

ผลของโครงสร้างทางเคมีของซีวมวลต่อดีออกซิจีในชั้นเชิงเร่งปฏิกิริยาของน้ำมันซีวภาพ

นายอาณัฐชัย วงศ์จักร์

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต

สาขาวิชาเคมีเทคนิค ภาควิชาเคมีเทคนิค

คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ปีการศึกษา 2554

ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

บทคัดย่อและแฟ้มข้อมูลฉบับเต็มของวิทยานิพนธ์ตั้งแต่ปีการศึกษา 2554 ที่ให้บริการในคลังปัญญาจุฬาฯ (CUIR)

เป็นแฟ้มข้อมูลของนิสิตเจ้าของวิทยานิพนธ์ที่ส่งผ่านทางบัณฑิตวิทยาลัย

The abstract and full text of theses from the academic year 2011 in Chulalongkorn University Intellectual Repository(CUIR) are the thesis authors' files submitted through the Graduate School.

EFFECTS OF CHEMICAL STRUCTURE OF BIOMASS ON CATALYTIC  
DEOXYGENATION OF BIO-OIL

Mr. Arnuttachai Wongjuk

A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements  
for the Degree of Master of Science Program in Chemical Technology

Department of Chemical Technology

Faculty of Science

Chulalongkorn University

Academic Year 2011

Copyright of Chulalongkorn University

หัวข้อวิทยานิพนธ์	ผลของโครงสร้างทางเคมีของซีวามวลต่อได้ออกซิเจนชั้นเชิง เร่งปฏิกิริยาของน้ำมันซีวภาพ
โดย	นายอานัฐชัย วงศ์จักร์
สาขาวิชา	เคมีเทคนิค
อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก	ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.นพิตา ใหญ่ชีระนันท์
อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม	ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.ประพันธ์ คุชฌารา

---

คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย อนุมัติให้รับวิทยานิพนธ์ฉบับนี้เป็นส่วน  
หนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรบัณฑิต

..... คณบดีคณะวิทยาศาสตร์  
(ศาสตราจารย์ ดร.สุพจน์ หารหนองบัว)

คณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์

..... ประธานกรรมการ  
(รองศาสตราจารย์ ดร.เก็จวดี พุกษาทร)

..... อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก  
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.นพิตา ใหญ่ชีระนันท์)

..... อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม  
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.ประพันธ์ คุชฌารา)

..... กรรมการ  
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.ประเสริฐ เรียบร้อยเจริญ)

..... กรรมการภายนอกมหาวิทยาลัย  
(ดร.กันย์ กังวานสายชล)

อานัฐชัย วงศ์จักร: ผลของโครงสร้างทางเคมีของชีวมวลต่อดีออกซิเจนชั้นเชิงเร่งปฏิกิริยาของน้ำมันชีวภาพ. (EFFECTS OF CHEMICAL STRUCTURE OF BIOMASS ON CATALYTIC DEOXYGENATION OF BIO-OIL). อ.ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก: ผศ. ดร. นพิตา หิณฐิระนันท์, อ.ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม: ผศ. ดร. ประพันธ์ คุณชลาธารา, 97 หน้า.

เนื่องจากประเทศไทยเป็นประเทศเกษตรกรรมจึงมีชีวมวลเป็นของเหลือทิ้งจำนวนมาก ระหว่าง และ/หรือภายหลังการเก็บเกี่ยว เมื่อนำชีวมวลเหล่านี้มาผลิตน้ำมันชีวภาพด้วยกระบวนการไพโรไลซิส พบว่าสารประกอบออกซิเจนที่อยู่ในน้ำมันชีวภาพส่งผลให้น้ำมันชีวภาพมีสมบัติที่ไม่พึงประสงค์ ดังนั้นจึงจำเป็นต้องกำจัดสารประกอบออกซิเจนออกจากน้ำมันชีวภาพเพื่อปรับปรุงคุณภาพ อย่างไรก็ตามความเป็นไปได้ในการกำจัดสารประกอบออกซิเจนออกจากน้ำมันชีวภาพขึ้นกับโพลิโกเมอร์ซึ่งได้มาจากเซลลูโลส เฮมิเซลลูโลส และลิกนิน โพลิโกเมอร์ที่ได้จากลิกนินซึ่งมีประมาณร้อยละ 13.5 – 27.7 โดยน้ำหนักของน้ำมันชีวภาพ มีส่วนเกี่ยวข้องอย่างมากกับความไม่มีเสถียรภาพ และการเพิ่มขึ้นของความหนืดของน้ำมันชีวภาพขณะเก็บเป็นระยะเวลา งานวิจัยนี้จึงมุ่งศึกษาผลของโครงสร้างทางเคมี ได้แก่ เซลลูโลส เฮมิเซลลูโลส และลิกนินในชีวมวล 4 ชนิด ได้แก่ ฟางข้าว ต้นกระถินยักษ์ แกลบ และกะลาปาล์ม ต่อการไฮโดรดีออกซิเจนชั้นเชิงเร่งปฏิกิริยา จากผลการทดลองพบว่า การไพโรไลซิสชีวมวลที่ 400 องศาเซลเซียส ความเร็วรอบการหมุนสกรูของเครื่องไพโรไลซิสแบบต่อเนื่องที่อัตรา 20 รอบต่อนาทีให้ร้อยละผลได้ของน้ำมันชีวภาพมากที่สุด (ร้อยละ 32.5) และมีปริมาณเพิ่มขึ้นตามปริมาณลิกนินที่เพิ่มขึ้นในชีวมวลที่ป้อนเข้า งานวิจัยนี้ใช้โลหะนิกเกิลบนตัวรองรับซิลิกาเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับไฮโดรดีออกซิเจนชั้นเพื่อลดออกซิเจนในน้ำมันชีวภาพซึ่งเตรียมด้วยวิธีไฮดรอลิก-เจลดร่วมกับวิธีการเคลือบฝัง พบว่าอุณหภูมิที่ใช้กระตุ้นตัวเร่งปฏิกิริยาคือ 340 องศาเซลเซียส การลดออกซิเจนในน้ำมันชีวภาพพบว่าที่ 380 องศาเซลเซียส ความดันแก๊สไฮโดรเจนเริ่มต้น 5 บาร์ ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาร้อยละ 10 โดยมวล เวลา 3 ชั่วโมง ให้ร้อยละไฮโดรดีออกซิเจนชั้นสูงที่สุด (ร้อยละ 95.3) และร้อยละไฮโดรดีออกซิเจนชั้นลดลงตามปริมาณลิกนินที่เพิ่มขึ้น เมื่อนำน้ำมันชีวภาพที่ผ่านการลดออกซิเจนไปวิเคราะห์องค์ประกอบด้วยเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟีแมสสเปกโตรมิเตอร์ พบว่าสารประกอบออกซิเจนในน้ำมันชีวภาพส่วนใหญ่ถูกเปลี่ยนเป็นฟีนอล และอนุพันธ์ของฟีนอล

ภาควิชา.....เคมีเทคนิค.....ลายมือชื่อ.....  
 สาขาวิชา.....เคมีเทคนิค.....ลายมือชื่อ อ.ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก.....  
 ปีการศึกษา.....2554.....ลายมือชื่อ อ.ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม.....

# # 5372418223 : MAJOR CHEMICAL TECHNOLOGY

KEYWORDS: BIO-OIL / PYROLYSIS / BIOMASS / HYDRODEOXYGENATION / CATALYST

ARNUTTACHAI WONGJUK : EFFECTS OF CHEMICAL STRUCTURE OF BIOMASS ON CATALYTIC DEOXYGENATION OF BIO-OIL. ADVISOR : ASST.PROF. NAPIDA HINCHIRANAN, Ph.D., CO-ADVISOR : ASST.PROF. PRAPAN KUCHONTHARA, Ph.D., 97 pp.

Since Thailand is an agricultural country, the huge volume of biomass is obtained during and/or harvest. When it is converted as bio-oil via pyrolysis process, the oxygenated compounds in the bio-oil lead some undesirable properties. Therefore, it is necessary to eliminate the oxygenated compounds to improve the quality of bio-oil. However, the possibility to reduce the oxygenated compounds from the bio-oil is depended on the oligomers derived from cellulose, hemicellulose and lignin. The oligomers produced from lignin with ca. 13.5 to 27.7 wt% of bio-oil are significantly relevant to instability and viscosity enhancement of the bio-oil for long term storage. Thus, this research aimed to study the effect of chemical structures: cellulose, hemicellulose and lignin in 4 types of biomass: rice straw, leucaena leucocephala, rice husk and palm shell on catalytic hydrodeoxygenation of bio-oil derived from these biomass. For the pyrolysis process, the highest yield of bio-oil was achieved to 32.5 wt% at 400°C with 20 rpm of a screw speed of a continuous pyrolyzer. This bio-oil content also increased with increasing the lignin content in the fed biomass. In this research, nickel supported on silica (Ni/SiO<sub>2</sub>) prepared by sol-gel method followed by impregnation was used as a catalyst for catalytic hydrodeoxygenation of bio-oil. The reduction temperature for activation of this catalyst was 340°C. For hydrodeoxygenation of bio-oil, the maximum degree of hydrodeoxygenation was obtained when the reaction was performed under 5 bar of initial hydrogen pressure catalyzed by 10 wt% of Ni/SiO<sub>2</sub> at 380°C for 3 h. However, the hydrodeoxygenation level decreased with increasing the amount of lignin containing in biomass. The composition of hydrodeoxygenated bio-oil was investigated by using GC-MS. The results indicated that the oxygenated compounds in the bio-oil were mainly transformed as phenol and its derivatives.

Department :..... Chemical Technology..... Student's Signature.....

Field of Study :... Chemical Technology..... Advisor's Signature.....

Academic year :..... 2011..... Co- advisor's Signature.....

## กิตติกรรมประกาศ

ขอขอบพระคุณผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.นพิตา หิณชี่ระนันท์ อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก และผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.ประพันธ์ คุณชลาธรา อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม ที่ได้กรุณาให้คำปรึกษาแนะนำการทำวิจัย ตลอดจนคณาจารย์ทุกท่านในภาควิชาเคมีเทคนิคที่ให้คำแนะนำและข้อคิดเห็นต่าง ๆ ในการวิจัยมาโดยตลอด

ขอขอบคุณการสนับสนุนจากศูนย์ความเป็นเลิศด้านเทคโนโลยีปิโตรเคมีและวัสดุ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย และทุนอุดหนุนการวิจัยจากสถาบันวิจัยและเทคโนโลยี บริษัท ปตท. จำกัด (มหาชน)

กราบขอบพระคุณรองศาสตราจารย์ ดร.เก็จวลี พฤกษาทรร ประธานกรรมการสอบวิทยานิพนธ์ ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. ประเสริฐ เรียบร้อยเจริญ และดร.กันย์ กังวานสายชล ที่กรุณามาเป็นกรรมการสอบ ตลอดจนให้คำแนะนำและข้อเสนอแนะต่าง ๆ ที่เป็นประโยชน์อย่างยิ่ง

ขอขอบพระคุณเจ้าหน้าที่ทุกท่านของภาควิชาเคมีเทคนิค คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ที่ให้ความช่วยเหลือในการอำนวยความสะดวกสำหรับการใช้เครื่องมือในการทดลอง และห้องปฏิบัติการ และขอขอบคุณ พี่ ๆ เพื่อน ๆ และน้อง ๆ ในภาควิชาเคมีเทคนิคและหลักสูตรปิโตรเคมีและวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์ที่ให้ความช่วยเหลือ และเป็นกำลังใจในการทำวิทยานิพนธ์ให้สำเร็จลุล่วงไปด้วยดี

สุดท้ายนี้ขอกราบขอบพระคุณบิดา มารดา รวมถึงผู้มีพระคุณทุกท่านที่ให้กำลังใจ ให้คำแนะนำ ให้ความช่วยเหลือ และให้การสนับสนุนเสมอมาจนสำเร็จการศึกษา

## สารบัญ

บทคัดย่อภาษาไทย.....	ง
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ.....	จ
กิตติกรรมประกาศ.....	ฉ
สารบัญ.....	ช
สารบัญตาราง.....	ญ
สารบัญภาพ.....	ฎ

### บทที่

1	บทนำ.....	1
	1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา.....	1
	1.2 วัตถุประสงค์ของการวิจัย.....	2
	1.3 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ.....	2
	1.4 ขอบเขตงานวิจัย.....	2
2	ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	4
	2.1 แนวคิดและทฤษฎี.....	4
	2.2 ชีวมวล.....	5
	2.2.1 ประโยชน์ของชีวมวล.....	6
	2.2.2 ศักยภาพของพลังงานชีวมวล.....	6
	2.2.3 เศษวัสดุที่เหลือใช้จากการเกษตร.....	8
	2.3 องค์ประกอบทางเคมีของชีวมวล.....	15
	2.3.1 เซลลูโลส.....	15
	2.3.2 เฮมิเซลลูโลส.....	16
	2.3.3 ลิกนิน.....	17
	2.4 กระบวนการแปรรูปชีวมวลให้เป็นเชื้อเพลิง.....	19
	2.4.1 การแปรรูปเชิงความร้อน.....	20
	2.4.2 การแปรรูปเชิงชีวภาพ.....	25
	2.4.3 การแปรรูปเชิงกล.....	26

บทที่	หน้า
2.5 การปรับปรุงคุณภาพน้ำมันชีวภาพ.....	26
2.5.1 การแตกตัวเชิงเร่งปฏิกิริยา.....	26
2.5.2 การกำจัดออกซิเจนร่วมกับไฮโดรเจนเชิงเร่งปฏิกิริยา.....	27
2.5.3 การรีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำเชิงเร่งปฏิกิริยา.....	31
2.5.4 เอสเทอร์ฟิเคชันเชิงเร่งปฏิกิริยา.....	31
3 เครื่องมือและวิธีการทดลอง.....	33
3.1 เครื่องมือและอุปกรณ์ที่ใช้ในงานวิจัย.....	33
3.2 สารเคมีที่ใช้.....	33
3.3 ขั้นตอนการดำเนินการวิจัย.....	34
3.3.1 การเตรียมตัวอย่างชีวมวล.....	34
3.3.2 การวิเคราะห์สมบัติต่าง ๆ ของชีวมวล.....	34
3.3.3 การไพโรไลซิส.....	35
3.3.4 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา.....	36
3.3.5 วิเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา.....	36
3.3.6 ไฮโดรดีออกซิจีเนชันของน้ำมันชีวภาพ.....	37
3.3.7 วิเคราะห์ผลิตภัณฑ์เหลว.....	38
3.3.8 วิเคราะห์ผลิตภัณฑ์แก๊สด้วยเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี.....	39
4 ผลการทดลองและวิจารณ์ผลการทดลอง.....	40
4.1 การวิเคราะห์สมบัติของชีวมวล.....	40
4.1.1 การวิเคราะห์แบบประมาณ (Proximate analysis) การวิเคราะห์แบบ แยกธาตุ (Ultimate analysis) และค่าความร้อนของชีวมวล.....	40
4.1.2 เซลลูโลส เฮมิเซลลูโลส และลิกนินในชีวมวล.....	41
4.1.3 ศึกษาคุณสมบัติการสลายตัวทางความร้อนของชีวมวล.....	41
4.2 การวิเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา.....	44
4.2.1 การเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (X-ray diffraction, XRD).....	44
4.2.2 การรีดักชันแบบโปรแกรมอุณหภูมิ (Temperature programmed reduction, TPR).....	45
4.2.3 สัณฐานวิทยาของพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/SiO <sub>2</sub> .....	48



บทที่	หน้า
4.3 การไฟโรไลซิสชีวมวลด้วยเครื่องไฟโรไลซิสแบบสกรู.....	50
4.3.1 อิทธิพลของอุณหภูมิต่อร้อยละของผลได้ของผลิตภัณฑ์ไฟโรไลซิส.....	50
4.3.2 อิทธิพลของความเร็วรอบในการหมุนของสกรูของเครื่องไฟโรไลซิสต่อ ร้อยละของผลได้ของผลิตภัณฑ์ไฟโรไลซิส.....	50
4.3.3 อิทธิพลของชีวมวลและปริมาณลิกนินในชีวมวลต่อร้อยละของผลได้ของ น้ำมันชีวภาพ.....	52
4.4 ไฮโดรดีออกซิจีเนชันเชิงเร่งปฏิกิริยาของน้ำมันชีวภาพ.....	53
4.4.1 อิทธิพลของการเติมตัวเร่งปฏิกิริยาต่อการลดสารประกอบออกซิเจนด้วย ไฮโดรดีออกซิจีเนชัน.....	54
4.4.2 อิทธิพลของความดันแก๊สไฮโดรเจนเริ่มต้นต่อการลดสารประกอบ ออกซิเจนด้วยไฮโดรดีออกซิจีเนชัน.....	57
4.4.3 อิทธิพลของอุณหภูมิปฏิกิริยาต่อการลดสารประกอบออกซิเจนด้วย ไฮโดรดีออกซิจีเนชัน.....	59
4.4.4 อิทธิพลของเวลาปฏิกิริยาต่อการลดสารประกอบออกซิเจนด้วยไฮโดรดี ออกซิจีเนชัน.....	61
4.5 องค์ประกอบของน้ำมันชีวภาพก่อนและหลังการทำไฮโดรดีออกซิจีเนชัน.....	64
4.6 อิทธิพลของปริมาณลิกนินในชีวมวลต่อการลดสารประกอบออกซิเจนด้วยไฮโดร ดีออกซิจีเนชัน.....	66
5   สรุปผลการวิจัย และข้อเสนอแนะ.....	72
5.1 สรุปผลการวิจัย.....	72
5.2 ข้อเสนอแนะ.....	74
รายการอ้างอิง.....	75
ภาคผนวก.....	83
ภาคผนวก ก วิธีวิเคราะห์สมบัติ.....	84
ภาคผนวก ข การวิเคราะห์องค์ประกอบทางเคมีของไม้และเยื่อ.....	87
ภาคผนวก ค ตัวอย่างการคำนวณ.....	91
ภาคผนวก ง ข้อมูลการทดลอง.....	92
ประวัติผู้เขียนวิทยานิพนธ์.....	97

## สารบัญตาราง

ตาราง	หน้า
2.1 สมบัติของน้ำมันชีวภาพที่ได้จากการไพโรไลซิส น้ำมันชีวภาพที่ได้จากการลิกวิแฟคชัน และน้ำมันดิบ.....	5
2.2 สมบัติทางเคมีของชีวมวลแต่ละชนิด.....	8
2.3 การประเมินศักยภาพพลังงานจากวัสดุเหลือใช้ทางการเกษตร.....	9
2.4 รูปแบบของปฏิกิริยาไพโรไลซิสแบบต่าง ๆ.....	20
2.5 องค์ประกอบของแก๊สชนิดต่าง ๆ ที่ได้จากการแกซิฟิเคชัน (gasification) ของชีวมวลแต่ละชนิด.....	24
2.6 องค์ประกอบเซลลูโลส เฮมิเซลลูโลส และลิกนิน ของชีวมวล.....	29
4.1 การวิเคราะห์แบบประมาณ การวิเคราะห์แบบแยกธาตุ และค่าความร้อนของชีวมวล	40
4.2 การวิเคราะห์ปริมาณของโครงสร้างทางเคมีในชีวมวลได้แก่ เซลลูโลส เฮมิเซลลูโลส และลิกนิน.....	42
4.3 การวิเคราะห์ปริมาณธาตุของน้ำมันชีวภาพที่ได้หลังจากการไพโรไลซิสชีวมวลแกลบ	46
4.4 อิทธิพลของชีวมวลต่อร้อยละของผลได้ของน้ำมันชีวภาพ.....	49
4.5 ข้อมูลการรีดักชันแบบโปรแกรมอุณหภูมิของตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/SiO <sub>2</sub> .....	52
4.6 ผลการวิเคราะห์องค์ประกอบของน้ำมันชีวภาพก่อนและหลังไฮโดรดีออกซิจีเนชัน....	65
4.7 การวิเคราะห์ปริมาณธาตุของน้ำมันชีวภาพก่อนและหลังการปรับปรุงคุณภาพ.....	66
4.8 การวิเคราะห์ปริมาณธาตุของน้ำมันชีวภาพก่อนและหลังการปรับปรุงคุณภาพของชีวมวล 4 ชนิด.....	67
4.9 ร้อยละไฮโดรดีออกซิจีเนชันของชีวมวล 4 ชนิด.....	67
ง-1 ผลของอุณหภูมิไพโรไลซิสต่อร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์.....	92
ง-2 ผลของความเร็วรอบการหมุนสกรูไพโรไลเซอ์ต่อร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์.....	92
ง-3 ผลของภาวะในการทำปฏิกิริยาต่อร้อยละผลได้ และร้อยละไฮโดรดีออกซิจีเนชันของน้ำมันชีวภาพ.....	95
ง-4 ผลของภาวะในการทำปฏิกิริยาต่อร้อยละโดยโมลของผลิตภัณฑ์แก๊ส.....	96

## สารบัญภาพ

ภาพที่		หน้า
2.1	โครงสร้างทางเคมีของเซลลูโลส.....	16
2.2	โครงสร้างทางเคมีของเฮมิเซลลูโลส.....	16
2.3	โครงสร้างบางส่วนของโมเลกุลลิกนินในไม้เนื้อแข็ง.....	17
2.4	มอนอเมอร์ลิกนินและลักษณะการเชื่อมขวางบางชนิด.....	18
2.5	กระบวนการผลิตภัณฑ์และการประยุกต์ใช้สำหรับการผลิตเชื้อเพลิงจากชีวมวล.....	19
2.6	สารประกอบออกซิเจนที่ได้จากการไพโรไลซิสเฮมิเซลลูโลส เซลลูโลสและลิกนิน.....	22
2.7	ผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการไพโรไลซิสเซลลูโลส เฮมิเซลลูโลส และลิกนิน .....	23
3.1	แผนภาพกระบวนการไพโรไลซิสชีวมวลด้วยเครื่องไพโรไลซิสแบบสกรู.....	35
3.2	แผนภาพกระบวนการไฮโดรตีออกซิเจนชันด้วยเครื่องปฏิกรณ์แบบกวน.....	37
4.1	การสลายตัวของชีวมวลด้วยเทคนิคเทอร์โมกราวิเมตริก.....	43
4.2	อิทธิพลของอุณหภูมิต่อร้อยละของผลได้ของผลิตภัณฑ์จากการไพโรไลซิสแกลบ.....	44
4.3	อิทธิพลของความเร็วรอบการหมุนของสกรูของเครื่องไพโรไลซิสต่อร้อยละของผลได้ของผลิตภัณฑ์จากการไพโรไลซิสแกลบ.....	46
4.4	ผลการวิเคราะห์องค์ประกอบของน้ำมันชีวภาพ (ก) ส่วนบน และ (ข) ส่วนล่าง.....	47
4.5	การวิเคราะห์การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (XRD Profile) ของตัวเร่งปฏิกิริยา (ก) ก่อนทำการรีดักชันและ (ข) หลังทำการรีดักชันที่อุณหภูมิ 340 องศาเซลเซียส.....	51
4.6	การรีดักชันแบบโปรแกรมอุณหภูมิของตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/SiO <sub>2</sub> .....	52
4.7	ลักษณะสัณฐานวิทยาของพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/SiO <sub>2</sub> .....	53
4.8	กลไกการเกิดปฏิกิริยาของสารประกอบออกซิเจน และผลิตภัณฑ์แก๊สระหว่างไฮโดรตีออกซิเจนชัน.....	54
4.9	ผลของการเติมตัวเร่งปฏิกิริยาต่อร้อยละโดยน้ำหนักของผลิตภัณฑ์.....	54
4.10	ผลของการเติมตัวเร่งปฏิกิริยาต่อ (ก) ร้อยละของไฮโดรตีออกซิเจนชันและ (ข) ปริมาณน้ำ.....	55

ภาพที่		หน้า
4.11	ผลของการเติมตัวเร่งปฏิกิริยาต่อปริมาณขององค์ประกอบของผลิตภัณฑ์ แก๊ส.....	56
4.12	ผลของความดันแก๊สไฮโดรเจนเริ่มต้นต่อร้อยละโดยน้ำหนักของผลิตภัณฑ์....	57
4.13	ผลของความดันแก๊สไฮโดรเจนเริ่มต้นต่อ (ก) ร้อยละของไฮโดรดีออกซิเจนชั้น และ (ข) ปริมาณน้ำ.....	58
4.14	ผลของความดันแก๊สไฮโดรเจนเริ่มต้นต่อปริมาณขององค์ประกอบของ ผลิตภัณฑ์แก๊ส.....	58
4.15	ผลของอุณหภูมิปฏิกิริยาต่อปริมาณขององค์ประกอบของผลิตภัณฑ์แก๊ส.....	59
4.16	ผลของอุณหภูมิปฏิกิริยาต่อ (ก) ร้อยละของไฮโดรดีออกซิเจนชั้นและ (ข) ปริมาณน้ำ.....	60
4.17	ผลของอุณหภูมิปฏิกิริยาต่อร้อยละโดยน้ำหนักของผลิตภัณฑ์.....	61
4.18	ผลของเวลาปฏิกิริยาต่อปริมาณขององค์ประกอบของผลิตภัณฑ์แก๊ส.....	62
4.19	ผลของเวลาปฏิกิริยาต่อ (ก) ร้อยละของไฮโดรดีออกซิเจนชั้นและ (ข) ปริมาณ น้ำ.....	62
4.20	ผลของเวลาปฏิกิริยาต่อร้อยละโดยน้ำหนักของผลิตภัณฑ์.....	63
4.21	ผลการวิเคราะห์องค์ประกอบของน้ำมันชีวภาพ (ก) ก่อนและ (ข) หลังไฮโดรดี ออกซิเจนชั้น.....	64
4.22	หน่วยย่อยของลิกนิน (ก) หน่วยกวายอะซิล (ข) และหน่วยไซรินลิจ.....	68
4.23	ผลการวิเคราะห์องค์ประกอบของน้ำมันชีวภาพที่ได้จากการไพโรไลซิส (ก) ฟางข้าว (ข) กระถินยักษ์ (ค) แกลบ และ (ง) กะลาปาล์ม: (1) ก่อน และ (2) หลังไฮโดรดีออกซิเจนชั้น.....	69
ง-1	ผลการวิเคราะห์องค์ประกอบของน้ำมันชีวภาพก่อนไฮโดรดีออกซิเจนชั้น.....	93
ง-2	ผลการวิเคราะห์องค์ประกอบของน้ำมันชีวภาพหลังไฮโดรดีออกซิเจนชั้น.....	94

## บทที่ 1

### บทนำ

#### 1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา

เนื่องจากประเทศไทยเป็นประเทศเกษตรกรรมจึงมีชีวมวลเป็นของเหลือทิ้งทางการเกษตร ภายหลังจากการเก็บเกี่ยวหรือการแปรรูปเป็นจำนวนมาก การกำจัดโดยการเผาทิ้งทำให้เกิดการสูญเสีย ดังนั้นการนำชีวมวลมาใช้ให้เกิดประโยชน์โดยนำมาผลิตเป็นพลังงานจึงเป็นการลดการใช้เชื้อเพลิงฟอสซิล เช่น ปิโตรเลียม และถ่านหิน เป็นต้น และยังมีผลกระทบต่อสิ่งแวดล้อมน้อย เพราะเป็นการลดการปล่อยแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์โดยรวม ซึ่งเป็นสาเหตุสำคัญที่ก่อให้เกิดภาวะเรือนกระจก (Bridgwater, Meier และ Radlein, 1999) การแปรรูปชีวมวลให้เป็นแหล่งพลังงานที่มีประสิทธิภาพสามารถทำได้โดยการใช้เทคโนโลยีการแปรรูปเชิงความร้อน (thermal conversion technology) ซึ่งแบ่งออกเป็น 3 กระบวนการ คือ ไพโรไลซิส (pyrolysis) แก๊สซิฟิเคชัน (gasification) และการเผาไหม้ (combustion) โดยไพโรไลซิสเป็นกระบวนการให้ความร้อนในภาวะที่อับอากาศ ผลิตภัณฑ์ที่ได้ คือ แก๊ส น้ำมันทาร์ (tar) และถ่านชาร์ โดยอัตราส่วนของผลิตภัณฑ์ที่ได้ขึ้นอยู่กับชนิดของวัตถุดิบ อุณหภูมิ อัตราการให้ความร้อน เวลา และชนิดของเตาปฏิกรณ์ที่ใช้ การไพโรไลซิสที่อัตราการให้ความร้อนและอุณหภูมิสูงจะได้ผลิตภัณฑ์แก๊สเป็นผลิตภัณฑ์หลัก แก๊สที่ได้ประกอบด้วยแก๊สไฮโดรเจน แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ แก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ และแก๊สไฮโดรคาร์บอนที่มีมวลโมเลกุลต่ำ (Probstein และ Hicks, 1982)

ของเหลวที่ได้จากไพโรไลซิสชีวมวล เรียกว่า น้ำมันชีวภาพ (bio-oil) ซึ่งสามารถนำไปใช้เป็นน้ำมันเชื้อเพลิงโดยตรงได้ยาก เพราะน้ำมันชีวภาพมีสารประกอบออกซิเจน เช่น น้ำ กรด แอลดีไฮด์ และสารประกอบที่ไม่อิ่มตัว (Czerwik และ Bridgwater, 2004) นอกจากนี้ น้ำมันชีวภาพยังมีโอลิโกเมอร์ (oligomers) เช่น ไตรเมอร์ (trimer) และเตตระเมอร์ (tetramer) ของไฮดรอกซีฟีนิล (hydroxyphenyl) กวายอะซิล (guaiacyl) และไซริงซิล (syringyl) ทำให้น้ำมันชีวภาพมีสมบัติที่ไม่พึงประสงค์ เช่น ความไม่เสถียร โดยน้ำมันชีวภาพมีค่าความหนืดที่เพิ่มขึ้นตลอดระยะเวลาในการเก็บ และมีค่าความร้อนต่ำ เป็นต้น (Qiang, Wen และ Zhu, 2009) ซึ่งสิ่งเหล่านี้เป็นผลมาจากการมีสารประกอบออกซิเจน ดังนั้นจึงจำเป็นต้องกำจัดสารประกอบออกซิเจนออกจากน้ำมันชีวภาพ

เพื่อปรับปรุงคุณภาพก่อนนำไปใช้งาน อย่างไรก็ตามความเป็นไปได้ในการกำจัดสารประกอบออกซิเจนออกจากร้ำมันชีวภาพขึ้นกับโพลิโกเมอร์ซึ่งได้มาจากเซลลูโลส (cellulose) เฮมิเซลลูโลส (hemicellulose) และลิกนิน (lignin) (Garcia และคณะ, 2007) โพลิโกเมอร์ที่ได้จากลิกนินมีประมาณร้อยละ 13.5 – 27.7 โดยน้ำหนักของน้ำมันชีวภาพ น้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยของลิกนินที่ได้จากไฟโรไลซิสอยู่ระหว่าง 650 และ 1,300 กรัมต่อโมล (Garcia และ Wang, 2008) เชื่อว่าลิกนินที่ได้จากไฟโรไลซิสมีส่วนเกี่ยวข้องกับอย่างมากกับความไม่มีเสถียรภาพ และการเพิ่มขึ้นในด้านความหนืดของน้ำมันชีวภาพ (Garcia และคณะ, 2006)

ดังนั้นงานวิจัยนี้จึงมุ่งศึกษาโครงสร้างทางเคมีและองค์ประกอบของชีวมวล ได้แก่ เซลลูโลส เฮมิเซลลูโลส และลิกนินต่อความสามารถในการลดปริมาณสารประกอบออกซิเจนในน้ำมันชีวภาพที่ได้จากไฟโรไลซิสของชีวมวลชนิดต่าง ๆ ด้วยดีออกซิเจนชั้นเชิงเร่งปฏิกิริยา

## 1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย

ศึกษาผลของโครงสร้างทางเคมี ได้แก่ เซลลูโลส เฮมิเซลลูโลส และลิกนินในชีวมวล 4 ชนิด ได้แก่ ฟางข้าว ต้นกระถินยักษ์ แกลบ และกะลาปาล์ม ต่อการลดปริมาณสารประกอบออกซิเจนในน้ำมันชีวภาพด้วยดีออกซิเจนชั้นเชิงเร่งปฏิกิริยา

## 1.3 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

ทราบถึงความสัมพันธ์ระหว่างโครงสร้างทางเคมีในชีวมวลต่อความสามารถในการลดปริมาณออกซิเจนในน้ำมันชีวภาพ

## 1.4 ขอบเขตงานวิจัย

1. ศึกษาและรวบรวมข้อมูลเบื้องต้นเกี่ยวกับไฟโรไลซิสการปรับปรุงคุณภาพน้ำมันชีวภาพและโครงสร้างทางเคมีในชีวมวล โดยชีวมวลที่ใช้ในงานวิจัยนี้ ได้แก่ ฟางข้าว ต้นกระถินยักษ์ แกลบ และกะลาปาล์ม
2. วิเคราะห์สมบัติทางกายภาพของชีวมวล ได้แก่ การวิเคราะห์แบบประมาณ และแยกธาตุ และการวิเคราะห์หาปริมาณของโครงสร้างทางเคมีในชีวมวล ได้แก่ เซลลูโลส เฮมิเซลลูโลส และลิกนิน

3. ศึกษาอุณหภูมิการสลายตัวทางความร้อนของซีเมนต์ด้วยเทคนิคการวิเคราะห์การสูญเสียน้ำหนักเมื่อได้รับความร้อน (Thermogravimetric/Differential Thermal Analyzer (TG/DTA))
4. เตรียมน้ำมันซีเมนต์จากเครื่องไพโรไลซิสแบบสกรู โดยตัวแปรที่ใช้ในงานวิจัย ได้แก่ อุณหภูมิ และความเร็วรอบของสกรู
5. เตรียมตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลบนตัวรองรับซิลิกา ( $\text{Ni/SiO}_2$ ) ด้วยวิธีการโซล-เจล (sol-gel) แล้วตามด้วยการเคลือบฝัง (impregnation) (Bykova และคณะ, 2011)
6. ลดปริมาณสารประกอบออกซิเจนในน้ำมันซีเมนต์ด้วยดีออกซิเจนชั้นเชิงเร่งปฏิกิริยา โดยตัวแปรที่ศึกษา ได้แก่ อุณหภูมิ ความดันแก๊สไฮโดรเจน ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา และเวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา
7. วิเคราะห์สมบัติและองค์ประกอบของน้ำมันซีเมนต์ก่อนและหลังการดีออกซิเจนชั้นเชิงเร่งปฏิกิริยา ได้แก่ ค่าความร้อน ปริมาณธาตุ ปริมาณน้ำ และองค์ประกอบในน้ำมันซีเมนต์

## บทที่ 2

### ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

#### 2.1 แนวคิดและทฤษฎี

ในช่วง 10 ปี ที่ผ่านมาได้มีการพัฒนาเทคโนโลยีใหม่ ๆ ที่สามารถใช้ผลิตพลังงานจากชีวมวลขึ้นมากมาย รวมไปถึงมีการส่งเสริมให้มีการใช้พลังงานจากชีวมวลเพิ่มขึ้นด้วยโดยเฉพาะประเทศในแถบทวีปยุโรป ออสเตรเลีย และสหรัฐอเมริกา สำหรับประเทศไทยนับได้ว่าเป็นประเทศหนึ่งที่มีทรัพยากรชีวมวลเป็นจำนวนมาก แต่มีการนำมาใช้ประโยชน์เป็นส่วนน้อย แหล่งชีวมวลที่สำคัญของประเทศไทย คือ ฟางข้าว และชานอ้อยซึ่งถูกทิ้งไว้ในไร่นาหรือถูกเผาทิ้ง รวมไปถึงของเสียจากภาคอุตสาหกรรมต่าง ๆ จากการประมาณการศักยภาพทางเทคนิค พบว่าประเทศไทยมีศักยภาพในด้านของชีวมวลมากกว่า 20 ล้านตันน้ำมันดิบ ซึ่งมากกว่าครึ่งหนึ่งของการใช้น้ำมันในปัจจุบัน (ศูนย์ส่งเสริมพลังงานชีวมวล, 2549) ดังนั้นการนำชีวมวลมาแปรรูปเพื่อให้มีคุณค่าเพิ่มมากขึ้นหรือการใช้พลังงานจากชีวมวลนั้นนับว่ามีความน่าสนใจเป็นอย่างมาก

การแปรรูปชีวมวลให้เป็นแหล่งพลังงานที่มีประสิทธิภาพ สามารถทำได้โดยการใช้เทคโนโลยีการแปรรูปเชิงความร้อน (thermal conversion technology) ซึ่งแบ่งออกเป็น 3 กระบวนการ คือ ไพโรไลซิส (pyrolysis) แกซิฟิเคชัน (gasification) และการเผาไหม้ (combustion) โดยไพโรไลซิสเป็นกระบวนการให้ความร้อนในภาวะอับอากาศ ผลิตภัณฑ์ที่ได้คือ แก๊ส น้ำมันทาร์ (tar) และถ่านชาร์ ของเหลวที่ได้จากไพโรไลซิสชีวมวล เรียกว่า น้ำมันชีวภาพ (bio-oil) ซึ่งนำไปใช้เป็นน้ำมันเชื้อเพลิงโดยตรงได้ยาก เนื่องจากสารประกอบออกซิเจนที่อยู่ในน้ำมันชีวภาพ (Czernik และ Bridgwater, 2004) เช่น น้ำ กรด แอลดีไฮด์ และสารประกอบที่ไม่อิ่มตัว ทำให้น้ำมันชีวภาพมีสมบัติที่ไม่พึงประสงค์ เช่น ความไม่เสถียร โดยน้ำมันชีวภาพมีค่าความหนืดที่เพิ่มขึ้นตลอดระยะเวลาในการเก็บ และมีค่าความร้อนต่ำ เป็นต้น (Qiang, Wen และ Zhu, 2009) เมื่อเปรียบเทียบสมบัติของน้ำมันชีวภาพที่ได้จากการไพโรไลซิส น้ำมันชีวภาพที่ได้จากการลิกวิฟิเคชัน และน้ำมันดิบดังตารางที่ 2.1 พบว่าน้ำมันชีวภาพมีปริมาณองค์ประกอบของธาตุออกซิเจน ความชื้น ความเป็นกรด และค่าการกลั่นสูงกว่าน้ำมันดิบที่ใช้เป็นเชื้อเพลิงในปัจจุบัน ดังนั้นจึงจำเป็นต้องหาวิธีในการกำจัดสารประกอบออกซิเจนออกจากน้ำมันชีวภาพเพื่อปรับปรุงคุณภาพการนำน้ำมันชีวภาพไปใช้เป็นแหล่งพลังงานต่อไปในอนาคต



ตารางที่ 2.1 สมบัติของน้ำมันชีวภาพที่ได้จากการไพโรไลซิส น้ำมันชีวภาพที่ได้จากการลิกวิแพคชัน และน้ำมันดิบ (George และ Avelino, 2007)

สมบัติ	น้ำมันไพโรไลซิส	น้ำมันลิกวิแพคชัน	น้ำมันหนัก
องค์ประกอบธาตุ (ร้อยละโดยน้ำหนัก)			
คาร์บอน	54–58	73	85
ไฮโดรเจน	5.5–7.0	8	11
ออกซิเจน	35–40	16	1.0
ไนโตรเจน	0–0.2	–	0.3
กำมะถัน	0–0.2	–	0.1
ความชื้น (ร้อยละโดยน้ำหนัก)	15–30	5.1	0.1
ค่าความเป็นกรด-ด่าง	2.5	–	–
ความหนาแน่น	1.2	1.1	0.94
ค่าความร้อนสูง (เมกะจูล/กิโลกรัม)	16–19	34	40
ความหนืด (เซนติปอยส์)	40–100 <sup>(n)</sup>	15000 <sup>(n)</sup>	180 <sup>(n)</sup>
ของแข็ง (ร้อยละโดยน้ำหนัก)	0.2–1	–	1
กากจากการกลั่น (ร้อยละโดยน้ำหนัก)	50	–	1

<sup>(n)</sup> ที่ 50 องศาเซลเซียส <sup>(n)</sup> ที่ 61 องศาเซลเซียส

## 2.2 ชีวมวล (ศูนย์ส่งเสริมพลังงานชีวมวล, 2549)

ชีวมวล (Biomass) คือ สารอินทรีย์ที่เป็นแหล่งกักเก็บพลังงานจากธรรมชาติและสามารถนำมาใช้ผลิตพลังงานได้ สารอินทรีย์เหล่านี้ได้มาจากพืชและสัตว์ต่าง ๆ เช่น เศษไม้ ขยะ และวัสดุเหลือใช้ทางการเกษตร การใช้ชีวมวลเพื่อทำให้ได้พลังงานอาจทำได้โดยการนำชีวมวลมาเผาไหม้เพื่อนำพลังงานความร้อนที่ได้ไปใช้ในกระบวนการผลิตไฟฟ้าในการทดแทนพลังงานจากฟอสซิล (เช่น น้ำมัน) ซึ่งมีอยู่อย่างจำกัดและอาจหมดลงได้ ชีวมวลเหล่านี้มีแหล่งที่มาต่าง ๆ กัน เช่น พืชผลทางการเกษตร เศษวัสดุเหลือทิ้งทางการเกษตร ไม้และเศษหรือของเหลือจากภาคอุตสาหกรรม และชุมชน

## 2.2.1 ประโยชน์ของชีวมวล

มนุษย์นำชีวมวลมาใช้เป็นพลังงานตั้งแต่สมัยโบราณแล้ว จนต่อมาโลกได้มีการพัฒนาเจริญมากขึ้น และใช้พลังงานเพิ่มขึ้น จึงได้นำเชื้อเพลิงจากฟอสซิล เช่น น้ำมันดิบ ถ่านหิน และแก๊สธรรมชาติมาทดแทน ทำให้พลังงานจากชีวมวลมีบทบาทน้อยลงมากในปัจจุบัน

การนำชีวมวลมาใช้เป็นเชื้อเพลิงมีข้อดีหลายประการ คือ

1. การเผาไหม้สารทุกชนิดผลิตแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ซึ่งปล่อยออกสู่ชั้นบรรยากาศและปกคลุมโลกไว้ เมื่อแสงอาทิตย์ส่องลงมายังโลก ทำให้รังสีบางส่วนไม่สามารถสะท้อนกลับออกไปได้จึงเกิดภาวะโลกร้อนหรือภาวะเรือนกระจก จึงเรียกแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ว่า “แก๊สเรือนกระจก” แต่แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ที่เกิดจากการเผาชีวมวลจะถูกหมุนเวียนกลับไปใช้ด้วยพืชอีกครั้งด้วยกระบวนการสังเคราะห์แสง ดังนั้นการเผาชีวมวลจึงไม่ถือว่าการก่อให้เกิดแก๊สเรือนกระจก
2. การปล่อยให้ชีวมวลถูกย่อยสลายตามธรรมชาติ เช่น มูลสัตว์ จะก่อให้เกิดแก๊สมีเทนซึ่งถือว่าเป็นแก๊สเรือนกระจกชนิดหนึ่ง และมีอันตรายมากกว่าแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ถึง 21 เท่า
3. ชีวมวลมีกำมะถันไม่เกินร้อยละ 0.2 ดังนั้นการนำชีวมวลมาเผาไหม้ จะไม่ก่อให้เกิดปัญหาเรื่องฝนกรด (น้ำมันเตามีปริมาณกำมะถันประมาณร้อยละ 2 ส่วนถ่านหินมีปริมาณกำมะถันประมาณร้อยละ 0.3-3.8 ขึ้นอยู่กับประเภทของถ่านหิน)
4. ชีวเถ้าของชีวมวลมีสภาพเป็นต่าง ดังนั้นเหมาะสมที่จะนำไปเพาะปลูกหรือปรับสภาพดินที่เป็นกรด แต่ชีวเถ้าจากการเผาถ่านหินมีสารโลหะหนักปะปนอยู่ ดังนั้นต้องนำไปฝังกลบอย่างถูกวิธี เช่น มีฝ่ายรองรับด้านล่าง เป็นต้น
5. ช่วยลดภาระในการกำจัด เช่น การนำไปฝังกลบ และเผาทิ้ง เป็นต้น

## 2.2.2 ศักยภาพของพลังงานชีวมวล

### 1. วัสดุเหลือใช้ทางการเกษตร

วัสดุเหลือใช้ทางการเกษตรที่สามารถนำมาใช้เป็นพลังงานทดแทน ได้แก่ แกลบและฟางข้าว ชานอ้อย กากและกะลาปาล์ม กะลามะพร้าว เป็นต้น จากการประเมินศักยภาพของวัสดุเหลือใช้ทางการเกษตรจากพืช 10 ชนิดที่มีศักยภาพสูง ได้แก่ อ้อย ข้าว น้ำมันปาล์ม มะพร้าว มันสำปะหลัง ข้าวโพด ถั่วลิสง ฝ้าย ถั่วเหลืองและข้าวฟ่าง ในปี พ.ศ.2543 แสดง

ดังตารางที่ 2.2 พบว่ามีปริมาณวัสดุเหลือใช้ทางการเกษตรประมาณ 63 ล้านตัน โดยถูกนำไปใช้เป็นเชื้อเพลิงและใช้เพื่อวัตถุประสงค์อื่น ๆ ประมาณ 16 ล้านตัน เท่ากับว่ามีปริมาณวัสดุเหลือใช้ทางการเกษตรส่วนที่ยังไม่ได้ใช้เท่ากับ 42 ล้านตัน ซึ่งเทียบเท่ากับพลังงาน 604.82 เพตาจูล ( $6.04 \times 10^{17}$  จูล)

## 2. มูลสัตว์

มูลสัตว์ 6 ชนิด คือ มูลจากโค กระบือ สุกร ไก่ เป็ดและช้าง ในปี พ.ศ. 2543 มีศักยภาพในการผลิตแก๊สชีวภาพได้ 560 ล้านลูกบาศก์เมตร คิดเป็นพลังงานประมาณ 11.75 เพตาจูล

## 3. ขยะ

ในปี พ.ศ. 2543 กรมควบคุมมลพิษรายงานปริมาณขยะที่จัดเก็บได้ประมาณ 13.9 ล้านตัน ซึ่งมีปริมาณขยะรวมทั้งในกรุงเทพมหานครและปริมณฑล เขตเทศบาลเมืองพัทยา และนอกเขตเทศบาลทั่วประเทศ ถ้านำขยะร้อยละ 85 ของขยะทั้งหมดมาฝังกลบ จะได้แก๊สชีวภาพจากการฝังกลบ 1,184.22 ล้านลูกบาศก์เมตรหรือเทียบเท่ากับพลังงาน 23.09 เพตาจูล

## 4. น้ำเสีย

ในปี พ.ศ.2543 น้ำเสียจากโรงงานอุตสาหกรรมที่มีศักยภาพสูงในการนำมาผลิตแก๊สชีวภาพจำนวน 11 ประเภทอุตสาหกรรม เช่น โรงฆ่าสัตว์ โรงงานผลิตแป้งมันสำปะหลัง โรงงานผลิตน้ำมันปาล์ม เป็นต้น มีศักยภาพที่จะผลิตแก๊สชีวภาพได้ 435.33 ล้านลูกบาศก์เมตร ซึ่งเทียบเท่ากับพลังงาน 10.45 เพตาจูล

ตารางที่ 2.2 การประเมินศักยภาพพลังงานจากวัสดุเหลือใช้ทางการเกษตร (กระทรวงพลังงาน, 2543)

ชนิด	ผลผลิตต่อปี (10 <sup>6</sup> กก.)	วัสดุเหลือใช้	วัสดุเหลือใช้ที่เกิดขึ้น (10 <sup>6</sup> กก.)	ปริมาณวัสดุเหลือใช้ที่ยังไม่มีการใช้ (10 <sup>6</sup> กก.)	ค่าความร้อน (เมกะจูล/กก.)	พลังงาน (เทราจูล)
1. อ้อย	53,494	ชานอ้อย	15,567	3,222	14.4	46,401
		ส่วนยอดและใบ	16,155	15,929	17.39	277,006
2. ข้าว	24,172	แกลบ	5,560	2,741	14.27	39,112
		ฟาง(ส่วนบน)	10,805	7,391	10.24	75,679
		ทะลายปาล์มเปล่า	1,394	814	17.86	14,535
		เส้นใยปาล์ม	479	64	17.62	1,130
3. ปาล์มน้ำมัน	3,256	กะลาปาล์ม	160	6	18.46	109
		ก้าน	8,479	8,479	9.83	83,345
		ทะลายตัวผู้	759	759	16.33	12,389
		เปลือก	507	302	16.23	4,894
		กะลามะพร้าว	224	85	17.93	1,518
4. มะพร้าว	1,400	ทะลายมะพร้าว	69	58	15.4	891
		ทางมะพร้าว	315	255	16	4,077
		ลำต้น	1,678	683	18.42	12,577
5. มันสำปะหลัง	19,064	ลำต้น	1,678	683	18.42	12,577
6. ข้าวโพด	4,286	ชังข้าวโพด	1,170	784	18.04	14,142
7. ถั่วลิสง	138	เปลือก	45	45	12.66	564
8. ฝ้าย	36	ลำต้น	116	116	14.49	1,686
9. ถั่วเหลือง	319	ลำต้น, ใบ, เปลือก	849	646	19.44	12,551
10. ข้าวฟ่าง	142	ใบ, ต้น	178	115	19.23	2,215

### 2.2.3 เศษวัสดุที่เหลือใช้จากการเกษตร

ประเทศไทยเป็นประเทศเกษตรกรรมมีผลผลิตทางการเกษตรหลากหลายชนิด เช่น ข้าว น้ำตาล มันสำปะหลัง ยางพาราและน้ำมันปาล์ม เป็นต้น ในระหว่างการเก็บเกี่ยวและการแปรรูปผลิตผลทางการเกษตรเหล่านี้ก่อให้เกิดชีวมวล เช่น เศษไม้ยางพารา แกลบ ฟางข้าว เถ้า มันสำปะหลัง และกากอ้อย เป็นต้น ซึ่งชีวมวลแต่ละชนิดมีสมบัติที่แตกต่างกันไปดังแสดงในตารางที่ 2.3

ตารางที่ 2.3 สมบัติทางเคมีของชีวมวลแต่ละชนิด (ศูนย์ส่งเสริมพลังงานชีวมวล, 2549)

การวิเคราะห์แบบประมาณ (ร้อยละโดยน้ำหนัก)	แกลบ	ฟางข้าว	ชานอ้อย	ใบอ้อย	ไม้ยางพารา	ใยปาล์ม	กะลาปาล์ม
ความชื้น	12.0	10.0	50.7	9.20	45.0	38.5	12.0
เถ้า	12.7	10.4	143	6.10	1.59	4.42	3.50
สารระเหย	56.5	60.7	42.0	67.8	45.7	42.7	68.2
คาร์บอนคงตัว	18.9	18.9	5.86	16.9	7.71	14.4	16.3
การวิเคราะห์ห้องศึประกอบธาตุ (ร้อยละโดยน้ำหนัก)							
คาร์บอน	37.5	38.2	21.3	41.6	25.6	30.8	44.4
ไฮโดรเจน	4.41	5.02	3.06	5.08	3.19	3.74	5.01
ออกซิเจน	33.3	35.3	23.3	37.4	24.5	21.6	34.7
ไนโตรเจน	0.17	0.58	0.12	0.40	0.14	0.84	0.28
ซัลเฟอร์	0.04	0.09	0.03	0.17	0.02	0.08	0.02
คลอไรด์	0.09	-*	-*	0.01	0.01	0.11	0.02
ลักษณะอื่น ๆ							
ความหนาแน่น (กิโลกรัม/ตารางเมตร)	150	125	120	100	450	250	400
ค่าความร้อนสูง (กิโลจูล/กิโลกรัม)	14,755	13,650	9,243	16,794	10,365	13,127	18,267
ค่าความร้อนต่ำ (กิโลจูล/กิโลกรัม)	13,517	12,330	7,368	15,479	8,600	11,400	16,900
การวิเคราะห์แบบประมาณ (ร้อยละโดยน้ำหนัก)	ทะเลาย ปาล์ม	ลำต้น ปาล์ม	ชัง ทางปาล์ม	ซัง ข้าวโพด	ลำต้น ข้าวโพด	เหงำมัน สำปะหลัง	เปลือกไม้ยู คาฯ
ความชื้น	58.6	48.4	78.4	40.0	41.7	59.4	60.0
เถ้า	2.03	1.20	0.70	0.90	3.70	1.50	2.44
สารระเหย	30.5	38.7	16.3	45.4	46.5	31.0	28.0
คาร์บอนคงตัว	8.90	11.7	4.60	13.7	8.14	8.10	9.56
การวิเคราะห์ห้องศึประกอบธาตุ (ร้อยละโดยน้ำหนัก)							
คาร์บอน	21.2	23.9	10.1	28.2	27.8	18.8	18.6
ไฮโดรเจน	2.56	3.04	1.25	3.36	4.06	2.48	2.12
ออกซิเจน	15.3	22.9	9.44	27.4	22.5	17.5	16.7
ไนโตรเจน	0.27	0.56	0.07	0.12	0.13	0.32	0.15
ซัลเฟอร์	0.04	0.06	0.02	0.03	-*	0.04	0.02
คลอไรด์	0.16	-*	0.12	0.05	-*	0.05	0.10
ลักษณะอื่น ๆ							
ความหนาแน่น (กิโลกรัม/ตารางเมตร)	380	-*	-*	-*	-*	250	-*
ค่าความร้อนสูง (กิโลจูล/กิโลกรัม)	9,196	9,370	3,908	11,298	11,704	7,451	6,811
ค่าความร้อนต่ำ (กิโลจูล/กิโลกรัม)	7,240	7,556	1,760	9,615	9,830	5,494	4,917

\* คือ ไม่มีข้อมูล

- แกลบ : ผลพลอยได้จากการสีข้าวเปลือก มีรูปร่างเล็กยาวไม่เกิน 5 มิลลิเมตรและหนาไม่เกิน 2 มิลลิเมตร สีเหลืองมีความชื้นไม่เกินร้อยละ 15 แกลบสามารถนำมาใช้ประโยชน์ได้หลายอย่าง เช่น ผสมลงในดินเพื่อปรับสภาพดินก่อนเพาะปลูก ไปรยได้โรงเลียงไก่เพื่อรองรับมูลไก่หรือการเลี้ยงสุกรแบบหลุม (หมูหลุม) ใช้แกลบผสมกับดินและจุลินทรีย์เพื่อเป็นสารตั้งต้นในการย่อยสลายมูลสุกร นำไปเผาเป็นถ่านอัดแท่ง เป็นเชื้อเพลิงสำหรับโรงสีข้าวกล่าวคือ นำมาเผาได้ความร้อนเพื่อลดความชื้นข้าวเปลือก และใช้ในโรงสีไฟ โรงสีข้าวหนึ่ง เป็นเชื้อเพลิงในการผลิตอิฐมอญ โรงไฟฟ้า โรงปูนซีเมนต์และโรงงานอุตสาหกรรมเพื่อทดแทนน้ำมันเตา

แกลบเป็นเชื้อเพลิงที่ดีเพราะมีความชื้นต่ำและขนาดเล็ก ซ้ำถ้าแกลบยังสามารถนำมาผสมกับดินเพื่อปลูกไม้ดอกไม้ประดับเจริญเติบโตดี นอกจากนี้ซี่ถ้าแกลบมีสัดส่วนของซิลิกาไดออกไซด์ ( $\text{SiO}_2$ ) มากกว่าร้อยละ 90 และถ้าสามารถควบคุมคุณสมบัติให้ได้ตามที่ผู้ซื้อต่างประเทศกำหนดจะสามารถขายได้ในราคามากกว่า 4,000 บาทต่อตัน อนึ่งยังไม่เป็นที่ทราบแน่ชัดว่าต่างประเทศนำซี่ถ้าแกลบไปใช้เพื่อประโยชน์อะไร

แกลบมีจุดด้อย คือ มีปริมาณซี่ถ้าค่อนข้างสูง (ร้อยละ 16-18 โดยน้ำหนัก ดังนั้นในการเผาไหม้ควรคำนึงถึงจุดนี้ และแกลบมีน้ำหนักเบา (1 ลูกบาศก์เมตร น้ำหนัก 123 กิโลกรัม) ทำให้บรรทุกได้ไม่มากนักประมาณ 5 ตันต่อเที่ยว รถบรรทุกส่วนใหญ่จึงต้องต่อกระบะออกข้างเพื่อบรรทุกได้มากขึ้น

- ตอซัง : ส่วนที่เป็นรากและมีส่วนที่เป็นลำต้นโผล่พ้นพื้นขึ้นมายาวประมาณ 1 ฟุต ถือเป็นส่วนที่นำไปใช้ประโยชน์ไม่ได้ จะถูกเผาทิ้งเพื่อสามารถใช้รถไถขนาดเล็กทำการไถกลับได้ ถ้าไม่เผาทิ้งใช้รถไถที่มีขนาดใหญ่ขึ้น

- ฟางข้าว : ผลผลิตที่เหลือจากการเกี่ยวข้าว ถ้าเกี่ยวด้วยแรงคนฟางข้าวจะถูกรวบรวมไว้เป็นกลุ่ม ถ้าเกี่ยวด้วยรถเกี่ยวข้าว ฟางข้าวจะอยู่กระจัดกระจายในท้องนา จากสถิติผลผลิตการเกษตรประเมินได้ว่าฟางข้าวที่เกิดขึ้นแต่ละปีมีจำนวนถึง 10 ล้านตัน มีค่าความร้อนเทียบเท่าน้ำมันเตา 3,900 ล้านลิตร ฟางข้าวมีประโยชน์หลายอย่างเช่น นำมาเพาะเห็ด เป็นอาหารสัตว์ และบั่นหั่นฟางนกที่จังหวัดชัยนาท อย่างไรก็ตามปริมาณที่นำมาใช้ประโยชน์คาดว่าจะไม่ถึงร้อยละ 10 ส่วนที่เหลือถูกปล่อยทิ้งไว้ในท้องนาเพื่อให้อยสลายตามธรรมชาติ แต่ในกรณีที่ต้องการปลูกข้าวนาปรังทันที ฟางข้าวจะย่อยสลายไม่ทัน ชาวนาจึงนิยมเผาฟางข้าวเพื่อที่จะทำการไถเตรียมดินได้ง่ายขึ้น ซึ่งทางหน่วยงานราชการได้ทำการแนะนำให้ใช้สารเร่งการย่อยสลายฟางข้าวเพื่อเป็น

ปุ๋ย หรือการใช้รถไถที่ใหญ่ขึ้นแทน แต่ยังไม่ประสบผลสำเร็จนักเนื่องจากเป็นภาระต่อชาวนา ทำให้ต้นทุนการปลูกข้าวสูงขึ้น

การนำฟางข้าวมาเป็นเชื้อเพลิง จึงเป็นทางออกหนึ่งที่ทำให้ชาวนามีรายได้เพิ่มขึ้น และยังเป็นการลดปัญหาที่เกิดจากการเผาอีกด้วย ปัจจุบันการรวบรวมและขนส่งฟางข้าวไม่ใช่เป็นเรื่องยาก เพราะมีเครื่องมือเครื่องจักรทั้งแบบเคลื่อนที่และอยู่กับที่ที่สามารถอัดฟางข้าวเป็นก้อนสี่เหลี่ยมหนักประมาณ 17-20 กิโลกรัม เพื่อให้ง่ายต่อการขนส่ง ปัจจุบันมีการซื้อขายฟางข้าวเพื่อให้เลี้ยงสัตว์ราคาประมาณ 1,200-1,500 บาทต่อตัน

อย่างไรก็ตามการนำฟางข้าวมาเป็นเชื้อเพลิงในโรงไฟฟ้า ยังมีความเป็นไปได้ น้อยเพราะต้นทุนการผลิตไฟฟ้าสูงกว่าที่ราคาทางการประกาศรับซื้อ แต่ถ้านำมาเป็นเชื้อเพลิงทดแทนน้ำมันเตาในโรงงานอุตสาหกรรม จะมีความเป็นไปได้ทั้งทางด้านเทคนิคและผลตอบแทนทางการเงิน

- ชานอ้อย : ผลพลอยได้จากการผลิตน้ำตาล มีขนาดเล็กเป็นฝอยยาว 10-20 เซนติเมตร และมีความชื้นสูงประมาณร้อยละ 50 ส่วนใหญ่ (ประมาณร้อยละ 80) จะถูกใช้เป็นเชื้อเพลิงเพื่อกระบวนการผลิตน้ำตาล ดังนั้นจะมีชานอ้อยเหลือในแต่ละปีน้อยมาก

- ใบอ้อยและยอดอ้อย : เมื่อพิจารณาถึงศักยภาพของใบอ้อยและยอดอ้อยพบว่าในแต่ละปีมีประมาณ 10 ล้านตัน และมีความชื้นต่ำเพียงร้อยละ 10 เทียบเท่ากับพลังงานน้ำมันเตา 3,800 ล้านลิตร ดังนั้นถ้าสามารถหาวิธีการรวบรวมมายังโรงงานน้ำตาลโดยไม่มีการเผา สิ่งที่ได้รับคือ

1. โรงงานน้ำตาลจะได้เชื้อเพลิงใบอ้อยและยอดอ้อยในราคาที่ไม่แพง สามารถนำมาเป็นเชื้อเพลิงเสริมในการผลิตไฟฟ้าซึ่งถือว่าเป็นพลังงานสีเขียวได้รวมกันถึง 1,200 เมกะวัตต์
2. โรงงานได้อ้อยสดมีคุณภาพเพราะไม่ถูกเผา
3. สภาพแวดล้อมดีขึ้นเพราะไม่มีมลพิษจากการเผาใบอ้อยและยอดอ้อย

ในปี พ.ศ. 2534 “USAID” ได้เห็นถึงความสำคัญของใบอ้อยและยอดอ้อย ให้ทุนศึกษาและทดลองการเก็บใบอ้อยและยอดอ้อยที่ถูกทิ้งในไร่อ้อยหลังจากการเก็บเกี่ยวที่จังหวัดชลบุรี โดยใช้รถเก็บฟางข้าว พบว่ามีต้นทุนรวมค่าขนส่งภายในรัศมี 20 กิโลเมตร ประมาณ 750 บาทต่อตัน จะเห็นว่ามีราคาใกล้เคียงกับอ้อยสดที่ตัดส่งโรงงาน นอกจากนี้พื้นที่ปลูกอ้อยมักมีก้อนหินขนาดใหญ่ปะปนอยู่และบางแห่งเป็นที่เนิน ทำให้เป็นอุปสรรคในการจัดเก็บเป็นอย่างมากโครงการนี้จึง

ไม่ประสบผลสำเร็จ อย่างไรก็ตามหากมีการศึกษาเรื่องนี้อย่างจริงจัง หาวิธีการรวบรวมใบอ้อยและยอดอ้อยด้วยต้นทุนที่ไม่สูง ใบอ้อยและยอดอ้อยจะเป็นเชื้อเพลิงที่สำคัญสำหรับการผลิตไฟฟ้าจำหน่ายเข้าระบบในอนาคต

- **ปลายไม้** : ไม้ที่มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางเล็กกว่า 6 นิ้ว ในอดีตนั้นมีอุตสาหกรรมไม้ที่ประเภทที่ใช้เศษไม้ยางพาราเป็นเชื้อเพลิง ตัวอย่างเช่น โรงงานรมควันยาง โรงงานปลาป่น โรงเผาอิฐ และโรงงานผลิตปูนขาว ปัจจุบันนี้มีอุตสาหกรรมอีกหลายประเภทที่เคยใช้น้ำมันเตาเป็นเชื้อเพลิงในกระบวนการผลิต เปลี่ยนมาใช้เศษไม้ยางพารามากขึ้นเพราะมีต้นทุนถูกกว่า เช่น โรงงานผลิตถุงมือยาง และโรงงานแปรรูปอาหารทะเล เป็นต้น โรงงานเหล่านี้ส่วนใหญ่อยู่ที่ภาคใต้ของประเทศ ใกล้แหล่งเชื้อเพลิง ทำให้ราคาเศษไม้ยางพาราในปัจจุบันมีแนวโน้มสูงขึ้นเรื่อยๆ

นอกจากนี้ปลายไม้ยางพาราสามารถนำมาแปรรูปให้เป็นไม้แผ่นปาร์ติเคิล (Particle board) โดยนำมาย่อยให้เล็กลง ใส่กาวและอัดขึ้นรูปให้เป็นแผ่นซึ่งจะมีราคาถูกกว่าเฟอร์นิเจอร์ที่มาจากไม้ท่อน ตัวอย่างผลิตภัณฑ์ที่นิยมกันอย่างแพร่หลายคือ โต๊ะคอมพิวเตอร์

- **ปึกและชี้เลื่อย** : ไม้ยางพารา 1 ไร่ ประกอบด้วยไม้ท่อน 30 ตัน ปลายไม้ 12 ตัน และรากไม้กิ่งไม้ 5 ตันโดยเฉลี่ย ไม้ท่อนส่วนใหญ่ถูกส่งเข้าโรงเลื่อย กระบวนการผลิตของโรงเลื่อยเริ่มจากนำไม้ท่อนมาเลื่อยเพื่อนำส่วนตรงกลางไปใช้งาน ซึ่งจะได้เศษวัสดุเหลือใช้ 2 ชนิดคือ ปึกไม้และชี้เลื่อย ปึกไม้คิดเป็นสัดส่วนประมาณร้อยละ 40-45 ของไม้ท่อน ส่วนชี้เลื่อยคิดเป็นสัดส่วนประมาณร้อยละ 7-10 ของไม้ท่อน สัดส่วนดังกล่าวจะแปรผกผันกับขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของไม้ท่อน กล่าวคือขนาดไม้ท่อนยิ่งใหญ่อัตส่วนยิ่งน้อย ปึกไม้และชี้เลื่อยส่วนหนึ่งประมาณร้อยละ 30 นำไปใช้เป็นเชื้อเพลิงให้ความร้อนอบไม้ยางพาราภายในโรงเลื่อยเอง ดังนั้นจะเหลือขายเพียงร้อยละ 70

ปึกไม้เป็นเชื้อเพลิงได้ดีกว่าปลายไม้เพราะมีขนาดเล็กและความชื้นน้อยกว่า ปึกไม้เป็นวัตถุดิบที่สำคัญในการผลิตปาร์ติเคิลบอร์ด นอกจากนี้เป็นวัตถุดิบการผลิตถ่านไม้ วิธีการเผาถ่านมี 2 แบบคือ แบบเตาลานเป็นวิธีอย่างง่าย ราคาถูก กล่าวคือ เรียงปึกไม้ยางพาราเป็นกองรูปสี่เหลี่ยมและใช้ชี้เลื่อยกลบโดยมีผนังกันรอบ ซึ่งเป็นวิธีที่มีประสิทธิภาพต่ำ ได้ปริมาณถ่านประมาณร้อยละ 10 อีกวิธีหนึ่งเรียกว่าแบบเตาอบ ต้องก่อผนังดินเหนียวรูปรางคล้ายโดม กระบวนการเผาถ่านจึงถูกควบคุมได้ดีกว่า ประสิทธิภาพสูง ได้ปริมาณถ่านประมาณร้อยละ 20 แต่ต้องลงทุนผนังโดมประมาณ 10,000 บาทต่อชุด อาชีพเผาถ่านถือว่าเป็นอาชีพที่มีผลกระทบ



มากที่สุดถ้าราคาเศษไม้ยางสูงขึ้นไป เพราะถ้าราคาถ่านสูงขึ้นไป ผู้บริโภคหันไปใช้แก๊สหุงต้มทดแทนได้ ส่วนที่เหลือนอกจากนำมาเป็นเชื้อเพลิงแล้ว นำมาเพาะเห็ดได้ดี

- รากไม้หรือตอไม้และกิ่งก้าน : ส่วนใหญ่จะถูกเผาทิ้งในสวนเพราะทำประโยชน์ไม่ได้ เนื่องจากรากไม้มีขนาดใหญ่มีดินและหินปะปนมา ไม่เหมาะนำไปแปรรูปเป็นไม้แผ่นปาร์ติเคิล และถ้าใช้เป็นเชื้อเพลิงต้องเพิ่มกระบวนการทำให้เล็กลงก่อน ส่วนกิ่งก้านมีขนาดเล็กเหมาะเป็นเชื้อเพลิงแต่ไม่คุ้มกับค่าขนส่ง
- ไยปาล์ม : เป็นเศษวัสดุเหลือใช้จากการผลิตน้ำมันปาล์ม มีลักษณะเป็นใย ถูกนำมาเป็นเชื้อเพลิงในกระบวนการผลิตน้ำมันปาล์ม
- กะลาปาล์ม : เป็นเศษวัสดุเหลือใช้จากการผลิตน้ำมันปาล์ม มีขนาดเล็กประมาณ 1-2 เซนติเมตร ความชื้นต่ำและมีค่าความร้อนค่อนข้างสูงที่สุดในชีวมวลด้วยกัน จึงเป็นที่นิยมของโรงงานอุตสาหกรรมที่ใช้ความร้อน
- ทะลายปาล์มเปล่า : เป็นเศษวัสดุเหลือใช้จากการผลิตน้ำมันปาล์ม มีลักษณะเป็นพุ่ม สมัยก่อนมักจะเผาทิ้งซึ่งสร้างปัญหาต่อสภาพแวดล้อม ปัจจุบันได้มีการวิจัยนำไปเพาะเห็ดแทนที่ เลี้ยงได้ผลดี ทะลายปาล์มยังไม่เป็นที่นิยมนำมาเป็นเชื้อเพลิงมากนักเนื่องจากมีสารอัลคาไลน์ ค่อนข้างมาก ถ้าอุณหภูมิห้องเผาไหม้สูงเกิน 800 องศาเซลเซียส ซี้เถ้าของทะลายปาล์มจะหลอม ละลายติดในผนังห้องของหม้อไอน้ำ ทำให้ประสิทธิภาพหม้อไอน้ำลดลง
- ทางปาล์มหรือใบปาล์ม : เป็นเศษวัสดุเหลือใช้จากการเก็บเกี่ยว มีความชื้นสูงถึงร้อยละ 80 ปัจจุบันไม่ได้ใช้ประโยชน์แต่อย่างใด ถูกทิ้งอยู่ในสวนปาล์ม
- ลำต้นปาล์ม : เมื่อต้นปาล์มมีอายุ 25 ปีขึ้นไปจะมีความสูงมากจนไม่สามารถมองเห็นผลปาล์มว่าสุกพร้อมที่จะเก็บเกี่ยว ชาวสวนจะทำการโค่นเพื่อปลูกใหม่ เนื้อภายในลำต้นปาล์มมีลักษณะเป็นเสี้ยนค่อนข้างใหญ่ ปัจจุบันยังไม่มีรายงานการนำมาใช้ประโยชน์แต่อย่างใด ถูกปล่อยให้ย่อยสลายในสวนปาล์ม

- เปลือกมันสำปะหลัง : เป็นวัสดุเหลือใช้จากการผลิตแป้งมันมี 2 ส่วนคือ เปลือกดินและเปลือกกลาง มีความชื้นค่อนข้างสูง นำมาใช้ผสมดินปลูกต้นไม้เป็นหลัก
- เศษเห้งน้ำมันสำปะหลัง : โดยปกติแล้วเห้งน้ำมันต้องถูกตัดออกจากหัวมันสำปะหลังทั้งหมด แต่มีเห้งน้ำมันอีกส่วนหนึ่งที่ติดไปกับหัวมันสำปะหลังที่ส่งขายยังโรงงานแป้งมันซึ่งมีสัดส่วนน้อยมาก ทางโรงงานใช้เครื่องจักรนำเศษเห้งน้ำมันออก ปัจจุบันยังไม่มีให้นำเศษเห้งน้ำมันนี้มาใช้ประโยชน์แต่อย่างใด
- กากมันสำปะหลัง : เป็นวัสดุเหลือใช้จากการผลิตแป้งมันเช่นกัน มีความชื้นสูงประมาณร้อยละ 80 มีประโยชน์หลายอย่างเช่น โรงงานมันอัดเม็ดและมันเส้นซื้อไปผสมกับหัวมันสดเพื่อลดต้นทุน และใช้เลี้ยงวัว
- เห้งน้ำมันสำปะหลังและลำต้น : หลังจากชาวไร่มันเก็บเกี่ยวหัวมันสด ลำต้นที่มีสมบูรณ์จะถูกเก็บไว้เพื่อเป็นพันธุ์ในปีถัดไป ดังนั้นจะเหลือเห้งน้ำมันพร้อมเศษลำต้นกระจายอยู่ในไร่ ซึ่งชาวไร่บางคนจะเผาทิ้ง บางคนจะใช้รถแทรกเตอร์ย่ำและไถกลบก่อนการปลูกในฤดูถัดไป มีการประเมินว่าเห้งและลำต้นมันสำปะหลังถูกทิ้งปีละ 3.4 ล้านตัน มีค่าความร้อนเทียบเท่ากับน้ำมันเตา 450 ล้านลิตร
- ชั่งข้าวโพด : เป็นวัตถุดิบที่สำคัญในการผลิตเฟอร์ฟูรัล (furfural) ใช้ในอุตสาหกรรมยาเป็นหลัก ปัจจุบันในประเทศไทยมีโรงงานผลิตเพียงแห่งเดียว ตั้งอยู่ที่จังหวัดสระบุรี มีความต้องการชั่งข้าวโพดถึง 200,000 ตันต่อปี ทำให้ชั่งข้าวโพดที่อยู่ในรัศมี 200 กิโลเมตร รอบโรงงานมีราคาสูงกว่าที่อื่นๆ นอกจากนี้ชั่งข้าวโพดมีประโยชน์อีกหลายอย่างเช่น เป็นเชื้อเพลิงอบเมล็ดข้าวโพดในไซโลข้าวโพด นำมาเผาเป็นถ่านอัดแท่ง ผสมอาหารสัตว์ และทำปุ๋ย เป็นต้น
- ลำต้นข้าวโพด : หลังจากตั้งฝักข้าวโพดออกจากลำต้นแล้ว ถ้าชาวไร่ไม่ทำประโยชน์ต่อ ลำต้นข้าวโพดจะถูกทิ้งอยู่ในไร่ให้ย่อยสลายตามธรรมชาติ ปัจจุบันยังไม่มีรายงานการใช้ประโยชน์แต่อย่างใด

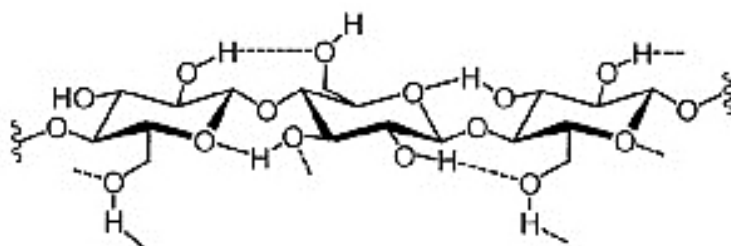
- เปลือกไม้ยูคาลิปตัส : มีสัดส่วนประมาณร้อยละ 20 ของวัตถุดิบ เปลือกไม้ที่เกิดขึ้นในโรงงานผลิตเยื่อกระดาษจะถูกนำมาเป็นเชื้อเพลิงใช้ในกระบวนการผลิตเกือบทั้งหมด แต่เนื่องจากความชื้นของเปลือกไม้ค่อนข้างสูงประมาณร้อยละ 60 ทำให้ประสิทธิภาพของหม้อไอน้ำลดลง โรงงานบางแห่งได้ผสมแกลบเพื่อเฉลี่ยความชื้นให้ลดลง ส่วนเปลือกไม้ที่เกิดจากโรงผลิตชิ้นไม้ดิบจะขายให้แก่บุคคลทั่วไป โรงงานไม้ดิบบางแห่งนำมาผลิตปุ๋ยเพื่อเพิ่มมูลค่าให้สูงขึ้น
- น้ำมันยางดำไม้ยูคาลิปตัส : เป็นผลพลอยจากการผลิตกระดาษ สามารถนำมาเป็นเชื้อเพลิงทดแทนน้ำมันเตาเป็นอย่างดี
- เศษฝุ่นไม้คาลิปตัส : เกิดจากการย่อยไม้ให้เล็กลง มีสัดส่วนประมาณร้อยละ 2-3 โดยน้ำหนัก สามารถนำไปเพาะเห็ด และผลิตปุ๋ย เป็นต้น

## 2.3 องค์ประกอบทางเคมีของชีวมวล

สมบัติเบื้องต้นของชีวมวลแบ่งได้หลายรูปแบบ โดยเฉพาะอย่างยิ่งองค์ประกอบทางเคมี (chemical composition) ซึ่งมีอยู่ด้วยกัน 3 องค์ประกอบหลัก ได้แก่ เฮมิเซลลูโลส เซลลูโลส และ ลิกนิน ซึ่งแต่ละองค์ประกอบก็มีโครงสร้างที่แตกต่างกัน

### 2.3.1 เซลลูโลส

เซลลูโลส เป็นสารอินทรีย์ที่เกิดจากโมเลกุลกลูโคส (glucose) มาเชื่อมต่อกันเป็นสายยาว แต่ละสายของสายของเซลลูโลสเรียงขนานกันไป และมีแรงยึดเหนี่ยวระหว่างสาย ทำให้มีลักษณะเป็นเส้นใยแสดงดังรูปที่ 2.1 เซลลูโลสเป็นพอลิเมอร์ชีวภาพที่มีจำนวนมาก สามารถสังเคราะห์ได้โดยพืช สาหร่าย และแบคทีเรียบางชนิด เช่น สาหร่ายสีเขียวแกมน้ำเงิน (cyanobacteria) ราเมือก เซลล์เดี่ยว (cellular slime mold) และเพรียงหัวหอม (ascidians) หน้าที่หลักของเซลลูโลสคือการเพิ่มความแข็งแรงให้กับพืชในผนังเซลล์ ในผนังเซลล์ของพืชประกอบด้วยพอลิแซคคาไรด์ (polysaccharide) ที่มีองค์ประกอบของ เซลลูโลส เฮมิเซลลูโลส และเพกทิน (pectin) รวมถึง ลิกนิน และโปรตีน ทุก ๆ เซลล์ของพืชจะมีเซลล์ปฐมภูมิที่ประกอบด้วยเซลลูโลส เฮมิเซลลูโลส เพกทิน

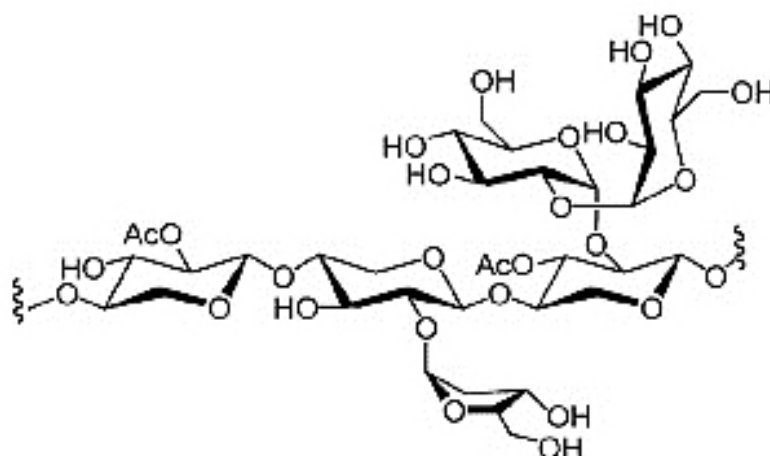


รูปที่ 2.1 โครงสร้างทางเคมีของเซลลูโลส (Michelle, 2007)

และโปรตีน แต่อย่างไรก็ตามบางเซลล์ก็จะมีเซลล์ทุติยภูมิซึ่งมีเซลลูโลส และลิกนินเป็นส่วนประกอบหลัก ความสำคัญของเซลลูโลส คือ เป็นองค์ประกอบที่จำเป็นของพืช และใช้ในการดำรงชีวิตในแต่ละวัน เป็นที่น่าสนใจว่าเซลลูโลสเป็นสิ่งสำคัญสำหรับอุตสาหกรรมพอลิแซคคาไรด์ และยังมีสมบัติทางกายภาพที่เฉพาะตัว (Michelle, 2007)

### 2.3.2 เฮมิเซลลูโลส

เฮมิเซลลูโลส คือ พอลิแซคคาไรด์ที่มีลักษณะเป็นกิ่งแสดงดังรูปที่ 2.2 มีองค์ประกอบของน้ำตาลมากเป็นอันดับสองรองจากเซลลูโลส พบได้ในพืชชีวมวล สิ่งหนึ่งที่เฮมิเซลลูโลสต่างจาก

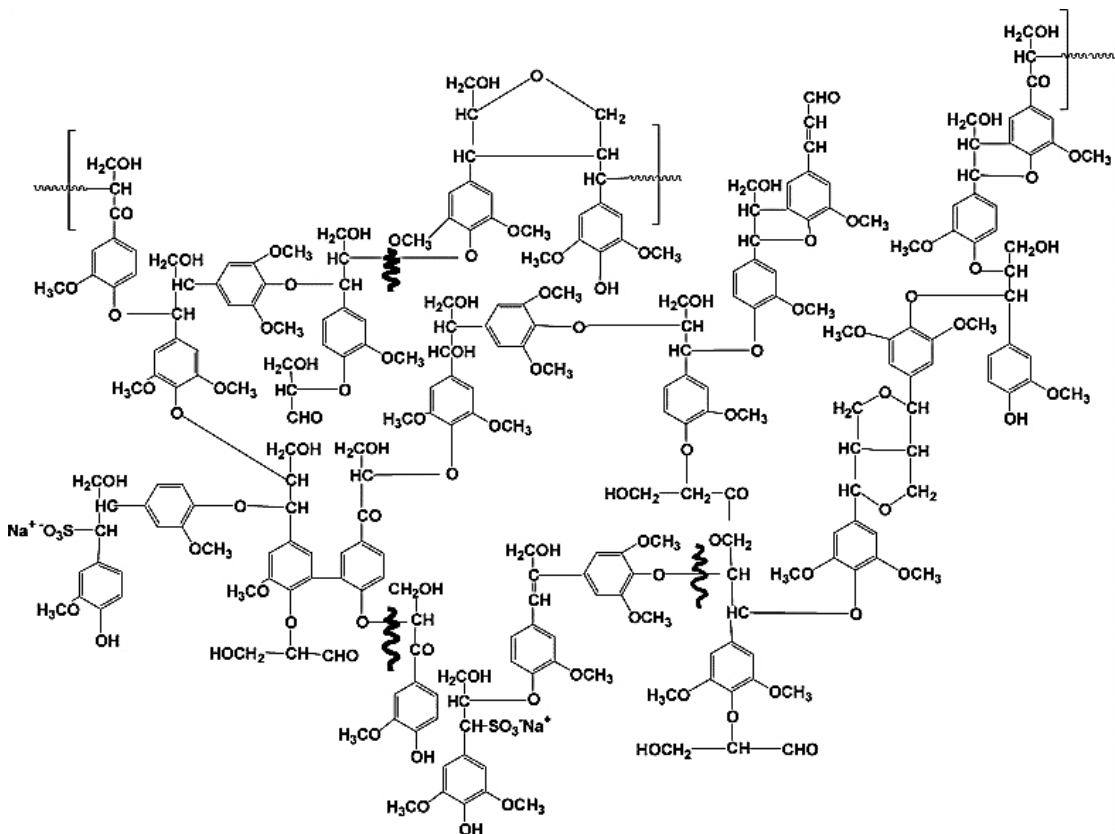


รูปที่ 2.2 โครงสร้างทางเคมีของเฮมิเซลลูโลส (Michelle, 2007)

เซลลูโลส คือ เฮมิเซลลูโลสสามารถสลายตัวได้ที่ภาวะไม่รุนแรงมาก ซึ่งก่อให้เกิดองค์ประกอบของน้ำตาลที่หลากหลาย โดยน้ำตาลส่วนมาก คือ ไซโลส (xylose) ซึ่งจะขัดขวางการหมัก เนื่องจากน้ำตาลเพนโทส (pentose) จะไม่ถูกย่อยด้วยจุลินทรีย์ (Michelle, 2007)

### 2.3.3 ลิกนิน

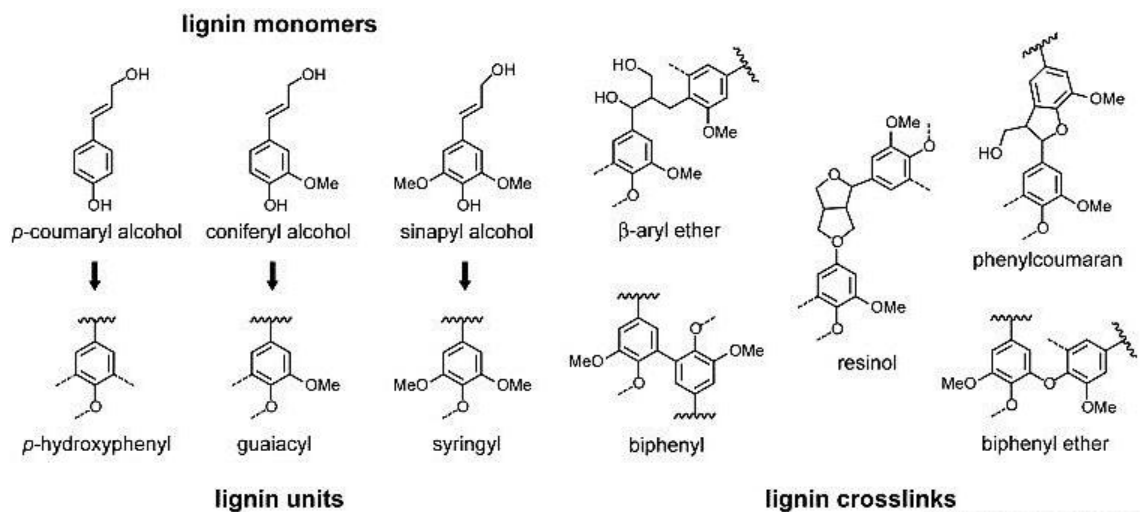
ลิกนินเป็นพอลิเมอร์ธรรมชาติที่มีมากเป็นอันดับสองรองจากเซลลูโลส แต่ไม่เหมือนกับเซลลูโลสเนื่องจากหน่วยย่อยไม่เหมือนกัน ลิกนินมีการเชื่อมขวางของพันธะมาก มีโครงสร้างซับซ้อนดังแสดงในรูปที่ 2.3 หน่วยฟีนิล (Phenyl) โพรเพน (Propane) สามารถเปลี่ยนไปเป็นแอโรมาติก (Aromatic) ได้ซึ่งพบมากในองค์ประกอบของพืชที่เป็นเส้นใย ปกติอยู่ในช่วงร้อยละ 17-30 ของชีวมวล ลิกนินจะสลายตัวในช่วงอุณหภูมิ 280-500 องศาเซลเซียส และลิกนินมีหมู่ฟังก์ชันที่มีออกซิเจนเป็นองค์ประกอบอยู่เป็นจำนวนมาก (Dinesh, Charles และ Philip, 2006)



รูปที่ 2.3 โครงสร้างบางส่วนของโมเลกุลลิกนินในไม้เนื้อแข็ง (Dinesh และคณะ, 2006)

ลิกนินเป็นพอลิเมอร์ที่ซับซ้อนสังเคราะห์จากการรวมกันของมอนอเมอร์ฟีนอล 3 ชนิด โดยเกิดพันธะมากมาย เช่น เบต้า-เอริลอีเทอร์ ( $\beta$ -aryl ethers) ฟีนิลคูมาแรน (phenylcoumarans) เรซินอล (resinols) ไบฟีนิล (biphenyls) และไบฟีนิลอีเทอร์ (biphenyl ethers) ดังแสดงในรูปที่ 2.4 แม้ว่าลิกนินจะมีพลังงานในตัวมากแต่โครงสร้างเป็นแอโรมาติกและมีความแตกต่างกันสามารถเกิดการเชื่อมขวางระหว่างคาร์บอน-คาร์บอนทำให้ยากที่จะจัดการการตัดเรียงโครงสร้างของพอลิเมอร์ชีวภาพทั้ง 3 ชนิด (Michelle, 2007)

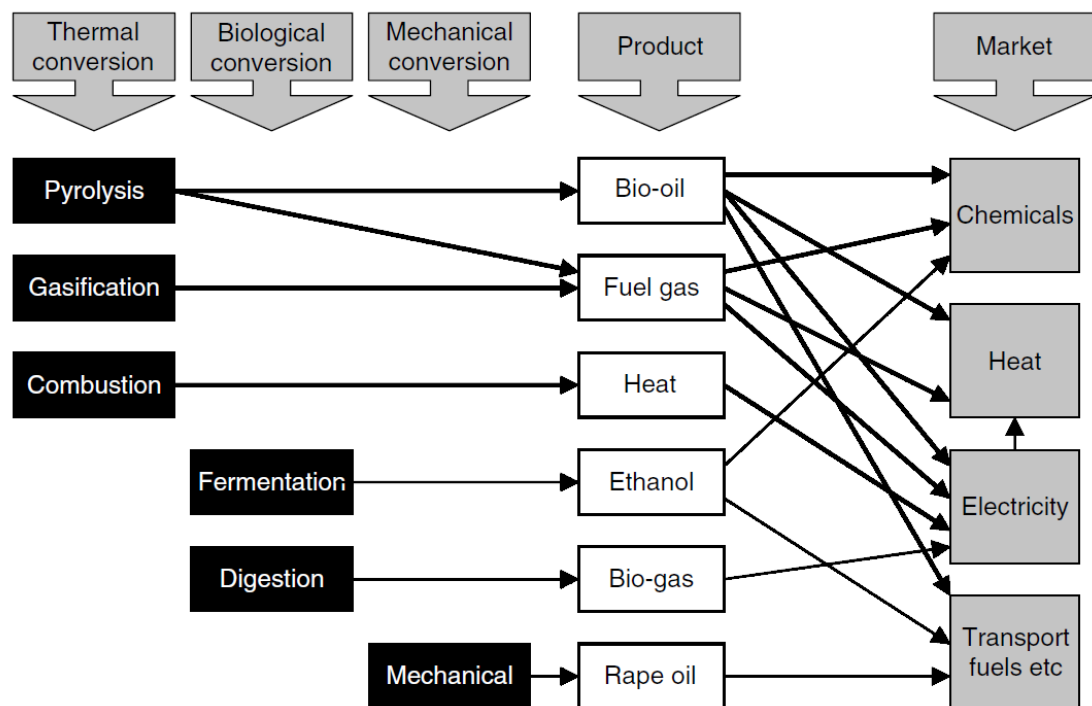
ลิกนินประกอบไปด้วยเอริลอีเทอร์ที่เชื่อมกันหลากหลายรูปแบบ โครงสร้างขึ้นกับซินนามิลแอลกอฮอล์ (cinnamyl alcohols) 3 ชนิด ได้แก่ พารา-คูมาริลแอลกอฮอล์ (p-coumaryl alcohol) โคนิเฟอริลแอลกอฮอล์ (coniferyl alcohol) และไซนาพิลแอลกอฮอล์ (sinapyl alcohol) โครงสร้างพวกนี้ก่อให้เกิด 4-ไฮดรอกซีฟีนิล (4-hydroxyphenyl) กวายอะซิล และไซรินจิล แสดงในรูปที่ 2.4 การสร้างตัวของลิกนินและอัตราส่วนของ 3 หน่วยย่อยจะเปลี่ยนไปเมื่อชนิดของเซลล์และชนิดของพืชเปลี่ยน (Edwin และคณะ, 2000)



รูปที่ 2.4 มอนอเมอร์ลิกนินและลักษณะการเชื่อมขวางบางชนิด (Michelle และคณะ, 2007)

## 2.4 กระบวนการแปรรูปชีวมวลให้เป็นเชื้อเพลิง

ชีวมวลและของเสียทางการเกษตรสามารถแปรรูปไปเป็นพลังงานได้โดยผ่านกระบวนการเชิงความร้อน เชิงกล หรือเชิงกายภาพดังแสดงโดยสรุปในรูปที่ 2.5 กระบวนการเชิงความร้อนในปัจจุบันนี้เป็นที่นิยมในยุโรปและแคนาดา ขณะที่การผลิตเอทานอลนิยมในสหรัฐอเมริกา แกซีฟิเคชัน ปัจจุบันนี้ยังอยู่ในขั้นพัฒนาและทำการทดลอง (RD & D) ซึ่งเป็นกระบวนการที่มีประสิทธิภาพสูงมากเมื่อเทียบกับการเผาไหม้ การไพโรไลซิสแบบเร็วยังอยู่ในช่วงเริ่มต้นของการพัฒนา แต่การใช้ประโยชน์จากเชื้อเพลิงเหลวต้องมีสมบัติในการจัดเก็บและการขนส่งที่ดี การใช้งานของเชื้อเพลิงเหลว ใช้ในกระบวนการผลิตไฟฟ้าจะให้ประสิทธิภาพสูงเมื่อใช้งานกับโรงงานขนาดเล็ก ระบบการเผาไหม้เป็นระบบที่ใช้กันอย่างกว้างขวางเหมาะกับโรงงานขนาดเล็ก กระบวนการแปรรูปเชิงชีวภาพ (การหมักและการย่อย) กระบวนการเชิงกล เช่น น้ำมันพืชเป็นกระบวนการที่ถูกนำเสนอว่ามีประสิทธิภาพที่ดี (Bridgwater, 2006)



รูปที่ 2.5 กระบวนการ ผลิตภัณฑ์ และการประยุกต์ใช้สำหรับการผลิตเชื้อเพลิงจากชีวมวล

(Bridgwater, 2006)

### 2.4.1 การแปรรูปเชิงความร้อน

การแปรรูปเชิงความร้อน เป็นการแปรรูปชีวมวลให้เป็นพลังงานโดยการใช้ความร้อนจนเกิดการเปลี่ยนแปลงทางเคมี เช่น การเผาไหม้โดยไม่ใช้ออกซิเจนหรือไพโรไลซิส แก๊สฟิเคชัน และการเผาไหม้โดยใช้ออกซิเจนหรือการสันดาป

#### 1. ไพโรไลซิส (Bridgwater และ Peacocke, 2000)

ไพโรไลซิส หรือการเผาโดยไม่ใช้ออกซิเจน เป็นการสลายวัตถุดิบที่มีองค์ประกอบของคาร์บอนโดยใช้อุณหภูมิสูงระหว่าง 127-527 องศาเซลเซียส โดยไม่เกิดการออกซิไดซ์ ซึ่งชีวมวลที่ใช้ในกระบวนการนี้ คือ พีชที่มีเซลลูโลส หรือไม้ยืนต้นต่าง ๆ เศษไม้ ฟาง ฯลฯ วิธีในการแปรรูปชีวมวลไปเป็นพลังงานเริ่มจากการลำเลียงและการอบแห้งชีวมวล เมื่อชีวมวลแห้งดีแล้วจึงนำไปหั่นเป็นชิ้นเล็ก ๆ จากนั้นนำไปใส่ในส่วนที่ทำให้เกิดปฏิกิริยาไพโรไลซิส ผลิตภัณฑ์ที่ได้จะถูกนำไปแยกส่วนที่เป็นของแข็งและเถ้าออกจากของเหลว จากนั้นจึงนำส่วนที่เป็นของเหลวไปเก็บไว้ในถังเก็บ ซึ่งความร้อนที่ใช้ในปฏิกิริยาไพโรไลซิสเป็นความร้อนแบบทางตรงและทางอ้อม ความร้อนทางอ้อม หมายถึง การให้ความร้อนภายนอก ได้แก่ การเผาด้วยแก๊ส ส่วนความร้อนทางตรง คือ การใช้ลมร้อนจากเหล็ก ผลิตภัณฑ์ที่ได้จากปฏิกิริยาไพโรไลซิสจะเป็นของผสมระหว่างแก๊ส ของเหลว และถ่าน ซึ่งสัดส่วนของแก๊ส ของเหลว และถ่านขึ้นอยู่กับวิธีและรูปแบบของปฏิกิริยาไพโรไลซิสและปัจจัยต่าง ๆ ดังแสดงในตารางที่ 2.4

ตารางที่ 2.4 รูปแบบของปฏิกิริยาไพโรไลซิสแบบต่าง ๆ (Bridgwater, Meier และ Radlein, 1999)

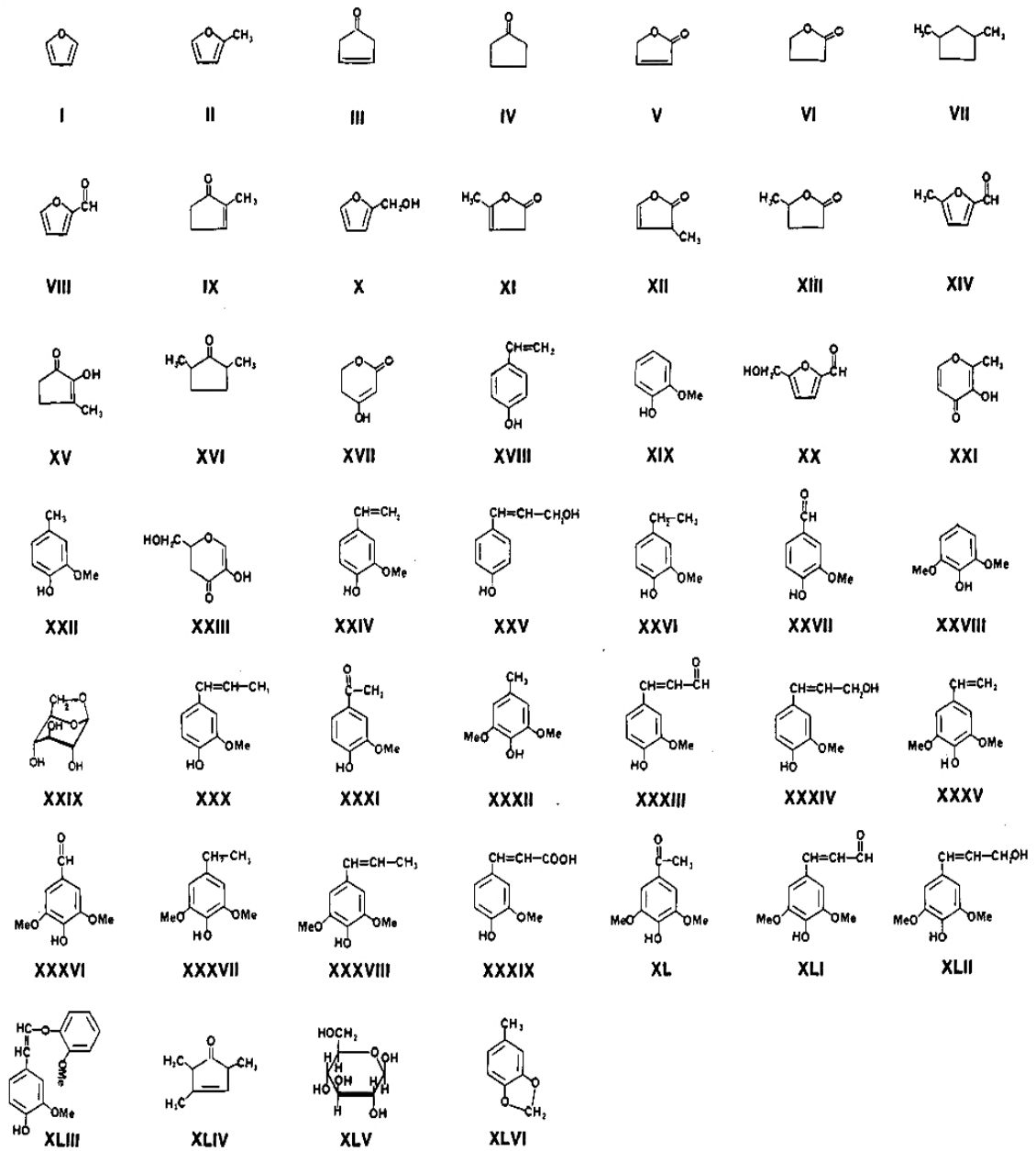
รูปแบบของปฏิกิริยาไพโรไลซิส	เวลา	ความร้อนที่ให้	สภาพในการทำปฏิกิริยา	ความดัน (บาร์)	อุณหภูมิ (องศาเซลเซียส)	ผลิตภัณฑ์
การทำถ่าน	ชม./วัน	ต่ำมาก	สิ่งที่ได้จากการเผาไหม้	1	127	ของแข็ง แก๊ส
แบบเดิม	5-30 นาที	ต่ำ	สิ่งที่ได้จากผลิตภัณฑ์ปฐมภูมิและทุติยภูมิ	1	327	ของเหลว ของแข็ง
แบบเร็ว	< 1 วินาที	สูง	สิ่งที่ได้จากผลิตภัณฑ์ปฐมภูมิ	1	<327	ของเหลว
แบบเร็ว	< 1 วินาที	สูง	สิ่งที่ได้จากผลิตภัณฑ์ปฐมภูมิ	1	>427	แก๊ส



แต่เดิมปฏิกิริยาไพโรไลซิสเป็นปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นอย่างช้า ๆ และใช้อุณหภูมิต่ำเพื่อให้ได้ผลผลิตถ่านออกมามากที่สุด ต่อมาได้ปรับปรุงโดยเพิ่มอัตราการให้ความร้อน และใช้อุณหภูมิปานกลางอย่างต่อเนื่องจนกระทั่งเกิดแก๊ส แล้วแก๊สนั้นถูกควบแน่นต่อไป และมีการสลายตัวของสารโมเลกุลใหญ่เพื่อให้ได้ปริมาณแก๊สที่มากขึ้น เชื้อเพลิงเหลวซึ่งเป็นผลิตภัณฑ์ที่ได้จากปฏิกิริยาไพโรไลซิสจะถูกนำไปวิเคราะห์ค่าต่าง ๆ เช่น ความหนาแน่น ความหนืด แรงตึงผิว และค่าความร้อน

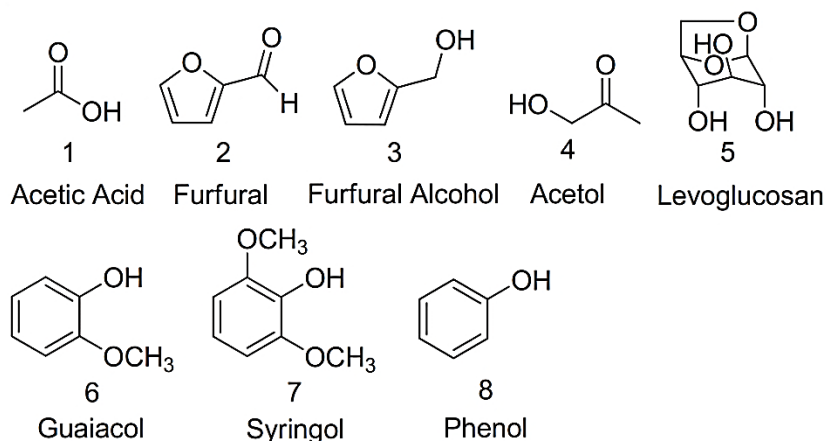
Bridgwater, Meier และ Radlein, 1999 ; Qiang, Wen และ Zhu (2009) ศึกษาภาพรวมของการไพโรไลซิสและสมบัติของเชื้อเพลิง พบว่าชีวมวลมีองค์ประกอบหลัก คือ เฮมิเซลลูโลส เซลลูโลส และลิกนิน การสลายตัวของลิกนินในช่วงอุณหภูมิที่กว้างกว่าเมื่อเทียบกับเฮมิเซลลูโลส และเซลลูโลส ตัวแปรสำคัญในการสลายตัวของแต่ละองค์ประกอบ คือ อุณหภูมิ อัตราการให้ความร้อนของเครื่องปฏิกรณ์ และความดันแก๊สในโตรเจน ดังนั้นเครื่องปฏิกรณ์ควรมีการถ่ายเทความร้อนที่ดี การเตรียมชีวมวลถือว่ามีความสำคัญเช่นกัน เพราะนอกจากชีวมวลต้องมีขนาดเล็กเพื่อให้เกิดการถ่ายโอนความร้อนที่ดีแล้ว ชีวมวลยังต้องมีความชื้นที่ต่ำกว่าร้อยละ 10 ซึ่งในไพโรไลซิสครั้งหนึ่งได้นำออกมาไม่ต่ำกว่าร้อยละ 15 และไม่สามารถแยกได้โดยวิธีปกติ เช่น การกลั่น ดังนั้นการที่มีน้ำในน้ำมันชีวภาพทำให้เกิดผลกระทบต่อเสถียรภาพ ค่าความร้อน ความหนืด ความเป็นกรด การกัดกร่อน เป็นต้น และควรให้ไอระเหยวนเวียนอยู่ในเครื่องปฏิกรณ์ โดยใช้เวลาน้อยที่สุด เพื่อป้องกันการแตกตัวครั้งที่ 2 (secondary cracking) ถ้าไม่มีการป้องกันจะทำให้ผลิตภัณฑ์ของเหลวที่ได้มีปริมาณลดลง เมื่อพิจารณาถึงคุณภาพผลิตภัณฑ์ที่ได้จากไพโรไลซิสไม้ (wood) พบว่ามีออกซิเจนสูงถึงร้อยละ 37.1 ค่าความร้อน 17 เมกะจูลต่อกิโลกรัม (ปกติน้ำมันเชื้อเพลิงปิโตรเลียมมีค่าความร้อน 41-43 เมกะจูลต่อกิโลกรัม) ดังนั้นจึงจำเป็นต้องลดปริมาณออกซิเจนในน้ำมันชีวภาพ

สารประกอบออกซิเจนที่ได้จากการไพโรไลซิสชีวมวลที่มีองค์ประกอบหลัก คือ เฮมิเซลลูโลส เซลลูโลส และลิกนิน แสดงในรูปที่ 2.6 และรูปที่ 2.7 พบว่าสารประกอบออกซิเจนที่ได้จากการไพโรไลซิสเฮมิเซลลูโลส และเซลลูโลส มีลักษณะโครงสร้างคล้ายกับโครงสร้างของกลูโคส ซึ่งเป็นหน่วยย่อยของเฮมิเซลลูโลส และเซลลูโลส เช่น โครงสร้างที่ I ถึง XVII และสารประกอบออกซิเจนที่ได้จากการไพโรไลซิลิกนิน มีลักษณะโครงสร้างคล้ายกับโครงสร้างของฟีนอล ซึ่งเป็นองค์ประกอบของลิกนิน เช่น โครงสร้างที่ XVIII ถึง XLIII



รูปที่ 2.6 สารประกอบออกซิเจนที่ได้จากการไฟโวลิตัส เฮมิเซลลูโลส เซลลูโลส และลิกนิน

(Robert และ Thomas, 1987)



รูปที่ 2.7 ผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการไพโรไลซิสเซลลูโลส เฮมิเซลลูโลส (1-5) และลิกนิน (6-8) (David และคณะ, 2011)

## 2. แกซิฟิเคชัน (Krzysztof, Mark และ Anke, 2007)

แกซิฟิเคชันเป็นการสลายชีวมวลด้วยการให้ความร้อนกับองค์ประกอบทางเคมีของชีวมวลโดยใช้กระบวนการออกซิเดชันบางส่วน (partial oxidation) โดยใช้ตัวออกซิไดซ์ ได้แก่ อากาศ ออกซิเจน หรือไอน้ำจนกระทั่งเกิดผลิตภัณฑ์เป็นแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ ( $\text{CO}_2$ ) แก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ (CO) แก๊สมีเทน ( $\text{CH}_4$ ) แก๊สไฮโดรเจน ( $\text{H}_2$ ) แก๊สไนโตรเจน ( $\text{N}_2$ ) (ในกรณีที่ใช้อากาศเป็นตัวออกซิไดซ์) และแก๊สที่มีองค์ประกอบของไฮโดรคาร์บอนเกิดขึ้นเล็กน้อย เช่น แก๊สอีเทน แก๊สอีทีน ตลอดจนน้ำ เหม่า เถ้า และน้ำมันดิน การให้ความร้อนกับชีวมวลโดยไม่เกิดการออกซิไดซ์จะเรียกว่าไพโรไลซิส แต่เมื่อนำผลิตภัณฑ์จากปฏิกิริยาไพโรไลซิสไปทำปฏิกิริยากับตัวออกซิไดซ์ (ปกติเป็นอากาศ) จะเกิดแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ คาร์บอนมอนอกไซด์ แก๊สไฮโดรเจน และอื่น ๆ การเกิดแกซิฟิเคชันซาร์เป็นการรวมตัวกันของปฏิกิริยาระหว่างแก๊สและของแข็ง และปฏิกิริยาระหว่างแก๊สและแก๊สหลาย ๆ ปฏิกิริยารวมกันเพื่อที่จะเปลี่ยนถ่านไปเป็นแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ คาร์บอนมอนอกไซด์ และแก๊สไฮโดรเจนโดยผ่านปฏิกิริยาเปลี่ยนน้ำเป็นแก๊ส (water gas shift reaction) ซึ่งเป็นการออกซิไดซ์เพื่อเปลี่ยนจากแก๊สไปเป็นของแข็ง โดยปฏิกิริยานี้เป็นปฏิกิริยาที่เกิดช้าที่สุดและเป็นตัวกำหนดอัตราการเกิดปฏิกิริยาแกซิฟิเคชัน ผลิตภัณฑ์ที่ได้จากปฏิกิริยาจะเป็นแก๊สผสมตามสัดส่วนของแก๊สแต่ละชนิดซึ่งขึ้นอยู่กับส่วนประกอบของวัตถุดิบ ปริมาณน้ำ อุณหภูมิในการเกิดปฏิกิริยา และระยะเวลาในการออกซิไดซ์ ดังแสดงในตารางที่ 2.5

ตารางที่ 2.5 องค์ประกอบของแก๊สชนิดต่าง ๆ ที่ได้จากแก๊สซิฟเคชันของชีวมวลแต่ละชนิด  
(Ptasinski, Prins และ Pierik, 2006)

ชนิดเชื้อเพลิง	อุณหภูมิ	ปริมาณอากาศ กก./กก.ชีวมวล	องค์ประกอบของแก๊สจากแก๊สซิฟเคชัน (เศษส่วนโมล)						
			H <sub>2</sub> O	N <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	CO	CO <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> S
ถ่านหิน	832	2,836	0.005	0.500	0.158	0.324	0.009	0.001	0.003
น้ำมันพีช	875	3,837	0.003	0.467	0.251	0.275	0.003	0.001	0.000
ฟางข้าว	659	1,401	0.063	0.384	0.225	0.205	0.113	0.010	0.000
ไม้ยืนต้นมีการ ปรับปรุง	655	1,628	0.062	0.409	0.213	0.194	0.112	0.010	0.000
ไม้ยืนต้นไม่มี การปรับปรุง	642	1,452	0.076	0.380	0.227	0.177	0.126	0.013	0.000
ไม้ล้มลุก	621	1,240	0.097	0.363	0.232	0.146	0.145	0.018	0.000
น้ำทิ้ง	600	1,237	0.186	0.412	0.192	0.056	0.147	0.004	0.003
มูลสัตว์	600	1,247	0.246	0.395	0.171	0.018	0.147	0.002	0.001

### 3. การเผาไหม้ (Yang และคณะ, 2008)

การเผาไหม้หรือการสันดาป เป็นวิธีการเก่าแก่และง่ายที่สุดในการแปรรูปชีวมวลเป็นพลังงาน การเผาไหม้ส่วนใหญ่จะใช้วัตถุดิบที่เป็นไม้หรือเปลือกไม้ชนิดต่าง ๆ ในรูปของฟืน พลังงานที่ได้มีค่าประสิทธิภาพความร้อนประมาณ 35-40% ซึ่งถือว่าเป็นวิธีที่มีประสิทธิภาพในการแปรรูปชีวมวลเป็นพลังงานน้อยที่สุด ซึ่งต่อมาได้มีการพัฒนาวิธีในการเพิ่มประสิทธิภาพให้กับการเผาไหม้โดยการเพิ่มความดันในการเผาไหม้และการจำกัดออกซิเจนในเตาเผา นอกจากการเผาไหม้แล้วยังมีการพัฒนาเพื่อเพิ่มประสิทธิภาพของการให้พลังงาน โดยเริ่มจากการนำชีวมวลชนิดต่าง ๆ ที่มีอยู่ในธรรมชาติ เช่น แกลบ ฟางข้าว กาบมะพร้าว ใบมะพร้าว ชานอ้อย และขังข้าวโพด รวมทั้งขี้เถ้ามาทำให้แห้งก่อน แล้วจึงนำชีวมวลนั้นมาเผาซึ่งเป็นการให้ความร้อนโดยตรง แต่เนื่องจากชีวมวลเหล่านั้นมีความชื้นมากและมีความหนาแน่นน้อยทำให้ได้ค่าประสิทธิภาพความร้อนต่ำ จึงไม่เหมาะที่จะนำมาเผาไหม้โดยตรงและทำให้เกิดความไม่สะดวกในด้านต่าง ๆ เช่น การขนส่งและการจัดเก็บ ซึ่งต้องใช้พื้นที่มาก

## 2.4.2 การแปรรูปเชิงชีวภาพ (Choorit และ Wisarnwan, 2008)

การแปรรูปเชิงชีวภาพ เป็นการแปรรูปชีวมวลเป็นพลังงานโดยอาศัยปฏิกิริยาทางชีวเคมี ซึ่งต้องพึ่งพาจุลินทรีย์ชนิดต่าง ๆ เช่น แบคทีเรีย และรา โดยนำชีวมวลไปหมักจนเกิดการเปลี่ยนแปลงเป็นสารอินทรีย์ที่นำไปใช้เป็นพลังงานได้ในรูปของเอทานอลและแก๊สมีเทน ( $\text{CH}_4$ )

### 1. การหมัก (fermentation)

การหมักชีวมวลเพื่อผลิตเอทานอลเป็นการแก้ปัญหาเรื่องน้ำมันแพงและช่วยเพิ่มมูลค่าให้กับชีวมวล เอทานอลที่ได้นี้เป็นพลังงานสะอาดและไม่ก่อให้เกิดแก๊สพิษ สามารถนำไปใช้ในเครื่องยนต์ได้ การหมักเพื่อให้ได้เอทานอลสามารถใช้วัตถุดิบได้หลายชนิด เช่น อ้อย มันสำปะหลัง และพืชที่มีองค์ประกอบของเซลลูโลส การผลิตเอทานอลจากพืชที่มีองค์ประกอบของเซลลูโลส จะต้องมีการย่อย 2 วิธีด้วยกัน คือ การย่อยด้วยกรด (acid hydrolysis) ซึ่งให้ประสิทธิภาพที่ติดกับไม้เนื้ออ่อนและไม้เนื้อแข็ง ในขณะที่อีกวิธีหนึ่ง คือ การย่อยด้วยเอนไซม์ (enzymatic hydrolysis) จะให้ผลดีกับไม้เนื้อแข็งและพืชสมุนไพร การใช้เอนไซม์มีความเป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อมมากกว่าการใช้กรดและให้ผลผลิตสูงกว่า การหมักในโรงงานอุตสาหกรรมนิยมใช้การย่อยด้วยกรดมากกว่าการใช้เอนไซม์เพราะการใช้เอนไซม์จะต้องมีการบ่มก่อนจึงจะให้ผลผลิตที่สูง แต่การบ่มจะทำให้เสียค่าใช้จ่ายสูงเช่นกัน หลังจากผ่านการย่อยแล้ว ผลิตภัณฑ์ที่ได้คือคาร์โบไฮเดรตซึ่งจะถูกนำไปหมักต่อด้วยจุลินทรีย์ เช่น แบคทีเรีย ยีสต์ และราต่อไป โดยจุลินทรีย์เหล่านี้จะทำหน้าที่เปลี่ยนคาร์โบไฮเดรตไปเป็นเอทานอลภายใต้ภาวะที่ไม่มีออกซิเจน

### 2. การย่อย (digestion)

การหมักย่อยสลายของสารอินทรีย์ภายใต้ภาวะที่ปราศจากออกซิเจน (anaerobic digestion) เพื่อให้ได้แก๊สมีเทนสามารถนำชีวมวลรูปแบบต่าง ๆ มาหมักได้ เช่น มูลสัตว์และขยะสด เช่น การผลิตแก๊สมีเทนจากการหมักเศษเหลือทิ้งจากปาล์มน้ำมันซึ่งน้ำมันที่มีอยู่ในปาล์มจะถูกเปลี่ยนไปเป็นกรดไขมันโดยจุลินทรีย์ จากนั้นกรดไขมันจะถูกเปลี่ยนไปเป็นแก๊สมีเทน เศษเหลือทิ้งที่มีองค์ประกอบเป็นกรดไขมันสายยาว เช่น ปาล์มมิติกโอเลอเทอ (palmitic oleate) จะเป็นตัวบ่งชี้การเจริญเติบโตของเชื้อแบคทีเรีย และการเกิดแก๊สมีเทน

### 2.4.3 การแปรรูปเชิงกล

การแปรรูปเชิงกล เป็นการแปรรูปชีวมวลเป็นพลังงานโดยการหีบนำมันจากพืช และทำปฏิกิริยาเคมี เช่น การผลิตไบโอดีเซล (Hossain และคณะ, 2008) เป็นต้น

## 2.5 การปรับปรุงคุณภาพของน้ำมันชีวภาพ

น้ำมันชีวภาพมีสมบัติมากมายที่ด้อยกว่าเชื้อเพลิงฟอสซิล เช่น มีค่าความร้อนต่ำ มีปริมาณออกซิเจนสูงและน้ำสูง มีความเป็นกรด ไม่เสถียร และไม่สามารถนำมาผสมรวมกับน้ำมันปิโตรเลียมได้ ซึ่งยากที่จะมีสมบัติที่เทียบเท่ากับน้ำมันแก๊สโซลีนและดีเซลถ้าไม่ได้ถูกปรับปรุง น้ำมันชีวภาพมีสารอินทรีย์มากกว่า 400 ชนิด และมีหมู่ฟังก์ชันหลากหลายหมู่ ได้แก่ กรด แอลดีไฮด์ คีโตน ฟิวแรน สารประกอบฟีนอล กวายอะคอล เมทอกซีฟีนอล (Methoxyphenol) ไสรีนกล (Syringol) และสารที่มีน้ำตาลเป็นองค์ประกอบ น้ำมันชีวภาพที่มีคุณภาพต่ำมีสาเหตุมาจากการขาดแคลนอะตอมของไฮโดรเจนและมีปริมาณออกซิเจนในน้ำมันชีวภาพสูง ดังนั้นจึงจำเป็นต้องมีการปรับปรุงคุณภาพของน้ำมันชีวภาพ ในปัจจุบันเทคนิคหลัก ๆ ที่ใช้ในการปรับปรุงคุณภาพของน้ำมันชีวภาพประกอบด้วย ไฮโดรจีเนชันเชิงเร่งปฏิกิริยา (catalytic hydrodeoxygenation) การแตกตัวเชิงเร่งปฏิกิริยา (catalytic cracking) การรีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำเชิงเร่งปฏิกิริยา (catalytic steam reforming) และเอสเทอริฟิเคชันเชิงเร่งปฏิกิริยา (catalytic esterification) (Qianqian และคณะ, 2010)

### 2.5.1 การแตกตัวเชิงเร่งปฏิกิริยา

การแตกตัวเชิงเร่งปฏิกิริยาเกิดขึ้นโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ความดันบรรยากาศ ร่วมกับความร้อนโดยการกำจัดออกซิเจนในน้ำมันชีวภาพจะเกิดผ่านปฏิกิริยาการกำจัดน้ำ (dehydration) การกำจัดกรด (decarboxylation) และการกำจัดคาร์บอนิล (decarbonylation) มีงานวิจัยมากมายที่มุ่งศึกษาการเปลี่ยนแปลงของน้ำมันชีวภาพโดยใช้ซีโอไลต์ (zeolite) หรือเมโซพอร์ส (mesoporous) ซึ่งซีโอไลต์เอชแซทเอสเอ็ม-5 (HZSM-5) เป็นตัวหนึ่งที่ใช้ได้ดีในการเปลี่ยนสารประกอบออกซิเจนไปเป็นไฮโดรคาร์บอนซึ่งเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีความเป็นกรดสูง มีความว่องไวสูงและมีค่าการเลือกสูง (Selectivity) งานวิจัยจำนวนมากศึกษาการแตกตัวเชิงเร่งปฏิกิริยาของน้ำมันชีวภาพโดยใช้น้ำมันชีวภาพจำลอง เช่น Graca และคณะ (2009) ใช้น้ำมันชีวภาพ

จำลองโดยใช้สารผสมของกรดอะซิติก (acetic acid) ไฮดรอกซีอะซิโตน (hydroxyl-acetone) และฟีนอล (phenol) แล้วนำไปผสมกับแก๊สออกไซด์ จากนั้นนำไปทดสอบการแตกโมเลกุลโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาการแตกตัวของของไหล (fluid catalytic cracking , FCC) พบว่าการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาอี-แคท (E-CAT) ร้อยละ 90 ผสมกับซีโอไลต์เอชแซทเอสเอ็ม-5 ร้อยละ 10 เมื่อทำปฏิกิริยากับน้ำมันชีวภาพจำลองจะเพิ่มการเปลี่ยนแปลงของสารตั้งต้น ลดการเกิดโค้ก เพิ่มแก๊สปิโตรเลียมเหลว (LPG) และแก๊สลิแกนด์ กระบวนการแตกตัวเชิงเร่งปฏิกิริยาเหนือวิกฤติได้ถูกศึกษาโดย Peng, Chen และ Zheng (2009) ซึ่งทำการปรับปรุงน้ำมันชีวภาพจากแกลบโดยใช้ภาวะไต้และเหนือวิกฤติของเอทานอล ผลที่เกิดขึ้นพบว่าการใช้ภาวะเหนือวิกฤติจะได้ประสิทธิภาพที่ดีกว่าภาวะไต้วิกฤติ โดยตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์เอชแซทเอสเอ็ม-5 สามารถเร่งปฏิกิริยาการแตกตัวของน้ำมันชีวภาพหนักเนื่องจากที่ภาวะนี้ตัวเร่งปฏิกิริยามีความเป็นกรดเพิ่มขึ้น (อัตราส่วนระหว่างซิลิกาต่ออะลูมินาต่ำ) เมื่อเปรียบเทียบกับเทคนิคอื่นในการปรับปรุงน้ำมันชีวภาพ พบว่าการแตกตัวโดยใช้ความร้อนเชิงเร่งปฏิกิริยาจะก่อให้เกิดโค้ก (Coke) ง่าย (ร้อยละ 26.1-38.5) ซึ่งเป็นสาเหตุทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยามีอายุการใช้งานสั้น Xiaoya และคณะ (2009) ศึกษาโค้กที่อยู่บนตัวเร่งปฏิกิริยาส่วนมากเป็นสารแอโรมาติกไฮโดรคาร์บอน แต่ที่ผิวเป็นแอลิฟาติกไฮโดรคาร์บอนอิ่มตัว (Saturated hydrocarbon)

## 2.5.2 การกำจัดออกซิเจนรวมกับไฮโดรเจนเชิงเร่งปฏิกิริยา

การกำจัดออกซิเจนรวมกับไฮโดรเจนเชิงเร่งปฏิกิริยาเป็นการปรับปรุงน้ำมันชีวภาพของสารประกอบออกซิเจน และไฮโดรคาร์บอนไม่อิ่มตัวสามารถเปลี่ยนเป็นไฮโดรคาร์บอนแบบอิ่มตัว ซึ่งในกระบวนการนี้ต้องใช้ไฮโดรเจนภายใต้ภาวะอุณหภูมิสูง และความดันสูง สารประกอบออกซิเจนถูกทำปฏิกิริยาผ่านไฮโดรดีออกซิเจเนชันเชิงเร่งปฏิกิริยา โดยการแตกพันธะระหว่างคาร์บอน-ออกซิเจน (C-O) ทำให้เกิดผลิตภัณฑ์น้ำและคาร์บอนไดออกไซด์ กระบวนการไฮโดรดีออกซิเจเนชันจะเปลี่ยนพันธะที่ไม่อิ่มตัวให้เป็นพันธะอิ่มตัว เพื่อเพิ่มเสถียรภาพของน้ำมันชีวภาพ โดยตัวเร่งปฏิกิริยาที่เหมาะสมกับปฏิกิริยาไฮโดรดีออกซิเจเนชัน ได้แก่ นิกเกิล (Ni) และโรเดียม (Rh) แต่อย่างไรก็ตามในการใช้งานจริงนิกเกิลจะถูกเลือกมาใช้งานมากกว่าโรเดียม เนื่องจากราคาไม่แพง จึงสามารถประยุกต์ใช้กับการผลิตน้ำมันชีวภาพในปริมาณมาก ๆ หรือในอุตสาหกรรมได้ Yakovlev และคณะ, 2009 ศึกษาการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลร่วมกับทองแดง (Cu) บนตัวรองรับอลูมินา ( $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) เซอร์โคเนียออกไซด์ ( $\text{ZrO}_2$ ) ซีเรีย ( $\text{CeO}_2$ ) และซิลิกา ( $\text{SiO}_2$ )

พบว่า การเติมทองแดงร่วมกับนิกเกิลทำให้นิกเกิลออกไซด์ถูกรีดิวซ์ (Reduced) ได้ที่อุณหภูมิต่ำ เมื่อเทียบกับนิกเกิลออกไซด์เพียงอย่างเดียว เมื่อทดสอบในระบบไฮโดรดีออกซิเจนชั้นโดยใช้อะนิโซล (anisole) เป็นน้ำมันชีวภาพจำลอง ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีนิกเกิลร่วมกับทองแดงมีความว่องไวมากกว่าตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิล Wang และคณะ (2010) ได้ค้นพบว่าการเติมโคบอลต์ (Co) และแลนทานัม (La) ลงบนตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิล-โมลิบดีนัม-โบรอน (Ni-Mo-B) สามารถปรับปรุงความว่องไวในการทำปฏิกิริยาไฮโดรดีออกซิเจนชั้นของฟินอลได้

จากงานวิจัยของ William และ Nugranad (2000) ได้เปรียบเทียบผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการไพโรไลซิส และการไพโรไลซิสเชิงเร่งปฏิกิริยาของแกลบโดยใช้แซทเอสเอ็ม-5 (ZSM-5) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา พบว่าน้ำมันชีวภาพที่ได้จากไพโรไลซิสโดยไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา มีปริมาณออกซิเจนสูงถึงร้อยละ 40.8 โดยน้ำหนัก และลดลงเหลือร้อยละ 8.2 โดยน้ำหนักเมื่อไพโรไลซิสร่วมกับการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา โดยออกซิเจนในน้ำมันชีวภาพถูกกำจัดโดยเปลี่ยนรูปเป็นคาร์บอนมอนอกไซด์ คาร์บอนไดออกไซด์ และน้ำ การใช้อุณหภูมิต่ำในไพโรไลซิสก่อให้เกิดได้มากกว่าการใช้อุณหภูมิสูง เนื่องจากที่อุณหภูมิต่ำทำให้ออกซิเจนถูกกำจัดอยู่ในรูปของน้ำจึงทำให้ออกซิเจนไฮโดรเจน ซึ่งต่างกับการเกิดคาร์บอนมอนอกไซด์ และคาร์บอนไดออกไซด์ที่อุณหภูมิสูงในไพโรไลซิสที่ไม่ใช้ออกซิเจน แต่ถ้าหลีกเลี่ยงการเกิดน้ำไม่ได้ ก็ต้องใช้ปฏิกิริยาไฮโดรดีออกซิเจนชั้นซึ่งเป็นการใช้แก๊สไฮโดรเจนร่วมกับดีออกซิเจนชั้น เพื่อป้องกันการเกิดพันธะที่ไม่อิ่มตัวหรือได้จากการสูญเสียไฮโดรเจนไปเป็นน้ำ

จากงานวิจัยของ Wildschut และคณะ (2009) ซึ่งการใช้ไฮโดรเจนร่วมกับตัวเร่งปฏิกิริยาวิธพันธุโดยใช้ธาตุมีตระกูล (noble metal) ในการปรับปรุงคุณภาพของน้ำมันชีวภาพ ในการทดลองนี้เลือกธาตุที่นิยมเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา เนื่องจากมีความว่องไวสูง สามารถทำปฏิกิริยาได้กับสารประกอบออกซิเจนได้หลากหลาย การทำปฏิกิริยาแบ่งออกเป็น 2 ขั้นตอน คือ ขั้นแรกใช้อุณหภูมิ 250 องศาเซลเซียส ความดัน 100 บาร์ และขั้นที่ 2 ใช้อุณหภูมิ 350 องศาเซลเซียส ความดัน 200 บาร์ เป็นเวลา 4 ชั่วโมง พบว่าปริมาณออกซิเจนลดลงจากร้อยละ 41.6 โดยน้ำหนัก เป็นร้อยละ 4.8 โดยน้ำหนัก และสารประกอบออกซิเจนที่เหลือส่วนมากเป็นอนุพันธ์ของฟินอล และจากงานวิจัยของ Tang และคณะ (2010) ศึกษาเกี่ยวกับการแตกตัวของสารที่ได้จากไพโรไลซิสของลิกนินร่วมกับแก๊สไฮโดรเจน พบว่าไพโรไลติกลิกนิน (pyrolytic lignin) ซึ่งเป็นองค์ประกอบหลักในน้ำมันชีวภาพ ส่งผลต่อสมบัติของน้ำมันชีวภาพ เช่น มีค่าความหนืดสูง มีความว่องไวต่อการเกิดปฏิกิริยา และมีความเสถียรต่ำ การมีไพโรไลติกลิกนินอยู่ในน้ำมันชีวภาพ ทำให้น้ำมันชีวภาพระเหยยากในขั้นตอนดีออกซิเจนชั้น และเมื่ออุณหภูมิสูงกว่า 100 องศาเซลเซียส ไพโรไล



ติกติกนินจะรวมตัวเป็นทาร์ และไค้กที่ผิวตัวเร่งปฏิกิริยา ทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาเสื่อมสภาพได้ ดังนั้นในงานวิจัยนี้ต้องการให้เกิดการแตกตัวของไพโรไลติกติกนินโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีรูที่นิยมเป็นส่วนที่ว่องไว และเอสบีเอ-15 (SBA-15) เป็นตัวรองรับ จากผลการทดลองพบว่าค่าความร้อนของน้ำมันชีวภาพเพิ่มขึ้นจาก 15.9 เมกะจูลต่อกิโลกรัม เป็น 34.9 เมกะจูลต่อกิโลกรัม และสารประกอบอินทรีย์ที่ได้จากดีออกซิเจนชั้น ได้แก่ ฟีนอล กวยอะคอล แอนนิโซล เอสเทอร์ คีโตน ชนิดเบา แอลกอฮอล์ อัลเคนชนิดสายโซ่ยาว เป็นต้น ดังนั้นสารประกอบออกซิเจนส่วนใหญ่ที่เหลือจากดีออกซิเจนชั้นมาจากโครงสร้างของติกนิน

เมื่อพิจารณาถึงองค์ประกอบของชีวมวล พบว่ามีความแตกต่างกันตามชนิดของชีวมวล และอายุของพืช เป็นต้น ดังตัวอย่างในตารางที่ 2.6 แสดงองค์ประกอบของชีวมวล ได้แก่ เซลลูโลส เฮมิเซลลูโลส และติกนิน สามารถแบ่งประเภทของพืชตามปริมาณติกนินได้ 4 ประเภท คือ ชีวมวลที่มีปริมาณติกนินต่ำมาก คือ น้อยกว่าร้อยละ 10 ชีวมวลที่มีปริมาณติกนินต่ำ คือ ร้อยละ 10-20 ชีวมวลที่มีปริมาณติกนินปานกลาง คือ ร้อยละ 20-30 และชีวมวลที่มีปริมาณติกนินสูง คือ มากกว่าร้อยละ 30 ซึ่งชีวมวลที่เลือกมาในแต่ละช่วง คือ ฟางข้าว แกลบ ต้นกระถินยักษ์ และกะลาปาล์ม ตามลำดับ

ตารางที่ 2.6 องค์ประกอบเซลลูโลส เฮมิเซลลูโลส และติกนิน ของชีวมวล

ชีวมวล	ร้อยละโดยน้ำหนัก			ที่มา
	เซลลูโลส	เฮมิเซลลูโลส	ติกนิน	
สาหร่ายขนาดเล็ก	7.10	16.3	1.52	Ververis และคณะ (2007)
ฟางข้าว	33.0	26.0	7.00	Lee และคณะ (2005)
กากสนุ่นดำ	13.5	26.8	12.4	Yanna และคณะ (2010)
ซังข้าวโพด	45.0	35.0	15.0	Kingsuwanarut (2002)
ลำต้นปาล์ม	41.0	34.0	16.5	Punsuvon และคณะ (2005)
ใบอ้อย	45.0	25.0	18.0	Pushpaและคณะ (2008)
ชานอ้อย	33.4	30.0	18.9	Daniella และคณะ (2009)
ลำต้นข้าวโพด	38.9	25.1	19.5	ChunLian และคณะ (2009)
แกลบ	35.0	25.0	20.0	Worasuwanarak และคณะ (2007)
ใยปาล์ม	40.0	39.0	21.0	Arshad และคณะ (2010)
ทะลายปาล์ม	40.0	36.0	24.0	Arshad และคณะ (2010)
ต้นกระถินยักษ์	45.8	21.1	33.1	Mefarref และคณะ (2011)
กะลามะพร้าว	14.0	32.0	46.0	Benoit และคณะ (2009)
กะลาปาล์ม	31.0	20.0	49.0	Arshad และคณะ (2010)

เมื่อพิจารณาถึงตัวเร่งปฏิกิริยาโดยส่วนใหญ่ในขั้นของการทดลองจะใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีความว่องไวสูง เช่น แพลตินัม พาลาเดียม รูทีเนียม เป็นต้น ซึ่งทำหน้าที่เป็นตัวดูดซับแก๊สไฮโดรเจนเพื่อทำให้เกิดปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชัน William และ Nugranad (2000) และ Tang และคณะ (2010) ศึกษาดีออกซิจีเนชันของน้ำมันชีวภาพโดยใช้รูทีเนียมเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา พบว่าสามารถลดออกซิเจนของน้ำมันชีวภาพจากร้อยละ 41.6 โดยน้ำหนัก เป็นร้อยละ 4.8 โดยน้ำหนัก การเลือกใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ประกอบด้วยโลหะมีตระกูลมีข้อดี คือ มีความว่องไวสูง แต่มีข้อเสียคือ มีราคาแพง ดังนั้นการใช้งานในอุตสาหกรรมจึงควรต้องลดต้นทุนในการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีราคาสูง พบว่าโลหะนิกเกิลและโลหะโคบอลต์สามารถดูดซับแก๊สไฮโดรเจน และเกิดปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันได้ดีเช่นกัน (Han และคณะ, 2004) เมื่อใช้งานร่วมกับตัวส่งเสริม (promoter) เช่น โมลิบดีนัมจะช่วยเพิ่มความคงทน (stability) ของโลหะนิกเกิลและโลหะโคบอลต์ ทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลโมลิบดีนัมและโคบอลต์โมลิบดีนัมมีความว่องไวมากขึ้น อีกทั้งยังช่วยป้องกันการเกิดสารนิกเกิลอะลูมิเนต ( $\text{NiAl}_2\text{O}_4$ ) บนตัวรองรับอะลูมินา (Ying และคณะ, 2010) จากงานวิจัยของ Baldauf และคณะ (1994) ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลโมลิบดีนัมซัลไฟด์ ( $\text{NiMo}$ ) กับโคบอลต์โมลิบดีนัม ( $\text{CoMo}$ ) สามารถลดสารประกอบออกซิเจนในน้ำมันชีวภาพได้ร้อยละ 88-99.9 จากงานวิจัยของ Elliott และคณะ (2006) ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลโมลิบดีนัมซัลไฟด์กับโคบอลต์โมลิบดีนัมสามารถลดสารประกอบออกซิเจนในน้ำมันชีวภาพได้ร้อยละ 31-99 เมื่อทำการเปรียบเทียบตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลโมลิบดีนัมและโคบอลต์โมลิบดีนัม พบว่าโลหะโคบอลต์มีราคาสูงกว่านิกเกิล ดังนั้นจึงมีความเป็นไปได้ที่จะนำนิกเกิลโมลิบดีนัมซัลไฟด์บนตัวรองรับอะลูมินา ( $\text{NiMoS}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) มาใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในการดีออกซิจีเนชันน้ำมันชีวภาพ จากงานวิจัยของ Bykova และคณะ (2011) ศึกษาการคัดเลือกตัวเร่งปฏิกิริยาในกระบวนการลดออกซิเจนในปฏิกิริยาไฮโดรดีออกซิจีเนชันของกวยอะคอลซึ่งใช้เป็นแบบจำลองของน้ำมันชีวภาพ พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลร้อยละ 55.4 บนตัวรองรับอะลูมินา ( $\text{Ni}_{55.4}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ) ที่เตรียมด้วยวิธีการโซล-เจล ร่วมกับวิธีการเคลือบผงสามารถลดออกซิเจนได้ร้อยละ 97.3 และผลิตภัณฑ์หลักที่ได้คือ ไฮโดรเจน และเบนซีน

### 2.5.3 การรีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำเชิงเร่งปฏิกิริยา

การรีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำเชิงเร่งปฏิกิริยาของน้ำมันชีวภาพ คือ กระบวนการที่ผลิตแก๊สไฮโดรเจน จากงานวิจัยที่ผ่านมาได้มีการศึกษาการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา การปรับปรุงตัวเร่งปฏิกิริยา และการออกแบบเครื่องปฏิกรณ์ Marcelo และคณะ (2008) ศึกษาตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมบนตัวรองรับซีเรียมซิงค์ออกไซด์ ( $\text{Pt/Ce}_{0.5}\text{ZrO}_{0.5}\text{O}_2$ ) และรูทีเนียมบนตัวรองรับซีเรียมซิงค์ออกไซด์ ( $\text{Rh/Ce}_{0.5}\text{ZrO}_{0.5}\text{O}_2$ ) พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีแพลทินัมมีความว่องไวกว่ารูทีเนียมในช่วงการศึกษาอัตราส่วนโดยโมลของไอน้ำต่อคาร์บอน (S/C) และผลได้ของแก๊สไฮโดรเจนที่ดีที่สุด (ร้อยละ 70 โดยใช้แก๊สไฮโดรเจน 49 มิลลิโมลต่อน้ำมันชีวภาพ 1 กรัม) ได้มาจากการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมที่อัตราส่วน S/C เท่ากับ 10 ที่ 780 องศาเซลเซียส ความเข้มข้นของมีเทนต่ำกว่าร้อยละ 1 การเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยามีสาเหตุมาจากการเกิดโค้ก Ceng และ Ronghou (2010) ศึกษาพฤติกรรมของการสะสมคาร์บอนในกระบวนการรีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำโดยใช้เอ็ม-ครีซอล (m-cresol) เป็นน้ำมันชีวภาพจำลอง ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ คือ นิกเกิลบนตัวรองรับแมกนีเซียม ( $\text{Ni/MgO}$ ) ผลการทดลองแสดงอัตราการเกิดโค้กในช่วงกว้าง (575-900 องศาเซลเซียส) ปริมาณคาร์บอนบนตัวเร่งปฏิกิริยามากที่สุดที่ 375.8 มิลลิกรัมต่อกรัมของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ 750 องศาเซลเซียส แต่ในขั้นของการสะสมคาร์บอนบนผิวตัวเร่งปฏิกิริยาสามารถนำไปประยุกต์ใช้ในการผลิตเส้นใยนาโน

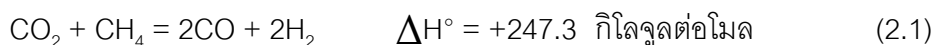
### 2.5.4 เอสเทอร์ฟิเคชันเชิงเร่งปฏิกิริยา

เอสเทอร์ฟิเคชันเป็นแนวทางหนึ่งในการกำจัดสารอินทรีย์ที่มีหมู่ฟังก์ชันเป็นกรดในน้ำมันชีวภาพ โดยการทำปฏิกิริยากับแอลกอฮอล์ที่มีอยู่ในน้ำมันชีวภาพหรือถูกเติมเข้าไปซึ่งเป็นวิธีที่ได้รับการยอมรับเพราะสามารถลดจำนวนของหมู่ฟังก์ชันในน้ำมันชีวภาพ ลดค่าความเป็นกรดและเพิ่มเสถียรภาพได้มากขึ้น การลดลงของปริมาณกรดในน้ำมันชีวภาพ (ปกติค่าความเป็นกรดต่างประมาณ 3) จะได้มาภายหลังการปรับปรุงน้ำมันชีวภาพเพื่อใช้เป็นเชื้อเพลิง เนื่องจากปฏิกิริยา เอสเทอร์ฟิเคชันใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นกรด ดังนั้นการผลิตโดยใช้กรดเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาจะช่วยให้การปรับปรุงอย่างมาก ตัวเร่งปฏิกิริยาของแข็งมีข้อดีหลายประการที่ดีกว่าการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นของเหลว ในเรื่องของการกักต่อนครื่องปฏิกรณ์ การกำหนดปริมาณกรดและความยุ่งยากในการแยกตัวเร่งปฏิกิริยาแล้วนำกลับมาใช้ใหม่ ในปัจจุบันการศึกษาตัวเร่งปฏิกิริยาส่วนใหญ่จะใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาของแข็งสำหรับเอสเทอร์ฟิเคชันของน้ำมันชีวภาพจำลองที่มี

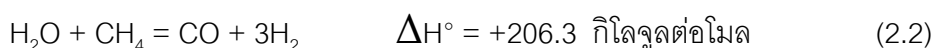
สมบัติเป็นกรด Shaojun และ Brent (2009) ศึกษาการเอสเทอริฟิเคชันของกรดอะซิติกกับเมทานอลโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเอสบีเอ-15 (SBA-15) ผลการทดลองที่ได้แสดงให้เห็นว่าตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดนี้มีความว่องไวเทียบเท่ากับกรดซัลฟิวริก ดังนั้นการปรับปรุงนี้มีศักยภาพสำหรับการนำไปใช้งานได้จริง ก่อนหน้านั้น Peng และคณะ (2009) ได้ใช้ ซีโอไลต์เอชแซทเอสเอ็ม-5 (HZSM-5) สำหรับเอสเทอริฟิเคชันในระบบเหนือวิกฤติของเอทานอล เพื่อเปลี่ยนกรดที่อยู่ในน้ำมันชีวภาพให้เป็นเอสเทอร์ หลังจากผ่านกระบวนการเหนือวิกฤติแล้วกรดอะซิติกเหลือเพียงร้อยละ 3.78 เมื่อเทียบกับเริ่มต้นร้อยละ 17.64 และปริมาณเอสเทอร์เพิ่มขึ้นจากร้อยละ 6.85 เป็นร้อยละ 33.65 เมื่อผ่านการปรับปรุงคุณภาพของน้ำมันชีวภาพ

ผลิตภัณฑ์แก๊สที่เกิดขึ้นหลังจากการปรับปรุงคุณภาพของน้ำมันชีวภาพสามารถเกิดปฏิกิริยาต่อไปได้ ดังที่ Wei และคณะ (2009) ศึกษาการเกิดปฏิกิริยาของแก๊สบนตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลเป็นดังสมการที่ (2.1) ถึง (2.8)

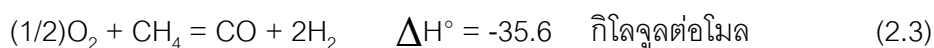
การรีฟอร์มมิ่งด้วยคาร์บอนไดออกไซด์ของมีเทน (CO<sub>2</sub> reforming of methane)



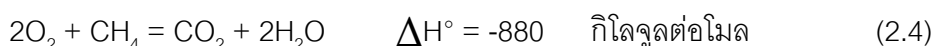
การรีฟอร์มมิ่งด้วยไอน้ำของมีเทน (Steam reforming of methane)



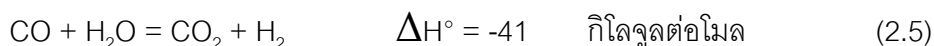
ปฏิกิริยาออกซิเดชันบางส่วนของมีเทน (Partial oxidation of methane)



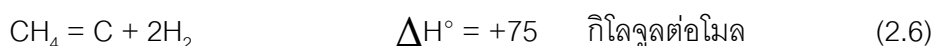
ปฏิกิริยาออกซิเดชันโดยสมบูรณ์ของมีเทน (Complete oxidation of methane)



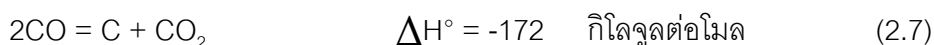
ปฏิกิริยาเปลี่ยนน้ำเป็นแก๊ส (Water gas shift reaction)



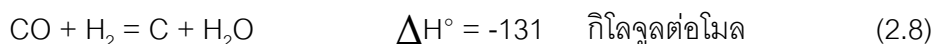
ปฏิกิริยาการสลายตัวของมีเทน (Methane decomposition)



ปฏิกิริยาดิสพรอพอร์ชันเนชันของคาร์บอนมอนอกไซด์ (CO Disproportionation)



ปฏิกิริยาดีออกซิจีเนชันของคาร์บอนมอนอกไซด์ (Deoxygenation of CO)



### บทที่ 3

#### เครื่องมือและวิธีการทดลอง

งานวิจัยนี้มุ่งเน้นศึกษาผลของโครงสร้างชีวมวลต่อการลดปริมาณสารประกอบออกซิเจนของน้ำมันชีวภาพจากการไพโรไลซิสชีวมวลที่เหลือใช้จากการเกษตร และศึกษาผลของตัวแปรรวมถึงสภาวะที่ใช้ในการลดออกซิเจนในน้ำมันชีวภาพที่ได้จากการไพโรไลซิสชีวมวลด้วยเทคนิคไฮโดรดีออกซิจีเนชัน โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลบนตัวรองรับซิลิกา ( $\text{Ni}/\text{SiO}_2$ ) ช่วยเร่งปฏิกิริยา

#### 3.1 เครื่องมือและอุปกรณ์ที่ใช้ในงานวิจัย

1. เครื่องบดชีวมวลหยาบ
2. เครื่องบดชีวมวลละเอียดที่มีขนาดตะแกรง 1 มิลลิเมตร
3. เครื่องไพโรไลซิสแบบสกรู
4. เครื่องปฏิกรณ์แบบกวน (stirred reactor) Parr instrument model 4566
5. เครื่องระเหยแบบหมุน (rotary evaporator) Bunchi rotavapor R-200
6. เครื่องปั่นเหวี่ยงสาร ตกตะกอน (centrifuge) Handi-spin 18KR
7. เตาอบ Memmert Celsius 2000
8. เตาเผาอุณหภูมิสูง Carbolite
9. เครื่องวิเคราะห์ธาตุคาร์บอน ไฮโดรเจน ไนโตรเจน LECO รุ่น CHN2000
10. เครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี (gas chromatograph) Agilent รุ่น 6890N และแมสสเปกโตรมิเตอร์ (mass spectrometer) รุ่น Leco Pegasus III
11. เครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี (gas chromatograph) Shimadzu รุ่น GC-2014
12. เครื่องวิเคราะห์หาปริมาณน้ำ (karl fischer titration) METTLER TOLEDO

#### 3.2 สารเคมีที่ใช้

1. ฟางข้าว ต้นกระถินยักษ์ แกลบ และกะลาปาล์ม
2. เตตระไฮโดรฟูแรน (Tetrahydrofuran) 99.99% (Grade AR, Fisher chemicals)
3. นิกเกิลไนเตรตเฮกซะไฮเดรต (Nickel nitrate hexahydrate) 97.0% (QReC)

4. สารละลายแอมโมเนีย (Ammonium solution) 28% (Grade AR, QReC)
5. เตตระเอทิลออร์โธซิลิเกต (tetraethyl orthosilicate) 99.0% (Aldrich)

### 3.3 ขั้นตอนการดำเนินการวิจัย

#### 3.3.1 การเตรียมตัวอย่างชีวมวล

นำตัวอย่างชีวมวลที่มีขนาดใหญ่มาลดขนาดด้วยเครื่องบดหยาบ และอบที่อุณหภูมิ 110 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 24 ชั่วโมง จากนั้นนำตัวอย่างที่ผ่านการอบมาลดขนาดด้วยเครื่องบดละเอียดที่มีขนาดตะแกรง 1 มิลลิเมตร แยกตัวอย่างชีวมวลที่มีขนาดเล็กหรือมีลักษณะคล้ายฝุ่นออกโดยใช้ลมเป่าแยก

#### 3.3.2 การวิเคราะห์สมบัติต่าง ๆ ของชีวมวล

3.3.2.1 การวิเคราะห์แบบประมาณ (proximate analysis, ASTM E870 ) แสดงในภาคผนวก ก

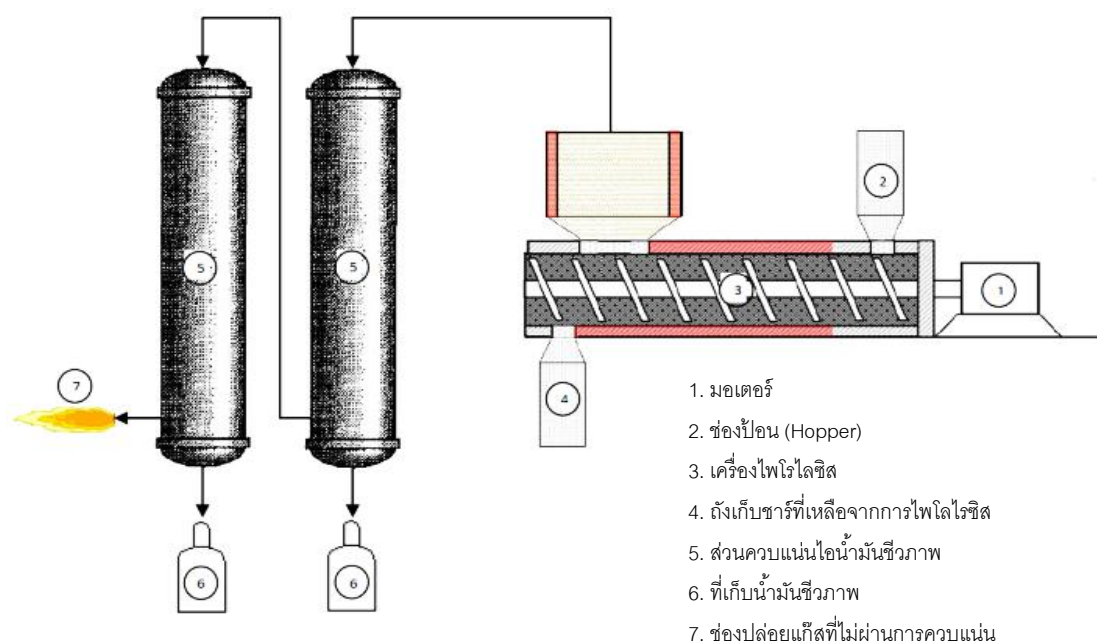
3.3.2.2 การวิเคราะห์แยกธาตุ (ultimate analysis, ASTM E870) ด้วยเครื่องวิเคราะห์ธาตุคาร์บอนไฮโดรเจนไนโตรเจน

3.3.2.3 การวิเคราะห์ค่าความร้อน (heating value) ด้วยเครื่อง Bomb Calorimeter

3.3.2.4 การวิเคราะห์ปริมาณของโครงสร้างทางเคมีในชีวมวลได้แก่ เซลลูโลส เฮมิเซลลูโลส และลิกนิน แสดงในภาคผนวก ข

3.3.2.5 ศึกษาอุณหภูมิการสลายตัวทางความร้อนของชีวมวลด้วยเครื่อง Thermogravimetric/Differential Thermal Analyzer (TG/DTA) โดยวัดการสูญเสียน้ำหนักของตัวอย่างเป็นฟังก์ชันกับอุณหภูมิ ภาวะที่ใช้ในการทดลอง คือ

- แก๊สพา ไนโตรเจน ด้วยอัตราการไหล 50 มิลลิลิตรต่อนาที
- อุณหภูมิ 30-680 องศาเซลเซียส
- อัตราการให้ความร้อน 25 องศาเซลเซียสต่อนาที



รูปที่ 3.1 แผนภาพกระบวนการไพโรไลซิสชีวมวลด้วยเครื่องไพโรไลซิสแบบสกรู

### 3.3.3 การไพโรไลซิส

นำชีวมวล ได้แก่ ฟางข้าว กระจินยักษ์ แกลบ และกะลาปาล์มไปไพโรไลซิสด้วยเครื่องไพโรไลซิสแบบสกรูเพื่อผลิตน้ำมันชีวภาพ โดยมีส่วนประกอบของเครื่องดังรูปที่ 3.1 ขั้นตอนแรก ตั้งอุณหภูมิที่จะไพโรไลซิสในส่วนที่ 3 ซึ่งเป็นอุณหภูมิที่ศึกษาได้แก่ 400 450 และ 500 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมงเพื่อกระจายความร้อนในส่วนของการไพโรไลซิส และตั้งความเร็วรอบการหมุนของสกรูเป็น 20 40 และ 60 รอบต่อนาที จากนั้นนำตัวอย่างชีวมวลที่มีขนาดเท่ากับหรือน้อยกว่า 1 มิลลิเมตร ป้อนเข้าเครื่องแบบกึ่งต่อเนื่องในส่วนที่ 2 ถ่านชาร์ที่ได้จากการไพโรไลซิสถูกเก็บไว้ในถังเก็บชาร์ในส่วนที่ 4 แก๊สที่เกิดขึ้นถูกเผาทิ้งให้เป็นแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ แก๊สมีเทน และน้ำเพื่อลดความเป็นพิษของแก๊สในส่วนที่ 7 และไอรระเหยที่เกิดขึ้นถูกควบแน่นที่หอควบแน่นในส่วนที่ 5 และเก็บน้ำมันชีวภาพด้านล่างของหอควบแน่นในส่วนที่ 6 จากนั้นนำน้ำมันชีวภาพมาตั้งทิ้งไว้ข้ามคืนเพื่อให้ไขมันชีวภาพแยกชั้น โดยที่ชั้นบนจะเรียกว่าส่วนที่ละลายน้ำ (aqueous fraction) และชั้นล่างจะเรียกว่าส่วนน้ำมัน (oil fraction) น้ำมันชีวภาพทั้ง 2 ส่วนที่ได้ถูกวิเคราะห์ปริมาณธาตุและองค์ประกอบจากการทดลองในข้อที่ 3.3.7

### 3.3.4 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา

ตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/SiO<sub>2</sub> เตรียมด้วยวิธีโซล-เจล (sol-gel) ร่วมกับวิธีการเคลือบฝัง (impregnation) (Bykova และคณะ, 2011) ในอัตราส่วนร้อยละของนิกเกิล 55.4 โดยน้ำหนัก ในขั้นตอนแรกเตรียมนิกเกิลไฮดรอกไซด์ โดยตกตะกอนนิกเกิลไนเตรตเฮกซะไฮเดรตด้วยสารละลายแอมโมเนียในอัตราส่วน 2:11 โดยมวล ล้างตะกอนด้วยน้ำปราศจากไอออน 4 รอบหรือจนกว่าสารละลายเป็นกลาง จากนั้นอบด้วยอุณหภูมิ 110 องศาเซลเซียส นาน 12 ชั่วโมง จากนั้นนำนิกเกิลไฮดรอกไซด์ (nickel hydroxide) ไปเผาในเตาเผาอุณหภูมิสูงที่ 250 องศาเซลเซียส นาน 1 ชั่วโมง นิกเกิลไฮดรอกไซด์ถูกเปลี่ยนเป็นนิกเกิลออกไซด์ (nickel oxide) จากนั้นหยดเตตระเอทิลอซิโกลิตลงบนนิกเกิลออกไซด์โดยกำหนดให้มีปริมาณซิลิกอนร้อยละ 44.6 โดยน้ำหนัก ร่วมกับน้ำและสารละลายแอมโมเนียเพื่อเกิดเจลพอลิซิลอกเซน (polysiloxane) ตั้งทิ้งไว้เป็นเวลา 1 วัน สุดท้ายทำให้แห้งในอุณหภูมิห้องและอบด้วยอุณหภูมิ 150 องศาเซลเซียส 12 ชั่วโมง

### 3.3.5 วิเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา

#### 3.3.5.1 การเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (X-ray diffraction, XRD)

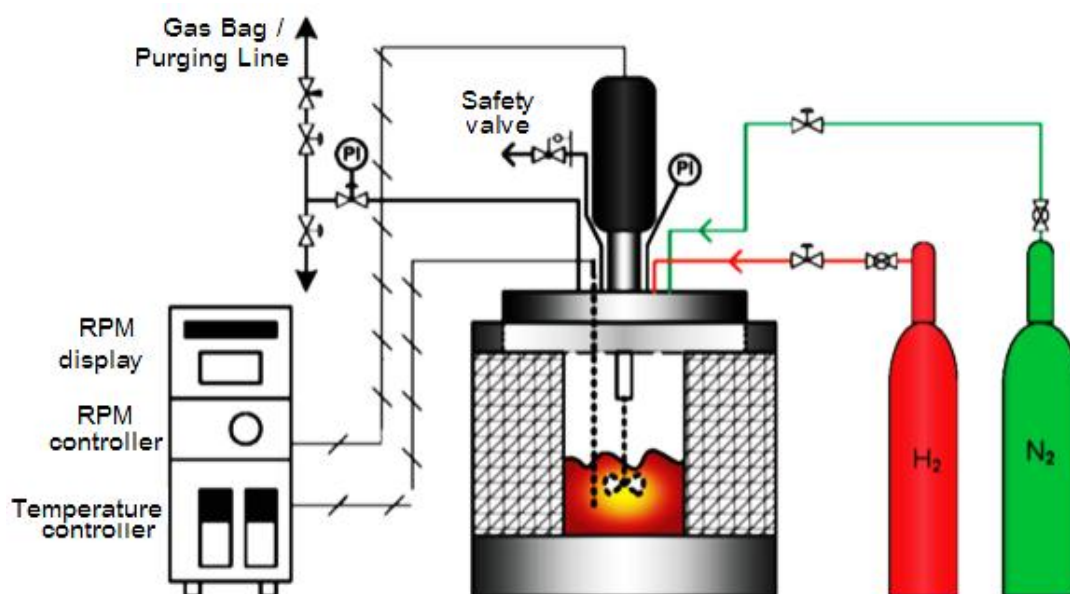
การเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ Bruker AXS รุ่น D8 Discover การบันทึกกราฟรังสีเอ็กซ์ ใช้ตัวตรวจจับ VANTEC-1 ช่วง 2θ ตั้งแต่ 15° ถึง 75° การเพิ่มขึ้น 0.02 ดีกรีต่อขั้นตอน เส้นการเลี้ยวเบน (111), (200) สำหรับนิกเกิลออกไซด์และโลหะนิกเกิล

#### 3.3.5.2 การรีดักชันแบบโปรแกรมอุณหภูมิ (temperature programmed reduction, TPR)

การรีดักชันแบบโปรแกรมอุณหภูมิด้วยเครื่อง Chemisorption analyzer (Micromeritics รุ่น Autochem II) โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 6 มิลลิกรัมใส่ลงในหลอดแก้วรูปตัวยู (U-shaped) โดยให้ความร้อนที่อุณหภูมิห้องถึง 500 องศาเซลเซียส อัตราการให้ความร้อน 5 องศาเซลเซียสต่อนาที ภายใต้แก๊สไฮโดรเจนร้อยละ 10 โดยปริมาตรในแก๊สอาร์กอน โดยที่อัตราการไหลของแก๊สผสมเป็น 30 มิลลิลิตรต่อนาทีที่ภาวะบรรยากาศ

3.3.5.3 การวิเคราะห์ลักษณะพื้นผิว (SEM) ของตัวเร่งปฏิกิริยาหลังจากกระบวนการโซล-เจล ด้วยเครื่อง Scanning Electron Microscopy: JEOL รุ่น JSM-6480 LV





รูปที่ 3.2 แผนภาพกระบวนการไฮโดรดีออกซิเจนชั้นด้วยเครื่องปฏิกรณ์แบบกวน (Ying และคณะ, 2010)

### 3.3.6 ไฮโดรดีออกซิเจนชั้นของน้ำมันชีวภาพ

#### 3.3.6.1 การกระตุ้นตัวเร่งปฏิกิริยา

เนื่องจากในการทดลองนี้ต้องรีดิวซ์ (Reduced) ตัวเร่งปฏิกิริยาในเครื่องปฏิกรณ์ก่อนที่จะกำจัดออกซิเจนเพื่อที่จะทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาร่วงไว ดังนั้นในขั้นแรกใส่ตัวเร่งปฏิกิริยาลงในเครื่องปฏิกรณ์ (รูปที่ 3.2) โดยที่ตัวเร่งปฏิกิริยา 1 กรัม ใช้ความดันของแก๊สไฮโดรเจนเริ่มต้นที่ 1.5 บาร์ จากนั้นตั้งอุณหภูมิรีดักชันที่ได้จากการทดลองในข้อที่ 3.3.5 ปล่อยให้ปฏิกิริยาดำเนินไป 1 ชั่วโมง แล้วลดอุณหภูมิลงมาที่ 35 องศาเซลเซียส

#### 3.3.6.2 ไฮโดรดีออกซิเจนชั้น

นำน้ำมันชีวภาพส่วนน้ำมันที่ได้จากการทดลองในข้อที่ 3.3.2 ปริมาตร 30 มิลลิลิตร ป้อนเข้าเครื่องปฏิกรณ์แบบกวน (รูปที่ 3.2) เช่นกัน โดยใช้หลอดฉีดยาขนาด 50 มิลลิลิตร จากนั้นตั้งอุณหภูมิ เวลา ความดันของแก๊สไฮโดรเจนเริ่มต้น และปริมาณการเติมตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งเป็นตัวแปรที่ศึกษา ได้แก่ อุณหภูมิปฏิกิริยา 360 ถึง 420 องศาเซลเซียส เวลาปฏิกิริยา 1 ถึง 5 ชั่วโมง ความดันของแก๊สไฮโดรเจนเริ่มต้น 0 ถึง 5 บาร์ และปริมาณการเติมตัวเร่ง

ปฏิกิริยาร้อยละ 0 ถึง 17 โดยมวล ตามลำดับ ผลิตภัณฑ์ที่ได้ประกอบไปด้วยส่วนที่เป็นของแข็งของเหลว และแก๊ส ส่วนที่เป็นแก๊สหลังจากลดอุณหภูมิจนถึงอุณหภูมิต่ำที่ประมาณ 35 องศาเซลเซียส แก๊สจะถูกเก็บด้วยถุงเก็บแก๊ส และถูกนำไปวิเคราะห์หาองค์ประกอบจากการทดลองในข้อที่ 3.3.8 และส่วนที่เป็นของแข็งและของเหลวถูกแยกเพื่อนำไปวิเคราะห์หาปริมาณน้ำที่เกิดขึ้นจากการทดลองในข้อที่ 3.3.7 จากนั้นของแข็งทั้งหมดถูกนำมาสกัดเอาผลิตภัณฑ์น้ำมันด้วยเตตระไฮโดรฟูแรน 100 มิลลิลิตร ที่ใส่ขี้ผึ้งคั้น ของแข็งจะถูกแยกออกจากน้ำมันชีวภาพโดยการปั่นเหวี่ยง จากนั้นน้ำมันชีวภาพที่ถูกสกัดออกมาจากของแข็งด้วยเตตระไฮโดรฟูแรนจะถูกแยกโดยใช้เครื่องระเหยแบบหมุนที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส ความดัน 100 มิลลิบาร์ รอจนไม่เกิดการควบแน่นของสาร น้ำมันชีวภาพที่ได้ถูกวิเคราะห์ปริมาณธาตุและองค์ประกอบจากการทดลองในข้อที่ 3.3.7

### 3.3.7 วิเคราะห์ผลิตภัณฑ์เหลว

3.3.7.1 เครื่องวิเคราะห์ธาตุคาร์บอน ไฮโดรเจน ไนโตรเจน LECO รุ่น CHN2000

3.3.7.2 การวิเคราะห์ผลิตภัณฑ์เหลวด้วยแก๊สโครมาโตกราฟี-แมสสเปกโตรเมตรี

นำน้ำมันชีวภาพละลายในเมทานอลในอัตราส่วน 1 ใน 100 ส่วนโดยปริมาตร วิเคราะห์องค์ประกอบต่าง ๆ ในน้ำมันชีวภาพก่อนและหลังไฮโดรดีออกซิจีเนชันด้วยเครื่องแก๊สโครมาโตกราฟี-แมสสเปกโตรมิเตอร์ Agilent รุ่น 6890N ภาวะของเครื่องที่ใช้ คือ

- อุณหภูมิเตาเท่ากับ 40 องศาเซลเซียส คงที่เป็นเวลา 5 นาที แล้วเพิ่มอุณหภูมิด้วยอัตราเร็วเท่ากับ 20 องศาเซลเซียสต่อนาทีเป็น 320 องศาเซลเซียส คงที่ไว้ 10 นาที

- อุณหภูมิหัวฉีด 298 องศาเซลเซียส

- อุณหภูมิคอลัมน์ (column temperature or oven temperature) เริ่มต้นที่อุณหภูมิ 40 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 3 นาทีจากนั้นเพิ่มอุณหภูมิด้วยอัตราการให้ความร้อน 20 องศาเซลเซียสต่อนาที จนถึงอุณหภูมิสุดท้ายที่ 300 องศาเซลเซียส แล้วคงที่เป็นเวลา 3 นาที

- อุณหภูมิดีเทคเตอร์ (detector temperature) 230 องศาเซลเซียส

- แก๊สตัวพา (carrier gas) แก๊สฮีเลียมโดยมีอัตราการไหล 1.5 มิลลิลิตรต่อนาที Split ratio เท่ากับ 150

3.3.7.3 การวิเคราะห์หาปริมาณน้ำ (Karl Fischer titration)

3.3.7.4 การวิเคราะห์ค่าความร้อน (heating value) ด้วยเครื่อง Parr รุ่น 6200

Calorimeter

### 3.3.8 วิเคราะห์ผลิตภัณฑ์แก๊สด้วยเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี

นำผลิตภัณฑ์แก๊สหลังจากการไฮโดรดีออกซิจีเนชันด้วยเครื่องปฏิกรณ์แบบกวน โดยภาวะของเครื่องที่ใช้ คือ

- ชนิดคอลัมน์ คือ Unibeads C packed column
- อุณหภูมิการฉีด (injector temperature) คือ 120 องศาเซลเซียส
- อุณหภูมิคอลัมน์ คือ 60, 120 และ 140 องศาเซลเซียส
- ดีเทคเตอร์ (detector) คือ ระบบวัดสภาพการนำความร้อน (Thermal conductivity detector ,TCD)

## บทที่ 4

### ผลการทดลองและวิจารณ์ผลการทดลอง

#### 4.1 การวิเคราะห์สมบัติของชีวมวล

##### 4.1.1 การวิเคราะห์แบบประมาณ (proximate analysis) การวิเคราะห์แบบแยกธาตุ (ultimate analysis) และค่าความร้อนของชีวมวล

ตารางที่ 4.1 แสดงการวิเคราะห์แบบประมาณ การวิเคราะห์แบบแยกธาตุ และค่าความร้อนของชีวมวลทั้ง 4 ชนิด พบว่าชีวมวลที่มีร้อยละสารระเหย (volatile matter) สูงที่สุด คือ กระถินยักษ์ > กะลาปาล์ม > ฟางข้าว > แกลบ เนื่องจากกระถินยักษ์เป็นชีวมวลที่มีเถ้าต่ำที่สุดจึงทำให้มีสัดส่วนของสารระเหยมากเช่นเดียวกับกะลาปาล์มที่มีปริมาณเถ้าต่ำเป็นอันดับที่ 2 จึงส่งผลให้มีสัดส่วนของสารระเหยสูงเช่นเดียวกัน แต่แกลบและฟางข้าวมีร้อยละเถ้าสูงเนื่องจากมีเศษดินหรือสารอนินทรีย์ติดมาในกระบวนการเก็บเกี่ยวชีวมวลแกลบและฟางข้าว

ตารางที่ 4.1 การวิเคราะห์แบบประมาณ การวิเคราะห์แบบแยกธาตุ และค่าความร้อนของชีวมวล

	ร้อยละโดยมวล			
	ฟางข้าว	กระถินยักษ์	แกลบ	กะลาปาล์ม
การวิเคราะห์แบบประมาณ				
ความชื้น	9.78	8.31	8.93	7.40
สารระเหย	66.4	76.8	61.6	73.0
คาร์บอนคงตัว	10.1	13.5	10.6	17.0
เถ้า	13.7	1.40	18.9	2.58
การวิเคราะห์แบบแยกธาตุ				
คาร์บอน	39.8	48.1	40.2	46.0
ไฮโดรเจน	5.02	5.20	4.29	6.02
ไนโตรเจน	0.75	0.51	0.52	0.28
ออกซิเจน	54.4	46.2	55.0	47.7
ค่าความร้อน (เมกะจูล/กิโลกรัม)	16.2	18.9	16.3	20.2

อีกทั้งกลายเป็นชีวมวลที่มีสารซิลิกอนและจะเปลี่ยนเป็นเถ้าซิลิกาได้ก็ต่อเมื่อถูกเผาที่อุณหภูมิ 300-700 องศาเซลเซียส (Ganesan, Rajagopal และ Thangavel, 2008) เพราะฉะนั้นหากพิจารณาจากสารระเหยแล้วชีวมวลที่มีศักยภาพสำหรับการผลิตน้ำมันชีวภาพมากที่สุด คือ กระถินยักษ์ และกะลาปาล์ม นอกจากนี้ชีวมวลทั้ง 2 ชนิดนี้ยังมีปริมาณธาตุออกซิเจนต่ำ จึงทำให้มีค่าความร้อนสูงกว่าฟางข้าวและแกลบ

#### 4.1.2 เซลลูโลส เฮมิเซลลูโลส และลิกนินในชีวมวล

ตารางที่ 4.2 แสดงปริมาณ เซลลูโลส เฮมิเซลลูโลส และลิกนินของชีวมวลทั้ง 4 ชนิด พบว่าชีวมวลที่มีปริมาณไฮโดรเซลลูโลส (holocellulose) คือ เซลลูโลสรวมกับเฮมิเซลลูโลสมากที่สุด คือ ฟางข้าว>กระถินยักษ์>แกลบ>กะลาปาล์ม เนื่องจากเซลลูโลส และเฮมิเซลลูโลสพบมากในไม้เนื้ออ่อนและพืชตระกูลหญ้า (Johannes และ Stephen, 2009) ซึ่งฟางข้าวและกระถินยักษ์เป็นพืชตระกูลหญ้าและไม้เนื้ออ่อนตามลำดับจึงมีปริมาณเซลลูโลส และเฮมิเซลลูโลสมากกว่ากะลาปาล์ม สำหรับชีวมวลที่มีปริมาณลิกนินมากที่สุด คือ กะลาปาล์ม>แกลบ>กระถินยักษ์>ฟางข้าว แต่จากการรวบรวมข้อมูลปริมาณลิกนินในชีวมวลพบมากในชีวมวล กะลาปาล์ม>กระถินยักษ์>แกลบ>ฟางข้าว แต่ในงานวิจัยนี้ปริมาณลิกนินในแกลบสูงกว่ากระถินยักษ์ ซึ่งในความเป็นจริงกระถินยักษ์ควรมีปริมาณลิกนินสูงกว่าแกลบ เพราะกระถินยักษ์เป็นไม้ยืนต้นซึ่งจะพบลิกนินมากที่สุดส่วนแกนไม้และเปลือกไม้แต่แกลบเป็นเปลือกของเมล็ดข้าวซึ่งเป็นพืชล้มลุกตระกูลหญ้าที่สามารถกินเมล็ดได้จึงควรมีปริมาณลิกนินน้อยกว่ากระถินยักษ์ (Azadia และคณะ, 2012) ดังนั้นอาจเป็นไปได้ว่ากระถินยักษ์ที่นำมาใช้ในการวิจัยนี้ มีอายุน้อยจึงมีเนื้อไม้ที่อ่อนกว่าทำให้ปริมาณลิกนินน้อยกว่าปริมาณลิกนินที่ได้จากการรวบรวมข้อมูลในงานวิจัยที่ผ่านมา โดยไม้แต่ละชนิดมีอัตราส่วนระหว่างเซลลูโลส เฮมิเซลลูโลส และลิกนินไม่เท่ากัน ขึ้นกับชนิดและอายุของไม้ โดยไม้ที่มีลิกนินมากจะมีค่าความแข็งสูง และสำหรับไม้ชนิดเดียวกันแล้ว ไม้ที่มีอายุมากกว่าจะมีปริมาณลิกนินมากกว่าเช่นกัน (Robert, 2000)

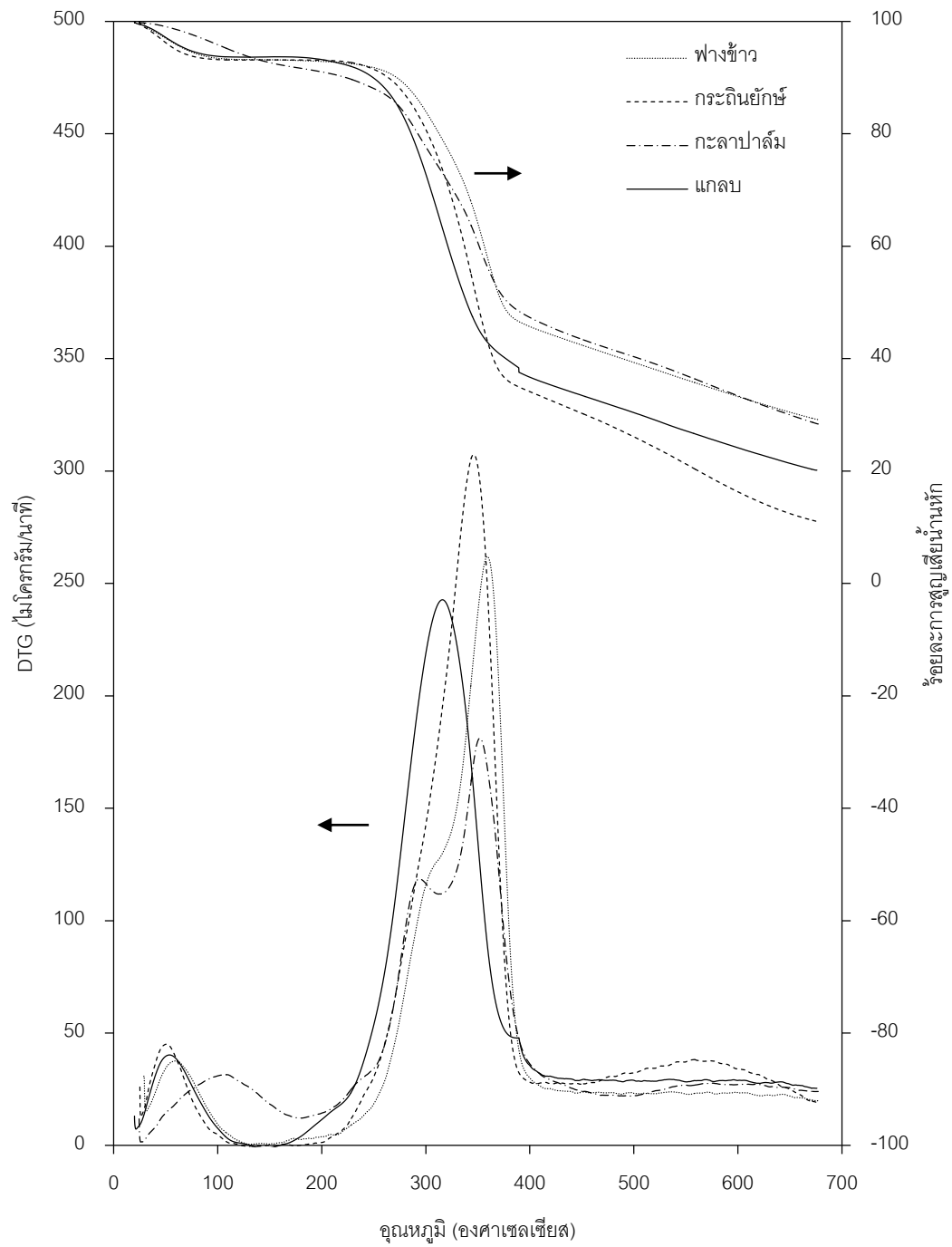
#### 4.1.3 อุณหภูมิการสลายตัวทางความร้อนของชีวมวล

จากการศึกษาการสลายตัวทางความร้อนของชีวมวลด้วยเครื่อง Thermogravimetric/Differential Thermal Analyzer (TG/DTA) โดยวัดการสูญเสียน้ำหนักของตัวอย่างเป็นฟังก์ชันกับอุณหภูมิ พบว่าการสลายตัวทางความร้อนของชีวมวลมีอยู่ 4 ช่วง

ตารางที่ 4.2 ปริมาณ เซลลูโลส เฮมิเซลลูโลส และลิกนินในชีวมวล

ชีวมวล	ปริมาณ (ร้อยละโดยมวล)		
	เซลลูโลส	เฮมิเซลลูโลส	ลิกนิน
ฟางข้าว	38.3	34.4	11.3
กระถินยักษ์	41.9	29.9	25.5
แกลบ	39.4	25.7	35.4
กะลาปาล์ม	25.2	25.0	54.6

การเปลี่ยนแปลงน้ำหนักดังรูปที่ 4.1 คือ ช่วงที่ 1 อุณหภูมิต่ำกว่า 200 องศาเซลเซียสเป็นการกำจัดความชื้นที่อยู่ในชีวมวล ช่วงที่ 2 อุณหภูมิระหว่าง 220-300 องศาเซลเซียสเป็นการสลายตัวของโครงสร้างเฮมิเซลลูโลส ช่วงที่ 3 อุณหภูมิระหว่าง 300-340 องศาเซลเซียสเป็นการสลายตัวของโครงสร้างเซลลูโลส และช่วงที่ 4 อุณหภูมิมากกว่า 340 องศาเซลเซียสเป็นการสลายตัวของโครงสร้างลิกนิน (Yang และคณะ, 2004) โดยฟางข้าว กระถินยักษ์ แกลบ และกะลาปาล์ม มีอัตราการสลายตัวทางความร้อนมากที่สุดในช่วงอุณหภูมิประมาณ 200-400 องศาเซลเซียส โดยในช่วงอุณหภูมิต่ำกว่า 200 องศาเซลเซียสพบการสูญเสียน้ำหนักเนื่องจากชีวมวลทั้ง 4 ชนิดถูกกำจัดความชื้น เมื่อพิจารณาฟางข้าวพบการสูญเสียน้ำหนักมากที่สุดที่อุณหภูมิ 310 องศาเซลเซียส ซึ่งเป็นการสลายตัวของโครงสร้างเซลลูโลสเนื่องจากชีวมวลฟางข้าวเป็นพืชที่มีโครงสร้างไฮโดรเซลลูโลสมากที่สุด สำหรับกระถินยักษ์พบการสูญเสียน้ำหนักมากที่สุดที่อุณหภูมิ 340 องศาเซลเซียส ซึ่งเป็นการสลายตัวของโครงสร้างเซลลูโลสและลิกนินบางส่วน เนื่องจากชีวมวลกระถินยักษ์เป็นพืชที่มีโครงสร้างไฮโดรเซลลูโลส และลิกนินมากขึ้นจากฟางข้าวจึงเกิดการสลายตัวที่อุณหภูมิสูงขึ้น และกระถินยักษ์มีอัตราการสลายตัวสูงที่สุดเพราะว่าชีวมวลกระถินยักษ์มีร้อยละของสารระเหยมากที่สุด สำหรับแกลบ และกะลาปาล์มพบการสูญเสียน้ำหนัก 2 ช่วง คือ ที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส และที่อุณหภูมิ 357 องศาเซลเซียสซึ่งเป็นการสลายตัวของโครงสร้างไฮโดรเซลลูโลส และลิกนิน เนื่องจากชีวมวลทั้ง 2 ชนิดนี้มีโครงสร้างลิกนินมากจึงต้องใช้อุณหภูมิสูงเพื่อสลายตัว และกะลาปาล์มมีอัตราการสลายตัวต่ำที่สุดเพราะว่าโครงสร้างส่วนใหญ่เป็นลิกนินซึ่งเป็นโครงสร้างที่สลายตัวยาก



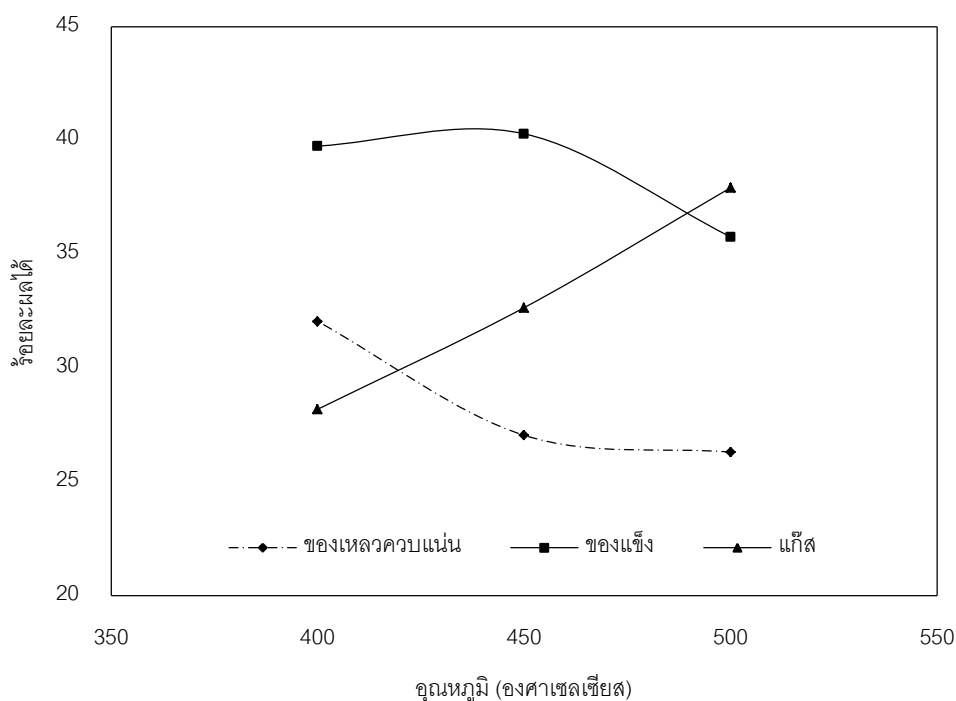
**รูปที่ 4.1** การสลายตัวทางความร้อนของชีวมวลด้วยเทคนิคเทอร์โมกราวิเมตริก (อัตราการให้ความร้อน 25 องศาเซลเซียส/นาที ภายใต้บรรยากาศไนโตรเจน)

## 4.2 การไฟโรไลซิสชีวมวลด้วยเครื่องปฏิกรณ์แบบสกรู

สำหรับขั้นตอนการไฟโรไลซิสเพื่อทดสอบภาวะที่เหมาะสมของเครื่อง เริ่มแรกใช้แกลบเป็นวัตถุดิบเริ่มต้น เนื่องจากแกลบเป็นชีวมวลที่หาได้ง่ายที่สุดในท้องถิ่น ง่ายต่อการคัดขนาด และการไฟโรไลซิส เมื่อได้ภาวะที่เหมาะสมแล้วจะนำภาวะนี้ไปไฟโรไลซิสกับชีวมวลที่อื่น ๆ ต่อไป

### 4.2.1 อิทธิพลของอุณหภูมิต่อร้อยละของผลได้ของผลิตภัณฑ์ไฟโรไลซิส

จากการศึกษาอุณหภูมิการสลายตัวของความร้อนของแกลบในหัวข้อ 4.1.3 พบว่าแกลบมีอัตราการสลายตัวมากที่สุดที่อุณหภูมิ 357 องศาเซลเซียส แต่จากการศึกษาการกระจายตัวของผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการไฟโรไลซิสชีวมวลแกลบแสดงในรูปที่ 4.2 พบว่าได้น้ำมันชีวภาพสูงที่สุดเมื่ออุณหภูมิของเครื่องไฟโรไลเซอร์อยู่ที่ 400 องศาเซลเซียส (ไม่สามารถวัดอุณหภูมิได้ในสำหรับการไฟโรไลซิสได้จริง ๆ อุณหภูมิที่วัดได้เป็นอุณหภูมิของขดลวดให้ความร้อน (heater) ของเครื่องไฟโรไลซิส)



รูปที่ 4.2 อิทธิพลของอุณหภูมิต่อร้อยละของผลได้ของผลิตภัณฑ์จากการไฟโรไลซิสแกลบ

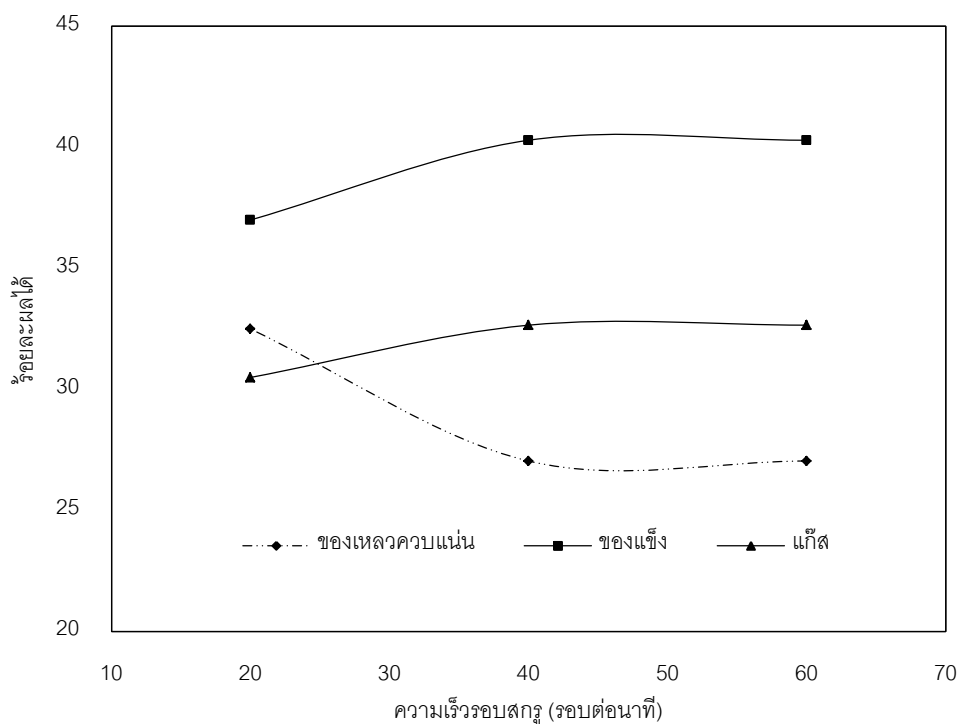


โดยได้ของเหลวควบแน่นสูงที่สุดที่ปริมาณร้อยละ 32.1 โดยน้ำหนัก แต่ปริมาณของเหลวควบแน่นลดลงเมื่อไพโรไลเซอรัมีอุณหภูมิเพิ่มขึ้น ทำให้มีผลิตภัณฑ์แก๊สเพิ่มมากขึ้นด้วย เนื่องจากการเพิ่มอุณหภูมิทำให้เกิดการแตกตัว (secondary cracking) ของของเหลวควบแน่น ส่งผลให้มีผลิตภัณฑ์แก๊สเพิ่มขึ้น ซึ่งสอดคล้องตามผลการทดลองของ Hyeon และคณะ (2010) พบว่าผลได้ของของเหลวควบแน่นสูงที่สุดอยู่ในช่วงอุณหภูมิ 400-450 องศาเซลเซียส สำหรับร้อยละผลิตภัณฑ์ถ่านชาร์พบว่ามีการลดลงจากร้อยละ 39.8 โดยน้ำหนักเป็นร้อยละ 35.8 โดยน้ำหนักเมื่อเพิ่มอุณหภูมิจาก 400-500 องศาเซลเซียส เนื่องจากการเพิ่มอุณหภูมิทำให้เกิดการแตกตัวของถ่านชาร์มากขึ้น ส่งผลให้มีผลิตภัณฑ์แก๊สเพิ่มขึ้น

#### 4.2.2 อิทธิพลของความเร็รรอบในการหมุนของสกรูต่อร้อยละของผลได้ของผลิตภัณฑ์ไพโรไลซิส

รูปที่ 4.3 แสดงอิทธิพลของความเร็รรอบในการหมุนของสกรูต่อร้อยละของผลได้ของผลิตภัณฑ์จากการไพโรไลซิสแกลบ พบว่าที่ความเร็รรอบการหมุนของสกรูต่ำที่สุดของเหลวควบแน่นสูงที่สุดและลดลงเมื่อความเร็รรอบการหมุนของสกรูเพิ่มขึ้น เนื่องจากช่วงอุณหภูมิที่ใช้ไพโรไลซิส 400-500 องศาเซลเซียสอยู่ในช่วงที่กระบวนการไพโรไลซิสแบบธรรมดา (conventional pyrolysis) ซึ่งจะต้องใช้ระยะเวลา 450-550 วินาที เพื่อคายสารระเหยในชีวมวลออกให้หมด (Ayhan และ Gonenc, 2010) แต่ความสามารถที่เครื่องไพโรไลซิสที่ทำได้ คือ 40-110 วินาที จึงทำให้ชีวมวลคายสารระเหยออกไม่หมด ดังนั้นที่ความเร็รรอบการหมุนของสกรูต่ำที่สุดหรือกล่าวอีกนัยหนึ่ง คือ ต้องให้เวลาเพื่อให้ชีวมวลอยู่ในเครื่องนานที่สุดสำหรับการไพโรไลซิสจึงจะได้ของเหลวควบแน่นสูงที่สุด สำหรับร้อยละผลิตภัณฑ์ถ่านชาร์และแก๊สพบว่าไม่ได้ขึ้นกับความเร็รรอบในการหมุนของสกรู เนื่องจากรูปแบบกราฟทั้ง 2 ผลิตภัณฑ์ไม่แตกต่างกัน แต่ที่ความเร็รรอบในการหมุนของสกรูต่ำ (20 รอบต่อนาที) ร้อยละผลิตภัณฑ์ถ่านชาร์และแก๊สลดลง เนื่องจากเป็นผลมาจากสัดส่วนของของเหลวควบแน่นเพิ่มขึ้นที่ความเร็รรอบในการหมุนของสกรูต่ำจึงส่งผลให้สัดส่วนของผลิตภัณฑ์ถ่านชาร์และแก๊สลดลง

ผลิตภัณฑ์เหลวที่ได้จากการไพโรไลซิสแกลบมีลักษณะเป็นของเหลวสีดำ แยกเป็นสองชั้น คือ ส่วนบน (top phase) และส่วนล่าง (bottom phase) มีปริมาณร้อยละ 21.2 และ 11.3 ตามลำดับเมื่อเทียบกับชีวมวลเริ่มต้น เมื่อนำไปวิเคราะห์ปริมาณธาตุได้ข้อมูลดังตารางที่ 4.3 พบว่าของเหลวควบแน่นส่วนบนมีปริมาณคาร์บอนน้อยกว่าส่วนล่างแต่ปริมาณออกซิเจนใน



รูปที่ 4.3 อิทธิพลของความเร็วรอบการหมุนของสกรูต่อร้อยละของผลได้ของผลิตภัณฑ์จากการไฟโรไลซิสแกลบ

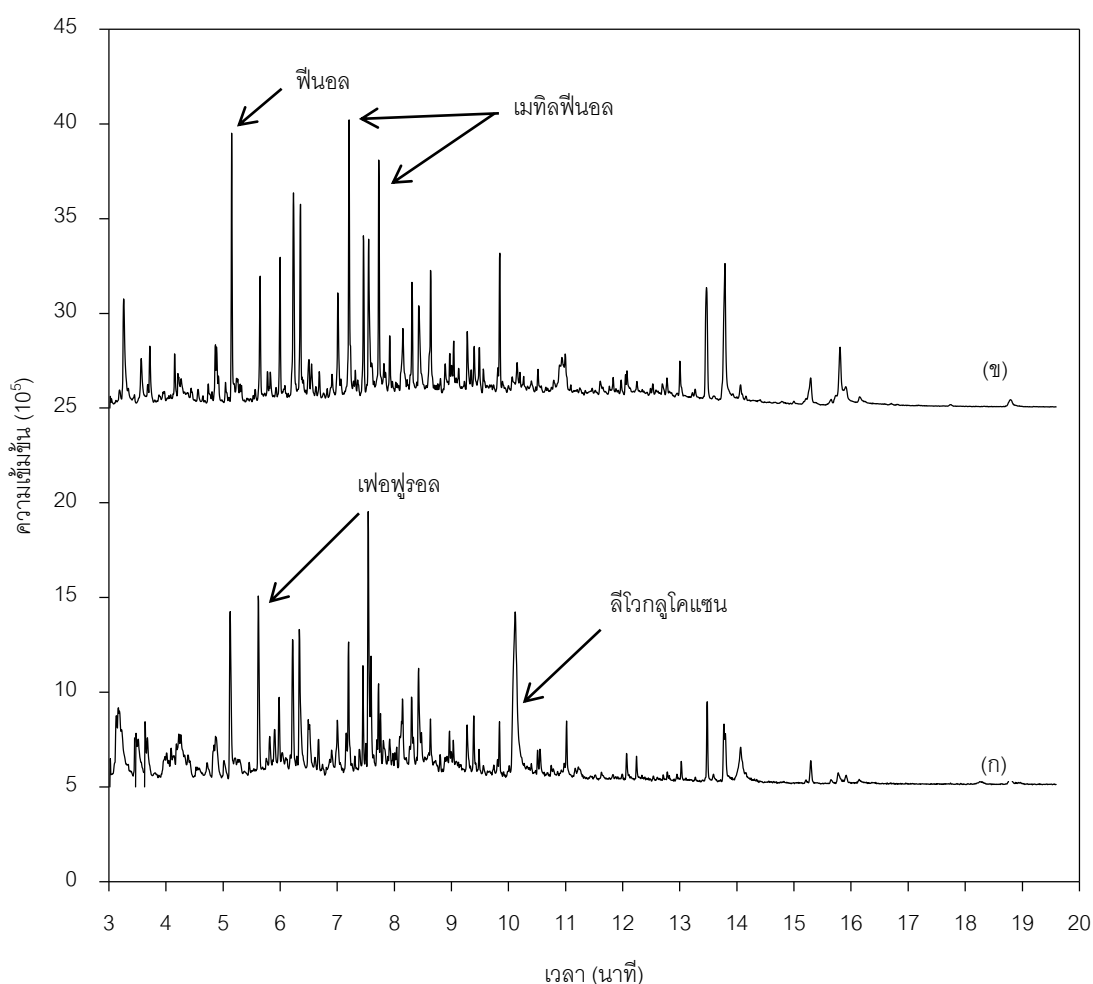
ตารางที่ 4.3 ปริมาณธาตุของของเหลวควบแน่นส่วนบนและส่วนล่างที่ได้จากการไฟโรไลซิสแกลบ

ธาตุในของเหลวควบแน่น	ร้อยละโดยมวล	
	ของเหลวควบแน่น ส่วนบน	ของเหลวควบแน่น ส่วนล่าง
คาร์บอน	25.7±0.1	54.2±0.1
ไฮโดรเจน	9.06±0.21	7.66±0.48
ไนโตรเจน	0.35±0.02	0.79±0.00
ออกซิเจน	64.9±0.2	37.4±0.4
ปริมาณน้ำ	58.8±0.6	14.8±0.7
ค่าความร้อน (เมกะจูล/กิโลกรัม)	10.0±0.3	22.6±0.8

\* ของเหลวควบแน่นส่วนบน และส่วนล่างมีปริมาณร้อยละ 21.2 และ 11.3 โดยน้ำหนัก ตามลำดับเมื่อเทียบกับชีวมวลเริ่มต้น ที่อัตราการป้อน 20 รอบต่อนาที

ของเหลวควบแน่นส่วนบนมีมากกว่าส่วนล่าง ดังนั้นค่าความร้อนในของเหลวควบแน่นส่วนบนจึงมีน้อยกว่าส่วนล่าง หากพิจารณาสมบัติของน้ำมันชีวภาพที่นำไปใช้ประโยชน์ได้ควรต้องมีค่าความร้อนสูงและมีปริมาณออกซิเจนต่ำ ดังนั้นในงานวิจัยนี้จึงเลือกของเหลวควบแน่นส่วนล่างเป็นน้ำมันชีวภาพไปใช้ในการปรับปรุงคุณภาพด้วยไฮโดรดีออกซิเจนชันต่อไป

เมื่อทดสอบองค์ประกอบในผลิตภัณฑ์เหลวที่ได้จากการไพโรไลซิสกลบทั้งสองส่วนด้วยแก๊สโครมาโทกราฟี-แมสสเปกโตรเมทรี (GC-MS) แสดงดังรูปที่ 4.4 พบว่า น้ำมันชีวภาพส่วนบนประกอบด้วย เฟอฟูรอล (furfural) และลิวโกลูโคแซน (levoglucosan) เป็นต้น และองค์ประกอบของน้ำมันชีวภาพส่วนล่างได้แก่ ฟีนอล และเมทิลฟีนอล เป็นต้น จากผลการวิเคราะห์องค์ประกอบของน้ำมันชีวภาพด้านบนพบว่ามีลักษณะคล้ายกับมอ นอเมอร์ของเซลลูโลสและเฮมิเซลลูโลส



**รูปที่ 4.4** ผลการวิเคราะห์องค์ประกอบของน้ำมันชีวภาพด้วยแก๊สโครมาโทกราฟี-แมสสเปกโตรเมทรี (ก) น้ำมันชีวภาพส่วนบน และ (ข) น้ำมันชีวภาพส่วนล่าง

แต่องค์ประกอบของน้ำมันชีวภาพส่วนล่าง พบว่ามีลักษณะคล้ายกับมอดอเมอร์ของลิกนินตามที่ David, Charles และ Akwasi (2011) กล่าวไว้ว่า การไพโรไลซิสเซลลูโลสและเฮมิเซลลูโลสจะได้ผลิตภัณฑ์เป็นกรดแอซีติก เฟอฟูรอล เฟอฟูรอลแอลกอฮอล์ อะซีโตน และลิวกลูโคแซน ขณะที่การไพโรไลซิสลิกนินจะได้ผลิตภัณฑ์เป็นกวยอะคอล ไชรินกอล และฟีนอลดังแสดงในรูปที่ 2.7 ดังนั้นจึงสามารถสรุปได้ว่าน้ำมันชีวภาพส่วนบนได้มาจากการไพโรไลซิสเซลลูโลสและเฮมิเซลลูโลส ขณะที่น้ำมันชีวภาพส่วนล่างได้มาจากการไพโรไลซิสของลิกนินในชีวมวล

#### 4.2.3 อิทธิพลของชนิดของชีวมวลและปริมาณลิกนินในชีวมวลต่อร้อยละของผลได้ของน้ำมันชีวภาพ

จากหัวข้อ 4.2.1 และ 4.2.2 แสดงให้เห็นว่าน้ำมันชีวภาพที่เอาไปใช้ประโยชน์หรือปรับปรุงคุณภาพนั้นมาจากน้ำมันชีวภาพส่วนล่างซึ่งได้มาจากการไพโรไลซิสส่วนที่เป็นลิกนินของชีวมวล ดังนั้นเพื่อเป็นการยืนยันผลการทดลอง จึงได้ศึกษาชนิดของชีวมวลและปริมาณลิกนินในชีวมวลต่อร้อยละของผลได้ของน้ำมันชีวภาพดังแสดงในตารางที่ 4.4 พบว่า เมื่อใช้ความเร็วรอบของสกรูเท่ากับ (60 รอบ/นาที) ชีวมวลทั้ง 4 ชนิดให้ร้อยละผลได้ของน้ำมันชีวภาพโดยรวมอยู่ในช่วงร้อยละ 25.8-37.1 โดยน้ำหนัก เนื่องจากชีวมวลทั้ง 4 ชนิดสามารถปล่อยสารระเหยออกมาที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส แต่จะเห็นได้ว่าฟางข้าวและกระถินยักษ์มีร้อยละของน้ำมันชีวภาพจากการไพโรไลซิสค่อนข้างต่ำ อาจเป็นไปได้ว่าชีวมวลทั้ง 2 ชนิดนี้มีเฮมิเซลลูโลสและเซลลูโลสมากซึ่งทั้ง 2 โครงสร้างนี้จะสลายตัวที่อุณหภูมิ 220-340 องศาเซลเซียส เป็นไปได้ว่าที่อุณหภูมิไพโรไลซิส 400 องศาเซลเซียสน้ำมันชีวภาพจากเฮมิเซลลูโลสและเซลลูโลสบางส่วนกลายไปเป็นแก๊ส จึงทำให้อัตราการปล่อยของน้ำมันชีวภาพจากการไพโรไลซิสที่ได้ต่ำ สำหรับชีวมวลที่ให้ปริมาณน้ำมันชีวภาพส่วนล่างมากที่สุดตามลำดับ คือ กะลาปาล์ม>แกลบ>กระถินยักษ์>ฟางข้าว ซึ่งสอดคล้องกับปริมาณลิกนินในโครงสร้างของชีวมวล คือ กะลาปาล์ม>แกลบ>กระถินยักษ์>ฟางข้าว แสดงว่าเมื่อปริมาณลิกนินเพิ่มมากขึ้นส่งผลให้น้ำมันชีวภาพมีปริมาณมากขึ้นเช่นเดียวกัน เมื่อพิจารณาอัตราการปล่อยของชีวมวลทั้ง 4 ชนิด พบว่าอัตราการปล่อยของชีวมวลแต่ละชนิดขึ้นอยู่กับความหนาแน่นบัลค์ โดยที่อัตราการปล่อยของชีวมวล คือ กะลาปาล์ม>แกลบ>กระถินยักษ์>ฟางข้าว เนื่องจากความหนาแน่นบัลค์แสดงเนื้อชีวมวลจริงต่อหน่วยปริมาตร ฟางข้าวมีความหนาแน่นบัลค์ 125 กิโลกรัม/ลบ.ม. และกะลาปาล์มมีความหนาแน่นบัลค์ 400 กิโลกรัม/ลบ.ม. แสดงว่าฟางข้าวมีน้ำหนักต่อปริมาตรน้อยกว่ากะลาปาล์ม ดังนั้นจึงมีอัตราการปล่อยน้อยกว่ากะลาปาล์ม สำหรับกระถินยักษ์มีความหนาแน่นบัลค์มากกว่าฟางข้าว แต่มีอัตราการปล่อยน้อยกว่าฟางข้าว

ตารางที่ 4.4 อิทธิพลของชีวมวลต่อร้อยละของผลได้ของน้ำมันชีวภาพ

ชีวมวล	ความหนาแน่นบัลค์ (กิโลกรัม/ลบ.ม.)	อัตราการป้อน (กิโลกรัม/ชั่วโมง)	น้ำมันชีวภาพ (ร้อยละโดยมวล)		ปริมาณธาตุในน้ำมันชีวภาพส่วนล่าง (ร้อยละโดยมวล)			
			โดยรวม*	ส่วนล่าง*	คาร์บอน	ไฮโดรเจน	ไนโตรเจน	ออกซิเจน**
ฟางข้าว	125	0.46	25.8	1.27	54.9	7.10	0.94	37.1
กระถินยักษ์	137	0.42	27.5	8.25	54.6	7.37	0.51	37.5
แกลบ	150	0.82	27.0	11.3	54.4	7.33	0.52	39.3
กะลาปาล์ม	400	1.20	37.1	25.6	44.9	7.10	0.36	47.7

\*น้ำหนักเทียบกับชีวมวลเริ่มต้น ที่รอบการหมุนของสกรูเป็น 60 รอบต่อนาที

\*\*โดยผลต่าง

เนื่องจากกระถินยักษ์เป็นชีวมวลที่ผลิตน้ำมันชีวภาพในแต่ละครั้งค่อนข้างยากเพราะระหว่างการทำงานเครื่องไพโรไลเซอร์กระถินยักษ์จะติดตามพื้นของสกรูทำให้ต้องเสียเวลาในการถอดล้างเครื่องทำให้เสียเวลา อัตราการป้อนจึงต่ำกว่าฟางข้าว จากที่ได้กล่าวมาข้างต้นแล้วว่าน้ำมันชีวภาพที่มีสมบัติดีควรมีค่าความร้อนที่สูง มีปริมาณคาร์บอนมาก แต่มีปริมาณออกซิเจนต่ำ พบว่าปริมาณออกซิเจนในน้ำมันชีวภาพที่ได้หลังจากการไพโรไลซิสแบบมีปริมาณออกซิเจนสูงที่ร้อยละ 39.3 ดังนั้นจึงจำเป็นต้องกำจัดสารประกอบออกซิเจนออกจากน้ำมันชีวภาพโดยกระบวนการไฮโดรดีออกซิจีเนชันเพื่อปรับปรุงคุณภาพก่อนนำไปใช้งาน

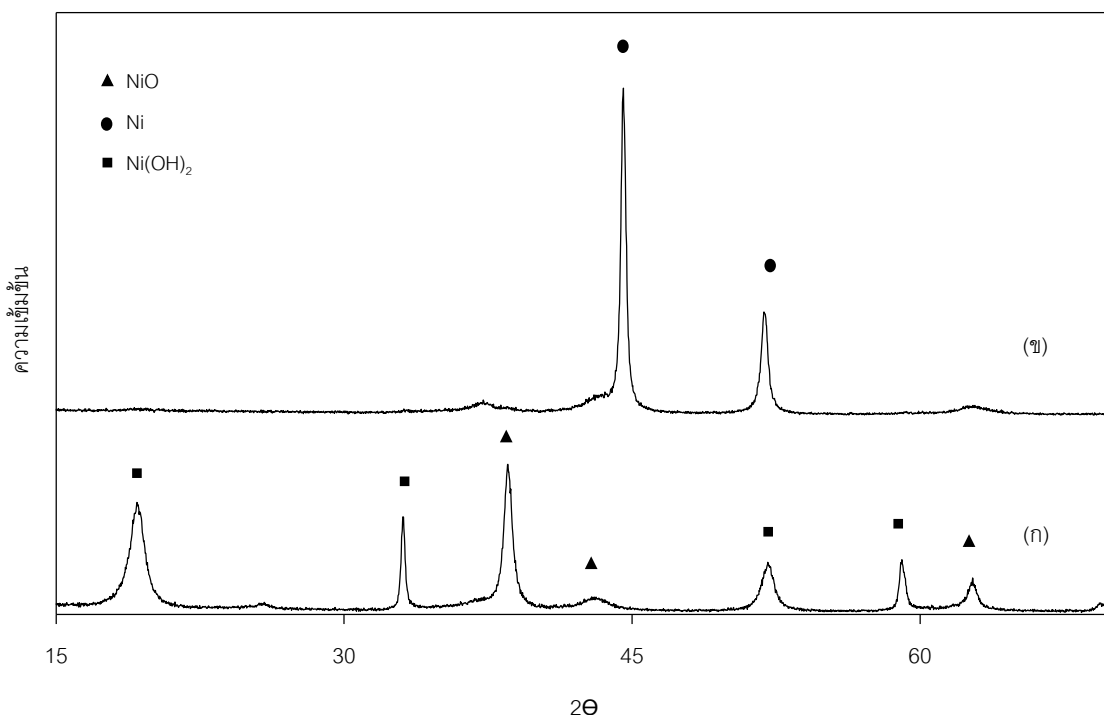
### 4.3 การวิเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา

#### 4.3.1 การเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (X-ray diffraction, XRD)

การวิเคราะห์การเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (XRD profile) ของตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลบนตัวรองรับซิลิกา (Ni/SiO<sub>2</sub>) สำหรับกระบวนการไฮโดรดีออกซิจีเนชันแสดงดังรูปที่ 4.5 พบว่าก่อนทำการรีดักชัน (รูปที่ 4.5ก) โลหะนิกเกิลอยู่ในรูปนิกเกิลออกไซด์ (NiO) และนิกเกิลไฮดรอกไซด์ (Ni(OH)<sub>2</sub>) นิกเกิลออกไซด์ได้จากการออกซิเดชันหรือการเผาไหม้นิกเกิลไฮดรอกไซด์ในอากาศที่อุณหภูมิ 250 องศาเซลเซียส แต่จากกราฟพบว่ายังเหลือนิกเกิลไฮดรอกไซด์อยู่บางส่วนเนื่องจากนิกเกิลไฮดรอกไซด์ ส่วนที่สัมผัสกับอากาศเท่านั้นที่จะเกิดเป็นออกไซด์ แต่ส่วนที่อยู่ก้นถ้วยกระเบื้องอาจไม่สัมผัสอากาศ แต่อย่างไรก็ตามเมื่อนำตัวเร่งปฏิกิริยาหลังจากการออกซิเดชันไปทำการรีดักชันเพื่อกระตุ้นตัวเร่งปฏิกิริยาพบว่าทุก ๆ รูปแบบของนิกเกิลออกไซด์เปลี่ยนไปเป็นโลหะนิกเกิลทั้งหมด (รูปที่ 4.5ข) ดังนั้นนิกเกิลไฮดรอกไซด์ที่ยังเหลืออยู่บางส่วนไม่ได้ขัดขวางการรีดักชันเพื่อกระตุ้นตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/SiO<sub>2</sub>

#### 4.3.2 การรีดักชันแบบโปรแกรมอุณหภูมิ (Temperature programmed reduction, TPR)

ในงานวิจัยนี้ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/SiO<sub>2</sub> เตรียมด้วยวิธีการโซล-เจล (sol-gel) ร่วมกับวิธีการเคลือบฝัง (impregnation) (Bykova และคณะ, 2011) เพื่อลดปริมาณสารประกอบออกซิเจนในน้ำมันชีวภาพด้วยกระบวนการไฮโดรดีออกซิจีเนชัน ซึ่งตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้อยู่ในรูปของออกไซด์ไม่ว่องไวในการทำปฏิกิริยา

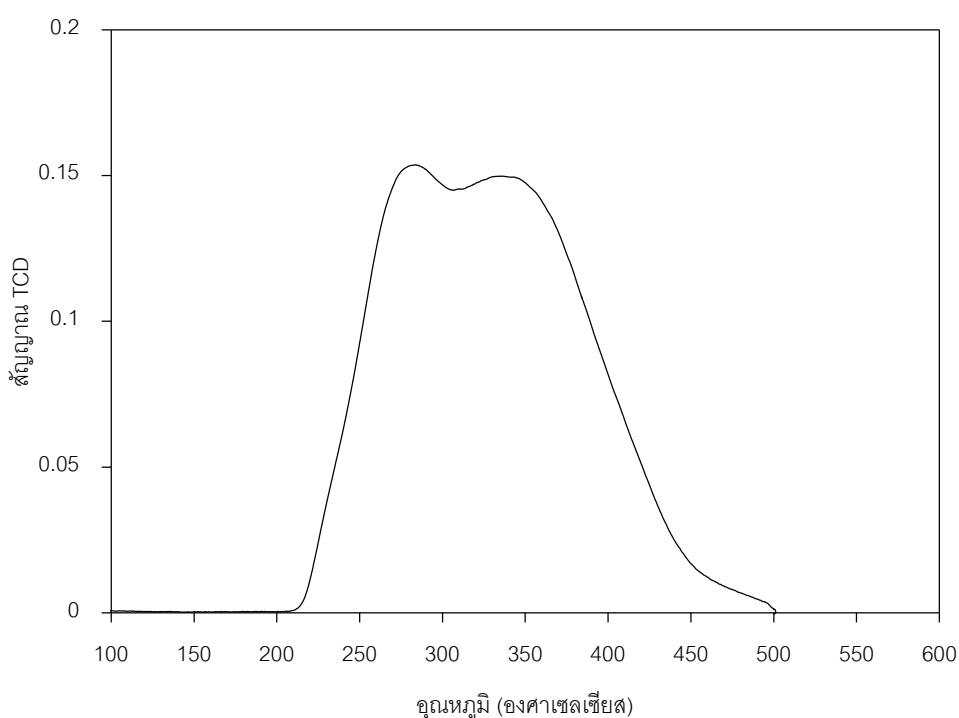


**รูปที่ 4.5** รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (XRD profile) ของตัวเร่งปฏิกิริยา: (ก) ก่อนทำการรีดักชัน และ (ข) หลังทำการรีดักชันที่อุณหภูมิ 340 องศาเซลเซียส

ดังนั้นจึงต้องทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาอยู่ในรูปที่ว่องไวโดยการกำจัดออกไซด์ของโลหะ निकเกิดออกไซด์ออกเพื่อให้ตัวเร่งปฏิกิริยาอยู่ในรูปโลหะ निकเกิด โดยให้ออกไซด์ทำปฏิกิริยากับแก๊สไฮโดรเจนที่อุณหภูมิที่เหมาะสมเพื่อให้ได้ผลิตภัณฑ์ คือ น้ำซึ่งอุณหภูมิที่เหมาะสมในการทำกรีดักชันสามารถหาได้จากเทคนิคการรีดักชันแบบโปรแกรมอุณหภูมิ ผลการวิเคราะห์แสดงในรูปแบบที่ 4.6 และตารางที่ 4.5 จากรูปที่ 4.6 พบการรีดักชันที่สองอุณหภูมิ คือ 282.0 และ 335.2 องศาเซลเซียส ซึ่งเป็นผลมาจากโลหะ निकเกิดออกไซด์มีสองรูปแบบจึงทำให้เกิดการรีดักชันที่สองอุณหภูมิ ทั้งนี้เป็นผลกระทบจากโลหะ निकเกิดออกไซด์อาจอยู่ในรูปของโลหะ निकเกิดไฮดรอกไซด์ ( $\text{Ni}(\text{OH})_2$ ) ซึ่งเป็นผลมาจากโลหะ निकเกิดไฮดรอกไซด์ยังเหลืออยู่บางส่วนหลังจากการออกซิเดชันหรือการเผาโลหะ निकเกิดไฮดรอกไซด์ไม่หมดดังเหตุผลที่ได้กล่าวมาข้างต้น จากผลการทดลองของ Wang และคณะ, 2005 พบว่าเมื่อเผาโลหะ निकเกิดไฮดรอกไซด์ที่อุณหภูมิ 250 องศาเซลเซียส ตัวเร่งปฏิกิริยาจะมี 2 องค์ประกอบ คือ โลหะ निकเกิดไฮดรอกไซด์ และโลหะ निकเกิดออกไซด์ ซึ่งมีอุณหภูมิรีดักชันอยู่ระหว่าง 280-370 องศาเซลเซียส ดังนั้นช่วงอุณหภูมิรีดักชัน 282.0-335.2 องศาเซลเซียส คือ การรีดักชันของโลหะ निकเกิดไฮดรอกไซด์ และโลหะ निकเกิดออกไซด์

ตารางที่ 4.5 ข้อมูลการรีดักชันแบบโปรแกรมอุณหภูมิของตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/SiO<sub>2</sub>

Peak Number	Retention (s)	Temperature at maximum (°C)	Area	Peak high
1	1041.0	282.0	2.06	0.15
2	364.0	335.2	3.14	0.15



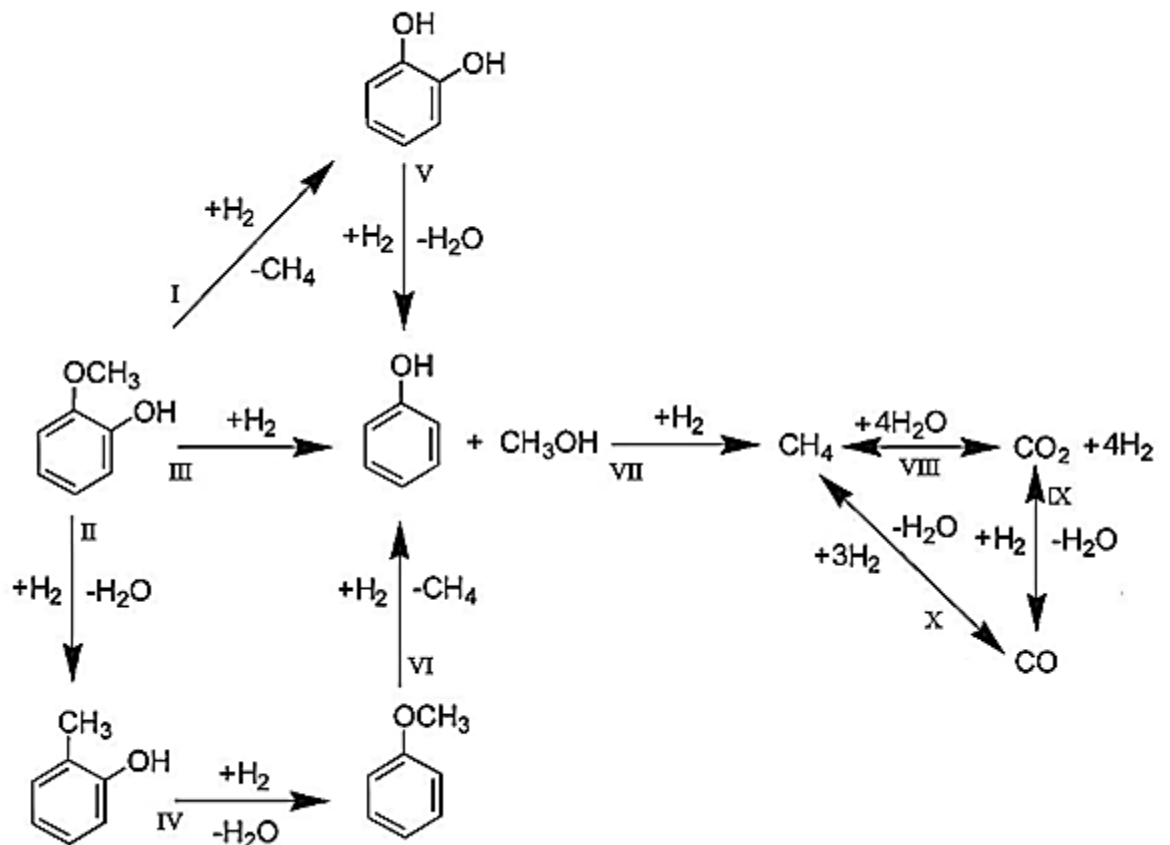
รูปที่ 4.6 รูปแบบการรีดักชันแบบโปรแกรมอุณหภูมิของตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/SiO<sub>2</sub>

#### 4.4 ไฮโดรดีออกซิเจนชันเชิงเร่งปฏิกิริยาของน้ำมันชีวภาพ

การศึกษามผลของตัวแปรต่าง ๆ ต่อการลดสารประกอบออกซิเจนในน้ำมันชีวภาพด้วยไฮโดรดีออกซิเจนชันเชิงเร่งปฏิกิริยาสอดคล้องกับขั้นตอนการไพโรไลซิส คือ น้ำมันชีวภาพที่ใช้เป็นสารเริ่มต้นในการศึกษามผลของตัวแปรต่าง ๆ ต่อไฮโดรดีออกซิเจนชันเชิงเร่งปฏิกิริยามาจากการไพโรไลซิสของแกลบ โดยน้ำมันชีวภาพที่นำมาใช้เป็นน้ำมันชีวภาพที่อยู่ส่วนล่าง ภายหลังจากการปล่อยให้ น้ำมันชีวภาพแยกชั้นแล้ว



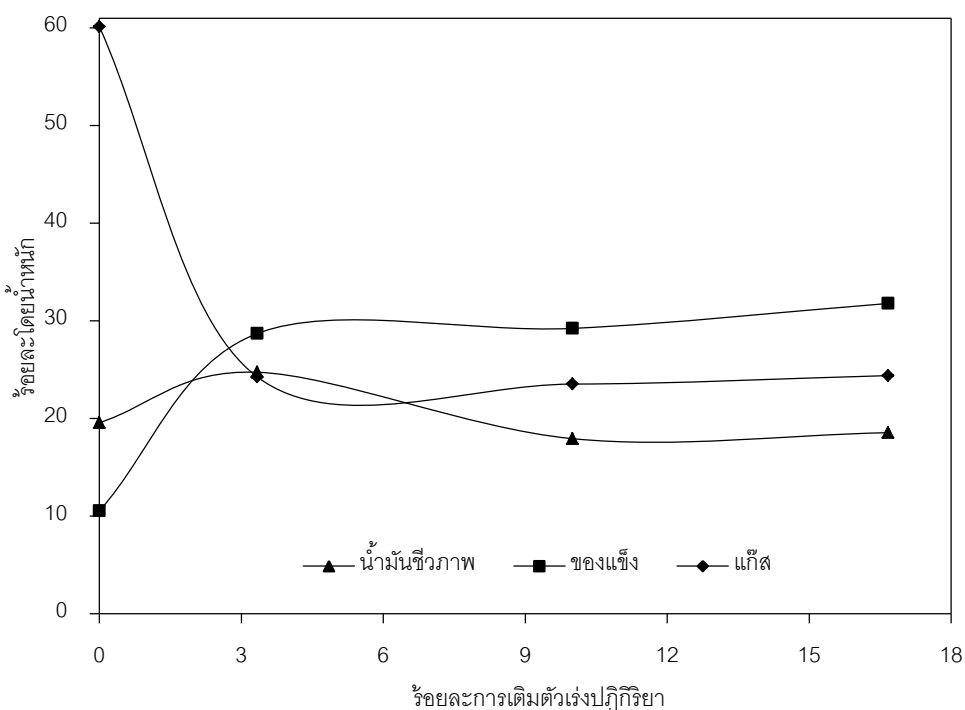
ไฮโดรดีออกซิจีเนชันเชิงเร่งปฏิกิริยาเป็นการกำจัดสารประกอบออกซิเจนในน้ำมันชีวภาพ โดยที่หมู่ออกซิเจนในน้ำมันชีวภาพเมื่อทำปฏิกิริยากับแก๊สไฮโดรเจนแล้วจะได้ผลิตภัณฑ์คือ น้ำ ดังกลไกในรูปที่ 4.8 ปฏิกิริยาที่ II IV V สารประกอบออกซิเจนที่มีพันธะคาร์บอน-ออกซิเจน ( $C_{aromatic}-O$ ) ของหมู่ฟีนอล ซึ่งแข็งแรงกว่าพันธะเมทิล ( $O-CH_3$ ) ของหมู่เมทอกซีฟีนอล ดังนั้นหมู่เมทิล ( $-CH_3$ ) จึงถูกทำปฏิกิริยาด้วยแก๊สไฮโดรเจนเป็นแก๊สมีเทน ( $CH_4$ ) ดังกลไกในรูปที่ 4.8 ปฏิกิริยาที่ I VI และหมู่เมทอกซีฟีนอลสามารถกำจัดออกซิเจนอยู่ในรูปเมทานอล ( $CH_3OH$ ) ในปฏิกิริยาที่ III เมทานอลเมื่อทำปฏิกิริยากับแก๊สไฮโดรเจนได้เป็นแก๊สมีเทนและน้ำ ดังปฏิกิริยาที่ VII สำหรับแก๊สมีเทนสามารถรีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำ (steam reforming of methane) ได้ผลิตภัณฑ์เป็นแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ ( $CO_2$ ) และแก๊สไฮโดรเจน ( $H_2$ ) ดังปฏิกิริยาที่ VIII และแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ ( $CO$ ) สามารถเกิดปฏิกิริยาเปลี่ยนน้ำเป็นแก๊ส (water gas shift reaction) ดังปฏิกิริยาที่ IX



รูปที่ 4.8 กลไกการเกิดปฏิกิริยาของสารประกอบออกซิเจน และผลิตภัณฑ์แก๊สระหว่างไฮโดรดีออกซิจีเนชัน (Xu และ Gilbert, 1989 ; Lin และคณะ, 2011)

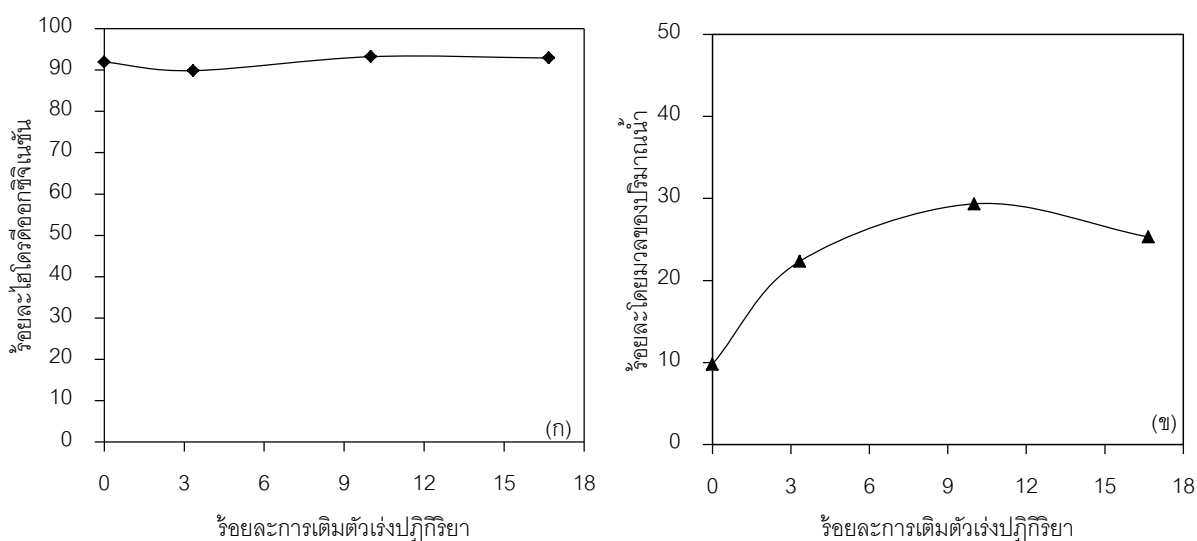
#### 4.4.1 ผลของปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาต่อการไฮโดรดีออกซิจีเนชัน

ผลของปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาต่อการลดสารประกอบออกซิเจนด้วยไฮโดรดีออกซิจีเนชันเชิงเร่งปฏิกิริยา ดำเนินการทดลองที่อุณหภูมิ 360 องศาเซลเซียส ความดันแก๊สไฮโดรเจนเริ่มต้น 5 บาร์เป็นเวลา 1 ชั่วโมง พบว่าระบบที่ไม่มีตัวเร่งปฏิกิริยามีปริมาณผลิตภัณฑ์แก๊สสูงที่สุด (ร้อยละ 60) แต่เมื่อเติมตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/SiO<sub>2</sub> ร้อยละ 3-17 โดยมวลของน้ำมันชีวภาพให้ผลิตภัณฑ์แก๊สลดลงเหลือเพียงร้อยละ 20 โดยมวลดังรูปที่ 4.9 อาจเป็นไปได้ว่าแก๊สไฮโดรเจนที่ป้อนเข้ามาถูกใช้ในปฏิกิริยาไฮโดรดีออกซิจีเนชัน และเมื่อมีตัวเร่งปฏิกิริยามากกว่าร้อยละ 3 โดยมวลทำให้สัดส่วนร้อยละผลได้ของน้ำมันชีวภาพลดลงเพราะเกิดของแข็งขึ้นบนตัวเร่งปฏิกิริยาเนื่องจากตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/SiO<sub>2</sub> สามารถเกิดโค้กได้ง่ายระหว่างปฏิกิริยาไฮโดรดีออกซิจีเนชัน (Zhaoa, Lia และ Oyama, 2011) ดังนั้นปริมาณน้ำมันชีวภาพลดลงและปริมาณของแข็งจึงเพิ่มขึ้นดังรูปที่ 4.9

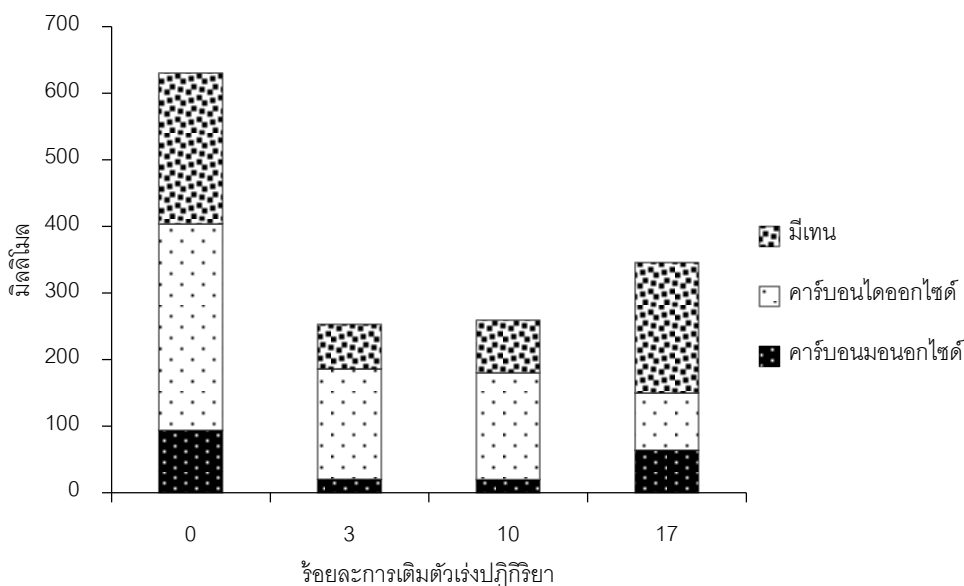


รูปที่ 4.9 ผลของปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาต่อร้อยละโดยมวลของผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการไฮโดรดีออกซิจีเนชันของน้ำมันชีวภาพที่ได้จากการไพโรไลซิสแกลบ

สำหรับปฏิกิริยาไฮโดรดีออกซิจีเนชันจากหัวข้อที่ 2.5.2 ผลผลิตก๊าซน้ำที่เกิดขึ้นจะแสดงปริมาณการกำจัดสารประกอบออกซิเจนด้วยในรูปที่ 4.10ก พบว่าร้อยละของการกำจัดสารประกอบออกซิเจนในน้ำมันชีวภาพทั้งที่มีการใส่ตัวเร่งปฏิกิริยาและไม่มีการใส่ตัวเร่งปฏิกิริยาอยู่ในช่วง 89.9 ถึง 93.2 โดยน้ำหนัก และผลผลิตก๊าซน้ำในรูปที่ 4.10ข เพิ่มขึ้นตามร้อยละไฮโดรดีออกซิจีเนชัน เมื่อพิจารณาถึงกรณีที่ไม่เติมตัวเร่งปฏิกิริยา น้ำมันชีวภาพสามารถเกิดปฏิกิริยาการแตกตัวด้วยความร้อน (cracking reaction) จึงสามารถกำจัดสารประกอบออกซิเจนได้บางส่วนในรูปของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์และคาร์บอนมอนอกไซด์ ดังแสดงในรูปที่ 4.11 และการเติมตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/SiO<sub>2</sub> ร้อยละ 3 โดยน้ำหนักของน้ำมันชีวภาพ สามารถเกิดปฏิกิริยาไฮโดรดีออกซิจีเนชันโดยมีปริมาณแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์เพิ่มขึ้นและเพิ่มมากขึ้นเมื่อใส่ตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/SiO<sub>2</sub> ไปร้อยละ 10 โดยมวลของน้ำมันชีวภาพ และเมื่อเพิ่มร้อยละของตัวเร่งปฏิกิริยาเป็น 17 โดยมวลของน้ำมันชีวภาพ ปริมาณแก๊สมีเทน และคาร์บอนมอนอกไซด์สูงขึ้นมาก อาจเป็นไปได้ว่าสามารถเกิดปฏิกิริยาข้างเคียง เช่น การรีฟอร์มมิงด้วยคาร์บอนไดออกไซด์ของมีเทน (CO<sub>2</sub> reforming of methane) จากปฏิกิริยาที่ (2.1) ในหัวข้อ 2.5



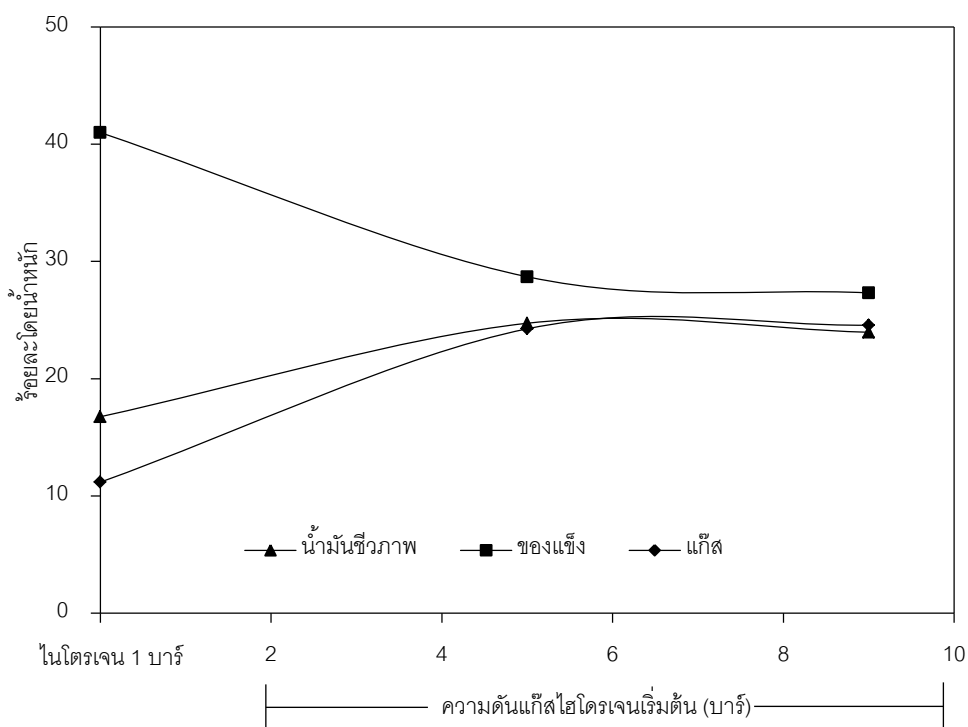
รูปที่ 4.10 ผลของปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาต่อ (ก) ร้อยละไฮโดรดีออกซิจีเนชัน และ (ข) ปริมาณน้ำ



รูปที่ 4.11 ผลของการเติมตัวเร่งปฏิกิริยาต่อปริมาณขององค์ประกอบของผลิตภัณฑ์แก๊ส

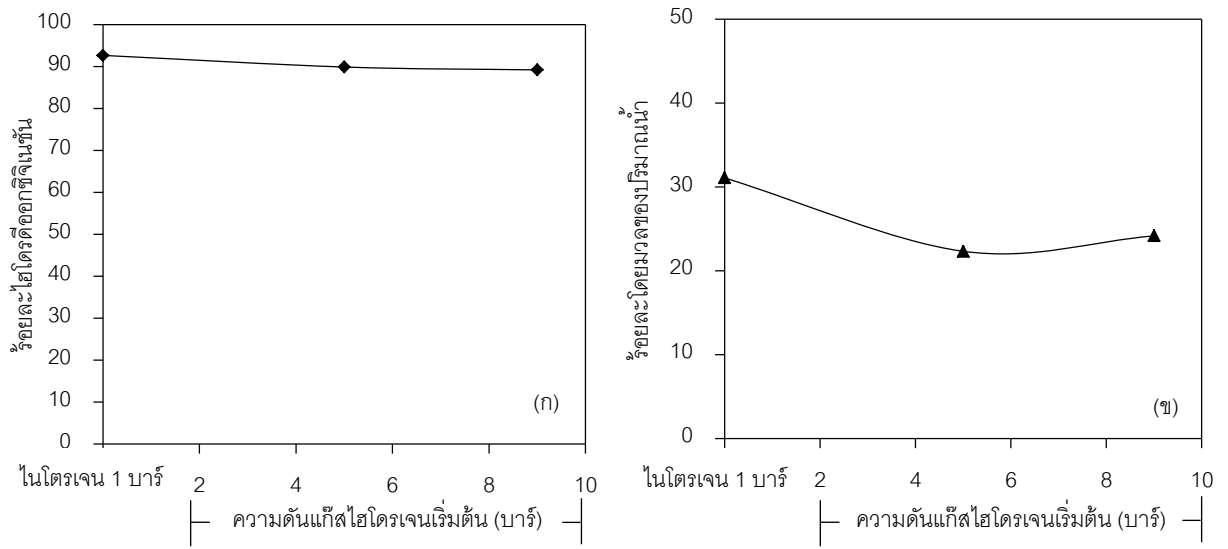
#### 4.4.2 ผลของความดันแก๊สไฮโดรเจนเริ่มต้นต่อการไฮโดรดีออกซิเจเนชัน

ผลของความดันแก๊สไฮโดรเจนเริ่มต้นต่อร้อยละโดยมวลของผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการไฮโดรดีออกซิเจเนชันของน้ำมันชีวภาพที่อุณหภูมิ 360 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 1 ชั่วโมงโดยมีการเติมตัวเร่งปฏิกิริยาร้อยละ 3 โดยน้ำหนักของน้ำมันชีวภาพแสดงดังรูปที่ 4.12 พบว่าที่ไม่มีกาใส่ความดันแก๊สไฮโดรเจนเริ่มต้นตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{Ni/SiO}_2$  สามารถเกิดปฏิกิริยาการแตกพันธะระหว่างคาร์บอน-คาร์บอน เนื่องจากปฏิกิริยาไฮโดรดีออกซิเจเนชันต้องการแก๊สไฮโดรเจนเพื่อกำจัดออกซิเจนแต่เมื่อไม่ได้ใส่แก๊สไฮโดรเจนร่วมในตอนแรก ทำให้เกิดการกำจัดออกซิเจนน้อยแต่จะเกิดการแตกตัวของน้ำมันชีวภาพทำให้ผลิตภัณฑ์น้ำมันชีวภาพที่ได้มีปริมาณน้อย และเมื่อมีการเพิ่มความดันแก๊สไฮโดรเจนเริ่มต้นเป็น 5 บาร์ พบว่าผลิตภัณฑ์ของแข็งลดลงและเกิดผลิตภัณฑ์น้ำมันชีวภาพเพิ่มขึ้น เนื่องจากแก๊สไฮโดรเจนโดยปกติแล้วสามารถช่วยลดการเกิดโค้กและเพิ่มปริมาณน้ำมันชีวภาพเหลวได้ (Zhang และคณะ, 2005) แต่เมื่อเพิ่มความดันแก๊สไฮโดรเจนเริ่มต้นสูงกว่า 5 บาร์ ร้อยละของไฮโดรดีออกซิเจเนชันลดลงเล็กน้อยและไม่ส่งผลต่อปริมาณของผลิตภัณฑ์น้ำมันชีวภาพ ซึ่งเป็นเพราะว่าการใส่แก๊สไฮโดรเจนเริ่มต้นมากเกินไป แก๊สไฮโดรเจนอาจจะเข้าไปขัดขวางการเข้าทำปฏิกิริยาของน้ำมันชีวภาพที่ตัวเร่งปฏิกิริยา (Bela, Arpad และ Mihaly, 1995)

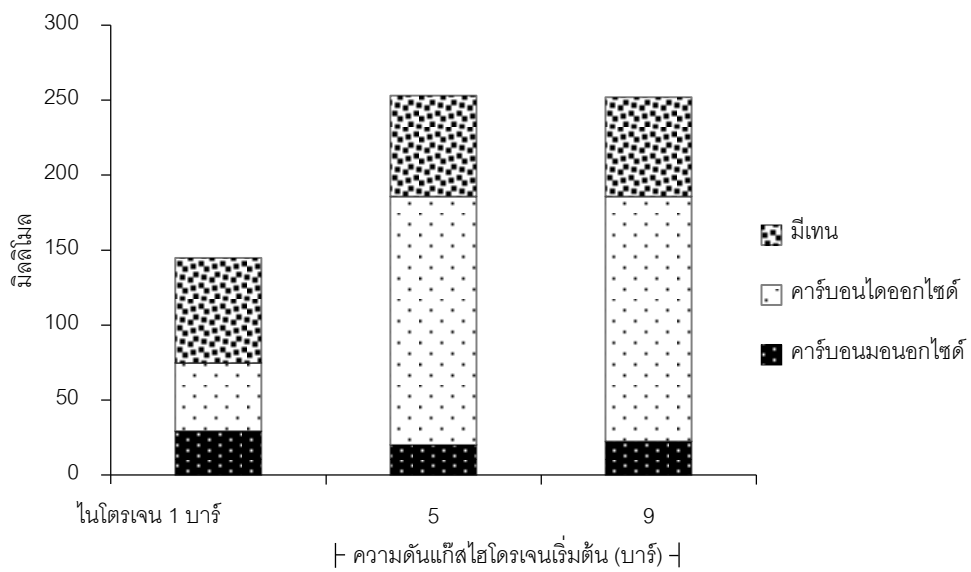


**รูปที่ 4.12** ผลของความดันแก๊สไฮโดรเจนเริ่มต้นต่อร้อยละโดยมวลของผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการไฮโดรดีออกซิเจเนชันของน้ำมันชีวภาพที่ได้จากการไพโรไลซิสแกลบ

จึงทำให้ผลิตภัณฑ์น้ำมันชีวภาพ ของแข็ง และแก๊สไม่เกิดการเปลี่ยนแปลงเมื่อเพิ่มความดันแก๊สไฮโดรเจนเริ่มต้นมากกว่า 5 บาร์ จากรูปที่ 4.13 แสดงผลของความดันแก๊สไฮโดรเจนเริ่มต้นต่อการลดสารประกอบออกซิเจนด้วยไฮโดรดีออกซิเจเนชัน พบว่าการกำจัดสารประกอบออกซิเจนมีแนวโน้มลดลงเมื่อเพิ่มความดันแก๊สไฮโดรเจนเริ่มต้นจาก 0 บาร์ (ความดันแก๊สไนโตรเจน 1 บาร์) ไปที่ 9 บาร์ดังรูปที่ 4.13ก และผลิตภัณฑ์น้ำที่เกิดขึ้นมีปริมาณลดลงเมื่อเพิ่มปริมาณแก๊สไฮโดรเจนเริ่มต้นดังรูปที่ 4.13ข เนื่องจากมีปฏิกิริยาข้างเคียงที่สามารถเปลี่ยนน้ำให้เป็นผลิตภัณฑ์อื่นได้ คือ ปฏิกิริยาเปลี่ยนน้ำเป็นแก๊ส (water gas shift) จากปฏิกิริยาที่ 2.5 ในหัวข้อ 2.5 ส่งผลให้ปริมาณแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ลดลงแล้วแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์เพิ่มขึ้นดังรูปที่ 4.14 และมีปริมาณผลิตภัณฑ์แก๊สโดยรวมเพิ่มขึ้นดังรูปที่ 4.12 และเมื่อเพิ่มความดันแก๊สไฮโดรเจนเริ่มต้นมากกว่า 5 บาร์ ปริมาณแก๊สต่าง ๆ ค่อนข้างคงที่ อาจเป็นเพราะว่าการใส่แก๊สไฮโดรเจนเริ่มต้นมากเกินไป แก๊สไฮโดรเจนอาจจะเข้าไปขัดขวางการเข้าทำปฏิกิริยาของน้ำมันชีวภาพที่ตัวเร่งปฏิกิริยา



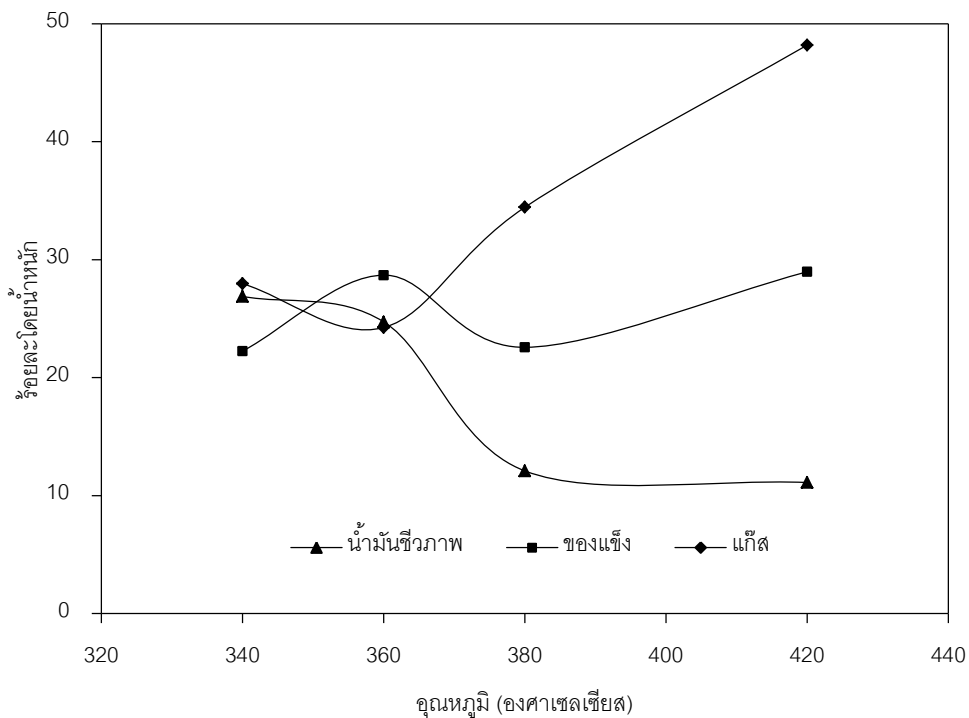
รูปที่ 4.13 ผลของความดันแก๊สไฮโดรเจนเริ่มต้นต่อ (ก) ร้อยละของไฮโดรดีออกซิเจนชั้น และ (ข) ปริมาณน้ำ



รูปที่ 4.14 ผลของความดันแก๊สไฮโดรเจนเริ่มต้นต่อปริมาณขององค์ประกอบของผลิตภัณฑ์แก๊ส

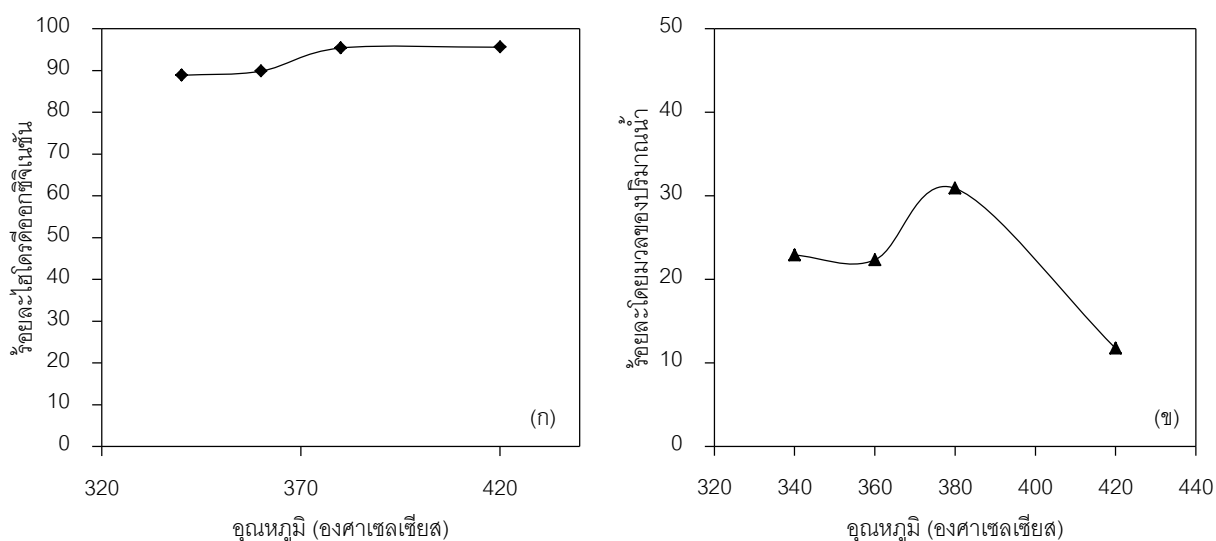
#### 4.4.3 ผลของอุณหภูมิต่อการไฮโดรดีออกซิจีเนชัน

ไฮโดรดีออกซิจีเนชันเชิงเร่งปฏิกิริยาของน้ำมันชีวภาพถูกดำเนินการโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{Ni/SiO}_2$  จำนวนร้อยละ 3 โดยน้ำหนักของน้ำมันชีวภาพ ความดันแก๊สไฮโดรเจนเริ่มต้น 5 บาร์เป็นเวลา 1 ชั่วโมง ช่วงอุณหภูมิที่ศึกษา คือ 340-420 องศาเซลเซียส เมื่อพิจารณาร้อยละโดยมวลของผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการไฮโดรดีออกซิจีเนชัน พบว่าปริมาณน้ำมันชีวภาพลดลงตามอุณหภูมิที่เพิ่มขึ้นจากร้อยละ 26.9 เหลือเพียงร้อยละ 11.1 โดยน้ำหนักดังรูปที่ 4.15 เนื่องจากเกิดปฏิกิริยาการสลายตัวของน้ำมันชีวภาพที่อุณหภูมิสูง (secondary decomposition) ซึ่งจะส่งเสริมให้เกิดผลิตภัณฑ์แก๊สมากขึ้น ซึ่งผลการทดลองนี้สอดคล้องกับ Elliott และคณะ (2009)



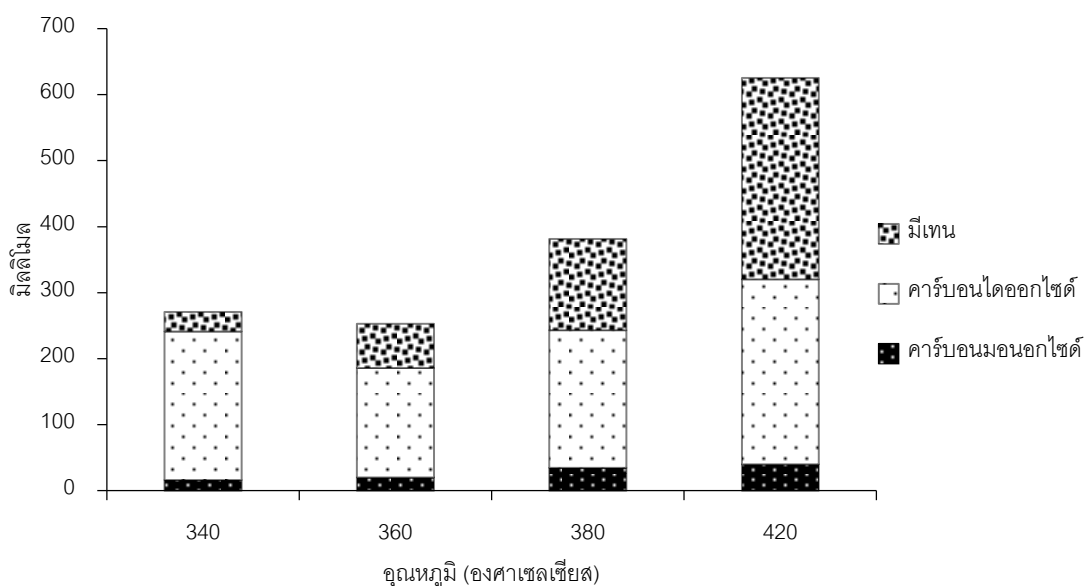
รูปที่ 4.15 ผลของอุณหภูมิปฏิกิริยาต่อร้อยละโดยมวลของผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการไฮโดรดีออกซิจีเนชันของน้ำมันชีวภาพที่ได้จากการไพโรไลซิสแกลบ

สำหรับร้อยละโดยมวลของผลิตภัณฑ์ของแข็งมีแนวโน้มสูงขึ้นเมื่ออุณหภูมิปฏิกิริยาเพิ่มสูงขึ้น เนื่องจากสลายตัวของน้ำมันชีวภาพที่อุณหภูมิสูงก่อให้เกิดไค้ก และแก๊สมากขึ้น (Mercader และคณะ, 2010) สำหรับผลของอุณหภูมิปฏิกิริยาต่อการลดสารประกอบออกซิเจนด้วยไฮโดรดีออกซิเจนั้นแสดงในรูปที่ 4.16 จากผลการทดลองพบว่า การเพิ่มอุณหภูมิไฮโดรดีออกซิเจนั้นจาก 340 ไปเป็น 380 องศาเซลเซียส ทำให้ร้อยละไฮโดรดีออกซิเจนั้น และปริมาณน้ำมีค่าเพิ่มขึ้น (รูปที่ 4.16) ร้อยละของไฮโดรดีออกซิเจนั้นเกิดขึ้นสูงที่สุด (ร้อยละ 95.4) ที่อุณหภูมิ 380 องศาเซลเซียส เนื่องจากปฏิกิริยาไฮโดรดีออกซิเจนั้นสามารถเกิดได้ดีในช่วงอุณหภูมิ 350-380 องศาเซลเซียส (Mercader และคณะ, 2010) ดังนั้นที่อุณหภูมิ 420 องศาเซลเซียส ปฏิกิริยาไฮโดรดีออกซิเจนั้นจึงไม่ขึ้นกับอุณหภูมิที่เพิ่มขึ้น และที่อุณหภูมิเดียวกันนี้ผลิตภัณฑ์น้ำสามารถยับยั้งการเกิดไค้กด้วยปฏิกิริยาแกซิฟิเคชันด้วยไอน้ำ (steam gasification) (Olcese และคณะ, 2012) อย่างไรก็ตามการเพิ่มอุณหภูมิจนถึง 420 องศาเซลเซียส พบว่าปริมาณของผลิตภัณฑ์แก๊สมีเทนมีแนวโน้มสูงขึ้น เนื่องจากเกิดปฏิกิริยาการสลายตัวของน้ำมันชีวภาพที่อุณหภูมิสูงจึงเกิดการแตกตัวของสารประกอบออกซิเจนผลิตภัณฑ์แก๊สที่ได้ คือ มีเทน ดังรูปที่ 4.17



รูปที่ 4.16 ผลของอุณหภูมิปฏิกิริยาต่อ (ก) ร้อยละของไฮโดรดีออกซิเจนั้น และ (ข) ปริมาณน้ำ

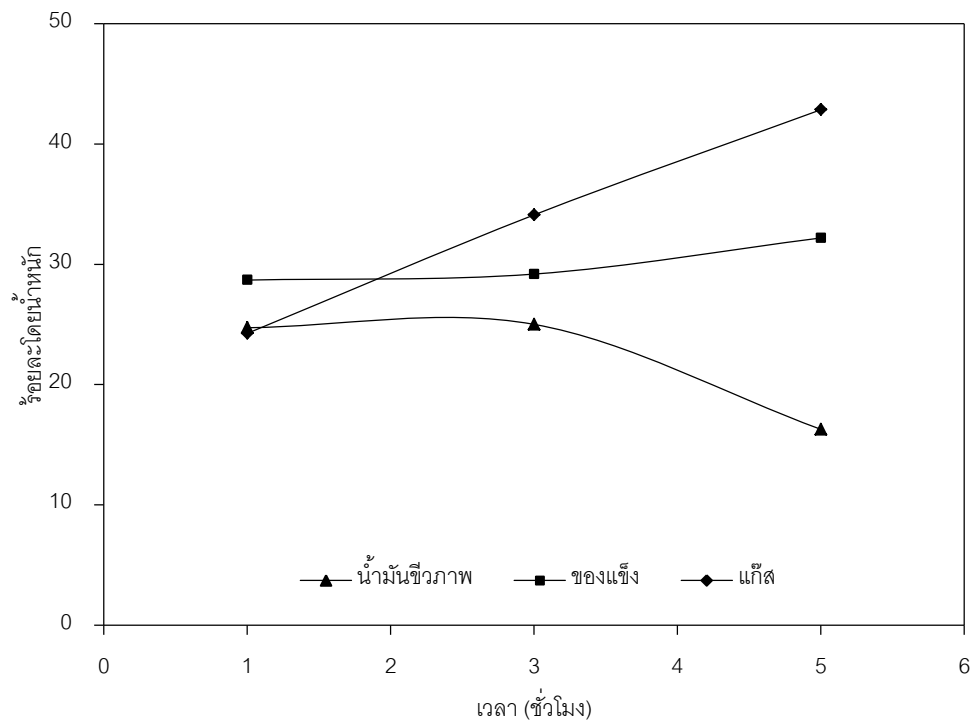




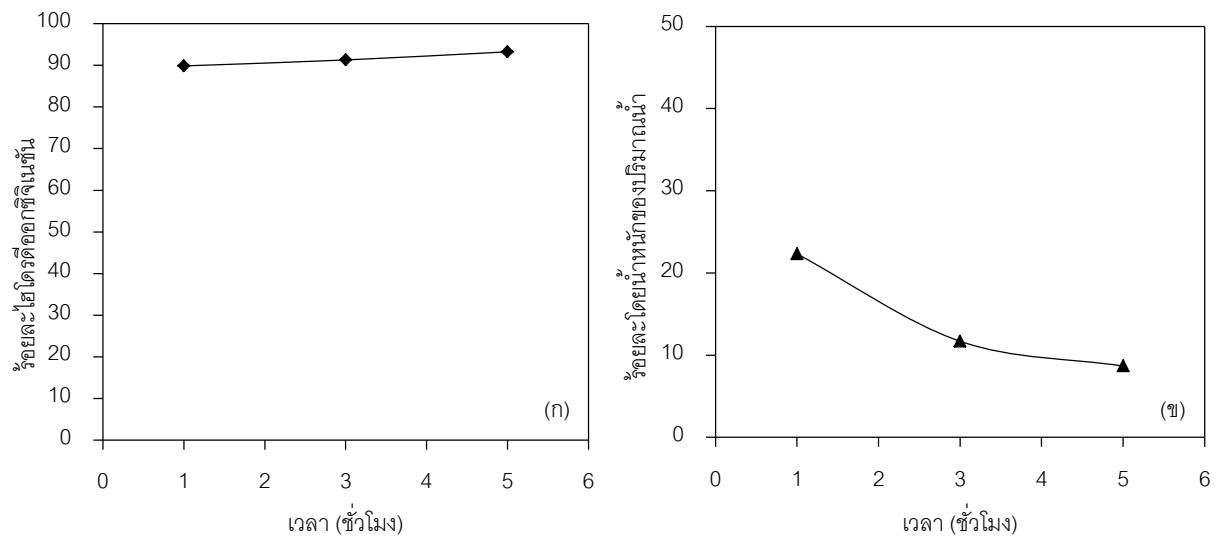
รูปที่ 4.17 ผลของอุณหภูมิต่อปริมาณขององค์ประกอบของผลิตภัณฑ์แก๊ส

#### 4.4.4 ผลของเวลาต่อการไฮโดรดีออกซิเจเนชัน

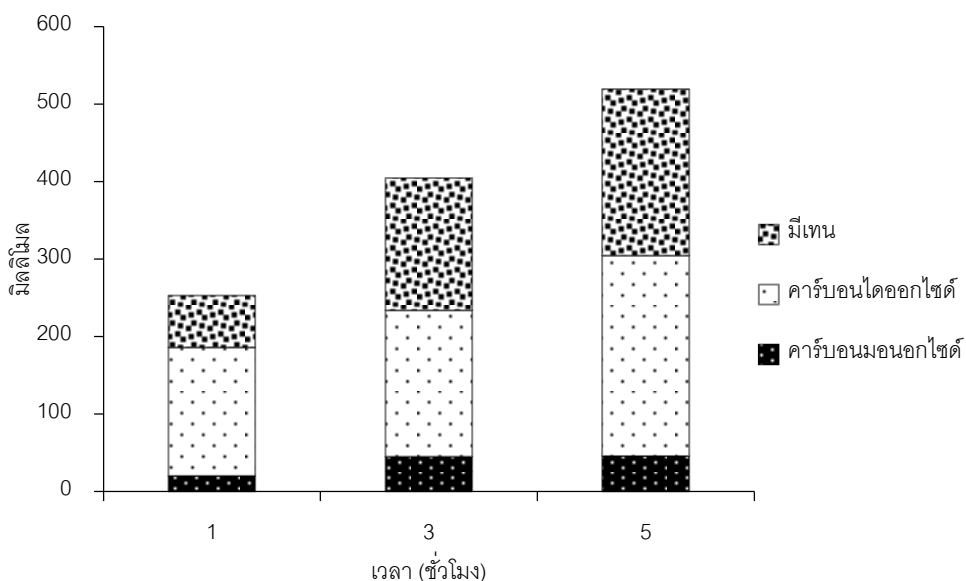
ผลของเวลาในการทำปฏิกิริยาต่อร้อยละโดยมวลของผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการไฮโดรดีออกซิเจเนชันดำเนินที่อุณหภูมิ 360 องศาเซลเซียส ตัวเร่งปฏิกิริยาครั้งที่ร้อยละ 3 โดยน้ำหนักของน้ำมันชีวภาพ ความดันแก๊สไฮโดรเจนเริ่มต้น 5 บาร์ พบว่าร้อยละของน้ำมันชีวภาพดังรูปที่ 4.18 ลดลงจากร้อยละ 25.0 ถึงร้อยละ 16.3 เมื่อให้เวลาในการทำปฏิกิริยานานถึง 5 ชั่วโมง เนื่องจากการเกิดปฏิกิริยาการแตกตัวของน้ำมันชีวภาพ ทำให้เกิดผลิตภัณฑ์แก๊สมากขึ้นในระหว่างการไฮโดรดีออกซิเจเนชันจึงทำให้น้ำมันชีวภาพมีปริมาณลดลง และเมื่อพิจารณาแสดงผลของผลของเวลาต่อการไฮโดรดีออกซิเจเนชันดังรูปที่ 4.19 พบว่าการเพิ่มเวลาปฏิกิริยาจาก 1 ถึง 5 ชั่วโมง ค่าร้อยละการไฮโดรดีออกซิเจเนชันเพิ่มขึ้นเล็กน้อยจากร้อยละ 89.9 ถึงร้อยละ 93.3 เนื่องจากสารประกอบออกซิเจนในน้ำมันชีวภาพมีหมู่ฟังก์ชันหลากหลาย ซึ่งที่เวลาปฏิกิริยา 1 ชั่วโมงสารประกอบออกซิเจนบางชนิดที่กำจัดออกซิเจนได้ง่ายถูกกำจัดไปหมดเหลือเพียงสารประกอบออกซิเจนที่กำจัดออกซิเจนได้ยาก ส่งผลให้เมื่อเพิ่มเวลาปฏิกิริยาเป็น 3 ชั่วโมงร้อยละไฮโดรดีออกซิเจเนชันจึงเพิ่มขึ้นเล็กน้อย (Zhang, 2003) อย่างไรก็ตามปริมาณผลิตภัณฑ์น้ำที่เกิดขึ้นมีแนวโน้มลดลงเมื่ออุณหภูมิปฏิกิริยาเพิ่มขึ้นดังรูปที่ 4.19x เนื่องจากระยะเวลาที่นานขึ้นสามารถเกิดปฏิกิริยาข้างเคียง คือ ปฏิกิริยาเปลี่ยนน้ำเป็นแก๊ส เมื่อพิจารณาองค์ประกอบของผลิตภัณฑ์แก๊สที่เกิดขึ้นในรูปที่ 4.20 พบว่าแก๊สมีเทนมีแนวโน้มเพิ่มมากขึ้นเมื่อเวลาปฏิกิริยา



รูปที่ 4.18 ผลของเวลาในการทำปฏิกิริยาต่อร้อยละโดยมวลของผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการไฮโดรตีออกซิเจนชั้นของน้ำมันซีวภาพที่ได้จากการไพโรไลซิสแกลบ



รูปที่ 4.19 ผลของเวลาในการทำปฏิกิริยาต่อ (ก) ร้อยละของไฮโดรคาร์บอนที่ออกซิเจนชั้น และ (ข) ปริมาณน้ำ

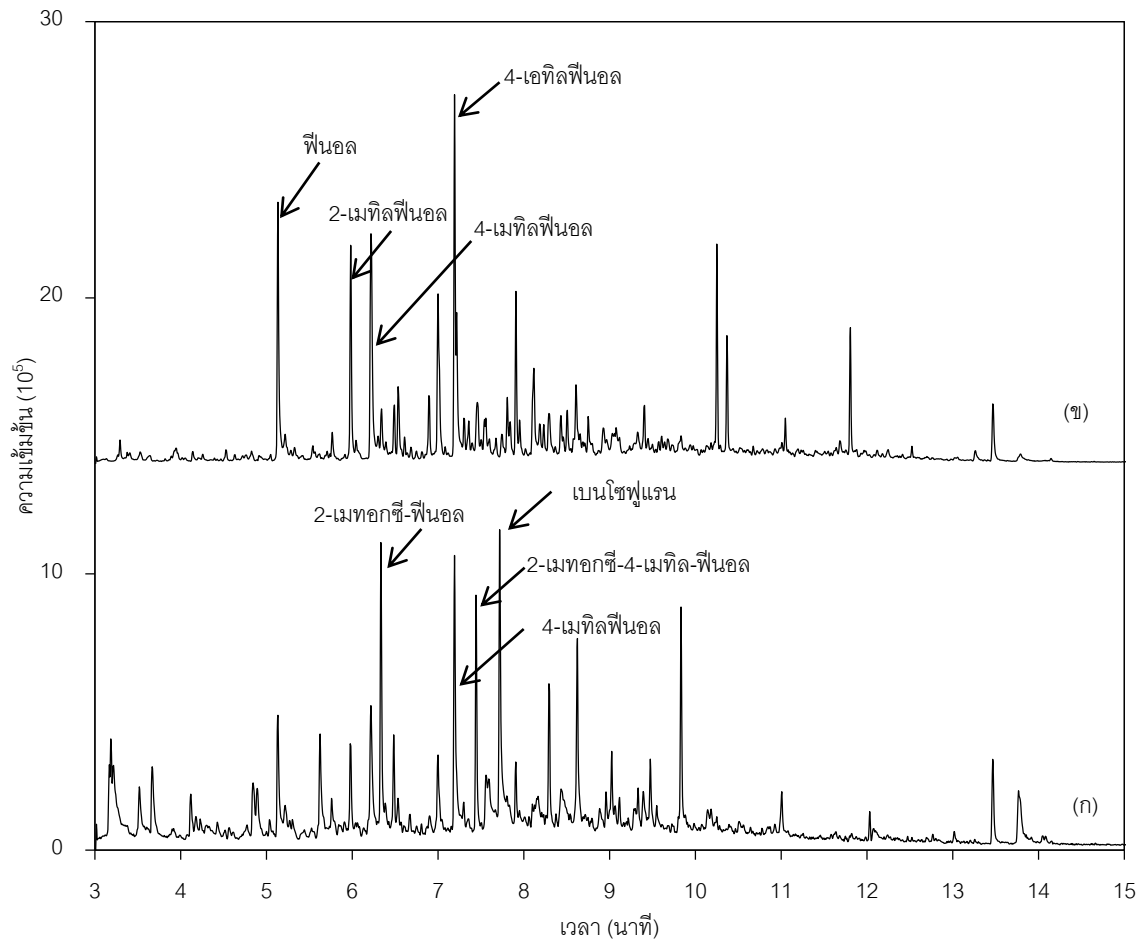


รูปที่ 4.20 ผลของเวลาปฏิกิริยาต่อปริมาณขององค์ประกอบของผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้น

ยาวนานขึ้น เพราะการทำปฏิกิริยาในเวลานานจะก่อให้เกิดปฏิกิริยาการแตกตัวของน้ำมันชีวภาพไปเป็นผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นได้ คือ มีเทน และคาร์บอนไดออกไซด์

#### 4.5 องค์ประกอบของน้ำมันชีวภาพก่อนและหลังการทำไฮโดรดีออกซิเจเนชัน

รูปที่ 4.21 แสดงผลการวิเคราะห์องค์ประกอบของน้ำมันชีวภาพก่อนและหลังการไฮโดรดีออกซิเจเนชัน (ร้อยละการไฮโดรดีออกซิเจเนชันเท่ากับ 95.3) ด้วย GC-MS โดยสรุปผลดังแสดงในตารางที่ 4.6 พบว่าสารประกอบออกซิเจนในน้ำมันชีวภาพส่วนใหญ่ คือ สารประกอบฟีนอลและอนุพันธ์ของสารประกอบฟีนอล และเมื่อพิจารณาถึงอะตอมของออกซิเจนของสารประกอบออกซิเจนในน้ำมันชีวภาพก่อนไฮโดรดีออกซิเจเนชันมีอะตอมของออกซิเจนอยู่ 2 อะตอมอยู่ในโครงสร้าง เช่น ไฮโคลเพนเทน-ไดโอน (cyclopentane-dione) และ 2-เมทอกซี-4-เมทิล-ฟีนอล (2-methoxy-4-methyl-phenol) ที่เวลา 5.63 และ 7.44 นาทีตามลำดับ



**รูปที่ 4.21** ผลการวิเคราะห์องค์ประกอบของน้ำมันชีวภาพที่ได้จากการไพโรไลซิสแกลบ: (ก) ก่อน และ (ข) หลังไฮโดรดีออกซิเจเนชัน

แต่เมื่อมีการปรับปรุงคุณภาพของน้ำมันชีวภาพด้วยไฮโดรดีออกซิเจเนชันแล้วพบว่าสารประกอบออกซิเจนส่วนใหญ่ คือ ฟีนอล 4-เอทิลฟีนอล (4-ethyl-phenol) และ 4-เมทิลฟีนอล (4-methyl-phenol) ที่เวลา 5.13 7.19 และ 6.22 นาทีตามลำดับ ซึ่งสารประกอบออกซิเจนเหล่านี้มีอะตอมของออกซิเจนอยู่ 1 อะตอมอยู่ในโครงสร้าง เนื่องจากสารประกอบออกซิเจนที่มีพันธะคาร์บอน-ออกซิเจน ( $C_{aromatic}-O$ ) ของหมู่ฟีนอล ซึ่งแข็งแรงกว่าพันธะเมทิล ( $O-CH_3$ ) ของหมู่เมทิลออกซีฟีนอล ดังนั้นสารประกอบฟีนอลและอนุพันธ์ของฟีนอลจึงเป็นผลิตภัณฑ์หลักที่ได้จากการไฮโดรดีออกซิเจเนชัน ซึ่งการกำจัดหมู่ฟีนอลมีพันธะ  $C_{aromatic}-O$  อาจต้องใช้ภาวะที่รุนแรงมากเพื่อที่จะกำจัดออกซิเจน (Edward, 2000)

ตารางที่ 4.6 ผลการวิเคราะห์องค์ประกอบของน้ำมันชีวภาพก่อนและหลังไฮโดรดีออกซิเจเนชัน

เวลา RT (s)	องค์ประกอบ	สูตรโมเลกุล	ร้อยละพื้นที่	
			น้ำมันชีวภาพก่อนปรับปรุง	น้ำมันชีวภาพหลังปรับปรุง
5.13	Phenol	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> O	25.2	70.8
5.63	1,2-Cyclopentanedione	C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	21.7	-
5.98	2-methyl-Phenol	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> O	19.8	58.9
6.22	4-methyl-Phenol	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> O	27.0	61.9
6.33	2-methoxy-Phenol	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> O	57.4	-
6.53	2,3-dimethyl-Phenol	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> O	-	20.5
6.89	2-ethyl-Phenol	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> O	-	18.3
7.00	2,4-dimethyl-Phenol	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> O	-	46.0
7.19	4-ethyl-Phenol	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> O	55.0	100
7.44	2-methoxy-4-methyl-Phenol	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub>	47.6	-
7.72	Benzofuran	C <sub>8</sub> H <sub>8</sub> O	59.0	-
7.81	2-ethyl-5-methyl-Phenol	C <sub>9</sub> H <sub>12</sub> O	-	17.9
7.91	2-ethyl-5-methyl-Phenol	C <sub>9</sub> H <sub>12</sub> O	-	46.7
8.12	2-ethyl-4-methyl-Phenol	C <sub>9</sub> H <sub>12</sub> O	-	25.8
8.29	4-ethyl-2-methoxy-Phenol	C <sub>9</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub>	30.9	-
8.61	2-methyl-5-methoxy-Phenol	C <sub>10</sub> H <sub>14</sub> O	-	7.6
8.63	2-Methoxy-4-vinylphenol	C <sub>9</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub>	19.0	-
9.03	Eugenol	C <sub>10</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub>	18.4	-
9.48	2-methoxy-4-(1-propenyl)-Phenol	C <sub>10</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub>	17.0	-
9.83	2-methoxy-4-(1-propenyl)-Phenol	C <sub>10</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub>	45.4	-
10.4	Butylated Hydroxytoluene	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub> O	-	13.05

เมื่อเปรียบเทียบปริมาณธาตุของน้ำมันชีวภาพก่อนและหลังการปรับปรุงคุณภาพด้วยไฮโดรดีออกซิเจเนชันในตารางที่ 4.7 พบว่าสามารถลดออกซิเจนจากร้อยละ 37.4 ลดลงเป็นร้อยละ 13.1 โดยมวล เพิ่มปริมาณคาร์บอนจากร้อยละ 54.2 ลดลงเป็นร้อยละ 77.5 โดยมวล และค่าความร้อนเพิ่มขึ้นจาก 22.6 เป็น 36.3 เมกะจูล/กิโลกรัม เนื่องจากปฏิกิริยาไฮโดรดีออกซิเจเนชันเป็นปฏิกิริยาที่สามารถดึงออกซิเจนออกจากสารประกอบออกซิเจนออกมาอยู่ในรูปของน้ำ และแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์จึงทำให้สมบัติต่าง ๆ ของน้ำมันชีวภาพดีขึ้น

**ตารางที่ 4.7** ปริมาณธาตุของน้ำมันชีวภาพก่อนและหลังการไฮโดรตีออกซิจีเนชัน

	ร้อยละโดยมวล	
	น้ำมันชีวภาพเริ่มต้น	น้ำมันชีวภาพหลังปรับปรุง
คาร์บอน	54.2	77.5
ไฮโดรเจน	7.66	8.64
ไนโตรเจน	0.79	0.78
ออกซิเจน*	37.4	13.1
ปริมาณน้ำ	14.8	1.06
ค่าความร้อน (เมกะจูล/กิโลกรัม)	22.6	36.3

\*โดยผลต่าง

#### 4.6 ผลของปริมาณลิกนินในชีวมวลต่อการไฮโดรตีออกซิจีเนชัน

ภายหลังจากที่นำน้ำมันชีวภาพที่ได้จากการไพโรไลซิสชีวมวลแยกชั้น น้ำมันชีวภาพส่วนบนได้มาจากการไพโรไลซิสของเซลลูโลสและเฮมิเซลลูโลส และน้ำมันชีวภาพส่วนล่างได้มาจากการไพโรไลซิสของลิกนินในชีวมวล น้ำมันชีวภาพส่วนล่างมีค่าความร้อนสูงกว่าน้ำมันชีวภาพส่วนบน ดังนั้นจึงเป็นสาเหตุที่ทำให้น้ำมันชีวภาพส่วนล่างถูกนำมาปรับปรุงคุณภาพด้วยไฮโดรตีออกซิจีเนชัน

สำหรับหัวข้อนี้ได้ศึกษาอิทธิพลของปริมาณลิกนินในชีวมวลประเภทต่าง ๆ ต่อความสามารถในการลดสารประกอบออกซิเจนด้วยไฮโดรตีออกซิจีเนชัน โดยงานวิจัยนี้นำชีวมวล 4 ชนิดมาเป็นตัวแทนของปริมาณลิกนินที่แตกต่างกันจากน้อยไปมาก ได้แก่ ฟางข้าว กระจินยักษ์ แกลบ และกะลาปาล์ม โดยมีปริมาณลิกนินร้อยละ 11.3 25.5 35.4 และ 54.6 ตามลำดับ หลังจากปรับปรุงด้วยไฮโดรตีออกซิจีเนชันดังตารางที่ 4.8 พบว่าปริมาณธาตุออกซิเจนอยู่ในช่วงร้อยละ 13.2 ถึง 15.9 โดยมวล และค่าความร้อนอยู่ในช่วง 34.3 ถึง 35.9 เมกะจูล/กิโลกรัม ถึงแม้ว่าน้ำมันชีวภาพก่อนทำไฮโดรตีออกซิจีเนชันของการไพโรไลซิสของชีวมวลแต่ละชนิดมีโครงสร้างที่แตกต่างกัน แต่เมื่อทำการปรับปรุงด้วยไฮโดรตีออกซิจีเนชันแล้วผลิตภัณฑ์สุดท้ายที่ได้มีโครงสร้างที่คล้ายกัน ได้แก่ ฟีนอล และอนุพันธ์ของฟีนอลจึงทำให้สมบัติบางประการมีค่าใกล้เคียงกัน ได้แก่ ค่าความร้อน และปริมาณออกซิเจน จากตารางที่ 4.9 แสดงอิทธิพลของปริมาณลิกนินในชีวมวลต่อการลดออกซิเจนด้วยไฮโดรตีออกซิจีเนชันพบว่าเมื่อปริมาณลิกนินเพิ่มขึ้นร้อยละการลด

**ตารางที่ 4.8** ปริมาณธาตุของน้ำมันชีวภาพที่ได้จากชีวมวลประเภทต่าง ๆ ก่อนและหลังการไฮโดรตีออกซิเจนชั้นของชีวมวล 4 ชนิด

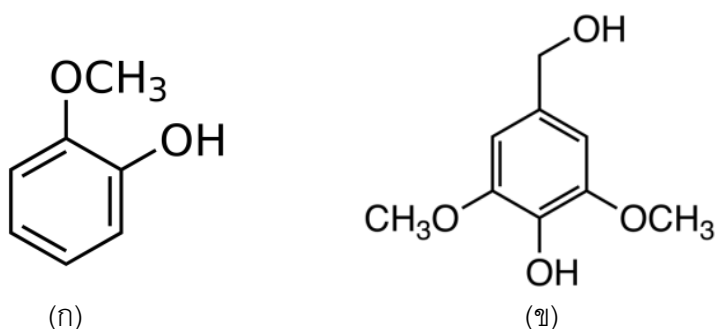
ธาตุ	ร้อยละโดยมวล							
	ฟางข้าว		กระถินยักษ์		แกลบ		กะลาปาล์ม	
	ก่อนทำ ปฏิกิริยา	หลังทำ ปฏิกิริยา	ก่อนทำ ปฏิกิริยา	หลังทำ ปฏิกิริยา	ก่อนทำ ปฏิกิริยา	หลังทำ ปฏิกิริยา	ก่อนทำ ปฏิกิริยา	หลังทำ ปฏิกิริยา
คาร์บอน	54.9	76.9	54.6	75.5	54.4	76.7	44.9	75.4
ไฮโดรเจน	7.10	8.54	7.37	7.75	7.33	8.67	7.10	8.08
ไนโตรเจน	0.94	1.44	0.51	0.90	0.52	0.68	0.36	0.58
ออกซิเจน*	37.1	13.2	37.5	15.8	39.3	13.9	47.7	15.9
ค่าความร้อน (เมกะจูล/กิโลกรัม)	22.1	35.9	22.3	33.9	21.9	35.9	16.8	34.3

\*โดยผลต่าง

**ตารางที่ 4.9** ร้อยละไฮโดรตีออกซิเจนชั้นของชีวมวลชนิดต่าง ๆ

ชีวมวล	ลิกนิน	ร้อยละไฮโดรตีออกซิเจนชั้น
ฟางข้าว	11.3	70.5
กระถินยักษ์	25.5	68.5
แกลบ	35.4	59.4
กะลาปาล์ม	54.6	66.6

ออกซิเจนด้วยไฮโดรตีออกซิเจนชั้นลดลง เนื่องจากลักษณะและชนิดของลิกนินในชีวมวลแต่ละชนิดไม่เหมือนกันจึงทำให้โครงสร้างของน้ำมันชีวภาพก่อนทำการปรับปรุงต่างกัน เพราะว่าองค์ประกอบของลิกนินมีหน่วยย่อยอยู่ 2 ชนิดหลัก คือ หน่วยกวายอะซิลซึ่งพบในไม้เนื้ออ่อน และหน่วยไซริงจิลพบในไม้เนื้อแข็งดังแสดงในรูปที่ 4.22 ในไม้เนื้อแข็งจะมีทั้งหน่วยกวายอะซิล และหน่วยไซริงจิลผสมกันอยู่ (Evandro และคณะ, 2010) จึงทำให้ไม้เนื้อแข็งเมื่อนำไปไพโรไลซิสแล้วมีโครงสร้างของสารประกอบออกซิเจนที่ซับซ้อนกว่าไม้เนื้ออ่อนหรือไม้ที่มีปริมาณลิกนินต่ำ ดังนั้นการกำจัดสารประกอบออกซิเจนจึงทำได้ดีใน ฟางข้าว>กระถินยักษ์>แกลบ แต่กะลาปาล์มจะให้ผลที่แตกต่างออกไปคือ ในขั้นตอนการไพโรไลซิสกะลาปาล์มนั้นผลิตภัณฑ์ของเหลวที่ได้ไม่เกิด

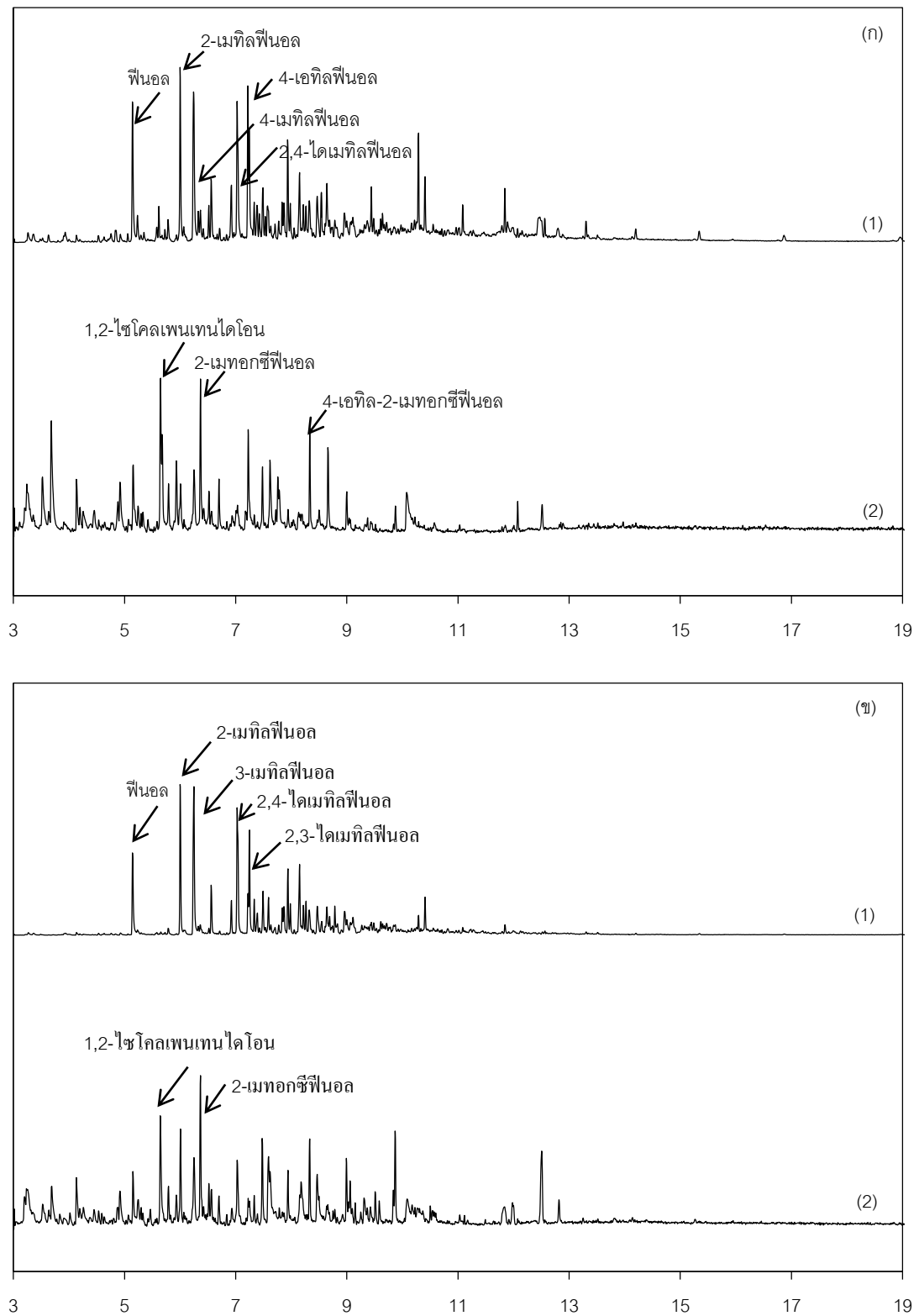


รูปที่ 4.22 หน่วยย่อยของลิกนิน (ก) หน่วยกวายอะซิล และ (ข) หน่วยไซริงจิล

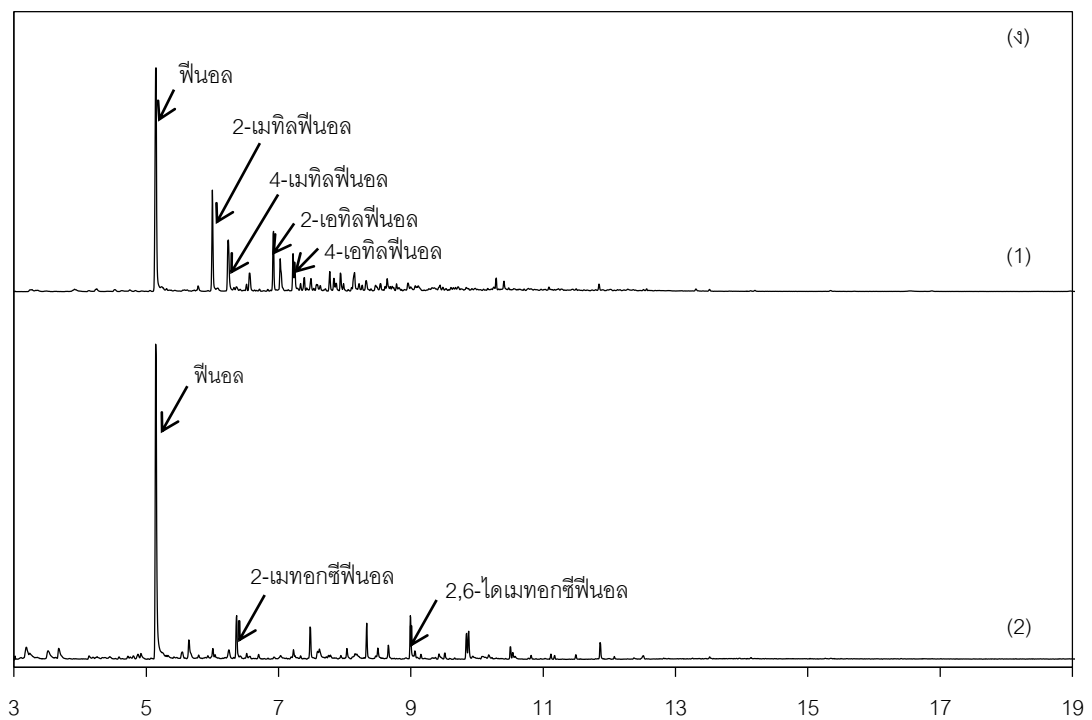
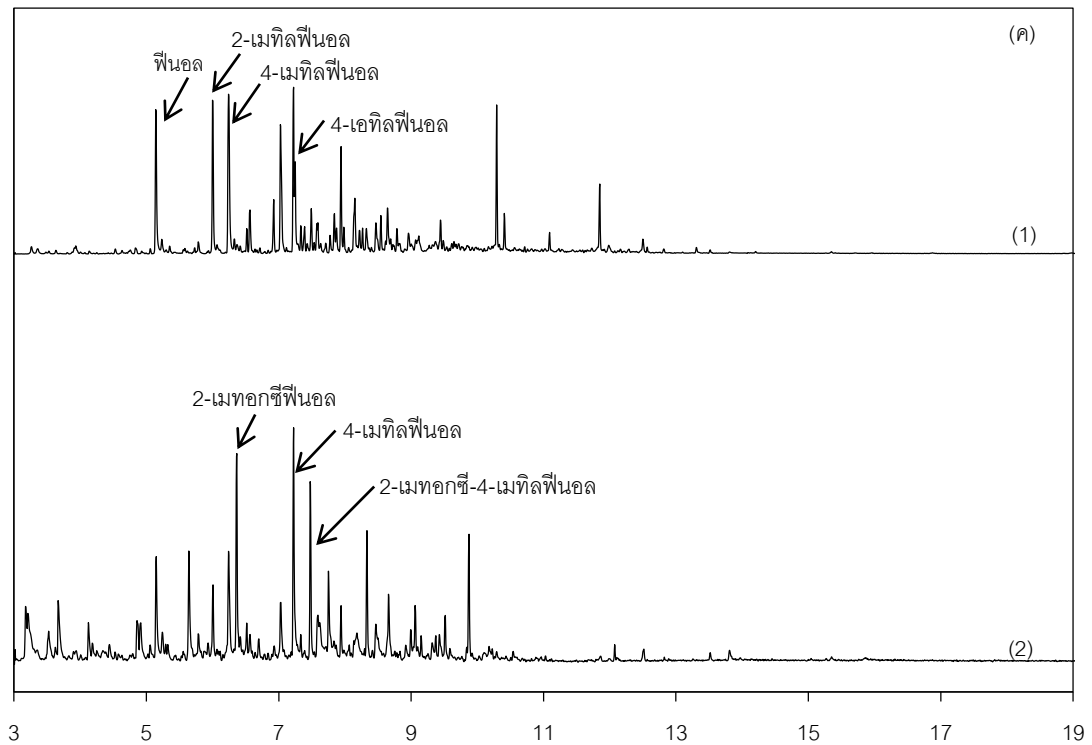
การแยกชั้น ขณะที่ชีวมวลชนิดอื่น ๆ ให้ผลิตภัณฑ์ของเหลว 2 ชั้นและถูกแยกชั้นบนทิ้งไป แต่กะลาปาล์มไม่ได้ถูกแยก ดังนั้นน้ำมันชีวภาพที่ได้จากกะลาปาล์มจะมีสารประกอบออกซิเจนที่มีความหลากหลายมากกว่า เช่น กรด และสารประกอบออกซิเจนที่มีน้ำหนักเบาหรือโมเลกุลขนาดเล็กซึ่งง่ายต่อการกำจัด เป็นต้น จึงทำให้น้ำมันชีวภาพที่ได้จากกะลาปาล์มมีระดับการไฮโดรดีออกซิเจเนชันสูงกว่าน้ำมันชีวภาพที่ได้จากชีวมวลชนิดอื่น

สำหรับการวิเคราะห์องค์ประกอบของน้ำมันชีวภาพก่อนและหลังการไฮโดรดีออกซิเจเนชันของชีวมวล 4 ชนิดแสดงดังรูปที่ 4.23 พบว่าชีวมวลทั้ง 4 ชนิดมีการกำจัดสารประกอบออกซิเจนที่มีอะตอมออกซิเจน 2 อะตอมในน้ำมันชีวภาพก่อนไฮโดรดีออกซิเจเนชัน ได้แก่ ไฮโคลเพนเทน-ไดโอน 2-เมทอกซี-4-เมทิล-ฟีนอล และ 2,6-ไดเมทอกซีฟีนอล (2,6-dimethoxy-phenol) แต่เมื่อมีการปรับปรุงคุณภาพของน้ำมันชีวภาพด้วยไฮโดรดีออกซิเจเนชันแล้วพบว่าสารประกอบออกซิเจนส่วนใหญ่ คือ ฟีนอล 4-เอทิลฟีนอล 4-เมทิลฟีนอล 2-เมทิลฟีนอล (2-methyl-phenol) และ 2,4-ไดเมทิลฟีนอล (2,4-dimethyl-phenol)





รูปที่ 4.23 ผลการวิเคราะห์องค์ประกอบของน้ำมันซีวภาพที่ได้จากการไพโรไลซิส (ก) ฟางข้าว (ข) กระถินยักษ์ (ค) แกลบ และ(ง) กะลาปาล์ม:(1) ก่อน และ (2) หลังไฮโดรดีออกซิเจนชัน



รูปที่ 4.23 (ต่อ) ผลการวิเคราะห์องค์ประกอบของน้ำมันชีวภาพที่ได้จากการไพโรไลซิส (ก) ฟางข้าว (ข) กระถินยักษ์ (ค) แกลบ และ (ง) กะลาปาล์ม: (1) ก่อน และ (2) หลังไฮโดรดีออกซิจีเนชัน

ซึ่งสารประกอบออกซิเจนเหล่านี้มีอะตอมของออกซิเจนอยู่ 1 อะตอมอยู่ในโครงสร้างดังที่ได้ อธิบายในหัวข้อ 4.5 เมื่อพิจารณาน้ำมันชีวภาพก่อนการไฮโดรดีออกซิจีเนชันของฟางข้าวและ กระจินยักษ์ พบว่ามีองค์ประกอบ 1,2-ไซโคลเพนเทนไดโอน ซึ่งมีลักษณะคล้ายโมเลกุลของ เซลลูโลส และเฮมิเซลลูโลส เนื่องจากฟางข้าว และกระจินยักษ์ที่ใช้ในการทดลองมีปริมาณ เซลลูโลส และเฮมิเซลลูโลสเป็นองค์ประกอบหลัก สำหรับแกลบเป็นชีวมวลที่มีปริมาณลิกนินมาก เป็นอันดับสองจึงทำให้พบโครงสร้างโมเลกุลใหญ่ของสารประกอบออกซิเจนในน้ำมันชีวภาพก่อน ไฮโดรดีออกซิจีเนชัน ได้แก่ 2-เมทอกซี-4-เมทิลฟินอล เนื่องจากแกลบมีปริมาณลิกนินที่ค่อนข้างสูง (ร้อยละ 35.4) สำหรับกะลาปาล์มเป็นชีวมวลที่มีปริมาณลิกนินมากที่สุด (ร้อยละ 54.6) พบฟินอล ในน้ำมันชีวภาพก่อนไฮโดรดีออกซิจีเนชันมากที่สุด เนื่องจากกะลาปาล์มเป็นพืชที่มีปริมาณลิกนิน สูงเมื่อผ่านการไพโรไลซิส น้ำมันชีวภาพจึงมีองค์ประกอบฟินอลเป็นจำนวนมากอีกทั้งยังพบ สารประกอบออกซิเจนโมเลกุลใหญ่ ได้แก่ 2,6-ไดเมทอกซีฟินอล ซึ่งเป็นหน่วยไซริงจิลสามารถพบ ได้ในไม้เนื้อแข็ง ดังนั้นอาจกล่าวโดยสรุปได้ว่าสารประกอบออกซิเจนในน้ำมันชีวภาพก่อนไฮโดรดี ออกซิจีเนชันประกอบด้วยอะตอมของออกซิเจน 2 อะตอมแต่เมื่อผ่านไฮโดรดีออกซิจีเนชัน สารประกอบออกซิเจนในน้ำมันชีวภาพเหลืออะตอมของออกซิเจนเพียง 1 อะตอม

## บทที่ 5

### สรุปผลการวิจัย และข้อเสนอแนะ

#### 5.1 สรุปผลการวิจัย

##### 5.1.1 การวิเคราะห์สมบัติของซีวมวล

ซีวมวลที่มีร้อยละสารระเหยสูงที่สุด คือ กระถินยักษ์>กะลาปาล์ม>ฟางข้าว>แกลบ สำหรับการวิเคราะห์ปริมาณเซลลูโลส เฮมิเซลลูโลส และลิกนิน พบว่าซีวมวลที่มีปริมาณลิกนินมากที่สุดคือ กะลาปาล์ม>แกลบ>กระถินยักษ์>ฟางข้าว จากการศึกษาอุณหภูมิการสลายตัวทางความร้อน พบว่าซีวมวลทั้ง 4 ชนิดมีช่วงการสลายตัวอยู่ในช่วงอุณหภูมิประมาณ 200-400 องศาเซลเซียส

##### 5.1.2 การวิเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา

การรีดักชันแบบโปรแกรมอุณหภูมิของตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{Ni/SiO}_2$  (มี Ni เท่ากับ ร้อยละ 55.4 โดยน้ำหนัก) พบการรีดักชันที่สองอุณหภูมิ คือ 282.0 และ 335.2 องศาเซลเซียส เป็นผลมาจากโลหะนิกเกิลออกไซด์มีสองรูปแบบ ได้แก่ นิกเกิลไฮดรอกไซด์ ( $\text{Ni(OH)}_2$ ) และ นิกเกิลออกไซด์ ( $\text{NiO}$ ) จึงทำให้การรีดักชันเกิดที่สองอุณหภูมิ สำหรับการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ โลหะนิกเกิลอยู่ในรูปแบบนิกเกิลออกไซด์และนิกเกิลไฮดรอกไซด์ เมื่อทำการรีดักชันเพื่อกระตุ้นตัวเร่งปฏิกิริยาพบว่าทุก ๆ รูปแบบของนิกเกิลออกไซด์เปลี่ยนไปเป็นโลหะนิกเกิลทั้งหมด ฐานฐานวิทยาของพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลบนตัวรองรับซิลิกา  $\text{Ni/SiO}_2$  แสดงให้เห็นว่าตัวเร่งปฏิกิริยามีลักษณะก้อนกลมและเกาะกลุ่มกันขนาดอนุภาคส่วนใหญ่มีขนาดเล็กกว่า 1 ไมโครเมตร

##### 5.1.2 ศึกษาผลของตัวแปรต่าง ๆ ต่อการไพโรไลซิสของซีวมวลด้วยเครื่องปฏิกรณ์แบบ สกรู

จากการศึกษาผลของอุณหภูมิต่อร้อยละผลได้ของน้ำมันชีวภาพ พบว่าสามารถผลิตน้ำมันชีวภาพให้มีปริมาณสูงที่สุดที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส (ร้อยละ 32.1 โดยมวล) แต่

ปริมาณน้ำมันชีวภาพลดลงเมื่อเพิ่มอุณหภูมิ สำหรับอิทธิพลของความเร็วรอบการหมุนของสกรูต่อร้อยละผลได้ของน้ำมันชีวภาพ พบว่าที่ความเร็วรอบการหมุนของสกรูต่ำให้น้ำมันชีวภาพสูงที่สุด และลดลงเมื่อความเร็วรอบการหมุนของสกรูเพิ่มขึ้น และอิทธิพลของปริมาณลิกนินต่อร้อยละผลได้ของน้ำมันชีวภาพพบว่าเมื่อปริมาณลิกนินในชีวมวลเพิ่มขึ้นร้อยละผลได้ของน้ำมันชีวภาพก็จะเพิ่มขึ้น

#### 5.1.4 ศึกษาผลของตัวแปรต่าง ๆ ต่อการลดสารประกอบออกซิเจนด้วยไฮโดรดีออกซิเจเนชันเชิงเร่งปฏิกิริยา

อิทธิพลของปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาต่อการไฮโดรดีออกซิเจเนชันพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{Ni/SiO}_2$  ร้อยละ 10 โดยน้ำหนักของน้ำมันชีวภาพสามารถลดออกซิเจนได้ในระดับสูงที่สุด (ร้อยละ 93.2) แต่ก็เกิดโค้กมากเช่นเดียวกัน

สำหรับอิทธิพลของความดันแก๊สไฮโดรเจนเริ่มต้นต่อการไฮโดรดีออกซิเจเนชันพบว่าที่ความดันแก๊สไฮโดรเจนเริ่มต้น 5 บาร์สามารถลดออกซิเจนด้วยไฮโดรดีออกซิเจเนชันสูงที่สุดและให้ร้อยละผลได้ของน้ำมันชีวภาพสูงที่สุด คือ ร้อยละ 24.7 โดยน้ำหนัก

สำหรับอิทธิพลของอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาต่อการไฮโดรดีออกซิเจเนชันพบว่า การเพิ่มอุณหภูมิจาก 340-380 องศาเซลเซียสส่งผลให้ร้อยละของการลดออกซิเจนเพิ่มขึ้นและสูงสุดที่อุณหภูมิ 380 องศาเซลเซียส ซึ่งสามารถลดออกซิเจนได้ถึงร้อยละ 95.4 อย่างไรก็ตามการเพิ่มอุณหภูมิส่งผลต่อปริมาณน้ำมันชีวภาพที่ลดลงตามอุณหภูมิที่เพิ่มขึ้น

สำหรับอิทธิพลของเวลาต่อการไฮโดรดีออกซิเจเนชันพบว่าเวลาเพิ่มเวลาปฏิกิริยาจาก 1 ถึง 3 ชั่วโมง ทำให้ค่าร้อยละการไฮโดรดีออกซิเจเนชันเพิ่มขึ้นเป็น 93.3 แต่ค่าร้อยละการไฮโดรดีออกซิเจเนชันจะลดลงเมื่อเวลาปฏิกิริยานานกว่า 3 ชั่วโมง

และอิทธิพลของปริมาณลิกนินในชีวมวลต่อการไฮโดรดีออกซิเจเนชันพบว่าเมื่อปริมาณลิกนินเพิ่มขึ้นร้อยละการลดออกซิเจนด้วยไฮโดรดีออกซิเจเนชันลดลง เนื่องจากลักษณะและชนิดของลิกนินในชีวมวลแต่ละชนิดไม่เหมือนกัน แต่กะลาปาล์มจะให้ผลที่แตกต่างเนื่องจากน้ำมันชีวภาพที่ได้ไม่แยกชั้นทำให้น้ำมันชีวภาพที่ได้มีองค์ประกอบของสารประกอบออกซิเจนโมเลกุลเล็กซึ่งง่ายต่อการกำจัดทำให้น้ำมันชีวภาพจากกะลาปาล์มมีระดับการไฮโดรดีออกซิเจเนชันสูง ขณะที่ปริมาณลิกนินสูงด้วย

## 5.2 ข้อเสนอแนะ

5.2.1 น้ำมันชีวภาพที่ได้ยังมีปริมาณออกซิเจนสูง ดังนั้นจึงต้องเพิ่มกระบวนการอื่นเข้ามาช่วย เช่น การออกแบบระบบการกลั่นที่ดีเนื่องจากระบบการกลั่นที่ใช้อยู่ปัจจุบันไม่สามารถเก็บสารที่มีช่วงอุณหภูมิต่ำกว่า 100 องศาเซลเซียสได้ เนื่องจากสารที่มีคุณค่า เช่น เบนซีนซึ่งเป็นโครงสร้างหลักของลิกนินมีจุดเดือดที่ 68 องศาเซลเซียส ดังนั้นที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียสเบนซีนอาจถูกระเหยไปแล้ว

5.2.2 น้ำมันชีวภาพก่อนที่จะนำไปปรับปรุงคุณภาพควรจะแยกสารที่มีโมเลกุลขนาดใหญ่ ออกไปก่อนเพราะว่าสารเหล่านี้จะเกิดเป็นโค้กได้ง่ายและทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาเสื่อมสภาพเร็ว

5.2.3 ส่วนของผลิตภัณฑ์ซาร์ที่เกิดขึ้นหลังจากกระบวนการไพโรไลซิสควรจะนำไปใช้ในกระบวนการอื่นได้ เช่น เอาไปผ่านกระบวนการแกซิฟิเคชัน หรือนำไปเป็นเชื้อเพลิงสำหรับโรงผลิตไฟฟ้า

5.2.4 แก๊สที่เกิดขึ้นทั้งกระบวนการไพโรไลซิสและกระบวนการไฮโดรดีออกซิจีเนชันเป็นแก๊สพิษควรจะหาวิธีที่กำจัดหรือเปลี่ยนรูปให้มีความเป็นพิษน้อยลงก่อนที่จะปล่อยสู่สิ่งแวดล้อม

## รายการอ้างอิง

### ภาษาไทย

- ศูนย์สารสนเทศการเกษตร. สถิติการเกษตรของประเทศไทย ปีเพาะปลูก 2543/2544, กรุงเทพมหานคร: กระทรวงพลังงาน, 2544.
- ศูนย์ส่งเสริมพลังงานชีวมวล. ชีวมวล. มูลนิธิพลังงานเพื่อสิ่งแวดล้อม, 2549.

### ภาษาอังกฤษ

- Arshad, A.S., and Farid, N.A. Microwave pyrolysis of oil palm fibres. Journal Mekanikal 30 (2010) : 77–86.
- Ayhan, D., and Gonenc, A. An Overview of Biomass Pyrolysis. Energy Sources 24 (2010) : 471-482.
- Azadia, P., Khana, S., Strobelb, F., Azadia, F., and Farnood, R. Hydrogen production from cellulose, lignin, bark and model carbohydrates in supercritical water using nickel and ruthenium catalysts. Applied Catalysis B: Environmental 117 (2012) : 330– 338.
- Baldauf, W., Balfanz, U., and Rupp, M. Upgrading of flash pyrolysis oil and utilization in refineries. Biomass Bioenergy 237 (1994) : 237-244.
- Bela, T., Arpad, M., and Mihaly, B. Hydrogenative ring opening of propylcyclopropane over silica-supported Pt and Pd catalysts. Catalysis Letters 33 (1995) : 331-339.
- Benoit, C., Xavier, P., Andre, G., Fritz, S., and Gerard, C. Contributions of hemicellulose, cellulose and lignin to the mass and the porous properties of chars and steam activated carbons from various lignocellulosic precursors. Bioresource Technology 100 (2009) : 292–298.
- Bridgwater, A.V. Review of fast pyrolysis of biomass and product upgrading. Biomass and Bioenergy 38 (2012) : 68–94.
- Bridgwater, A.V., Meier, D., and Radlein, D.A. Overview of fast pyrolysis of biomass. Organic Geochemistry 30 (1999) : 1479-1493.

- Bridgwater, A.V., and Peacocke, G.V.C. Fast pyrolysis processes for biomass. Renewable and Sustainable Energy Reviews 4 (2000) : 1-73.
- Bridgwater, T. Biomass for energy. Science of Food and Agriculture 86 (2006) : 1755–1768.
- Bykova, M.V., Bulavchenko, O. A., Ermakov, D.Yu., Lebedev, M.Yu., Yakovlev, V.A., and Parmon, V.N. Guaiacol hydrodeoxygenation in the presence of Ni-containing catalysts. Catalysis in Industry 3 (2011) : 15–22.
- Ceng, W., and Ronghou, L. Carbon deposition behavior in steam reforming of bio-oil model compound for hydrogen production. International Journal of Hydrogen Energy 35 (2010) : 7386–7398.
- Choorit, W. and Wisarnwan, P. Effect of temperature on the anaerobic digestion of palm oil mill effluent. Electronic Journal of Biotechnology 10 (2007) : 376-385.
- ChunLian, S., Zhang, Z.T., Wen, Y.C., and Cheng, L. Converting cornstalk into simple sugars with high pressure nonequilibrium plasma. Plasma science 37 (2009) : 1817-1824.
- Czernik, S., and Bridgwater, A.V. Overview of applications of biomass fast pyrolysis oil. Energy Fuels 18 (2004) : 590–598.
- Daniella, R.M., Voorwald, H.J.C., Cioffi, M.O.H., Maria, L.C.P., Tessie, G.C., and Saron, C. Sugarcane bagasse cellulose/HDPE composites obtained by extrusion. Composites Science and Technology 69 (2009) : 214–219.
- David, J.M., Charles, A.M., and Akwasi, A.B. Screening acidic zeolites for catalytic fast pyrolysis of biomass and its components. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis 92 (2011) : 224-232.
- Dinesh, M., Charles, U.P.J., and Philip, H.S. Single binary and multi-component adsorption of copper and cadmium from aqueous solutions on Kraft lignin a biosorbent. Colloid and Interface Science 297 (2006) : 489–504.
- Edward, F., Catalytic hydrodeoxygenation, Applied Catalysis A: General 199 (2000) : 147–190.



- Edwin, D., Lucas, J.J.L., Isabel, W.C.E.A., and Peter, M. The occurrence and reactivity of phenoxyl linkages in lignin and low rank coal. Analytical and Applied Pyrolysis 54 (2000) : 153–192.
- Elliott, D.C., Neuenschwander, G.G., Hart, T.R., Hu, J., Solana, A.E., and Cao, C. Hydrogenation of bio-oil for chemical and fuel production. Science in Thermal and Chemical Biomass Conversion 2 (2006) : 1536-1546.
- Elliott, D.C., Hart, T.R., Neuenschwan, G.G., Rotness, L.J., and Zacher, A.H., Catalytic hydro-processing of biomass fast pyrolysis bio-oil to produce hydrocarbon product, Environmental Progress & Sustainable Energy 28 (2009) : 441-449.
- Evandro, N., Matias, K., Vincent, C., Heike, W.S., and Ronald, S. Lignin and biomass: a negative correlation for wood formation and lignin content in trees. Plant Physiology 154 (2010) : 555-561.
- Ganesan, K., Rajagopal, K., and Thangavel, K. Rice husk ash blended cement: Assessment of optimal level of replacement for strength and permeability properties of concrete. Construction and Building Materials 22 (2008) : 1675–1683.
- Garcia, P.M., Chaala, A., Pakdel, H., Kretschmer, D., Rodrigue, D., and Roy, C. Multiphase structure of bio-oils. Energy Fuels 20 (2006) : 364–375.
- Garcia, P.M., Chaala, A., Pakdel, H., Kretschmer, D., and Roy, C. Characterization of bio-oils in chemical families. Biomass Bioenergy 31 (2007) : 222–242.
- Garcia, P.M., Wang, S., Shen, J., Rhodes, M., Lee, W.J., and Li, C.Z. Effects of temperature on the formation of lignin-derived oligomers during the fast pyrolysis of Mallee woody biomass. Energy Fuels 22 (2008) : 2022–2032.
- Graca, I., Ribeiro, F.R., Cerqueira, H.S., Lam, Y.L., and Almeida, M.B.B. Catalytic cracking of mixtures of model bio-oil compounds and gasoil. Applied Catalysis Environmental 90 (2009) : 556–563.
- George, W.H., and Avelino, C. Synergies between bio- and oil refineries for the production of fuels from biomass. Chemical International Edition 46 (2007) : 7184 – 7201.

- Han, X., Zhou, R., Lai, G., Yue, B., and Zheng, X. Effect of transition metal (Cr, Mn, Fe, Co, Ni and Cu) on the hydrogenation properties of chloronitrobenzene over Pt/TiO<sub>2</sub> catalysts. Molecular Catalysis A 209 (2004) : 83–87.
- Hossain, A.B.M. S., Salleh, A., Boyce, A.N., Partha, C., and Naqiuddin, M. Biodiesel fuel production from algae as renewable energy. Biochemistry and Biotechnology 4 (2008) : 250-254.
- Hyeon, S.H. et al. Fast pyrolysis of rice husk under different reaction conditions. Industrial and Engineering Chemistry 16 (2010) : 27–31.
- Johannes, L., and Stephen, J. Biochar for Environmental Management: Science and Technology (2009) : 134.
- Kingsuwanarut, P. Ethanol production from cassava rhizome. Degree of Master of Engineering in Chemical Engineering Department of Chemical Engineering Faculty of Engineering Chulalongkorn University., 2002.
- Krzysztof, J.P., Mark, J.P., and Anke, P. Exergetic evaluation of biomass gasification. Energy 32 (2007) : 568–574.
- Lee, K.H., Kang, B.S., Park, Y.K., and Kim, J.S. Influence of reaction temperature, pretreatment, and a char removal system on the production of bio-oil from rice straw by fast pyrolysis, using a fluidized bed. Energy & Fuels 19 (2005) : 2179-2184.
- Lin, Y.C., Li, C.L., Wan, H.P., Lee, H.T., and Liu, C.F. Catalytic hydrodeoxygenation of guaiacol on Rh-based and sulfided CoMo and NiMo catalysts. Energy Fuels 25 (2011) : 890–896.
- Marcelo, E.D., Eduard, E.I., Thomas, D., Nolgen, G., and Claude, M. Hydrogen production from biomass-derived oil over monolithic Pt- and Rh-based catalysts using steam reforming and sequential cracking processes. Catalysis Today 133 (2008) : 565–573.
- Marina, A.E., and Dmitry, Y.E. High-loaded nickel–silica catalysts for hydrogenation, prepared by sol–gel Route: structure and catalytic behavior. Applied Catalysis A 245 (2003) : 277–288.

- Mefarref, H.A., Abdel, M.A., Nasser, R.A., and Shetta, N.D. Impact of initial tree spacing and stem height levels on chemical composition of leucaena leucocephala trees grown in Riyadh region. World applied Sciences Journal 12 (2011) : 912-918.
- Mercader, F.M., Groeneveld, M.J., Kersten, S.R.A., Way, N.W.J., Schaverien, C.J., and Hogendoorn, J.A. Production of advanced biofuels: Co-processing of upgraded pyrolysis oil in standard refinery units. Applied Catalysis B: Environmental 96 (2010) : 57–66.
- Michelle, C.C. Harnessing energy from plant biomass. Chemical Biology 11 (2007) : 677–684.
- Olcese, R.N., Bettaharb, M., Petitjeana, D., Malamanc, B., Giovanellaa, F., and Dufoura, A. Gas-phase hydrodeoxygenation of guaiacol over Fe/SiO<sub>2</sub> catalyst. Applied Catalysis B: Environmental 115 (2012) : 63– 73.
- Peng, J., Chen, P., Lou, H., and Zheng, X. Catalytic upgrading of bio-oil by HZSM-5 in sub- and super-critical ethanol. Bioresource Technology 100 (2009) : 3415–3418.
- Probstein, R.F., and Hicks, R. E. Synthetic Fuels. McGraw Hill : 1982.
- Ptasinski, K.J., Prins, M.J., and Pierik, A. Exergetic evaluation of biomass gasification. Energy 32 (2006) : 568-574
- Punsuvon, P., Anpanurak, W., Vaithanomsat, P., and Tungkananuruk, N., 2005. Fractionation of chemical components of oil palm trunk by steam explosion. Proceedings of the 31st Congress on Science and Technology of Thailand, Suranaree University of Technology, Thailand.
- Pushpa, S., Archana, S., Priyanka, T., Namita, A., Asha, G., and Shrivastava, A.K. Biological pretreatment of sugarcane trash for its conversion to fermentable sugars. Microbiol Biotechnol 24 (2008) : 667–673.
- Qiang, L., Wen, Z.L., and Zhu, X.F. Overview of fuel properties of biomass fast pyrolysis oils. Energy Conversion and Management 50 (2009) : 1376–1383.

- Qianqian, Y., Shurong, W., Xinbao, L., Zuogang, G., and Yueling, G. Review of bio-oil upgrading technologies and experimental study on emulsification of bio-oil and diesel. Optoelectronics and Image Processing (2010) : 343-347.
- Robert, A.B. A review of microbial deterioration found in archaeological wood from different environments. International Biodeterioration & Biodegradation 46 (2000) : 189-204.
- Robert, J.E., and Thomas, A.M. Molecular characterization of the pyrolysis of biomass. Energy & Fuels 1 (1987) : 123-137.
- Shaojun, M., and Brent, H.S. Esterification of biomass pyrolysis model acids over sulfonic acid-functionalized mesoporous silicas. Applied Catalysis A: General 359 (2009) : 113–120.
- Tang, Z., Zhang, Y., and Qing, X.G. Catalytic hydrocracking of pyrolytic lignin to liquid fuel in supercritical ethanol. Industrial & Engineering Chemistry Research 49 (2010) : 2040–2046.
- Tonya, M., Eduardo, S.J., Anne, E.H., Yaying, J., Daniel, G., and Mark, C. Catalytic deoxygenation of triglycerides to hydrocarbons over supported nickel catalysts. Chemical Engineering Journal 189 (2012) : 346– 355.
- Ververis, C. et al. Cellulose, hemicelluloses, lignin and ash content of some organic materials and their suitability for use as paper pulp supplements. Bioresource Technology 98 (2007) : 296–301.
- Wang, C.B., Gau, G.Y., Gau, S.J., Tang, C.W., and Bi, J.L. Preparation and characterization of nanosized nickel oxide. Catalysis Letters 101(2005) : 241-247.
- Wang, W., Yang, Y., Luo, H., and Liu, W. Effect of additive (Co, La) for Ni–Mo–B amorphous catalyst and its hydrodeoxygenation properties. Catalysis Communication 11 (2010) : 803-807.
- Wei, P., and Chunshan, S. Using tapered element oscillating microbalance for in situ monitoring of carbon deposition on nickel catalyst during CO<sub>2</sub> reforming of methane. Catalysis Today 148 (2009) : 232–242.

- Wildschut, J., Mahfud, F.H., Venderbosch, R.H., and Heeres, H.J. Hydrotreatment of fast pyrolysis oil using heterogeneous noble-metal catalysts. Industrial & Engineering Chemistry Research 48 (2009) : 10324–10334.
- Williams, P.T., and Nugranad, N. Comparison of products from the pyrolysis and catalytic pyrolysis of rice husks. Energy 25 (2000) : 493–513.
- Worasuwannarak, N., Sonobe, T., and Tanthapanichakoon, W. Pyrolysis behaviors of rice straw, rice husk, and corncob by TG-MS technique. Analytical and Applied Pyrolysis 78 (2007) : 265–271.
- Xiaoya, G., Yong, Z., Baohua, Z., and Jinyang, C. Analysis of coke precursor on catalyst and study on regeneration of catalyst in upgrading of bio-oil. Biomass and Bioenergy 33 (2009) : 1469-1469.
- Xu, J., and Gilbert, F. Methane steam reforming, methanation and water-gas shift: intrinsic kinetics. AIChE Journal 35 (1989) : 88-96.
- Yakovlev, V.A. et al. Development of new catalytic systems for upgraded bio-fuels production from bio-crude-oil and biodiesel. Catalysis Today 144 (2009) : 362–366.
- Yang, H., Yan, R., Chin, T., Liang, D.T., Chen, H., and Zheng, C. Thermogravimetric analysis-fourier transform infrared analysis of palm oil waste pyrolysis. Energy & Fuels 18 (2004) : 1814-1821.
- Yang, Y.B., Sharifi, V.N., Swithenbank, J., Ma, L., Darvell, L.I., Jones, J.M., Pourkashanian, M., and Williams, A. Combustion of a single particle of biomass. Energy Fuels 22 (2008) : 306–316.
- Yanna, L., Thara, S., Jemil, Y., and Nicolas, S. Fermentable sugar release from jatropha seed cakes following lime pretreatment and enzymatic hydrolysis. Bioresource Technology 101 (2010) : 6417–6424.
- Ying, X., Tiejun, W., Long, I.M., Zhang, Q., and Liang, W. Upgrading of the liquid fuel from fast pyrolysis of biomass over MoNi/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts. Applied Energy 87 (2010) : 2886–2891.

- Zhang, S. Study of Hydrodeoxygenation of Bio-Oil from the Fast Pyrolysis of Biomass. Energy Sources 25 (2003) 57-65.
- Zhang, S., Yan, Y., Li, T., and Ren, Z. Upgrading of liquid fuel from the pyrolysis of biomass. Bioresource Technology 96 (2005) : 545–550.
- Zhaoa, H.Y., Lia, D., Buia, P., and Oyama, S.T. Hydrodeoxygenation of guaiacol as model compound for pyrolysis oil on transition metal phosphide hydroprocessing catalysts. Applied Catalysis A 391 (2011) : 305–310.

ภาคผนวก

## ภาคผนวก ก

### วิธีวิเคราะห์สมบัติ

#### 1. การวิเคราะห์แบบประมาณ (proximate analysis): ASTM E870

##### 1.1 ความชื้น (moisture): ASTM E871

###### วิธีการทดลอง

1) อบถาดอะลูมิเนียมพร้อมฝาในเตาอบ (drying oven) 104-110 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 30 นาที จากนั้นนำเข้าโถดูดความชื้น (desiccator) ทิ้งไว้ประมาณ 15 นาที นำไปชั่งแล้วบันทึกน้ำหนัก

2) ชั่งตัวอย่างประมาณ 1 กรัม ลงในถาดอะลูมิเนียมพร้อมฝาที่ทราบน้ำหนักแล้วบันทึกน้ำหนักตัวอย่างแกลบ

3) นำไปเข้าเตาอบที่อุณหภูมิ 104-110 องศาเซลเซียส เป็นเวลาประมาณ 1 ชั่วโมงหรือจนน้ำหนักตัวอย่างคงที่

4) นำถาดอะลูมิเนียมออกมาทิ้งไว้ให้เย็นลง แล้วนำเข้าโถดูดความชื้นประมาณ 15 นาที แล้วชั่งถาดอะลูมิเนียมพร้อมฝาที่มีตัวอย่างอบแล้วอยู่ภายใน บันทึกผล

###### สูตรที่ใช้ในการคำนวณ

$$M = 100(W_1 - W_2) / W$$

เมื่อ  $M$  = ร้อยละของความชื้น

$W_1$  = น้ำหนักของถาดอะลูมิเนียมพร้อมฝารวมกับน้ำหนักตัวอย่างเริ่มต้นก่อนอบ (กรัม)

$W_2$  = น้ำหนักของถาดอะลูมิเนียมพร้อมฝารวมกับน้ำหนักตัวอย่างเริ่มต้นหลังอบ (กรัม)

$W$  = น้ำหนักของตัวอย่าง (กรัม)



1.2 เถ้า (ash): ASTM D1102

#### วิธีการทดลอง

- 1) เผาครุชชีเบลพร้อมฝาในเตาเผา (muffle furnace) ที่อุณหภูมิ 750 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง นำออกมาทำให้เย็นในเดสิเคเตอร์ ซึ่งน้ำหนักครุชชีเบลพร้อมฝา
- 2) ชั่งน้ำหนักตัวอย่างใส่ครุชชีเบล ประมาณ 1 กรัม
- 3) นำไปเผาบนตะเกียงบุนเซนจนควันระเหยหมด
- 4) ใส่ครุชชีเบลพร้อมฝาในเตาเผาที่อุณหภูมิประมาณ 750 องศาเซลเซียส เป็นเวลาประมาณ 2 ชั่วโมงหรือจนน้ำหนักคงที่
- 5) นำครุชชีเบลออกจากเตาเผาวางทิ้งไว้ให้เย็น แล้วนำไปใส่ในโถดูดความชื้น ชั่งน้ำหนักพร้อมบันทึกผล

สูตรที่ใช้ในการคำนวณ

$$A = 100(W_3 - W_4) / W$$

- เมื่อ
- A = ร้อยละของเถ้า
  - $W_3$  = น้ำหนักของครุชชีเบลพร้อมฝาที่มีเถ้า (กรัม)
  - $W_4$  = น้ำหนักของครุชชีเบลพร้อมฝา (กรัม)
  - W = น้ำหนักของตัวอย่าง (กรัม)

1.3 ปริมาณสารระเหย (volatile matter): ASTM E872

#### วิธีการทดลอง

- 1) เผาครุชชีเบลพร้อมฝาในเตาเผาอุณหภูมิ 950 องศาเซลเซียส ประมาณ 30 นาที นำออกจากเตาเผา ทำให้เย็นในเดสิเคเตอร์ แล้วชั่งน้ำหนักครุชชีเบลพร้อมฝา บันทึกผล
- 2) ชั่งตัวอย่างใส่ในครุชชีเบลประมาณ 1 กรัม แล้วปิดฝาให้เรียบร้อย
- 3) นำไปให้ความร้อนโดยอยู่เหนือปากเตาเผา (tubular furnace) อุณหภูมิประมาณ 300 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 3 นาที

- 4) หย่อนครุฑิเบิลให้อยู่บริเวณปากเตา ที่อุณหภูมิประมาณ 600 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 3 นาที
- 5) หย่อนครุฑิเบิลให้อยู่กึ่งกลางเตา อุณหภูมิประมาณ 950 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 6 นาที
- 6) นำครุฑิเบิลออกมาทิ้งไว้ให้เย็น แล้วนำไปใส่ในโถดูดความชื้นประมาณ 15 นาที นำไปชั่งและบันทึกผล

สูตรที่ใช้ในการคำนวณ

$$V = [100(W_5 - W_6) / W] - M$$

- เมื่อ  $V$  = ร้อยละของสารระเหย
- $W_5$  = น้ำหนักของครุฑิเบิลพร้อมฝา รวมกับน้ำหนักตัวอย่างก่อนเผา (กรัม)
- $W_6$  = น้ำหนักของครุฑิเบิลพร้อมฝา รวมกับน้ำหนักตัวอย่างหลังเผา (กรัม)
- $W$  = น้ำหนักของตัวอย่าง (กรัม)
- $M$  = ร้อยละของความชื้น

#### 1.4 ปริมาณคาร์บอนคงตัว (Fixed Carbon)

สูตรที่ใช้ในการคำนวณ

$$\text{ร้อยละของคาร์บอนคงตัว} = 100 - M - A - V$$

## ภาคผนวก ข

## การวิเคราะห์องค์ประกอบทางเคมีของไม้และเยื่อ

1. การหาปริมาณสารแทรกที่ละลายในตัวทำละลายอินทรีย์เอทานอล-เบนซีนตามมาตรฐาน TAPPI T204 om-88 และมาตรฐาน TAPPI T204 cm-97

## วิธีการ

1. ทำความสะอาดถ้วยแก้วสกัดสารแทรก (Soxhlet extraction cup) และอบแห้ง ชั่งน้ำหนักให้แน่นอน
2. ชั่งผงตัวอย่างที่ทราบน้ำหนักอบแห้งหนัก 4 กรัม สำหรับไม้ และ 10 กรัมสำหรับเยื่อ พร้อมครอบด้วยตะแกรงละเอียดรูปกรวยแล้วใส่ลงในถ้วยกรอง บรรจุใส่ในเครื่องมือสกัดสารแทรก
3. ติดตั้งเครื่องสกัดสารแทรก สกัดด้วยสารผสมเอทานอล-เบนซีนจำนวน 150 มิลลิลิตร โดยการควบคุมอุณหภูมิและจุดเดือดของตัวทำละลาย ซึ่งใช้เวลาในการสกัดสารแทรกที่ละลายในตัวทำละลายเอทานอล-เบนซีน เป็นเวลา 4-5 ชั่วโมง ระบายไล่ตัวทำละลายออกจากถ้วยแก้วสกัดสารแทรก
4. นำถ้วยแก้วสกัดสารแทรกไปอบแห้งในตู้อบที่อุณหภูมิ  $105 \pm 3$  องศาเซลเซียสเป็นเวลา 1 ชั่วโมง แล้วทำให้เย็นในโถดูดความชื้น นำมาชั่งน้ำหนัก ทำซ้ำเช่นนี้จนน้ำหนักคงที่
5. ทำ Blank โดยการนำตัวทำละลายเอทานอล-เบนซีน 150 มิลลิลิตร ไประบายไล่ตัวทำละลายออกจากถ้วยแก้วสกัดสารแทรก และทำในทำนองเช่นเดียวกับข้อ 4
6. คำนวณหาปริมาณน้ำหนักสารที่สกัดได้จาก

$$\% \text{ปริมาณสารแทรกที่ละลายในเอทานอล-เบนซีน} = 100(W_e - W_b) / W_p$$

$W_e$  = น้ำหนักปริมาณสารที่สกัดได้อบแห้ง (กรัม)

$W_b$  = น้ำหนัก Blank อบแห้ง (กรัม)

$W_p$  = น้ำหนักผงตัวอย่างอบแห้ง (กรัม)

## 2. การหาปริมาณไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์โดยวิธี Acid chlorite

### วิธีการ

1. ชั่งผงตัวอย่างลงในกระดาดฟอยล์ที่ปราศจากสารแทรกโดยน้ำหนักอบแห้ง 3 กรัม ถ่ายผลเยื่อใส่ลงในขวดรูปกรวยขนาด 250 มิลลิลิตร
2. เติมน้ำกลั่นลงในขวดรูปกรวย จำนวน 160 มิลลิลิตร และกรดอะซิติกเข้มข้นจำนวน 0.5 มิลลิลิตรกับโซเดียมคลอไรด์ 1.5 กรัมลงไปด้วยตามลำดับ แล้วใช้ขวดรูปกรวยขนาดเล็กกว่าเอาทางหัวลงปิดปากขวดรูปกรวยที่ใส่ผงตัวอย่างนั้น นำไปตั้งที่อ่างควบคุมอุณหภูมิให้อยู่ระหว่าง 70-80 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 1 ชั่วโมง โดยทำการทดลองในตู้ดูดควันพิษ มีการเขย่าเป็นระยะจะได้แก๊สคลอรีนไดออกไซด์ ( $\text{ClO}_2$ ) เกิดขึ้นและมีการทำปฏิกิริยากับลิกนินในผงตัวอย่าง
3. เมื่อครบ 1 ชั่วโมง จะต้องเติมกรดอะซิติกเข้มข้นจำนวน 0.5 มิลลิลิตรกับโซเดียมคลอไรด์ 1.5 กรัมตามลำดับ ลงในขวดรูปกรวย ยังคงเขย่าขวดเป็นระยะ ทำเช่นนี้นาน 1 ชั่วโมง และให้ทำในทำนองนี้ต่อไปอีกชั่วโมงที่ 2, 3 และ 4 หรือผงตัวอย่างจะมีสีขาว
4. เมื่อครบกำหนดเวลา นำขวดรูปกรวยไปแช่ในอ่างน้ำแข็งเพื่อให้แก๊สพิษลดการฟุ้งกระจายลงเป็นเวลา  $\frac{1}{2}$  ชั่วโมง
5. กรองผงเยื่อด้วยกระดาษกรองเบอร์ 2 ที่ทราบน้ำหนักอบแห้งละเอียดถึง 0.1 มิลลิกรัม โดยใช้เครื่องกรองที่มีแรงดูดจากการไหลผ่านของน้ำที่ป้อนมาจากเครื่องบีบลมครบชุด ทำให้แก๊สที่ฟุ้งกระจายออกจากสารละลายจะถูกดูดและละลายไปกับน้ำ
6. ล้างผงไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ด้วยน้ำกลั่นจนกระทั่งมีสีขาวจึงล้างด้วยอะซิโตน และดูดออกให้มากที่สุด
7. นำไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ไปผึ่งให้แห้งในบรรยากาศและทำให้แห้งในโถดูดความชื้นและชั่งน้ำหนักและเก็บผงตัวอย่างไปวิเคราะห์หาปริมาณแอลฟาเซลลูโลสต่อไป
8. นำด้วยกรร้อมพร้อมไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์บางส่วนไปใส่ในตู้อบที่อุณหภูมิ  $105 \pm 3$  องศาเซลเซียสอย่างน้อย 1 ชั่วโมง จนน้ำหนักคงที่ ทิ้งไว้ให้เย็นในโถดูดความชื้น และชั่งน้ำหนัก
9. นำผลที่ได้ไปคำนวณหาปริมาณไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์เป็นร้อยละ

$$\% \text{ปริมาณไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์} = 100(W_1/W_2)$$

$W_1$  = น้ำหนักอบแห้งของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ (กรัม)

$W_2$  = น้ำหนักอบแห้งของผงตัวอย่าง (กรัม)

### 3. การหาปริมาณแอลฟาเซลลูโลสของวัตถุบิตตามมาตรฐาน T203 om-88

#### วิธีการ

1. ชั่งไฮโดรเซลลูโลสที่ทราบน้ำหนักอบแห้งแน่นอนแล้ว จำนวน  $2 \pm 0.1$  กรัม โดยน้ำหนักอบแห้งใส่ในบีกเกอร์ (Beaker) ทรงสูงขนาด 300 มิลลิลิตร
2. เติมสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ความเข้มข้นร้อยละ 17.5 จำนวน 75 มิลลิลิตรลงไป และปรับอุณหภูมิของสารละลายโดยนำไปใส่ในอ่างควบคุมอุณหภูมิ  $25 \pm 0.2$  องศาเซลเซียสเป็นเวลา 30 นาที
3. คนสารละลายด้วยเครื่องกระจายจนเกิดการกระจายอย่างสมบูรณ์ โดยมีให้เกิดฟองอากาศ 5 นาที
4. ล้างเครื่องกระจายด้วยสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ความเข้มข้นร้อยละ 17.5 จำนวน 25 มิลลิลิตร
5. คนสารละลายด้วยแท่งแก้วและนำไปใส่ในอ่างควบคุมอุณหภูมิ  $25 \pm 0.2$  องศาเซลเซียสเป็นเวลา 30 นาที
6. เติมน้ำกลั่นลงในสารละลายจำนวน 100 มิลลิลิตร แล้วคนด้วยแท่งแก้ว ที่ไว้ในอ่างควบคุมอุณหภูมิอีก 30 นาที
7. กรองสารละลายด้วยกระดาษกรองเบอร์ 2
8. ล้างตะกอนด้วยน้ำกลั่นที่มีความเย็น 20 องศาเซลเซียสจะกระทำทั้งเป็นกลาง
9. ล้างตะกอนต่อไปอีกด้วยกรดอะซิติกความเข้มข้นร้อยละ 10 โดยให้แช่อยู่นาน 5 นาที จำนวน 40 มิลลิลิตร
10. ล้างตะกอนครั้งสุดท้ายด้วยน้ำกลั่นจนน้ำที่ล้างน้ำไม่มีสภาพเป็นกรด
11. นำเข้าตู้อบที่อุณหภูมิ  $105 \pm 3$  องศาเซลเซียสเป็นเวลา 3 ชั่วโมงแล้วจึงนำออกมาใส่ในโถดูดความชื้น และทิ้งไว้ให้เย็น ซึ่งจนวนน้ำหนักคงที่ นำผลมาคำนวณหาปริมาณแอลฟาเซลลูโลส

$$\% \text{ปริมาณแอลฟาเซลลูโลส} = 100(W_1/W_2)$$

$W_1$  = น้ำหนักแอลฟาเซลลูโลสอบแห้ง (กรัม)

$W_2$  = น้ำหนักอบแห้งของผงตัวอย่าง (กรัม)

#### 4. การหาปริมาณลิกนินที่ไม่ละลายในกรดในวัตถุดิบและเชื้อตามมาตรฐาน TAPPI T222 om-98

##### วิธีการ

1. ชั่งตัวอย่างที่ปราศจากสารแทรก สำหรับวัตถุดิบ  $1\pm 0.1$  กรัม สำหรับเชื้อ  $2\pm 0.1$  กรัม โดยเทียบเป็นน้ำหนักอบแห้ง ถ่ายลงใน Beaker ขนาด 100 มิลลิลิตร
2. วาง Beaker ลงในอ่างน้ำแข็งแล้วค่อยๆเติม กรดซัลฟูริกความเข้มข้นร้อยละ 72 ที่แช่เย็น (10-15 องศาเซลเซียส) ไว้ในตู้เย็นลงไป 15 มิลลิลิตร พร้อมคนให้กระจายอย่างสม่ำเสมอ (ด้วยแท่งแก้ว) โดยอุณหภูมิอยู่ที่  $2\pm 1$  องศาเซลเซียส จนกระทั่งผลตัวอย่างละลายหมด
3. เมื่อผงตัวอย่างกระจายดีแล้วปิดปาก Beaker ด้วยกระจกนาฬิกา นำมาตั้งทิ้งไว้ในอ่างควบคุมอุณหภูมิ  $20\pm 1$  องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง พร้อมคนสารละลายอย่างสม่ำเสมอทุกๆ 15 นาที จนแน่ใจว่ามีการละลายสมบูรณ์
4. เติมน้ำกลั่น 300-400 มิลลิลิตร ลงใน Erlenmeyer flask แล้วเทสารละลายใน Beaker ลงใน Erlenmeyer flask ด้วย และให้เติมน้ำกลั่นลงไปอีกเพื่อให้กรดมีความเจือจางลงจนเหลือความเข้มข้นร้อยละ 3 จนถึงระดับ 575 มิลลิลิตร ที่ได้ทำเครื่องหมายไว้สำหรับผลตัวอย่างวัตถุดิบ และระดับ 1,540 มิลลิลิตรที่ได้ทำเครื่องหมายไว้สำหรับผงตัวอย่างเชื้อ
5. Reflux สารละลายเป็นเวลา 4 ชั่วโมง ด้วยการรักษาปริมาตรสารละลายใน Flask ให้คงที่
6. ปล่อยให้ตะกอนนอนก้น 1 ชั่วโมง นำมากรองผ่านถ้วยกรองเบอร์ 4 ที่ทราบน้ำหนักแล้ว โดยกรองน้ำใส่ก่อนแล้วจึงกรองตะกอนลิกนิน
7. ล้างลิกนินให้ปราศจากกรดด้วยน้ำร้อน
8. นำถ้วยกรองที่มีลิกนินอยู่ในตู้อบอุณหภูมิ  $100\pm 3$  องศาเซลเซียส เป็นเวลา 6 ชั่วโมง จนได้ น้ำหนักคงที่ โดยทิ้งไว้ในโถดูดความชื้นให้เย็นและชั่ง แล้วคำนวณหาปริมาณลิกนินร้อยละ

$$\% \text{ปริมาณลิกนิน} = 100(W_1/W_2)$$

$$W_1 = \text{น้ำหนักของลิกนินอบแห้ง} \quad (\text{กรัม})$$

$$W_2 = \text{น้ำหนักอบแห้งของผงตัวอย่าง} \quad (\text{กรัม})$$

## ภาคผนวก ค

## ตัวอย่างการคำนวณ

## 1. ร้อยละไฮโดรต็อกซิเจนชั้น

ร้อยละออกซิเจนก่อนทำปฏิกิริยา = 39.3 โดยโมล

ร้อยละออกซิเจนหลังทำปฏิกิริยา = 15.6 โดยโมล

มวลน้ำมันชีวภาพก่อนทำปฏิกิริยา = 38.7 กรัม

มวลน้ำมันชีวภาพหลังทำปฏิกิริยา = 4.30 กรัม

$$\begin{aligned} \text{ร้อยละไฮโดรต็อกซิเจนชั้น} &= \frac{(\%O_b)(m_b) - (\%O_a)(m_a)}{(\%O_b)(m_b)} \times 100 \\ &= \frac{(39.3)(387) - (15.6)(4.30)}{(39.3)(387)} \times 100 \\ &= 95.6 \end{aligned}$$

$\%O_b$  = ร้อยละออกซิเจนก่อนทำปฏิกิริยา

$\%O_a$  = ร้อยละออกซิเจนหลังทำปฏิกิริยา

$m_b$  = มวลน้ำมันชีวภาพก่อนทำปฏิกิริยา

$m_a$  = มวลน้ำมันชีวภาพหลังทำปฏิกิริยา

## ภาคผนวก ง

## ข้อมูลการทดลอง

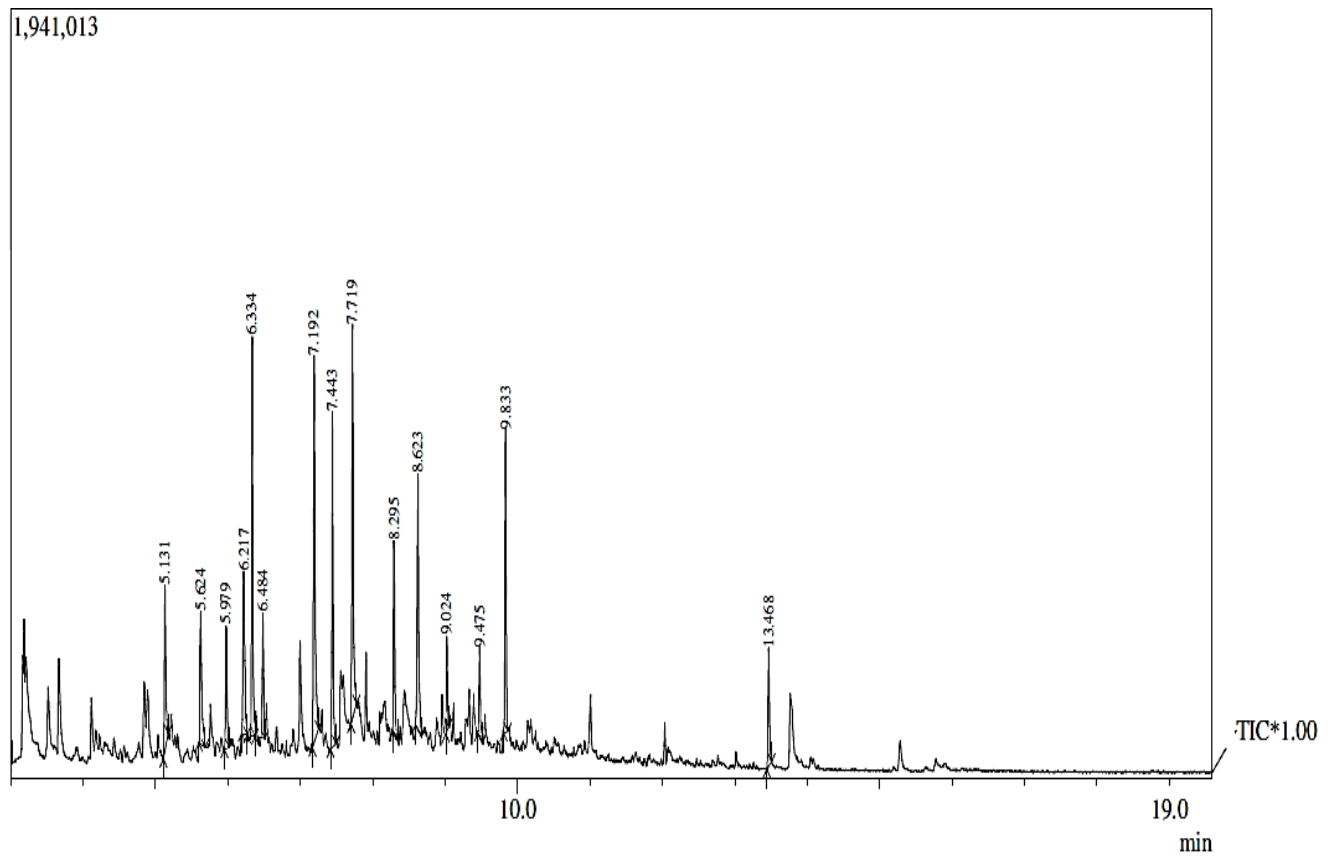
ตาราง ง-1 ผลของอุณหภูมิไฟโรไลซิสต่อร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์

อุณหภูมิ (องศาเซลเซียส)	ของเหลวควบแน่น	ของแข็ง	แก๊ส
500	26.3	35.8	37.9
450	27.0	40.3	32.7
400	32.1	39.8	28.2

ตาราง ง-2 ผลของความเร็วยวอบการหมุนสกรูไฟโรไลเซอร์ต่อร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์

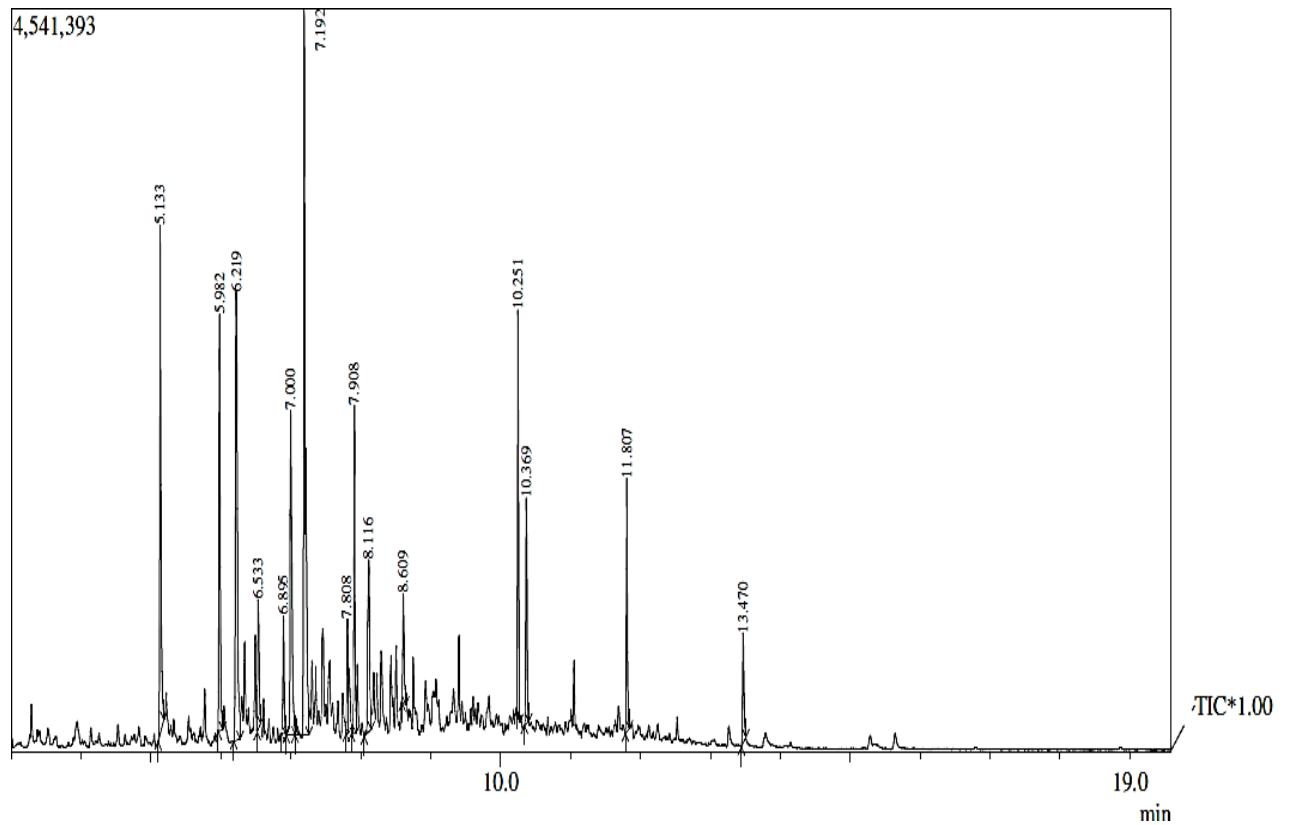
ความเร็วยวอบการหมุนสกรู (รอบต่อนาที)	ของเหลวควบแน่น	ของแข็ง	แก๊ส
60	27.0	40.3	32.7
40	27.0	40.3	32.7
20	32.5	37.0	30.5





Peak#	R.Time	I.Time	F.Time	Area	Area%	Peak Report Height	TIC leight%	A/H	Mark	Name
1	5.131	5.108	5.175	632758	5.83	417954	5.05	1.51		
2	5.624	5.600	5.683	537428	4.95	335213	4.05	1.60		
3	5.979	5.950	6.017	439203	4.05	309189	3.74	1.42		
4	6.217	6.192	6.267	693002	6.38	411406	4.97	1.68		
5	6.334	6.267	6.375	1192935	10.99	1006508	12.17	1.18	V	
6	6.484	6.375	6.508	372643	3.43	315785	3.82	1.18	V	
7	7.192	7.167	7.250	1374286	12.66	975855	11.80	1.40		
8	7.443	7.417	7.492	992458	9.14	845089	10.22	1.17		
9	7.719	7.700	7.775	1346436	12.41	996674	12.05	1.35		
10	8.295	8.275	8.342	632607	5.83	488402	5.90	1.29		
11	8.623	8.592	8.675	872974	8.04	642764	7.77	1.35		
12	9.024	9.008	9.050	247522	2.28	238905	2.89	1.03	V	
13	9.475	9.450	9.517	270484	2.49	225038	2.72	1.20		
14	9.833	9.808	9.867	809932	7.46	764290	9.24	1.05		
15	13.468	13.442	13.508	439046	4.05	298472	3.61	1.47		
				10853714	100.00	8271544	100.00			

รูปที่ ง-1 ผลการวิเคราะห์องค์ประกอบของน้ำมันชีวภาพก่อนไฮโดรดีออกซิจีเนชัน



Peak#	R.Time	I.Time	F.Time	Area	Area%	Peak Report TIC		A/H	Mark	Name
						Height	light%			
1	5.133	5.100	5.183	3899686	10.57	3101527	11.57	1.25		
2	5.982	5.958	6.025	3012240	8.16	2545637	9.49	1.18	V	
3	6.219	6.183	6.275	5137897	13.92	2741064	10.22	1.87		
4	6.533	6.517	6.567	1022973	2.77	788978	2.94	1.29		
5	6.895	6.867	6.925	961036	2.60	719242	2.68	1.33		
6	7.000	6.933	7.058	3466399	9.39	1981789	7.39	1.74		
7	7.192	7.058	7.258	7061259	19.13	4433627	16.54	1.59	V	
8	7.808	7.792	7.825	853581	2.31	701304	2.62	1.21	V	
9	7.908	7.867	7.933	2179317	5.91	2005767	7.48	1.08	V	
10	8.116	8.050	8.150	2007498	5.44	1048027	3.91	1.91		
11	8.609	8.592	8.642	815232	2.21	672595	2.51	1.21		
12	10.251	10.233	10.275	2283189	6.19	2474159	9.23	0.92		
13	10.369	10.342	10.400	1541760	4.18	1377965	5.14	1.11		
14	11.807	11.783	11.842	1643233	4.45	1548487	5.78	1.06		
15	13.470	13.442	13.508	1019059	2.76	670922	2.50	1.51		
				36904359	100.00	26811090	100.00			

รูปที่ ง-2 ผลการวิเคราะห์องค์ประกอบของน้ำมันซีราฟหลังไฮโดรดีออกซิเจนชั้น

ตารางที่ ง-3 ผลของภาวะในการทำปฏิกิริยาต่อร้อยละผลได้ และร้อยละไฮโดรดีออกซิเจนชั้นของน้ำ มั่นชีวภาพ

ร้อยละการเติมตัวเร่ง ปฏิกิริยา	เวลาปฏิกิริยา (ชั่วโมง)	ความดันแก๊สไฮโดรเจนเริ่มต้น (บาร์)	อุณหภูมิปฏิกิริยา (องศาเซลเซียส)	ร้อยละโดยน้ำหนัก				
				น้ำมันชีวภาพ	ของแข็ง	แก๊ส	น้ำ	ไฮโดรดีออกซิเจนชั้น
0	1	5	360	19.6	10.5	60.1	9.79	92.0
3	1	5	360	24.7	28.7	24.3	22.3	89.9
10	1	5	360	17.9	29.2	23.5	29.3	93.2
17	1	5	360	18.5	31.8	24.4	25.3	92.9
1	1	5	360	24.7	28.7	24.3	22.3	89.9
1	3	5	360	25.0	29.2	34.1	11.7	91.3
1	5	5	360	16.3	32.2	42.9	8.68	93.3
1	1	ไนโตรเจน 1 บาร์	360	16.8	41.0	11.2	31.1	92.6
1	1	5	360	24.7	28.7	24.3	22.3	89.9
1	1	9	360	24.0	27.3	24.6	24.2	89.2
1	1	5	340	26.9	22.3	28.0	22.9	88.9
1	1	5	360	24.7	28.7	24.3	22.3	89.9
1	1	5	380	12.1	22.57	34.45	30.9	95.4
1	1	5	420	11.1	28.98	48.2	11.7	95.6

ตารางที่ ง-3 ผลของภาวะในการทำปฏิกิริยาต่อร้อยละโดยโมลของผลิตภัณฑ์แก๊ส

ร้อยละการเติมตัวเร่ง ปฏิกิริยา	เวลาปฏิกิริยา (ชั่วโมง)	ความดันแก๊สไฮโดรเจนเริ่มต้น (บาร์)	อุณหภูมิปฏิกิริยา (องศาเซลเซียส)	ร้อยละโดยโมล			
				ไฮโดรเจน	คาร์บอนมอนอกไซด์	คาร์บอนไดออกไซด์	มีเทน
0	1	5	360	43.4	8.42	27.9	20.3
3	1	5	360	28.8	5.7	46.6	18.9
10	1	5	360	23.7	5.79	47.3	23.2
17	1	5	360	36.2	11.8	15.9	36.1
1	1	5	360	28.8	5.66	46.6	18.9
1	3	5	360	32.6	7.46	31.5	28.4
1	5	5	360	26.1	6.48	36.8	30.6
1	1	ไนโตรเจน 1 บาร์	360	16.6	16.8	26.2	40.3
1	1	5	360	28.8	5.66	46.6	18.9
1	1	9	360	43.0	5.06	36.9	15.0
1	1	5	340	33.4	3.94	55.4	7.26
1	1	5	360	28.8	5.66	46.6	18.9
1	1	5	380	28.1	6.51	39.3	26.1
1	1	5	420	20.6	5.08	35.5	38.7

### ประวัติผู้เขียนวิทยานิพนธ์

นายอานัฐชัย วงศ์จักร์ เกิดวันที่ 12 กันยายน 2530 สำเร็จการศึกษาระดับปริญญาตรี วิศวกรรมศาสตรบัณฑิต สาขาปิโตรเคมีและวัสดุพอลิเมอร์ ภาควิชาวิทยาการและวัสดุ คณะ วิศวกรรมศาสตร์และเทคโนโลยีอุตสาหกรรม มหาวิทยาลัยศิลปากร ปีการศึกษา 2552 และเข้า ศึกษาต่อในหลักสูตร วิทยาศาสตร์มหาบัณฑิต สาขาวิชาเคมีเทคนิค ภาควิชาเคมีเทคนิค จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ปีการศึกษา 2553 และได้เข้าร่วมการประชุมวิชาการนานาชาติ The first asean plus three graduate research congress ( AGRC) ในปี 2555