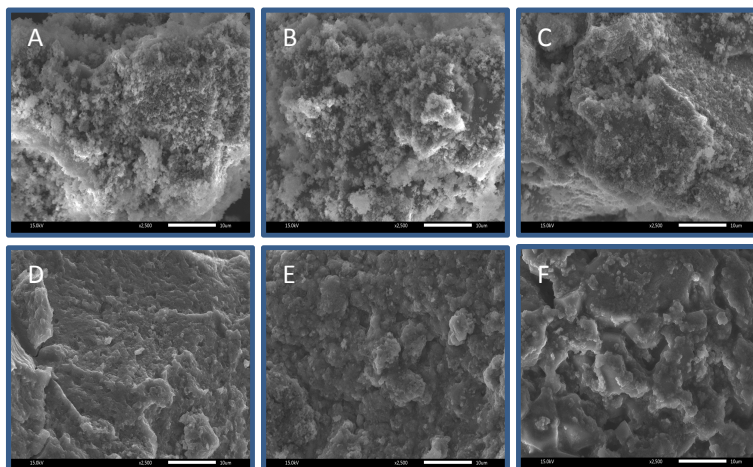
จากการทดสอบความเป็นผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีปริมาณ NiO เท่ากับ 0, 20, 40, 60, 80 และ 100%wt ที่ไม่ได้ผ่านการกระตุ้นด้วยแก๊สไฮโดรเจน สามารถอธิบายได้ดังรูปที่ 2 จากตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีปริมาณ NiO เท่ากับ 100%wt (100Ni-Al₂O₃) สามารถพบผลึกของ β -Ni(OH)₂ ที่ $2\theta \approx 19^\circ, 32^\circ, 36.5^\circ, 39^\circ, 59^\circ$ และ 62° ซึ่งเป็นผลึกแบบทรงหกเหลี่ยม (Hexagonal structure) โดยอ้างอิงจาก JCPDS: 14-0117 [5-6] พบผลึกของ NaNO₃ ที่ $2\theta \approx 23^\circ, 29^\circ, 36^\circ, 39^\circ$ และ 48° [7] และผลึกของ Gibbsite Al(OH)₃ ที่ $2\theta \approx 18^\circ, 22^\circ, 26^\circ, 28^\circ, 34^\circ, 41^\circ$ และ 52° โดยอ้างอิงจาก JCPDS 76-1782 [8-9] สำหรับในการตกตะกอนตัวเร่งปฏิกิริยา 100Ni-Al₂O₃ (NiO100%wt) พบว่าจะไม่เกิดการตกตะกอนที่ใช้สารละลายในการตกตะกอนเป็น NH₄OH จึงเปลี่ยนสารละลายที่ใช้ในการตกตะกอนเป็น NaOH จึงพบว่าเกิดการตกตะกอน และสามารถพบผลึก Ni(OH)₂ ซึ่งเป็นไปตามสมการที่ (1) สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาที่ไม่ได้ผ่านการกระตุ้น ในส่วนตัวเร่งปฏิกิริยา 0Ni-Al₂O₃ พบว่าสามารถตกตะกอนได้ในสารละลาย NH₄OH และสามารถพบผลึกของ Gibbsite Al(OH)₃ ในตัวเร่งปฏิกิริยาที่ไม่ได้ผ่านการกระตุ้นซึ่งเป็นไปตามสมการที่ (2) สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาที่ตกตะกอนร่วมกันที่ปริมาณ NiO เท่ากับ 20, 40, 60 และ 80%wt พบว่าเกิดผลึกขนาดเล็ก สาเหตุจากการพบผลึกที่เล็กมากเนื่องจากการเกิดของการที่สารตั้งต้นของนิกเกิลสามารถละลายใน NH₄OH ได้ที่ pH ของสารละลายเท่ากับ 10 ทำให้เกิดการกระจายตัวของ Ni(OH)₂ ได้ดี [10] และอีกสาเหตุหนึ่งคือความสามารถของเครื่องวิเคราะห์ XRD นั้นไม่สามารถวิเคราะห์ผลึกที่มีขนาดเล็กกว่า 4 nm ได้ [11] จึงเป็นเหตุให้สามารถพบผลึกของ Ni(OH)₂ ได้น้อยสำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาที่ไม่ได้ผ่านการกระตุ้น



3.1.2 ผลจากการวิเคราะห์โดยใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning electron microscope, SEM) และสเปกโตรสโกปีของการกระจายอิเล็กตรอน (Electron dispersed spectroscopy, EDS)

ตัวเร่งปฏิกิริยา Ni-Al₂O₃(R) ที่มีปริมาณ NiO เท่ากับ 0, 20, 40, 60, 80 และ 100%wt นำมาวิเคราะห์คุณลักษณะพื้นผิวและปริมาณธาตุโดยใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด ดังรูปที่ 3 และตารางที่ 1

จากรูปที่ 3 พบว่าพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ได้ มีความพรุนลดลงเมื่อเพิ่มปริมาณ NiO ซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัยของ Mantha และคณะ [3] ที่รายงานว่า NiO จะเป็นโลหะออกไซด์ตันมีรูพรุนน้อย เมื่อเทียบกับ Al₂O₃ ทำให้การใช้ Al₂O₃ เป็นตัวรองรับจะช่วยให้ NiO กระจายตัวได้ดี และทำให้เกิดรูพรุนเพิ่มขึ้น



รูปที่ 3 คุณสมบัติพื้นฐานวิทยาของตัวเร่งปฏิกิริยาโดยใช้เทคนิค SEM ที่กำลังขยาย 2500 เท่า ของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ไม่ผ่านการกระตุ้นด้วยแก๊สไฮโดรเจน (A) 0Ni-Al₂O₃, (B) 20Ni-Al₂O₃, (C) 40Ni-Al₂O₃, (D) 60Ni-Al₂O₃, (E) 80Ni-Al₂O₃ และ (F) 100Ni-Al₂O₃

ตารางที่ 1 ปริมาณธาตุที่พบในตัวเร่งปฏิกิริยาที่ไม่ผ่านการกระตุ้นด้วยแก๊สไฮโดรเจน ที่ได้จากการวิเคราะห์ด้วย SEM-EDS และปริมาณธาตุตามทฤษฎี

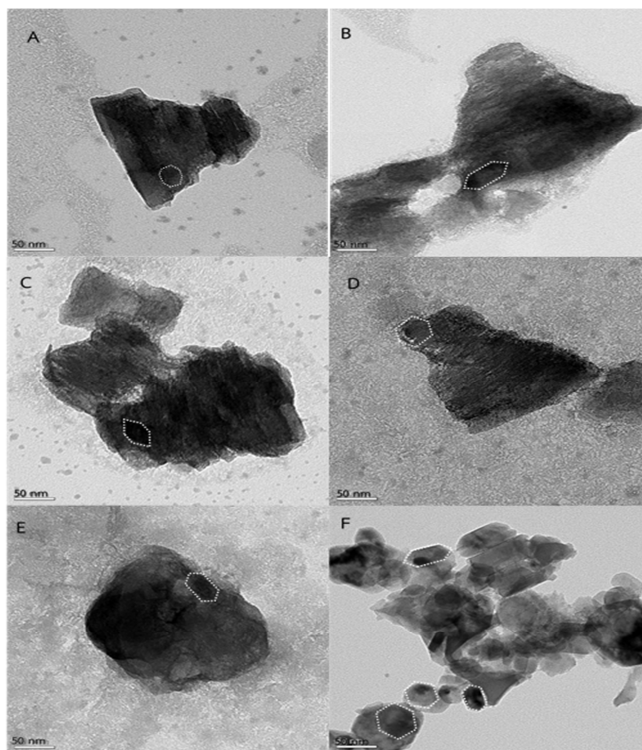
ตัวเร่งปฏิกิริยา	Ni (%wt)		Al (%wt)	
	ทฤษฎี	ผลจาก EDS	ทฤษฎี	ผลจาก EDS
0Ni-Al ₂ O ₃	-	-	52.90	30.92
20Ni-Al ₂ O ₃	15.7	1.07	42.83	30.71
40Ni-Al ₂ O ₃	31.4	3.15	31.75	29.49
60Ni-Al ₂ O ₃	47.0	14.62	21.10	20.68
80Ni-Al ₂ O ₃	62.7	18.87	10.50	9.91
100NiO-Al ₂ O ₃	78.4	12.72	-	-

จากการวิเคราะห์ลักษณะพื้นฐานวิทยาด้วยเทคนิคกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดและการวิเคราะห์องค์ประกอบของธาตุบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา ตามตารางที่ 1 พบว่าการเติม NiO บนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาจะทำให้ปริมาณ Ni เพิ่มขึ้นตามลำดับ แต่อย่างไรก็ตามพบว่าปริมาณ NiO ที่ได้ ดังตารางที่ 1 นั้นน้อยมากเมื่อเทียบกับปริมาณ NiO จริงที่เติมลงไปโดยสามารถดูได้จากการคายพลังงานที่ออกมาจากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค SEM-EDS อาจเป็นเพราะการใช้สารตั้งต้น Ni(NO₃)₂·6H₂O ในสารละลาย NH₄OH ซึ่งเป็นสารละลายที่ใช้ในการปรับค่า pH เพื่อให้เกิดการตกตะกอนที่ค่า pH ของสารละลายเท่ากับ 12 ทำให้เกิดสาร Ni(OH)₂ ที่แตกตัว

จากสารตั้งต้นและสามารถละลายใน NH_4OH ได้ที่ pH มากกว่า 10 ซึ่งอาจเป็นสาเหตุของการที่ตัวเร่งปฏิกิริยามีปริมาณธาตุ Ni น้อยกว่าที่ต้องการ [9] ส่วนปริมาณของอะลูมินาที่ได้จากผลการวิเคราะห์ด้วย SEM-EDS สอดคล้องกับที่ต้องการ (ตารางที่ 1) แสดงว่าธาตุ Al มีการละลายในสารละลาย NH_4OH น้อย และที่เหลือจะเป็นปริมาณออกซิเจนที่อยู่ในตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ได้ ที่มีปริมาณอะตอมของออกซิเจนสูงที่สุดของทุกตัวเร่งปฏิกิริยาเนื่องจากอะลูมินาและนิกเกิลมีออกซิเจนเป็นองค์ประกอบหลักซึ่งสอดคล้องกับผลของ XRD

3.1.3 ผลจากการวิเคราะห์ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่านเพื่อหาลักษณะพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาแบบ 2 มิติ

ตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{Ni-Al}_2\text{O}_3$ ที่มีปริมาณ NiO เท่ากับ 0, 20, 40, 60, 80 และ 100%wt นำมาวิเคราะห์คุณลักษณะโครงสร้างโดยใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน ดังรูปที่ 4



รูปที่ 4 ผลจากการทดสอบโดยใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่านของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ไม่ผ่านการกระตุ้นด้วยแก๊สไฮโดรเจน (A) 0Ni-Al₂O₃, (B) 20Ni-Al₂O₃, (C) 40Ni-Al₂O₃, (D) 60Ni-Al₂O₃, (E) 80Ni-Al₂O₃, และ (F) 100Ni-Al₂O₃

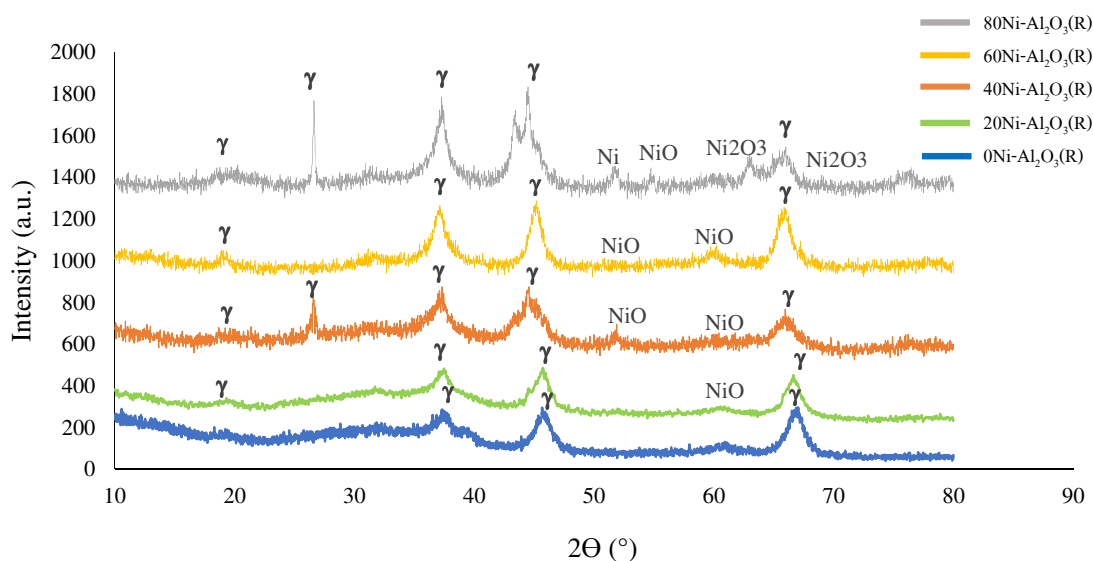
พิจารณาผลของการทดสอบหาคุณลักษณะพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาโดยใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่านของตัวเร่งปฏิกิริยา 20, 40, 60, 80 และ 100Ni-Al₂O₃ พบว่า $\text{Ni}(\text{OH})_2$ อยู่ในรูปของจุดดำ (Black spot) ซึ่งจากรูป (B)-(F) ในรูปที่ 4 โดยเติม NiO ที่ปริมาณ 20, 40, 60, 80 และ 100Ni-Al₂O₃ พบว่าลักษณะรูปร่างผลึกเป็นชนิดหกเหลี่ยมซึ่งพบว่าเป็นผลึกของ $\text{Ni}(\text{OH})_2$ ของตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีขนาดเฉลี่ยประมาณ 40 nm [5, 6] โดย

สอดคล้องกับผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRD ที่พบผลึกของ $\text{Ni}(\text{OH})_2$ แบบทรงหกเหลี่ยมของตัวเร่งปฏิกิริยา สำหรับรูปที่ 4 (A) ซึ่งเป็นการวิเคราะห์ลักษณะพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา $0\text{Ni-Al}_2\text{O}_3$ สามารถพบ Gibbsite $\text{Al}(\text{OH})_3$ ในรูปของจุดดำ พบว่าผลึกของ Gibbsite เป็นรูปทรงแปดเหลี่ยมแบบทรงไม่สมมาตร (Asymmetry of octahedral) ที่มีขนาดเฉลี่ยประมาณ 30 nm [11] โดยอย่างไรก็ตามผลการวิเคราะห์ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่านวิเคราะห์จากตัวเร่งปฏิกิริยาที่ยังไม่ได้ผ่านการกระตุ้นด้วยแก๊สไฮโดรเจน จึงทำให้ไม่พบผลึกของ NiO และ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

3.2 การวิเคราะห์คุณลักษณะพื้นฐานของตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{Ni-Al}_2\text{O}_3(\text{R})$ ที่ผ่านการกระตุ้นด้วยแก๊สไฮโดรเจน

3.2.1 ผลการวิเคราะห์การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X-Ray diffraction, XRD)

ตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{Ni-Al}_2\text{O}_3(\text{R})$ ที่มีปริมาณ NiO เท่ากับ 0, 20, 40, 60, 80 และ 100%wt ที่ผ่านการกระตุ้นด้วยแก๊สไฮโดรเจนที่อุณหภูมิ 400°C ความดัน 40 bar เป็นเวลา 3 h ดังรูปที่ 5



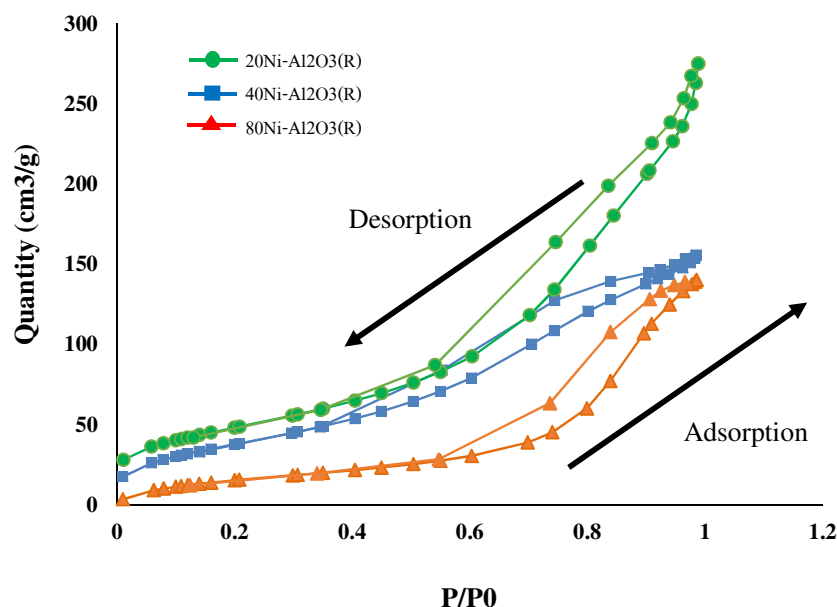
รูปที่ 5 ผลจากการศึกษาความเป็นผลึกด้วยเทคนิค XRD สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยา $0\text{Ni-Al}_2\text{O}_3(\text{R})$, $20\text{Ni-Al}_2\text{O}_3(\text{R})$, $40\text{Ni-Al}_2\text{O}_3(\text{R})$, $60\text{Ni-Al}_2\text{O}_3(\text{R})$, $80\text{Ni-Al}_2\text{O}_3(\text{R})$ และ $100\text{Ni-Al}_2\text{O}_3(\text{R})$ โดยให้สัญลักษณ์ของ $\gamma\text{-AlO}(\text{OH})$ เป็น (γ)

เมื่อนำตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{Ni-Al}_2\text{O}_3(\text{R})$ ที่ผ่านการกระตุ้นด้วยแก๊สไฮโดรเจนที่อุณหภูมิ 400°C ความดัน 40 bar เป็นเวลา 3 h มาวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRD ดังรูปที่ 5 โดยพบพิกที่ 2θ เท่ากับ 26° , 37° , 45° และ 65° ซึ่งคาดว่าเฟสของอะลูมินาเปลี่ยนจาก Gibbsite เป็น Boehmite $\gamma\text{-AlO}(\text{OH})$ ที่ 2θ เท่ากับ 24° , 34° , 46° และ 65° โดยอ้างอิงจาก JCPDS 76-1782 [8] ซึ่งเป็นไปตามสมการที่ (3) โดยจะเห็นการเลื่อน (Shift) ของตำแหน่ง 2θ อาจเป็นเพราะเป็นการเกิดผลึก Boehmite ที่ยังไม่สมบูรณ์ (Pseudo-boehmite) และพบพิก NiO ที่ $2\theta \approx 33^\circ$, 37° , 42° และ 58° โดยอ้างอิงจาก JCPDS: 47-1049 [11] เมื่อเพิ่มปริมาณ NiO เป็น 80% นอกจากจะพบผลึกของ NiO แล้วยังพบผลึกของ Ni ที่ $2\theta \approx 45^\circ$ และ Ni_2O_3 ที่ $2\theta \approx 56^\circ$ และ 69° อีกด้วย [3] โดยพบว่า การกระตุ้นตัวเร่งปฏิกิริยาดังกล่าวด้วยแก๊ส

ไฮโดรเจนส่งผลต่อการเปลี่ยนแปลงวัฏภาคของตัวเร่งปฏิกิริยาโดยเปลี่ยนจากผลึก β -Ni(OH)₂ และ Al(OH)₃ เป็นผลึก NiO และ γ -AlOOH ซึ่งพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ได้จะมีความเป็นผลึกของ NiO เพิ่มขึ้นตามปริมาณ Ni ที่เติม

3.2.2 ผลการวิเคราะห์โดยใช้เทคนิคการดูดซับทางกายภาพของแก๊สไนโตรเจน (N₂ adsorption, BET)

ตัวเร่งปฏิกิริยา Ni-Al₂O₃ (R) ที่มีปริมาณ NiO เท่ากับ 20, 40, และ 80%wt ที่ผ่านการกระตุ้นด้วยแก๊สไฮโดรเจนที่อุณหภูมิ 400°C ความดัน 40 bar เป็นเวลา 3 h นำมาวิเคราะห์คุณลักษณะทางกายภาพด้วยเทคนิคการดูดซับทางกายภาพของแก๊สไนโตรเจน ดังรูปที่ 6 และ 7 และตารางที่ 2

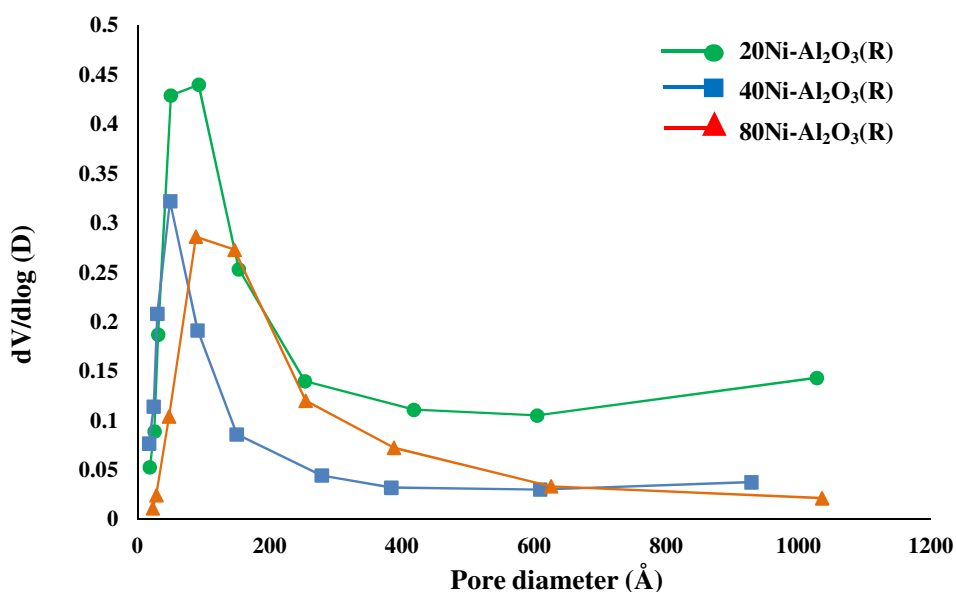


รูปที่ 6 ผลจากการศึกษาขนาดพื้นที่ผิวจำเพาะ ปริมาตรรูพรุน และขนาดความกว้างของรูพรุน N₂ adsorption-desorption ของตัวเร่งปฏิกิริยา 20Ni-Al₂O₃ (R), 40Ni-Al₂O₃ (R) และ 80Ni-Al₂O₃ (R)

ตารางที่ 2 พื้นที่ผิวจำเพาะ ปริมาตรของรูพรุน และขนาดรูพรุนเฉลี่ยที่วิเคราะห์ด้วยเทคนิค N₂ adsorption-desorption ของตัวเร่งปฏิกิริยา 20Ni-Al₂O₃ (R), 40Ni-Al₂O₃ (R) และ 80Ni-Al₂O₃ (R)

ตัวเร่งปฏิกิริยา	พื้นที่ผิวจำเพาะ (m ² /g)	ปริมาตรรูพรุน (cm ³ /g)	ขนาดรูพรุนเฉลี่ย (nm)
20Ni-Al ₂ O ₃ (R)	175.33	0.40	9.28
40Ni-Al ₂ O ₃ (R)	142.08	0.23	6.70
80Ni-Al ₂ O ₃ (R)	63.59	0.21	13.50

จากการทดสอบการดูดซับด้วยเทคนิค N_2 adsorption-desorption โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีปริมาณ NiO เท่ากับ 20, 40 และ 80Ni-Al₂O₃ ที่ผ่านการกระตุ้นด้วยแก๊สไฮโดรเจนที่อุณหภูมิ 400°C ความดัน 40 bar เป็นเวลา 3 h พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยามีไอโซเทอมของการดูดซับเป็นลักษณะ Type IV [12] และนอกจากนี้ยังพบว่าการคายซับ เกิดเป็นฮิสเทอรีซิส (Hysteresis loop) แบบ H₂ ซึ่งกล่าวคือ การดูดซับเกิดปรากฏการณ์การกลั่นและการระเหยของ แก๊สบนตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีขนาดรูพรุนที่มีขนาดกว้าง และมีลักษณะรูพรุนแบบทรงกระบอกปลายเปิด [9] โดยผลการวิเคราะห์พื้นที่ผิวจำเพาะ ปริมาตรของรูพรุน และขนาดรูพรุนเฉลี่ยแสดงในตารางที่ 2 ซึ่งเมื่อเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยการตกตะกอนร่วม โดยใช้ปริมาณ NiO 20, 40 และ 80%wt จะได้ตัวเร่งปฏิกิริยา 20Ni-Al₂O₃(R), 40Ni-Al₂O₃(R) และ 80Ni-Al₂O₃(R) ที่มีขนาดรูพรุนเฉลี่ยเท่ากับ 9.28, 6.70 และ 13.5 nm ตามลำดับ สอดคล้องกับ ผลของไอโซเทอมที่ได้ว่าตัวเร่งปฏิกิริยามีลักษณะรูพรุนเป็นชนิดเมโซ [3] นอกจากนี้ยังพบว่าพื้นที่ผิวจำเพาะ ปริมาตรรูพรุน และเส้นผ่านศูนย์กลางของรูพรุน มีขนาดลดลงเมื่อเติมปริมาณ NiO เพิ่มขึ้น เนื่องจากโลหะ NiO อาจลงไปอยู่ในรูพรุนของ Al₂O₃ ซึ่งสิ่งที่จะส่งผลต่อการเพิ่มปริมาณ NiO จะทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้มีพื้นที่ผิว จำเพาะ ปริมาตรของรูพรุน และขนาดรูพรุนเฉลี่ยลดลง แสดงว่าขนาดรูพรุนที่วัดได้เกิดจากรูพรุนระหว่างอนุภาค ของ NiO



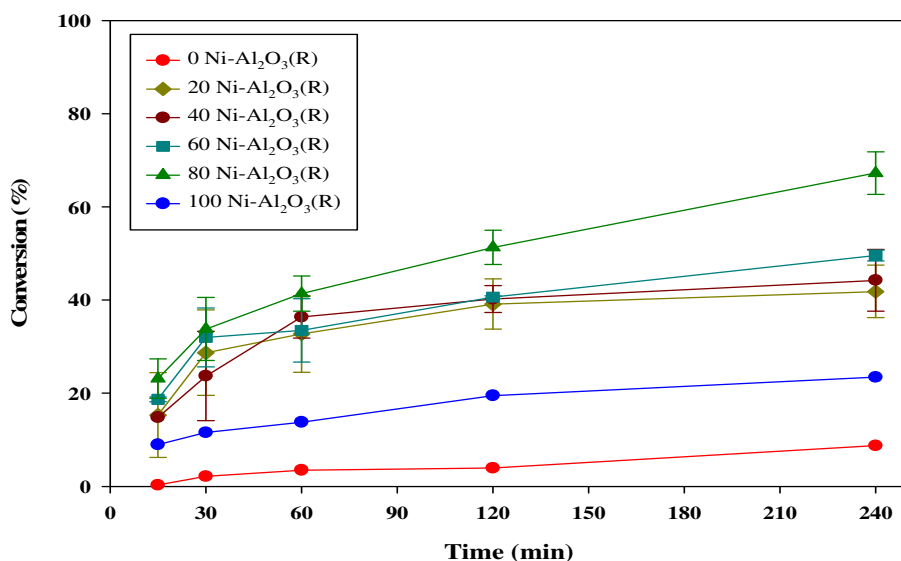
รูปที่ 7 การกระจายขนาดของรูพรุน (Pore size distribution) ของตัวเร่งปฏิกิริยา 20Ni-Al₂O₃(R), 40Ni-Al₂O₃(R) และ 80Ni-Al₂O₃(R)

จากรูปที่ 7 ผลจากการวิเคราะห์การกระจายขนาดของรูพรุนพบว่าขนาดของรูพรุนเฉลี่ยอยู่ในช่วง 2-50 nm อยู่ในช่วงของรูพรุนแบบเมโซ และพบว่าการกระจายขนาดของรูพรุนลดลงเมื่อเติม NiO เพิ่มขึ้น เนื่องจากโลหะ NiO ไปอุดในรูของ Al₂O₃ ทำให้ขนาดรูพรุนเฉลี่ยของตัวเร่งปฏิกิริยา 40Ni-Al₂O₃(R) เล็กกว่า

ตัวเร่งปฏิกิริยา $20\text{Ni-Al}_2\text{O}_3(\text{R})$ สอดคล้องกับงานวิจัยของ Arsia [12] เมื่อเพิ่มปริมาณ NiO จะทำให้รูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยามีขนาดเล็กลงแต่อย่างไรก็ตามพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา $80\text{Ni-Al}_2\text{O}_3$ มีการกระจายตัวของขนาดรูพรุนสูงกว่าในทุกตัวเร่งปฏิกิริยาที่ทดสอบ เนื่องจากการเติมโลหะ Ni ในปริมาณที่มากอาจทำให้โลหะ Ni เกิดการสะสมและรวมกันเป็นอนุภาคที่มีขนาดแตกต่างกัน ทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยา $80\text{Ni-Al}_2\text{O}_3(\text{R})$ มีการกระจายขนาดรูพรุนที่กว้างกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา $20\text{Ni-Al}_2\text{O}_3(\text{R})$ และ $40\text{Ni-Al}_2\text{O}_3(\text{R})$ ซึ่งสอดคล้องกับผลของปริมาณธาตุ Ni ที่อยู่บนพื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้จากเทคนิค SEM-EDS

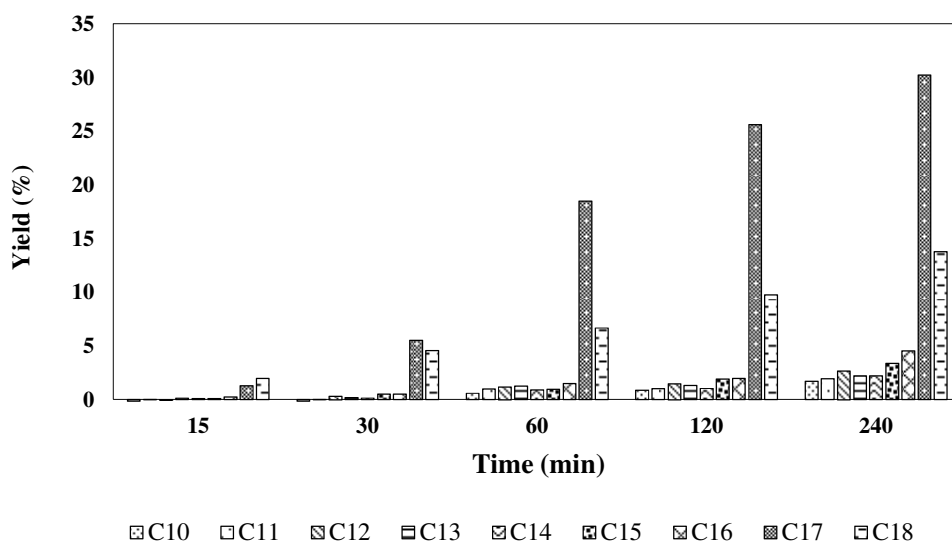
3.3 การทดสอบความว่องไวในการเร่งปฏิกิริยาคีออกซิเจนชั้นของกรดโอเลอิกสำหรับการผลิตกรีนดีเซล โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{Ni-Al}_2\text{O}_3$ ที่ผ่านการกระตุ้นด้วยแก๊สไฮโดรเจนที่อุณหภูมิ 400°C ความดัน 40 bar เป็นเวลา 3 h

จากรูปที่ 8 พบว่าการเปลี่ยน (Conversion) ของการทดสอบความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{Ni-Al}_2\text{O}_3$ โดยใช้ปฏิกิริยาคีออกซิเจนชั้นของกรดโอเลอิกเพิ่มขึ้นตามเวลาพบว่าการเปลี่ยนของกรดโอเลอิกในการเปลี่ยนเป็นผลิตภัณฑ์ที่เป็นสารประกอบไฮโดรคาร์บอนในช่วงของ $\text{C}_{10}\text{-C}_{18}$ เพิ่มขึ้นตามเวลา ซึ่งสอดคล้องตามคุณลักษณะของเครื่องปฏิกรณ์แบบกะ และเมื่อดูจากผลของการกระจายตัวของ NiO และปริมาณของ NiO ดังตารางที่ 1 พบว่าปริมาณของ NiO บนตัวเร่งปฏิกิริยามีผลให้ตำแหน่งว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยาเพิ่มขึ้นตามปริมาณของ NiO ที่เพิ่มขึ้นบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา และพบว่าขนาดรูพรุนเฉลี่ยที่กว้างจะช่วยให้สารตั้งต้นเข้ามาทำปฏิกิริยาได้ดีกว่า ทำให้สรุปได้ว่าตัวเร่งปฏิกิริยา $80\text{Ni-Al}_2\text{O}_3(\text{R})$ ที่มีปริมาณ NiO 80%wt ซึ่งมีปริมาณ Ni บนพื้นผิวสูงสุดทำให้สามารถเร่งปฏิกิริยาคีออกซิเจนชั้นได้ดีที่สุด



รูปที่ 8 ค่าการเปลี่ยนของกรดโอเลอิกในปฏิกิริยาคีออกซิเจนชั้นโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{Ni-Al}_2\text{O}_3(\text{R})$ ที่ผ่านการกระตุ้นด้วยแก๊สไฮโดรเจนที่อุณหภูมิ 400°C ความดัน 40 bar เป็นเวลา 3 h

สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยา $20\text{Ni-Al}_2\text{O}_3(\text{R})$, $40\text{Ni-Al}_2\text{O}_3(\text{R})$ และ $60\text{Ni-Al}_2\text{O}_3(\text{R})$ ที่มีค่าการเปลี่ยนสูงสุดประมาณ 40% จะให้ผลได้สูงสุดคือ $\text{C}_{10}\text{-C}_{18}$ ในช่วงเวลา 240 ไม่นเกิน 6% แต่เมื่อพิจารณาตัวเร่งปฏิกิริยา $80\text{Ni-Al}_2\text{O}_3(\text{R})$ ดังรูปที่ 9 พบว่าผลได้ของสารประกอบไฮโดรคาร์บอนในช่วง $\text{C}_{10}\text{-C}_{18}$ (ประมาณ 30%) สูงขึ้นตามเวลา โดยพบว่าจะได้ผลได้ของสารประกอบไฮโดรคาร์บอน $\text{C}_{14}\text{-C}_{18}$ ซึ่งเป็นน้ำมันกรีนดีเซลถึง 54% ซึ่งสอดคล้องกับค่าการเปลี่ยนของกรดโอเลอิก ในรูปที่ 8 โดยสามารถอธิบายด้วยผลของการวิเคราะห์ปริมาณธาตุที่กระจายบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาจากผลการวิเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิค SEM-EDS ตามตารางที่ 1 ซึ่งพบว่าการมีปริมาณ NiO บนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาที่สูงส่งผลต่อการมีตำแหน่งว่างไวของตัวเร่งปฏิกิริยาที่สูงขึ้นเนื่องจาก NiO มีส่วนช่วยในการเกิดปฏิกิริยาการดึงออกซิเจนออกจากโมเลกุลของกรดไขมันอิสระ (กรดโอเลอิก) นอกจากนี้เมื่อพิจารณาผลได้ของสารประกอบไฮโดรคาร์บอน C_{17} ที่เวลา 4 h มีค่า 30% ซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัยของ Mantha และคณะ [3] ที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{Ni-Al}_2\text{O}_3$ ที่เตรียมโดยวิธีการตกตะกอนร่วม ในการเร่งปฏิกิริยาคือออกซิเจนชั้นของน้ำมันดอกทานตะวันที่อุณหภูมิ 310°C ภายใต้ความดันบรรยากาศแก๊สไฮโดรเจนที่ 40 bar ซึ่งใช้ภาวะในการเกิดปฏิกิริยาเหมือนกัน จะให้ผลได้ของสารประกอบไฮโดรคาร์บอน C_{17} เท่ากันประมาณ 30% ที่เวลา 4 h



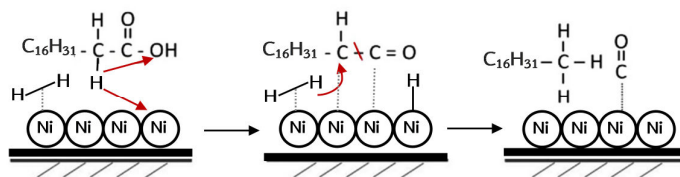
รูปที่ 9 ผลได้ของสารประกอบไฮโดรคาร์บอนในช่วงปริมาณคาร์บอน $\text{C}_{10}\text{-C}_{18}$ หลังจากทดสอบความว่องไวด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา $80\text{Ni-Al}_2\text{O}_3(\text{R})$ ที่ผ่านการกระตุ้นด้วยแก๊สไฮโดรเจนที่อุณหภูมิ 400°C ความดัน 40 bar นาน 3 h

จากการวิเคราะห์การเกิดสารประกอบไฮโดรคาร์บอนจากปฏิกิริยาคือออกซิเจนชั้นของกรดโอเลอิก พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา $80\text{Ni-Al}_2\text{O}_3$ จะให้ผลได้ของสารประกอบไฮโดรคาร์บอนสูงที่สุด โดยมีกลไกการเร่งปฏิกิริยาผ่านปฏิกิริยาคีลาร์บอกลีชันและคีลาร์บอนีเลชัน โดยปฏิกิริยาคีลาร์บอกลีชัน เป็นการดึงออกซิเจนออกจากโครงสร้างของกรดไขมันในรูปของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ (CO_2) ดังสมการที่ (4) และปฏิกิริยาคีลาร์บอนีเลชัน

เป็นการดึงออกซิเจนออกจากโครงสร้างของกรดไขมันในรูปของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ (CO) และน้ำ ดังสมการที่ (5) ซึ่งเป็นการตัดพันธะ C=O แบบไม่ใช่ไฮโดรเจน (ดีคาร์บอกซิเลชัน) และแบบใช้ไฮโดรเจน (ดีคาร์บอนิลเลชัน) และโดยจะได้ผลิตภัณฑ์ที่เป็น C_{17} และผลิตภัณฑ์ข้างเคียงเป็น CO_2 และ CO ตามลำดับ ส่วนปฏิกิริยาไฮโดรดีออกซิเจนชันที่ได้สารประกอบไฮโดรคาร์บอน C_{18} และน้ำเป็นผลิตภัณฑ์ข้างเคียงจะเกิดน้อยกว่าสองปฏิกิริยาแรกอย่างเห็นได้ชัด โดยมีกลไกการเร่งปฏิกิริยา ดังรูปที่ 10 สอดคล้องกับงานวิจัยของ Ning และคณะ [13] ที่พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา NiO จะช่วยเร่งปฏิกิริยาดีคาร์บอกซิเลชันและดีคาร์บอนิลเลชันของกรดไขมันอิสระผ่านการทำปฏิกิริยาที่พันธะ C-C



โดยที่ R คือ หมู่อัลคิล



รูปที่ 10 กลไกการเร่งปฏิกิริยาดีคาร์บอกซิเลชันและดีคาร์บอนิลเลชันของกรดโอเลอิกบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา NiO โดยการตัดพันธะ C-C

4. สรุปผลการวิจัย

การสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา $Ni-Al_2O_3$ ที่อัตราส่วน NiO เท่ากับ 0, 20, 40, 60, 80 และ 100 %wt ด้วยวิธีการตกตะกอนร่วม พบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยา $Ni-Al_2O_3$ ที่ไม่ผ่านการกระตุ้นด้วยแก๊สไฮโดรเจน สามารถพบผลิตภัณฑ์ $\beta-Ni(OH)_2$ และ $Al(OH)_3$ ของตัวเร่งปฏิกิริยา นอกจากนี้ยังพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา $Ni-Al_2O_3$ มีปริมาณ NiO กระจายตัวบนพื้นผิวน้อยกว่าตามทฤษฎี เนื่องจากสาร $Ni(OH)_2$ สามารถละลายในสารช่วยตกตะกอนได้ จึงทำให้ได้ปริมาณโลหะ Ni น้อยกว่าค่าที่คำนวณได้ทางทฤษฎี และจากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค TEM พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา $Ni-Al_2O_3$ ที่มีปริมาณ NiO เป็นองค์ประกอบ (20, 40, 60, 80 และ 100% $Ni-Al_2O_3$) จะมีรูปร่างผลึกเป็นแบบทรงหกเหลี่ยมซึ่งเป็นผลึกของ $\beta-Ni(OH)_2$ ส่วนตัวเร่งปฏิกิริยาที่ 0 $Ni-Al_2O_3$ จะมีรูปร่างผลึกแบบทรงแปดเหลี่ยมไม่สมมาตรซึ่งเป็นผลึกของ Gibbsite Al_2O_3 และเมื่อนำตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านการกระตุ้นด้วยแก๊สไฮโดรเจนที่อุณหภูมิ $400^\circ C$ เป็นเวลา 3 h มาทดสอบพบว่าภายในตัวเร่งปฏิกิริยาพบผลึกของ NiO เพิ่มขึ้นซึ่งเกิดจากการเปลี่ยนเฟสของ $\beta-Ni(OH)_2$ และผลึกของ $Al(OH)_3$ เกิดการเปลี่ยนเฟสเป็น $\gamma-Al_2O_3$ จากการวิเคราะห์โดยใช้เทคนิคการดูด

ซับด้วยแก๊ส พบว่าขนาดรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยาอยู่ช่วงเมโซคือ 2-50 nm ซึ่งเหมาะสมและกว้างพอที่จะให้กรดโอเลอิกเข้ามาทำปฏิกิริยาได้

จากการทดสอบความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{Ni-Al}_2\text{O}_3$ ในการเร่งปฏิกิริยาคีออกซิเจนชั้นในการผลิตกรีนดีเซลพบว่าค่าการเปลี่ยน และผลได้ในช่วงของสารประกอบไฮโดรคาร์บอน C10-C18 ที่เวลา 240 min มีแนวโน้มคือ $80\text{Ni-Al}_2\text{O}_3(\text{R}) > 60\text{Ni-Al}_2\text{O}_3(\text{R}) > 40\text{Ni-Al}_2\text{O}_3(\text{R}) > 20\text{Ni-Al}_2\text{O}_3(\text{R}) > 0\text{Ni-Al}_2\text{O}_3(\text{R}) > 100\text{Ni-Al}_2\text{O}_3(\text{R})$ โดยที่ $80\text{Ni-Al}_2\text{O}_3(\text{R})$ ให้ค่าการเปลี่ยนและผลได้สูงสุด ที่เวลา 240 min คือ 68 และ 54% ตามลำดับ เนื่องจากตัวเร่งปฏิกิริยา $80\text{Ni-Al}_2\text{O}_3(\text{R})$ มีปริมาณ NiO สูง มีการกระจายตัวของ NiO ที่ดี และมีขนาดรูพรุนเฉลี่ยสูง ทำให้สารตั้งต้นกรดโอเลอิกเข้าไปทำปฏิกิริยาและเกิดเป็นสารประกอบไฮโดรคาร์บอนผ่านปฏิกิริยาคีการบอกละชั้นและคีการบอกละชั้นมากกว่าปฏิกิริยาไฮโดรคีออกซิเจนชั้นโดยสังเกตจากผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้น

กิตติกรรมประกาศ

ขอขอบคุณมหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลกรุงเทพที่ให้การสนับสนุนเครื่องมือและสถานที่ในการทำงานวิจัยนี้

เอกสารอ้างอิง

- [1] P. Saithongsuk and M. Charoenchaitrakool, "Preparation of Nano-nickel Catalyst by Using Supercritical Carbon Dioxide with Ethanol as a Co-solvent for Methane Cracking Reaction," Proceedings of 52nd Kasetsart University Annual Conference: Architecture and Engineering, Bangkok, 2014, pp. 112-119.
- [2] A.T. Arsia and K. Serge, "Green Diesel Production via Continuous Hydro-treatment of Triglycerides over Mesostructured γ -Alumina Supported NiMo/CoMo Catalysts," Fuel Processing Technology, Vol. 171, 2018, pp. 20-30.
- [3] G. Mantha, A. Chrysanthi, B. Kyriakos, L. Spyros, S. Malamas, K. Christos and L. Alexis, "Green Diesel Production over Nickel-Alumina Co-precipitated Catalysts," Applied Catalysis A: General, Vol. 536, 2017, pp. 45-56.
- [4] S. Atthapon, K. Rungrapa, F. Cheng, I. Vorrannutch and F. Kajornsak, " NiAl_2O_4 Spinel-type Catalysts for Deoxygenation of Palm oil to Green Diesel," Chemical Engineering Journal, Vol. 345, 2018, pp. 107-113.
- [5] M. Masao and M. Masafumi, "Dissolution of Nickel Hydroxide in Ammoniacal Aqueous Solutions," Metallurgical and Materials Transactions B, Vol. 37B, 2006, pp.181-188.
- [6] L. Changyu and L. Shouxin, "Preparation and Characterization of $\text{Ni}(\text{OH})_2$ and NiO Mesoporous Nanosheets," Journal of Nanomaterials, Vol. 648012, 2012, pp. 1-6.

- [7] B. Zaheer-ud-din and Q.M. Abdul, "Investigation of the Thermal Decomposition (SR-524) and the Effect of Accelerated Aging," *Journal of Saudi Chemical Society*, Vol. 21, 2017, pp. 262-269.
- [8] S. Lamouri, M. Hamidouche, N. Bouaouadja, H. Belhouchet, V. Garnier, G. Fantozzi and J.F. Trelkat, "Control of the Alumina to Alumina phase Transformation for an Optimized Alumina Densification," *Cerámica y Vidrio*, Vol. 56, 2017, pp. 47-54.
- [9] M. Masao and M. Masafumi, "Dissolution of Nickel Hydroxide in Ammoniacal Aqueous Solutions," *Metallurgical and Materials Transactions B*, Vol. 37, 2006, pp. 181-188.
- [10] N. Asikin, H.V. Lee, G. Abdulkareem, A. Afandi and Y.H. Taufiq-Yap, "Production of Green Diesel via Cleaner Catalytic Deoxygenation of *Jatropha Curcas* Oil," *Journal of Cleaner Production*, Vol. 167, 2017, pp. 1048-1059.
- [11] P. Waldemar, K. Aleksandra, M. Jerzy and M. Norbert, "Calcined Aluminium Oxide Nanopowders of Boehmite Origin and Narrow Particle Size Distribution," *Ceramic Materials*, Vol. 68, 2016, pp. 376-383.
- [12] A.T. Arsia and K. Serge, "Hydrodeoxygenation of Triglycerides over Reduced Mesostructured Ni/ γ -Alumina Catalysts Prepared via One-pot Sol-gel Route for Green Diesel Production," *Applied Catalysis A, General*, Vol. 558, 2018, pp. 140-149.
- [13] C. Ning, G. Shaofeng and W.Q. Eika, "Effect of Reduction Temperature of $\text{NiMoO}_3\text{-x/SAPO-11}$ on Its Catalytic Activity in Hydrodeoxygenation of Methyl Laurate," *Applied Catalysis B: Environmental*, Vol. 175, 2015, pp. 253-263.