

ดีออกซิจีเนชันของไบโอดีเซลที่ได้จากไฟโรไลซิสของกระถินยักษ์ *Leucaena leucocephala*
โดยใช้แพลทินัมรองรับบนอะลูมินา

นางสาวจิราพร พยอมหอม

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามปริญญาหลักสูตรวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต
สาขาวิชาเทคโนโลยีเชื้อเพลิง ภาควิชาเคมีเทคนิค
คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
ปีการศึกษา 2554
ลิขสิทธิ์ ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

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.

DEOXYGENATION OF BIO-OIL DERIVED FROM PYROLYSIS OF *Leucaena*
leucocephala USING PLATINUM SUPPORTED ON ALUMINA

Miss Jiraporn Payormhorm

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

Department of Chemical Technology

Faculty of Science

Chulalongkorn University

Academic Year 2011

Copyright of Chulalongkorn University

จิราพร พยอมหอม : ดิโอออกซิเจนชั้นของไบโอออยล์ที่ได้จากการไพโรไลซิสของกระถินยักษ์ *Leucaena leucocephala* โดยใช้แพลทินัมรองรับบนอะลูมินา. (DEOXYGENATION OF BIO-OIL DERIVED FROM PYROLYSIS OF *Leucaena leucocephala* USING PLATINUM SUPPORTED ON ALUMINA) อ.ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก: ผศ.ดร.นพิตา ใหญ่ชีระนันท์, อ.ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม: ผศ.ดร. ประพันธ์ คุชลธารา, 95 หน้า

งานวิจัยนี้ศึกษาการปรับปรุงคุณภาพของไบโอออยล์ที่ได้จากการไพโรไลซิสของต้นกระถินยักษ์ผ่านกระบวนการดิวอกซิเจนชั้นเร่งปฏิกิริยาด้วยแพลทินัมรองรับบนอะลูมินา (Pt/Al_2O_3) สำหรับงานวิจัยนี้ศึกษาภาวะในการดิวอกซิเจนชั้น ได้แก่ ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา อุณหภูมิ ระยะเวลา ความดันเริ่มต้นของแก๊สไนโตรเจน และปริมาณแก๊สไฮโดรเจน พบว่าการดิวอกซิเจนชั้นที่อุณหภูมิ 420 องศาเซลเซียส ภายใต้บรรยากาศไนโตรเจนเป็นเวลา 1 ชั่วโมง และใช้ Pt/Al_2O_3 ร้อยละ 10 โดยน้ำหนักเป็นภาวะที่สามารถกำจัดสารประกอบออกซิเจนในไบโอออยล์ได้สูงประมาณ ร้อยละ 94 ผ่านกระบวนการรีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำ ปฏิกิริยาออกเตอร์แก๊สซิฟท์ และดีไฮเดรชัน เมื่อพิจารณาองค์ประกอบทางเคมีของไบโอออยล์ที่ได้จากการไพโรไลซิสกระถินยักษ์ ฟางข้าว สำหรับาย และซีเลื่อย พบว่าไบโอออยล์ที่ได้จากการไพโรไลซิสของฟางข้าวให้ผลการกำจัดออกซิเจนได้สูงสุดที่ร้อยละ 94 สารประกอบทางเคมีในไบโอออยล์ที่ได้จากการไพโรไลซิสของชีวมวลเหล่านี้ซึ่งถูกวิเคราะห์ด้วยเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี-แมสสเปกโทรโฟโตมิเตอร์ (GC-MS) ก่อนและหลังการดิวอกซิเจนชั้นเร่งปฏิกิริยา ผลการทดลองพบว่าไม้กระถินยักษ์และซีเลื่อยซึ่งเป็นไม้เนื้อแข็งมีองค์ประกอบของลิกนินสูงกว่าให้ผลิตภัณฑ์ไบโอออยล์ที่มีความซับซ้อนของสารประกอบออกซิเจนมากกว่าโดยอยู่ในรูปของฟีนอล และอนุพันธ์ของฟีนอล ซึ่งยากต่อการกำจัดสารประกอบออกซิเจนเมื่อเทียบกับไบโอออยล์ที่ได้จากการไพโรไลซิสฟางข้าวและฟางข้าว

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

##52722539 23: MAJOR FUEL TECHNOLOGY

KEYWORDS: BIO-OIL/ PYROLYSIS/ BIOMASS/ DEOXYGENATION/ CATALYST/
AQUEOUS PHASE REFORMING

JIRAPORN PAYORMHORM: DEOXYGENATION OF BIO-OIL DERIVED FROM
PYROLYSIS OF *Leucaena leucocephala* USING PLATINUM SUPPORTED ON
ALUMINA. ADVISOR: ASST. PROF. NAPIDA HINCHIRANAN, Ph.D., CO- ADVISOR:
ASST. PROF. PRAPAN KUCHONTHARA, Ph.D., 95 pp.

This article studied the quality improvement of bio-oil obtained from pyrolysis of *Leucaena leucocephala* via deoxygenation catalyzed by platinum supported on alumina ($\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$). For this research studied the condition of deoxygenation such as catalyst loading, temperature, reaction time, initial pressure of nitrogen and hydrogen content. The deoxygenation found that the reaction temperature of 420 °C under N_2 atmosphere for 1 hour and using 10% (w/w) of $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ was the condition to eliminate the oxygenated compounds in the bio-oil ca. 94% via steam reforming, water-gas shift reaction and dehydration. To consider the chemical compounds of bio-oil derived from pyrolysis *Leucaena luecocephala*, rice straw, algae and sawdust, the results indicated that bio-oil derived from pyrolysis of algae gave the highest of oxygen removal as ca. 94%. The chemical compounds in bio-oils obtained from pyrolysis of these biomass were analyzed by using a gas chromatography-mass spectrophotometer (GC-MS) before and after catalytic deoxygenation. The results showed that *Leucaena leucocephala* and sawdust, which are hard woods were composed with higher lignin content. It gave the product of bio-oil with more complexity of oxygenated compounds such as the phenol and its derivatives in the bio-oil, resulting in the higher difficulty to remove oxygenated compounds than algae and rice straw.

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

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

Academic Year:.....2011..... Co-Advisor's Signature.....

กิตติกรรมประกาศ

ขอขอบพระคุณผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. นพิตา นิญชีระนันท์ อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ และผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. ประพันธ์ คูชดธारा อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม ที่กรุณาให้คำปรึกษาและแนะนำการทำวิจัย ตลอดจนคณาจารย์ทุกท่านในภาควิชาเคมีเทคนิคที่กรุณาให้คำแนะนำและข้อคิดเห็นต่างๆ ในการวิจัยมาโดยตลอด

ขอขอบคุณการสนับสนุนจากสถาบันวิจัยและเทคโนโลยี บริษัท ปตท. จำกัด (มหาชน) และศูนย์ความเป็นเลิศแห่งชาติด้านปิโตรเลียม ปิโตรเคมี และวัสดุขั้นสูง

กราบขอบพระคุณรองศาสตราจารย์ ดร. เกียรติ พุฒษาทร ประธานกรรมการสอบวิทยานิพนธ์ ดร.กันย์ กังวานสายชล และผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.ประเสริฐ เรียบร้อยเจริญ ที่กรุณามาเป็นกรรมการสอบวิทยานิพนธ์ ตลอดจนให้คำแนะนำและข้อเสนอแนะต่าง ๆ ที่เป็นประโยชน์ต่องานวิจัยเป็นอย่างยิ่ง

ขอขอบคุณบุคลากรในภาควิชาเคมีเทคนิคทุกท่านที่ได้อำนวยความสะดวกในการใช้ห้องปฏิบัติการ และอำนวยความสะดวกในการใช้เครื่องมือและอุปกรณ์ต่าง ๆ ในการทำงานวิจัยให้สำเร็จลุล่วงไปได้ด้วยดี และขอขอบคุณพี่ ๆ เพื่อน ๆ และน้อง ๆ ในภาควิชาเคมีเทคนิคที่ช่วยเหลือและเป็นกำลังใจในการทำวิทยานิพนธ์

สุดท้ายนี้ขอกราบขอบพระคุณบิดา มารดา และครอบครัววงไวมรเวช รวมถึงผู้มีอุปการคุณทุกท่านที่ให้กำลังใจ ให้คำแนะนำ ความช่วยเหลือ และให้การสนับสนุนตลอดจนสำเร็จการศึกษา

สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย.....	ง
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ.....	จ
กิตติกรรมประกาศ.....	ฉ
สารบัญ.....	ช
สารบัญตาราง.....	ฎ
สารบัญภาพ.....	ฏ
บทที่	
1 บทนำ.....	1
1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา.....	1
1.2 วัตถุประสงค์ของการวิจัย.....	3
1.3 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ.....	3
1.4 ขั้นตอนการดำเนินการวิจัย.....	3
2 ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	6
2.1 แนวคิดและทฤษฎี.....	6
2.2 ชีวมวล.....	7
2.2.1 องค์ประกอบสำคัญในชีวมวล.....	9
2.2.2 การเปลี่ยนรูปชีวมวลเป็นพลังงาน.....	11
2.3 กระถินยักษ์.....	13
2.4 ไพโรไลซิส.....	13
2.4.1 กลไกการเกิดไพโรไลซิส.....	14

บทที่	หน้า
2.4.2 ชนิดของการไฟโรไลซิส.....	15
2.4.3 ปัจจัยต่าง ๆ ที่เกี่ยวข้องกับการไฟโรไลซิส.....	16
2.5 ไบโอดีออยล์.....	17
2.5.1 ลักษณะทางกายภาพของไบโอดีออยล์.....	17
2.5.1.1 น้ำ.....	17
2.5.1.2 ออกซิเจน.....	18
2.5.1.3 ความหนืด.....	19
2.5.1.4 ความเป็นกรด.....	19
2.5.1.5 ค่าความร้อน.....	20
2.5.1.6 เถ้า.....	20
2.5.2 องค์ประกอบของไบโอดีออยล์.....	20
2.5.3 การประยุกต์การใช้ไบโอดีออยล์.....	22
2.6 การปรับปรุงคุณภาพไบโอดีออยล์.....	22
2.6.1 ไฮโดรดีออกซิจีเนชัน.....	24
2.6.2 การแตกตัวเชิงเร่งของไบโอดีออยล์.....	28
2.6.3 อิมัลซิฟิเคชัน.....	28
2.6.4 การรีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำ.....	29
3 เครื่องมือและวิธีการทดลอง.....	32
3.1 เครื่องมือและอุปกรณ์ที่ใช้ในงานวิจัย.....	32
3.2 สารเคมีที่ใช้.....	33
3.3 ขั้นตอนการดำเนินการวิจัย.....	33
3.3.1 การเตรียมตัวอย่างชีวมวล.....	33

บทที่	หน้า
3.3.2 การเตรียมไบโอออยล์.....	34
3.3.3 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา.....	35
3.3.4 ดื่อกซิจิเนชันเชิงเร่งปฏิกิริยา.....	36
3.3.5 การวิเคราะห์สมบัติของชีวมวล ไบโอออยล์ และผลิตภัณฑ์ก่อนและ หลังกระบวนการดื่อกซิจิเนชันเชิงเร่งปฏิกิริยา.....	37
3.3.5.1 การวิเคราะห์สมบัติของชีวมวล.....	37
3.3.5.2 การวิเคราะห์ไบโอออยล์ก่อนและหลังการดื่อกซิจิเนชัน.....	37
3.3.5.3 การวิเคราะห์ผลิตภัณฑ์แก๊สด้วยแก๊สโครมาโทกราฟีชนิดดีเทค เตอร์แบบนำความร้อน.....	38
3.3.6 การคำนวณผลลัพท์จากการทดลอง.....	39
4 วิจารณ์ผลการทดลอง.....	41
4.1 การวิเคราะห์สมบัติของกระถินยักษ์.....	41
4.1.1 การวิเคราะห์แบบประมาณ (Proximate analysis) และการวิเคราะห์ แบบแยกธาตุ (Ultimate analysis) ของกระถินยักษ์.....	41
4.1.2 การวิเคราะห์คุณสมบัติในการสลายตัวของกระถินยักษ์ด้วยเทคนิค เทอร์โมกราวิเมตริก (Thermogravimetric analysis, TGA).....	42
4.2 การวิเคราะห์ไบโอออยล์ที่ได้จากการไพโรไลซิสกระถินยักษ์.....	43
4.2.1 ร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์.....	44
4.3 ดื่อกซิจิเนชันเชิงเร่งปฏิกิริยาของไบโอออยล์จากไพโรไลซิสกระถินยักษ์.....	44
4.3.1 ผลของปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาต่อการดื่อกซิจิเนชัน.....	44
4.3.2 ผลของอุณหภูมิต่อการดื่อกซิจิเนชัน.....	48
4.3.3 ผลของระยะเวลาต่อการดื่อกซิจิเนชัน.....	50

บทที่	หน้า
4.3.4 ผลของความดันเริ่มต้นของแก๊สไฮโดรเจนต่อการดีออกซิจีเนชัน.....	51
4.3.5 ผลของแก๊สไฮโดรเจนต่อการดีออกซิจีเนชัน.....	54
4.4 สมดุลมวลและสมดุลออกซิเจนของการดีออกซิจีเนชันของไบโโอดอยล์.....	57
4.5 ผลของชนิดของชีวมวลต่อการดีออกซิจีเนชันเชิงเร่งปฏิกิริยา.....	58
4.6 องค์ประกอบของไบโโอดอยล์ก่อนและหลังการดีออกซิจีเนชัน.....	63
4.7 ผลของตัวเร่งปฏิกิริยาร่วมกับโลหะแพลทินัม.....	66
5 สรุปผลการวิจัย และข้อเสนอแนะการวิจัย.....	69
5.1 สรุปผลการวิจัย.....	69
5.2 ข้อเสนอแนะการวิจัย.....	71
รายการอ้างอิง.....	73
ภาคผนวก.....	79
ภาคผนวก ก การคำนวณ.....	80
ภาคผนวก ข การวิเคราะห์สมบัติของแข็ง.....	88
ภาคผนวก ค ข้อมูลจากการทดลอง.....	92
ประวัติผู้เขียนวิทยานิพนธ์.....	96

สารบัญตาราง

ตารางที่	หน้า
2.1 สมบัติทั่วไปของไบโอออยล์และเชื้อเพลิงปิโตรเลียม	18
2.2 ปริมาณของสารประกอบหลักในองค์ประกอบอินทรีย์ของไบโอออยล์จาก <i>P. indicu</i>	21
4.1 การวิเคราะห์แบบประมาณและแบบแยกธาตุของกระถินยักษ์.....	41
4.2 ร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์จากการไพโรไลซิสกระถินยักษ์.....	43
4.3 การวิเคราะห์ธาตุ ปริมาณน้ำ และค่าความร้อนของผลิตภัณฑ์เหลวจากการไพโรไลซิส กระถินยักษ์.....	44
4.4 การวิเคราะห์แบบประมาณและแบบแยกธาตุ ค่าความร้อน และร้อยละผลได้ของ ผลิตภัณฑ์จากการไพโรไลซิสของชีวมวลชนิดต่างๆ.....	60
4.5 ร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์และร้อยละการกำจัดสารประกอบออกซิเจนของไบโอออยล์ จากชีวมวลชนิดต่าง ๆ	62
4.6 ปริมาณธาตุของแข็งสีขาวที่ได้จากการดีออกซิเจนชั้นของไบโอออยล์จากไพโรไลซิส ของสาหร่าย.....	63
4.7 ร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์และร้อยละการกำจัดสารประกอบออกซิเจนในไบโอออยล์ จากการไพโรไลซิสของกระถินยักษ์ด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาต่าง ๆ.....	67
4.8 ผลของตัวเร่งปฏิกิริยาต่าง ๆ ต่อองค์ประกอบของผลิตภัณฑ์แก๊ส.....	68

สารบัญภาพ

ภาพที่	หน้า
2.1 องค์ประกอบทั่วไปในชีวมวล.....	9
2.2 โครงสร้างทางเคมีของเซลลูโลส.....	10
2.3 โครงสร้างของลิกนินซึ่งแสดงหมู่ไฮดรอกซีและเมทอกซีและโครงสร้างของอนุมูลของ ฟีนอกซี (phenoxyradical).....	11
2.4 กระจินยักษ์.....	13
2.5 การประยุกต์ใช้ไบโอออยล์.....	23
2.6 ตัวอย่างของปฏิกิริยาซึ่งเกิดจากการปรับปรุงคุณภาพไบโอออยล์.....	24
2.7 กลไกการเกิดไฮโดรดีออกซิเจเนชันบนตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะทรานซิชัน.....	26
2.8 ภาพรวมของการผลิตไบโอออยล์ด้วยการปรับปรุงคุณภาพเชิงเร่งของไบโอออยล์.....	30
3.1 แผนภาพชุดอุปกรณ์สำหรับไพโรไลซิสเพื่อผลิตไบโอออยล์จากชีวมวล.....	34
4.1 การสลายตัวทางความร้อนของกระจินยักษ์ด้วยเทคนิคเทอร์โมกราวิเมตริก.....	42
4.2 ผลของปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/Al ₂ O ₃ ต่อ (ก) ร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์ และ (ข) ร้อยละการกำจัดสารประกอบออกซิเจนในไบโอออยล์.....	45
4.3 ผลของปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาต่อองค์ประกอบของผลิตภัณฑ์แก๊ส.....	46
4.4 สมมติฐานกลไกการเกิดปฏิกิริยาของการดีออกซิเจเนชันของไบโอออยล์เร่งปฏิกิริยาด้วย Pt/Al ₂ O ₃	47
4.5 ผลของอุณหภูมิในการดีออกซิเจเนชันต่อ (ก) ร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์ และ (ข) ร้อยละการกำจัดสารประกอบออกซิเจนในไบโอออยล์.....	48
4.6 ผลของอุณหภูมิในการดีออกซิเจเนชันต่อองค์ประกอบของผลิตภัณฑ์แก๊ส.....	49
4.7 ผลของเวลาในการทำปฏิกิริยาต่อ (ก) ร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์ และ (ข) ร้อยละการ กำจัดสารประกอบออกซิเจนในไบโอออยล์.....	50
4.8 ผลของระยะเวลาในการดีออกซิเจเนชันต่อองค์ประกอบของผลิตภัณฑ์แก๊ส.....	51

ภาพที่	หน้า
4.9 ผลของความดันเริ่มต้นของแก๊สไนโตรเจนต่อ (ก) ร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์ (ข) ร้อยละการกำจัดสารประกอบออกซิเจนในไบโอออยล์.....	52
4.10 ผลของความดันแก๊สไนโตรเจนเริ่มต้นในการดีออกซิจีเนชันต่อองค์ประกอบของผลิตภัณฑ์แก๊ส.....	53
4.11 ผลของปริมาณแก๊สไฮโดรเจนในบรรยากาศต่อ (ก) ร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์ และ (ข) ร้อยละการกำจัดสารประกอบออกซิเจนในไบโอออยล์.....	54
4.12 กลไกของการเปิดวงแหวนไซโคลเฮกเซน.....	55
4.13 ผลของปริมาณแก๊สไฮโดรเจนในแก๊สผสมสำหรับการดีออกซิจีเนชันของไบโอออยล์ต่อองค์ประกอบของผลิตภัณฑ์แก๊ส.....	56
4.14 สมดุลมวลของการไพโรไลซิสและดีออกซิจีเนชันเชิงเร่งปฏิกิริยาของไบโอออยล์จากกระถินยักษ์ด้วย Pt/Al ₂ O ₃	57
4.15 สมดุลออกซิเจนของการไพโรไลซิสและดีออกซิจีเนชันเชิงเร่งปฏิกิริยาของไบโอออยล์จากกระถินยักษ์ด้วย Pt/Al ₂ O ₃	58
4.16 องค์ประกอบทางเคมีของไบโอออยล์ที่ได้จากการไพโรไลซิส (ก) กระถินยักษ์ (ข) ขี้เลื่อย (ค) สาหร่าย และ(ง) ฟางข้าวก่อนและหลังผ่านการดีออกซิจีเนชันเชิงเร่งปฏิกิริยาด้วย Pt/Al ₂ O ₃	64
4.17 กลไกการกำจัดออกซิเจนออกจากสารประกอบแอมโรมาติกระหว่างการดีออกซิจีเนชันของไบโอออยล์.....	64

บทที่ 1

บทนำ

1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา

จากความต้องการใช้พลังงานเชื้อเพลิงของประชากรที่เพิ่มสูงขึ้นในปัจจุบัน และมีแนวโน้มว่าจะสูงขึ้นอย่างต่อเนื่องในอนาคต ทำให้แหล่งพลังงานเชื้อเพลิงหลักอย่างเชื้อเพลิงฟอสซิล (fossil fuel) มีปริมาณลดลงและมีราคาเพิ่มสูงขึ้นทุกปี อีกทั้งกระบวนการการเปลี่ยนรูปเชื้อเพลิงฟอสซิลเป็นพลังงานยังเป็นการปลดปล่อยแก๊สเรือนกระจก (green house gas) ซึ่งประกอบด้วยแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ (carbondioxide, CO₂) เป็นแก๊สหลัก (Bulusheva และ Rossa , 2011; Zhao และคณะ, 2011) ดังนั้นทั่วโลกจึงมีความพยายามในการค้นคว้าและวิจัยแหล่งพลังงานทางเลือกใหม่ในหลากหลายรูปแบบ เช่น พลังงานจากชีวมวล พลังงานลม พลังงานแสงอาทิตย์ เป็นต้น เพื่อใช้เป็นแหล่งพลังงานในอนาคต สำหรับประเทศเกษตรกรรมพบว่าพลังงานจากชีวมวลเป็นแหล่งพลังงานทางเลือกที่น่าสนใจ เนื่องจากชีวมวลสามารถปลูกขึ้นได้ในปริมาณมาก มีราคาถูก เป็นเศษวัสดุเหลือใช้จากการเกษตร อีกทั้งสามารถแปรรูปเป็นพลังงานเชื้อเพลิงได้ด้วยกระบวนการที่หลากหลายวิธี ได้แก่ กระบวนการเผาไหม้ (combustion) เพื่อผลิตกระแสไฟฟ้า กระบวนการหมักเพื่อให้ได้แอลกอฮอล์ (fermentation) กระบวนการผลิตไบโอดีเซล และกระบวนการการสลายตัวทางความร้อนหรือไพโรไลซิส (pyrolysis) ซึ่งเป็นกระบวนการแปรรูปชีวมวลให้เป็นเชื้อเพลิงเหลวและกำลังเป็นที่ได้รับความสนใจ (Dama และคณะ, 2008) นอกจากนี้การใช้ชีวมวลเป็นแหล่งพลังงานทางเลือกนั้นยังทำให้การปลดปล่อยคาร์บอนไดออกไซด์สุทธิเป็นศูนย์ ซึ่งช่วยลดปัจจัยของการภาวะโลกร้อนได้อีกด้วย

ไพโรไลซิสนับว่าเป็นการแปรรูปชีวมวลให้เป็นเชื้อเพลิงเหลววิธีหนึ่งที่ยั่งยืน ไม่ซับซ้อน และมีประสิทธิภาพสูง ไพโรไลซิสเป็นกระบวนการสลายตัวทางเคมีด้วยความร้อนภายใต้ภาวะไร้ออกซิเจน ผลิตภัณฑ์ที่ได้ประกอบด้วยผลิตภัณฑ์เหลว แก๊ส และของแข็งหรือถ่านชาร์ โดยผลิตภัณฑ์เหลวหรือเชื้อเพลิงเหลวที่ได้จากไพโรไลซิสของชีวมวลสามารถเรียกอีกอย่างได้ว่า “ไบโอยล์” (Fisk และคณะ, 2009)

สำหรับงานวิจัยนี้ศึกษาการผลิตไบโอยล์จากชีวมวลชนิดต่าง ๆ ได้แก่ กระถินยักษ์ ฟางข้าว สาหร่าย และขี้เลื่อย จากชีวมวลดังกล่าวข้างต้นนั้น กระถินยักษ์นับได้ว่าเป็นพืชที่มีศักยภาพ

ในการนำมาผลิตเป็นเชื้อเพลิงทางเลือก เนื่องจากกระถินยักษ์เป็นไม้ยืนต้นที่มีอัตราการเจริญเติบโตสูง เหมาะสำหรับการนำไปใช้ประโยชน์หลากหลาย เช่น การผลิตเอทานอล ใช้เป็นอาหารสัตว์ การผลิตเชื้อสำหรับอุตสาหกรรมกระดาษ และใช้เป็นไม้ฟืนสำหรับให้ความร้อนได้โดยตรง (Al-Mefarrej และคณะ, 2011) ดังนั้นในงานวิจัยนี้จึงเลือกกระถินยักษ์มาเป็นชีวมวลหลักเพื่อใช้ในการศึกษาผลของปัจจัยต่าง ๆ ต่อการปรับปรุงคุณภาพของไบโอดีเซลด้วยดีออกซิเจนชั้นเชิงเร่งปฏิกิริยา

ไบโอดีเซลที่ได้จากการไพโรไลซิสของชีวมวลสามารถนำไปใช้งานได้สะดวกเมื่อเปรียบเทียบกับชีวมวลมาใช้เป็นเชื้อเพลิงโดยตรง เนื่องจากไบโอดีเซลมีค่าความร้อนต่อน้ำหนักมากกว่า แต่การนำไบโอดีเซลที่ได้จากไพโรไลซิสชีวมวลมาใช้เป็นเชื้อเพลิงโดยตรงกับเครื่องยนต์ยังคงมีข้อจำกัด เนื่องจากสารประกอบออกซิเจน (oxygenated compounds) ที่อยู่ในไบโอดีเซล ซึ่งเกิดขึ้นจากการสลายตัวของสายโซ่พอลิเมอร์ (depolymerization) และการแตกหักของโมเลกุล (fragmentation) ของเซลลูโลส (cellulose) เฮมิเซลลูโลส (hemicelluloses) และลิกนิน (lignin) ในชีวมวลระหว่างการไพโรไลซิส โดยทั่วไปแล้วสามารถพบสารประกอบออกซิเจนร้อยละ 35-40 โดยน้ำหนักในไบโอดีเซลในหลายรูปแบบ เช่น กรดอินทรีย์ แอลกอฮอล์ อัลดีไฮด์ คีโตน กวายอะคอล (guaiacol) ซัยริงคอล (syringol) ฟีนอล (phenol) และอนุพันธ์ของฟีนอล (phenol derivative) (Qi และคณะ, 2007; Yakovlev และคณะ, 2009) สารประกอบออกซิเจนเหล่านี้ส่งผลให้ไบโอดีเซลมีค่าความร้อนต่ำ มีฤทธิ์ กัดกร่อนไม่มีเสถียรภาพจึงส่งผลให้ไบโอดีเซลมีความหนืดสูงระหว่างการจัดเก็บ

เพื่อปรับปรุงคุณภาพของไบโอดีเซล กระบวนการดีออกซิเจนชั้นเชิงเร่งปฏิกิริยาจึงถูกนำมาใช้เพื่อกำจัดสารประกอบออกซิเจนออกจากไบโอดีเซล โดยทั่วไปตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้สำหรับกระบวนการนี้ได้แก่ โลหะมีตระกูล เช่น แพลทินัม (platinum, Pt) (Fisk C.A และคณะ, 2009) แพลเลเดียม (palladium, Pd) (Simakova และคณะ, 2009) นิกเกิล (nickel, Ni) นิกเกิล-โมลิบดีนัม (nickel-molybdenum, NiMo) (Ying และคณะ, 2009) และโคบอลต์-โมลิบดีนัมซัลไฟด์ (cobalt molybdenum sulphide, CoMoS) (Centeno, Laurent และ Delmon, 1995) เป็นต้น สำหรับงานวิจัยก่อนหน้านี้ได้ศึกษาดีออกซิเจนชั้นเชิงเร่งปฏิกิริยาด้วยโลหะแพลทินัมและนิกเกิลพบว่าสามารถกำจัดออกซิเจนออกจากไบโอดีเซลสังเคราะห์ผ่านกระบวนการรีฟอร์มมิ่งในส่วนที่เกี่ยวข้องกับน้ำ (aqueous phase reforming, APR) ซึ่งสามารถกำจัดโมเลกุลของสารประกอบออกซิเจนในรูปของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์และน้ำ โดยการสลายพันธะระหว่างคาร์บอน-คาร์บอน

(C-C) และคาร์บอน-ไฮโดรเจน(C-H) หรือออกซิเจน-ไฮโดรเจน(O-H) ซึ่งไบโอออยล์สังเคราะห์ที่ใช้ในการศึกษาส่วนมากเป็นสารประกอบออกซิเจนที่พบได้ในไบโอออยล์ที่ยังไม่ได้ผ่านกระบวนการปรับปรุงคุณภาพ เช่น แอนิซอล (anisole) กวียอะคอล เฟอรัฟูรอล (furfural) และฟีนอล เป็นต้น เพื่อลดความซับซ้อนในการศึกษาเมื่อเปรียบเทียบกับโมเลกุลสารประกอบออกซิเจนในไบโอออยล์จริงที่ได้จากการไพโรไลซิสของชีวมวล

ดังนั้นงานวิจัยนี้มีจุดมุ่งหมายเพื่อกำจัดสารประกอบออกซิเจนออกจากไบโอออยล์จริงซึ่งได้มาจากไพโรไลซิสของต้นกระถินยักษ์โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมบนตัวรองรับอะลูมินา ศึกษาภาวะในการทำปฏิกิริยาที่เหมาะสม และหาโลหะที่มีประสิทธิภาพเพื่อนำมาใช้ร่วมกับแพลทินัมในการกำจัดออกซิเจน

1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย

เพื่อลดปริมาณออกซิเจนของไบโอออยล์ด้วยกระบวนการดีออกซิเจเนชันเชิงเร่งปฏิกิริยา โดยศึกษาผลของตัวแปรต่างๆ ได้แก่ ปริมาณแพลทินัมบนอะลูมินา ชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยาร่วม ความดันแก๊สเริ่มต้น อัตราส่วนระหว่างไนโตรเจน/ไฮโดรเจนและเวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา ต่อปริมาณออกซิเจน และสมบัติของไบโอออยล์

1.3 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

- 1) ได้ภาวะที่เหมาะสมต่อการกำจัดออกซิเจน และสามารถนำไบโอออยล์ที่ผ่านการปรับปรุงคุณภาพไปใช้เป็นพลังงานทดแทนได้
- 2) สามารถนำชีวมวลเหลือใช้ชนิดต่าง ๆ ที่มีอยู่ในท้องถิ่นมาผลิตไบโอออยล์ด้วยกระบวนการไพโรไลซิส และปรับปรุงคุณภาพเพื่อให้เป็นเชื้อเพลิงเหลวที่มีสมบัติเหมาะสมในการนำไปใช้เป็นพลังงานทดแทนได้

1.4 ขั้นตอนการดำเนินการวิจัย

- 1) ทบทวนงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง เตรียมอุปกรณ์และสารเคมีต่าง ๆ ในการทดลอง
- 2) วิเคราะห์สมบัติเบื้องต้นของชีวมวลก่อนไพโรไลซิส

- การวิเคราะห์แบบประมาณและการวิเคราะห์แบบแยกธาตุ (proximate and ultimate analysis)
- การวิเคราะห์หาค่าความร้อน (gross calorific value)
- การสลายตัวทางความร้อนด้วยเทคนิคเทอร์โมกราวิเมตริก (thermogravimetric analysis, TGA)

3) ไพโรไลซิสของชีวมวล

- 3.1) นำต้นกระถินยักษ์มาตัด บดให้ละเอียด และคัดขนาดระหว่าง 0.5-1.0 มิลลิเมตร แล้วนำไปอบแห้งที่อุณหภูมิ 105 องศาเซลเซียส ซ้ำมาคั้นเพื่อไล่ความชื้น
 - 3.2) นำตัวผงกระถินยักษ์จำนวน 50 กรัมมาไพโรไลซิสที่อุณหภูมิ 450 องศาเซลเซียสในเครื่องปฏิกรณ์แบบเบดนิ่ง (fixed bed reactor) ภายใต้บรรยากาศไนโตรเจน
 - 3.3) เก็บไบโอออยล์ที่ได้จากการควบแน่น (condensate oil) ของไอระเหยในภาชนะที่แช่ในอ่างน้ำแข็งร่วมกับไบโอออยล์ที่ติดภายในเครื่องปฏิกรณ์และถ่านชาร์ และนำไปใช้เป็นไบโอออยล์สำหรับกระบวนการดีออกซิเจนชันเชิงเร่งปฏิกิริยาต่อไป
- 4) สังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมบนอะลูมินาด้วยวิธีฝังเปียกแบบพอดิเอ็บซุ่ม (incipient wetness impregnation method) โดยเตรียมให้มีโลหะแพลทินัมร้อยละ 1 โดยน้ำหนักบนตัวรองรับอะลูมินา และสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาอื่น ๆ โดยมีโลหะอื่นร่วมกับตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัม ได้แก่ โคบอลต์โมลิบดีนัมซัลไฟด์ (cobalt molybdenum sulfide, CoMoS) และการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมโดยใช้ไททาเนียมไดออกไซด์ (titaniumdioxide, TiO_2) เป็นตัวรองรับ
 - 5) วิเคราะห์ปริมาณโลหะต่าง ๆ บนตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยการวัดระดับการกระจายพลังงานที่ สะท้อนออกมาในรูปรังสีเอกซ์ (Energy dispersive X-Ray fluorescence spectroscopy, EDX)

6) ดัชนีออกซิเจนชั้นของไบโโอบอยล์ ตัวแปรที่ใช้ในการศึกษา ได้แก่

- ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมรองรับด้วยอะลูมินา ได้แก่ ร้อยละ 0, 10, 20 และ 30 โดยน้ำหนักของไบโอบอยล์
- อุณหภูมิที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา ได้แก่ 300-420 องศาเซลเซียส
- ระยะเวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา ได้แก่ 0.5 – 5 ชั่วโมง
- ความดันเริ่มต้นของไนโตรเจน ได้แก่ 2-8 บาร์
- อัตราส่วนระหว่างไนโตรเจน/ไฮโดรเจน ได้แก่ 100/0 , 75/25 , 50/50 , 25/75 และ 0/100
- ชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยาอื่น ๆ โดยมีโลหะอื่นร่วมกับตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัม ได้แก่ โคบอลต์โมลิบดีนัมซัลไฟด์ และการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัม โดยใช้ไททานเนียมไดออกไซด์เป็นตัวรองรับ

7) วิเคราะห์สมบัติของไบโอบอยล์ภายหลังผ่านดัชนีออกซิเจนชั้น ดังนี้

- การเปลี่ยนแปลงปริมาณออกซิเจนในไบโอบอยล์ด้วยเครื่องวิเคราะห์แบบแยกธาตุ (CHN analyzer)
- องค์ประกอบต่าง ๆ ในไบโอบอยล์ด้วยเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี-แมสสเปกโทรโฟโตมิเตอร์ (GC-MS)
- วิเคราะห์ปริมาณน้ำในไบโอบอยล์ด้วยเทคนิค Karl's fisher
- วิเคราะห์ปริมาณแก๊สองค์ประกอบที่เกิดขึ้นด้วยเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี (GC)
- วิเคราะห์ค่าความร้อนด้วยเครื่องวิเคราะห์ความร้อน (bomb calorimeter)

8) รวบรวมข้อมูล วิเคราะห์ผล และเขียนวิทยานิพนธ์

บทที่ 2

ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

2.1 แนวคิดและทฤษฎี

จากจำนวนประชากรที่เพิ่มสูงขึ้นส่งผลให้เกิดขยายตัวของภาคอุตสาหกรรมและเทคโนโลยีรวมทั้งการใช้พลังงานเพื่อผลิตสินค้าทั้งอุปโภคและบริโภคให้เพียงพอต่อความต้องการของประชากร และยังคงสูงขึ้นอย่างต่อเนื่องในทุก ๆ ปี และอาจเป็นสองเท่าระหว่างปีค.ศ. 2000 ถึง 2050 ในขณะที่เดียวกันแหล่งเชื้อเพลิงสำหรับผลิตพลังงานก็กำลังลดลงและหมดไปเช่นกัน ซึ่งเป็นที่ทราบกันดีว่าพลังงานเชื้อเพลิงจากซากดึกดำบรรพ์ หรือเชื้อเพลิงฟอสซิลเป็นพลังงานที่ใช้แล้วหมดไปไม่สามารถเกิดขึ้นมาใหม่ได้ ซึ่งเชื้อเพลิงฟอสซิลเกิดจากการทับถมของซากพืชและซากสัตว์ โดยอาศัยความดันและความร้อนใต้พิภพ และใช้ระยะเวลาหลายร้อยล้านปี ดังนั้นจึงไม่เพียงพอต่อความต้องการพลังงานของผู้บริโภค ทำให้มีการปรับราคาเพิ่มสูงขึ้น อีกทั้งการใช้เชื้อเพลิงฟอสซิลยังเป็นสาเหตุให้เกิดการปลดปล่อยแก๊สเรือนกระจกควบคู่ไปด้วย ซึ่งแก๊สผลิตภัณฑ์หลักที่ปลดปล่อยออกมาจากกระบวนการเผาไหม้เชื้อเพลิงฟอสซิล คือ แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ (carbon dioxide, CO₂) ซึ่งเป็นสาเหตุที่ทำให้เกิดภาวะโลกร้อนอีกด้วย (Bulushev และ Ross, 2011) ดังนั้นทั่วโลกจึงมีการวิจัยเพื่อหาแหล่งพลังงานทางเลือกเพื่อมาทดแทนเชื้อเพลิงฟอสซิลที่กำลังจะหมดไป อีกทั้งต้องการลดการปลดปล่อยแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ ไม่ว่าจะเป็นพลังงานแสงอาทิตย์ พลังงานลม พลังงานจากชีวมวล เป็นต้น เนื่องจากพลังงานเหล่านี้เป็นพลังงานที่ใช้แล้วไม่หมดไปหรือสามารถผลิตขึ้นมาใหม่ได้

ชีวมวลนับว่าเป็นอีกหนึ่งแหล่งของพลังงานทางเลือกที่กำลังได้รับความสนใจ เนื่องจากมีราคาต่ำ ให้ความสามารถสูงในการผลิตเป็นเชื้อเพลิงและเคมีภัณฑ์ และยังสามารถลดการปลดปล่อยคาร์บอนไดออกไซด์สุทธิ เนื่องจากพืชสามารถนำแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ที่เกิดขึ้นจากการเผาไหม้ชีวมวลกลับมาใช้ใหม่ได้ในกระบวนการสังเคราะห์ด้วยแสง (photosynthesis) เพื่อใช้ในการเจริญเติบโต นอกจากนี้ยังกล่าวได้อีกว่าชีวมวลเป็นพลังงานที่สะอาด เนื่องจากมีปริมาณของกำมะถันและไนโตรเจนต่ำ ทำให้เกิดการปลดปล่อยแก๊สออกไซด์ของกำมะถันและไนโตรเจน (SO_x และ NO_x) ในปริมาณที่ต่ำ (Qi และคณะ, 2007) ปัจจุบันการผลิตพลังงานจากชีวมวลมุ่งไปยังการผลิตเชื้อเพลิงในรูปของเอทานอลเป็นส่วนใหญ่ แต่ในความเป็นจริงแล้วเมื่อเปรียบเทียบกับปิโตรเลียมจะพบว่าการใช้เอทานอลเป็นเชื้อเพลิงยังคงมีข้อจำกัดเนื่องจากเอทานอลส่วนใหญ่ถูก

นำไปใช้ผลิตสารเคมี และเอทานอลยังมีความหนาแน่นของพลังงานต่ำ นอกจากนี้การผลิตเอทานอลจากชีวมวลยังส่งผลให้เกิดของเหลือจำพวกลิกนินในปริมาณมาก ซึ่งลิกนินที่เหลือเหล่านี้สามารถนำไปเผาเพื่อให้เกิดเป็นพลังงานในการป้อนให้กับส่วนผลิตในโรงงานได้ ดังนั้นชีวมวลจึงมีศักยภาพสูงในการผลิตเป็นเชื้อเพลิงทางเลือกและเคมีภัณฑ์ กระบวนการแปรรูปชีวมวลให้กลายเป็นพลังงานสามารถทำได้ด้วยกระบวนการที่หลากหลาย เช่น กระบวนการแกซิฟิเคชัน (gasification) และตามด้วยกระบวนการฟิชเชอร์ทรอปช์ (Fischer-Tropsch) หรืออาจเป็นการเป็นกระบวนการสลายตัวทางความร้อนโดยตรง เช่น การไพโรไลซิส (pyrolysis) กระบวนการโซลโวไลซิส (solvolysis) และกระบวนการลิกวิแฟคชัน (liquefaction) กระบวนการไพโรไลซิสเป็นกระบวนการการแปรรูปชีวมวลที่ง่ายและมีประสิทธิภาพสูงในการผลิตเป็นเชื้อเพลิงเหลว (Wang และคณะ, 2010) สำหรับเชื้อเพลิงเหลวซึ่งได้จากการไพโรไลซิสของชีวมวลจะเรียกว่า “ไบโอออยล์”

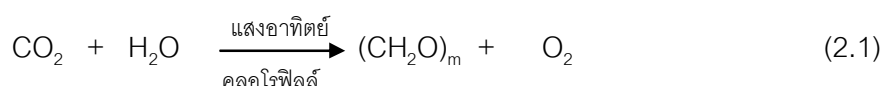
ไบโอออยล์ที่ได้จากการไพโรไลซิสของชีวมวลมีสมบัติไม่เหมาะสมในการนำมาใช้งานกับเครื่องยนต์ได้โดยตรง เนื่องจากไบโอออยล์มีค่าความร้อนต่ำ มีฤทธิ์ กัดกร่อน มีความหนืดสูง และไม่เสถียรเมื่อเก็บรักษาเป็นเวลานาน ทั้งนี้มีสาเหตุมาหลักจากสารประกอบออกซิเจน เมื่อเปรียบเทียบสมบัติโดยทั่วไปของไบโอออยล์กับเชื้อเพลิงที่ได้จากปิโตรเลียม พบว่าสมบัติของไบโอออยล์มีฤทธิ์ เป็นกรด มีปริมาณของคาร์บอน ไฮโดรเจน และค่าความร้อนต่ำกว่าเชื้อเพลิงปิโตรเลียม ในขณะที่มีปริมาณของออกซิเจนสูงกว่า 30 ถึง 40 เท่า เพื่อให้ไบโอออยล์มีสมบัติที่เหมาะสมสำหรับการนำไปใช้กับเครื่องยนต์จึงต้องมีกระบวนการในการกำจัดสารประกอบออกซิเจนเหล่านี้ออกจากไบโอออยล์ โดยกระบวนการที่ใช้ในการกำจัดสารประกอบออกซิเจนเพื่อปรับปรุงคุณภาพของไบโอออยล์สามารถทำได้หลายวิธี เช่น ไฮโดรเดออกซิจีเนชัน (hydrodeoxygenation) การแตกตัวเชิงเร่งปฏิกิริยา (catalytic cracking) อิมัลซิฟิเคชัน (emulsification) และรีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำ (steam reforming) เป็นต้น (Qi และคณะ, 2007)

2.2 ชีวมวล (Biomass)

ชีวมวล (biomass) หมายถึง สิ่งมีชีวิตที่ทุกชนิดที่มนุษย์และธรรมชาติสร้างขึ้นและสามารถใช้เป็นแหล่งพลังงานหมุนเวียนที่สำคัญของโลก ชีวมวลถูกจัดเป็นหนึ่งในพลังงานทางเลือกเพื่อทดแทนพลังงานจากฟอสซิลซึ่งมีอยู่อย่างจำกัดและอาจหมดลงได้

ชีวมวลเป็นแหล่งพลังงานที่จัดอยู่ในประเภทพลังงานทางเคมีที่ประกอบด้วยอะตอมของธาตุคาร์บอน ไฮโดรเจน และออกซิเจน อยู่ในโครงสร้างโมเลกุลของสารอินทรีย์ แหล่งกำเนิดของธาตุเหล่านี้มาจากแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์และน้ำ โดยอาศัยกระบวนการสังเคราะห์แสงภายในชีว

มวลเปลี่ยนแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์และน้ำให้เป็นสารอินทรีย์ชนิดต่าง ๆ และกระบวนการนี้ต้องการแสงอาทิตย์ และคลอโรฟิลล์ (chlorophyll) ซึ่งเป็นองค์ประกอบหลักที่สามารถพบได้ในพืช โดยคลอโรฟิลล์ที่อยู่ในพืชจะรับพลังงานแสงอาทิตย์และทำให้เกิดปฏิกิริยาการสังเคราะห์ด้วยแสง (photosynthesis) ขึ้น ปฏิกิริยาเคมีดังกล่าวสามารถแสดงได้ดังสมการที่ 2.1 สารอินทรีย์เกิดขึ้นสามารถเผาไหม้และให้พลังงานออกมาได้



$(\text{CH}_2\text{O})_m$ แสดงถึงสารประกอบอินทรีย์จำพวกคาร์โบไฮเดรตและสารอื่น ๆ ที่สังเคราะห์ขึ้นจากปฏิกิริยาภายในเซลล์ คาร์โบไฮเดรตจากการสังเคราะห์ด้วยแสงจะถูกออกซิไดซ์ร้อยละ 25 แล้วจึงเกิดกระบวนการผันกลับได้ของการหายใจในพืชต่อไปเพื่อใช้เป็นพลังงานในการเจริญเติบโตโดยคาร์โบไฮเดรตส่วนที่เหลือจะถูกสะสมไว้ภายในเซลล์ของพืชในรูปของแป้งและน้ำตาล (George และJames, 2006)

ชีวมวลสามารถแบ่งประเภทตามแหล่งที่มา ได้แก่

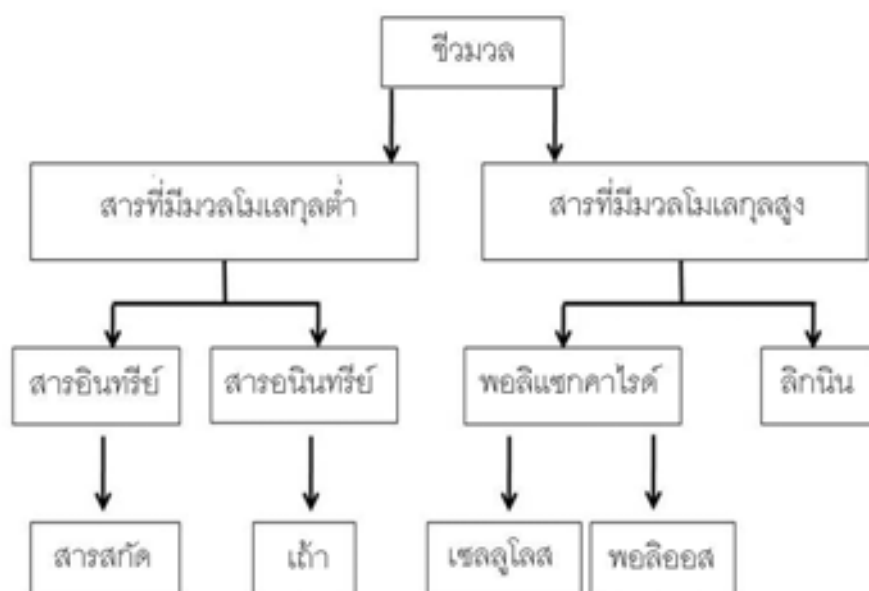
- 1) พืชผลทางการเกษตร (agricultural crops) เช่น เมล็ดทานตะวัน ปาล์มน้ำมัน สบู่ดำ ซึ่งสามารถนำน้ำมันมาใช้เป็นพลังงานได้ รวมถึงพืชที่มีแป้งและน้ำตาล เช่น มันสำปะหลัง อ้อย และข้าวโพด
- 2) วัสดุเหลือทิ้งทางการเกษตร (agricultural waste/residues) เช่น แกลบ ฟางข้าว เปลือกถั่ว ชังข้าวโพด เหง้ามันสำปะหลัง ต้นฝ้าย กะลามะพร้าว
- 3) ไม้และเศษไม้ (wood and forestry residues) รวมทั้งเปลือกไม้ จำพวกพืชตระกูลไม้โตเร็ว เช่น ไม้ยางพารา ยูคาลิปตัส กระถินณรงค์ เป็นต้น
- 4) ของเหลือจากภาคอุตสาหกรรม (waste streams) เช่น กากน้ำตาล และขานอ้อยจากโรงงานน้ำตาล เส้นใยปาล์ม และขี้เลื่อย จากอุตสาหกรรมเครื่องเรือน

ชีวมวลจึงนับว่าเป็นอีกหนึ่งแหล่งของพลังงานทางเลือกที่มีศักยภาพ การใช้ชีวมวลเพื่อทดแทนพลังงานจากปิโตรเลียมและเชื้อเพลิงฟอสซิลมีข้อดี เนื่องจากชีวมวลมีการเจริญเติบโตรวดเร็ว มีราคาต่ำ ให้ความสามารถสูงในการแปรรูปเป็นเชื้อเพลิงและเคมีภัณฑ์ และยังลดการปลดปล่อยแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ โดยพืชสามารถนำกลับมาใช้ใหม่ได้โดยผ่านกระบวนการ

สังเคราะห์แสงเพื่อใช้ในการเจริญเติบโต จึงกล่าวได้ว่าพลังงานที่มาจากชีวมวลเป็นพลังงานสะอาด (Mohan และคณะ, 2006; Qi และคณะ, 2007)

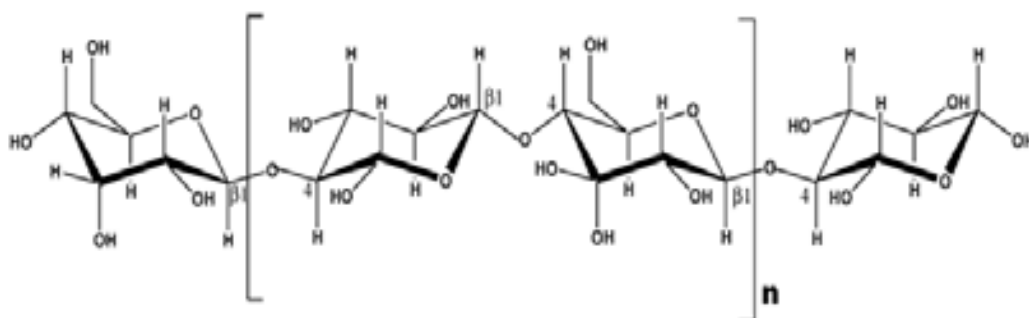
2.2.1 องค์ประกอบสำคัญในชีวมวล (Mohan และคณะ, 2006)

องค์ประกอบทางเคมีของชีวมวลมีความแตกต่างจากองค์ประกอบเคมีในถ่านหิน เนื่องจากมีปริมาณของสารประกอบออกซิเจนสูงซึ่งอยู่ในโครงสร้างของพอลิเมอร์ในพืช หรือคาร์โบไฮเดรต โครงสร้างทางเคมีที่มีออกซิเจนเป็นองค์ประกอบของชีวมวลแสดงดังรูปที่ 2.1 ซึ่งประกอบด้วยสารที่มีมวลโมเลกุลสูง จำพวกไฮโดรคาร์บอนซึ่งเป็นสายโซ่พอลิเมอร์และโอลิโกเมอร์ (oligomer) ร้อยละ 65-75 และลิกนินร้อยละ 18-35 นอกจากนี้ยังพบสารที่มีมวลโมเลกุลต่ำ ปริมาณเล็กน้อยซึ่งเป็นสารที่ไม่เกี่ยวข้องกับการใช้เป็นเชื้อเพลิง โดยมากเป็นสารสกัดอินทรีย์ (organic extractives) และแร่ธาตุ (inorganic minerals) ที่พบได้ในไม้ (ร้อยละ 4-10) ส่วนประกอบหลักที่พบประกอบด้วยเซลลูโลส (พอลิเมอร์กลูโคซาน)(polymerglucosan) เฮมิเซลลูโลส (พอลิออส)(polyos) ลิกนิน สารสกัดอินทรีย์ และแร่ธาตุที่เป็นสารอนินทรีย์ ร้อยละโดยน้ำหนักของเซลลูโลส เฮมิเซลลูโลส และลิกนินแตกต่างกันออกไปตามชนิดของชีวมวลซึ่งองค์ประกอบของชีวมวลสามารถอธิบายได้ดังลักษณะต่อไปนี้

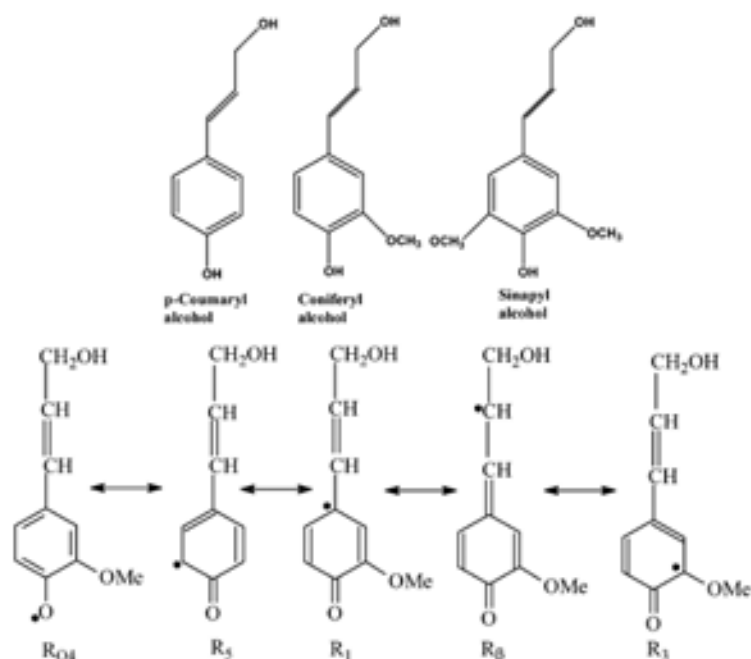


รูปที่ 2.1 องค์ประกอบทั่วไปในชีวมวล (Mohan และคณะ, 2006)

- 1) เซลลูโลส : เส้นใยเซลลูโลสที่พบได้ในชีวมวลทำให้ไม่มีความแข็งแรง มีปริมาณร้อยละ 40-50 โดยน้ำหนักของไม้แห้ง เซลลูโลสสามารถสลายตัวอยู่ในช่วงอุณหภูมิระหว่าง 240-350 องศาเซลเซียส และเปลี่ยนเป็นแอนไฮโดรเซลลูโลส (anhydrocellulose) และลิโวกลูโคแซน (levoglucosan) โครงสร้างของเซลลูโลสแสดงดังรูปที่ 2.2
- 2) เฮมิเซลลูโลส เป็นองค์ประกอบหลักรองจากเซลลูโลส โดยทั่วไปมีปริมาณร้อยละ 25-35 โดยน้ำหนักของไม้แห้งร้อยละ 28 ในไม้เนื้ออ่อน และร้อยละ 35 ในไม้เนื้อแข็ง เฮมิเซลลูโลสประกอบด้วยการรวมตัวกันของมอนอพอลิแซคคาไรด์ เช่น กลูโคส (glucose) แมนโนส (mannose) กาแลคโตส (galactose) ไชโลส (xylose) อะราบิโนส (arabinose) และส่วนที่เหลือของกรดกาแลคทูโรนิก (galacturonic acid residue) เป็นต้น นอกจากนี้ยังมีน้ำหนักโมเลกุลต่ำกว่าเซลลูโลสอีกด้วย เฮมิเซลลูโลสสามารถสลายตัวได้ที่ 200-250 องศาเซลเซียสและให้ปริมาณของไอระเหยสูง แต่ให้ปริมาณชาร์และทาร์ในปริมาณต่ำกว่าเซลลูโลส และให้ปริมาณของกรดอะซิติก (acetic acid) ในปริมาณมากระหว่างการไพโรไลซิส
- 3) ลิกนิน เป็นองค์ประกอบหลักลำดับที่สามซึ่งพบได้ในเนื้อไม้ร้อยละ 23-33 โดยมวลของไม้เนื้ออ่อน และร้อยละ 16-25 โดยมวลของไม้เนื้อแข็ง ลิกนินมีลักษณะเป็นสามมิติ มีความเป็นกึ่งสูงในโครงสร้างเป็นสารจำพวกพอลิฟีนอลิก (polyphenolic) ซึ่งประกอบด้วยพันธะที่หลากหลายของ “ไฮดรอกซี (hydroxy)” และ “เมทอกซี (methoxy)” แทนที่ในหน่วยของฟีนิลโพรเพน (phenylpropane) ดังแสดงดังรูปที่ 2.3 ลิกนินในไม้เนื้อแข็งและไม้เนื้ออ่อนจะมีโครงสร้างที่แตกต่างกัน ไม้เนื้ออ่อนจะมีปริมาณของลิกนินชนิดกัวายอะซิล (guaiacyl lignin) มากกว่า ขณะที่ในไม้เนื้อแข็งจะ



รูปที่ 2.2 โครงสร้างทางเคมีของเซลลูโลส (Mohan และคณะ, 2006)



รูปที่ 2.3 โครงสร้างของลิกนินซึ่งแสดงหมู่ไฮดรอกซีและเมทอกซีและโครงสร้างของอนุมูลของฟีนอกซี (phenoxy radical) (Mohan และคณะ, 2006)

มีปริมาณของลิกนินชนิดกัวายอะซิล-ไซริงกิล (guaiacyl-syringyl lignin) ปริมาณที่สูงกว่า เมื่อพิจารณาคุณสมบัติในการสลายตัวพบว่าอยู่ในช่วง 280-500 องศาเซลเซียส ซึ่งเป็นอุณหภูมิที่สูงกว่าการสลายตัวของเซลลูโลสและเฮมิเซลลูโลส

- 4) แร่ธาตุอินทรีย์ สารในกลุ่มนี้สามารถพบได้ปริมาณเพียงเล็กน้อยในชีวมวล ซึ่งหลังจากผ่านกระบวนการไพโรไลซิสสารเหล่านี้จะถูกเปลี่ยนเป็นเถ้า
- 5) สารสกัดอินทรีย์ ซึ่งสามารถสกัดออกจากชีวมวลได้ด้วยตัวทำละลายมีขั้ว (น้ำ เมทิลีนคลอไรด์ (methylene chloride) หรือแอลกอฮอล์) หรือตัวทำละลายไม่มีขั้ว โทลูอีน (toluene) หรือเฮกเซน (hexane) ตัวอย่างของสารสกัดอินทรีย์ที่พบในชีวมวล เช่น ไขมัน ขี้ผึ้ง (wax) น้ำตาล แป้ง เรซิน เพกติน (resin pectin) และยาง เป็นต้น

2.2.2 การเปลี่ยนรูปชีวมวลเป็นพลังงาน (Bridgwater, 2012; George และ James, 2006; Mohan และคณะ, 2006)

พลังงานจากชีวมวลสามารถเปลี่ยนเป็นพลังงานโดยกระบวนการแปรรูปต่าง ๆ

ดังนี้

- 1) การเผาไหม้โดยตรง (combustion) เมื่อชีวมวลถูกเผาไหม้จะให้ความร้อนออกมาตามค่าความร้อนของชีวมวลชนิดนั้น ๆ ความร้อนที่ได้จากการเผาไหม้สามารถนำไปใช้ในการผลิตไอน้ำที่มีอุณหภูมิและความดันสูง เพื่อนำไปขับเคลื่อนกังหันไอน้ำในการผลิตกระแสไฟฟ้า ตัวอย่างชีวมวลประเภทนี้ ได้แก่ เศษวัสดุทางการเกษตร เช่น แกลบ ฟางข้าว ชานอ้อย เป็นต้น
- 2) แก๊สซิฟิเคชัน (gasification) เป็นกระบวนการเปลี่ยนเชื้อเพลิงแข็งหรือชีวมวลให้เป็นแก๊สเชื้อเพลิงที่เรียกว่าแก๊สสังเคราะห์ (syngas) มีองค์ประกอบของแก๊สมีเทน (methane, CH₄) แก๊สไฮโดรเจน และแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ สามารถนำไปใช้สำหรับกังหันแก๊ส (gas turbine) ในการผลิตกระแสไฟฟ้าได้ (George และ James, 2006)
- 3) การหมัก (fermentation) เป็นการนำชีวมวลมาหมักโดยใช้แบคทีเรียในภาวะไร้อากาศ ชีวมวลจะถูกย่อยสลายและแตกตัวเกิดแก๊สชีวภาพ (biogas) ที่มีองค์ประกอบของแก๊สมีเทนและแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ แก๊สมีเทนจะถูกใช้เป็นเชื้อเพลิงในเครื่องยนต์สำหรับผลิตไฟฟ้า นอกจากนี้ชีวมวลที่มีแป้งและน้ำตาลปริมาณมากอาจใช้ในกระบวนการหมักเพื่อผลิตเชื้อเพลิงเอทานอลได้อีกด้วย
- 4) การผลิตเชื้อเพลิงเหลวจากชีวมวลหรือไบโอดีเซล (bio-oil) มีกระบวนการที่ใช้ผลิตดังนี้
 - กระบวนการทางฟิสิกส์และเคมี โดยใช้แรงทางกลสกัดน้ำมันออกจากพืช น้ำมัน จากนั้นนำน้ำมันที่ได้ไปผ่านกระบวนการทางเคมี เช่น ทรานส์เอสเทอร์ริฟิเคชัน (transesterification) เพื่อผลิตเป็นน้ำมันไบโอดีเซล (biodiesel)
 - กระบวนการทางชีวภาพ โดยการย่อยสลายแป้ง และเซลลูโลส จากพืชทางการเกษตร เช่น อ้อย มันสำปะหลัง ข้าวโพด กากน้ำตาลให้เป็นน้ำตาลโมเลกุลเดี่ยวด้วยเอนไซม์ และอาศัยการหมักของแบคทีเรียให้เป็นเอทานอล เพื่อใช้เป็นเชื้อเพลิงเหลวในเครื่องยนต์เบนซิน
 - กระบวนการไพโรไลซิส (pyrolysis) ซึ่งเป็นกระบวนการให้ความร้อนสูงในภาวะไร้ออกซิเจน ชีวมวลจะเกิดการสลายตัวทำให้ได้ผลิตภัณฑ์ คือ ของแข็งหรือถ่านชาร์ ของเหลว หรือทาร์ และแก๊ส

2.3 กระถินยักษ์ (*Leucaena leucocephala*) (Feria และคณะ, 2011)

กระถินยักษ์เป็นพืชสายพันธุ์หนึ่งซึ่งมีถิ่นกำเนิดในทางตอนใต้ของเม็กซิโกและแถบเหนือของอเมริกากลาง (รูปที่ 2.4) ไม้จากกระถินยักษ์สามารถใช้ประโยชน์ได้หลากหลาย เช่น ฟืน เส้นใย อาหารสัตว์ อุตสาหกรรมเยื่อกระดาษ เป็นต้น นอกจากนี้ยังถูกนับให้เป็นหนึ่งในชีวมวล เนื่องจากกระถินยักษ์มีอัตราการผลิตถึง 30-40 ลูกบาศก์เมตรต่อเฮกตาร์ต่อปี นอกจากนี้กระถินยักษ์ยังให้ประสิทธิภาพในการตรึงไนโตรเจน และมีอัตราการเจริญเติบโตสูง (Al-Mefarrej และคณะ, 2011) เมื่อพิจารณาลักษณะทางเคมีพบว่ากระถินยักษ์มีองค์ประกอบหลัก ได้แก่ เซลลูโลส เฮมิเซลลูโลส และลิกนินที่ร้อยละ 37.2 19.9 และ 24.1 ตามลำดับ ซึ่งเปรียบเทียบกับไม้เนื้อแข็ง นอกจากนี้ประโยชน์จากการใช้งานทั่วไปของกระถินยักษ์ดังที่ได้กล่าวข้างต้นแล้ว กระถินยักษ์ถูกพิจารณาให้เป็นพืชพลังงาน (energetic crop) เนื่องจากสามารถใช้เป็นพลังงานในหลายรูปแบบ เช่น การผลิตไบโอเอทานอล (bioethanol) ซึ่งเป็นการเปลี่ยนกระถินยักษ์เป็นเอทานอลผ่านกระบวนการหมักน้ำตาล หรือใช้เป็นเชื้อเพลิงในการให้ความร้อนโดยตรง

2.4 ไพโรไลซิส (Pyrolysis) (Fisk และคณะ, 2009; Mohan และคณะ, 2006; Wang และคณะ, 2010)

ไพโรไลซิสเป็นกระบวนการสลายตัวทางความร้อนภายใต้ภาวะไร้ออกซิเจน หรือต้องการออกซิเจนน้อยมากเมื่อเปรียบเทียบกับกระบวนการเผาไหม้แบบสมบูรณ์ ซึ่งเป็นสิ่งสำคัญมากสิ่งหนึ่งที่ทำ



รูปที่ 2.4 กระถินยักษ์ (Wikipedia, 2012, March, 13)

ให้ไพโรไลซิสแตกต่างจากกระบวนการแกซิฟิเคชัน ซึ่งเป็นการสลายตัวของชีวมวลเพื่อผลิตแก๊สสังเคราะห์ โดยกระบวนการไพโรไลซิสต้องทำการควบคุมปริมาณของออกซิเจนในระบบอย่างเข้มงวด ในอดีตการไพโรไลซิสถูกมองว่าเป็นกระบวนการเผาเพื่อให้ได้ผลิตภัณฑ์ที่เป็นถ่านชาร์ แต่ในปัจจุบันไพโรไลซิสสามารถกล่าวได้ว่าเป็นกระบวนการหนึ่งในการผลิตน้ำมัน ซึ่งใช้ระยะเวลาที่สั้นกว่ากระบวนการเผา

2.4.1 กลไกการเกิดไพโรไลซิส (Mohan และคณะ, 2006)

การเปลี่ยนแปลงที่เกิดขึ้นระหว่างการไพโรไลซิสสามารถอธิบายได้ดังข้างล่างนี้

- 1) การถ่ายโอนความร้อนจากแหล่งกำเนิดความร้อนเพื่อเพิ่มอุณหภูมิภายในตัวเชื้อเพลิงหรือชีวมวล
- 2) การเริ่มต้นของปฏิกิริยาไพโรไลซิสลำดับแรกเกิดที่อุณหภูมิสูง และจะปลดปล่อยสารระเหยได้ออกมา ทำให้เกิดถ่านชาร์เป็นผลิตภัณฑ์ที่เป็นของแข็ง
- 3) เกิดการไหลของไอระเหยร้อนไปยังของแข็งที่เย็นกว่า ส่งผลต่อการถ่ายโอนความร้อนระหว่างไอระเหยร้อนและเชื้อเพลิงที่ยังไม่ถูกไพโรไลซิส
- 4) การควบแน่นของไอระเหยบางส่วนในของเครื่องทำความเย็นสำหรับเชื้อเพลิงตามด้วยการเกิดปฏิกิริยาส่วนที่ 2 ทำให้ได้ผลิตภัณฑ์ส่วนที่เรียกว่าทาร์
- 5) ภาวะการเพิ่มขึ้นของอัตราการเกิดปฏิกิริยาเชิงเร่งเป็นปฏิกิริยาไพโรไลซิสลำดับที่ 2 ยังคงถูกดำเนินการต่อไปในขณะที่ปฏิกิริยาไพโรไลซิสลำดับแรก (ข้อ 2) โดยเกิดขึ้นแบบแข่งขันกัน
- 6) นอกจากนี้การสลายตัวทางความร้อน การรีฟอร์มมิง (reforming) ปฏิกิริยาออกเตอรแกซิฟิเคชัน (water gas shift reaction) การรวมกันของอนุมูลอิสระ (radicals recombination) และดีไฮเดรชัน (dehydration) สามารถเกิดขึ้นได้ ซึ่งขึ้นกับระยะเวลา อุณหภูมิ และความดันของระบบ

นอกจากนี้อาจกล่าวได้อีกว่า การไพโรไลซิสสามารถทำให้เกิดการแตกของพันธะโมเลกุลในองค์ประกอบจากสายโซ่พันธะเคมีสายยาวเป็นไฮโดรคาร์บอนสายโซ่สั้น ส่วนที่เป็นองค์ประกอบคาร์บอนระเหยได้ก็กลายเป็นแก๊สเชื้อเพลิง บางส่วนที่ถูกควบแน่นก็กลายเป็นของเหลว (น้ำมัน) และส่วนที่เหลือจะเป็นของแข็ง ซึ่งสัดส่วนของผลิตภัณฑ์ที่ได้ขึ้นอยู่กับชนิดของมวลชีวภาพและวิธีการให้ความร้อน

2.4.2 ชนิดของการไพโรไลซิส (Bridgwater, 2012)

กระบวนการไพโรไลซิสสามารถแบ่งได้เป็น 2 ประเภทหลัก ๆ ได้แก่

- 1) การไพโรไลซิสแบบช้า (slow pyrolysis) เป็นกระบวนการไพโรไลซิสโดยใช้ อัตราการให้ความร้อนน้อยกว่า 10 องศาเซลเซียส/นาที่ และอุณหภูมิที่ใช้น้อยกว่า 500 องศาเซลเซียส ผลิตภัณฑ์ที่ได้ส่วนใหญ่จะเป็นถ่านชาร์ (char) และน้ำมันทาร์ (tar)
- 2) การไพโรไลซิสแบบเร็ว (fast pyrolysis) เป็นกระบวนการไพโรไลซิสที่ใช้ อัตราการให้ความร้อนสูง ระยะเวลาสั้น โดยผลิตภัณฑ์ที่ได้ คือ แก๊ส และของเหลว เป็นส่วนใหญ่ สำหรับการไพโรไลซิสชีวมวลทำให้ชีวมวลสลายตัวอย่างรวดเร็ว และได้ผลิตภัณฑ์ที่ประกอบด้วยไอรอะเหย ถ่านชาร์ และแก๊ส หลังจากผ่านการควบแน่นด้วยระบบหล่อเย็นจะได้ไบโอออยล์มีค่าความร้อนต่ำกว่าน้ำมันเชื้อเพลิงจากฟอสซิล ภาวะที่จำเป็นของกระบวนการไพโรไลซิสแบบเร็วเพื่อผลิตเชื้อเพลิงเหลว คือ
 - ต้องมีอัตราการให้ความร้อนและอัตราการถ่ายเทความร้อนสูงที่บริเวณ ผิวหน้าของอนุภาคชีวมวล เนื่องจากชีวมวลทั่วไปจะมีการถ่ายโอนความร้อนต่ำ ดังนั้นจึงควรเลือกใช้ชีวมวลที่มีขนาดเล็กในการไพโรไลซิส ซึ่งอนุภาคชีวมวลที่ดีควรมีขนาดเล็กกว่า 3 มิลลิเมตร
 - ต้องควบคุมอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาให้อยู่ที่ประมาณ 500 องศาเซลเซียส ซึ่งเป็นอุณหภูมิสูงสุดสำหรับชีวมวลส่วนใหญ่ในการเกิดเป็นผลิตภัณฑ์ที่เป็นของเหลว
 - ระยะเวลาที่ไอสัมผัสกับความร้อนควรน้อยกว่า 2 วินาที เพื่อป้องกันการเกิดปฏิกิริยาการแตกตัวอันดับ 2
 - การกำจัดชาร์ที่รวดเร็วสามารถลดการสลายตัวของไอรอะเหยได้
 - ต้องทำให้ไอรอะเหยถูกควบแน่นอย่างรวดเร็วเพื่อเก็บไบโอออยล์ให้ได้ในปริมาณมาก

โดยทั่วไปผลิตภัณฑ์ทั้ง 3 ชนิด (ของแข็ง, ของเหลว และแก๊ส) ที่ได้จากการไพโรไลซิสสามารถนำมาใช้เป็นแหล่งพลังงานได้หลายประเภท เช่น แก๊สสามารถนำมาใช้เป็นเชื้อเพลิงในกระบวนการผลิตกระแสไฟฟ้า ของเหลวที่ได้อาจ

ใช้เป็นเชื้อเพลิงเหลวหรือสกัดเป็นสารเคมี ถ่านไม้อาจนำไปใช้เป็นเชื้อเพลิง หรือนำไปกระตุ้นต่อเพื่อผลิตเป็นถ่านกัมมันต์ (activated carbon) เป็นต้น

2.4.3 ปัจจัยต่างๆ ที่เกี่ยวข้องกับการไพโรไลซิส (Bridgwater, 2012)

ปัจจัยที่ส่งผลต่อปริมาณและองค์ประกอบในผลิตภัณฑ์ซึ่งได้จากการไพโรไลซิส ได้แก่ ตัวแปรทางกายภาพพื้นฐาน เช่น อุณหภูมิ อัตราการให้ความร้อน ชนิดของเครื่องปฏิกรณ์ เป็นต้น เพื่อหาภาวะที่เหมาะสมสำหรับการไพโรไลซิส และได้ปริมาณของผลิตภัณฑ์ตามที่ต้องการ และตัวแปรทางเคมี เช่น องค์ประกอบของสารอินทรีย์และอนินทรีย์ที่อยู่ในชีวมวล ซึ่งส่งผลต่อชนิดของสารองค์ประกอบในผลิตภัณฑ์เหลว ดังนั้นตัวแปรที่ส่งผลต่อการไพโรไลซิสสามารถอธิบายได้ดังนี้

- 1) อุณหภูมิที่ใช้ในการไพโรไลซิส ช่วงของอุณหภูมิส่งผลต่อปริมาณของไฮโดรเจนและองค์ประกอบของไฮโดรเจน ซึ่งในช่วงอุณหภูมิต่ำจะมีการปลดปล่อยสารระเหยได้ปริมาณเล็กน้อย น้ำ และแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ เมื่อเพิ่มอุณหภูมิสูงขึ้นจะเกิดการปลดปล่อยของสารระเหยได้ในปริมาณมาก ทำให้ได้ผลิตภัณฑ์ส่วนที่เป็นของน้ำมันชีวภาพหรือไบโอดีเซล และเมื่ออุณหภูมิสูงมากกว่า 500 องศาเซลเซียสจะทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงของซาร์ และมีการแตกตัวทางความร้อนของสารโมเลกุลเล็กทำให้เกิดเป็นแก๊สโมเลกุลเล็กซึ่งไม่สามารถควบแน่นได้ เช่น มีเทนและไฮโดรเจน เป็นต้น
- 2) อัตราการให้ความร้อนเป็นตัวแปรที่สำคัญต่อปริมาณและองค์ประกอบของสารระเหยที่ได้จากการไพโรไลซิส แต่เดิมภาวะในการให้ความร้อนถูกแบ่งได้ด้วยอัตราการเพิ่มอุณหภูมิประมาณ 20 องศาเซลเซียสต่อวินาที ซึ่งเป็นช่วงที่ทำให้เกิดการปลดปล่อยสารระเหยออกอย่างรวดเร็ว ดังนั้นอัตราการให้ความร้อนต่ำถูกนิยามให้มีผลต่างของอุณหภูมิเท่ากับหรือน้อยกว่าค่าที่กำหนด และโดยทั่วไปอัตราการให้ความร้อนอย่างรวดเร็วจะมีผลต่างของอุณหภูมิมากกว่า $10^3 - 10^5$ องศาเซลเซียสต่อวินาที
- 3) องค์ประกอบทางเคมีของชีวมวลมีความแตกต่างกันไปขึ้นกับชนิดของชีวมวล เช่น ปริมาณของเซลลูโลส เฮมิเซลลูโลส ลิกนิน และสารอินทรีย์ ซึ่งองค์ประกอบในชีวมวลเหล่านี้มีผลต่ออัตราการให้ความร้อน พบว่าชีวมวลที่มีปริมาณของเซลลูโลสมากจะมีอัตราการการไพโรไลซิสสูง ขณะที่ชีวมวลที่มีปริมาณลิกนินสูงจะมีอัตรา

การไพโรไลซิสต่ำ (Fahmi และคณะ, 2008) อีกทั้งผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการไพโรไลซิสจะมีองค์ประกอบทางเคมี และลักษณะทางกายภาพ เช่น ปริมาณธาตุ ความ เป็นกรด และความหนืดที่แตกต่างกันอีกด้วย (Qi และคณะ, 2006)

2.5 ไบโอบอยล์ (Bio-oil) (Qi และคณะ, 2006)

ผลิตภัณฑ์เหลวที่ได้จากการไพโรไลซิสชีวมวลเป็นที่รู้จักกันในนามของน้ำมันชีวภาพ ไบโอบอยล์ หรือน้ำมันไพโรไลซิส เป็นต้น ไบโอบอยล์หรือไพโรไลซิสออยล์เป็นผลิตภัณฑ์เหลว มีลักษณะ เป็นของเหลวสีดำ น้ำตาลเข้ม หรืออาจเป็นสีน้ำตาลแดงเข้มขึ้นอยู่กับชนิดของวัตถุดิบและวิธีการ ให้ความร้อน (slow หรือ fast pyrolysis) น้ำมันชนิดนี้มีความหนืดสูง ไม่ละลายน้ำ มีสภาพเป็นกรด เนื่องจากไบโอบอยล์ไม่ใช่ผลิตภัณฑ์ที่เกิดจากปฏิกิริยาไพโรไลซิสที่สมดุลทางอุณหพลศาสตร์ (thermodynamic) แต่เกิดขึ้นภายในเครื่องปฏิกรณ์ภายในระยะเวลาอันสั้น และถูกควบแน่นจาก กระบวนการหล่อเย็นของเครื่องไพโรไลซิส อีกทั้งไม่มีเสถียรภาพที่อุณหภูมิในการเก็บรักษาหนึ่ง ๆ องค์ประกอบทางเคมีในไบโอบอยล์มีแนวโน้มที่จะเปลี่ยนสมดุลทางอุณหพลศาสตร์ระหว่างการ จัดเก็บ

2.5.1 ลักษณะทางกายภาพของไบโอบอยล์ (Mohan และคณะ, 2006; Qi และคณะ, 2006)

ไบโอบอยล์เป็นของผสมที่ประกอบด้วยสารเคมีหลากหลายชนิดและมีขนาดโมเลกุล ที่แตกต่างกัน ซึ่งเกิดจากการดีโพลิเมอร์ไรเซชัน (depolymerization) และการแตกตัว (fragmentation) ของเซลลูโลส เฮมิเซลลูโลส และลิกนินของชีวมวล ดังนั้นธาตุที่เป็น องค์ประกอบของไบโอบอยล์และปิโตรเลียมจึงแตกต่างกันดังแสดงในตารางที่ 2.1 สมบัติ โดยทั่วไปไบโอบอยล์มีดังต่อไปนี้

2.5.1.1 น้ำ (Water)

ไบโอบอยล์ประกอบด้วยน้ำสูงถึงร้อยละ 15–30 โดยน้ำหนัก เนื่องจากความชื้น ภายในชีวมวลและเกิดการดีไฮเดรชันของผลิตภัณฑ์ระหว่างปฏิกิริยาไพโรไลซิส และ ระหว่างการจัดเก็บ น้ำเป็นสาเหตุที่ทำให้ไบโอบอยล์มีค่าความร้อนต่ำ และมีอุณหภูมิในการ ติดไฟต่ำ แต่ในขณะเดียวกันน้ำสามารถลดค่าความหนืดในไบโอบอยล์ และช่วยให้ไบโอบอยล์มีค่าการไหลดีขึ้น ซึ่งเป็นผลดีต่อการทำให้เกิดเป็นละอองและการเผาไหม้ใน

ตารางที่ 2.1 สมบัติทั่วไปของไบโอออยล์และเชื้อเพลิงปิโตรเลียม (Qi และคณะ, 2006)

สมบัติทางกายภาพ	ไบโอออยล์	เชื้อเพลิงปิโตรเลียม
ร้อยละปริมาณความชื้น	15–30	0.1
ค่าความเป็นกรด-ด่าง	2.5	–
ค่าความถ่วงจำเพาะ	1.2	0.94
ร้อยละของธาตุองค์ประกอบ		
คาร์บอน	54–58	85
ไฮโดรเจน	5.5–7.0	11
ออกซิเจน	35–40	1.0
ไนโตรเจน	0–0.2	0.3
เถ้า	0–0.2	0.1
ค่าความร้อน (เมกะจูลต่อกิโลกรัม)	16–19	40
ค่าความหนืด(ที่ 50 องศาเซลเซียส)(เซนติพอยท์)	40–100	180
ร้อยละของแข็ง	0.2–1	1
ร้อยละกากของเสียหลังการกลั่น	มากกว่า 50	1

เครื่องยนต์ Shihadeh และ Hochgreb (2002) ได้ศึกษาการการแตกตัวทางความร้อนเพื่อปรับปรุงลักษณะทางเคมีและการระเหยของไบโอออยล์ พบว่าไบโอออยล์ที่มีปริมาณน้ำและน้ำหนักโมเลกุลต่ำจะให้ประสิทธิภาพและการจุดติดไฟดีกว่า

2.5.1.2 ออกซิเจน (Oxygen)

โดยทั่วไปไบโอออยล์มีสารประกอบออกซิเจน (oxygenate compound) ร้อยละ 35–40% (Oasmaa และ Czernik, 1999) หรือมีมากกว่า 300 ชนิดขึ้นกับชนิดของชีวมวลและภาวะในการไพโรไลซิส (อุณหภูมิ ระยะเวลา และอัตราการให้ความร้อน) ปริมาณของสารประกอบออกซิเจนเป็นเหตุผลหลักที่ทำให้เกิดความแตกต่างระหว่างไบโอออยล์และเชื้อเพลิงปิโตรเลียม ปริมาณของสารประกอบออกซิเจนที่สูงทำให้ไบโอออยล์มีความหนาแน่นทางความร้อนต่ำกว่าเชื้อเพลิงฟอสซิลร้อยละ 50 และไม่สามารถผสมเป็นเนื้อ

เดียวกับเชื้อเพลิงปิโตรเลียม นอกจากนี้ไบโอดีเซลยังมีสภาพกรดที่รุนแรงและไบโอดีเซลไม่มีเสถียรภาพ เนื่องจากองค์ประกอบที่ซับซ้อนในไบโอดีเซลทำให้ไบโอดีเซลมีจุดเดือดช่วงกว้างและอาจเกิดการพอลิเมอไรเซชันขององค์ประกอบบางชนิดระหว่างกระบวนการกลั่นที่อัตราการให้ความร้อนต่ำ จุดเดือดของไบโอดีเซลมีอุณหภูมิเริ่มต้นต่ำกว่า 100 องศาเซลเซียส และจะสิ้นสุดที่ 250-280 องศาเซลเซียส ส่วนที่เหลือจะเป็นของแข็งร้อยละ 35-50 ดังนั้นไบโอดีเซลจึงไม่สามารถนำมาใช้งานเพื่อให้เกิดการระเหยได้อย่างสมบูรณ์ก่อนการเผาไหม้

2.5.1.3 ความหนืด (Viscosity) (Qi และคณะ, 2006)

จากงานการศึกษาผลของความหนืดในไบโอดีเซลของ Sipilaé และคณะ (1998) พบว่าไบโอดีเซลที่ได้จากการไพโรไลซิสชีวมวลประเภทไม้เนื้อแข็ง ไม้เนื้ออ่อน และฟางจะให้ความหนืดที่แตกต่างกัน โดยความหนืดในไบโอดีเซลมีค่าลดลงเมื่อมีปริมาณน้ำมากขึ้น นอกจากนี้ความหนืดยังเป็นผลมาจากแอกอฮอสต์ เช่น การเติมเมทานอลเข้มข้นร้อยละ 5 โดยน้ำหนักในน้ำมันซึ่งได้จากการไพโรไลซิสของไม้เนื้อแข็งปริมาณเล็กน้อยจะสามารถลดความหนืดได้ร้อยละ 35 และพบว่าไบโอดีเซลที่ได้จากการไพโรไลซิสฟางจะให้ความหนืดต่ำและมีเมทานอลสูงถึงร้อยละ 4 โดยน้ำหนัก

งานวิจัยของ Diebold (2002) ศึกษาอิทธิพลของระยะเวลาในการเก็บไบโอดีเซลแสดงให้เห็นว่าความหนืดเพิ่มขึ้นจาก 20 เซนติพอยท์เป็น 22 เซนติพอยท์ เมื่อเก็บที่อุณหภูมิ 20 องศาเซลเซียส และมีการเติมเมทานอลร้อยละ 10 เป็นเวลา 4 เดือน ดังนั้นเป็นไปได้ว่าความหนืดอาจเพิ่มสูงขึ้นเป็น 30 เซนติพอยท์ในระยะเวลา 1 ปี ดังนั้นการเติมแอกอฮอสต์ลงในไบโอดีเซลจึงสามารถลดความหนาแน่นและความหนืดของไบโอดีเซล นอกจากนี้ยังสามารถช่วยเพิ่มความเสถียรและจำกัดอุณหภูมิติดไฟของน้ำมันให้ต่ำได้

2.5.1.4 ความเป็นกรด (Acidity) (Sipilaé และคณะ, 1998)

เนื่องจากไบโอดีเซลมีองค์ประกอบของกรดคาร์บอกซิลิก เช่น กรดอะซีติก, กรดฟอร์มิก จึงเป็นสาเหตุทำให้ไบโอดีเซลมีสภาพเป็นกรด โดยมีค่าความเป็นกรดต่างประมาณ 2-3 ความเป็นกรดของไบโอดีเซลทำให้สามารถกัดกร่อนเครื่องยนต์และระบบท่อขนส่ง และจะเพิ่มความรุนแรงมากขึ้นเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น ดังนั้นจึงควรมีการปรับปรุงวัสดุที่เป็นโครงสร้างของเครื่องยนต์ ร่วมกับการปรับปรุงกระบวนการผลิตไบโอดีเซลก่อนนำไปใช้เป็นเชื้อเพลิง

2.5.1.5 ค่าความร้อน (Heating value)

สมบัติของไบโอดีเซลขึ้นอยู่กับปัจจัยหลายชนิด เช่น ชนิดของชีวมวลเริ่มต้น กระบวนการผลิต คุณภูมิในการทำปฏิกิริยา และประสิทธิภาพในการเก็บ โดยทั่วไปไบโอดีเซลซึ่งได้จากพืชน้ำมันจะให้ค่าทางความร้อนสูงเมื่อเปรียบเทียบกับพืชจำพวกฟาง ไม้ และวัสดุเหลือใช้ทางการเกษตร จากการศึกษาของ Beis, Onay และ Kockar (2002) พบว่าการไพโรไลซิสของเมล็ดดอกคำฝอยได้ไบโอดีเซลที่มีค่าความร้อนถึง 41.0 เมกะจูลต่อกิโลกรัม และมีร้อยละผลได้ของไบโอดีเซลเท่ากับ 44 ขณะที่การนำวัตถุดิบจำพวกไม้ และเศษวัสดุเหลือทิ้งทางการเกษตรมาผ่านกระบวนการไพโรไลซิส จะให้ไบโอดีเซลที่ได้จะมีค่าความร้อนเพียง 20 เมกะจูลต่อกิโลกรัม แต่มีร้อยละผลได้ของไบโอดีเซลเท่ากับ 70-80

2.5.1.6 เถ้า (Ash)

เถ้าในไบโอดีเซลเป็นสาเหตุของการสึกกร่อน การกัดกร่อน และการติดกลับของเครื่องยนต์และวาล์ว การเสื่อมสภาพเหล่านี้จะเกิดขึ้นเมื่อมีปริมาณของเถ้ามากกว่าร้อยละ 1 โดยน้ำหนัก โลหะอัลคาร์ไบด์ซึ่งเป็นองค์ประกอบในเถ้าที่สามารถทำให้เกิดปัญหาเหล่านี้ ได้แก่ โซเดียม (sodium, Na) โพแทสเซียม (potassium, K) และวานาเดียม (vanadium, V) สามารถก่อให้เกิดการกัดกร่อนที่อุณหภูมิสูง และเกิดการตกตะกอน ในขณะที่แคลเซียมจะเกิดการตกตะกอนได้ยากกว่า (Qi และคณะ, 2006)

2.5.2 องค์ประกอบของไบโอดีเซล (Mohan และคณะ, 2006; Qi Z. และคณะ 2006)

ร้อยละ 99.7 ของไบโอดีเซลประกอบด้วยสารประกอบที่ซับซ้อนของคาร์บอน ไฮโดรเจนและออกซิเจนในรูปของกรด แอลกอฮอล์ อัลดีไฮด์ เอสเตอร์ คีโตน น้ำตาล ฟีนอล กวายอะคอล ไชริงกอล ฟิวแรน และอนุพันธ์ของฟีนอลที่มีหมู่ฟังก์ชันที่หลากหลาย จากลิกนิน การวิเคราะห์องค์ประกอบของไบโอดีเซลสามารถทำได้ด้วยเทคนิคแก๊สโครมาโทกราฟี-แมสสเปกโทรสโกปี จากการวิเคราะห์องค์ประกอบในไบโอดีเซลพบว่ามีฟีนอล ซึ่งมีการยึดเกาะของหมู่คีโตนและอัลดีไฮด์ ซึ่งหมู่ฟังก์ชันเหล่านี้พบว่ามีออกซิเจนเป็นองค์ประกอบ จากการปรากฏของหมู่ฟังก์ชันของอัลดีไฮด์และคีโตน ทำให้ไบโอดีเซลมีลักษณะที่ชอบน้ำ (hydrophilic) จึงสามารถผสมกับน้ำได้ ซึ่งทำให้ยากต่อการกำจัดน้ำออก ตัวอย่างขององค์ประกอบอินทรีย์ซึ่งพบได้ในไบโอดีเซลที่ได้จากการไพโรไลซิส *P. indicus* แสดงดังตารางที่ 2.2

ตารางที่ 2.2 ปริมาณของสารประกอบหลักในองค์ประกอบอินทรีย์ของใบโอบอยล์จาก *P. indicus*
(Luo และคณะ, 2004)

สารประกอบ	ร้อยละโดยน้ำหนัก
เฟอฟูรัล (furfural)	9.06
1-ไฮดรอกซิล อะซีทอกซิลอะซีโตน (1-hydroxyl, acetoxyacetone)	1.21
5-เมทิลเฟอฟูรัล(5-methyl, furfural)	1.82
ฟีนอล (phenol)	2.55
3-เมทิล 2-ไซโคลเพนเทน-1-โอน (3-methyl 2-Cyclopentane-1-one)	1.58
2-ไฮดรอกซิล เบนซัลดีไฮด์ (2-hydroxyl benzaldehyde)	2.70
2-เมทิล ฟีนอล (2-methyl phenol)	5.04
4-เมทิล ฟีนอล (4-methyl phenol)	0.51
2-เมทอกซิล ฟีนอล (2-methoxyl phenol)	0.27
2,4-ไดเมทิล ฟีนอล (2,4-dimethyl phenol)	9.62
4-เอทิล ฟีนอล (4-ethyl phenol)	2.18
2-เมทอกซี-5-เมทิล ฟีนอล (2-methoxy-5-methyl phenol)	4.15
2-เมทอกซี-4-เมทิล ฟีนอล (2-methoxy-4-methyl phenol)	0.55
1,2,4-ไตรเมทอกซิล เบนซีน (1,2,4-trimethoxyl benzene)	3.80
2,6-ไดเมทิล-4-(1-โพรพีนิล) ฟีนอล (2,6-dimethyl-4-(1-propenyl phenol)	4.25
2-ฟูราโนน (2-furanone)	5.70
ลิโวกลูโคแซน (levoglucosan)	6.75
2,6-ไดเมทอกซิล-4-โพรพีนิล ฟีนอล (2,6-dimethoxy-4-propenyl phenol)	3.14
5-เมทิล ฟูราโนน (5-methyl furanone)	0.49
1-(4-ไฮดรอกซี-3-เมทอกซี)อะซีโตฟีโนน(1-(4-hydroxy-3-methoxy)acetophenone)	2.94
วานิลลิน (vanillin)	6.35
3,5-ไดเมทิล-4-ไฮดรอกซิล เบนซัลดีไฮด์ (3,5-dimethyl-4-hydroxyl benzaldehyde)	4.54

นอกจากนี้องค์ประกอบของใบโอบอยล์สามารถจำแนกออกเป็น 4 ส่วน โดยให้การสกัดด้วยตัวทำละลายและโครมาโตกราฟีด้วยคอลัมน์อะลูมินา คือ อะลิฟาติก แอโรมาติก ส่วนที่มีขี้ และส่วนที่ไม่สามารถระเหยได้ พบว่ามีกรดอะซิติกและไฮดรอกซีอะซีโตน

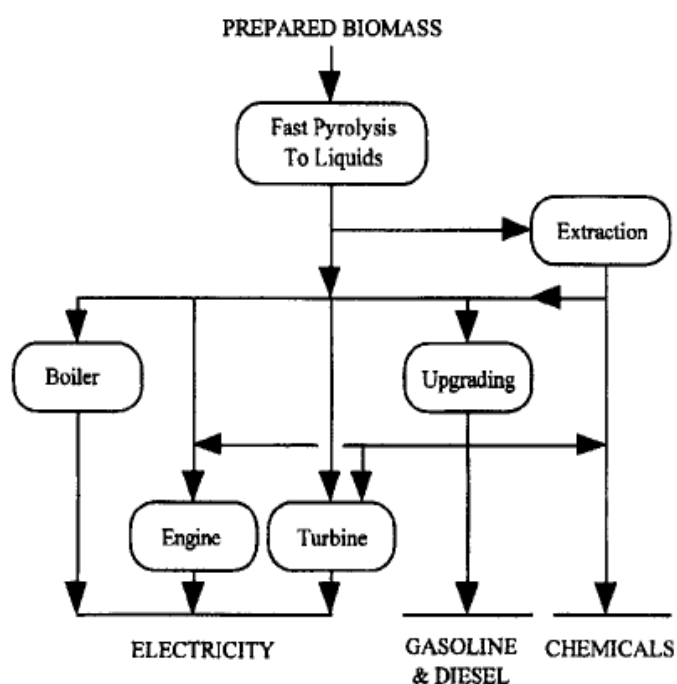
ปริมาณมากในเฟสของน้ำ และพบองค์ประกอบที่มีขั้วในปริมาณมาก และมีส่วนของอะลิฟาติกและแอโรมาติกไฮโดรคาร์บอนเล็กน้อยในเฟสของน้ำมัน โดยภาพรวมสามารถกล่าวได้ว่าไบโอดีเซลเป็นสารที่มีองค์ประกอบที่หลากหลาย และพบสารที่มีออกซิเจนเป็นองค์ประกอบที่มีโมเลกุลขนาดใหญ่ ซึ่งมีความใกล้เคียงกับสารอินทรีย์ที่มีออกซิเจนเป็นองค์ประกอบ เช่น เอสเตอร์ อัลดีไฮด์ อีเทอร์ คีโตน ฟีนอล กรดคาร์บอกซิลิก และ แอลกอฮอล์

2.5.3 การประยุกต์การใช้ไบโอดีเซล (Bridgwater, 1996; Bridgwater, 2012; Mohanและคณะ, 2006; Qi และคณะ, 2006)

การประยุกต์ใช้ไบโอดีเซลสามารถทำได้หลากหลายวิธีเช่น ไบโอดีเซลสามารถนำมาใช้ในการเผาไหม้ในหม้อไอน้ำ (boiler) และเตาเผา (furnace) แต่น้ำมันที่ใช้เป็นเชื้อเพลิงในเครื่องยนต์แบบทดลองยังมีข้อจำกัด ปัญหาดังกล่าวเกิดจากคาร์ซึ่งเกิดขึ้นระหว่างการปฏิบัติงานของเครื่องยนต์ เป็นสาเหตุทำให้เกิดการอุดตันที่ตัวกรองและเครื่องฉีดพ่นให้เป็นละออง จากปัญหาดังกล่าวสันนิษฐานได้ว่าเกิดจากอัลคาไลน์ทางธรรมชาติในถ้ำ เมื่อใช้กับกังหันไอน้ำ ความหนืดสูงของไบโอดีเซลอาจสร้างปัญหาเกี่ยวกับปริมาณน้ำในไบโอดีเซลก่อให้เกิดการแยกวัฏภาค และการที่ไบโอดีเซลมีค่าความเป็นกรดต่ำทำให้มีสมบัติด้านการกัดกร่อน ทำให้มีวิจัยมากมายที่เกี่ยวข้องกับการปรับปรุงคุณภาพของไบโอดีเซลให้เป็นเชื้อเพลิงที่มีความคล้ายคลึงกับเชื้อเพลิงแบบดั้งเดิม (เชื้อเพลิงจากปิโตรเลียม) เพื่อให้สามารถนำมาใช้งานให้เป็นพลังงานทดแทนในอนาคตได้อย่างแท้จริง สำหรับการประยุกต์ใช้ไบโอดีเซลแสดงได้ดังรูปที่ 2.5

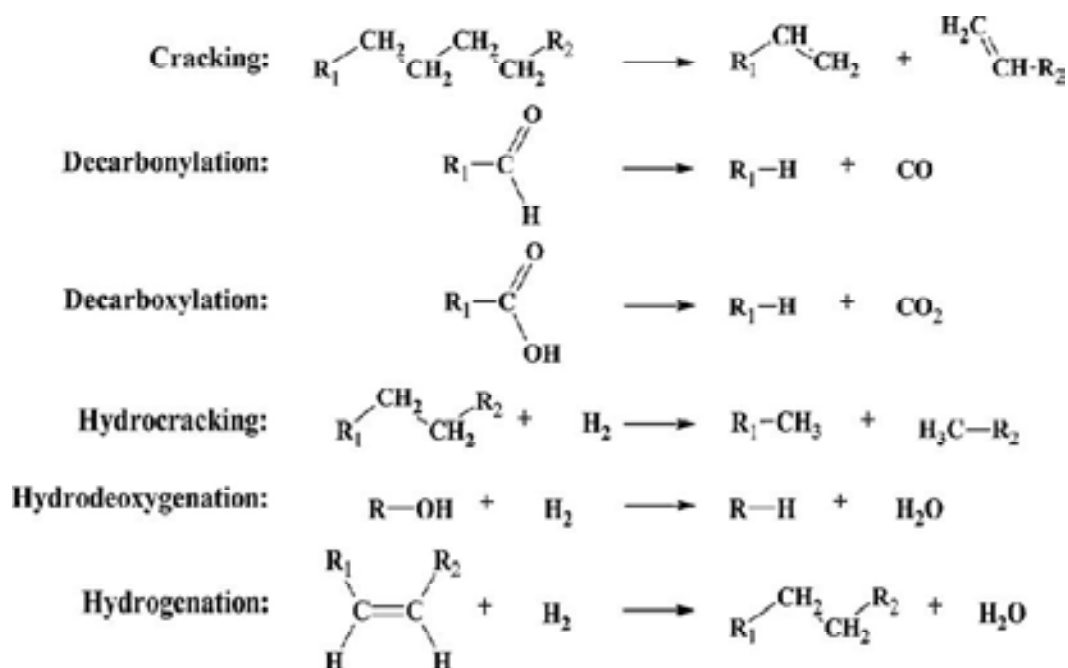
2.6 การปรับปรุงคุณภาพไบโอดีเซล (Bridgwater, 1996; Bridgwater, 2012; Mohan และคณะ, 2006; Mortensen และคณะ, 2011; Qi และคณะ, 2006)

จากสมบัติที่ไม่เหมาะสมของไบโอดีเซล เช่น ความหนืดสูง ขาดเสถียรภาพทางความร้อน และความสามารถในการกัดกร่อนเครื่องยนต์ ซึ่งเป็นอุปสรรคในการนำไบโอดีเซลมาใช้ทดแทนเชื้อเพลิงปิโตรเลียม ดังนั้นกระบวนการปรับปรุงคุณภาพของไบโอดีเซลด้วยการลดปริมาณออกซิเจนจึงเป็นสิ่งที่จำเป็นก่อนนำไบโอดีเซลไปใช้งาน การปรับปรุงไบโอดีเซลเชิงเร่งเป็นปฏิกิริยาที่ซับซ้อน เนื่องจากไบโอดีเซลมีความหลากหลายขององค์ประกอบทางเคมีจากการศึกษาการแตกตัวโดยใช้ซีโอไลต์ในปฏิกิริยาไฮโดรดีออก

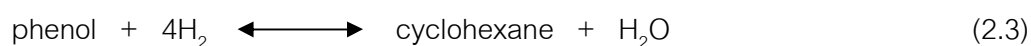
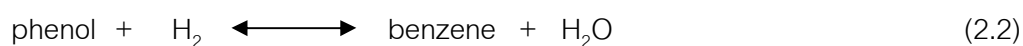


รูปที่ 2.5 การประยุกต์ใช้ไบโอบอยล์ (Bridgwater, 1996)

ซีจีเนชันพบว่าสามารถเกิดปฏิกิริยาได้หลากหลาย เช่น ไฮโดรทรีตติ้ง (hydrotreating) การแตกตัว (cracking) ดีคาร์บอนิลเลชัน (decarbonylation) ดีคาร์บอกซิลเลชัน (decarboxylation) ไฮโดรแครกกิง (hydrocracking) ไฮโดรจีเนชัน (hydrogenation) ไฮโดรดีออกซิเนชัน (hydrodeoxygenation, HDO) และพอลิเมอไรเซชัน (polymerization) ตัวอย่างของปฏิกิริยาเหล่านี้แสดงดังรูปที่ 2.6 นอกจากนี้ยังมีการเกิดขึ้นของคาร์บอนจากกระบวนการดังกล่าวอีกด้วย เนื่องจากความหลากหลายขององค์ประกอบในไบโอบอยล์ทำให้ประเมินปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นระหว่างการปรับปรุงคุณภาพเป็นไปได้ยาก และด้วยเหตุผลนี้จึงนิยมติดตามกลไกการเกิดปฏิกิริยาในขณะที่ปรับปรุงคุณภาพของไบโอบอยล์ด้วยการใช้แบบจำลองไบโอบอยล์เพื่อให้ได้ภาพรวมทางอุณหพลศาสตร์และประเมินปฏิกิริยาจากการคำนวณทางอุณหพลศาสตร์ ซึ่งแสดงดังสมการที่ 2.2 และ 2.3 โดยเสนอผ่านปฏิกิริยาของฟินอล การคำนวณสมดุลทางอุณหพลศาสตร์ของสองปฏิกิริยานี้ แสดงการเปลี่ยนแปลงของฟินอลได้อย่างสมบูรณ์ที่อุณหภูมิอย่างน้อย 600 องศาเซลเซียสที่ความดันบรรยากาศ การเพิ่มความดัน หรือปริมาณไฮโดรเจนที่มากเกินไปจะสามารถผลักดันให้เกิดการเปลี่ยนแปลงของฟินอลได้อย่างสมบูรณ์



รูปที่ 2.6 ตัวอย่างของปฏิกิริยาซึ่งเกิดจากการปรับปรุงคุณภาพไบโอดีเซล (Mortensen และคณะ, 2011)



จากงานวิจัยที่ผ่านมาได้ศึกษากระบวนการต่าง ๆ เพื่อปรับปรุงคุณภาพของไบโอดีเซลให้เหมาะสมกับการใช้งาน ซึ่งมีวิธีการดังต่อไปนี้

2.6.1 ไฮโดรดีออกซิเจเนชัน (Hydrodeoxygenation) (Mortensen และคณะ, 2011; Qi และคณะ, 2006)

ไฮโดรดีออกซิเจเนชันมีความสัมพันธ์กับกระบวนการไฮโดรดีซัลเฟอร์ไรเซชัน (hydrodesulphurization; HDS) ในอุตสาหกรรมกลั่นเพื่อใช้ในการกำจัดสารประกอบซัลเฟอร์ออกจากปิโตรเลียม ทั้งกระบวนการไฮโดรดีออกซิเจเนชันและไฮโดรดีซัลเฟอร์ไรเซชันใช้ไฮโดรเจนสำหรับกำจัดอะตอมที่แตกต่างกัน ทำให้เกิดน้ำและแก๊สซัลเฟอร์ไดซัลไฟด์ เป็นผลิตภัณฑ์ตามลำดับ ภาวะที่ดำเนินการที่เกี่ยวข้องกับกระบวนการไฮโดรดีออกซิเจเนชันกระทำภายใต้ภาวะความดันสูงตั้งแต่ 10-300 บาร์ เพื่อเป็นการเพิ่มความสามารภใน

การละลายของไฮโดรเจนในน้ำมัน และลดปริมาณการเกิดโค้กในเครื่องปฏิกรณ์ได้อีกด้วย สำหรับปฏิกิริยาไฮโดรจีเนชันเป็นปฏิกิริยาคายความร้อนซึ่งใช้อุณหภูมิระหว่าง 250 - 450 องศาเซลเซียส จากการคำนวณค่าที่สมดุลทำให้สามารถทำนายการเปลี่ยนแปลงที่สมบูรณ์ของแบบจำลองของไบโอออยล์ได้ ด้วยเหตุนี้จึงนำพื้นฐานทางจลนศาสตร์มาใช้ ในการเลือกอุณหภูมิที่เหมาะสมในการทำปฏิกิริยาได้

งานวิจัยที่ผ่านมาได้มีการศึกษากระบวนการที่เกี่ยวข้องกับการใช้ไฮโดรเจน โดยใช้ ตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์-โมลิบดีนัม (Co-Mo) นิกเกิล-โมลิบดีนัม (Ni-Mo) และออกไซด์ ของโลหะดังกล่าวบนตัวรองรับอะลูมินา ภายใต้ความดันไฮโดรเจนและ/หรือ คาร์บอนมอนอกไซด์ พบว่าสามารถกำจัดสารประกอบออกซิเจนในรูปของน้ำและ คาร์บอนไดออกไซด์ อีกทั้งยังทำให้ความหนาแน่นของพลังงานสูงขึ้นด้วย (Qi และคณะ, 2006) Pindoria และคณะ(1997) ศึกษาการบำบัดไอระเหยที่ได้จากการไพโรไลซิสของไม้ ยูคาลิปตัสด้วยไฮโดรเจนโดยใช้เครื่องปฏิกรณ์แบบ 2 ชั้น โดยในชั้นแรกเป็นกระบวนการ แยกตัวด้วยไฮโดรเจนโดยไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา และชั้นที่ 2 เป็นไฮโดรทรีตติ้งเชิงเร่ง ปฏิกิริยา (catalytic hydrotreatment) และดำเนินการที่อุณหภูมิต่ำภายใต้ความดันเท่ากับ ชั้นแรก จากการวิเคราะห์พบว่าไม่พบการพอกพูนของคาร์บอนบนตัวเร่งปฏิกิริยาเป็น สาเหตุของการเสียสภาพ (deactivation) แต่จะพบการรวมตัวกันขององค์ประกอบของสาร ระเหย มีผลทำให้บดบังบริเวณที่ใช้ในการเร่งปฏิกิริยาของซีโอไลต์

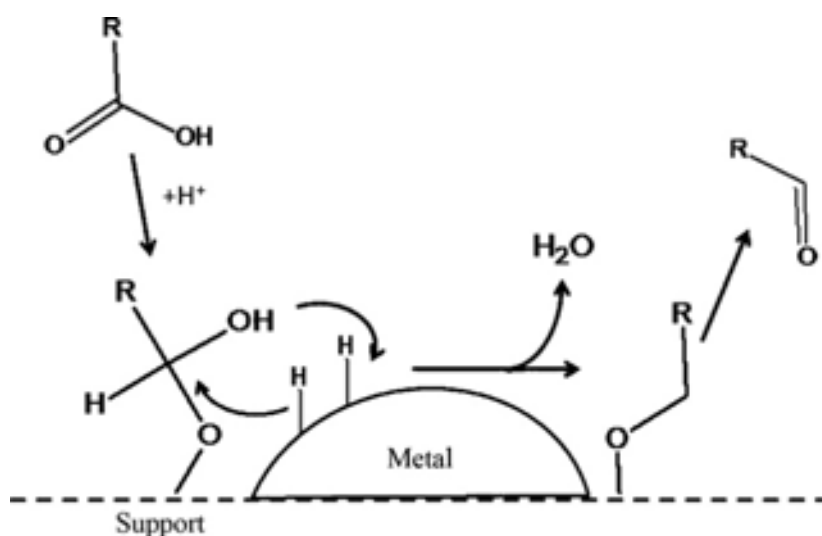
Zhang และคณะ (2005) ศึกษาการแยกวัฏภาคของไบโอออยล์ออกจากน้ำโดย สามารถแยกได้ถึงร้อยละ 70 ของผลผลิตจากนั้นนำน้ำมันที่ได้ไปผ่านกระบวนการไฮโดรท รีตติ้งและทำปฏิกิริยาโดยใช้ซัลไฟด์ของโคบอลต์-โมลิบดีนัม-ฟอสเฟตบนอะลูมินา และ การเติมตัวทำละลายเตตระลิน (tetralin) เพื่อใช้เป็นแหล่งให้ไฮโดรเจนทำปฏิกิริยาที่ 360 องศาเซลเซียส และความดันของไฮโดรเจนเย็น 2 เมกะพาสคัล พบว่าสามารถกำจัด สารประกอบออกซิเจนได้ร้อยละ 38.8

เนื่องจากกระบวนการบำบัดด้วยไฮโดรเจนต้องการเครื่องมือและอุปกรณ์ที่ยุ่งยาก และมีค่าใช้จ่ายสูง นอกจากนี้ยังเกิดการเสียสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาและการอุดตันของ เครื่องปฏิกรณ์อีกด้วย สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในกระบวนการไฮโดรดีออกซีจีเนชันมี อยู่หลากหลายชนิด ทั้งชนิดที่เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดซัลไฟด์/ออกไซด์ และตัวเร่งปฏิกิริยา

โลหะทรานซิชัน ซึ่งกลไกการเร่งปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาเหล่านี้จะมีความแตกต่างกัน ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้สำหรับกระบวนการไดออกซิเจเนชัน เช่น

- 1) ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะทรานซิชัน (Mortensen และคณะ, 2011; Qi และคณะ, 2006)

กระบวนการไฮโดรจีเนชันเชิงเร่งปฏิกิริยานี้สามารถดำเนินการโดยใช้โลหะหมู่ทรานซิชันเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา กลไกทางกลศาสตร์ของระบบเหล่านี้ชี้ให้เห็นว่าตัวเร่งปฏิกิริยาจะมี 2 หน้าที คือ หน้าทีแรกเป็นการกระตุ้นสารประกอบออกซิเจน ซึ่งสามารถเกิดผ่านเวเลนซ์ (valence) ของออกไซด์ทีเกิดจากโลหะทรานซิชัน หน้าทีที่ 2 คือ การแสดงออกของอะตอมประจุบวกซึ่งจะสัมพันธ์กับตัวรองรับของตัวเร่งปฏิกิริยา สิ่งนี้จะสัมพันธ์กับความสามารถในการให้อะตอมไฮโดรเจนไปยังสารประกอบออกซิเจน โดยจะเกิดขึ้นบนโลหะทรานซิชัน เนื่องจากโลหะดังกล่าวมีศักยภาพในการกระตุ้นไฮโดรเจน กลไกทีประกอบเข้าด้วยกันสามารถแสดงดังรูปที่ 2.7 บริเวณทีเกิดการดูดซับและกระตุ้นของสารประกอบออกซิเจนจะเกิดขึ้นบนตัวรองรับ กลไกของการเกิดไฮโดรจีเนชันจะเกิดบนโลหะและ/หรือบนตัวรองรับก็ยังคงมีการอภิปรายกันอย่างต่อเนื่อง โดยทั่วไปตำแหน่งของโลหะถือว่เป็นตำแหน่งทีมีการให้ไฮโดรเจน แต่การกระตุ้นของสารประกอบออกซิเจนถูกเสนอว่มีการส่งเสริมทั้งตำแหน่งของโลหะหรือรอยต่อระหว่างโลหะ



รูปที่ 2.7 กลไกการเกิดไฮโดรไดออกซิเจเนชันบนตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะทรานซิชัน (Mortensen และคณะ, 2011)

และตัวรองรับดังแสดงในรูปที่ 2.7 สิ่งนี้ชี้ให้เห็นว่าเป็นระบบการเร่งปฏิกิริยาที่มีศักยภาพ ให้ความสัมพันธ์ของปฏิกิริยา 2 ส่วนที่แตกต่างกัน ดังนั้นตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะมีตระกูลหลายชนิดจึงถูกนำมาใช้ในกระบวนการไฮโดรดีออกซิจีเนชัน จากงานวิจัยของ Fisk และคณะ (2007) ได้ทดลองกระบวนการดีออกซิจีเนชันของแบบจำลองไบโอออยล์ในเครื่องปฏิกรณ์แบบกะที่อุณหภูมิ 350 องศาเซลเซียส ภายใต้บรรยากาศไนโตรเจน 10 บาร์ พบว่าแพลทินัมบนตัวรองรับอะลูมินาสามารถเร่งปฏิกิริยาทั้งไฮโดรดีออกซิจีเนชัน และการรีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำ อีกทั้งยังสามารถผลิตไฮโดรเจนขึ้นได้เองในระบบอีกด้วย วิธีการนี้จึงมีความน่าสนใจในการลดค่าใช้จ่ายของไฮโดรเจนที่ต้องให้กับระบบ อย่างไรก็ตามตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดนี้จะมีการเสถียรภาพ เนื่องจากมีการพอกพูนของคาร์บอนบนผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา

โดยภาพรวมแล้วโลหะมีตระกูล เช่น รูทีเนียม (ruthenium, Ru) โรเดียม (rhodium, Rh) แพลเลเดียม (palladium, Pd) และแพลทินัม (platinum, Pt) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีศักยภาพสำหรับกระบวนการไฮโดรดีออกซิจีเนชัน แต่ข้อเสียของโลหะเหล่านี้คือเป็นโลหะที่มีราคาสูงจึงมักไม่เป็นที่นิยม

2) ตัวเร่งปฏิกิริยาซัลไฟด์/ออกไซด์ (Mortensen และคณะ, 2011)

โคบอลต์-โมลิบดีนัมซัลไฟด์ (Co-MoS₂) และนิกเกิล-โมลิบดีนัมซัลไฟด์ (Ni-MoS₂) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่นิยมใช้ในปฏิกิริยาไฮโดรดีออกซิจีเนชัน ซึ่งใช้ในกระบวนการไฮโดรทรีตติ้งแบบดั้งเดิม (conventional hydrotreating) โดยที่โคบอลต์หรือนิกเกิลจะทำหน้าที่เป็นตัวสนับสนุน (promoter) และให้อิเล็กตรอนกับอะตอมของโมลิบดีนัม พันธะที่จับกันแบบอ่อนระหว่างโมลิบดีนัมและซัลเฟอร์ และบริเวณที่ว่างของซัลเฟอร์ จะเป็นตำแหน่งกระตุ้นทั้งปฏิกิริยาไฮโดรดีซัลเฟอร์ไรเซชันและปฏิกิริยาไฮโดรดีออกซิจีเนชัน

Centeno และคณะ (1995) ศึกษาปัจจัยของตัวรองรับอะลูมินา ซิลิกา และคาร์บอนของตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์-โมลิบดีนัม ซัลไฟด์ กระบวนการดีออกซิจีเนชันของโมเลกุลของหมู่คาร์บอนิล คาร์บอกซิล และกวัยอะคอล พบว่าตัวรองรับที่เป็นกรด (อะลูมินา) มีอิทธิพลต่อการสร้างบริเวณกระตุ้นของกระบวนการ

ดีคาร์บอกซีเลชันและไฮโดรจิเนชันของหมู่คาร์บอกซิล และกัวอะคอล เป็นโมเลกุลที่ส่งผลต่อการเกิดไค์กบนตัวเร่งปฏิกิริยา และเมื่อนำตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์-โมลิบดีนัม ซัลไฟด์มาทำการปรับปรุงโดยการเพิ่มโลหะแพลทินัม และโพแทสเซียมไม่มีผลต่อการควบคุมปริมาณไค์ก และพบว่าตัวรองรับคาร์บอนมีความสามารถในการกำจัดหมู่เมทอกซีออกจากโมเลกุลของกัวอะคอลได้ ทำให้ไบโอออยล์มีความเสถียรมากยิ่งขึ้น

2.6.2 การแตกตัวเชิงเร่งปฏิกิริยาของไบโอออยล์ (Catalytic cracking of bio-oils) (Bridgwater, 2012; Qi และคณะ, 2006)

สารประกอบออกซิเจนในไบโอออยล์สามารถสลายตัวด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นสารประกอบไฮโดรคาร์บอน โดยมีการกำจัดสารประกอบออกซิเจนในรูปของน้ำ คาร์บอนไดออกไซด์ หรือคาร์บอนมอนอกไซด์ เช่น Nokkosmaki และคณะ (2000) ศึกษาองค์ประกอบและความเสถียรของไบโอออยล์โดยใช้ซิงค์ออกไซด์ (zinc oxide, ZnO) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ไม่รุนแรง พบว่าการเปลี่ยนของไบโอออยล์และร้อยละผลได้น้ำมันไม่ลดลงมากนัก แม้ว่าจะไม่มีอิทธิพลต่อส่วนที่ไม่ละลายน้ำ (ได้จากลิกนิน) ซิงค์ออกไซด์จะมีผลต่อการสลายส่วนที่ไม่ละลายในแอนไฮโดรซูการ์ (anhydrosugar) และพอลิแซคคาไรด์ (polysaccharide) ที่ละลายน้ำได้ หลังจากให้ความร้อนที่ 80 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 24 ชั่วโมง พบว่าความหนืดเพิ่มขึ้นร้อยละ 55 จากการใช้ซิงค์ออกไซด์เปรียบเทียบกับความหนืดที่เพิ่มขึ้นของน้ำมันที่ไม่มีการใช้ซิงค์ออกไซด์ (ร้อยละ 129)

แม้ว่าการแตกตัวเชิงเร่งปฏิกิริยาจะได้รับความสนใจเนื่องจากมีราคาถูก แต่ปัญหาที่เกิดจากวิธีนี้ คือ มีการเกิดไค์กปริมาณมาก (ร้อยละ 8-25) ทำให้เชื้อเพลิงที่ได้มีคุณภาพต่ำ

2.6.3 อิมัลซิฟิเคชัน (Emulsification) (Qi และคณะ, 2006)

วิธีการใช้ไบโอออยล์เป็นเชื้อเพลิงที่ง่ายที่สุด คือ การผสมกับน้ำมันดีเซลโดยตรง แม้ว่าไบโอออยล์จะไม่รวมเป็นเนื้อเดียวกับไฮโดรคาร์บอน แต่ก็สามารถผสมกันได้โดยใช้สารลดแรงตึงผิวเป็นตัวช่วยในการผสม Chiamonti และคณะ (2003) ได้ศึกษาการเตรียมไบโอออยล์แบบอิมัลชัน โดยใช้ร้อยละของสัดส่วนที่ 25 50 และ 75 พบว่าการทำ

เป็นอิมัลชันมีความเสถียรมากกว่าไบโอออยล์เริ่มต้น เมื่อเตรียมไบโอออยล์แบบอิมัลชัน โดยให้มีปริมาณของไบโอออยล์สูงจะทำให้อิมัลชันมีความหนืดที่สูงมากขึ้นด้วย โดยเฉพาะอย่างยิ่งอิทธิพลของเวลาการใช้งานไบโอออยล์ในรูปของอิมัลชันในเครื่องยนต์ สเตนเลสและชิ้นส่วนย่อยของเครื่องยนต์ เป็นสิ่งที่ควรจะนำมาพิจารณาด้วย

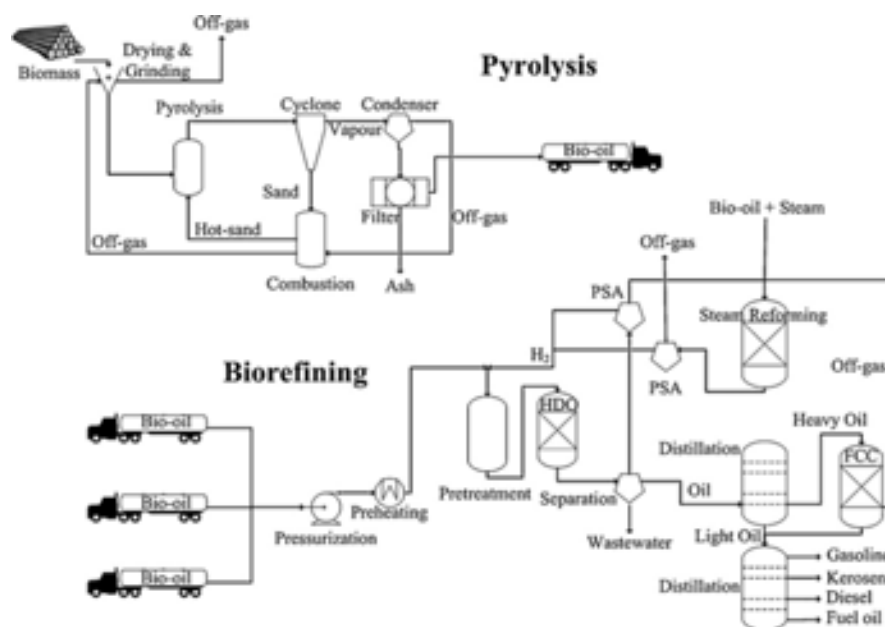
ข้อดีของการทำให้ไบโอออยล์อยู่ในรูปของอิมัลชันคือ สามารถทำได้โดยไม่ต้องใช้สารเคมี แต่เป็นกระบวนการที่มีค่าใช้จ่ายสูงและใช้พลังงานมากในการป้อนให้กับระบบ และการกัดกร่อนในเครื่องยนต์และชิ้นส่วนประกอบยังเป็นปัญหาที่หลีกเลี่ยงไม่ได้สำหรับกระบวนการนี้

2.6.4 การรีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำ (Steam reforming) (Qi และคณะ, 2006)

ไฮโดรเจนเป็นแหล่งพลังงานสะอาดและสำคัญในอุตสาหกรรมเคมี และถูกจับตามองมากขึ้นสำหรับการรีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำของไบโอออยล์ เป็นกระบวนการที่คาดหวังเพื่อนำมาใช้ในการปรับปรุงคุณภาพไบโอออยล์ Wang และคณะ (1997) ศึกษาการผลิตไฮโดรเจนจากการรีฟอร์มมิงไบโอออยล์ในเครื่องปฏิกรณ์แบบเบดนิ่งและฟลูอิดไคด์เบด และศึกษาผลกระทบการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างของสารประกอบไบโอออยล์จำลอง พบว่าการใช้เครื่องปฏิกรณ์แบบเบดนิ่งในเปลี่ยนแปลงโครงสร้างแก๊สธรรมชาติหรือแนฟทา (naphtha) นั้นไม่เหมาะสมกับไบโอออยล์ที่ได้จากการไพโรไลซิสของลิกนิน เนื่องจากมีแนวโน้มที่จะเกิดการสลายตัวทางความร้อนและเกิดการพอกพูนของคาร์บอน (carbon deposit) บนผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาภายในเครื่องปฏิกรณ์

Takanabe และคณะ (2007) ศึกษาการเปลี่ยนกรดอะซีติก(แบบจำลองของสารประกอบออกซิเจน) โดยใช้การรีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมบนตัวรองรับเซอร์โคเนียมออกไซด์ (zirconium oxide, ZrO_2) พบว่าผลิตผลของไฮโดรเจนมีค่าใกล้เคียงกับค่าที่สมดุลทางความร้อน การวิเคราะห์ผลได้แสดงให้เห็นว่าแพลทินัมมีความจำเป็นต่อกระบวนการรีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำ และเซอร์โคเนียมเป็นส่วนที่สามารถกระตุ้นไอน้ำได้ และกระตุ้นให้เกิดโอลิโกเมอร์ (oligomer precursor) แต่ทำให้เกิดการเสถียรภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาเมื่อบริเวณของตัวเร่งปฏิกิริยาถูกบดบังด้วยโอลิโกเมอร์

การปรับปรุงคุณภาพของไบโอดีเซลด้วยการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยานั้นไม่เพียงแต่จะมี การศึกษาภายในห้องปฏิบัติการเท่านั้น หากแต่ยังใช้ในกระบวนการอุตสาหกรรมอีกด้วย รูปที่ 2.8 แสดงภาพรวมของกระบวนการผลิตชีวมวลเป็นเชื้อเพลิงเหลวผ่านกระบวนการ ไฮโดรดีออกซิจีเนชัน การผลิตถูกแบ่งออกเป็น 2 ส่วน คือ การไพโรไลซิส และการกลั่น ชีวภาพ ในส่วนของการไพโรไลซิสของชีวมวลจะเริ่มต้นด้วยการทำให้ชีวมวลแห้งและลด ขนาดชีวมวลให้เล็กลง การไพโรไลซิสจะใช้เครื่องปฏิกรณ์ฟลูอิดไคซ์เบดแบบหมุนเวียน (circulating fluidized bed reactor) และใช้ทรายร้อนเป็นแหล่งกำเนิดความร้อน การ ผลิตไบโอดีเซลควรดำเนินการในโรงงานขนาดเล็กใกล้เคียงกับแหล่งที่ปลูกพืชชีวมวล และ อยู่ส่วนกลางของโรงกลั่นชีวภาพ เพื่อผลิตเชื้อเพลิงชีวภาพเป็นผลิตภัณฑ์สุดท้าย ในส่วน ของโรงกลั่นชีวภาพไบโอดีเซลจะถูกป้อนเข้าระบบและให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 150-280 องศาเซลเซียส เพื่อทำการบำบัดด้วยความร้อนโดยไม่มีตัวเร่งปฏิกิริยาก่อนเข้าเครื่อง ปฏิกรณ์ที่มีตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับการดีออกซิจีเนชันหรือซีโอไลต์และใช้อุณหภูมิที่ 200-300 องศาเซลเซียสและสามารถดำเนินการได้ทั้งภายใต้ภาวะไฮโดรเจนและปราศจาก ไฮโดรเจน (Mortensen และคณะ, 2011)



รูปที่ 2.8 ภาพรวมของการผลิตไบโอดีเซลด้วยการปรับปรุงคุณภาพเชิงเร่งของไบโอดีเซล (Mortensen และคณะ, 2011)

ไบโอดีเซลที่ผ่านกระบวนการปรับปรุงคุณภาพแล้วจะถูกนำมากลับเพื่อแยกส่วนที่เป็นน้ำมันเบาออกจากน้ำมันหนัก ส่วนของน้ำมันหนักที่แยกได้จะนำมาผ่านการแตกตัว (cracking) ด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาเอฟซีซี (FCC catalyst) การแตกตัวของไบโอดีเซลในส่วนนี้จะถูกนำมาผสมกับส่วนของน้ำมันเบาอีกครั้ง จากนั้นจึงนำไปกลั่นเพื่อแยกน้ำมันในช่วงของแก๊สโซลีน และดีเซล เป็นต้น (Qi และคณะ, 2007)

บทที่ 3

เครื่องมือและวิธีการทดลอง

งานวิจัยนี้ศึกษาการผลิตและการปรับปรุงคุณภาพเชื้อเพลิงเหลวทดแทนจากชีวมวล หรือไบโอดีเซลซึ่งได้จากการไพโรไลซิสของชีวมวล โดยเฉพาะอย่างยิ่งไบโอดีเซลซึ่งได้จากการไพโรไลซิสของกระถินยักษ์ และการปรับปรุงคุณภาพด้วยวิธีดีออกซิเจนชั้นเชิงเร่งปฏิกิริยาด้วยแพลทินัมบนตัวรองรับอะลูมินา ศึกษาผลของตัวแปรและภาวะที่ใช้ในการกำจัดสารประกอบออกซิเจนออกจากไบโอดีเซล

3.1 เครื่องมือและอุปกรณ์ที่ใช้ในงานวิจัย

- 1) ตะแกรงร่อนขนาด 0.5 – 1 มิลลิเมตร
- 2) เครื่องบดละเอียด
- 3) เครื่อง Thermal Gravimetric analyzer (TGA) Perkin Elmer รุ่น Pyris diamond สำหรับวิเคราะห์อุณหภูมิการสลายตัวด้วยความร้อนของชีวมวล (Thermo Gravimetric Analysis, TGA)
- 4) เครื่องวิเคราะห์ค่าความร้อน (bomb calorimeter) รุ่น 6200 Parr
- 5) เครื่องปฏิกรณ์แบบเบดนิ่ง (fixed bed reactor) ทำจากท่อสเตนเลส มีเส้นผ่านศูนย์กลางภายนอก 1.8 นิ้ว ยาว 32 นิ้ว
- 6) เตาเผาแบบท่อ (tubular furnace) Lenton Model Eurotherm 2416CG
- 7) เครื่องควบคุมอัตราการไหลแก๊ส (mass flow controller) Aalborg Model GFC171
- 8) เครื่องระเหยแบบหมุน (rotary Evaporator)
- 9) ชุดอุปกรณ์การกรองพร้อมกระดาษกรอง Whatman Glass Microfibre Filters (GC/C)
- 10) กรวยกรองแบบสุญญากาศ (buchner funnel)
- 11) เครื่องปฏิกรณ์ความดันสูง (Parr reactor) รุ่น 4848 reactor controller
- 12) เครื่องวิเคราะห์ธาตุ คาร์บอน ไฮโดรเจน ไนโตรเจน LECO รุ่น CHN 2000
- 13) เครื่องวิเคราะห์ปริมาณน้ำ (Karl's Fisher Tritator) รุ่น Mettler Toledo V20

- 14) เครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี (GC) รุ่น Shimadzu – 2014 ใช้คอลัมน์แบบ unibeads C packed และดีเทคเตอร์แบบนำความร้อน (Thermal conductivity detector, TCD)
- 15) เครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี-แมสสเปกโทรโฟโตมิเตอร์ (GC-MS) รุ่น Shimadzu-2010 ใช้คอลัมน์แบบ DB-5 column
- 16) ชุดเครื่องแก้วสำหรับการทดลอง เช่น ภาชนะแก้วทนความร้อน (glass liner) ปีกเกอร์ แท่งแก้วสำหรับคน หลอดหยด และชั้นนํ้าสาร เป็นต้น

3.2 สารเคมีที่ใช้

- 1) ผงกระถินยักษ์ ฟางข้าว สหรัวย และซีลี้อย ขนาด 0.5 – 1.0 มิลลิเมตร
- 2) เตตระไฮโดรฟูแรน (tetrahydrofuran) 99.99% (AR Grade, Fisher Scientific)
- 3) แก๊สไนโตรเจน (N_2) 99.99% และแก๊สไฮโดรเจน (H_2) 99.99% จากบริษัทแพรกซ์ แอร์จำกัด (Praxair Co., Ltd)
- 4) เตตระเอมีนแพลตินัมทูไนเตรต (tetraamineplatinum (II) nitrate) 99.995% (Sigma-Aldrich)
- 5) แกมมาอะลูมินา (gamma alumina) ขนาด 150 ไมโครเมตร พื้นที่ผิว 119.03 ตารางเมตรต่อกรัม (Sumitomo Chemical)
- 6) ไททาเนียมไดออกไซด์ (titaniumdioxide) พื้นที่ผิว 65 ตารางเมตรต่อกรัม (J.J. Degussa Hüls)
- 7) แอมโมเนียมเตตระไทโอมอลิบเดต (ammoniumtetrathiomolybdate) (Sigma-Aldrich)
- 8) โคบอลต์ไนเตรตเฮกซะไฮเดรต (cobaltnitrate hexahydrate) (LOBA Chemie)
- 9) เมทานอล (AR Grade, Fisher Scientific)

3.3 ขั้นตอนการดำเนินการวิจัย

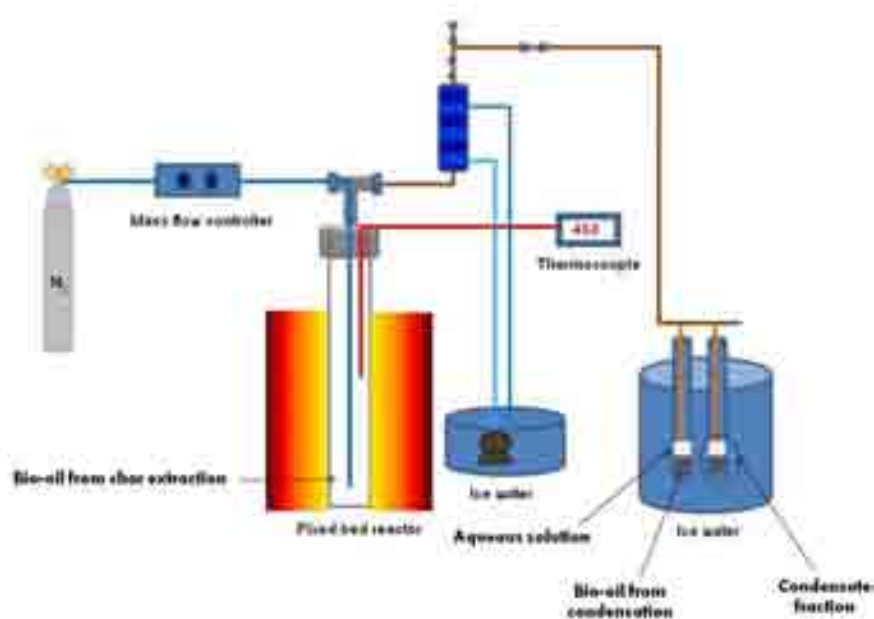
3.3.1 การเตรียมตัวอย่างชีวมวล

บดไม้กระถินยักษ์ ฟางข้าว และซีลี้อย จากนั้นร่อนคัดขนาดให้มีขนาดระหว่าง 0.5 ถึง 1.0 มิลลิเมตร และอบแห้งไล่ความชื้นที่ 100 องศาเซลเซียสข้ามคืนก่อนนำไปใช้ใน

การทดลอง สำหรับสาหร่ายนั้น นำสาหร่ายแห้งวางในภาชนะแล้วอบจนแห้งก่อนนำไปบดและร่อนคัดขนาดให้มีขนาดเช่นเดียวกับชีวมวลดังกล่าวข้างต้น

3.3.2 การเตรียมไบโอดีเซล

การเตรียมไบโอดีเซลสามารถเตรียมได้ด้วยการไพโรไลซิส โดยนำชีวมวล 50 กรัมใส่ลงในเครื่องปฏิกรณ์แบบเบดนิ่ง นำเครื่องปฏิกรณ์แบบเบดนิ่งใส่ในเตาเผาแบบท่อ (Tubular furnace) ประกอบเครื่องมือและอุปกรณ์ต่างๆ ดังรูปที่ 3.1 พร้อมกับทดสอบรอยรั่ว ใส่อากาศภายในเครื่องปฏิกรณ์ด้วยแก๊สไนโตรเจนที่อัตราการไหล 0.1 ลิตรต่อนาที จากนั้นเปิดเตาเผาที่อุณหภูมิ 450 องศาเซลเซียส ที่อัตราการให้ความร้อนประมาณ 27.5 องศาเซลเซียสต่อนาที ไอระเหยที่เกิดขึ้นภายในเครื่องปฏิกรณ์จะถูกควบแน่นลงในชุดควบแน่นที่แช่ลงในอ่างที่บรรจุน้ำแข็ง และเรียกผลิตภัณฑ์เหลวส่วนนี้ว่า “ส่วนควบแน่น (condensate fraction)” ประกอบด้วยส่วนของไบโอดีเซล (bio-oil) และส่วนที่ละลายน้ำได้ (aqueous phase) ซึ่งจะถูกลดแยกออกมาแล้วจึงนำส่วนของไบโอดีเซลไปใช้สำหรับการทดลองต่อไป หลังจากนำเครื่องปฏิกรณ์ออกจากเตาเผาแล้ว ชะล้างผลิตภัณฑ์ที่อยู่ภายในเครื่องปฏิกรณ์ด้วยเตตระไฮโดรฟูแรน และเก็บรวบรวมใส่ภาชนะปิดฝาให้สนิทเพื่อป้องกันการระเหยตั้งทิ้งไว้เป็นเวลา 1 วันเพื่อให้เตตระไฮโดรฟูแรนสกัดผลิตภัณฑ์เหลว



รูปที่ 3.1 แผนภาพชุดอุปกรณ์สำหรับไพโรไลซิสเพื่อผลิตไบโอดีเซลจากชีวมวล

ออกจากถ่านชาร์ จากนั้นกรองแยกผลิตภัณฑ์เหลวซึ่งละลายในเตตระไฮโดรฟูแรน ออกจากถ่านชาร์ด้วยชุดอุปกรณ์การกรองสุญญากาศ นำถ่านชาร์ที่เหลือบนกระดาษกรองไปอบแห้งที่อุณหภูมิ 105 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 4 ชั่วโมง ก่อนนำมาซึ่งน้ำหนัก นำผลิตภัณฑ์เหลวที่ละลายในเตตระไฮโดรฟูแรนมาระเหยด้วยเครื่องระเหยแบบหมุนที่ความดัน 400 มิลลิบาร์เป็นเวลา 20 นาที เพื่อระเหยแยกเตตระไฮโดรฟูแรนออกมา หลังจากนั้นลดความดันลงเป็น 50 มิลลิบาร์ จนกระทั่งไม่มีตัวทำละลายก้นลงในภาชนะรองรับ ผลิตภัณฑ์เหลวที่ได้จากการสกัดถูกเรียกว่า “ไบโอออยล์” เช่นกัน สำหรับไบโอออยล์ที่นำไปใช้สำหรับดีออกซิเจนชั้นเชิงเร่งปฏิกิริยามาจากนำไบโอออยล์ทั้ง 2 ส่วนมาผสมกันในอัตราส่วน 1/1 โดยน้ำหนัก

3.3.3 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา

ตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมบนตัวรองรับอะลูมินาและไททาเนียมสามารถเตรียมได้โดยวิธีฝังเปียกแบบพอดิเอ็บซุ่ม (incipient wetness impregnation method) (Fisk และคณะ, 2009) โดยนำตัวรองรับอะลูมินาและไททาเนียมไดออกไซด์มาอบแห้งที่ 105 องศาเซลเซียสเพื่อไล่ความชื้นข้ามคืน และทิ้งให้เย็นในโถดูดความชื้น (desiccator) สำหรับการหาปริมาณน้ำในการเตรียมสารละลายเตตระเอมีนแพลทินัมทูเนเตรต สามารถทำได้โดยชั่งน้ำหนักตัวรองรับ 1 กรัม จากนั้นหยคน้ำปราศจากไอออนลงตัวรองรับจนกระทั่งตัวรองรับอิ่มน้ำพอดิ คำนวณหาน้ำหนักของปริมาณน้ำที่ใช้ เพื่อใช้ในการเตรียมสารละลายเตตระเอมีนแพลทินัมทูเนเตรตต่อไป โดยคำนวณให้มีปริมาณโลหะแพลทินัมร้อยละ 1 โดยน้ำหนักบนตัวรองรับอะลูมินาและไททาเนียมไดออกไซด์ และทำการหยดสารละลายโลหะแพลทินัมที่เตรียมไว้ลงบนตัวรองรับอะลูมินาและไททาเนียมไดออกไซด์ ตั้งที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 2 ชั่วโมง จากนั้นนำไปทำให้แห้งด้วยเครื่องระเหยแบบหมุนที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส ความดัน 50 มิลลิบาร์ จนแห้งจากนั้นนำไปเผาภายใต้อากาศที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง

สำหรับการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมร่วมกับโคบอลต์โมลิบดีนัมซัลไฟด์สามารถเตรียมด้วยวิธีการเช่นเดียวกับข้างต้น โดยนำตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมบนอะลูมินาที่มีปริมาณโลหะแพลทินัมร้อยละ 1 ที่เตรียมได้จากวิธีข้างต้นหยดเข้าด้วยสารละลายโคบอลต์ไนเตรตเฮกซะไฮเดรตและแอมโมเนียมเตตระไทโอโมลิบเดต จากนั้นทำให้แห้งด้วยเครื่องระเหยแบบหมุนที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส ความดัน 50 มิลลิบาร์ ตามด้วย

การเผาภายใต้อากาศที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 3 ชั่วโมง (Bui และคณะ, 2011; Chun-e และคณะ, 2008)

3.3.4 ดีออกซิเจนชั้นเชิงเร่งปฏิกิริยา

ดีออกซิเจนชั้นเชิงของไบโอออยล์เร่งปฏิกิริยาด้วยแพลทินัมบนตัวรองรับอะลูมินา และแพลทินัมบนตัวรองรับไททานเนียมไดออกไซด์ สามารถทำได้โดยซึ่งไบโอออยล์ที่เตรียมได้จากการไพโรไลซิสของชีวมวลจำนวน 10 กรัมลงในภาชนะแก้วทนความร้อน (glass liner) เติมตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมบนตัวรองรับอะลูมินาลงในไบโอออยล์ ศึกษาปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ร้อยละ 0 – 30 โดยน้ำหนักของไบโอออยล์ จากนั้นนำภาชนะแก้วที่มีไบโอออยล์และตัวเร่งปฏิกิริยาใส่ลงในเครื่องปฏิกรณ์ความดันสูง เป่าไล่อากาศภายในเครื่องปฏิกรณ์ด้วยแก๊สไนโตรเจนจำนวน 3 ครั้ง จากนั้นอัดความดันไนโตรเจนเริ่มต้นเพื่อใช้ในการทำปฏิกิริยา โดยศึกษาที่ความดันไนโตรเจนเริ่มต้นที่ 2 – 8 บาร์ นอกจากนี้ยังศึกษาอิทธิพลของการใช้แก๊สไฮโดรเจนร่วมด้วย โดยมีอัตราส่วนของแก๊สไฮโดรเจนต่อไนโตรเจนที่ร้อยละ 0-100 และอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาที่ 300 – 420 องศาเซลเซียส ที่อัตราการทวน 400 รอบต่อนาที เป็นเวลา 0.5 – 5 ชั่วโมง หลังจากเสร็จสิ้นปฏิกิริยาแล้วลดอุณหภูมิลงมาที่ 35 องศาเซลเซียส จากนั้นเก็บตัวอย่างแก๊สที่เกิดขึ้นภายในเครื่องปฏิกรณ์เพื่อวิเคราะห์องค์ประกอบของแก๊สที่เกิดขึ้น และเก็บน้ำที่เกิดขึ้นภายในเครื่องปฏิกรณ์และที่อยู่ในผลิตภัณฑ์เหลวและแข็ง โดยดึงผลิตภัณฑ์ดังกล่าวมาจำนวน 0.5 กรัมมาทำการวิเคราะห์ปริมาณน้ำด้วยเครื่อง Karl's Fisher สำหรับผลิตภัณฑ์ที่เป็นของแข็งและไบโอออยล์หลังจากปฏิกิริยาดีออกซิเจนชั้นเชิงจะถูกชะด้วยสารละลายเตตระไฮโดรฟูแรนและเก็บในภาชนะที่มีฝาปิดมิดชิด ตั้งทิ้งไว้เป็นเวลา 24 ชั่วโมง หลังจากนั้นกรองแยกผลิตภัณฑ์เหลวซึ่งละลายในเตตระไฮโดรฟูแรนออกจากผลิตภัณฑ์ที่เป็นของแข็งด้วยชุดอุปกรณ์การกรองสุญญากาศ นำของแข็งที่เหลือบนกระดาษกรองไปอบแห้งที่อุณหภูมิ 105 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 4 ชั่วโมง ก่อนนำมาชั่งน้ำหนักเพื่อหาร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์ที่เป็นของแข็ง ส่วนไบโอออยล์หลังจากผ่านการดีออกซิเจนชั้นเชิงละลายในเตตระไฮโดรฟูแรนนั้นจะทำการระเหยเพื่อแยกเตตระไฮโดรฟูแรนออกมาที่อุณหภูมิ 65 องศาเซลเซียส ด้วยเครื่องระเหยแบบหมุนที่ความดัน 400 มิลลิบาร์เป็นเวลา 20 นาที หลังจากนั้นลดความดันลงเป็น 50 มิลลิบาร์ จนกระทั่งไม่มีตัวทำละลายก้นลงในภาชนะรองรับ จากนั้นชั่งน้ำหนักเพื่อหาร้อยละผลได้ของไบโอออยล์ภายหลังดีออกซิเจนชั้นเชิงทั้งหมด

สำหรับดีออกซิจีเนชั่นของไบโอดีเซลเร่งปฏิกิริยาด้วยแพลทินัม-โคบอลต์โมลิบดีนัมซัลไฟด์บนตัวรองรับอะลูมินา ทำการรีดิวซ์ด้วยแก๊สไฮโดรเจน 2 บาร์ที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 3 ชั่วโมงและลดอุณหภูมิลงมาที่อุณหภูมิห้องก่อนทำปฏิกิริยาดีออกซิจีเนชั่น (Centeno และคณะ, 1995)

3.3.5 การวิเคราะห์สมบัติของชีวมวล ไบโอดีเซล และผลิตภัณฑ์ก่อนและหลังกระบวนการดีออกซิจีเนชั่นเชิงเร่งปฏิกิริยา

3.3.5.1 การวิเคราะห์สมบัติของชีวมวล

- 1) การวิเคราะห์แบบประมาณ (proximate analysis, ASTM E871-E872 และ E1755)
- 2) การวิเคราะห์แบบแยกธาตุ (ultimate analysis) ด้วยเครื่อง CHN analyzer
- 3) การวิเคราะห์ค่าความร้อน (gross Calorific value)
- 4) การวิเคราะห์อุณหภูมิลายตัวทางความร้อนของชีวมวลด้วยเครื่อง Thermal Gravimetric analyzer Perkin Elmer (TGA) ภายใต้บรรยากาศของอากาศ อุณหภูมิเริ่มต้นที่ 40 องศาเซลเซียสถึง 900 องศาเซลเซียส ที่อัตราการให้ความร้อน 10 องศาเซลเซียสต่อนาที

3.3.5.2 การวิเคราะห์ไบโอดีเซลก่อนและหลังการดีออกซิจีเนชั่น

- 1) การวิเคราะห์ปริมาณธาตุคาร์บอน ไฮโดรเจน ไนโตรเจน และออกซิเจน ด้วยเครื่อง CHN analyzer ส่วนร้อยละของธาตุออกซิเจนคำนวณได้จากผลต่างของ 100 ลบกับผลรวมของปริมาณ (ร้อยละ) ของธาตุคาร์บอน ไฮโดรเจน และไนโตรเจน
- 2) การวิเคราะห์องค์ประกอบทางเคมีของไบโอดีเซลด้วยแก๊สโครมาโทกราฟี-แมสสเปกโตรเมทรี (Gas Chromatography – Mass Spectrometry)

การวิเคราะห์สามารถทำได้โดยการเจือจางไบโอดีเซลจำนวน 150 มิลลิกรัมด้วยเมทานอล 2 มิลลิลิตร และวิเคราะห์องค์ประกอบทางเคมีในไบโอดีเซลก่อนและหลังการดีออกซิจีเนชั่นด้วยเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี-

แมสสเปกโทรโฟโตมิเตอร์ รุ่น Shimadzu-2010 ด้วยคอลัมน์แบบ DB-5 column โดยภาวะของเครื่องที่ใช้ในการวิเคราะห์ คือ

- อัตราการไหลของแก๊สฮีเลียมซึ่งเป็นแก๊สตัวพา (carrier gas) ที่ 1.52 มิลลิเมตรต่อนาที
- ปริมาตรการฉีดสารละลายไบโอออยล์ในเมทานอลเท่ากับ 1 ไมโครลิตร ด้วย split ratio เท่ากับ 1: 10
- อุณหภูมิของเตาเริ่มต้นที่ 40 องศาเซลเซียส และคงที่เป็นเวลา 2 นาที จากนั้นเพิ่มอุณหภูมิจนกระทั่งถึง 200 องศาเซลเซียส ด้วยอัตราการให้ความร้อนที่ 15 องศาเซลเซียสต่อนาที และรักษาอุณหภูมิกคงที่เป็นเวลา 8 นาที
- อุณหภูมิสำหรับหัวฉีด และดีเทคเตอร์ (detector temperature) รักษาอุณหภูมิกให้คงที่ที่ 230 องศาเซลเซียส

3) การวิเคราะห์ปริมาณน้ำในตัวอย่งไบโอออยล์ด้วยเทคนิค Karl's Fisher Titration

การวิเคราะห์ปริมาณของน้ำในไบโอออยล์สามารถทำได้โดยใช้เครื่อง Karl's Fisher Tritator โดยใช้ปริมาณไบโอออยล์ 125-150 มิลลิกรัม

3.3.5.3 การวิเคราะห์ผลิตภัณฑ์แก๊สด้วยแก๊สโครมาโทกราฟีชนิดดีเทคเตอร์แบบนำความร้อน (Gas Chromatography/Thermal Conductivity Detector)

ผลิตภัณฑ์แก๊สที่เกิดขึ้นระหว่างการดีออกซิเจนชันเชิงเร่งปฏิกิริยาของไบโอออยล์ สามารถทำได้โดยใช้เครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี รุ่น Shimadzu-2014 ที่มีดีเทคเตอร์แบบนำความร้อน (TCD detector) และชนิดคอลัมน์ คือ Unibeads C packed column โดยภาวะของเครื่องที่ใช้ในการวิเคราะห์ คือ

- อุณหภูมิในการให้ความร้อน 50- 180 องศาเซลเซียส
- อุณหภูมิสำหรับหัวฉีดไปยังแก๊สโครมาโทกราฟีรักษาอุณหภูมิกให้ที่ 120 องศาเซลเซียส

3.3.6 การคำนวณผลลัพท์จากการทดลอง

ร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการดีออกซิจีเนชันของไบโอดีเซลที่ได้จากการไพโรไลซิสชีวมวลด้วย Pt/Al_2O_3 สามารถคำนวณโดยใช้สมการที่ (1)-(4) และการคำนวณหาร้อยละการกำจัดออกซิเจนออกจากไบโอดีเซลสามารถคำนวณได้จากสมการที่ (5) โดยคำนวณจากโมลของธาตุออกซิเจนในไบโอดีเซลเริ่มต้น ดังสมการที่ (6) และโมลของธาตุออกซิเจนในไบโอดีเซลหลังจากการดีออกซิจีเนชัน ดังสมการที่ (7)

$$\text{ร้อยละผลิตภัณฑ์ไบโอดีเซล (\% oil yield)} = \frac{W_d}{W_i} \times 100 \dots\dots\dots (1)$$

$$\text{ร้อยละผลิตภัณฑ์ของแข็ง (\% solid yield)} = \left[\frac{W_s - W_c}{W_i} \right] \times 100 \dots\dots\dots (2)$$

$$\text{ร้อยละผลิตภัณฑ์น้ำ (\% water yield)} = \left[\frac{W_{w,r} + W_{w,s}}{W_i} \right] \times 100 \dots\dots\dots (3)$$

$$\text{ร้อยละแก๊สผลิตภัณฑ์ (\%gas yield)} = 100 - \%oil \text{ yield} - \%solid \text{ yield} - \%water \text{ yield} \dots\dots\dots (4)$$

$$\text{ค่าร้อยละการกำจัดออกซิเจน (\%Deoxygenation)} = \left[\frac{O_{raw} - O_{deoxy}}{O_{raw}} \right] \times 100 \dots\dots\dots (5)$$

โดย

$$O_{raw} = \frac{\%O}{16} \times \frac{W_i}{100} \dots\dots\dots (6)$$

$$(O_{deoxy}) = \frac{\%O}{16} \times \frac{W_d}{100} \dots\dots\dots (7)$$

โดย W_d = น้ำหนักของน้ำมันหลังจากดีออกซิจีเนชัน (กรัม)

W_i = น้ำหนักของไบโอดีเซลเริ่มต้นที่ใช้สำหรับการดีออกซิจีเนชัน (กรัม)

W_s = น้ำหนักของแข็งทั้งหมดหลังจากการดีออกซิจีเนชันที่กรอง

ไต่บนกระดาษกรอง (กรัม)

W_c = น้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้สำหรับการดีออกซิจีเนชัน (กรัม)

$W_{w,r}$ = น้ำหนักของน้ำที่ได้จากเครื่องปฏิกรณ์ (กรัม)

$W_{w,s}$ = น้ำหนักของน้ำที่อยู่ภายในของแข็งจากเครื่องปฏิกรณ์ (กรัม)

O_{raw} = โมลของออกซิเจนในไบโโอดอยล์เริ่มต้น (โมล)

O_{deoxy} = โมลของออกซิเจนในไบโโอดอยล์หลังจากดีออกซิจีเนชัน (โมล)

บทที่ 4

วิจารณ์ผลการทดลอง

4.1 การวิเคราะห์สมบัติของกระถินยักษ์

4.1.1 การวิเคราะห์แบบประมาณ (Proximate analysis) และการวิเคราะห์แบบแยกธาตุ (Ultimate analysis) ของกระถินยักษ์

ตารางที่ 1 แสดงองค์ประกอบต่าง ๆ และค่าความร้อนที่พบในกระถินยักษ์ ซึ่งเป็นชีวมวลที่นำมาใช้ในการวิจัย พบว่ากระถินยักษ์มีปริมาณของสารระเหยสูงถึงร้อยละ 77.0 แต่มีความชื้น เถ้า และคาร์บอนคงตัวในปริมาณต่ำเพียงร้อยละ 3.7 3.2 และ 16.1 ตามลำดับจากการวิเคราะห์องค์ประกอบของธาตุ พบว่ากระถินยักษ์ให้ปริมาณของคาร์บอนสูงประมาณร้อยละ 46.2 ปริมาณออกซิเจนสูงถึงร้อยละ 47.3 และปริมาณของไฮโดรเจนร้อยละ 5.8 เนื่องจากกระถินยักษ์เป็นชีวมวลซึ่งประกอบด้วยโมเลกุลของเซลลูโลส เฮมิเซลลูโลส และลิกนินในโครงสร้างของเซลล์และผนังเซลล์ ซึ่งโมเลกุลดังกล่าว

ตารางที่ 4.1 การวิเคราะห์แบบประมาณและแบบแยกธาตุของกระถินยักษ์

การวิเคราะห์	ร้อยละโดยน้ำหนัก
<u>การวิเคราะห์แบบประมาณ (as received basis)</u>	
ความชื้น	3.7
สารระเหย	77.0
เถ้า	3.2
คาร์บอนคงตัว*	16.1
<u>การวิเคราะห์แบบแยกธาตุ (d.a.f basis)</u>	
คาร์บอน	46.2
ไฮโดรเจน	5.8
ไนโตรเจน	0.7
ออกซิเจน**	47.3
ค่าความร้อน (เมกะจูล/กิโลกรัม)	18.4

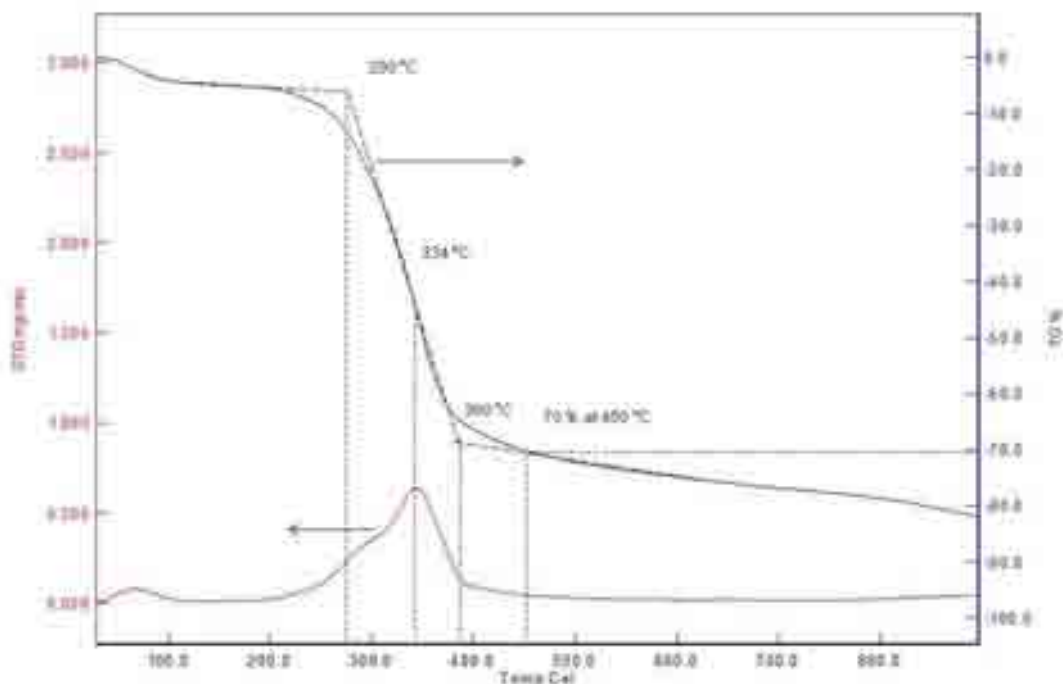
* ผลต่างของสารระเหยและเถ้า

** ผลต่างของร้อยละของธาตุอื่น ๆ

ดังกล่าวประกอบด้วยคาร์บอน, ไฮโดรเจนและออกซิเจนเป็นหลัก (Feria และคณะ, 2011) จึงปรากฏปริมาณของไนโตรเจนต่ำเพียงร้อยละ 0.7 เท่านั้นและจากการวัดค่าความร้อนพบว่ากระถินยักษ์ให้ค่าความร้อนที่ 18.4 เมกะจูลต่อกิโลกรัม

4.1.2 การวิเคราะห์อุณหภูมิในการสลายตัวของกระถินยักษ์ด้วยเทคนิคเทอร์โมกราวิเมตริก (Thermogravimetric analysis, TGA)

จากการศึกษาอุณหภูมิในการสลายตัวของกระถินยักษ์โดยให้ความร้อนด้วยเทคนิคเทอร์โมกราวิเมตริกภายใต้บรรยากาศของไนโตรเจนที่อัตราการให้ความร้อนที่ 10 องศาเซลเซียสต่อนาที ดังแสดงในรูปที่ 4.1 พบว่ากระถินยักษ์มีอุณหภูมิในการสลายตัวเริ่มต้น (initial decomposition temperature) เท่ากับ 290 องศาเซลเซียส และมีอุณหภูมิที่ให้อัตราการสลายตัวสูงสุด (maximum decomposition temperature) ที่อุณหภูมิ 334 องศาเซลเซียส และสลายตัวหมดที่อุณหภูมิประมาณ 390 องศาเซลเซียส โดยที่กระถินยักษ์มีความสามารถในการสลายตัวทางความร้อนที่อุณหภูมิประมาณ 450 องศาเซลเซียส ประมาณร้อยละ 70 โดยน้ำหนักที่ ส่วนที่เหลือประมาณร้อยละ 30 เป็นส่วนของถ่านชาร์และเถ้าที่ไม่สลายตัว



รูปที่ 4.1 การสลายตัวทางความร้อนของกระถินยักษ์ด้วยเทคนิคเทอร์โมกราวิเมตริก

4.2 การวิเคราะห์ไบโอดีเอคซ์ที่ได้จากการไพโรไลซิสกระถินยักษ์

4.2.1 ร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์

การไพโรไลซิสของกระถินยักษ์ซึ่งมีขนาดของอนุภาคระหว่าง 0.5 - 1.0 มิลลิเมตร ที่อุณหภูมิ 450 องศาเซลเซียส อัตราการให้ความร้อนที่ 27.5 องศาเซลเซียสต่อนาที ภายใต้บรรยากาศของไนโตรเจน 0.1 ลิตรต่อนาที ให้ร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์แสดงดังตารางที่ 4.2 พบว่าผลิตภัณฑ์ที่ได้จากส่วนควบแน่น (condensated fraction) มีปริมาณร้อยละ 38 จากการวิเคราะห์องค์ประกอบธาตุแสดงดังตารางที่ 4.3 พบว่าผลิตภัณฑ์ที่ได้จากส่วนควบแน่นมีปริมาณของธาตุคาร์บอนและไฮโดรเจนต่ำ คือ มีเพียงร้อยละ 18.8 และ 6.1 ตามลำดับ ในขณะที่มีปริมาณของธาตุออกซิเจนสูงร้อยละ 75.1 และปริมาณน้ำที่สูงถึงร้อยละ 56.6 จึงไม่สามารถวิเคราะห์หาค่าความร้อนได้ ผลิตภัณฑ์ที่ได้จากส่วนควบแน่นสามารถแยกออกเป็น 2 ส่วน คือ ส่วนของไบโอดีเอคซ์ร้อยละ 7.2 และส่วนที่ละลายได้ในน้ำ (aqueous solution) ร้อยละ 30.8 จากองค์ประกอบธาตุของไบโอดีเอคซ์ในส่วนนี้ พบว่ามีปริมาณของคาร์บอนและไฮโดรเจนเพิ่มสูงขึ้น ขณะที่ปริมาณของธาตุออกซิเจนและน้ำลดลง และสามารถวัดค่าความร้อนได้เท่ากับ 19.6 เมกะจูลต่อกิโลกรัม จากผลการทดลองดังกล่าวชี้ให้เห็นว่าส่วนที่ละลายได้ในน้ำมีองค์ประกอบของออกซิเจนส่วนหนึ่งอยู่ในรูปของน้ำซึ่งเกิดจากการดีไฮเดรชัน (dehydration) ระหว่างการไพโรไลซิส (Qi และคณะ, 2007) สำหรับไบโอดีเอคซ์ที่ได้จากการสกัดถ่านชาร์พบว่าร้อยละผลได้เท่ากับ 8.8 และมีปริมาณคาร์บอนร้อยละ 66.9 ขณะที่ปริมาณออกซิเจนต่ำกว่า (ร้อยละ

ตารางที่ 4.2 ร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์จากการไพโรไลซิสกระถินยักษ์

ผลิตภัณฑ์	ร้อยละผลได้
ส่วนควบแน่น	
• ไบโอดีเอคซ์	7.2±0.9
• ส่วนที่ละลายได้ในน้ำ	30.8±1.6
ไบโอดีเอคซ์จากการสกัดถ่านชาร์ด้วยเตตระไฮโดรฟูแรน	8.8±1.7
ถ่านชาร์	33.5±0.7
แก๊ส*	19.7±0.9

* ผลต่างของร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์อื่นๆ

ตารางที่ 4.3 การวิเคราะห์ธาตุ ปริมาณน้ำ และค่าความร้อนของผลิตภัณฑ์เหลวจากการ
ไพโรไลซิสกระถินยักษ์

	ร้อยละ			
	ส่วนควบแน่น	ไบโอออยล์จาก ส่วนควบแน่น	ไบโอออยล์จากการ สกัดถ่านชาร์	ไบโอออยล์ ผสม
คาร์บอน	18.8±0.2	46.1±1.1	66.9±0.1	58.3±0.2
ไฮโดรเจน	6.1±0.1	8.1±0.0	7.8±0.1	7.4±0.1
ไนโตรเจน	0.0±0.0	0.5±0.0	1.0±0.0	1.0±0.0
ออกซิเจน*	75.1±0.3	45.4±1.1	24.4±0.1	33.3±0.2
ปริมาณน้ำ	56.6±0.2	37.7±1.8	4.5±1.1	17.3±2.0
ค่าความร้อน (เมกะจูล/กิโลกรัม)	**	19.6±0.2	29.8±0.0	23.9±0.1

* ผลต่างของร้อยละของธาตุอื่นๆ

** ไม่สามารถวิเคราะห์ได้

24.4) อีกทั้งมีปริมาณน้ำเพียงร้อยละ 4.5 จึงให้ค่าความร้อนที่สูงกว่าคือ 29.8 เมกะจูลต่อกิโลกรัม

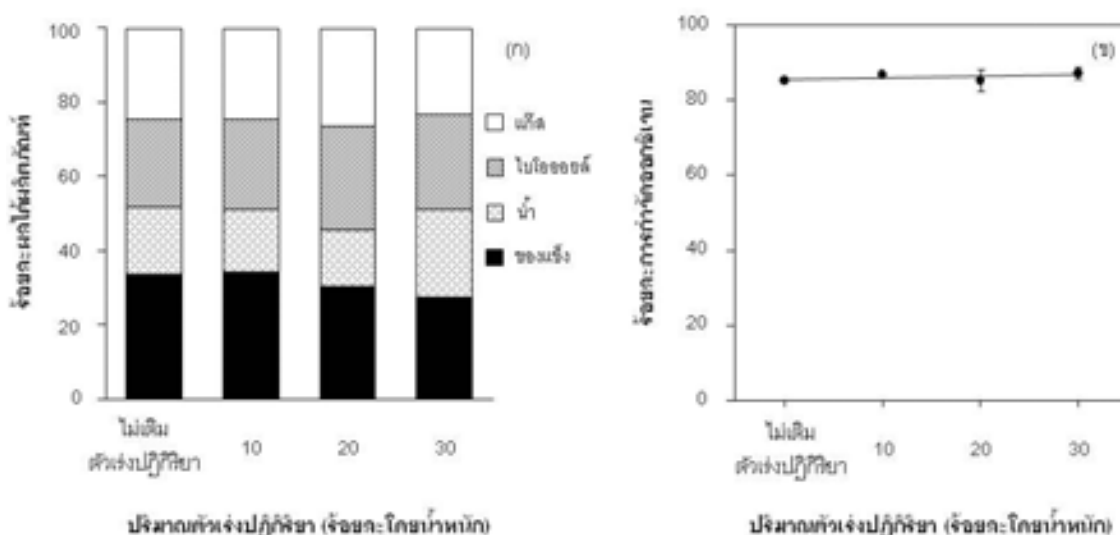
สำหรับการปรับปรุงคุณภาพไบโอออยล์ด้วยกระบวนการดีออกซิจีเนชัน (deoxygenation) ในงานวิจัยนี้จะนำไบโอออยล์ทั้ง 2 ส่วนมาผสมกัน ที่อัตราส่วนโดยน้ำหนักเท่ากับ 1:1 เพื่อควบคุมปริมาณองค์ประกอบต่าง ๆ ในไบโอออยล์ โดยองค์ประกอบของธาตุ ปริมาณน้ำ และค่าความร้อนของไบโอออยล์ผสมแสดงดังตารางที่ 4.3 พบว่าไบโอออยล์ผสมมีปริมาณออกซิเจนร้อยละ 33.3 ปริมาณน้ำร้อยละ 17.3 และมีค่าความร้อนเท่ากับ 23.9 เมกะจูลต่อกิโลกรัม

4.3 ดีออกซิจีเนชันเชิงเร่งปฏิกิริยาของไบโอออยล์จากไพโรไลซิสกระถินยักษ์

4.3.1 ผลของปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาต่อการดีออกซิจีเนชัน

การศึกษาผลของปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมบนตัวรองรับอะลูมินา (Pt/Al_2O_3) ต่อการดีออกซิจีเนชันเชิงเร่งปฏิกิริยาของไบโอออยล์ที่ได้จากการไพโรไลซิสกระถินยักษ์ ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/Al_2O_3 ที่มีปริมาณโลหะแพลทินัมร้อยละ 1.32 บนตัว

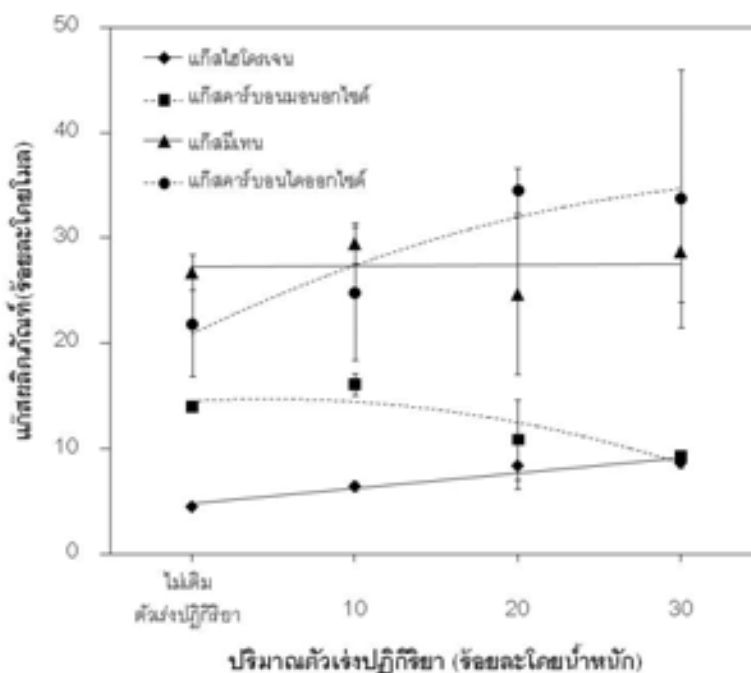
รองรับอะลูมินาปริมาณร้อยละ 0 - 30 โดยน้ำหนักของไบโอออยล์ และดำเนินการที่อุณหภูมิ 340 องศาเซลเซียสภายใต้บรรยากาศไนโตรเจนที่ความดันเริ่มต้นเท่ากับ 2 บาร์ เป็นเวลา 1 ชั่วโมง อิทธิพลของปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมบนตัวรองรับอะลูมินาต่อร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์ และการกำจัดออกซิเจนออกจากสารประกอบออกซิเจนในไบโอออยล์แสดงดังรูปที่ 4.2ก และ 4.2ข ตามลำดับ จากผลการทดลองพบว่าการเพิ่มปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยาจากร้อยละ 10 เป็นร้อยละ 30 โดยน้ำหนัก ส่งผลให้ปริมาณของไบโอออยล์หลังจากผ่านกระบวนการดีออกซิจีเนชันเพิ่มขึ้นจากร้อยละ 23 เป็น 28 โดยน้ำหนัก และการกำจัดออกซิเจนออกจากสารประกอบออกซิเจนในไบโอออยล์เพิ่มขึ้นเล็กน้อยจากร้อยละ 87.1 เป็น 87.6 และให้ปริมาณผลิตภัณฑ์ที่เป็นของแข็งลดลง ทั้งนี้ของแข็งที่เกิดขึ้นจากการดีออกซิจีเนชันของไบโอออยล์เกิดจากการพอลิเมอไรเซชัน (polymerization) ของสารประกอบในไบโอออยล์ และการเกิดโค้กบนผิวหน้าของตัวเร่งปฏิกิริยา ดังนั้นการเพิ่มปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะแพลทินัมส่งเสริมให้เกิดการสลายพันธะ C-C และ C-O และไฮโดรจีเนชัน (hydrogenation) (George และ James, 2006; Fisk และคณะ, 2007) จึงลดการเกิดพอลิเมอไรเซชันของไบโอออยล์สำหรับน้ำที่เพิ่มขึ้นจากการดีออกซิจีเนชันเกิดจากการดีไฮเดรชัน (dehydration) หรือการสลายพันธะ C-O (Fisk และคณะ, 2007) ซึ่งน้ำที่เกิดขึ้นสามารถนำไปใช้ในปฏิกิริยาอื่น ๆ ระหว่างการดีออก



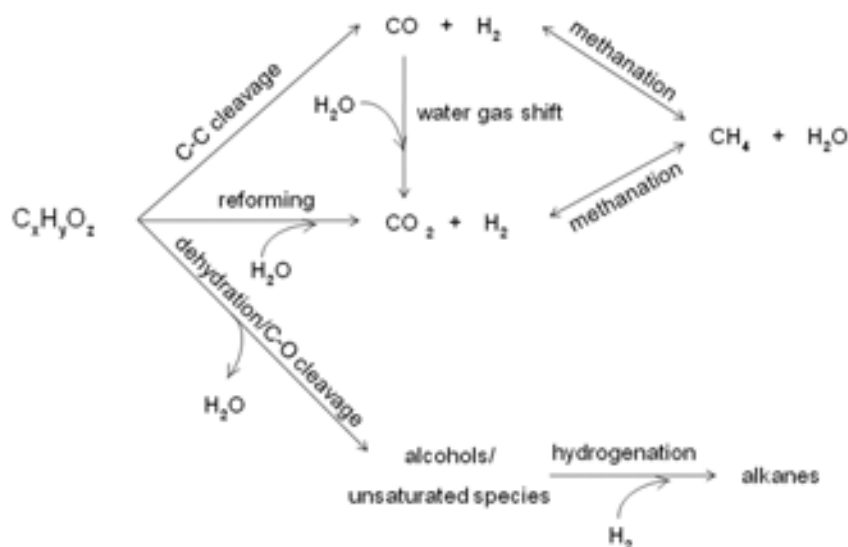
รูปที่ 4.2 ผลของปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/Al₂O₃ ต่อ (ก) ร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์ และ (ข) ร้อยละการกำจัดสารประกอบออกซิเจนในไบโอออยล์

ซีจีเนชันและพบว่าปริมาณน้ำเพิ่มขึ้นเมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาร้อยละ 30 โดยน้ำหนัก เนื่องจากตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ส่งเสริมการเกิดปฏิกิริยาการสังเคราะห์มีเทน (methanation) เกิดผลิตภัณฑ์เป็นแก๊สมีเทนและน้ำ

นอกจากนี้ผลการทดลองแสดงให้เห็นว่าระบบที่มีการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาจะส่งผลดีต่อการกำจัดออกซิเจนออกจากสารประกอบออกซิเจนในไบโอออยล์มากกว่าระบบที่ไม่มีการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา แม้ว่าการเพิ่มปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาจะไม่ส่งผลอย่างมีนัยสำคัญต่อปริมาณแก๊สผลิตภัณฑ์ แต่เมื่อพิจารณาองค์ประกอบผลิตภัณฑ์ของแก๊สผลิตภัณฑ์พบว่า การเพิ่มปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาส่งผลต่อองค์ประกอบของแก๊สผลิตภัณฑ์ดังแสดงในรูปที่ 4.3 จากองค์ประกอบแก๊สที่เกิดขึ้นแสดงให้เห็นว่าการเพิ่มปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยาจากร้อยละ 0 เป็นร้อยละ 30 โดยน้ำหนักของไบโอออยล์ ส่งผลต่อการเพิ่มขึ้นของปริมาณแก๊สไฮโดรเจน (H_2) และแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ (CO_2) ขณะที่ปริมาณแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ (CO) ลดลง จากผลของปริมาณแก๊สที่เกิดขึ้นสามารถอธิบายโดยใช้กลไกดังแสดงดังรูปที่ 4.4 แสดงให้เห็นว่าแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์และไฮโดรเจนเกิดขึ้นจากการสลายพันธะ C-C ของโมเลกุลสารอินทรีย์ในไบโอออยล์ ($\text{C}_x\text{H}_y\text{O}_z$) (Davda และคณะ, 2005) นอกจากนี้สังเกตเห็นว่ามีน้ำและแก๊สมีเทน (CH_4) เกิดขึ้นจากการดีออกซิเจน



รูปที่ 4.3 ผลของปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาต่อองค์ประกอบของผลิตภัณฑ์แก๊ส



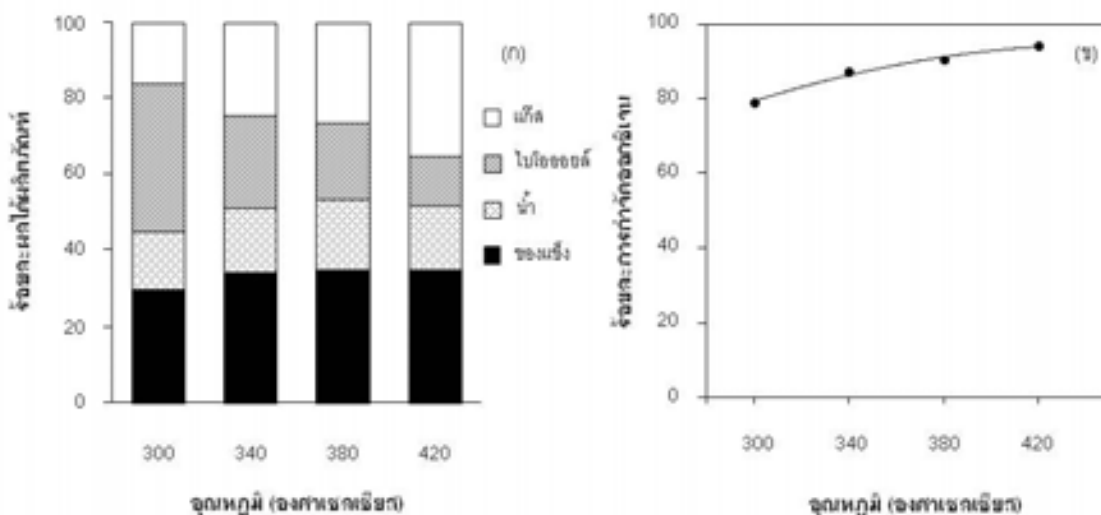
รูปที่ 4.4 สมมติฐานกลไกการเกิดปฏิกิริยาของการดีออกซิเจนเนชันของไบโอเอทออยล์เร่งปฏิกิริยาด้วย Pt/Al_2O_3

ชั้นด้วย ซึ่งสามารถอธิบายได้ว่าน้ำที่อยู่ในไบโอเอทออยล์เริ่มต้น (ประมาณร้อยละ 17 โดยน้ำหนัก) จะเป็นน้ำสำหรับใช้ในปฏิกิริยา วอเตอร์แก๊สชิฟท์ (water gas shift) ซึ่งเป็นปฏิกิริยาคายความร้อนที่ -41 กิโลจูลต่อโมล (Choi และ Stenger, 2003) และการรีฟอร์มมิง (reforming) เพื่อผลิตแก๊สไฮโดรเจน สำหรับแก๊สมีเทนสามารถเกิดขึ้นจากปฏิกิริยาการสังเคราะห์มีเทนจากแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์และคาร์บอนมอนอกไซด์ซึ่งเป็นปฏิกิริยาคายความร้อนที่ -165 และ -206.2 กิโลจูลต่อโมล (Nikoo และ Amin, 2011) นอกจากนี้พบว่า การเพิ่มตัวเร่งปฏิกิริยามีอิทธิพลต่อการเกิดแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์และแก๊สไฮโดรเจน โดยเกิดผ่านปฏิกิริยา วอเตอร์แก๊สชิฟท์และการรีฟอร์มมิง จึงส่งผลให้ปริมาณของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ลดลง (George และ James, 2006) เปรียบเทียบกับการดีออกซิเจนเนชันโดยไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาจะสังเกตเห็นว่าแก๊สมีเทนเกิดขึ้น ซึ่งอาจเกิดจากการแตกตัวด้วยความร้อน (thermal cracking) ของโมเลกุลที่อยู่ในไบโอเอทออยล์ (Fisk และคณะ, 2009)

เนื่องจากผลของร้อยละการกำจัดสารประกอบออกซิเจนที่สูงขึ้นเพียงเล็กน้อย (จากร้อยละการกำจัดออกซิเจนที่ 87.1 เป็น 87.6) จากการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเพิ่มขึ้นจากร้อยละ 10 เป็น 30 อีกทั้งตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมเป็นโลหะมีตระกูลที่มีราคาแพง ดังนั้นงานวิจัยนี้จึงกำหนดให้ตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/Al_2O_3 มีปริมาณคงที่ที่ร้อยละ 10 โดยน้ำหนักของไบโอเอทออยล์ ในการศึกษาผลของตัวแปรต่าง ๆ ต่อการดีออกซิเจนเนชันของไบโอเอทออยล์ในลำดับถัดไป

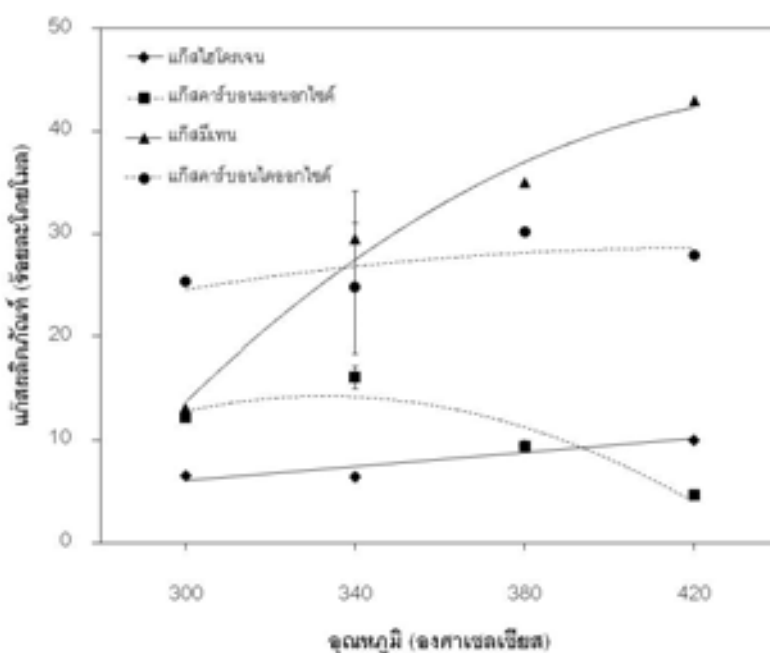
4.3.2 ผลของอุณหภูมิต่อการดีออกซิจีเนชัน

การศึกษาผลของอุณหภูมิต่อการทำปฏิกิริยาต่อการดีออกซิจีเนชันของไบโอออยล์และร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์แสดงดังรูปที่ 4.5 ก และ 4.5 ข โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/Al₂O₃ ร้อยละ 10 โดยน้ำหนักของไบโอออยล์ และดำเนินการภายใต้บรรยากาศไนโตรเจน ที่ความดันเริ่มต้น 2 บาร์ เป็นระยะเวลา 1 ชั่วโมง เมื่อพิจารณาร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์หลังจากกระบวนการดีออกซิจีเนชัน (รูปที่ 4.5ก) พบว่าปริมาณของของแข็งและผลิตภัณฑ์แก๊สมีแนวโน้มเพิ่มขึ้นเมื่อเพิ่มอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาจาก 300 เป็น 420 องศาเซลเซียส จากผลการทดลองสามารถอธิบายได้ว่าตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมซึ่งทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิสูงอาจเพิ่มอัตราเร่งปฏิกิริยาการดีออกซิจีเนชันของไบโอออยล์ (Mäki-Arvela และคณะ, 2007; Mortensen และคณะ, 2011) อย่างไรก็ตาม การที่อุณหภูมิที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาสูงกว่า 300 องศาเซลเซียสส่งผลให้ปริมาณของแข็งเพิ่มขึ้นจากประมาณร้อยละ 30 เป็นร้อยละ 35 โดยน้ำหนักและไม่เปลี่ยนแปลง จากผลดังกล่าวมีความเป็นไปได้ว่ากระบวนการรีพอลิเมอร์ไรเซชัน (re-polymerization) สามารถทำให้ไบโอออยล์เกิดความเสถียร โดยใช้แก๊สไฮโดรเจนที่เกิดขึ้นระหว่างการดีออกซิจีเนชันป้องกันกาเกิดของแข็งหรือโค้กได้ (Venderbosch และคณะ, 2009) นอกจากนี้บางงานวิจัยได้ศึกษา



รูปที่ 4.5 ผลของอุณหภูมิในการดีออกซิจีเนชันต่อ (ก) ร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์ และ (ข) ร้อยละการกำจัดสารประกอบออกซิเจนในไบโอออยล์

การไพโรไลซิสของอัลเคนที่มีสายโซ่ยาว พบว่าการใช้สารที่สามารถให้ไฮโดรเจนกับระบบสามารถลดการเกิดโค้กและสร้างความเสถียรให้กับผลิตภัณฑ์ได้ (Song, Lai และ Schobert, 1994) สำหรับผลิตภัณฑ์แก๊สที่เกิดขึ้น อธิบายได้จากการเพิ่มอุณหภูมิในการดีออกซิเจนชั้นส่งเสริมให้มีการแตกตัวเชิงเร่งด้วยความร้อน (thermal catalytic cracking) ของโมเลกุลขนาดใหญ่ในไบโอดีเซลให้เป็นโมเลกุลที่มีขนาดเล็กลง รูปที่ 4.5 แสดงให้เห็นถึงการเพิ่มอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาจาก 300 องศาเซลเซียสเป็น 420 องศาเซลเซียส สามารถเพิ่มประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาเพื่อกำจัดโมเลกุลที่มีออกซิเจนเป็นองค์ประกอบในไบโอดีเซลได้จากร้อยละของการกำจัดออกซิเจนในไบโอดีเซลที่ 79 เป็นร้อยละ 94 นอกจากนี้ องค์ประกอบของผลิตภัณฑ์แก๊สแสดงดังรูปที่ 4.6 พบว่าแก๊สไฮโดรเจน คาร์บอนไดออกไซด์ และมีเทนมีปริมาณเพิ่มขึ้นเมื่อเพิ่มอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาให้กับระบบ ปริมาณของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์มีแนวโน้มเพิ่มขึ้นเมื่อเพิ่มอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาที่ 300 เป็น 340 องศาเซลเซียส และมีแนวโน้มลดลงเมื่ออุณหภูมิอยู่ในช่วงระหว่าง 380-420 องศาเซลเซียส องค์ประกอบของแก๊สดังกล่าวชี้ให้เห็นว่าการทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิสูงส่งเสริมให้เกิดการใช้แก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ในปฏิกิริยาออกซิเดชันแก๊สซิฟิเคชันและปฏิกิริยาการสังเคราะห์มีเทนทำให้มีแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์และมีเทนในปริมาณที่สูงขึ้น (รูปที่ 4.4) แม้ว่าปฏิกิริยาดังกล่าวจะเป็นปฏิกิริยาคายความร้อน



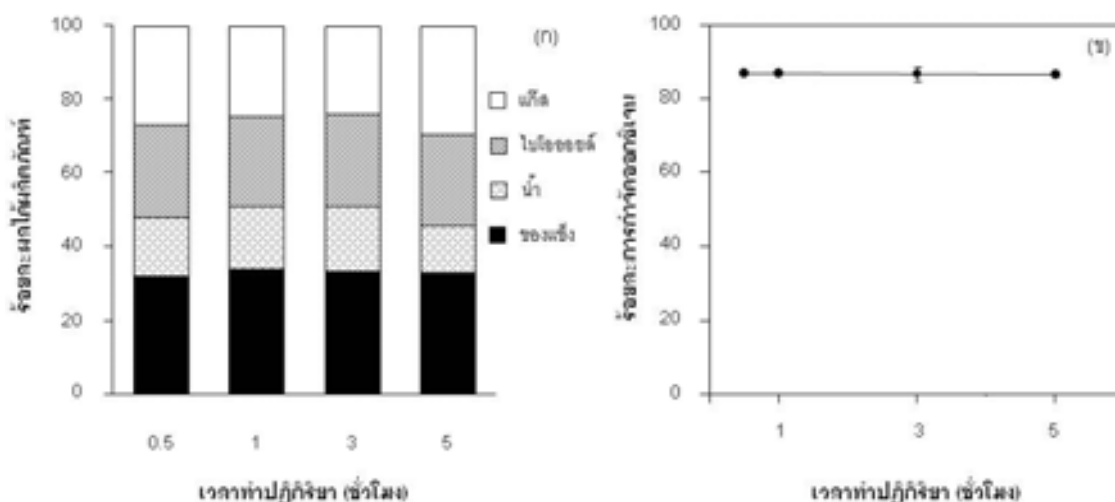
รูปที่ 4.6 ผลของอุณหภูมิในการดีออกซิเจนชั้นต่อองค์ประกอบของผลิตภัณฑ์แก๊ส

แต่สามารถเกิดขึ้นได้ที่อุณหภูมิต่ำกว่า 527 องศาเซลเซียส (Nikoo และ Amin, 2011)

จากผลของร้อยละการกำจัดสารประกอบออกซิเจนที่เพิ่มขึ้นด้วยการทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 420 องศาเซลเซียส แต่เมื่อพิจารณาปริมาณของไบโอออยล์หลังจากการดีออกซิซิเจนชันพบว่าปริมาณต่ำ ดังนั้นสำหรับการศึกษาค้นคว้าของตัวแปรต่าง ๆ ต่อการดีออกซิซิเจนชันของไบโอออยล์ จึงเลือกศึกษาโดยใช้อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาที่ 340 องศาเซลเซียส เนื่องจากใช้อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาที่ต่ำแต่ให้ปริมาณของไบโอออยล์และมีร้อยละของการกำจัดออกซิเจนที่สูง

4.3.3 ผลของระยะเวลาต่อการดีออกซิซิเจนชัน

การศึกษาค้นคว้าผลของเวลาในการดีออกซิซิเจนชันของไบโอออยล์โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/Al₂O₃ ร้อยละ 10 โดยน้ำหนักของไบโอออยล์ และดำเนินการภายใต้บรรยากาศไนโตรเจนที่ความดันเริ่มต้น 2 บาร์ และอุณหภูมิ 340 องศาเซลเซียส เป็นระยะเวลา 0.5 ถึง 5 ชั่วโมง ผลของระยะเวลาในการทำปฏิกิริยาต่อร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์ และร้อยละการกำจัดโมเลกุลของสารประกอบออกซิเจนออกจากไบโอออยล์ แสดงดังรูปที่ 4.7 ก และ 4.7 ข ตามลำดับ จากผลการทดลองแสดงให้เห็นว่าการเพิ่มระยะเวลาในการทำปฏิกิริยาจาก 0.5 เป็น 5 ชั่วโมงไม่ส่งผลต่อร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์น้ำมันและการกำจัดโมเลกุล

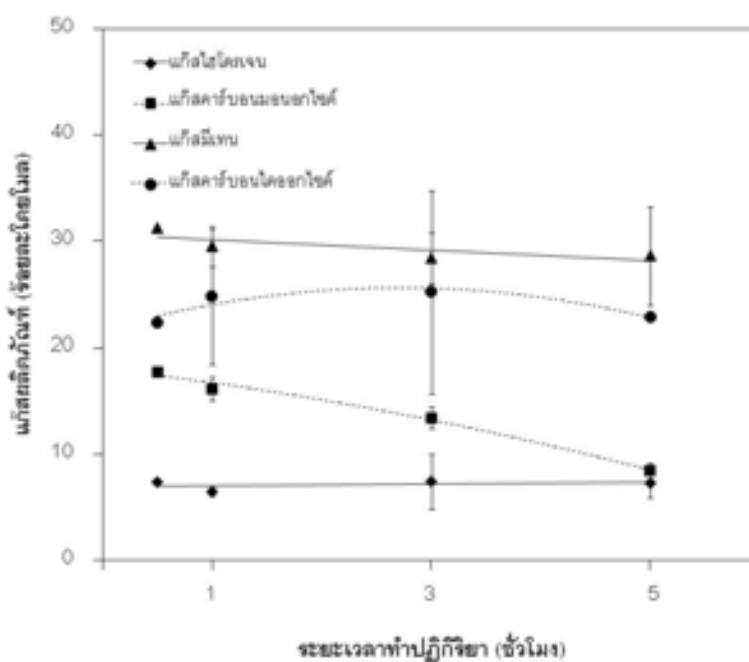


รูปที่ 4.7 ผลของเวลาในการทำปฏิกิริยาต่อ (ก) ร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์ และ (ข) ร้อยละการกำจัดสารประกอบออกซิเจนในไบโอออยล์

ของสารประกอบออกซิเจนออกจากไบโอออยล์อย่างมีนัยสำคัญ โดยพบว่าให้การกำจัดสารประกอบออกซิเจนอยู่ในช่วงร้อยละ 87 เมื่อพิจารณาร้อยละผลได้ผลิตภัณฑ์ของแข็งที่ระยะเวลาในการทำปฏิกิริยา 1-5 ชั่วโมง พบว่าให้ปริมาณของแข็งไม่แตกต่างกัน ที่ระยะเวลาการทำปฏิกิริยา 5 ชั่วโมงพบว่ามือน้ำปริมาณลดลง ทั้งนี้อาจถูกใช้ในปฏิกิริยา วอเตอร์แก๊สชิฟท์และรีฟอร์มมิง เมื่อพิจารณารูปที่ 4.8 ซึ่งเป็นความสัมพันธ์ระหว่างชนิดและปริมาณของแก๊สที่เกิดขึ้นจากการดีออกซิจีเนชันกับเวลาพบว่าการเพิ่มระยะเวลาในการทำปฏิกิริยาทำให้ปริมาณของแก๊สไฮโดรเจนสูงขึ้นเล็กน้อย ซึ่งเป็นผลของปฏิกิริยา วอเตอร์แก๊สชิฟท์ นอกจากนี้การเพิ่มระยะเวลาทำปฏิกิริยาส่งผลต่อการลดลงของปริมาณของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ ทั้งนี้อาจถูกใช้ในปฏิกิริยา วอเตอร์แก๊สชิฟท์เพื่อผลิตแก๊สไฮโดรเจน และแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์และปฏิกิริยาการสังเคราะห์มีเทนและน้ำ (ดังแสดงในรูปที่ 4.4)

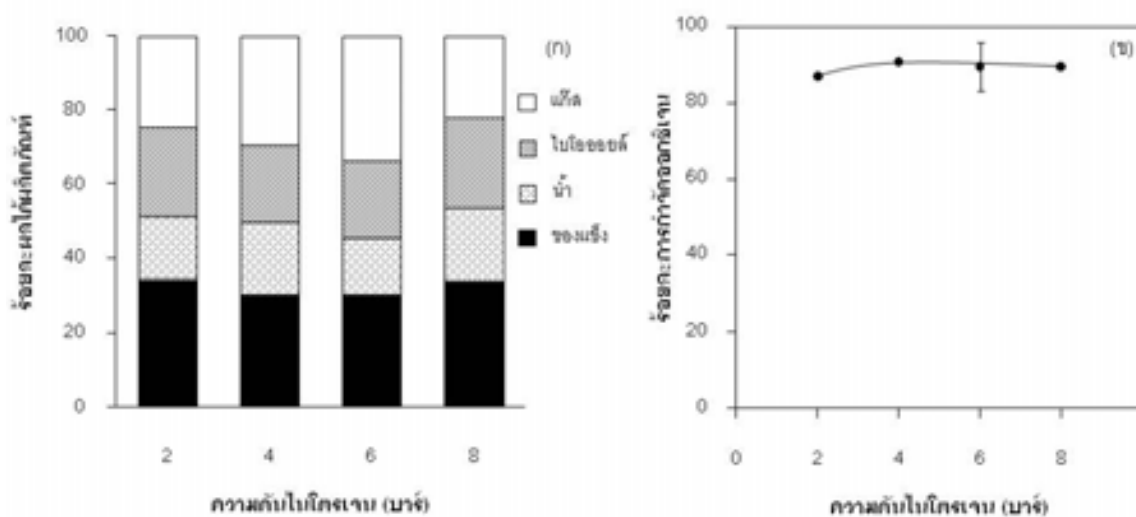
4.3.4 ผลของความดันเริ่มต้นของแก๊สไนโตรเจนต่อการดีออกซิจีเนชัน

การศึกษาผลของความดันเริ่มต้นของแก๊สไนโตรเจนสำหรับการดีออกซิจีเนชันของไบโอออยล์ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/Al_2O_3 ร้อยละ 10 โดยน้ำหนักของไบโอออยล์ ดำเนินการภายใต้บรรยากาศไนโตรเจนที่ความดันเริ่มต้น 2-8 บาร์ และอุณหภูมิ 340



รูปที่ 4.8 ผลของระยะเวลาในการดีออกซิจีเนชันต่อองค์ประกอบของผลิตภัณฑ์แก๊ส

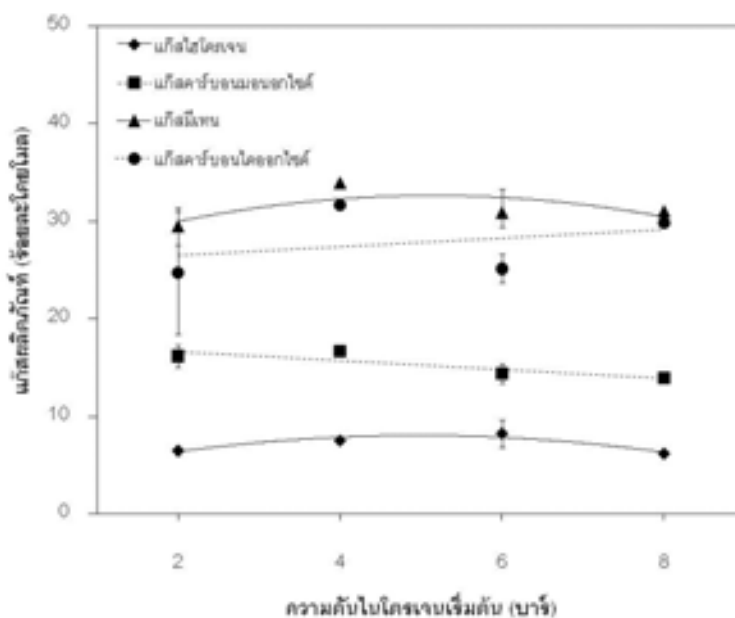
องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง ร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์จากการดีออกซิจีเนชันแสดง ดังรูป 4.9ก จากผลดังกล่าวแสดงให้เห็นว่า ความดันไนโตรเจนที่เพิ่มขึ้นส่งผลต่อการลดลง ของปริมาณของแข็งและน้ำในช่วงความดันไนโตรเจนเริ่มต้น 2-6 บาร์ ขณะที่ปริมาณของ ผลิตภัณฑ์แก๊สเพิ่มสูงขึ้น เนื่องจากไนโตรเจนเป็นแก๊สเฉื่อยจึงไม่ทำปฏิกิริยาเคมีกับ โมเลกุลของสารไนโบโอออยล์ ปริมาณของผลิตภัณฑ์ดังกล่าวจึงสามารถอธิบายด้วย เหตุผลทางอุณหพลศาสตร์ของปฏิกิริยาวอเตอร์แก๊สชิฟท์ โดยพบว่าการเปลี่ยนของแก๊ส คาร์บอนมอนอกไซด์ในปฏิกิริยาวอเตอร์แก๊สชิฟท์จะมีความสัมพันธ์แบบเส้นตรงที่ความ ดันต่ำ (Hla และคณะ, 2009; Valin และคณะ, 2010) นอกจากนี้ยังพบว่าการสลายพันธะ ระหว่าง C-C จะเกิดบนผิวหน้าของตัวเร่งปฏิกิริยา และคาร์บอนเหล่านี้จะถูกเปลี่ยนเป็น โมเลกุลคาร์บอนมอนอกไซด์และถูกกำจัดออกจากผิวหน้าของตัวเร่งปฏิกิริยาในรูปของ แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์และไฮโดรเจนด้วยปฏิกิริยาวอเตอร์แก๊สชิฟท์ (George และ James, 2006) จึงเป็นสาเหตุของการลดลงของของแข็งที่พอกพูนบนผิวหน้าตัวเร่ง ปฏิกิริยาและปริมาณของน้ำซึ่งถูกใช้ในปฏิกิริยาวอเตอร์แก๊สชิฟท์ ด้วยเหตุนี้ปริมาณของ ผลิตภัณฑ์แก๊สจึงเพิ่มมากขึ้นเมื่อความดันไนโตรเจนอยู่ในช่วง 2-6 บาร์ อีกทั้งการกำจัด คาร์บอนมอนอกไซด์เป็นการเพิ่มพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาในการทำปฏิกิริยาของโมเลกุล ต่อไป ดังนั้นการเพิ่มความดันในระบบจาก 2 บาร์ เป็น 8 บาร์ จึงสามารถเพิ่มการกำจัด



รูปที่ 4.9 ผลของความดันเริ่มต้นของแก๊สไนโตรเจนต่อ (ก) ร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์ (ข) ร้อยละการกำจัดสารประกอบออกซิเจนไนโบโอออยล์

สารประกอบออกซิเจนในไบโอออยล์จากร้อยละ 87 เป็น 90 โดยร้อยละการกำจัดออกซิเจนเพิ่มขึ้นอย่างชัดเจนที่ความดันไนโตรเจนเริ่มต้นจาก 2 บาร์ เป็น 4 บาร์และเพิ่มขึ้นเพียงเล็กน้อยเมื่อความดันสูงขึ้นดังแสดงในรูปที่ 4.9 นอกจากนี้ยังพบว่า การเพิ่มความดันให้กับระบบเป็นการเพิ่มความสามารถในการละลายของแก๊สไฮโดรเจนในของเหลวทำให้อัตราการเกิดปฏิกิริยาเพิ่มขึ้น (Mortensen และคณะ, 2011) ปริมาณของไบโอออยล์มีแนวโน้มเพิ่มขึ้นด้วยเมื่อเพิ่มความดันเริ่มต้นของแก๊สไนโตรเจนในการทำปฏิกิริยา และที่ความดันเริ่มต้นของไนโตรเจนที่ 8 บาร์ พบว่ามีปริมาณของแก๊สต่ำ ขณะที่ให้ปริมาณของแข็งและน้ำสูงขึ้น แนวโน้มดังกล่าวสามารถอธิบายได้ว่าการเพิ่มความดันของระบบเปรียบเสมือนการเพิ่มจุดเดือดของของเหลวให้สูงขึ้น ซึ่งอาจช่วยลดการระเหยและการแตกตัวทางความร้อนของโมเลกุลใหญ่ไปเป็นโมเลกุลที่เล็กลงได้ และที่อุณหภูมิสูง ยังอาจเป็นสาเหตุของการควบแน่นและพอลิเมอไรเซชันของสารประกอบเคมีในไบโอออยล์ (Tao และคณะ, 2010)

องค์ประกอบของแก๊สที่เกิดขึ้นจากการดีออกซิจีเนชันของไบโอออยล์เมื่อความดันเริ่มต้นของแก๊สไนโตรเจนเพิ่มขึ้นแสดงดังรูปที่ 4.10 พบว่าการเพิ่มความดันของแก๊สไนโตรเจนเริ่มต้นไม่ส่งผลต่อร้อยละของแก๊สไฮโดรเจน และแก๊สมีเทน แต่ร้อยละของแก๊ส



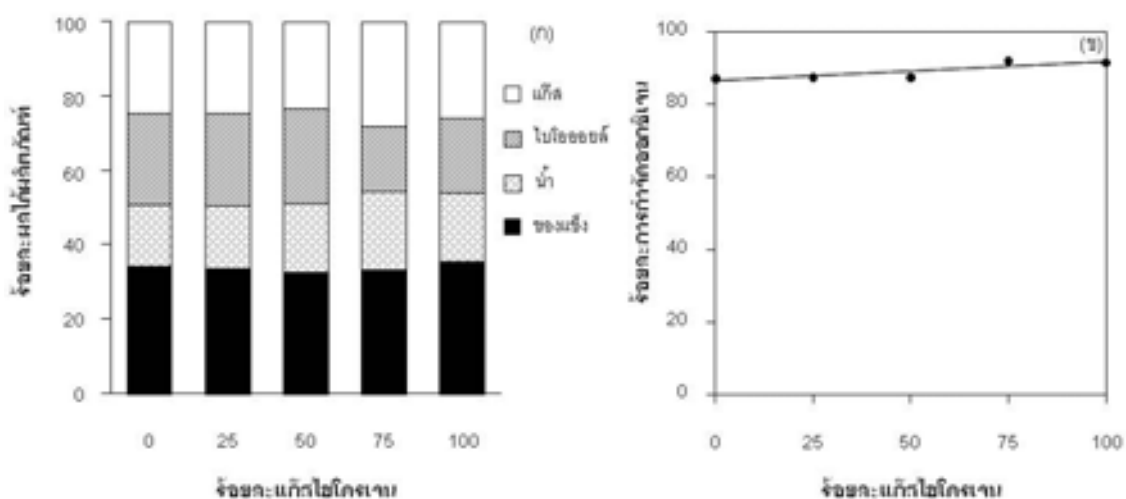
รูปที่ 4.10 ผลของความดันแก๊สไนโตรเจนเริ่มต้นในการดีออกซิจีเนชันต่อองค์ประกอบของผลิตภัณฑ์แก๊ส

คาร์บอนมอนอกไซด์ มีแนวโน้มที่ลดลง ขณะที่ร้อยละของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์มีแนวโน้มสูงขึ้น เนื่องจากการปฏิกิริยาออกเตอรแก๊สซิฟิฟ

นอกจากนี้ เพื่อหลีกเลี่ยงความดันที่สูงขึ้นระหว่างการเกิดปฏิกิริยาและข้อจำกัดของเครื่องปฏิกรณ์ที่ใช้ในการทดลอง ดังนั้นการศึกษาตัวแปรต่าง ๆ ต่อการดีออกซิเจเนชันของไบโอเอทอลล์ที่ได้จากการไพโรไลซิสสักระถินยักษ์จะศึกษาโดยใช้ความดันเริ่มต้นเท่ากับ 2 บาร์

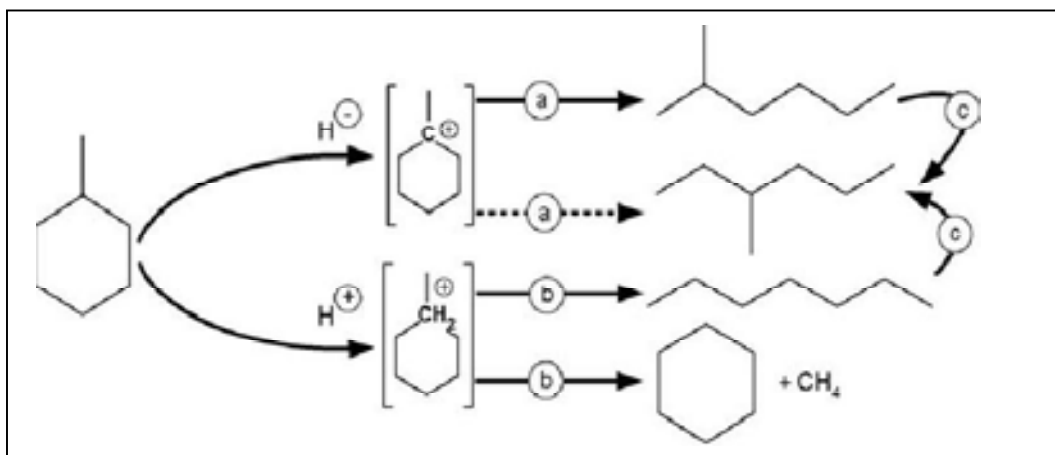
4.3.5 ผลของแก๊สไฮโดรเจนต่อการดีออกซิเจเนชัน

ผลของบรรยากาศในการดีออกซิเจเนชันที่มีสัดส่วนของแก๊สไฮโดรเจนในแก๊สไนโตรเจนที่ร้อยละ 0-100 ถูกดำเนินการที่อุณหภูมิ 340 องศาเซลเซียส ด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/Al₂O₃ ร้อยละ 10 โดยน้ำหนักของไบโอเอทอลล์ เป็นเวลา 1 ชั่วโมง และบรรยากาศดังกล่าวมีความดันเริ่มต้นเท่ากับ 2 บาร์ ร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์หลังจากผ่านกระบวนการดีออกซิเจเนชันแสดงดังรูปที่ 4.11ก จากการทดลองพบว่า การเพิ่มปริมาณของไฮโดรเจนในบรรยากาศของแก๊สผสมไม่ส่งผลต่อร้อยละผลได้ของของแข็ง ขณะที่การเพิ่มปริมาณไฮโดรเจนในแก๊สผสมจะส่งผลต่อการเพิ่มขึ้นของปริมาณน้ำเพียงเล็กน้อย



รูปที่ 4.11 ผลของปริมาณแก๊สไฮโดรเจนในบรรยากาศต่อ (ก) ร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์ และ (ข) ร้อยละการกำจัดสารประกอบออกซิเจนในไบโอเอทอลล์

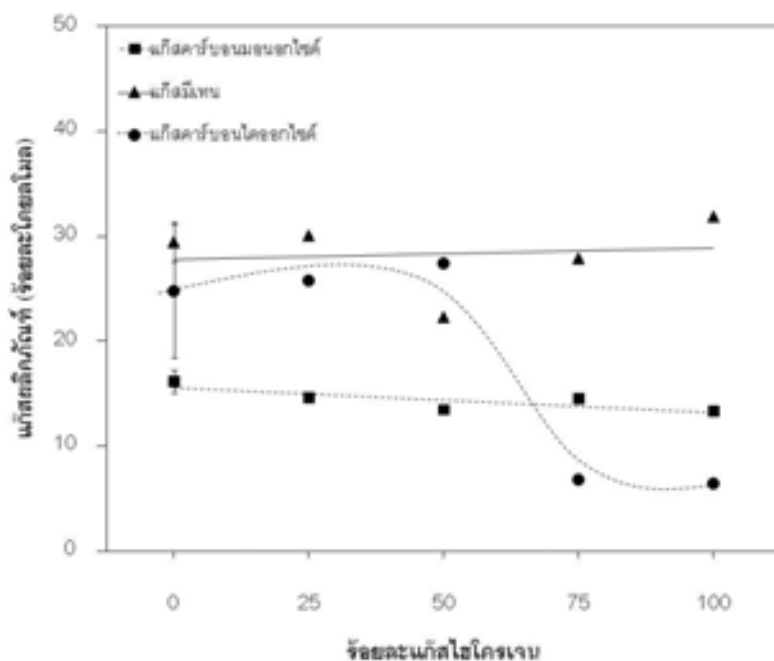
จากผลดังกล่าวสามารถอธิบายได้ว่าปริมาณของแก๊สไฮโดรเจนที่มากขึ้นอาจจะส่งผลต่อกระบวนการสังเคราะห์มีเทนดังแสดงในรูปที่ 4.4 เป็นผลให้มีผลิตภัณฑ์ของน้ำสูงขึ้น เมื่อพิจารณาบรรยากาศที่มีปริมาณของไฮโดรเจนในแก๊สผสมที่ร้อยละ 0-50 พบว่าไม่ส่งผลต่อร้อยละผลได้ของไบโอเอทanol และแก๊สผลิตภัณฑ์ อย่างไรก็ตามบรรยากาศของแก๊สผสมที่มีปริมาณไฮโดรเจนเพิ่มสูงขึ้นเท่ากับร้อยละ 75 และ 100 จะส่งผลต่อการลดลงของปริมาณไบโอเอทanol ขณะที่ปริมาณของแก๊สผลิตภัณฑ์เพิ่มสูงขึ้น จากผลการทดลองดังกล่าวสามารถอธิบายได้ว่าภาวะที่มีปริมาณของแก๊สไฮโดรเจนมากขึ้นส่งผลต่อการเพิ่มขึ้นของปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชัน (hydrogenation) ดังนั้นโมเลกุลของไฮโดรคาร์บอนที่ไม่อิ่มตัวจะถูกเปลี่ยนให้อิ่มตัวมากขึ้น จากงานวิจัยที่ศึกษาการดีออกซิเจเนชันของไบโอเอทanol จำลองพบว่าไซโคลอัลเคนเป็นผลิตภัณฑ์หลักที่ได้จากการไฮโดรจิเนชันของไฮโดรคาร์บอนชนิดแอโรมาติก (Zhao, Li, Bui, 2011; Fisk และคณะ, 2009) และภาวะที่มีปริมาณของไฮโดรเจนสูงอาจเพิ่มการแตกตัวของโมเลกุลเดี่ยวและโมเลกุลคู่ของผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการเปิดวงของไซโคลเฮกเซน (Castaño และคณะ, 2010) จึงส่งผลให้มีผลิตภัณฑ์ของแก๊สเพิ่มสูงขึ้น ซึ่งกลไกของการเปิดวงแหวนไซโคลเฮกเซนแสดงดังรูปที่ 4.12 อิทธิพลของปริมาณไฮโดรเจนในแก๊สผสมต่อการดีออกซิเจเนชันของไบโอเอทanol แสดงดังรูปที่ 4.11 ข จากผลดังกล่าวพบว่าการกำจัดโมเลกุลของออกซิเจนในไบโอเอทanol เพิ่มสูงขึ้นจากร้อยละประมาณ 87 เป็น 92 ด้วยการเพิ่มปริมาณของไฮโดรเจนในบรรยากาศ จากผลการทดลองอธิบายได้ด้วยการเพิ่มขึ้นของปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันในภาวะที่มีไฮโดรเจนสูงปฏิกิริยาดังกล่าวจะเกิดขึ้นกับหมู่ไฮโดรคาร์บอนที่ไม่อิ่มตัวและมีกำจัดออกซิเจนออกมาในรูปของ



รูปที่ 4.12 กลไกของการเปิดวงแหวนไซโคลเฮกเซน (Castaño และคณะ, 2010)

น้ำ อีกทั้งยังสามารถเกิดปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันร่วมกับการเกิดการแตกตัวด้วยไฮโดรเจน (hydrogenation-hydrocracking) ของโมเลกุลใหญ่ให้เป็นโมเลกุลที่มีขนาดเล็กลง (Fisk และคณะ, 2009) ดังนั้นจึงทำให้ไบโอดีเซลมีปริมาณลดลง

สำหรับผลของปริมาณไฮโดรเจนในแก๊สผสมต่อองค์ประกอบของผลิตภัณฑ์แก๊สที่เกิดขึ้นหลังจากผ่านการดีออกซิเจเนชันแสดงดังรูปที่ 4.13 พบว่าการทำปฏิกิริยาภายใต้บรรยากาศของไนโตรเจนสามารถพบแก๊สไฮโดรเจนเกิดขึ้นในระบบ เนื่องจากตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/Al_2O_3 ส่งเสริมให้มีการสังเคราะห์แก๊สไฮโดรเจนผ่านปฏิกิริยาออกเตอร์แก๊สซิฟท์ (Fisk และคณะ, 2009) จากผลการทดลองพบว่าการมีปริมาณแก๊สไฮโดรเจนเพิ่มสูงขึ้นทำให้มีแนวโน้มในการเกิดมีเทนเพิ่มขึ้นเล็กน้อย ซึ่งสามารถอธิบายได้ว่ามีเทนที่เกิดขึ้นเมื่อมีปริมาณของไฮโดรเจนต่ำจะเกิดผ่านปฏิกิริยาการสังเคราะห์มีเทน และเมื่อเพิ่มปริมาณของไฮโดรเจนทำให้เกิดการแตกตัวด้วยไฮโดรเจนเพิ่มขึ้นเมื่อพิจารณาปริมาณของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์พบว่าแนวโน้มลดลงมากเมื่อปริมาณของไฮโดรเจนในบรรยากาศเพิ่มสูงขึ้น ซึ่งมีความเป็นไปได้ว่า ปริมาณของไฮโดรเจนที่สูงขึ้นส่งเสริมการเกิดปฏิกิริยาการ

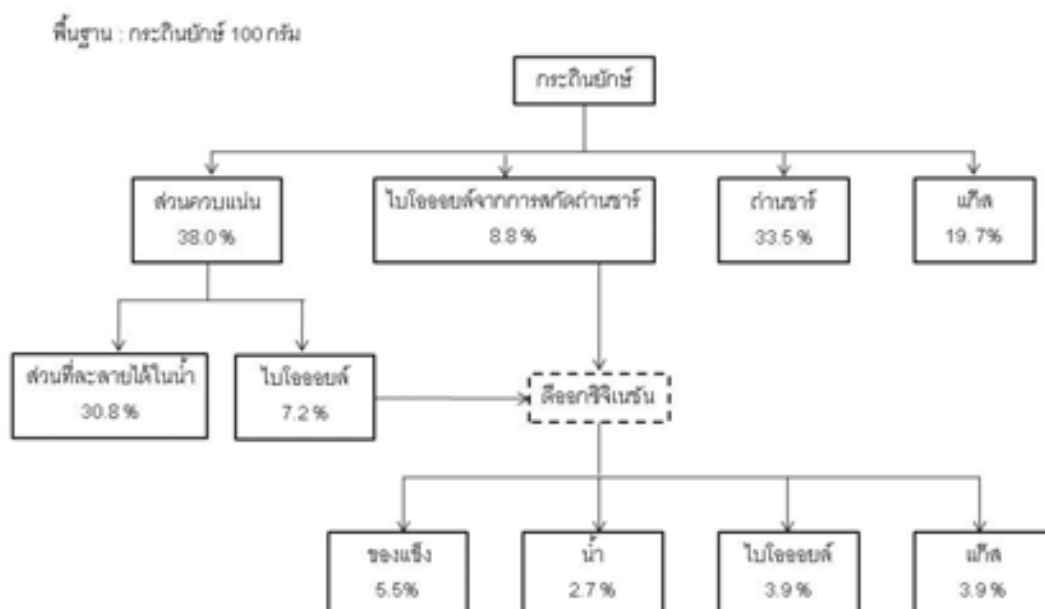


รูปที่ 4.13 ผลของปริมาณแก๊สไฮโดรเจนในแก๊สผสมสำหรับการดีออกซิเจเนชันของไบโอดีเซลต่อองค์ประกอบของผลิตภัณฑ์แก๊ส

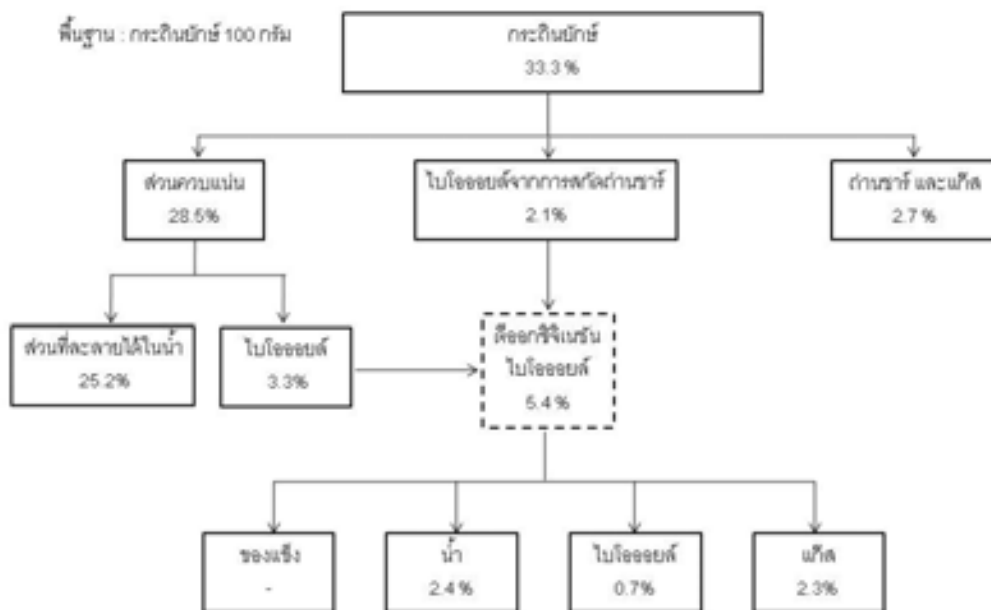
สังเคราะห์มีเทนดังอธิบายดังรูปที่ 4.4 อีกทั้งอาจส่งผลกระทบต่อการณ์กลับของปฏิกิริยาอวเตอรืแก๊สซิทฟท์ (reverse water gas shift reaction) (Nikoo และ Amin, 2011) และพบว่าปริมาณของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ลดลงมากกว่าแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ ที่ปริมาณของไฮโดรเจนร้อยละ 75 -100 ขณะที่ปริมาณของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์มีปริมาณลดลงเพียงเล็กน้อย

4.4 สมดุลมวลและสมดุลออกซิเจนของการดีออกซิจีเนชันของไบโอเออยล์

สมดุลมวลของการไพโรไลซิสและดีออกซิจีเนชันเชิงเร่งปฏิกิริยาของไบโอเออยล์ที่ได้จากกระถินยักษ์ด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/Al_2O_3 ที่อุณหภูมิ 340 องศาเซลเซียส ภายใต้ความดันของไนโตรเจนเริ่มต้นเท่ากับ 2 บาร์ เป็นเวลา 1 ชั่วโมง แสดงดังรูปที่ 4.14 พบว่าผลิตภัณฑ์จากการไพโรไลซิสส่วนใหญ่ประกอบด้วยถ่านชาร์ และส่วนที่ละลายได้ในน้ำซึ่งเป็นส่วนที่ไม่สามารถนำไปใช้เป็นเชื้อเพลิงเหลวได้ และปริมาณของไบโอเออยล์หลังจากปรับปรุงคุณภาพด้วยการดีออกซิจีเนชันด้วย Pt/Al_2O_3 มีปริมาณร้อยละ 3.9 โดยน้ำหนักของกระถินยักษ์ สำหรับสมดุลออกซิเจนของการไพโรไลซิสและดีออกซิจีเนชันเชิงเร่งปฏิกิริยาแสดงดังรูปที่ 4.15 พบว่าออกซิเจนส่วนใหญ่ประมาณร้อยละ 25.5 โดยน้ำหนัก



รูปที่ 4.14 สมดุลมวลของการไพโรไลซิสและดีออกซิจีเนชันเชิงเร่งปฏิกิริยาของไบโอเออยล์จากกระถินยักษ์ด้วย Pt/Al_2O_3



รูปที่ 4.15 สมดุลออกซิเจนของการไพโรไลซิสและไดออกซิเจนชั้นเชิงเร่งปฏิกิริยาของไบโอดีเอคซิลจากกระดาษเย็บด้วย Pt/Al_2O_3

ถูกกำจัดออกในรูปของผลิตภัณฑ์ที่ละลายได้ในน้ำหลังจากการไพโรไลซิส และกระบวนการไดออกซิเจนชั้นของไบโอดีเอคซิลสามารถกำจัดออกซิเจนในรูปของน้ำร้อยละ 2.4 แก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์และคาร์บอนไดออกไซด์ได้ร้อยละ 2.3 เมื่อพิจารณาสมมติฐานกลไกการเกิดปฏิกิริยาของการไดออกซิเจนชั้นของไบโอดีเอคซิล (รูปที่ 4.4) จึงมีความเป็นไปได้ว่าการกำจัดออกซิเจนเกิดจากปฏิกิริยาการสลายพันธะ C-C C-O และ/หรือดีไฮเดรชันและการรีฟอร์มมิงเป็นปฏิกิริยาหลักของการไดออกซิเจนชั้นของไบโอดีเอคซิลที่ได้จากไพโรไลซิสกระดาษเย็บโดยใช้ Pt/Al_2O_3 เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา

4.5 ผลของชนิดของชีวมวลต่อการไดออกซิเจนชั้นเชิงเร่งปฏิกิริยา

จากการศึกษาผลของปัจจัยต่าง ๆ ต่อการไดออกซิเจนชั้นของไบโอดีเอคซิลที่ได้จากการไพโรไลซิสของกระดาษเย็บ ซึ่งสามารถกำจัดออกซิเจนได้ร้อยละ 87-91 แต่เมื่อพิจารณาร้อยละของออกซิเจนในไบโอดีเอคซิลพบว่าเมื่อออกซิเจนประมาณร้อยละ 14-18 โดยน้ำหนัก (ภาคผนวก ค) ซึ่งมีปริมาณออกซิเจนสูงกว่าเชื้อเพลิงปิโตรเลียม จากงานวิจัยของ Mohan และคณะ (2006) พบว่าไบโอดีเอคซิลที่ได้จากการไพโรไลซิสชีวมวลเกิดจากการสลายตัวขององค์ประกอบในชีวมวล เช่น เซลลูโลส เฮมิเซลลูโลส และลิกนิน จะให้

สารประกอบของออกซิเจนที่แตกต่างกัน จึงมีความเป็นไปได้ว่าไบโอออยล์ที่ได้จากการไพโรไลซิสของชีวมวลที่แตกต่างกันจะให้ไบโอออยล์ที่มีชนิดและปริมาณสารประกอบออกซิเจนที่ต่างกันและอาจส่งผลกระทบต่อความสามารถในการกำจัดสารประกอบออกซิเจน ดังนั้นงานวิจัยนี้จึงศึกษาการดีออกซิเจนชั้นของไบโอออยล์ที่ได้จากการไพโรไลซิสของชีวมวลชนิดต่าง ๆ ได้แก่ ฟางข้าว สาหร่าย และซีลี้อย โดยฟางข้าวและซีลี้อยเป็นชีวมวลที่หลีกเลี่ยงการเกษตรกรรมและอุตสาหกรรมเฟอร์นิเจอร์ และสาหร่ายเป็นชีวมวลที่มีลักษณะแตกต่างจากพืชและกำลังเป็นที่สนใจในการใช้เป็นพลังงาน (Mohan และคณะ, 2006) โดยศึกษาองค์ประกอบทางเคมีและการกำจัดสารประกอบออกซิเจน เปรียบเทียบกับไบโอออยล์ที่ได้จากการไพโรไลซิสกระถินยักษ์ ผลจากการศึกษาชีวมวลชนิดต่าง ๆ ได้ผลการวิจัยดังต่อไปนี้

ตารางที่ 4.4 แสดงผลการวิเคราะห์แบบประมาณและแบบแยกธาตุ ค่าความร้อนและร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์จากการไพโรไลซิสของชีวมวลชนิดต่าง ๆ ได้แก่ กระถินยักษ์ ซีลี้อย สาหร่าย และฟางข้าว จากผลดังกล่าวพบว่ากระถินยักษ์และซีลี้อยมีปริมาณความชื้นสูงกว่าสาหร่ายและฟางข้าว เนื่องจากตัวอย่างของฟางข้าวและสาหร่ายถูกตากแห้งหลังจากการเก็บเกี่ยวก่อนที่จะนำมาทำการวิเคราะห์หาค่าความชื้น เมื่อพิจารณาสารระเหยได้ในชีวมวลแต่ละชนิดพบว่ากระถินยักษ์ให้ปริมาณของสารระเหยร้อยละ 77 โดยน้ำหนัก ซึ่งมีค่าสูงกว่าสารระเหยในซีลี้อย ฟางข้าว และสาหร่าย (ร้อยละ 70.3 68.8 และ 68.3 โดยน้ำหนักตามลำดับ) จากการวิเคราะห์ปริมาณเถ้าในชีวมวล พบว่าสาหร่ายให้ปริมาณของเถ้าสูงเท่ากับร้อยละ 21.1 โดยน้ำหนัก ซึ่งสูงกว่าในชีวมวลชนิดอื่นที่เลือกนำมาศึกษา ขณะที่ให้ปริมาณของคาร์บอนคงตัวต่ำเพียงร้อยละ 10.1 โดยน้ำหนัก ผลการวิเคราะห์ดังกล่าวสามารถอธิบายได้ว่าเถ้าเป็นปริมาณของแร่ธาตุและเกลืออนินทรีย์ที่พบได้ในชีวมวล (Babich และคณะ, 2011) และมีปริมาณที่แตกต่างกันขึ้นอยู่กับชนิดและแหล่งของชีวมวล จากการวิเคราะห์ปริมาณธาตุของชีวมวล พบว่าชีวมวลที่เลือกนำมาใช้ในงานวิจัยนี้มีปริมาณของออกซิเจนมากกว่าร้อยละ 40 โดยน้ำหนัก และสาหร่ายเป็นชีวมวลที่มีปริมาณของไนโตรเจนที่สูงเท่ากับร้อยละ 6.7 โดยน้ำหนัก ซึ่งมีปริมาณสูงกว่าชีวมวลชนิดอื่น ๆ ปริมาณของไนโตรเจนดังกล่าวสามารถอธิบายได้จากปริมาณโปรตีนที่พบในสาหร่าย เนื่องจากสาหร่ายเป็นแหล่งของโปรตีนและสามารถพบไนโตรเจนได้ในโครงสร้างของกรดอะมิโนซึ่งเป็นองค์ประกอบหลักของโปรตีนในเซลล์สาหร่าย (Babich และคณะ, 2011; Becker, 2007) สำหรับค่าความร้อนที่วิเคราะห์ได้จากชีวมวลแต่ละชนิด

พบว่าค่าความร้อนของกระถินยักษ์มีค่าเท่ากับ 18.4 เมกะจูลต่อกิโลกรัม และซีลี้อยมีค่าความร้อนเท่ากับ 19.3 เมกะจูลต่อกิโลกรัม ค่าความร้อนของชีวมวลทั้งสองชนิดมีค่าสูงกว่าค่าความร้อนที่ได้จากสอห่วยและฟางข้าวซึ่งมีค่าความร้อนเท่ากับ 15.9 และ 15.8 เมกะจูลต่อกิโลกรัม ตามลำดับ เมื่อพิจารณาร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการไพโรไลซิส

ตารางที่ 4.4 การวิเคราะห์แบบประมาณและแบบแยกธาตุ ค่าความร้อน และร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์จากการไพโรไลซิสของชีวมวลชนิดต่างๆ

	กระถินยักษ์	ฟางข้าว	สอห่วย	ซีลี้อย
การวิเคราะห์แบบประมาณ				
(ร้อยละโดยน้ำหนัก)				
ความชื้น	3.7	0.3	0.5	3.4
สารระเหย	77.0	68.8	68.3	70.3
เถ้า	3.2	11.4	21.1	1.2
คาร์บอนคงตัว	16.1	19.5	10.1	25.1
การวิเคราะห์แบบแยกธาตุ				
(ร้อยละโดยน้ำหนัก)				
คาร์บอน	46.2	40.8	40.6	49.8
ไฮโดรเจน	5.8	5.2	5.7	5.6
ไนโตรเจน	0.7	0.9	6.7	0.3
ออกซิเจน	47.3	53.1	47.0	44.3
ค่าความร้อน (เมกะจูลต่อกิโลกรัม)	18.4	15.8	15.9	19.3
ร้อยละผลได้จากการไพโรไลซิส				
(ร้อยละโดยน้ำหนัก)				
ผลิตภัณฑ์เหลว				
- ไบโอดีออยล์	16.0	10.7	15.0	12.0
- ส่วนที่ละลายได้ในน้ำ	30.8	29.6	10.8	24.8
ชาร์	33.5	38.4	61.8	48.2
แก๊ส**	19.7	21.3	12.4	15.0

* ผลต่างของร้อยละของธาตุอื่นๆ

** ผลต่างของร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์อื่นๆ

ชีวมวลแต่ละชนิด ที่แสดงในตารางที่ 4.4 พบว่ากระถินยักษ์และสาหร่ายให้ปริมาณไบโอออยล์ (ร้อยละ 16.0 และ 15.0 โดยน้ำหนักตามลำดับ) มากกว่าไบโอออยล์ที่ได้จากการไพโรไลซิสซีลี้อย และฟางข้าว และสาหร่ายมีปริมาณถ่านชาร์ (ร้อยละ 61.8 โดยน้ำหนัก) มากกว่าถ่านชาร์ที่ได้จากการไพโรไลซิสซีลี้อย ฟางข้าว และกระถินยักษ์ ขณะที่ปริมาณของส่วนที่ละลายได้ในน้ำและแก๊สที่ได้จากการไพโรไลซิสสาหร่ายมีค่าเท่ากับร้อยละ 10.8 และ 12.4 โดยน้ำหนักตามลำดับ ปริมาณผลิตภัณฑ์ทั้งสองส่วนนี้มีค่าต่ำกว่าปริมาณของส่วนที่ละลายน้ำได้และแก๊สที่ได้จากการไพโรไลซิสของกระถินยักษ์ ซีลี้อย และฟางข้าว จากข้อมูลข้างต้นสามารถอธิบายได้ว่าสาหร่ายประกอบด้วยไขมันและกรดไขมันซึ่งเป็นแหล่งของน้ำมันในชีวมวล อีกทั้งยังมีปริมาณแร่ธาตุและเกลืออนินทรีย์สูงกว่าในโครงสร้างของเซลล์พืช (Du และคณะ, 2011)

จากการศึกษาการดีออกซิเจนชันเชิงเร่งปฏิกิริยาของไบโอออยล์ที่ได้จากการไพโรไลซิสของกระถินยักษ์ ฟางข้าว สาหร่าย และซีลี้อย ด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/Al_2O_3 ดำเนินการที่อุณหภูมิ 340 องศาเซลเซียส ภายใต้บรรยากาศของไนโตรเจนเป็นเวลา 1 ชั่วโมง ร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์และร้อยละการกำจัดออกซิเจนของไบโอออยล์จากชีวมวลดังกล่าวแสดงดังตารางที่ 4.5 ผลการทดลองแสดงให้เห็นว่าไบโอออยล์ที่ได้จากการไพโรไลซิสกระถินยักษ์และซีลี้อย ให้ร้อยละการกำจัดสารประกอบออกซิเจนต่ำกว่าไบโอออยล์ที่ได้จากฟางข้าวและสาหร่าย นอกจากนี้ไบโอออยล์จากชีวมวลดังกล่าวให้ค่าร้อยละผลิตภัณฑ์ที่เป็นของแข็งหลังจากผ่านกระบวนการดีออกซิเจนชันสูงกว่าไบโอออยล์ที่ได้จากไพโรไลซิสฟางข้าวและสาหร่าย สามารถอธิบายได้ว่ากระถินยักษ์และซีลี้อยเป็นไม้เนื้อแข็งและมีปริมาณของลิกนินสูงกว่าฟางข้าวและสาหร่าย (Al-Mefarrej และคณะ, 2011; Lee และคณะ, 2005; Mohan และคณะ, 2006; Lv และคณะ, 2010) ซึ่งงานวิจัยก่อนหน้านี้ได้แสดงให้เห็นว่าสารประกอบทางเคมีที่ได้จากการไพโรไลซิสของลิกนินจะให้โมเลกุลที่มีความซับซ้อนและมีน้ำหนักโมเลกุลที่มากกว่าสารประกอบทางเคมีที่ได้จากการไพโรไลซิสของเซลลูโลสและเฮมิเซลลูโลส (Fahmi และคณะ 2008; Dorrestijn และ Mulder, 1999) องค์ประกอบของสารที่ได้จากการสลายตัวทางความร้อนของลิกนินส่วนมากประกอบด้วยฟีนอล (phenol) และอนุพันธ์ของฟีนอล เช่น เมทอกซีฟีนอล (methoxy phenol) ไดเมทอกซีฟีนอล (dimethoxy phenol) และไฮดรอกซีฟีนอล (hydroxyl phenol) เป็นต้น สารอนุพันธ์ฟีนอลเหล่านี้เมื่อเกิดสลายตัวทางความร้อนอันดับ

ตารางที่ 4.5 ร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์และร้อยละการกำจัดสารประกอบออกซิเจนของไบโอออยล์จากชีวมวลชนิดต่าง ๆ

	ร้อยละผลได้				ร้อยละการกำจัด ของแข็ง สีขาว	ร้อยละการกำจัด ออกซิเจน
	ของแข็ง	ไบโอออยล์	น้ำ	แก๊ส*		
กระถินยักษ์	34.2	24.4	16.8	24.7	-	87.1
ฟางข้าว	15.8	27.0	34.1	23.1	-	91.6
สาหร่าย	10.7	32.2	7.5	47.5	2.1	94.0
ซีเลื่อย	27.1	31.7	16.6	24.6	-	84.2

* ผลต่างของร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์อื่นๆ

สอง (secondary thermal degradation) จะเกิดการกำจัดหมู่ไฮดรอกซีและเมทอกซีที่จับกับวงแหวนเบนซีน และถูกเปลี่ยนเป็นโมเลกุลฟีนอล (Siná, Uskan และ Gülbay, 2011) จากงานวิจัยก่อนหน้านี้พบว่า การกำจัดออกซิเจนในโมเลกุลของฟีนอลต้องดำเนินการที่อุณหภูมิสูง อีกทั้งสารจำพวกกวัยอะคอล (guaiacol) และเคทาคอล (catechol) ซึ่งเป็นอนุพันธ์ของฟีนอลที่สามารถพบได้ในไบโอออยล์เป็นสาเหตุหนึ่งของการเกิดได้ระหว่างการดีออกซิจีเนชันและลดอายุการใช้งานของตัวเร่งปฏิกิริยามากกว่าโมเลกุลของฟีนอล (Centeno และคณะ 1995) นอกจากนี้ตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมสามารถเป็นสาเหตุของการเกิดได้กับผิวหน้าของตัวเร่งปฏิกิริยาได้เช่นกัน (Fisk และคณะ, 2009) สำหรับไบโอออยล์ที่ได้จากการไพโรไลซิสสาหร่ายและฟางข้าว พบว่าให้ร้อยละการกำจัดออกซิเจนได้สูงร้อยละ 94.0 และ 91.6 ตามลำดับ และเป็นที่น่าสนใจว่าการดีออกซิจีเนชันของไบโอออยล์ที่ได้จากไพโรไลซิสสาหร่ายพบผลิตภัณฑ์ของแข็งสีขาวเกิดขึ้น จากการนำของแข็งดังกล่าวไปวิเคราะห์ปริมาณธาตุ (ตารางที่ 4.6) พบว่ามีปริมาณของออกซิเจนและไนโตรเจนร้อยละ 64.1 และ 16.3 ตามลำดับซึ่งมีความเป็นไปได้ว่าการกำจัดออกซิเจนของไบโอออยล์ที่ได้จากการไพโรไลซิสสาหร่ายนั้นถูกกำจัดในรูปของสารประกอบไนเตรตออกไซด์ซึ่งแตกต่างจากไบโอออยล์จากกระถินยักษ์ ฟางข้าว และซีเลื่อยซึ่งจะกำจัดสารประกอบออกซิเจนในรูปของน้ำ แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ และแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์

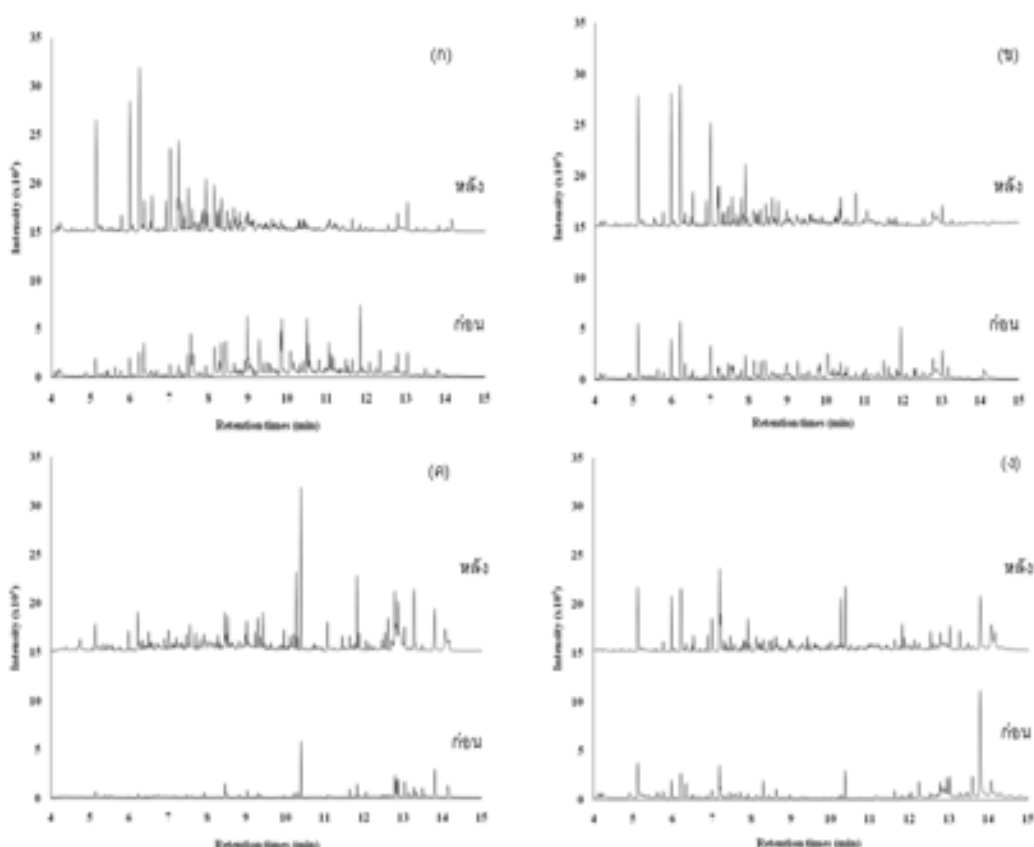
ตารางที่ 4.6 ปริมาณธาตุของของแข็งสีขาวที่ได้จากการดีออกซิจีเนชันของไบโอออยล์จากไพโรไลซิสของสาหร่าย

	ร้อยละโดยน้ำหนัก
คาร์บอน	13.8
ไฮโดรเจน	5.9
ไนโตรเจน	16.3
ออกซิเจน*	64.0

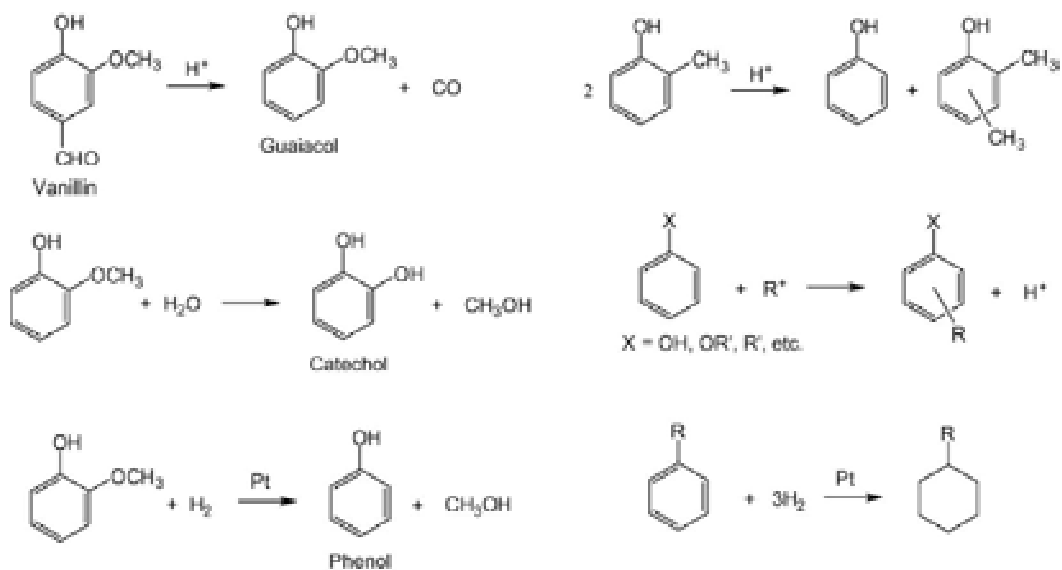
* ผลต่างของร้อยละของธาตุอื่น ๆ

4.6 องค์ประกอบ ของไบโอออยล์ก่อนและหลังการดีออกซิจีเนชัน

การวิเคราะห์โครมาโตแกรมของไบโอออยล์ที่ได้จากการไพโรไลซิสของกระถินยักษ์ ฟางข้าว สาหร่าย และซีลี้อยู่ ด้วยเทคนิคแก๊สโครมาโตกราฟี-แมสเปกโตรสโกปีแสดงดังรูปที่ 4.16 ซึ่งโครมาโตแกรมเหล่านี้แสดงองค์ประกอบทางเคมีของไบโอออยล์ก่อนและหลังการดีออกซิจีเนชันเป็นที่น่าสังเกตว่าโครมาโตแกรมของไบโอออยล์ที่ได้จากการไพโรไลซิสกระถินยักษ์ (รูปที่ 4.16ก) ทั้งก่อนและหลังการดีออกซิจีเนชันมีลักษณะเหมือนกับโครมาโตแกรมของไบโอออยล์ที่ได้จากการไพโรไลซิสซีลี้อยู่ (รูปที่ 4.16ข) สารประกอบออกซิเจนเชิงซ้อนในไบโอออยล์เหล่านี้ส่วนมากประกอบด้วยอนุพันธ์ของเมทอกซีฟีนอล (methoxy phenol) อะซีโตฟีโนน (acetophenone) และกรดไดคาร์บอกซิลิก (dicarboxylic acids) ซึ่งพบที่ เวลาประมาณ 9-13 นาที และมีแนวโน้มลดลงหรือไม่ปรากฏหลังจากผ่านกระบวนการดีออกซิจีเนชันด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/Al_2O_3 นอกจากนี้ที่เวลาก่อน 9 นาทีสามารถพบสารโมเลกุลเล็กในปริมาณมากขึ้น รวมทั้งโมเลกุลของฟีนอล และอนุพันธ์ของฟีนอล เช่น 2-เมทิลฟีนอล(2-methyl phenol) 3- เมทิลฟีนอล(3-methyl phenol) 2,5-ไดเมทิลฟีนอล (2,5-dimethyl phenol) และ 3,4-ไดเมทิลฟีนอล (3,4-dimethyl phenol) หลังจากผ่านกระบวนการดีออกซิจีเนชัน จากผลขององค์ประกอบทางเคมีดังกล่าวอาจเป็นผลเนื่องมาจากเกิดปฏิกิริยาไฮโดรจีโนไลซิส (hydrogenolysis) ของพันธะระหว่างหมู่เมทิลและออกซิเจน (CH_3-O) ของเมทิลฟีนอลในไบโอออยล์ และตามด้วยปฏิกิริยาไฮโดรจีโนไลซิสของพันธะว่างวงแหวนแอโรมาติกกับออกซิเจน และเกิดฟีนอลเป็นสารผลิตภัณฑ์ (Centeno และคณะ, 1995; Dorrestijn และ Mulder, 1999) สำหรับกลไกการกำจัดออกซิเจนออกจากสารประกอบแอโรมาติกไฮโดรคาร์บอนในไบโอออยล์แสดงดังรูปที่ 4.17



รูปที่ 4.16 องค์ประกอบทางเคมีของไบโอออกไซด์ที่ได้จากการไฟโรไลซิส (ก) กระถินยักษ์ (ข) ขี้เลื่อย (ค) สาหร่าย และ (ง) ฟางข้าว ก่อนและหลังผ่านการดีออกซิจีเนชันเชิงเร่งปฏิกิริยาด้วย $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$



รูปที่ 4.17 กลไกการกำจัดออกซิเจนออกจากสารประกอบแโรมาติคระหว่างการดีออกซิจีเนชันของไบโอออกไซด์ (Fisk และคณะ, 2007)

จากกลไกข้างต้นเป็นการเร่งปฏิกิริยาดีคาร์บอนิเลชันของวานิลินเพื่อผลิตกัวยอะคอล ซึ่งสามารถถูกไฮโดรไลซ์เพื่อผลิตเคทาคอล และเมทานอลโดยอาศัยสมบัติที่เป็นกรดและน้ำที่อยู่ในไบโอออยล์ และกัวยอะคอลสามารถสลายตัวเชิงเร่งปฏิกิริยาโดยแพลทินัมซึ่งได้ฟินอลเป็นสารผลิตภัณฑ์ นอกจากนี้ฟินอลสามารถเกิดผ่านการสลายตัวของออโร-ครีซอล (o-cresol) และยังสามารถพบสารจำพวกเมทิล-ออโร-ครีซอล (methyl-o-cresol) และเอทิล-ออโร-ครีซอล (ethyl-o-cresol) ได้ และอาจมีปฏิกิริยาไฮโดรจีเนชันเกิดขึ้นภายใต้บรรยากาศของแก๊สไฮโดรเจนทำให้วงแหวนเบนซีนถูกเปลี่ยนให้อยู่ในรูปของไซโคลเฮกเซน

สำหรับไบโอออยล์ที่ได้จากการไพโรไลซิสสำหรับ (รูปที่ 4.16ค) และฟางข้าว (รูปที่ 4.16ง) ไบโอออยล์เหล่านี้มีความแตกต่างจากไบโอออยล์ที่ได้จากการไพโรไลซิสกระถินยักษ์และซีลี้อย องค์กรประกอบทางเคมีของไบโอออยล์ที่ได้จากการไพโรไลซิสสำหรับพบว่าประกอบด้วยสารประกอบไนโตรเจน (Nitrogenated compounds) เช่น 4-เมทิลเพนตะนาไมด์ (4-methylpentanamide) (6.73 นาที) เบนซีนโพรเพนไนไตรล์ (benzenepropanenitrile) (7.92 นาที) และเฮปตะเดเคนไนไตรล์ (heptadecanenitrile) (13.28 นาที) นอกจากนี้ยังพบโมเลกุลของกรดไขมันบางชนิด เช่น กรดเฮกซะเดคอะโนอิก เมทิลเอสเทอร์ (hexadecanoic acid methyl ester) และกรด 2,4-บิส[(ไตรเมทิลซิลิล)ออกซี] เบนโซอิก (2, 4-bis [(trimethylsilyl)oxy] benzoic acid) (13.49 นาที) ไตรเมทิลซิลิลเอสเทอร์ (trimethylsilyl ester) (11.634 นาที) และมีปริมาณของฟินอลปรากฏในโครมาโตแกรมในปริมาณต่ำ หลังจากผ่านการดีออกซิจีเนชันจะปรากฏสัญญาณของไฮโดรคาร์บอนอิ่มตัวได้อย่างชัดเจน เช่น โดเดคเคน (dodecane) (7.56 นาที) เพนตะเดคเคน (pentadecane) (10.27 นาที) และเฮกซะเดคเคน (hexadecane) (11.07 นาที) สำหรับโครมาโตแกรมของไบโอออยล์จากฟางข้าวแสดงดังรูปที่ 4.16ง แสดงสัญญาณของสารประกอบคาร์บอกซิลิก เช่น กรดเตตระเดคอะโนอิก (tetradecanoic acid) (12.24 นาที) และกรดนอร์มัล-เฮกซะเดคอะโนอิก (n-hexadecanoic acid) (13.79 นาที) ซึ่งสารประกอบดังกล่าวจะลดลงหลังจากผ่านการดีออกซิจีเนชัน และพบองค์ประกอบของฟินอลปรากฏที่ตำแหน่งเวลาเดียวกันแต่ความเข้มของสัญญาณที่ปรากฏต่ำกว่าไบโอออยล์ของกระถินยักษ์และซีลี้อยที่ผ่านการดีออกซิจีเนชัน จากผลขององค์ประกอบที่พบในไบโอออยล์สามารถอธิบายได้ว่า สารประกอบออกซิเจนในไบโอออยล์ที่ได้จากการไพโรไลซิสของกระถินยักษ์และซีลี้อยซึ่งเป็นชีวมวลที่มีปริมาณของลิกนินสูงจะประกอบด้วยโมเลกุล

ของพีโนลิกซึ่งมีหมู่เมทอกซีเป็นหมู่แทนที่ในโครงสร้างโมเลกุล ซึ่งมีความเป็นไปได้ว่าโมเลกุลเหล่านี้ยากต่อการกำจัดออกซิเจนด้วยระบบการเร่งปฏิกิริยา Pt/Al₂O₃ (Dorrestijn และ Mulder, 1999)

4.7 ผลของตัวเร่งปฏิกิริยาร่วมกับโลหะแพลทินัม

จากการศึกษาตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/Al₂O₃ พบว่ามีความสามารถในการกำจัดสารประกอบออกซิเจนออกจากไบโอเออยล์ที่ได้จากการไพโรไลซิสสภาวะถดถอยประมาณร้อยละ 87-91 และมีร้อยละของออกซิเจนในไบโอเออยล์ประมาณร้อยละ 14-18 โดยน้ำหนัก (ภาคผนวก ค) ดังนั้นจึงมีแนวทางในการปรับปรุงตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมเพื่อให้มีประสิทธิภาพในการกำจัดสารประกอบออกซิเจนมากขึ้น โดยศึกษาการใช้โคบอลต์โมลิบดีนัมซัลไฟด์ (cobalt molybdenum sulphide, CoMoS) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาร่วมกับโลหะแพลทินัมบนตัวรองรับอะลูมินา (Pt/Al₂O₃) เนื่องจากงานวิจัยของ Centeno และคณะ (1995) พบว่าโคบอลต์โมลิบดีนัมซัลไฟด์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาแบบดั้งเดิมที่ใช้ในกระบวนการไฮโดรดีออกซิจีเนชันของหมู่คาร์บอนิล คาร์บอกซิล และเมทอกซิล ในแบบจำลองของไบโอเออยล์ และการปรับปรุงตัวเร่งปฏิกิริยาดังกล่าวด้วยโลหะแพลทินัมทำให้เพิ่มประสิทธิภาพในการกำจัดออกซิเจนออกจากเมทิลอะซีโตฟีโนนได้มากขึ้น นอกจากนี้ได้เลือกใช้ไททาเนียมไดออกไซด์ (titanium dioxide, TiO₂) เป็นตัวรองรับสำหรับโลหะแพลทินัมเพื่อสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมบนตัวรองรับโลหะไททาเนียมไดออกไซด์ (Pt/TiO₂) เนื่องจากไททาเนียมไดออกไซด์สามารถเกิดดีออกซิจีเนชันได้ที่บริเวณผิวหน้า (Ponec, 1998) และสามารถผลิตไฮโดรเจนได้จากการรีฟอร์มมิง (Davda และคณะ, 2005) ซึ่งอาจส่งผลดีต่อปฏิกิริยาไฮโดรจีเนชันของสารประกอบไฮโดรคาร์บอนในไบโอเออยล์

จากการวิเคราะห์ปริมาณโลหะบนตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิคการวัดระดับการกระจายพลังงาน ที่สะท้อนออกมาในรูปรังสีเอกซ์ (Energy dispersive X-Ray fluorescence spectroscopy, EDX) พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/Al₂O₃ ตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/TiO₂ และตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัม-โคบอลต์โมลิบดีนัมซัลไฟด์บนตัวรองรับอะลูมินา (Pt-CoMoS/Al₂O₃) มีปริมาณของแพลทินัมเท่ากับร้อยละ 1.32 1.01 และ 1.10 ตามลำดับ และพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา Pt-CoMoS/Al₂O₃ มีสัดส่วนอะตอมของโคบอลต์ต่อโมลิบดีนัม (Co/Mo) เท่ากับ 1.43 คิดเป็นร้อยละโดยน้ำหนักของโคบอลต์และโมลิบดีนัมเท่ากับ 4.2

และ 4.3 ตามลำดับ ตัวเร่งปฏิกิริยาร่วมกับโลหะแพลทินัมดังกล่าวถูกนำมาใช้ในการดื้อออกซิเจนชั้นด้วยปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยาร้อยละ 10 โดยน้ำหนักของไบโอเออยล์ ที่อุณหภูมิ 340 องศาเซลเซียส ภายใต้บรรยากาศของไนโตรเจนเท่ากับ 2 บาร์ เป็นเวลา 1 ชั่วโมง ร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์และการกำจัดออกซิเจนของไบโอเออยล์จากกระถินยักษ์ด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาดังกล่าวแสดงดังตารางที่ 4.7 จากผลการทดลองพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/Al₂O₃ และ Pt/TiO₂ ให้ร้อยละของแข็งไม่แตกต่างกัน และตัวเร่งปฏิกิริยา Pt- CoMoS/Al₂O₃ ให้ร้อยละของแข็งที่ต่ำแต่ให้ร้อยละของไบโอเออยล์ที่สูงกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาข้างต้น จากผลดังกล่าวอาจเนื่องมาจากโลหะโคบอลต์โมลิบดีนัมซัลไฟด์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่เกิดปฏิกิริยาดีเมทิลเลชัน (demethylation) ของกวัยอะคอล และดื้อออกซิเจนชั้นของเคทิลคอลโดยการไฮโดรไลซิสของพันธะ C-O ที่จับกับวงเบนซีน และถูกเปลี่ยนเป็นฟินอล ซึ่งพบว่ากวัยอะคอลและเคทิลคอลสามารถเกิดได้ได้ในขณะที่ฟินอลไม่เกิดได้กับผิวหน้าของตัวเร่งปฏิกิริยา (Centeno และคณะ, 1995) อีกทั้งโคบอลต์และโมลิบดีนัมอาจส่งเสริมการแตกตัวของโมเลกุลใหญ่ร่วมกับแพลทินัมให้เป็นโมเลกุลที่เล็กลง จึงช่วยลดการเกิดพอลิเมอร์เซชันขององค์ประกอบในไบโอเออยล์ ดังนั้นการใช้ Pt- CoMoS/Al₂O₃ จึงให้ร้อยละของไบโอเออยล์สูงกว่าการใช้โลหะแพลทินัมเพียงชนิดเดียว เมื่อพิจารณาร้อยละผลิตภัณฑ์ของน้ำหลังจากผ่านการดื้อออกซิเจนชั้นของไบโอเออยล์ด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา Pt- CoMoS /Al₂O₃ พบว่าให้ปริมาณน้ำใกล้เคียงกับ Pt/Al₂O₃ แต่ปริมาณน้ำที่ได้น้อยกว่าน้ำที่ได้จากตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/TiO₂ เนื่องจาก TiO₂ สามารถเกิดปฏิกิริยากับหมู่เมทอกซี (methoxy group) ที่ผิวหน้าของตัวเร่งปฏิกิริยาซึ่งสัมพันธ์กับปฏิกิริยาการกำจัดหมู่ไฮดรอกซิล ดังนั้นจึงกำจัดหมู่ -OH ในรูปของน้ำ (Farfan และ Madix, 2003) จากตารางที่ 4.8 แสดงองค์ประกอบของแก๊สที่เกิดขึ้นหลังจากการดื้อออกซิเจนชั้น พบว่าการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Pt- CoMoS/Al₂O₃ ให้ปริมาณของไฮโดรเจนสูงกว่า Pt/Al₂O₃ และ Pt/TiO₂ เนื่องจากโลหะ

ตารางที่ 4.7 ร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์และร้อยละการกำจัดสารประกอบออกซิเจนในไบโอเออยล์จากการไพโรไลซิสของกระถินยักษ์ด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาต่าง ๆ

	ร้อยละผลได้โดยน้ำหนัก				ร้อยละการกำจัดสารประกอบออกซิเจน
	ของแข็ง	ไบโอเออยล์	น้ำ	แก๊ส	
Pt/Al ₂ O ₃	34.6	24.9	17.3	23.2	87.1
Pt- CoMoS /Al ₂ O ₃	32.4	25.5	17.6	24.5	85.2
Pt/TiO ₂	33.2	20.1	23.4	23.3	89.8

โคบอลต์และโมลิบดีนัมสามารถเกิดปฏิกิริยาออกเตอรแก๊สซิฟที่ได้เช่นเดียวกับโลหะแพลทินัม เมื่อพิจารณาร้อยละการกำจัดสารประกอบออกซิเจนออกจากไปโอออยล์พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/TiO₂ ให้ร้อยละการกำจัดสารประกอบออกซิเจนถึงร้อยละ 89.8 ซึ่งกำจัดสารประกอบออกซิเจนได้มากกว่า Pt/Al₂O₃ และ Pt-CoMoS/Al₂O₃ อาจเนื่องมาจากตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/TiO₂ สามารถกำจัดออกซิเจนด้วยการเร่งปฏิกิริยาของแพลทินัมร่วมกับ TiO₂ ซึ่งเป็นตัวรองรับที่มีพื้นผิวสูงและสามารถเกิดการอิมตัวด้วยไฮโดรเจนที่มากเกินไป และทำการเปลี่ยนรูปจากตัวเร่งปฏิกิริยาออกไซด์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีประสิทธิภาพสำหรับการดีออกซิจีเนชัน (Ponec, 1998)

ตารางที่ 4.8 ผลของตัวเร่งปฏิกิริยาต่าง ๆ ต่อองค์ประกอบของผลิตภัณฑ์แก๊ส

	ปริมาณแก๊สองค์ประกอบ(ร้อยละโดยน้ำหนัก)		
	Pt/Al ₂ O ₃	Pt-CoMoS/Al ₂ O ₃	Pt/TiO ₂
ไฮโดรเจน	5.2	6.9	4.84
คาร์บอนมอนอกไซด์	13.1	9.13	12.1
มีเทน	23.7	18.4	22.0
คาร์บอนไดออกไซด์	15.6	7.13	3.8

บทที่ 5

สรุปผลงานวิจัยและข้อเสนอแนะ

5.1 สรุปผลการวิจัย

จากการศึกษากระบวนการดีออกซิจีเนชันของไบโอออยล์ที่ได้จากการไพโรไลซิสของ
ถินยักษ์ด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมรองรับด้วยอะลูมินา (Pt/Al_2O_3) โดยศึกษาอิทธิพลของปริมาณ
ของตัวเร่งปฏิกิริยา อุณหภูมิ ระยะเวลาในการทำปฏิกิริยา ความดันเริ่มต้นของไนโตรเจน และ
สัดส่วนของแก๊สไฮโดรเจนในบรรยากาศต่อปริมาณของผลิตภัณฑ์ องค์ประกอบของแก๊ส และ
ความสามารถในการกำจัดโมเลกุลของออกซิเจนออกจากไบโอออยล์ รวมทั้งการศึกษา
องค์ประกอบทางเคมีของไบโอออยล์ที่ได้จากชีวมวลชนิดต่าง ๆ และการปรับปรุงตัวเร่งปฏิกิริยา
 Pt/Al_2O_3 ด้วยการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาร่วม จากการศึกษาดังกล่าวสามารถสรุปผลได้ ดังนี้

- 5.1.1 การวิเคราะห์สมบัติของถินยักษ์พบว่าให้ปริมาณสารระเหยสูง ให้
ปริมาณของเก้ต่ำ มีปริมาณออกซิเจนสูงร้อยละ 47.2 และให้ค่าความร้อนเท่ากับ
18.4 เมกะจูลต่อกิโลกรัม โดยถินยักษ์สลายตัวหมดที่อุณหภูมิประมาณ 400
องศาเซลเซียส ภายใต้บรรยากาศของแก๊สไนโตรเจน
- 5.1.2 ผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการไพโรไลซิสของถินยักษ์ สามารถแบ่งออกได้เป็น 4 ส่วน
คือ ส่วนที่ละลายได้ในน้ำ ไบโอออยล์จากส่วนควบแน่น ไบโอออยล์จากการสกัด
ถ่านชาร์ ถ่านชาร์และแก๊ส สำหรับไบโอออยล์ที่สามารถนำไปใช้ในการดีออกซิจี
เนชัน คือ ไบโอออยล์จากส่วนควบแน่นและไบโอออยล์จากการสกัด ถ่านชาร์ ซึ่ง
คิดเป็นร้อยละ 16 โดยน้ำหนัก ไบโอออยล์ส่วนนี้มีปริมาณของออกซิเจน
ประมาณร้อยละ 37 มีปริมาณน้ำร้อยละ 17 และมีค่าความร้อนประมาณ 24 เมกะ
จูลต่อกิโลกรัมซึ่งมากกว่าความร้อนของถินยักษ์เริ่มต้น
- 5.1.3 การศึกษาอิทธิพลของปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/Al_2O_3 ต่อกระบวนการดีออกซิจี
เนชัน พบว่าการกำจัดโมเลกุลออกซิเจนออกจากไบโอออยล์สามารถทำได้โดยการ
เพิ่มปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/Al_2O_3 อีกทั้งส่งผลให้ปริมาณของไบโอออยล์
เพิ่มขึ้น และมีปริมาณของแข็งที่ลดลง เนื่องจากความสามารถในการสลายพันธะ
ระหว่าง C-C และ C-O ของโลหะแพลทินัม จึงลดลงเกิดได้กับพันธะของตัวเร่ง

ปฏิกิริยาและลดการเกิดการพอลิเมอไรซ์ของไฮโดรคาร์บอนในไบโอเอทอล นอกจากนี้ปฏิกิริยาอวเตอรแก๊สชิฟท์ (water gas shift reaction) และการรีฟอร์มมิง (reforming) เป็นปฏิกิริยาสำคัญในการกำจัดออกซิเจนในรูปของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ และมีแก๊สไฮโดรเจนเป็นผลิตภัณฑ์ ซึ่งจะถูกนำไปใช้ในกระบวนการไฮโดรจิเนชันของไฮโดรคาร์บอนที่ไม่อิ่มตัวและปฏิกิริยาการสังเคราะห์มีเทน (methanation)

- 5.1.4 การเพิ่มอุณหภูมิในการดีออกซิจีเนชันด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/Al_2O_3 มีผลต่อการกำจัดโมเลกุลออกซิเจนออกจากไบโอเอทอลได้สูงขึ้นถึงร้อยละ 94 ที่ อุณหภูมิ 420 องศาเซลเซียส แต่จะให้ปริมาณของไบโอเอทอลที่ลดลง เนื่องจากเกิดการสลายตัวทางความร้อนของโมเลกุลเล็กเป็นแก๊สมีเทนในปริมาณที่มากขึ้น
- 5.1.5 ระยะเวลาในการทำปฏิกิริยาดีออกซิจีเนชันของไบโอเอทอลที่มากกว่า 30 นาทีไม่ส่งผลต่อปริมาณไบโอเอทอล ของแข็งและการกำจัดออกโมเลกุลของออกซิเจนออกจากไบโอเอทอล แต่ส่งผลต่อการลดลงของปริมาณน้ำเนื่องจากถูกใช้ในปฏิกิริยาอวเตอรแก๊สชิฟท์
- 5.1.6 การเพิ่มความดันไนโตรเจนเริ่มต้นในการดีออกซิจีเนชันพบว่าส่งผลต่อการเพิ่มความสามารถในการเกิดปฏิกิริยาอวเตอรแก๊สชิฟท์ เนื่องจากสามารถกำจัดโมเลกุลของคาร์บอนมอนอกไซด์ที่ดูดซับบนผิวหน้าของโลหะแพลทินัมให้หลุดออกเป็นแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์และไฮโดรเจน ซึ่งเป็นการเพิ่มตำแหน่งว่างบนตัวเร่งปฏิกิริยาให้กับโมเลกุลอื่นในการสลายพันธะ C-C และ C-O และส่งผลให้มีการกำจัดออกซิเจนได้สูงขึ้น
- 5.1.7 การดีออกซิจีเนชันเชิงเร่งปฏิกิริยาด้วย Pt/Al_2O_3 ภายใต้บรรยากาศของไฮโดรเจนสามารถกำจัดออกซิเจนได้สูงที่ร้อยละ 92 เมื่อเปรียบเทียบกับการดำเนินการภายใต้บรรยากาศไนโตรเจนซึ่งให้การกำจัดออกซิเจนร้อยละ 48 เนื่องจากไฮโดรเจนปริมาณมากสามารถส่งเสริมปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชัน (hydrogenation) การสลายพันธะระหว่าง C-O และเกิดการเปิดวงแหวนเบนซีนของฟีนอล จึงมีการกำจัดออกซิเจนที่อยู่ในรูปหมู่เมทอกซีและไฮดรอกซีออกมาในรูปของน้ำ และเพิ่มการสลายตัวของโมเลกุลใหญ่ให้มีขนาดเล็กลง

- 5.1.8 การศึกษาองค์ประกอบทางเคมีของไบโอออยล์ที่ได้จากการไพโรไลซิสของกระถินยักษ์ ฟางข้าว สาหร่าย และซีเลื่อย พบว่ากระถินยักษ์และซีเลื่อยมีลักษณะเป็นไม้เนื้อแข็งที่มีปริมาณของลิกนินสูงกว่าในสาหร่ายและซีเลื่อย ซึ่งพบว่าการไพโรไลซิสลิกนินจะให้สารที่มีออกซิเจนเป็นองค์ประกอบที่ซับซ้อนกว่าการไพโรไลซิสเซลลูโลสและเฮมิเซลลูโลส สารประกอบที่พบส่วนมากประกอบด้วยฟีนอล และอนุพันธ์ของฟีนอล เช่น เมทอกซีฟีนอล (methoxy phenol) ไดเมทอกซีฟีนอล (dimethoxy phenol) กวียอะคอล (guaiacol) เป็นต้น สารดังกล่าวเป็นสาเหตุของการเกิดได้กบนผิวหน้าของตัวเร่งปฏิกิริยา และยากต่อการกำจัดออกซิเจนออกจากโมเลกุลเมื่อเปรียบเทียบกับไบโอออยล์ที่ได้จากการไพโรไลซิสสาหร่ายและฟางข้าว
- 5.1.9 การศึกษาตัวเร่งปฏิกิริยาร่วมกับโลหะแพลทินัมในการเร่งปฏิกิริยาดีออกซิเจนชัน พบว่าการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมรองรับด้วยไททาเนียม (Pt/TiO_2) ให้ร้อยละในการกำจัดออกซิเจนได้สูงกว่าการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัม-โคบอลต์โมลิบดีนัม ซัลไฟด์บนตัวรองรับอะลูมินา ($\text{Pt-CoMoS / Al}_2\text{O}_3$) และ $\text{Pt/Al}_2\text{O}_3$ โดยการเร่งปฏิกิริยาของ Pt/TiO_2 จะเกิดผ่านปฏิกิริยาการสังเคราะห์คีโตน (ketonization) ดังนั้นจึงเหมาะสมสำหรับเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในกระบวนการดีออกซิเจนชัน

5.2 ข้อเสนอแนะ

- 5.2.1 การไพโรไลซิสชีวมวลโดยใช้เครื่องปฏิกรณ์ชนิดเบดนิ่งให้ร้อยละผลได้ของไบโอออยล์ในปริมาณต่ำ เนื่องจากบรรจุชีวมวลได้ในปริมาณน้อยและผลิตไบโอออยล์ได้ไม่ต่อเนื่อง อีกทั้งต้องใช้สารละลายในการชะไบโอออยล์ออกจากเครื่องปฏิกรณ์ในปริมาณมากจึงทำให้เกิดการสิ้นเปลืองสารเคมี ดังนั้นสำหรับการผลิตไบโอออยล์จึงควรมีการพัฒนากระบวนการไพโรไลซิสให้สามารถผลิตได้ในปริมาณมากและต่อเนื่อง
- 5.2.2 การไพโรไลซิสกระถินยักษ์ให้ปริมาณของชาร์ที่เหลือในปริมาณมาก ดังนั้นจึงควรมีการนำชาร์ไปใช้ให้เกิดประโยชน์และเพิ่มคุณค่า เช่น การพัฒนาใช้เป็นตัวดูดซับของเสียในอุตสาหกรรม หรือการใช้เป็นตัวรองรับตัวเร่งปฏิกิริยาเพื่อใช้งานในอุตสาหกรรมต่อไป

- 5.2.3 จากกระบวนการดีออกซิจีเนชันพบว่าให้ผลิตภัณฑ์ของแก๊สมีเทน คาร์บอนมอนออกไซด์ รวมทั้งแก๊สไฮโดรเจน ซึ่งแก๊สเหล่านี้สามารถใช้เป็นแก๊สเชื้อเพลิงได้

รายการอ้างอิง

- Al-Mefarrej, H.A., Abdel-Aal, M.A., Nasser, R.A. and Shetta, N.D. Impact of Initial Trees and Stem Height Levels on Chemical composition of *Leucaena Leucocephala* Trees Grown in Rigadh Region. **World Applied Sciences Journal** 12(7)(2011): 192-918.
- Annaland, M.S., Kuipers, J.A.M. and Swaaij, W.P.M. A kinetic rate expression for the time - dependent coke formation rate during propane dehydrogenation over a platinum alumina monolithic catalyst. **Catalysis Today** 66 (2001): 427-436.
- Babich, I.V., Hulst, M., Lefferts, L., Moulijn, J.A., O'Connor, P. and Seshan, K. Catalytic pyrolysis of microalgae to high-quality liquid bio-fuels. **Biomass and Bioenergy** 35 (2011): 3199-3207.
- Becker, E.W. Micro-algae as a source of protein. **Biotechnology Advances** 25 (2007): 207-210.
- Beis, S.H., Onay, O. and Kockar, O.M. Fixed-bed pyrolysis of safflower seed: influence of pyrolysis parameters on product yields and compositions. **Renew Energy** 26 (2002): 21-32.
- Bridgwater, A.V. Production of high grade fuels and chemicals from catalytic pyrolysis of biomass. **Catalysis Today** 29 (1996): 285-295.
- Bridgwater, A.V. Review of fast pyrolysis of biomass and product upgrading. **Biomass and Bioenergy** 38 (2012) 68-94.
- Bui, V.N., Laurenti, D., Afanasiev, P. and Geantet, C. Hydrodeoxygenation of guaiacol with CoMo catalysts. Part I: Promoting effect of cobalt on HDO selectivity and activity. **Applied Catalysis B: Environmental** 101 (2011): 239-245.
- Bulusheva, D.A. and Rossa, J.R.H. Catalysis for conversion of biomass to fuels via pyrolysis and gasification: A review. **Catalysis Today** 171 (2011): 1- 13.
- Castaño, P. Arandes, J.M., Olazar, M., Bilbao, J., Pawelec, B. and Sedrán, U. Effect of hydrogen on the cracking mechanisms of cycloalkanes over zeolites. **Catalysis Today** 150 (2010): 363-367.

- Centeno, A., Laurent, E. and Delmon, B. Influence of Support of CoMo Sulfide Catalysts and of the Addition of Potassium and Platinum on the Catalytic Performances for the Hydrodeoxygenation of Carbonyl, Carboxyl and Guaiacol-Type Molecules. **Journal of Catalysis** 154 (1995): 288-298.
- Chiaramonti, D., Bonini, M., Fratini, E., Tondi, G., Gartner, K. and Bridgwater, A.V. Development of emulsions from biomass pyrolysis liquid and Diesel and their use in engines—Part 1: Tests in Diesel engines. **Biomass Bioenergy** 25 (2003): 101–111.
- Choi, Y. and Stenger, H.G. Water gas shift reaction kinetics and reactor modeling for fuel cell grade hydrogen. **Journal of Power Sources** 124 (2003): 432–439.
- Chun-e, X., Yong-ming, X.C., Yun-qi, L. and Chen-guang, L. Mutual influences of hydrodesulfurization of dibenzothiophene and hydrodenitrogenation of indole over NiMoS/ γ -Al₂O₃ catalyst. **Journal of Fuel Chemistry and Technology** 36(6)(2008): 684-690.
- Dama, J., Junginger, M., Faaija, A., Jürgens, I., Best, G. and Fritschec, U. Overview of recent developments in sustainable biomass certification. **Biomass and Bioenergy** 32 (2008): 749-780.
- Davda, R.R., Shabaker, J.W., Huber, G.W., Cortright, R.D. and Dumesic, J.A. A review of catalytic issues and process conditions for renewable hydrogen and alkanes by aqueous-phase reforming of oxygenated hydrocarbons over supported metal catalysts. **Applied Catalysis B: Environmental** 56 (2005): 171–186.
- Diebold, J.P. A review of the chemical and physical mechanisms of the storage stability of fast pyrolysis bio-oils. In **Fast Pyrolysis of Biomass: A Handbook**, Bridgwater, A.V., Ed.; CPL Press: Newbury, U.K., Vol 2., (2002);, p 424.
- Dorrestijn, E. and Mulder, P. The radical-induced decomposition of 2-methoxyphenol. **Journal Chemical. Soc., Perkin Trans. 2** (1999): 777–780.
- Du, Z. and others Microwave-assisted pyrolysis of microalgae for biofuel production. **Bioresource Technology** 102 (2011): 4890–4896.

- Fahmi, R., Bridgwater, A.V., Donnison, I., Yates, N. and Jones, J.M. The effect of lignin and inorganic species in biomass on pyrolysis oil yields, quality and stability. **Fuel** 87 (2008): 1230–1240.
- Farfan-Arribas, E. and Madix, R.J. Different binding sites for methanol dehydrogenation and deoxygenation on stoichiometric and defective $\text{TiO}_2(1\ 1\ 0)$ surfaces. **Surface Science** 544 (2003): 241–260.
- Feria, M.J., Lo´pez, F., Garc´ıa, J.C., Pe´rez, A., Zamudio, M.A.M. and Alfaro, A. Valorization of *Leucaena leucocephala* for energy and chemicals from autohydrolysis. **biomass and bioenergy** 35 (2011): 2224 -2233.
- Fisk, C.A., Morgan, T., Ji, Y., Crocker, M., Crofcheck, C. and Lewis, S.A. Bio-oil upgrading over platinum catalysts using in situ generated hydrogen. **Applied Catalysis A: General** 358 (2009): 150–156.
- George, W.H. and James, A.D. An overview of aqueous-phase catalytic processes for production of hydrogen and alkanes in a biorefinery. **Catalysis Today** 111 (2006):119 –132.
- Hla, S.S., Duffy, G.J., Morpeth, L.D., Cousins, A., Roberts, D.G. and Edwards, J.H. Investigation of the effect of total pressure on performance of the catalytic water–gas shift reaction using simulated coal-derived syngases. **Catalysis Communications** 11 (2009):272–275.
- 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.
- Luo, Z.Y., Wang, S.R., Liao, Y.F., Zhou, J.S., Gu, Y.L. and Cen, K.F. Research on biomass fast pyrolysis for liquid fuel. **Biomass Bioenergy** 26 (2004): 455–62.
- Lv, D., Xu, M., Liu, X., Zhan, Z., Li, Z. and Yao, H. Effect of cellulose, lignin, alkali and alkaline earth metallic species on biomass pyrolysis and gasification. **Fuel Processing Technology** 91 (2010): 903–909.

- Mäki-Arvela, P., Kubickova, I., Snåre, M., Eränen, K. and Murzin, D.Y. Catalytic of Fatty Acids and Their Derivatives. **Energy & Fuels** 21 (2007): 30-41.
- Mohan, D., Pittman, C.U., Jr. and Steele P.H. Pyrolysis of Wood/Biomass for Bio-oil: A Critical Review. **Energy & Fuels** 20 (2006): 848-889.
- Mortensen, P.M., Grunwaldt, J.-D., Jensen, P.A., Knudsen, K.G. and Jensen, A.D. A review of catalytic upgrading of bio-oil to engine fuels. **Applied Catalysis A: General** 407 (2011): 1– 19.
- Nikoo, M.K. and Amin, N.A.S. Thermodynamic analysis of carbon dioxide reforming of methane in view of solid carbon formation. **Fuel Processing Technology** 92 (2011): 678–691.
- Nokkosmaki, M.I., Kuoppala, E.T., Leppamaki, E.A. and Krause, A.O.I. Catalytic conversion of biomass pyrolysis vapours with zinc oxide. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis** 55 (2000):119–131.
- Oasmaa, A. and Czernik, S. Fuel oil quality of biomass pyrolysis oils-state of the art for the end-users. **Energy Fuels** 13(1999): 914–921.
- Pindoria, R.V. and others. Structural characterization of biomass pyrolysis tars/oils from eucalyptus wood wastes: effect of H₂ pressure and samples configuration. **Fuel** 76(11) (1997): 1013–1023.
- Ponec, V. Forty years in CATALYSIS: what have we learned?. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical** 133 (1998): 221–239.
- Qi, Z., Jie, C., Tiejun, W. and Ying, X. Review of biomass pyrolysis oil properties and upgrading research. **Energy Conversion and Management** 48 (2007): 87–92.
- Shihadeh, A. and Hochgreb, S. Impact of biomass pyrolysis oil process conditions on ignition delay in compression ignition engines. **Energy Fuels** 16 (2002): 552–61.
- Simakova, I., Simakova, O., Mäki-Arvela, P., Simakov, A., Estrada, M. and Murzin, Y.D. Deoxygenation of palmitic and stearic acid over supported Pd catalysts:Effect of metal dispersion. **Applied Catalysis A: General** 355 (2009): 100–108.

- Siná, A., Uskan, B. and Gülbay, S. Detailed characterization of the pyrolytic liquids obtained by pyrolysis of sawdust. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 90 (2011): 48–52.
- Sipilä, K., Kuoppala, E., Fagernäs, L. and Oasmaa, A. Characterization of biomass-based flash pyrolysis oils. *Biomass Bioenergy* 14(2) (1998): 103–113.
- Song, C., Lai, W.C. and Schobert, H.H. Hydrogen-Transferring Pyrolysis of Long-chain Alkanes and Thermal Stability Improvement of Jet Fuels by Hydrogen Donors. *Industrial Engineering Chemistry Research* 33 (1994): 548–557.
- Takanabe, K., Aika, K., Seshan, K. and Larffert, L. Sustainable hydrogen from bio-oil–steam reforming of acetic acid as a model oxygenate. *Journal of Catalysis* 227 (2004):101–108.
- Tao, W., Zou, Y.R., Carr, A., Liu, J. and Peng, P. Study of the influence of pressure on enhanced gaseous hydrocarbon yield under high pressure–high temperature coal pyrolysis. *Fuel* 89 (2010): 3590–3597.
- Valin, S., Ravel, S., Guillaudeau, J. and Thiery, S. Comprehensive study of the influence of total pressure on products yields in fluidized bed gasification of wood sawdust. *Fuel Processing Technology* 91 (2010): 1222–1228.
- Venderbosch, R.H., Ardiyanti, A.R., Wildschut, J., Oasmaa, A. and Heeres, H.J. Stabilization of biomass-derived pyrolysis oils. *Journal Chemical Technology Biotechnology* (2010).
- Wang, D., Czernik, S., Montané, D., Mann, M. and Chornet, E. Biomass to hydrogen via pyrolysis and catalytic steam reforming of the pyrolysis oil and its fractions. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 36 (1997): 1507–1518.
- Wang, P., Zhan, S., Yu, H., Xue, X. and Hong, N. The effects of temperature and catalysts on the pyrolysis of industrial wastes (herb residue). *Bioresour. Technology* 101 (2010): 3236–3241.
- Wu, C. and Liu, R. Carbon deposition behavior in steam reforming of bio-oil model compound for hydrogen production. *International Journal of Hydrogen Energy* 35 (2010): 7386–7398.

- Xiang, C., Chai, Y., Liu, Y. and Liu, C. Mutual influences of hydrodesulfurization of dibenzothiophene and hydrodenitrogenation of indole over NiMoS/ γ -Al₂O₃ catalyst. *Journal of Fuel Chemical Technology* 36(6) (2008): 684-690.
- Yakovlev, V.A. and others. Development of new catalytic systems for upgraded bio-fuels production from bio-crude-oil and biodiesel. *Catalysis Today* 144 (2009): 362–366.
- Ying, X., Tiejun, W., Longlong, M., Qi, Z. and Lu, W. Upgrading of liquid fuel from the vacuum pyrolysis of biomass over the Mo–Ni/g-Al₂O₃ catalysts. *biomass and bioenergy* 33 (2009): 1030 -1036.
- Zhang, S.P., Yan, Y., Li, T. and Len, Z. Upgrading of liquid fuel from the pyrolysis of biomass. *Bioresoure Technology* 96(2005): 545–550.
- Zhao, H.Y., Li, D., Bui, P. and Oyama, S.T. Hydrodeoxygenation of guaiacol as model compound for pyrolysis oil on transition metal phosphide hydroprocessing catalysts. *Applied Catalysis A: General* 391 (2011): 305–310.

ภาคผนวก

ภาคผนวก ก

การคำนวณ

การคำนวณ

1. การคำนวณร้อยละผลได้จากการไพโรไลซิส

1.1 การคำนวณร้อยละผลได้ของไบโอออยล์

$$\text{ร้อยละผลได้ของไบโอออยล์} = 100 \times \frac{(W_{bc} + W_{br})}{W_o}$$

1.2 การคำนวณร้อยละผลได้ของส่วนสารละลาย

$$\text{ร้อยละผลได้ของส่วนสารละลาย} = 100 \times \frac{(W_{aq})}{W_o}$$

1.3 การคำนวณร้อยละผลได้ของแข็ง

$$\text{ร้อยละผลได้ของแข็ง} = 100 \times \frac{(W_s)}{W_o}$$

1.4 การคำนวณร้อยละผลได้ผลิตภัณฑ์แก๊ส

$$\text{ร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์แก๊ส} = 100 - \text{ร้อยละส่วนสารละลาย} - \text{ร้อยละไบโอออยล์} - \text{ร้อยละของแข็ง}$$

โดย

$$W_o = \text{น้ำหนักของผงกระถินยักษ์เริ่มต้น (กรัม)}$$

$$W_{bc} = \text{น้ำหนักของไบโอออยล์จากส่วนควบแน่น (กรัม)}$$

$$W_{br} = \text{น้ำหนักของไบโอดีออกยลในเครื่องปฏิกรณ์และ
ซาร์ (กรัม)}$$

$$W_{aq} = \text{น้ำหนักของส่วนสารละลาย (กรัม)}$$

$$W_s = \text{น้ำหนักของถ่านซาร์ (กรัม)}$$

ตัวอย่างการคำนวณ

ภาวะที่ใช้ไฟโรไลซิส

อุณหภูมิ 450 องศาเซลเซียส

อัตราการไหลของแก๊สไนโตรเจน 0.1 ลิตรต่อนาที

อัตราการให้ความร้อน 27.5 องศาเซลเซียสต่อนาที

การคำนวณ

$$\text{น้ำหนักของผงกระถินยักษ์เริ่มต้น} = 50 \text{ กรัม}$$

$$\text{น้ำหนักของส่วนสารละลาย} = 15.43 \text{ กรัม}$$

$$\text{น้ำหนักของไบโอดีออกยลจากส่วนควบแน่น} = 3.54 \text{ กรัม}$$

$$\text{น้ำหนักของไบโอดีออกยลในเครื่องปฏิกรณ์และถ่านซาร์} = 4.37 \text{ กรัม}$$

$$\text{น้ำหนักของถ่านซาร์} = 16.77 \text{ กรัม}$$

$$\text{ร้อยละผลได้ของไบโอดีออกยล} = 100 \times \frac{(3.54 + 4.37)}{50} = 15.82$$

$$\text{ร้อยละผลได้ของส่วนสารละลาย} = 100 \times \frac{15.43}{50} = 30.86$$

$$\text{ร้อยละผลได้ของแข็ง} = 100 \times \frac{16.77}{50} = 33.54$$

$$\begin{aligned} \text{ร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์แก๊ส} &= 100 - 15.82 - 30.86 - 33.54 \\ &= 19.78 \end{aligned}$$

2. การคำนวณร้อยละผลได้จากกระบวนการดีออกซิจีเนชัน

1.1 การคำนวณร้อยละผลได้ของไบโโอบอยล์

$$\text{ร้อยละผลได้ของไบโอบอยล์} = 100 \times \frac{W_{db}}{W_{rb}}$$

1.2 การคำนวณร้อยละผลได้ของน้ำ

$$\text{ร้อยละผลได้ของน้ำ} = 100 \times \frac{(W_{wr} + W_{ws})}{W_{rb}}$$

1.3 การคำนวณร้อยละผลได้ของแข็ง

$$\text{ร้อยละผลได้ของแข็ง} = 100 \times \frac{(W_{ds} - W_{cat.})}{W_{rb}}$$

1.4 การคำนวณร้อยละผลได้ผลิตภัณฑ์แก๊ส

$$\begin{aligned} \text{ร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์แก๊ส} &= 100 - \text{ร้อยละไบโอบอยล์} - \\ &\quad \text{ร้อยละของน้ำ} - \text{ร้อยละของแข็ง} \end{aligned}$$

โดย

$$W_{rb} = \text{น้ำหนักของไบโอบอยล์เริ่มต้น (กรัม)}$$

W_{db} = น้ำหนักของไบโอดีออกซิเจนที่ผ่านกระบวนการดีออกซิเจนชั้นเชิงเร่งปฏิกิริยา (กรัม)

W_{wr} = น้ำหนักของน้ำจากเครื่องปฏิกรณ์ (กรัม)

W_{ws} = น้ำหนักของน้ำที่ดูดซับในผลิตภัณฑ์แข็งและไบโอดีออกซิเจน (วิเคราะห์จากเทคนิค Karl's Fisher Tritator) (กรัม)

W_{ds} = น้ำหนักของแข็งทั้งหมดจากการดีออกซิเจนชั้นเชิงเร่งปฏิกิริยา (กรัม)

$W_{cat.}$ = น้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยา (กรัม)

ตัวอย่างการคำนวณ

ภาวะที่ใช้ดีออกซิเจนชั้นเชิงเร่งปฏิกิริยาด้วยแพลทินัมรองรับบนอะลูมินา

ปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมรองรับบนอะลูมินาร้อยละ 10

อุณหภูมิ = 340 องศาเซลเซียส

ความดันเริ่มต้นของแก๊สไนโตรเจน = 2 บาร์

ระยะเวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา = 1 ชั่วโมง

น้ำหนักของไบโอดีออกซิเจนเริ่มต้น = 20 กรัม

น้ำหนักของไบโอดีออกซิเจนที่ได้จากการดีออกซิเจนชั้นเชิงเร่งปฏิกิริยา = 4.73 กรัม

น้ำหนักของน้ำจากเครื่องปฏิกรณ์ = 0.26 กรัม

น้ำหนักของน้ำที่ดูดซับในผลิตภัณฑ์แข็งและไบโอออยล์ (วิเคราะห์จากเทคนิค Karl's Fisher Tritator) = 3.19 กรัม

น้ำหนักของแข็งทั้งหมดจากการได้ออกซิเจนชั้นเชิงเร่งปฏิกิริยา = 6.58 กรัม

น้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยา = 2.00 กรัม

การคำนวณ

$$\text{ร้อยละผลได้ของไบโอออยล์} = 100 \times \frac{4.73}{20} = 23.7$$

$$\text{ร้อยละผลได้ของน้ำ} = 100 \times \frac{(0.26+3.1)}{20} = 16.8$$

$$\text{ร้อยละผลได้ของแข็ง} = 100 \times \frac{(8.58-2.00)}{20} = 32.9$$

$$\text{ร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์แก๊ส} = 100 - 23.7 - 16.8 - 32.9 = 26.6$$

3. การคำนวณร้อยละโดยโมลของแก๊สผลิตภัณฑ์

3.1 การคำนวณหาโมลของแก๊สผลิตภัณฑ์

$$\text{จาก } PV = nRT$$

$$\text{โดยที่ } P = \text{ความดัน (บาร์)}$$

$$V = \text{ปริมาตรของแก๊ส (ลิตร)}$$

$$n = \text{โมลของแก๊สผลิตภัณฑ์ (โมล)}$$

$$T = \text{อุณหภูมิ (เคลวิน)}$$

$$R = \text{ค่าคงที่ของแก๊ส (} 8.314 \times 10^{-2} \text{ ลิตร บาร์/ โมล เคลวิน)}$$

3.2 การคำนวณร้อยละโดยโมลของแก๊สองค์ประกอบ

$$\text{ร้อยละโดยโมลของแก๊ส A} = \frac{\text{โมลของแก๊ส A}}{\text{โมลของแก๊สผลิตภัณฑ์}} \times 100$$

ตัวอย่างการคำนวณ

ภาวะที่ใช้ดีออกซิเจนชั้นเชิงเร่งปฏิกิริยาด้วยแพลทินัมรองรับบนอะลูมินา

ปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมรองรับบนอะลูมินาร้อยละ 10

อุณหภูมิ = 340 องศาเซลเซียส

ความดันเริ่มต้นของแก๊สไฮโดรเจน = 2 บาร์

ระยะเวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา = 1 ชั่วโมง

ความดันหลังจากดีออกซิเจนชั้น = 8.7 บาร์

อุณหภูมิเริ่มต้น = 25 องศาเซลเซียส

อุณหภูมิหลังจากดีออกซิเจนชั้น = 35 องศาเซลเซียส

ร้อยละโดยปริมาตรของแก๊สไฮโดรเจน คาร์บอนมอนอกไซด์ มีเทน และ คาร์บอนไดออกไซด์ ที่ความดัน 1 บาร์ อุณหภูมิ 25 องศาเซลเซียส
= 4.9 12.3 22.5 และ 18.9 ตามลำดับ

การคำนวณ

$$\begin{aligned} \text{โมลของแก๊สทั้งหมดหลังจากดีออกซิเจนชั้น} &= \frac{8.7}{(8.314 \times 10^{-2})(308)} \text{ โมล/ลิตร} \\ &= 0.34 \text{ โมล/ลิตร} \end{aligned}$$

โมลของแก๊สผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการวิเคราะห์ด้วยแก๊สโครมาโตกราฟี มีดังต่อไปนี้

$$\text{โมลของแก๊สไฮโดรเจน} = \frac{(1)(4.7)}{(8.314 \times 10^{-2})(298)(100)} \text{ โมล/ลิตร}$$

$$= 0.0019 \text{ โมล/ลิตร}$$

$$\text{โมลของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์} = \frac{(1)(12.3)}{(8.314 \times 10^{-2})(298)(100)} \text{ โมล/ลิตร}$$

$$\begin{aligned}
 &= 0.0049 \quad \text{โมล/ลิตร} \\
 \text{โมลของแก๊สมีเทน} &= \frac{(1)(22.5)}{(8.314 \times 10^{-2})(298)(100)} \quad \text{โมล/ลิตร} \\
 &= 0.0091 \quad \text{โมล/ลิตร} \\
 \text{โมลของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์} &= \frac{(1)(18.9)}{(8.314 \times 10^{-2})(298)(100)} \quad \text{โมล/ลิตร} \\
 &= 0.0076 \quad \text{โมล/ลิตร} \\
 \text{โมลแก๊สอื่นๆ(รวมทั้งไนโตรเจนเริ่มต้น)} &= \frac{(1)(100-4.7-12.3-22.5-18.9)}{(8.314 \times 10^{-2})(298)(100)} \\
 &= 0.017 \quad \text{โมล/ลิตร} \\
 \text{โมลของแก๊สทั้งหมด} &= 0.0019 + 0.0049 + 0.0091 + \\
 &\quad 0.0076 + 0.017 \\
 &= 0.04 \quad \text{โมล/ลิตร} \\
 \text{โมลของแก๊สผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการดีออกซิจีเนชัน มีดังนี้} \\
 \text{โมลของแก๊สไฮโดรเจน} &= \frac{(0.0019)(0.34)}{0.04} = 0.016 \quad \text{โมล/ลิตร} \\
 \text{โมลของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์} &= \frac{(0.0049)(0.34)}{0.04} = 0.042 \quad \text{โมล/ลิตร} \\
 \text{โมลของแก๊สมีเทน} &= \frac{(0.0091)(0.34)}{0.04} = 0.077 \quad \text{โมล/ลิตร} \\
 \text{โมลของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์} &= \frac{(0.0076)(0.34)}{0.04} = 0.06 \quad \text{โมล/ลิตร} \\
 \text{โมลของแก๊สอื่นๆ(รวมทั้งไนโตรเจนเริ่มต้น)} &= \frac{(0.017)(0.34)}{0.04} = 0.14 \quad \text{โมล/ลิตร} \\
 \text{โมลของแก๊สไนโตรเจนเริ่มต้น} &= \frac{2}{(8.314 \times 10^{-2})(298)} = 0.081 \quad \text{โมล/ลิตร} \\
 \text{โมลของแก๊สผลิตภัณฑ์ (ไม่รวมไนโตรเจนเริ่มต้น)} &= 0.34 - 0.081 = 0.26 \quad \text{โมล/ลิตร} \\
 \text{ดังนั้น ร้อยละโดยโมลของแก๊สไฮโดรเจน} &= \frac{0.016}{0.26} \times 100 = 6.15
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{ร้อยละโดยโมลของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์} &= \frac{0.042}{0.26} \times 100 = 16.15 \\ \text{ร้อยละโดยโมลของแก๊สมีเทน} &= \frac{0.077}{0.26} \times 100 = 29.62 \\ \text{ร้อยละโดยโมลของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์} &= \frac{0.06}{0.26} \times 100 = 23.08 \end{aligned}$$

ภาคผนวก ข

การวิเคราะห์สมบัติของแข็ง

1. การวิเคราะห์ของแข็งแบบประมาณ (proximate analysis : ASTM D 3173-D 3175)

1.1 ปริมาณความชื้นในตัวอย่างชีวมวล

หลักการ

นำตัวอย่างชีวมวลร่อนคัดขนาดเล็กลงกว่า 250 ไมโครเมตร อบแห้งที่อุณหภูมิ 105-110 องศาเซลเซียสเพื่อให้ไอน้ำระเหยจากของแข็ง ค่าความชื้นคำนวณได้จากน้ำหนักของแข็งที่เหลือ

เครื่องมือ

1. ตู้อบ
2. ถ้วยกระเบื้อง (porcelain crucible) พร้อมฝาปิด
3. เดซิเคเตอร์ (desiccator)

วิธีการทดลอง

1. อบถ้วยกระเบื้องพร้อมฝาในตู้อบที่อุณหภูมิ 105 – 110 องศาเซลเซียส ประมาณ 30 นาที ทิ้งให้เย็นในเดซิเคเตอร์ ประมาณ 15 นาที ชั่งน้ำหนักและบันทึกผล
2. ชั่งตัวอย่างชีวมวลประมาณ 1 กรัม ใส่ถ้วยกระเบื้องที่ทราบน้ำหนักแน่นอน ปิดฝาทันที บันทึกน้ำหนักตัวอย่างชีวมวล
3. นำเข้าตู้อบที่อุณหภูมิ 105 – 110 องศาเซลเซียส นาน 1 ชั่วโมง (จนกระทั่งน้ำหนักของตัวอย่างชีวมวลคงที่) ทิ้งให้เย็นในเดซิเคเตอร์
4. ชั่งน้ำหนักถ้วยกระเบื้องที่มีตัวอย่างของแข็งที่อบแล้วพร้อมฝาปิด บันทึกผล

การคำนวณ

$$M = \frac{W_1 - W_2}{W} \times 100$$

เมื่อ M = ร้อยละปริมาณความชื้น

$$\begin{aligned}
 W_1 &= \text{น้ำหนักของถ้วยกระเบื้องพร้อมฝาปิดรวมน้ำหนักของแข็งเริ่มต้น} \\
 &\quad \text{ก่อนอบ (กรัม)} \\
 W_2 &= \text{น้ำหนักของถ้วยกระเบื้องพร้อมฝาปิดรวมน้ำหนักของแข็งเริ่มต้น} \\
 &\quad \text{หลังอบ (กรัม)} \\
 W &= \text{น้ำหนักของชีวมวล (กรัม)}
 \end{aligned}$$

1.2 ปริมาณถ้ำในตัวอย่างชีวมวล

หลักการ

นำตัวอย่างชีวมวลร่อนคัดขนาดเล็กลงกว่า 250 ไมโครเมตร ให้ความร้อนในเตาเผา (muffle furnace) ที่อุณหภูมิ 750 องศาเซลเซียสจนน้ำหนักคงที่ ร้อยละปริมาณถ้ำคำนวณจาก น้ำหนักที่เหลืออยู่หลังจากเผา

เครื่องมือ

1. เตาเผา
2. ถ้วยกระเบื้องพร้อมฝาปิด
3. เดซิเคเตอร์

วิธีการทดลอง

1. นำชีวมวลอบไล่ความชื้นด้วยเตาอบที่อุณหภูมิ 105 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง
2. ปิดฝาและเผาถ้วยกระเบื้องพร้อมฝาที่อุณหภูมิ 750 องศาเซลเซียส นาน 1 ชั่วโมง นำออกมาทิ้งให้เย็นในเดซิเคเตอร์ ชั่งน้ำหนักและบันทึกผล
3. ชั่งตัวอย่างชีวมวลอบแห้ง (จากข้อ 1) ประมาณ 1 กรัม ใส่ถ้วยกระเบื้องที่ทราบ น้ำหนักแน่นอน ปิดฝาทันที บันทึกน้ำหนักตัวอย่างชีวมวล
4. นำถ้วยกระเบื้องที่ติดตัวอย่างชีวมวลพร้อมฝา เข้าเตาเผาที่อุณหภูมิห้องโดยไม่ต้องปิด ฝา ค่อยๆ ให้ความร้อนด้วยอัตราการเพิ่มอุณหภูมิที่ทำให้อุณหภูมิของเตาเผาถึง 400 – 500 องศาเซลเซียส ภายใน 1 ชั่วโมง เมื่ออุณหภูมิถึง 750 องศาเซลเซียส เผาชีวมวลจนกระทั่งน้ำหนักคงที่
5. นำถ้วยกระเบื้องและฝาออกจากเตาเผา ทิ้งให้เย็นในเดซิเคเตอร์

6. ชั่งน้ำหนักด้วยกระเบื้องที่มีตัวอย่างของแข็งที่เผาแล้วพร้อมฝาปิด บันทึกผล

การคำนวณ

$$A = \frac{W_3 - W_4}{W_d} \times 100$$

เมื่อ	A	=	ร้อยละของเถ้า
	W_3	=	น้ำหนักของถ้วยกระเบื้องพร้อมฝาปิดและเถ้า (กรัม)
	W_4	=	น้ำหนักของถ้วยกระเบื้องพร้อมฝาปิด (กรัม)
	W_d	=	น้ำหนักของชีวมวลที่ผ่านการอบแห้ง (กรัม)

1.3 ปริมาณสารระเหยในตัวอย่างชีวมวล

หลักการ

นำตัวอย่างชีวมวลร้อนคัดขนาดเล็กลงกว่า 250 ไมโครเมตร ให้ความร้อนในเตาเผาแบบท่อ (tubular furnace) ปริมาณสารระเหยคำนวณได้จากน้ำหนักของชีวมวลที่หายไปหลังจากเผา

เครื่องมือ

1. เตาเผาแบบท่อ
2. ถ้วยกระเบื้องนิเกิลพร้อมฝาปิด
3. เดซิเคเตอร์

วิธีการทดลอง

1. เผาถ้วยกระเบื้องพร้อมฝาในเตาเผาที่อุณหภูมิ 950 องศาเซลเซียส นาน 30 นาที
2. นำออกจากเตาเผา ทิ้งให้เย็นในเดซิเคเตอร์ จนถึงอุณหภูมิห้อง ชั่งน้ำหนักถ้วยกระเบื้องพร้อมฝา บันทึกผล
3. ชั่งตัวอย่างชีวมวลประมาณ 1 กรัม ใส่ถ้วยกระเบื้องที่ทราบน้ำหนักแน่นอน ปิดฝาให้สนิท บันทึกน้ำหนักตัวอย่างชีวมวล

4. นำถ้วยกระเบื้องพร้อมตัวอย่างชีวมวลเผาในเตาเผาแบบท่อ ให้ความร้อนที่บริเวณด้านบนของเตาเผาแบบท่อนาน 3 นาที และบริเวณกลางเตาเผาอุณหภูมิ 950 องศาเซลเซียส 7 นาที ตามลำดับ
5. นำถ้วยกระเบื้องออกจากเตาเผา ทิ้งให้เย็นในเดซิเคเตอร์ ชั่งน้ำหนักของถ้วยพร้อมฝาและของแข็งที่เหลือ บันทึกผล
6. ชั่งน้ำหนักถ้วยกระเบื้องที่มีตัวอย่างของแข็งที่เผาแล้วพร้อมฝาปิด บันทึกผล

การคำนวณ

$$V = \left[\left(\frac{W_5 - W_6}{W} \right) \times 100 \right] - M$$

เมื่อ	V	=	ร้อยละของสารระเหย
	M	=	ร้อยละของความชื้น
	W_5	=	น้ำหนักของถ้วยกระเบื้องนิกเกิลพร้อมฝาปิดและชีวมวลก่อนเผา (กรัม)
	W_6	=	น้ำหนักของถ้วยกระเบื้องนิกเกิลพร้อมฝาปิดและชีวมวลหลังเผา (กรัม)
	W	=	น้ำหนักของชีวมวลเริ่มต้น (กรัม)

1.4 ปริมาณคาร์บอนคงตัวในตัวอย่างชีวมวล

การคำนวณ

$$\text{ร้อยละของคาร์บอนคงตัว} = 100 - \text{ร้อยละเถ้า} - \text{ร้อยละสารระเหย}$$

ภาคผนวก ค

ข้อมูลจากการทดลอง

1. ร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์และองค์ประกอบของแก๊สจากการดีออกซิจีเนชัน

ชื่อมวล	ตัวเร่ง ปฏิกิริยา	ปริมาณ		อุณหภูมิ (°C)	เวลาทำ ปฏิกิริยา (ชั่วโมง)	ความดัน เริ่มต้น (บาร์)	แก๊ส ไฮโดรเจน (ร้อยละ)	ความดัน สุดท้าย (บาร์)*	ร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์				แก๊สองค์ประกอบ(ร้อยละโดยปริมาตร)			
		ตัวเร่ง ปฏิกิริยา (ร้อยละ)	อุณหภูมิ						ของแข็ง	น้ำ	ไบโ ออยล์	แก๊ส	H ₂	CO	CH ₄	CO ₂
	Pt/Al ₂ O ₃	0	340	1	2	0	8.5	33.5	18.3	23.7	24.5	3.41	10.63	20.29	16.52	
	Pt/Al ₂ O ₃	10	340	1	2	0	8.7	34.2	16.8	24.4	24.7	4.92	12.34	22.50	18.86	
	Pt/Al ₂ O ₃	20	340	1	2	0	8.9	30.3	15.3	27.8	26.6	6.49	8.35	18.88	26.57	
	Pt/Al ₂ O ₃	30	340	1	2	0	8.7	27.3	23.8	25.6	23.3	6.62	7.08	21.96	25.92	
กระดิ่งยักษ์	Pt/Al ₂ O ₃	10	300	1	2	0	4.8	29.8	14.9	39.3	16.0	3.75	7.01	7.52	14.51	
	Pt/Al ₂ O ₃	10	380	1	2	0	12.6	34.6	18.6	20.1	26.7	7.96	7.87	29.29	25.31	
	Pt/Al ₂ O ₃	10	420	1	2	0	16.9	34.7	16.8	13.2	35.3	8.80	4.09	37.73	24.54	
	Pt/Al ₂ O ₃	10	340	0.5	2	0	8.8	32.2	15.7	25.0	27.1	5.67	13.64	23.95	17.10	
	Pt/Al ₂ O ₃	10	340	3	2	0	7.9	33.5	17.3	25.3	23.9	5.48	9.92	20.95	18.52	

ชื่อมวล	ตัวเร่ง ปฏิกิริยา	ปริมาณ ตัวเร่ง ปฏิกิริยา (ร้อยละ)	อุณหภูมิ (°C)	เวลาทำ ปฏิกิริยา (ชั่วโมง)	ความดัน เริ่มต้น (บาร์)	แก๊ส ไฮโดรเจน (ร้อยละ)	ความดัน สุดท้าย (บาร์)*	ร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์				แก๊สองค์ประกอบ(ร้อยละโดยปริมาตร)			
								ของแข็ง	น้ำ	ไบโอ ออยล์	แก๊ส	H ₂	CO	CH ₄	CO ₂
	Pt/Al ₂ O ₃	10	340	5	2	0	9.5	33.3	12.2	25.1	29.5	5.72	6.60	22.40	17.83
	Pt/Al ₂ O ₃	10	340	1	4	0	9.5	30.1	19.4	20.8	29.7	4.25	9.48	19.28	21.98
	Pt/Al ₂ O ₃	10	340	1	6	0	12.1	30.2	14.8	21.1	33.9	3.94	6.94	15.07	12.26
	Pt/Al ₂ O ₃	10	340	1	8	0	15.1	33.5	19.9	24.5	22.1	2.81	6.37	14.18	13.63
กระดิ่งยักษ์	Pt/Al ₂ O ₃	10	340	1	2	25	8.9	33.7	16.8	24.7	24.8	9.61	11.22	23.18	19.79
	Pt/Al ₂ O ₃	10	340	1	2	50	8.3	32.7	18.5	25.4	23.4	15.03	10.11	16.79	20.63
	Pt/Al ₂ O ₃	10	340	1	2	75	8.8	33.2	20.9	17.6	28.2	16.32	11.13	21.43	5.26
	Pt/Al ₂ O ₃	10	340	1	2	100	10.3	35.4	18.7	20.1	25.9	27.25	10.64	25.58	5.18
	Pt/TiO ₂	10	340	1	2	0	8.1	33.2	23.4	20.1	23.3	4.84	12.14	22.02	3.80
	Pt-CoMoS/Al ₂ O ₃	10	340	1	2	0	8.1	32.4	17.6	25.5	24.5	6.88	9.13	18.36	7.13
ฟางข้าว	Pt/Al ₂ O ₃	10	340	1	2	0	6.7	15.8	34.1	27.0	23.0	7.26	5.05	10.73	19.27
สาหร่าย	Pt/Al ₂ O ₃	10	340	1	2	0	7.3	10.7	7.5	32.2	47.6	9.52	2.37	6.64	8.67
ขี้เลื่อย	Pt/Al ₂ O ₃	10	340	1	2	0	7.5	29.2**	16.6	31.7	24.7	4.87	9.79	14.7	16.22

* ความดันที่อุณหภูมิ 35 องศาเซลเซียส

** รวมของแข็งสีเขียวร้อยละ 2.1

2. ผลการวิเคราะห์ธาตุองค์ประกอบในไบโอออยล์และร้อยละการกำจัดออกซิเจนจากการดีออกซิจีเนชัน

ชื่อมวล	ตัวเร่ง ปฏิกิริยา	ปริมาณ ตัวเร่ง ปฏิกิริยา (ร้อยละ)	อุณหภูมิ (°C)	เวลาทำ ปฏิกิริยา (ชั่วโมง)	ความดัน เริ่มต้น (บาร์)	แก๊ส ไฮโดรเจน (ร้อยละ)	ปริมาณธาตุ (ร้อยละโดยน้ำหนัก)				ร้อยละ ผลได้ของ ไบโอออยล์	โมลออกซิเจน ในไบโอออยล์	ร้อยละการ กำจัด ออกซิเจน
							C	H	N	O			
	Pt/Al ₂ O ₃			ไบโอออยล์เริ่มต้น			58.32	7.35	1.00	33.34	100.0	2.08	
	Pt/Al ₂ O ₃	0	340	1	2	0	71.37	7.43	0.74	20.46	23.7	0.30	85.46
	Pt/Al ₂ O ₃	10	340	1	2	0	73.46	7.74	1.16	17.65	24.4	0.27	87.07
	Pt/Al ₂ O ₃	20	340	1	2	0	74.45	7.34	0.82	17.39	27.8	0.30	85.44
	Pt/Al ₂ O ₃	30	340	1	2	0	75.48	7.59	0.81	16.11	25.6	0.26	87.45
กระถินยักษ์	Pt/Al ₂ O ₃	10	300	1	2	0	73.03	7.48	1.62	17.87	39.3	0.44	78.93
	Pt/Al ₂ O ₃	10	380	1	2	0	75.15	8.14	0.61	16.10	20.1	0.20	90.29
	Pt/Al ₂ O ₃	10	420	1	2	0	76.56	7.99	0.64	14.81	13.2	0.12	94.14
	Pt/Al ₂ O ₃	10	340	0.5	2	0	73.91	7.85	0.85	17.40	25.0	0.27	86.94
	Pt/Al ₂ O ₃	10	340	3	2	0	74.04	7.99	0.65	17.31	25.3	0.27	86.86
	Pt/Al ₂ O ₃	10	340	5	2	0	73.49	8.15	0.61	17.75	25.1	0.28	86.66
	Pt/Al ₂ O ₃	10	340	1	4	0	76.29	8.12	0.92	14.68	20.8	0.19	90.83
	Pt/Al ₂ O ₃	10	340	1	6	0	75.55	7.73	1.01	15.71	21.1	0.21	90.07

ชีวมวล	ตัวเร่ง ปฏิกิริยา	ปริมาณ ตัวเร่ง ปฏิกิริยา (%)	อุณหภูมิ (°C)	เวลาทำ ปฏิกิริยา (ชั่วโมง)	ความดัน เริ่มต้น (บาร์)	แก๊ส ไฮโดรเจน (%)	ปริมาณธาตุ (ร้อยละโดยน้ำหนัก)				ร้อยละ ผลได้ของ ไบโอดีเซล	โมลออกซิเจน ในไบโอดีเซล	ร้อยละการ กำจัด ออกซิเจน
							C	H	N	O			
กระถินยักษ์	Pt/Al ₂ O ₃	10	340	1	8	0	76.43	8.43	0.86	14.29	24.5	0.22	89.49
	Pt/Al ₂ O ₃	10	340	1	2	25	74.15	8.29	0.78	16.78	24.7	0.26	87.55
	Pt/Al ₂ O ₃	10	340	1	2	50	74.60	7.94	0.90	16.56	25.4	0.26	87.37
	Pt/Al ₂ O ₃	10	340	1	2	75	76.61	7.39	0.81	15.20	17.6	0.17	91.95
	Pt/Al ₂ O ₃	10	340	1	2	100	76.47	8.39	0.88	14.26	20.1	0.18	91.42
	Pt/TiO ₂	10	340	1	2	0	74.36	7.85	0.82	16.96	20.1	0.21	89.77
	PtCoMoS/Al ₂ O ₃	10	340	1	2	0	72.10	7.86	0.79	19.26	25.5	0.31	85.24
ฟางข้าว				ไบโอดีเซลเริ่มต้น			52.39	8.22	1.85	37.54	100.0	2.35	
	Pt/Al ₂ O ₃	10	340	1	2	0	77.76	8.76	1.82	11.66	27.0	0.20	91.59
สาหร่าย				ไบโอดีเซลเริ่มต้น			48.59	8.97	9.09	33.36	100.0	2.09	
	Pt/Al ₂ O ₃	10	340	1	2	0	75.46	9.56	8.81	6.18	32.2	0.12	94.04

ชื่อมวล	ตัวเร่ง ปฏิกิริยา	ปริมาณ		เวลาทำ ปฏิกิริยา (ชั่วโมง)	ความดัน เริ่มต้น (บาร์)	แก๊ส ไฮโดรเจน (%)	ปริมาณธาตุ (ร้อยละโดยน้ำหนัก)				ร้อยละ ผลได้ของ ไบโอดีเซล	โมลออกซิเจน ในไบโอดีเซล	ร้อยละการ กำจัด ออกซิเจน	
		ตัวเร่ง ปฏิกิริยา (%)	อุณหภูมิ (°C)				C	H	N	O				
ซีเลอีย	Pt/Al ₂ O ₃	ไบโอดีเซลเริ่มต้น						59.85	7.46	0.54	32.14	100.0	2.01	
		10	340	1	2	0	75.79	7.65	0.47	16.09	31.7	0.32	84.15	

ประวัติผู้เขียนวิทยานิพนธ์

นางสาว จิราพร พยอมหอม เกิดวันที่ 4 กรกฎาคม 2526 สำเร็จการศึกษาระดับปริญญาตรี วิทยาศาสตร์บัณฑิต สาขาวิชาเทคโนโลยีชีวภาพ คณะวิศวกรรมศาสตร์และเทคโนโลยี อุตสาหกรรม มหาวิทยาลัยศิลปากร ปีการศึกษา 2548 หลังจากจบการศึกษาได้เข้าทำงานใน ตำแหน่งเจ้าหน้าที่วิเคราะห์ หน่วยวิเคราะห์ แผนกวิทยาศาสตร์ ส่วนผลิต โรงงานกาญจนสิงขร จำกัด และได้เข้าศึกษาต่อในหลักสูตรวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต สาขาเทคโนโลยีเชื้อเพลิง ภาควิชา เคมีเทคนิค คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ปีการศึกษา 2552 และเข้าร่วมงาน ประชุมวิชาการนานาชาติ The International Symposium on Chemical Engineering (ISChE) ครั้งที่ 24 ระหว่างวันที่ 2 – 4 ธันวาคม 2554