

การผลิตน้ำมันชีวภาพที่มีปริมาณออกซิเจนต่ำจากกระถินยักษ์



นายสราวุฒิ คงมันทวีทรัพย์

ศูนย์วิจัยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต

สาขาวิชาเคมีเทคนิค ภาควิชาเคมีเทคนิค

คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ปีการศึกษา 2553

ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

PRODUCTION OF BIO-OIL WITH LOW OXYGEN CONTENT FROM GIANT LEUCAENA



Mr. Sarawut Khongmantaweessup

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

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

Department of Chemical Technology

Faculty of Science

Chulalongkorn University

Academic Year 2010

Copyright of Chulalongkorn University

หัวข้อวิทยานิพนธ์

การผลิตน้ำมันชีวภาพที่มีปริมาณออกซิเจนต่ำจาก
กระถินยักษ์

โดย

นายสรวิทย์ คงมันท์ทรัพย์

สาขาวิชา

เคมีเทคนิค

อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก

ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.ประพันธ์ คูชลธารา

คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย อนุมัติให้หัวข้อวิทยานิพนธ์ฉบับนี้เป็นส่วน
หนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาโทบัณฑิต

..... คณบดีคณะวิทยาศาสตร์
(ศาสตราจารย์ ดร.สุพจน์ นารหนองบัว)

คณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์

..... ประธานกรรมการ
(รองศาสตราจารย์ ดร.ธราพงษ์ วิทิตสานต์)

..... อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.ประพันธ์ คูชลธารา)

..... กรรมการ
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.นพิตา นิญชีระนันท์)

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

สรารุณี คงมันท์วิทรัพย์ : การผลิตน้ำมันชีวภาพที่มีปริมาณออกซิเจนต่ำจาก
กระถินยักษ์. (PRODUCTION OF BIO-OIL WITH LOW OXYGEN CONTENT
FROM GIANT LEUCAENA) อ. ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก : ผศ. ดร.ประพันธ์ คุณล
ธารา, 100 หน้า.

งานวิจัยนี้ศึกษาผลของภาวะดำเนินการที่มีต่อปริมาณออกซิเจนในน้ำมันชีวภาพและ
ร้อยละผลได้ของน้ำมันชีวภาพจากกระบวนการไพโรไลซิสชีวมวลในเครื่องปฏิกรณ์ความดัน
สูง ที่อุณหภูมิระหว่าง 350 ถึง 400 องศาเซลเซียส ทั้งแบบใช้และไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา ชีวมวล
ที่ใช้ในการศึกษาคือไม้กระถินยักษ์ และตัวแปรในการศึกษา ได้แก่ อุณหภูมิ ตัวเร่งปฏิกิริยา
เวลาในการเกิดปฏิกิริยา และอัตราส่วนของน้ำต่อชีวมวล ศึกษาผลของตัวแปรดำเนินการ
ดังกล่าวต่อองค์ประกอบและร้อยละผลได้และองค์ประกอบของน้ำมันชีวภาพที่ได้ ทำการ
วิเคราะห์องค์ประกอบของผลิตภัณฑ์ของเหลวด้วยเครื่องวิเคราะห์องค์ประกอบ (CHN
Analyzer) และแก๊สโครมาโทกราฟีแมสสเปกโตรเมตรี (GC-MS) และวิเคราะห์องค์ประกอบ
ของผลิตภัณฑ์แก๊สด้วยเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี (GC) จากผลการทดลองพบว่าในกรณีที่ใช้
ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลโมลิบดีนัมที่อุณหภูมิ 375 องศาเซลเซียสให้ร้อยละผลได้ของน้ำมัน
ชีวภาพสูงสุด อีกทั้งเมื่อเวลาในการเกิดปฏิกิริยาและอัตราส่วนของน้ำต่อชีวมวลเพิ่มขึ้น ร้อย
ละผลได้ของน้ำมันชีวภาพมีแนวโน้มเพิ่มสูงขึ้น นอกจากนี้เมื่อพิจารณาถึงร้อยละผล
องค์ประกอบออกซิเจนในน้ำมันชีวภาพพบว่าเมื่อเพิ่มเวลาในการเกิดปฏิกิริยา ร้อยละ
องค์ประกอบออกซิเจนในน้ำมันชีวภาพมีแนวโน้มลดลง ในขณะที่เมื่ออัตราส่วนของน้ำต่อชี
วมวลเพิ่มขึ้น ร้อยละองค์ประกอบออกซิเจนในน้ำมันชีวภาพมีแนวโน้มเพิ่มขึ้น จากผลการ
ทดลองสรุปได้ว่า เมื่ออัตราส่วนของน้ำต่อชีวมวลเพิ่มขึ้นความสามารถในการขจัด
องค์ประกอบออกซิเจนออกจากน้ำมันชีวภาพลดลง ดังนั้นภาวะที่เหมาะสมที่สุดในการผลิต
น้ำมันชีวภาพ คือ อุณหภูมิ 375 องศาเซลเซียส เวลาในการเกิดปฏิกิริยา 60 นาที อัตราส่วน
ของน้ำต่อชีวมวล 4 ต่อ 1 พร้อมทั้งใช้ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลโมลิบดีนัม

ภาควิชา.....เคมีเทคนิค.....ลายมือชื่อนิสิต*สรารุณี*.....

สาขาวิชา.....เคมีเทคนิค.....ลายมือชื่อ อ.ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก.....*ผศ.ดร.ประพันธ์*.....

ปีการศึกษา.....2553.....

5272576623 : MAJOR CHEMICAL TECHNOLOGY

KEYWORDS : Bio-oil / Hydrodeoxygenation / Biomass / Pyrolysis

SARAWUT KHONGMANTAWESUP : PRODUCTION OF BIO-OIL WITH LOW OXYGEN CONTENT FROM GIANT LEUCAENA. ADVISOR : ASST.PROF.PRAPAN KUCHONTHARA, Ph.D., 100 pp.

This research studied the production of bio-oil with low oxygen content from Giant Leucaena. The pyrolysis was conducted in an auto-clave reactor. The influences of pyrolysis temperature in range of 350 to 400°C, holding time, water to biomass mass ratio and type of catalysts were investigated on bio-oil yield and bio-oil composition. The oxygen content in bio-oil and bio-oil composition were analyzed by CHN analyzer and gas chromatography mass spectrometry (GC-MS), respectively. The product gas was analyzed by gas chromatography (GC). The results showed that, in the presence of NiMo, temperature of 375°C gave the maximum bio-oil yield and bio-oil yield was slightly increased with increasing the holding time and water to biomass mass ratio. Moreover, the oxygen content in oil product was decreased with increase the holding time whereas it was increased with higher the water to biomass mass ratio. Therefore, it can be concluded that the water to biomass mass ratio increased, the ability to remove oxygen compound from the bio-oil was reduced. It was found that the optimum conditions were temperature of 375°C, holding time of 60 minute and water to biomass mass ratio of 4:1, in the presence of NiMo catalyst.



Department : Chemical Technology
Field of Study : Chemical Technology.....
Academic Year : 2010.....

Student's Signature *Sarawut*
Advisor's Signature *Prapan Kittl*

กิตติกรรมประกาศ

วิทยานิพนธ์ฉบับนี้สำเร็จลุล่วงได้ด้วยดีด้วยความช่วยเหลืออย่างดียิ่งของ ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. ประพันธ์ คูชลธารา อาจารย์ที่ปรึกษา ที่ได้กรุณาอบความรู้ แนวคิด และข้อคิดเห็นต่างๆ ในการทำวิทยานิพนธ์เล่มนี้จนสำเร็จลุล่วงด้วยดี และขอขอบพระคุณคณาจารย์ทุกท่านในภาควิชาเคมีเทคนิคที่ได้มอบคำแนะนำและความช่วยเหลือที่ดีตลอดมา

งานวิจัยนี้สำเร็จลุล่วงได้ด้วยดีโดยได้รับการสนับสนุนเงินทุนจากโครงการพัฒนาบัณฑิตศึกษาและวิจัยด้านเชื้อเพลิง ภายใต้โครงการพัฒนาบัณฑิตศึกษาด้านวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีของศูนย์ความเป็นเลิศแห่งชาติด้านปิโตรเลียม ปิโตรเคมี และวัสดุขั้นสูง และจากฝ่ายวิจัยและพัฒนาผลิตภัณฑ์ปิโตรเลียมและเชื้อเพลิงทางเลือก สถาบันวิจัยและเทคโนโลยี ปตท. ผู้วิจัยต้องขอขอบพระคุณมา ณ ที่นี้ด้วย

ขอกราบขอบพระคุณ รองศาสตราจารย์ ดร.ธราพงษ์ วิทิตศานต์ ประธานกรรมการสอบวิทยานิพนธ์ ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.นพิตา หิณฺฐิระนันท์ และดร.กันย์ กังวานสายชล กรรมการสอบวิทยานิพนธ์ ที่กรุณาให้คำแนะนำในการจัดทำวิทยานิพนธ์ให้มีความสมบูรณ์

ขอขอบพระคุณ นักวิทยาศาสตร์และเจ้าหน้าที่ของภาควิชาเคมีเทคนิคทุกท่าน ที่ให้ความช่วยเหลือในการสร้าง ซ่อมแซมเครื่องมือและอำนวยความสะดวกในการใช้เครื่องมือวิเคราะห์ รวมไปถึงให้ความรู้และคำแนะนำในการวิเคราะห์ข้อมูลต่างๆ

ขอกราบขอบพระคุณบิดา มารดา ญาติพี่น้อง ที่คอยดูแล ช่วยเหลือ เป็นกำลังใจอย่างดี และให้การสนับสนุนจนสำเร็จการศึกษา รวมทั้งขอขอบคุณพี่ๆ เพื่อนๆ และน้องๆ ชาวเคมีเทคนิคทุกคนที่ให้กำลังใจ ช่วยเหลือและให้คำแนะนำด้วยดีเสมอมา

สุดท้ายนี้ขอขอบความดีทั้งหมดของงานวิจัยนี้ให้แก่ทุกท่านที่กล่าวมาแล้วข้างต้น และที่ยังไม่ได้เอ่ยนามมา ณ โอกาสนี้ด้วย

สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย.....	ง
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ.....	จ
กิตติกรรมประกาศ.....	ฉ
สารบัญ.....	ช
สารบัญตาราง.....	ฌ
สารบัญภาพ.....	ฎ
บทที่	
1 บทนำ.....	1
1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา.....	1
1.2 วัตถุประสงค์ของการวิจัย.....	2
1.3 ขอบเขตของการวิจัย.....	3
1.4 วิธีดำเนินงานวิจัย.....	3
1.5 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ.....	4
2 ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	5
2.1 ชีวมวล.....	5
2.2 เทคโนโลยีในการแปรรูปชีวมวล.....	13
2.3 กระบวนการไพโรไลซิส.....	14
2.4 กระบวนการลิกวิฟเคชัน.....	22
2.5 กระบวนการกำจัดสารประกอบออกซิเจนในการผลิตน้ำมันชีวภาพ.....	25
2.6 การเร่งปฏิกิริยา.....	26
2.10 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	37

บทที่	หน้า
3 เครื่องมือและวิธีการทดลอง.....	43
3.1 สารตั้งต้นและสารเคมี.....	43
3.2 เครื่องมือและอุปกรณ์ที่ใช้ในการทดลอง.....	43
3.3 การออกแบบการทดลอง.....	48
3.4 วิธีการทดลอง.....	49
4 ผลการทดลองและอภิปรายผลการทดลอง.....	52
4.1 คีตาของค้ประกอบทางเคมีของซ้วมวล.....	53
4.2 พฤติกรรมการสลายตัวทางความร้อนของซ้วมวล.....	54
4.3 ผลของอุณหภูมิโพลโรซิส.....	55
4.4 ผลของเวลาในเกิดปฏิกิริยา.....	58
4.5 ผลของอัตราส่วนระหว่างน้ำต่อซ้วมวล.....	63
4.6 ผลของชนิดตัวเร่งปฏิกิริยา.....	66
5 สรุปผลการวิจัยและข้อเสนอแนะ.....	71
5.1 สรุปผลการวิจัย.....	71
5.2 ข้อเสนอแนะ.....	72
รายการอ้างอิง.....	73
ภาคผนวก.....	
ภาคผนวก ก.....	75
ภาคผนวก ข.....	79
ภาคผนวก ค.....	84
ภาคผนวก ง.....	86
ประวัติผู้เขียนวิทยานิพนธ์.....	100

สารบัญตาราง

ตาราง		หน้า
2.1	ส่วนประกอบบดในเซลล์ลูไลสของพืชพลังงาน (dry basis).....	8
2.2	ส่วนประกอบของน้ำมันดิบชีวภาพ.....	21
2.3	คุณสมบัติทั่วไปของน้ำมันดิบชีวภาพจากไม้.....	21
3.1	สภาวะที่ใช้ในการวิเคราะห์ผลิตภัณฑ์แก๊สด้วยเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี (gas chromatography).....	47
3.2	สภาวะที่ใช้ในการวิเคราะห์แก๊สด้วยเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี-แมสสเปกโทรเมตรี (gas chromatography-mass spectrometry).....	48
3.3	ตัวแปรและขอบเขตของตัวแปรที่ทำการศึกษา.....	48
4.1	ผลการวิเคราะห์แบบประมาณ (proximate analysis) และแบบแยกธาตุ (ultimate analysis) ของไม้กระถินยักษ์.....	53
4.2	คุณสมบัติของน้ำมันดิบจากกระถินยักษ์ (450 องศาเซลเซียส) ที่ยังไม่ผ่านการปรับปรุงคุณภาพ.....	54
4.3	องค์ประกอบหลักของน้ำมันชีวภาพจากเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี-แมสสเปกโทรเมตรี ที่อุณหภูมิ 350 375 400 องศาเซลเซียส เวลาในการเกิดปฏิกิริยา 60 นาที อัตราส่วนระหว่างน้ำต่อชีวมวล เท่ากับ 4 ต่อ 1 พร้อมทั้งมีการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลโมลิบดีนัม.....	58
4.4	องค์ประกอบหลักของน้ำมันชีวภาพจากเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี-แมสสเปกโทรเมตรี ที่อุณหภูมิ 375 องศาเซลเซียส เวลาในการเกิดปฏิกิริยา 0 และ 60 นาที อัตราส่วนระหว่างน้ำต่อชีวมวล เท่ากับ 4 ต่อ 1 พร้อมทั้งมีการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลโมลิบดีนัม.....	61
4.5	องค์ประกอบหลักของน้ำมันชีวภาพจากเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี-แมสสเปกโทรเมตรี ที่อุณหภูมิ 375 องศาเซลเซียส เวลาในการเกิดปฏิกิริยา 60 นาที อัตราส่วนระหว่างน้ำต่อชีวมวล เท่ากับ 1 ต่อ 1 และ 4 ต่อ 1 พร้อมทั้งมีการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลโมลิบดีนัม.....	66

4.6	องค์ประกอบหลักของน้ำมันชีวภาพจากเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี-แมสสเปกโทรเมตรี ที่อุณหภูมิ 375 องศาเซลเซียส เวลาในการเกิดปฏิกิริยา 60 นาที อัตราส่วนระหว่างน้ำต่อชีวมวล 4 ต่อ 1 ในกรณีไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลโมลิบดีนัม และใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแมกนีเซียมออกไซด์.....	69
ค 1	ความเข้มข้นของผลิตภัณฑ์แก๊สแต่ละชนิดของตัวมาตรฐาน (Standard).....	85
ค 2	องค์ประกอบของผลิตภัณฑ์แก๊สแต่ละชนิด.....	85
ง 1	สภาวะที่ใช้ในการทดลองในกรณีใช้และไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลโมลิบดีนัม อัตราส่วนของน้ำต่อชีวมวลเท่ากับ 1 ต่อ 1.....	86
ง 2	สภาวะที่ใช้ในการทดลองในกรณีใช้และไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลโมลิบดีนัม อัตราส่วนของน้ำต่อชีวมวลเท่ากับ 4 ต่อ 1.....	87
ง 3	สภาวะที่ใช้ในการทดลองในกรณีใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแมกนีเซียมออกไซด์.....	88
ง 4	องค์ประกอบของผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้น และคุณสมบัติของน้ำมันชีวภาพในกรณีใช้และไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลโมลิบดีนัมอัตราส่วนของน้ำต่อชีวมวลเท่ากับ 1ต่อ1	89
ง 5	องค์ประกอบของผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้น และคุณสมบัติของน้ำมันชีวภาพในกรณีใช้และไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลโมลิบดีนัมอัตราส่วนของน้ำต่อชีวมวลเท่ากับ 4ต่อ1	90
ง 6	องค์ประกอบของผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้น และคุณสมบัติของน้ำมันชีวภาพในกรณีใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแมกนีเซียมออกไซด์.....	91
ง 7	องค์ประกอบผลิตภัณฑ์แก๊สที่เกิดขึ้น ในกรณีใช้และไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลโมลิบดีนัมอัตราส่วนของน้ำต่อชีวมวลเท่ากับ 1 ต่อ 1.....	92
ง 8	องค์ประกอบผลิตภัณฑ์แก๊สที่เกิดขึ้น ในกรณีใช้และไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลโมลิบดีนัมอัตราส่วนของน้ำต่อชีวมวลเท่ากับ 4 ต่อ 1.....	93
ง 9	องค์ประกอบผลิตภัณฑ์แก๊สที่เกิดขึ้น ในกรณีใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแมกนีเซียมออกไซด์	94
	องค์ประกอบหลักของน้ำมันชีวภาพจากเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี-แมสสเปกโทรเมตรี ที่อุณหภูมิ 350 องศาเซลเซียส เวลาในการเกิดปฏิกิริยา 60 นาที อัตราส่วนระหว่างน้ำต่อชีวมวล เท่ากับ 4 ต่อ 1 พร้อมทั้งมีการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลโมลิบดีนัม.....	

ง 10	องค์ประกอบหลักของน้ำมันชีวภาพจากเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี-แมสสเปกโทรเมตรี ที่อุณหภูมิ 350 องศาเซลเซียส เวลาในการเกิดปฏิกิริยา 0 นาที อัตราส่วนระหว่างน้ำต่อชีวมวล เท่ากับ 4 ต่อ 1 พร้อมทั้งมีการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลโมลิบดีนัม.....	95
ง 11	องค์ประกอบหลักของน้ำมันชีวภาพจากเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี-แมสสเปกโทรเมตรี ที่อุณหภูมิ 375 องศาเซลเซียส เวลาในการเกิดปฏิกิริยา 0 นาที อัตราส่วนระหว่างน้ำต่อชีวมวล เท่ากับ 4 ต่อ 1 พร้อมทั้งมีการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลโมลิบดีนัม.....	96
ง 12	องค์ประกอบหลักของน้ำมันชีวภาพจากเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี-แมสสเปกโทรเมตรี ที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส เวลาในการเกิดปฏิกิริยา 0 นาที อัตราส่วนระหว่างน้ำต่อชีวมวล เท่ากับ 4 ต่อ 1 พร้อมทั้งมีการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลโมลิบดีนัม.....	97
ง 13	องค์ประกอบหลักของน้ำมันชีวภาพจากเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี-แมสสเปกโทรเมตรี ที่อุณหภูมิ 375 องศาเซลเซียส เวลาในการเกิดปฏิกิริยา 60 นาที อัตราส่วนระหว่างน้ำต่อชีวมวล เท่ากับ 4 ต่อ 1 พร้อมทั้งมีการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลโมลิบดีนัม.....	98
ง 14	องค์ประกอบหลักของน้ำมันชีวภาพจากเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี-แมสสเปกโทรเมตรี ที่อุณหภูมิ 375 องศาเซลเซียส เวลาในการเกิดปฏิกิริยา 60 นาที อัตราส่วนระหว่างน้ำต่อชีวมวล เท่ากับ 1 ต่อ 1 พร้อมทั้งมีการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลโมลิบดีนัม.....	99

สารบัญภาพ

ภาพ	หน้า	
2.1	แนวทางการใช้พลังงานชีวมวล.....	1
2.2	โครงสร้างของเซลลูโลส.....	6
2.3	โครงสร้างของลิกนิน.....	7
2.4	องค์ประกอบของชีวมวล (biomass composition)	9
2.5	วัฏจักรคาร์บอน (carbon cycle).....	11
2.6	การสูญเสียมวลขององค์ประกอบชีวมวลแต่ละชนิดในการไพโรไลซิสที่อุณหภูมิ ต่างๆ.....	16
2.7	ปฏิกิริยาที่เกิดในน้ำที่ความดันและอุณหภูมิสูง.....	23
2.8	แผนผังของปฏิกิริยาไฮโดรเทอร์มัลลิกวิฟเคชันเบื้องต้น.....	23
2.9	conversion process for HTU diesel.....	25
2.10	การเปรียบเทียบการเปลี่ยนแปลงพลังงานระหว่างมีและไม่มีตัวเร่งปฏิกิริยา.....	27
2.11	กลไกการเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธุ์ ตัวเลขในรูปแบบแต่ละขั้นตอนของกลไกการ เร่งปฏิกิริยา ส่วน A แทนสารตั้งต้นชนิด A และ B แทนสารผลิตภัณฑ์ชนิด B.....	29
2.12	เส้นทางการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างของอะลูมินา กรอบสี่เหลี่ยมแสดงช่วงที่เฟส ต่างๆ คงอยู่ ส่วนลูกศรแสดงช่วงที่มีการเปลี่ยนแปลง.....	34
3.1	เครื่องปฏิกรณ์แรงดันสูง.....	44
3.2	แบบจำลองของอุปกรณ์ต่างๆ ที่ใช้กับเครื่องปฏิกรณ์แรงดัน.....	45
3.3	เครื่องวิเคราะห์แบบแยกธาตุ (CHN analyzer).....	46
3.4	เครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี (gas chromatography).....	46
3.5	เครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี-แมสสเปกโทรเมตรี (gas chromatography-mass spectrometry).....	47
3.6	แผนผังขั้นตอนการทดลอง.....	51
4.1	พฤติกรรมของการสลายตัวทางความร้อนของไม้กระถินยักษ์จากการวิเคราะห์ด้วย เทคนิค TG-DTA.....	54

ภาพ	หน้า
4.2 ผลของอุณหภูมิไพโรไลซิสต่อร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์ที่อุณหภูมิต่างๆ เวลาในการเกิดปฏิกิริยา 0 นาที อัตราส่วนระหว่างน้ำต่อชีวมวล เท่ากับ 4 ต่อ 1 พร้อมทั้งมีการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลโมลิบดีนัม.....	55
4.3 ผลของอุณหภูมิไพโรไลซิสต่อองค์ประกอบออกซิเจนในน้ำมันชีวภาพที่อุณหภูมิต่างๆ เวลาในการเกิดปฏิกิริยา 0 นาที อัตราส่วนระหว่างน้ำต่อชีวมวล เท่ากับ 4 ต่อ 1 พร้อมทั้งมีการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลโมลิบดีนัม.....	56
4.4 ผลของอุณหภูมิไพโรไลซิสต่อองค์ประกอบของน้ำมันชีวภาพที่อุณหภูมิต่างๆ เวลาในการเกิดปฏิกิริยา 0 นาที อัตราส่วนระหว่างน้ำต่อชีวมวล เท่ากับ 4 ต่อ 1 พร้อมทั้งมีการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลโมลิบดีนัม โดยเทคนิคแก๊สโครมาโทกราฟี-แมสสเปกโทรเมตรี (GC/MS).....	57
4.5 ผลของเวลาในการเกิดปฏิกิริยาต่อร้อยละผลได้ของน้ำมันชีวภาพที่อุณหภูมิต่างๆ อัตราส่วนระหว่างน้ำต่อชีวมวล เท่ากับ 4 ต่อ 1 พร้อมทั้งมีการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลโมลิบดีนัม.....	59
4.6 ผลของเวลาในการเกิดปฏิกิริยาต่อองค์ประกอบออกซิเจนในน้ำมันชีวภาพที่อุณหภูมิต่างๆ อัตราส่วนระหว่างน้ำต่อชีวมวล เท่ากับ 4 ต่อ 1 พร้อมทั้งมีการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลโมลิบดีนัม.....	60
4.7 ผลของเวลาในการเกิดปฏิกิริยาต่อองค์ประกอบของน้ำมันชีวภาพที่อุณหภูมิ 375 องศาเซลเซียส อัตราส่วนระหว่างน้ำต่อชีวมวล เท่ากับ 4 ต่อ 1 พร้อมทั้งมีการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลโมลิบดีนัม โดยเทคนิคแก๊สโครมาโทกราฟี-แมสสเปกโทรเมตรี (GC/MS).....	60
4.8 ผลของเวลาในการเกิดปฏิกิริยาต่อร้อยละองค์ประกอบของผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้น ที่อุณหภูมิ 375 องศาเซลเซียส อัตราส่วนระหว่างน้ำต่อชีวมวล เท่ากับ 4 ต่อ 1 พร้อมทั้งมีการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลโมลิบดีนัม.....	62
4.9 ผลของอัตราส่วนระหว่างน้ำต่อชีวมวลต่อร้อยละผลได้ของน้ำมันชีวภาพที่อุณหภูมิต่างๆ เวลาในการเกิดปฏิกิริยา 60 นาที พร้อมทั้งมีการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลโมลิบดีนัม.....	63

ภาพ	หน้า	
4.10	ผลของอัตราส่วนระหว่างน้ำต่อชีวมวลต่อองค์ประกอบออกซิเจนในน้ำมันชีวภาพที่ อุณหภูมิต่างๆ เวลาในการเกิดปฏิกิริยา 60 นาที พร้อมทั้งมีการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา นิกเกิลโมลิบดีนัม.....	64
4.11	ผลของอัตราส่วนระหว่างน้ำต่อชีวมวลต่อองค์ประกอบของน้ำมันชีวภาพที่ อุณหภูมิ 375 องศาเซลเซียส เวลาในการเกิดปฏิกิริยา 60 นาที พร้อมทั้งมีการใช้ ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลโมลิบดีนัม โดยเทคนิคแก๊สโครมาโทกราฟี-แมสสเปกโทรเม ตรี (GC/MS).....	65
4.12	ผลของชนิดตัวเร่งปฏิกิริยาต่อร้อยละผลได้ของน้ำมันชีวภาพที่อุณหภูมิ 375 องศา เซลเซียส เวลาในการเกิดปฏิกิริยา 60 นาที และอัตราส่วนระหว่างน้ำต่อชีวมวล 4 ต่อ 1.....	67
4.13	ผลของชนิดตัวเร่งปฏิกิริยาต่อองค์ประกอบออกซิเจนในน้ำมันชีวภาพที่อุณหภูมิ 375 องศาเซลเซียส เวลาในการเกิดปฏิกิริยา 60 นาที และอัตราส่วนระหว่างน้ำ ต่อชีวมวล 4 ต่อ 1.....	68
4.14	ผลของชนิดตัวเร่งปฏิกิริยาต่อองค์ประกอบของน้ำมันชีวภาพที่อุณหภูมิ 375 องศา เซลเซียส เวลาในการเกิดปฏิกิริยา 60 นาที และอัตราส่วนระหว่างน้ำต่อชีวมวล 4 ต่อ 1 โดยเทคนิคแก๊สโครมาโทกราฟี-แมสสเปกโทรเมตรี (GC/MS).....	68
4.15	ผลของชนิดตัวเร่งปฏิกิริยาต่อร้อยละองค์ประกอบของผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้น ที่ อุณหภูมิ 375 องศาเซลเซียส เวลาในการเกิดปฏิกิริยา 60 นาที และอัตราส่วน ระหว่างน้ำต่อชีวมวล 4 ต่อ 1.....	70
ข 1	แสดงองค์ประกอบของเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี-แมสสเปกโทรเมตรี (GC/MS).....	83

บทที่ 1

บทนำ

1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของงานวิจัย

ปัจจุบันโลกเรามีความต้องการใช้พลังงานสูงขึ้นอย่างต่อเนื่อง ประกอบกับกับปริมาณพลังงานสำรองที่ลดลงอย่างมาก ทำให้เกิดการขาดแคลนพลังงานในอนาคต โดยเฉพาะอย่างยิ่งพลังงานฟอสซิลที่ถือเป็นแหล่งพลังงานหลักของโลก การใช้พลังงานฟอสซิลนี้เป็นต้นเหตุสำคัญที่ก่อให้เกิดผลกระทบต่อสิ่งแวดล้อม เกิดปัญหาการปล่อยก๊าซเรือนกระจกในปริมาณมากซึ่งเป็นสาเหตุของภาวะโลกร้อนที่เกิดขึ้นอยู่ ณ ขณะนี้ โลกจึงได้หันมาสนใจพลังงานทดแทน หรือพลังงานหมุนเวียนกันมากขึ้น ตัวอย่างเช่น พลังงานจากแสงอาทิตย์ ลม น้ำ และพลังงานจากชีวมวล เป็นต้น ประเทศไทยเป็นประเทศเกษตรกรรม พลังงานชีวมวลจึงได้รับความสนใจเป็นอย่างมาก เนื่องจากมีแหล่งพลังงานชีวมวลแหล่งใหญ่ รวมถึงวัสดุเหลือทิ้งทางการเกษตรอีกมากมาย เช่น ฟางข้าว แกลบ กากอ้อย และกะลาปาล์ม เป็นต้น ปกติแล้ววัสดุเหล่านี้จะถูกปล่อยทิ้งให้ย่อยสลายเองตามธรรมชาติ หรือ เผาทำลาย ซึ่งส่งผลกระทบต่อระบบนิเวศน์และสิ่งแวดล้อม นอกจากนี้ยังก่อให้เกิดการสูญเสียแหล่งพลังงานไปโดยเปล่าประโยชน์อีกด้วย

ในประเทศเกษตรกรรมนั้น แหล่งพลังงานทางเลือกที่น่าสนใจในปัจจุบัน คือ แหล่งพลังงานทางเลือกที่มาจากการแปรรูปชีวมวล เนื่องจากชีวมวลมีปริมาณมาก ราคาถูก และมีประสิทธิภาพสูงในการแปรรูปไปเป็นเชื้อเพลิงและเคมีภัณฑ์ในรูปแบบต่าง ๆ โดยในปัจจุบันกระบวนการแปรรูปชีวมวลไปเป็นเชื้อเพลิงมีหลากหลายวิธี ได้แก่ กระบวนการเผาไหม้ (combustion) กระบวนการเปลี่ยนเป็นแก๊ส (gasification) และกระบวนการหนึ่งที่ยิยมใช้ในการแปรรูปชีวมวลให้เป็นเชื้อเพลิงเหลว คือ กระบวนการไพโรไลซิส (pyrolysis)

กระบวนการไพโรไลซิส (pyrolysis) เป็นกระบวนการสลายตัวโครงสร้างของเชื้อเพลิงแข็งโดยใช้ความร้อนในภาวะไร้อากาศ ผลิตภัณฑ์ที่ได้มี 3 รูปแบบ คือ แก๊ส น้ำมัน และถ่านชาร์ ทั้งนี้ขึ้นอยู่กับภาวะที่ใช้ในการทำ ไพโรไลซิส ถึงแม้ชีวมวลจะสามารถถูกแปรรูปให้เป็นเชื้อเพลิงเหลวได้ด้วยกระบวนการนี้ แต่เชื้อเพลิงเหลวหรือน้ำมันชีวภาพที่ได้จากการไพโรไลซิสของชีวมวลยังไม่สามารถนำมาใช้ในการเป็นเชื้อเพลิงสำหรับยานพาหนะได้โดยตรง เนื่องจากน้ำมันชีวภาพที่ได้จากการกระบวนการไพโรไลซิส มีปริมาณออกซิเจนและน้ำสูงถึงร้อยละ 35 – 40 และ 15 – 25 โดยน้ำหนักตามลำดับเมื่อเทียบกับปริมาณของชีวมวลแห้ง สารประกอบออกซิเจน (oxygenated compounds) ในน้ำมันชีวภาพส่งผลให้น้ำมันชีวภาพมีค่าเสถียรภาพทางความร้อนต่ำ ทำให้ความ

หนักของน้ำมันชีวภาพเพิ่มขึ้นตลอดระยะเวลาที่เก็บก่อนนำไปใช้งาน นอกจากนี้ยังมีความเป็นกรด ทำให้มีฤทธิ์กัดกร่อนสูง ซึ่งการมีเสถียรภาพทางความร้อนต่ำของน้ำมันชีวภาพเกิดขึ้นจากการที่มี สารเคมีบางชนิดในน้ำมันชีวภาพยังคงมีความว่องไวต่อการทำปฏิกิริยา เช่น อัลดีไฮด์ (Aldehydes) คีโตน (Ketones) กรดคาร์บอกซิลิก (Carboxylic acids) อัลคีน (Alkenes) และ โมเลกุลของ Guaiacol ($C_6H_4(OH)(OCH_3)$) ซึ่งโดยมากพบในการไพโรไลซิสของลิกนิน

แนวทางในการแก้ไขปัญหาเพื่อปรับปรุงคุณภาพของน้ำมันชีวภาพนั้น จำเป็นต้องผ่าน กระบวนการดีออกซิเจนชัน (deoxygenation) เพื่อลดปริมาณสารประกอบออกซิเจนที่อยู่ในน้ำมัน ชีวภาพก่อน เพื่อให้สามารถนำไปกลั่นรวมกับน้ำมันดิบหรือไปผสมใช้ร่วมกับน้ำมันดีเซลหรือน้ำมัน เตาในอุตสาหกรรมประเภทต่างๆ ได้ โดยทั่วไปการปรับปรุงคุณภาพโดยการลดปริมาณออกซิเจน ในน้ำมันสามารถกระทำได้โดยการใช้ปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชัน (hydrogenation) โดยการป้อน ไฮโดรเจนร่วมกับการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เหมาะสม อย่างไรก็ตามกระบวนการดังกล่าวจำเป็นต้อง อาศัยไฮโดรเจนจากแหล่งภายนอกจึงทำให้การนำไปประยุกต์ใช้ในภาคส่วนต่างๆ มีข้อจำกัด

งานวิจัยนี้จึงมุ่งศึกษาและพัฒนากระบวนการในการปรับปรุงคุณภาพของน้ำมันชีวภาพให้ มีอัตราส่วนโดยโมลของออกซิเจนต่อคาร์บอนต่ำ โดยไม่ต้องอาศัยไฮโดรเจนจากแหล่งภายนอก ดำเนินการพัฒนาระบบการผลิตน้ำมันชีวภาพที่มีออกซิเจนต่ำแบบขั้นตอนเดียวจากชีวมวลใน เครื่องปฏิกรณ์ความดันสูงโดยอุณหภูมิในกระบวนการไพโรไลซิสอยู่ในช่วง 350 ถึง 400 องศา เซลเซียส ทำการวิเคราะห์องค์ประกอบของผลิตภัณฑ์ของเหลวด้วยเครื่องวิเคราะห์องค์ประกอบ (CHN Analyzer) และแก๊สโครมาโทกราฟีแมสสเปกโทรเมตรี (GC-MS) และวิเคราะห์ องค์ประกอบของผลิตภัณฑ์แก๊สด้วยเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี (GC)

1.2 วัตถุประสงค์ของการวิจัย

1.2.1 ศึกษาการผลิตน้ำมันชีวภาพแบบขั้นตอนเดียวจากชีวมวลที่มีปริมาณออกซิเจน ต่ำในเครื่องปฏิกรณ์ความดันสูง

1.2.2 ศึกษาตัวแปรที่มีผลต่อปริมาณออกซิเจนของน้ำมันชีวภาพที่ผลิตได้

1.3 ขอบเขตของการวิจัย

1.3.1 ศึกษาการผลิตน้ำมันชีวภาพด้วยกระบวนการสลายตัวทางความร้อนของชีวมวล โดยมีน้ำและตัวเร่งปฏิกิริยาเข้าร่วม

1.3.2 วิเคราะห์ผลของปัจจัยดำเนินการ ได้แก่ อุณหภูมิ อัตราส่วนระหว่างน้ำกับชีวมวล เวลาในการเกิดปฏิกิริยา และชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยา ต่อการเปลี่ยนแปลงของปริมาณออกซิเจนของน้ำมันชีวภาพที่ได้

1.4 วิธีดำเนินการวิจัย

1.4.1 ทบทวนบทความวิจัยที่เกี่ยวข้องโดยเฉพาะที่มีการตีพิมพ์เผยแพร่ล่าสุด โดยเฉพาะในช่วงปี 2007-2010 พร้อมวิเคราะห์ประสิทธิภาพของกระบวนการแต่ละแบบทางทฤษฎี

1.4.2 นำต้นกระถินยักษ์ไปบดย่อยและคัดขนาด และอบเพื่อไล่ความชื้น และเก็บไว้เพื่อใช้เป็นสารตั้งต้นในการศึกษาวิจัยต่อไป

1.4.3 วิเคราะห์ตัวอย่างชีวมวลแบบประมาณและแยกธาตุ (proximate and ultimate analyses) วิเคราะห์หาองค์ประกอบทางเคมี (chemical composition) และวิเคราะห์ค่าความร้อน (heating value)

1.4.4 ศึกษาการสลายตัวด้วยความร้อนเบื้องต้นของตัวอย่างชีวมวลที่ศึกษาด้วยเทคนิค TG/DTA

1.4.5 จัดเตรียมเครื่องปฏิกรณ์ความดันสูงระดับห้องปฏิบัติการ

1.4.6 ศึกษาผลของตัวแปรต่างๆที่มีต่อปริมาณออกซิเจนของน้ำมันชีวภาพ

1.4.7 วิเคราะห์การเปลี่ยนแปลงของปริมาณออกซิเจนของน้ำมันชีวภาพที่ได้จากกระบวนการต่างๆ เปรียบเทียบกับน้ำมันชีวภาพที่ได้จากกระบวนการไพโรไลซิสโดยทั่วไป

1.4.8 หาอุณหภูมิไพโรไลซิส อัตราส่วนระหว่างน้ำต่อชีวมวล ชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยา และอัตราส่วนระหว่างตัวเร่งปฏิกิริยาต่อชีวมวลที่เหมาะสมที่สุดโดยเปรียบเทียบจากอัตราส่วนโดยโมลระหว่าง ออกซิเจนต่อคาร์บอน (O/C) และพิจารณาร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์น้ำมัน

1.4.9 วิเคราะห์องค์ประกอบต่างๆ ด้วยเครื่อง GC-MS หรือเทคนิคอื่นของน้ำมันชีวภาพที่ได้จากกระบวนการ

1.4.10 สรุปผลการทดลอง และเขียนวิทยานิพนธ์

1.5 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

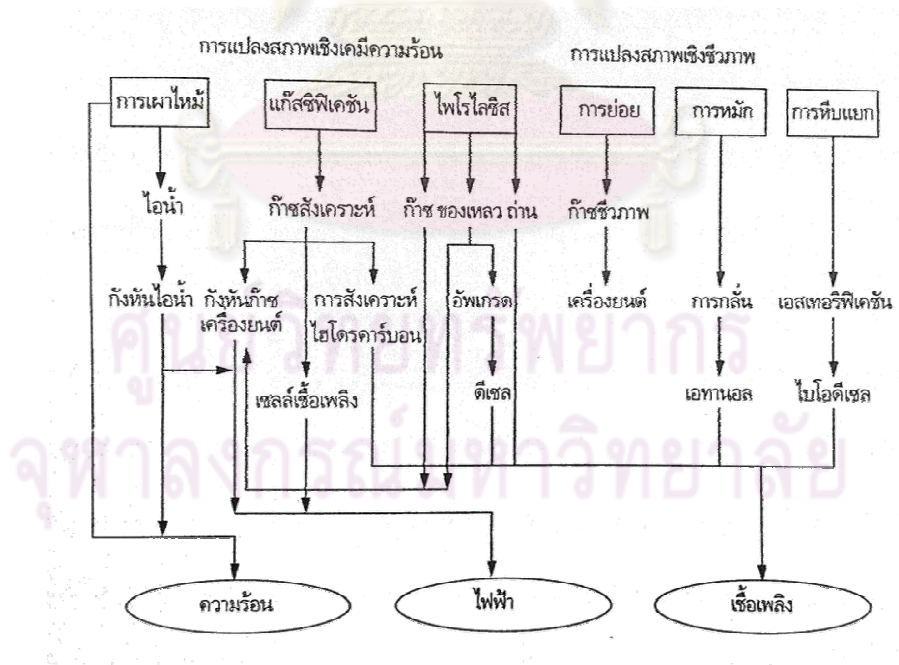
ได้กระบวนการและภาวะที่เหมาะสมในการจัดสรรประกอบออกซิเจนออกจากน้ำมันชีวภาพ ทำให้ได้น้ำมันชีวภาพที่มีคุณภาพดี สามารถนำไปใช้แทนน้ำมันดิบ หรือน้ำมันเชื้อเพลิงได้

ศูนย์วิจัยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

บทที่ 2 ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

2.1 ชีวมวล (Biomass)

ชีวมวล ถือเป็นแหล่งพลังงานหมุนเวียนที่กักเก็บพลังงานจากดวงอาทิตย์ซึ่งมาจากการสังเคราะห์ด้วยแสงและเกิดขึ้นหมุนเวียนซ้ำแล้วซ้ำอีกได้ในธรรมชาติ สามารถนำมาใช้ผลิตพลังงานเพื่อใช้ทดแทนพลังงานที่ได้จากแหล่งพลังงานฟอสซิลซึ่งมีอยู่อย่างจำกัดและอาจหมดลงได้ ข้อดีต่อสิ่งแวดล้อมที่สำคัญคือ การใช้ชีวมวลในการผลิตความร้อนหรือพลังงานในรูปแบบต่างๆ จะไม่เป็นการเพิ่มปริมาณสุทธิของคาร์บอนไดออกไซด์ในชั้นบรรยากาศโลก ในกรณีที่เรามีการผลิตชีวมวลขึ้นมาทดแทนชีวมวลที่เข้าไป อีกทั้งชีวมวลยังมีปริมาณกำมะถันต่ำกว่าเชื้อเพลิงฟอสซิลมากนักหมายความว่า การใช้ชีวมวลจะช่วยลดโอกาสในการเกิดปรากฏการณ์เรือนกระจกได้ทางหนึ่งด้วย อีกทั้งปัจจุบันก็เป็นแหล่งพลังงานสำคัญในลำดับต้นๆ ของประเทศเกษตรกรรมและประเทศกำลังพัฒนาทั้งหลาย โดยในรูปที่ 2.1 แสดงถึงแนวทางการใช้ชีวมวล

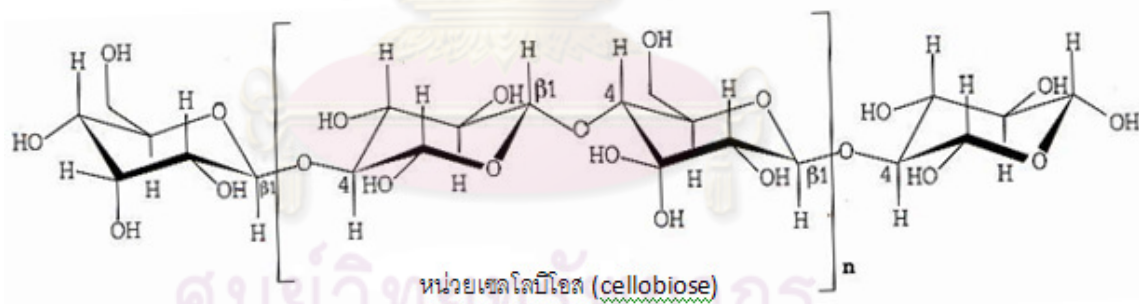


รูปที่ 2.1 แนวทางการใช้พลังงานชีวมวล (นคร ทิพยาวงศ์, 2552)

ชีวมวล คือ สารอินทรีย์ที่เป็นแหล่งกักเก็บพลังงานจากธรรมชาติและสามารถนำมาใช้ผลิตพลังงานได้ ประกอบด้วยธาตุหลักๆ คือ คาร์บอน ไฮโดรเจน ออกซิเจน รวมทั้งไนโตรเจนและธาตุอื่นๆอีกเล็กน้อย โดยชีวมวลอาจจะเรียกว่าเป็นเศษวัสดุเหลือใช้ทางการเกษตร หรือกากจากกระบวนการผลิตในอุตสาหกรรมการเกษตร เช่น แกลบ ชานอ้อย เศษไม้ กากปาล์ม กากมันสำปะหลัง ชังข้าวโพด กาบและกะลามะพร้าว เป็นต้น นอกจากนี้ยังรวมถึงพืชในกลุ่มของไม้โตเร็วที่ปลูกเพื่อใช้เป็นแหล่งผลิตพลังงานโดยตรง เช่น กระจินยักษ์ กระจินณรงค์ กระจินเทพา กระจินลูกผสม และยูคาลิปตัส เป็นต้น

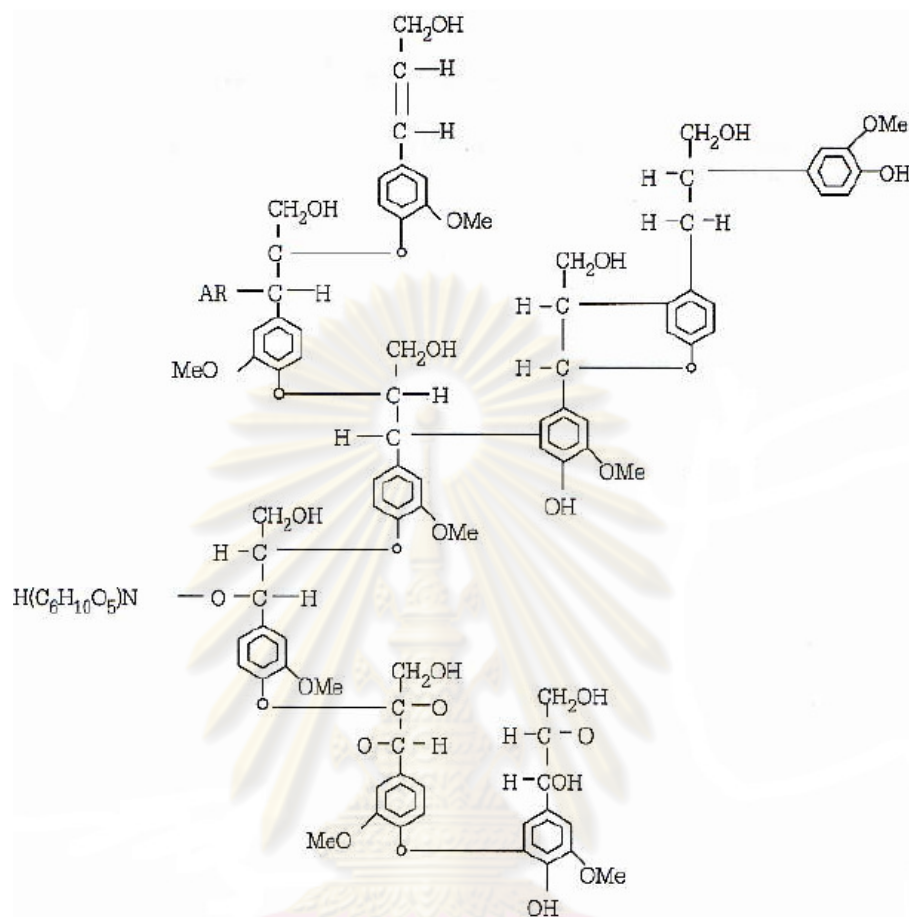
2.1.1 ส่วนประกอบองค์รวม

ชีวมวลประกอบด้วยเซลลูโลส (cellulose) เฮมิเซลลูโลส (hemicellulose) ลิกนิน (lignin) และสารสกัดบางจำพวก (extractives) ซึ่งสร้างขึ้นจากกลุ่มโมเลกุลขนาดใหญ่ เซลลูโลสและเฮมิเซลลูโลสรวมกลุ่มกัน เรียกว่า โฮโลเซลลูโลส (holocellulose) ซึ่งเป็นส่วนประกอบหลักของผนังเซลล์ของเส้นใยไม้ เซลลูโลสเกิดจากหน่วยของเซลโลบิโอสหลายหน่วยต่อกันเข้าไปเข้ามา ดังแสดงในรูปที่ 2.2



รูปที่ 2. 2 โครงสร้างของเซลลูโลส (นคร ทิพยาวงศ์, 2552)

ขณะที่เฮมิเซลลูโลสเกิดจากการผสมผสานกันของหน่วยต่างๆ ของเฮกไซสและเพนโตสซึ่งมีระดับพอลิเมอร์ไรเซชันอยู่ระหว่าง 15-14,000 ส่วนลิกนินนั้นเกิดจากการต่อข้ามเชื่อมกันของกลุ่มพอลิเมอร์สามมิติซึ่งเป็นโครงสร้างพื้นฐานดังแสดงในรูปที่ 2.3



รูปที่ 2. 3 โครงสร้างของลิกนิน (นคร ทิพยาวงศ์, 2552)

เป็นที่น่าสนใจว่าสารประกอบไฮโดรเซลลูโลสที่เป็นกลุ่มอะลิฟาติกที่มีอะตอมออกซิเจนร่วม จะพบเป็นส่วนใหญ่ในมวลเนื้อไม้ แต่ไม่พบสารประกอบอะโรมาติกเลย ไฮโดรเซลลูโลสเหล่านี้มีกลุ่มฟังก์ชันนัล (functional group) สำคัญ คือ ไฮดรอกซิล (-OH) และเมทานอล (-CH₂OH) แต่ในลิกนิน กลับพบกลุ่มของวงแหวนเบนซีนอยู่ โดยสารประกอบอะโรมาติกเหล่านี้พบว่าเกิดเป็นหน่วยเดี่ยวไม่ได้รวมกันเป็นกลุ่มก้อนใหญ่เหมือนกับในเชื้อเพลิงฟอสซิล กลุ่มฟังก์ชันนัลหลักในลิกนิน คือ เมทอกซี (-OCH₃) โดยมีกลุ่มไฮดรอกซิลและเมทานอลอยู่บ้างเล็กน้อย ลิกนินนั้นค่อนข้างจะเป็นสารที่มีขั้วและเป็นสารอะโรมาติกโดยธรรมชาติ สำหรับส่วนที่เป็นสารสกัด จะมีโครงสร้างของอะลิฟาติกและอะโรมาติกที่มีความไวต่อการเกิดปฏิกิริยากับธาตุอื่นๆ เช่น ไนโตรเจน

เศษวัสดุการเกษตร จะมีส่วนประกอบแตกต่างจากไม้ วัสดุเหล่านี้มีไฮโดรเซลลูโลสเป็นส่วนใหญ่ และมีลิกนินน้อยหรือไม่มีเลย และมีส่วนที่เป็นโปรตีนสูง ส่วนจำพวกกลุ่มอะโรมาติก ในเศษ

วัสดุการเกษตรที่ไม่ใช่ไม้ไม่มีปริมาณน้อยกว่าในไม้ โดยส่วนประกอบในตัวอย่างของพืชพลังงาน แสดงตามตารางที่ 2.1

ตารางที่ 2. 1 ส่วนประกอบลิกโนเซลลูโลสของพืชพลังงาน (dry basis) (นคร ทิพยาวงค์, 2552)

	เซลลูโลส (%)	เฮมิเซลลูโลส (%)	ลิกนิน (%)	อื่นๆ (%)
ฟางข้าว	38	36	16	10
ซังข้าวโพด	32	44	13	11
ชานอ้อย	35	25	20	20
ไม้โตเร็ว	50	23	22	5
กระดาษ	76	13	11	0
ไม้ไผ่	41	26	27	7

2.1.2 ค่าความร้อน

ค่าความร้อน (heating value) คือ พลังงานความร้อนต่อหน่วยน้ำหนักที่ถูกปล่อยออกมาจากการเผาไหม้เชื้อเพลิงที่มีจุดเริ่มอยู่ที่อุณหภูมิอ้างอิง ค่าความร้อนสามารถแบ่งออกได้เป็น 2 ประเภท คือ ค่าความร้อนสูงและค่าความร้อนต่ำ ขึ้นอยู่กับสถานะของน้ำที่เป็นผลิตภัณฑ์จากการเผาไหม้ โดยค่าความร้อนต่ำ คือ ค่าความร้อนที่ให้ออกมาหลังการเผาไหม้สมบูรณ์ เมื่อน้ำที่อยู่ในเชื้อเพลิงและที่เกิดจากผลผลิตการเผาไหม้อยู่ในสถานะไอ ส่วนค่าความร้อนสูง คือ ค่าความร้อนที่ให้ออกมาหลังการเผาไหม้สมบูรณ์ เมื่อน้ำที่อยู่ในเชื้อเพลิงและที่เกิดจากผลผลิตการเผาไหม้อยู่ในสถานะของเหลว โดยค่าความร้อนสูงมีความสัมพันธ์กับค่าความร้อนต่ำดังนี้

$$\text{HHV (MJ/kg)} = \text{LHV (MJ/kg)} + 0.02395(9\text{H} + \text{MC}_i)$$

ในการหาค่าความร้อนมักจะหาจากการทดลองโดยใช้บอมบ์แคลอรีมิเตอร์ ค่าความร้อนของชีวมวลขึ้นอยู่กับองค์ประกอบและคุณสมบัติของเชื้อเพลิงในรูปของสัดส่วนคาร์บอน (C) ไฮโดรเจน (H) ออกซิเจน (O) ไนโตรเจน (N) และกำมะถัน (S) หรือในรูปของสัดส่วนคาร์บอนคงตัว (FC) สารระเหย (VM) ความชื้น (MC_i) และเศษเถ้า หรือได้จากการใช้สูตรอย่างง่ายคำนวณ เช่น สูตรของดูลอง (Dulong formula) และ สูตรของเดเมียบาส (Demirbas, 1997) ดังสมการต่อไปนี้

สูตรของดูลอง (Dulong formula)

$$\text{HHV (MJ/kg)} = 33.585C + 141.924H + 12.908S - 15.327O - 3.538O^2$$

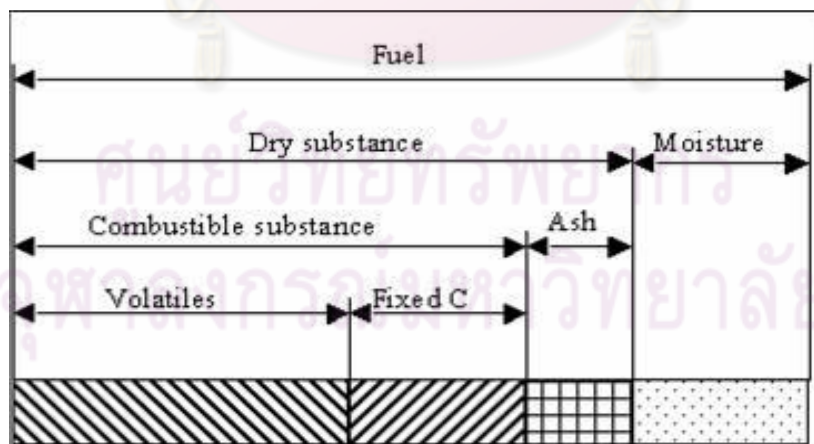
สูตรของเดเมียบาส (Demirbas, 1997)

$$\text{HHV (MJ/kg)} = 33.5C + 142.3H - 15.4O - 24.5N$$

$$\text{HHV (MJ/kg)} = 31.2FC + 15.34VM$$

2.1.3 การวิเคราะห์แบบประมาณและแบบแยกธาตุ

ในการแสดงคุณลักษณะเชื้อเพลิงแข็งมักจะใช้การวิเคราะห์แบบประมาณ (proximate analysis) และแบบแยกธาตุ (ultimate analysis) การวิเคราะห์แบบประมาณจะระบุปริมาณ ความชื้น ปริมาณสารระเหย ปริมาณคาร์บอนคงตัว และปริมาณเศษเถ้า ตามสภาพของเชื้อเพลิง ดังแสดงในรูปที่ 2.4 ส่วนการวิเคราะห์แบบแยกธาตุจะระบุถึงปริมาณธาตุต่างๆ ในเชื้อเพลิง ซึ่งปกติจะเป็นคาร์บอน ไฮโดรเจน ออกซิเจน ไนโตรเจน และกำมะถัน



รูปที่ 2.4 องค์ประกอบของชีวมวล (biomass composition) (นคร ทิพย์วงศ์, 2552)

2.1.3.1 ความชื้น (moisture) หมายถึง ปริมาณน้ำที่สะสมอยู่ในชีวมวล โดยส่วนใหญ่แล้วชีวมวลมักมีความชื้นค่อนข้างสูง เพราะเป็นผลผลิตจากการเกษตร ถ้าต้องการแปรรูปชีวมวลเป็นพลังงานโดยการเผาไหม้ ชีวมวลควรมีความชื้นไม่เกินร้อยละ 50

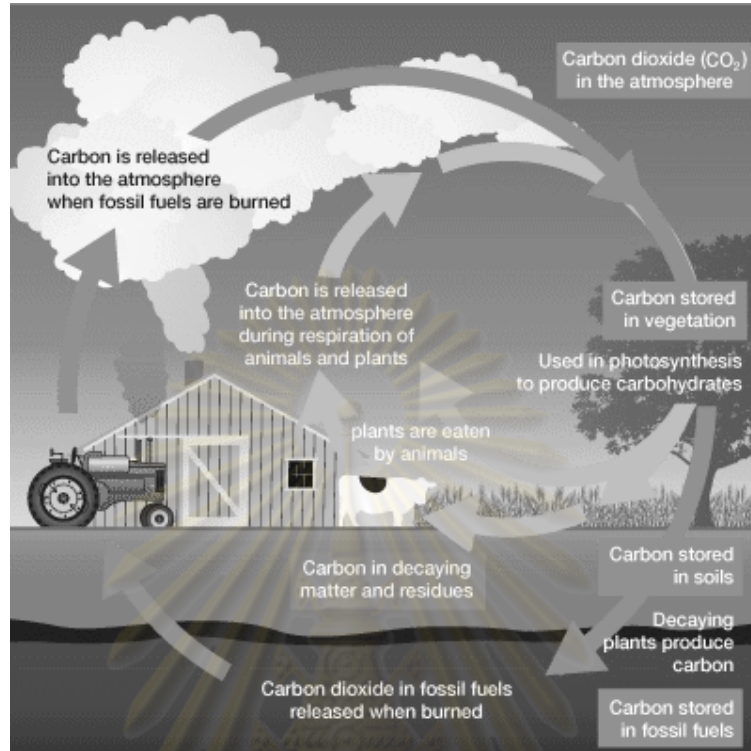
2.1.3.2 ส่วนที่เผาไหม้ได้ (combustible substance) จะแบ่งออกเป็น 2 ส่วนคือ สารระเหย (volatiles matter) และคาร์บอนคงที่ (fixed carbon) โดยสารระเหย คือ ส่วนที่เผาไหม้ง่าย สลายตัวเมื่อได้รับความร้อนในที่ที่ไม่มีอากาศ ดังนั้นชีวมวลที่มีค่าสารระเหยสูงแสดงว่าติดไฟได้ง่าย ส่วนคาร์บอนคงที่นั้น เป็นคาร์บอนที่อยู่ในรูปของแข็ง

2.1.3.3 ส่วนที่เผาไหม้ไม่ได้ หรือขี้เถ้า (ash) เมื่อชีวมวลถูกเผาไหม้อย่างสมบูรณ์แล้วจะมีเนื้อสารบางส่วนที่ไม่สามารถเผาไหม้ได้นั้น คือขี้เถ้า โดยชีวมวลแต่ละประเภทนั้นจะมีสัดส่วนของปริมาณขี้เถ้าในชีวมวลแตกต่างกัน

2.1.4 การใช้พลังงานจากชีวมวล

แม้ว่าผลการตอบแทนจากการลงทุนในโครงการเกี่ยวกับพลังงานชีวภาพและผลิตภัณฑ์ฐานชีวมวลในปัจจุบันยังไม่คุ้มค่าในเชิงเศรษฐศาสตร์เมื่อเทียบกับผลิตภัณฑ์จากปิโตรเลียม แต่อย่างไรก็ตาม การนำชีวมวลมาใช้ใช้เป็นพลังงานทดแทน ก็ได้รับการส่งเสริมอย่างกว้างขวาง เนื่องจากจากต่างๆ ได้แก่ ความต้องการปรับปรุงคุณภาพชีวิต การเพิ่มมูลค่าให้กับผลผลิตทางการเกษตร และการยกระดับความเป็นอยู่ในชนบท โดยพลังงานที่ได้จากชีวมวลเป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อมอันเนื่องมาจากช่วยลดการปลดปล่อยแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ออกสู่ชั้นบรรยากาศโลกได้โดยวัฏจักรคาร์บอน ซึ่งแสดงได้ดังรูปที่ 2.5

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



รูปที่ 2. 5 วัฏจักรคาร์บอน (carbon cycle) (gcse biology blog : online)

เนื่องจากชีวมวลนั้นสามารถดึงแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ในบรรยากาศ ซึ่งมาจากหลายแหล่ง เช่น การเผาไหม้เชื้อเพลิงจากซากฟอสซิล การหายใจของคนและสัตว์ และการปล่อยแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์จากโรงงานอุตสาหกรรม เป็นต้น มาใช้ในการเจริญเติบโตและเปลี่ยนเป็นคาร์บอนคงตัว (fixed carbon) จึงทำให้สามารถลดปริมาณแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ในบรรยากาศลงได้ อีกทั้งยังสามารถนำชีวมวลมาใช้เป็นเชื้อเพลิงในปริมาณมากๆ ได้อย่างต่อเนื่อง

2.1.5 ชีวมวลที่น่าสนใจในประเทศไทย

ประเทศไทยมีความต้องการน้ำมันเชื้อเพลิงเพื่อใช้ในการคมนาคมและการขนส่งมากที่สุดจากการใช้น้ำมันเชื้อเพลิงทั้งหมด ปัจจุบันแหล่งพลังงานในประเทศไทยนั้นไม่เพียงพอที่จะตอบสนองต่อความต้องการได้ทั้งหมด ต้องนำเข้าแหล่งพลังงานมาจากต่างประเทศ เช่น ผลิตภัณฑ์น้ำมันปิโตรเลียม ทำให้ต้องสูญเสียเงินตราให้กับต่างประเทศเป็นจำนวนมากในแต่ละปี นอกจากนี้ความผันผวนของราคาเชื้อเพลิงจากฟอสซิลในตลาดโลก และปัญหาเกี่ยวกับภาวะโลก

ร้อนในปัจจุบันอาจจะส่งผลเสียต่อเศรษฐกิจและสิ่งแวดล้อมในไทย ดังนั้นทางกระทรวงทรัพยากรธรรมชาติและสิ่งแวดล้อม (ทส.) จึงมีนโยบายดำเนินการจัดหาแหล่งพลังงานทดแทนโดยมีความสนใจในการปลูกไม้โตเร็วเป็นพลังงานทดแทน

จากการสำรวจการถือครองพื้นที่ป่าไม้ในเขตป่าสงวนแห่งชาติ ตามแผนการจัดการทรัพยากรที่ดินและป่าไม้ระดับพื้นที่ ระหว่างปี พ.ศ. 2541-2543 พบว่ามีราษฎรถือครองพื้นที่ป่าไม้จำนวนประมาณ 340,000 คน เนื้อที่ประมาณ 5.78 ล้านไร่ และกำลังดำเนินการให้สิทธิทำกินในเขตพื้นที่ป่าไม้ (สทก.) และพื้นที่ในเขตปฏิรูปที่ดิน โดยทางกระทรวงได้ส่งเสริมให้มีการปลูกไม้ยืนต้น ไม้เศรษฐกิจ ให้กับเกษตรกรในเขตปฏิรูปที่ดิน เพื่อพัฒนาเศรษฐกิจชุมชนในเขตปฏิรูปอย่างยั่งยืน ซึ่งผลการจัดที่ดิน โดยมอบสิทธิประโยชน์ที่ดินในเขตปฏิรูปที่ดินทั่วประเทศ จำนวน 435,416 ราย จำนวน 6.39 ล้านไร่ พบว่าพื้นที่เหล่านี้มีศักยภาพในการปลูกไม้โตเร็วเพื่อเป็นพลังงานทดแทน ทางกรมป่าไม้จึงได้จัดทำ "โครงการส่งเสริมปลูกไม้โตเร็วเพื่อเป็นพลังงานทดแทน" โดยไม้โตเร็วที่ส่งเสริมให้มีการปลูกคือ กระถินยักษ์, ยูคาลิปตัส, กระถินเทพา, กระถินลูกผสม และกระถินณรงค์ เป็นต้น(LogisticsTime, 2552)

กระถินยักษ์

กระถินยักษ์ *leucaena leucocephala* (lam.) de wit เป็นไม้ขนาดกลางไม่ผลัดใบ ลำต้นเรียบสีน้ำตาลแดง กระจ่มีสีเหลืองอ่อนเกือบขาว แก่นมีสีน้ำตาลแดง เปลือกบาง เนื้อไม้เป็นเสี้ยนตรง เลื่อยได้ ตบแต่งได้ง่าย เนื้อไม้ใช้ในการก่อสร้างได้ดี มีรอบตัดพินสั้น อายุ 5 - 6 ปี ก็สามารถนำมาใช้ประโยชน์ได้ดีในการทำเสา รั้ว ฟัน ถ่าน จนถึงการทำเยื่อกระดาษ จากการทดลองในต่างประเทศพบว่า ถ่านที่ทำจากไม้กระถินยักษ์ ให้ความร้อนสูงประมาณ 7,000 แคลอรีต่อกิโลกรัม เทียบเท่ากับประมาณ 70 % ของน้ำมันเตา ถ้าพิจารณาในแง่ของการปลูกป่าเพื่อใช้เป็นเชื้อเพลิงแล้ว จะเห็นได้ว่าการปลูกป่ากระถินยักษ์ จะช่วยแก้ปัญหาพลังงานน้ำมันเชื้อเพลิงที่กำลังขาดแคลนในอนาคตได้เป็นอย่างดี นอกจากนี้ใบกระถินยักษ์สามารถใช้เป็นอาหารสัตว์ได้อีกด้วย เนื่องจากมีคุณค่าทางอาหารสูง แต่หากให้เป็นอาหารสัตว์ติดต่อกันเป็นเวลานานจะทำให้สัตว์ขบร่วมและหยุดเจริญเติบโตได้เนื่องจากมีสาร mimosine นอกจากนี้ กระถินยักษ์เป็นพืชตระกูลถั่ว จึงสามารถปลูกเพื่อบำรุงดินได้ ในต่างประเทศมีรายงานว่า แบคทีเรียปมรากสามารถตรึงไนโตรเจนได้มากกว่า 5,000 กิโลกรัมต่อพื้นที่ 1 เฮกตาร์ ดังนั้น การปลูกป่ากระถินยักษ์จะช่วยปรับปรุงป่าที่เสื่อมโทรมให้กลับเป็นสภาพป่าที่อุดมสมบูรณ์ได้ เพราะกระถินยักษ์เติบโตเร็ว มีความทนทานต่อ

สภาพแวดล้อมและช่วยในการปรับปรุงดิน และในแง่ของเกษตรกรรมการปลูกพืชระหว่างต้น กระถินยักษ์ก็จะช่วยให้พืชเจริญเติบโตได้ดีอีกด้วย (greencoun : online)

2.2 เทคโนโลยีในการแปรรูปชีวมวล (นคร ทิพย์วงศ์, 2552)

เทคโนโลยีที่ใช้ในการแปรรูปชีวมวลที่ได้รับความนิยมในปัจจุบันเพื่อปรับปรุงคุณภาพให้มีคุณค่ามากขึ้นกว่าเดิมหรืออาจจะกล่าวได้ว่าเปลี่ยนเป็นพลังงานหรือเชื้อเพลิงนั้นสามารถจำแนกได้ 3 ประเภทหลักๆ คือ

- กระบวนการแปลงสภาพเชิงกายภาพ (physical conversion process) ได้แก่
 - การอัดแท่ง (densification)
 - การคัดแยกเฉพาะส่วน
 - การหีบคั้นน้ำมัน (oil extraction)
 - กระบวนการแปลงสภาพเชิงชีวเคมี (biochemical conversion process) ซึ่งใช้เป็นเชื้อจุลินทรีย์ตัวดำเนินการ ได้แก่
 - กระบวนการหมักย่อยยับอากาศเพื่อผลิตแก๊สชีวภาพ
 - กระบวนการไฮโดรไลซิสเพื่อผลิตเอทานอล
 - กระบวนการแปลงสภาพเชิงเคมีความร้อน (thermochemical conversion process) ซึ่งกระบวนการเปลี่ยนองค์ประกอบทางเคมีโดยใช้พลังงานความร้อนนี้สามารถจำแนกออกเป็นกระบวนการย่อยๆ ได้ 3 กระบวนการ คือ
 - กระบวนการเผาไหม้ (combustion)
 - กระบวนการไพโรไลซิส (pyrolysis)
 - กระบวนการแกซิฟิเคชัน (gasification)
- ทั้งนี้ลักษณะความแตกต่างของแต่ละกระบวนการนั้นขึ้นอยู่กับสภาวะที่ใช้ในการดำเนินการและวัตถุประสงค์หรือผลิตภัณฑ์หลักที่ต้องการ อย่างไรก็ตาม แม้ว่ากระบวนการเปลี่ยนองค์ประกอบทางเคมีโดยวิธีชีวเคมีจะเป็นกระบวนการที่ใช้สภาวะในการดำเนินงานที่รุนแรงน้อยกว่ากระบวนการเปลี่ยนองค์ประกอบทางเคมีโดยใช้พลังงานความร้อน แต่วิธีการนี้ค่อนข้างให้ผลิตภัณฑ์ที่ไม่แน่นอน ซึ่งจะขึ้นอยู่กับองค์ประกอบทางเคมีของชีวมวลค่อนข้างมาก จึงทำให้กระบวนการเปลี่ยนองค์ประกอบทางเคมีโดยใช้พลังงานความร้อนมีความน่าสนใจมากกว่าทั้งในแง่ของปริมาณและคุณภาพของผลิตภัณฑ์ที่ได้ ซึ่งจะทำให้ได้ผลิตภัณฑ์ต่างๆ ที่หลากหลายกว่ากระบวนการเปลี่ยนองค์ประกอบทางเคมีโดยวิธีชีวเคมี

2.3 กระบวนการไพโรไลซิส (pyrolysis) (นคร ทิพย์าวงศ์, 2552)

กระบวนการไพโรไลซิส คือ กระบวนการที่ให้ความร้อนแก่สารใดสารหนึ่งเพื่อย่อยสลายโมเลกุลของสารนั้นให้มีขนาดเล็กลงภายใต้บรรยากาศที่ไม่มีออกซิเจนหรืออากาศ ผลิตภัณฑ์ที่ได้จากกระบวนการนี้มีทั้งส่วนที่เป็นของแข็ง ของเหลว และ โดยส่วนที่เป็นของแข็งเรียกว่า ถ่านชาร์ซึ่งมีส่วนประกอบของวัสดุถ่านเป็นหลักและมีเถ้าอินทรีย์ผสมอยู่ด้วย ส่วนของเหลวที่ควบแน่นได้ที่อุณหภูมิห้อง เรียกว่า ของเหลวไพโรลิกเนียส หรือน้ำมันไพโรไลซิส ลักษณะเป็นของเหลวสีน้ำตาลดำคล้ายน้ำมันดิบ บางครั้งเรียกว่า น้ำมันดิบชีวภาพ (bio-crude oil) กระบวนการไพโรไลซิสสามารถควบคุมให้เกิดผลิตภัณฑ์สถานะใดสถานะหนึ่งมากที่สุดได้ โดยการควบคุมปัจจัยที่สำคัญต่างๆของกระบวนการ เช่น อุณหภูมิในการไพโรไลซิส อัตราการให้ความร้อน เป็นต้น

2.3.1 ปัจจัยต่างๆ ที่มีผลต่อการไพโรไลซิส

2.3.1.1 องค์ประกอบของชีวมวล

ชีวมวลเป็นวัสดุซับซ้อนไม่เป็นเนื้อเดียวกัน ซึ่งจะมีโครงสร้างและองค์ประกอบแตกต่างกันไปตามส่วนต่างๆ และชนิดของพืชนั้น สารเหล่านี้แต่ละชนิดจะมีคุณสมบัติทางความร้อนและก่อให้เกิดผลิตภัณฑ์ต่างกันไป โดยในองค์ประกอบหลัก ซึ่งได้แก่ เซลลูโลส เฮมิเซลลูโลส และลิกนิน เมื่อได้รับความร้อน องค์ประกอบเหล่านี้ของไม้จะถูกย่อยสลายทางความร้อนในวิธีที่แตกต่างกันออกไป (Demirbas, 2000; Yang et al., 2007) และได้ปริมาณผลิตภัณฑ์ที่หลากหลาย เพื่อให้เข้าใจกระบวนการ ไพโรไลซิสของไม้ เราจำเป็นต้องพิจารณาพฤติกรรมของกระบวนการไพโรไลซิสของแต่ละองค์ประกอบหลักของไม้ก่อน

- การไพโรไลซิสเซลลูโลส

ที่ผ่านมาการศึกษาไพโรไลซิสของเซลลูโลสอย่างกว้างขวาง ปฏิกริยาไพโรไลซิสของเซลลูโลสเป็นแบบดูดความร้อน และพบว่าเมื่อเซลลูโลสได้รับความร้อนถึงที่อุณหภูมิ 250 องศาเซลเซียส จะเกิดการลดลงของระดับความเป็นพอลิเมอร์ กระบวนการไพโรไลซิสเกิดขึ้นช้าๆ และได้ น้ำ คาร์บอนไดออกไซด์ และคาร์บอนมอนอกไซด์ และเศษกากถ่านออกมาเป็นผลิตภัณฑ์ ที่อุณหภูมิสูงกว่า 250 องศาเซลเซียส เซลลูโลสจะเริ่มย่อยสลายทางความร้อนเร็วขึ้น ได้เป็นน้ำมันดินที่ควบแน่นได้และต่างๆออกมา เหลือแต่กาก

ถ่านไม้ เซลลูโลสเกิดการแตกตัวทางความร้อนในช่วงอุณหภูมิ 240 ถึง 350 องศาเซลเซียส ได้แอนไฮโดรเซลลูโลส (anhydrocellulose) และเลโวกลูโคแซน (levoglucosan) ที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส กระบวนการไพโรไลซิสของเซลลูโลสจะเกิดขึ้นรวดเร็วมากขึ้นไปอีก และที่มากกว่า 500 องศาเซลเซียส สารระเหยที่ปล่อยออกมาจะเริ่มถูกย่อยสลายทางความร้อนได้เป็นสถานะ

- การไพโรไลซิสเฮมิเซลลูโลส

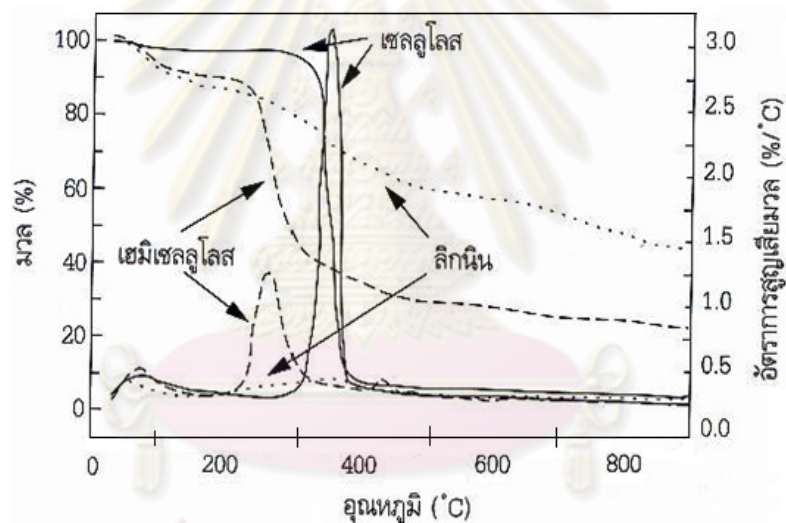
เมื่อเปรียบเทียบกับเซลลูโลส ปฏิกิริยาไพโรไลซิสของเฮมิเซลลูโลสเป็นแบบคายความร้อน การไพโรไลซิสเฮมิเซลลูโลสเริ่มเกิดขึ้นที่อุณหภูมิต่ำกว่า ในช่วงอุณหภูมิ 200 ถึง 260 องศาเซลเซียส และสามารถเกิดขึ้นได้ในช่วงอุณหภูมิที่กว้างกว่า และได้เป็นผลิตภัณฑ์ที่มีถ่านชาร์และน้ำมันดินน้อยกว่าเซลลูโลส เฮมิเซลลูโลสส่วนใหญ่จะไม่แตกตัวออกเป็นกลุ่มเลโวกลูโคแซนมาก กรดอะซิติกที่ออกมาช่วงไพโรไลซิสของชีวมวลจะมีส่วนในการช่วยลดกลุ่มอะเซทิล (deacetylation) ของเฮมิเซลลูโลส เฮมิเซลลูโลสของไม้เนื้อแข็งจะมีไซแลนมากและกลูโคแมนแนน (glucomannan) น้อย ในขณะที่เฮมิเซลลูโลสของไม้เนื้ออ่อนจะมีไซแลนน้อยและกาแลคโตกลูโคแมนแนนมาก

- การไพโรไลซิสลิกนิน

คุณสมบัติทางกายภาพและทางเคมีของลิกนินขึ้นอยู่กับวิธีการแยกเอาลิกนินออกมาซึ่งอาจทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงหรือเริ่มแตกตัวไปบางส่วนได้ การแตกตัวทางความร้อนของลิกนินอิสระ จึงอาจจะแตกต่างจากลิกนินที่อยู่ในเนื้อชีวมวล แต่อย่างไรก็ตาม ลักษณะพฤติกรรมควรจะบ่งชี้ไปในแนวทางที่คล้ายกันได้ ลิกนินถือว่าเป็นองค์ประกอบที่เสถียรที่สุดของชีวมวล แตกตัวได้ยากกว่าเซลลูโลสและเฮมิเซลลูโลส และในช่วงอุณหภูมิที่แตกตัวกว้าง (160-900 องศาเซลเซียส) ปฏิกิริยาไพโรไลซิสของลิกนินเป็นแบบคายความร้อน ที่อุณหภูมิต่ำกว่า 200 องศาเซลเซียส อัตราการย่อยสลายตัวทางความร้อนของลิกนินจะช้ามาก การแตกตัวของลิกนินจะเกิดขึ้นชัดเจนที่อุณหภูมิระหว่าง 280 และ 500 องศาเซลเซียส โดยอัตราสูงสุดเกิดขึ้นในช่วงอุณหภูมิ 350 ถึง 450 องศาเซลเซียส การแตกตัวของลิกนินจะได้กลุ่มฟีนอลออกมา และจะเกิดปริมาณถ่านชาร์มากกว่าเซลลูโลส ที่อัตราการให้ความร้อนต่ำจะมีถ่านชาร์จากลิกนินเกิดขึ้นเกิด 50% โดยมวลตั้งต้น

- การไพโรไลซิสชีวมวล

พฤติกรรมของชีวมวลระหว่างที่เกิดการไพโรไลซิสขึ้นอยู่กับพฤติกรรมขององค์ประกอบหลักของชีวมวล จากรูปที่ 2.6 แสดงถึงการวิเคราะห์ด้วยเครื่อง thermogravimetry analyzer (TGA) ขององค์ประกอบของชีวมวล ผลิตภัณฑ์จากการไพโรไลซิสของชีวมวลมาจากการรวมกันแบบเชิงเส้นของผลิตภัณฑ์จากการไพโรไลซิสแต่ละองค์ประกอบแยกกัน โดยเซลลูโลสและเฮมิเซลลูโลสเป็นแหล่งหลักของการเกิดสารระเหยและน้ำมันดิน ในขณะที่ลิกนินเป็นแหล่งหลักของการเกิดถ่านชาร์ ชีวมวลจะสลายตัวออกเป็นผลิตภัณฑ์ปฏิกิริยาต่างๆพร้อมกัน ถ่านชาร์เป็นผลิตภัณฑ์ที่มาจากการแตกตัวในปฏิกิริยาปฏิกิริยาและจากปฏิกิริยาข้างเคียง



รูปที่ 2. 6 การสูญเสียมวลขององค์ประกอบชีวมวลแต่ละชนิดในการไพโรไลซิสที่อุณหภูมิต่างๆ (นคร ทิพยาวงค์, 2552)

2.3.1.2 อุณหภูมิในการไพโรไลซิส

ช่วงอุณหภูมิของการไพโรไลซิสจะมีผลกระทบต่อทั้งปริมาณ และองค์ประกอบของสารระเหยที่ได้ โดยการไพโรไลซิสแบ่งได้เป็น 3 ชั้น คือ ชั้นแรก ที่อุณหภูมิระหว่าง 200 – 300 องศาเซลเซียส จะมีการปลดปล่อยสารระเหยเล็กน้อย และแก๊สจะประกอบด้วยออกไซด์ของคาร์บอน และน้ำเป็นส่วนใหญ่ ชั้นที่สอง ที่อุณหภูมิระหว่าง 300 – 500 องศาเซลเซียส จะมีการสลายตัวปล่อยสารระเหยออกมาประมาณสามในสี่ของสารระเหยทั้งหมด ชั้นที่สาม ที่อุณหภูมิ

ระหว่าง 500 – 800 องศาเซลเซียส จะมีการไล่แก๊สออกอีกเป็นครั้งที่สอง พร้อมกับมีการเปลี่ยนแปลงของชาร์รวมไปถึงการปลดปล่อยแก๊สที่ไม่สามารถควบแน่นได้ซึ่งส่วนใหญ่เป็นพวกไฮโดรเจน

2.3.1.3 อัตราการให้ความร้อน

ผลกระทบของอัตราการให้ความร้อนเป็นตัวแปรที่สำคัญต่อปริมาณและองค์ประกอบของสารระเหยที่ได้จากการไพโรไลซิส แต่เดิมสภาวะในการให้ความร้อนถูกแบ่งได้ด้วยอัตราการเพิ่มอุณหภูมิประมาณ 20 องศาเซลเซียสต่อวินาที ซึ่งเป็นช่วงที่ทำให้เกิดการปลดปล่อยสารระเหยออกอย่างรวดเร็ว ดังนั้นอัตราการให้ความร้อนต่ำจะถูกนิยามให้มีผลต่างของอุณหภูมิเท่ากับหรือน้อยกว่าค่าที่กำหนด และโดยทั่วไปอัตราการให้ความร้อนอย่างรวดเร็วจะมีผลต่างของอุณหภูมิมากกว่า $10^3 - 10^5$ องศาเซลเซียสต่อวินาที การไพโรไลซิสที่อัตราการให้ความร้อนต่ำจะได้ผลิตภัณฑ์ส่วนใหญ่เป็นชาร์ ส่วนการไพโรไลซิสที่อัตราการให้ความร้อนสูง เซลลูโลสจะเปลี่ยนไปเป็นแก๊สที่มีสัดส่วนของโอเลฟินสูงเป็นส่วนใหญ่ และได้ชาร์จำนวนน้อยมาก

2.3.2 ประเภทของกระบวนการไพโรไลซิส

- ไพโรไลซิสแบบช้า

กระบวนการไพโรไลซิสแบบช้าหรือแบบทั่วไป เป็นกระบวนการที่มนุษย์รู้จักมานานแล้ว ซึ่งก็คือกระบวนการที่ใช้ในการทำถ่าน (carbonization) ในกระบวนการไพโรไลซิสทั่วไปชีวมวลจะถูกให้ความร้อนที่อุณหภูมิประมาณ 500 องศาเซลเซียส ไอสารระเหยอยู่ในปฏิกิริยาเป็นเวลานาน 5 ถึง 30 นาที ไม่หลุดออกไปเร็วจึงทำให้องค์ประกอบของไอสารระเหยยังคงเข้าทำปฏิกิริยากันอย่างต่อเนื่อง โดยได้เป็นถ่านและของเหลวออกมา กระบวนการที่เกิดขึ้นที่อุณหภูมิสูงและมีอัตราการให้ความร้อนช้า จะให้ผลิตภัณฑ์ทั้ง 3 สถานะออกมา หากควบคุมกระบวนการให้เกิดขึ้นที่อุณหภูมิต่ำและมีอัตราการให้ความร้อนช้า จะส่งผลให้เกิดถ่านชาร์มากขึ้น

- ไพโรไลซิสแบบเร็ว

ไพโรไลซิสแบบเร็วจำเป็นต้องใช้อุณหภูมิให้ความร้อนสูงมากเมื่อเปรียบเทียบกับแบบช้า หากกระบวนการไพโรไลซิสมีอัตราการให้ความร้อนสูงขึ้น ปริมาณการเกิดสารระเหย แก๊ส และของเหลวจะมากขึ้นด้วย กระบวนการลักษณะนี้เรียกว่า ไพโรไลซิสเร็ว (fast pyrolysis) โดยทั่วไปกระบวนการนี้จะได้น้ำมันดิบชีวภาพประมาณ 60-70% โดยน้ำหนัก ถ่านชาร์ 15-25% และแก๊สเบาที่ไม่ควบแน่น 10-20% ขึ้นกับชนิดชีวมวล

2.3.3 ผลิตรภัณฑ์ที่ได้จากกระบวนการไพโรไลซิส

เมื่อชีวมวลผ่านกระบวนการไพโรไลซิส จะมีการสูญเสียน้ำหนักเนื่องจากการระเหยไปของน้ำ และสารระเหย รวมทั้งแก๊สต่างๆที่เกิดขึ้นด้วย องค์ประกอบของสารอินทรีย์และสารอนินทรีย์เกิดการเปลี่ยนแปลงทั้งด้านกายภาพและเคมี ผลิตรภัณฑ์ที่ได้เป็นผลรวมของการสลายตัวของเซลลูโลส เฮมิเซลลูโลส และลิกนิน โดยผลิตรภัณฑ์ที่ได้มี 3 ประเภท ดังนี้

2.3.3.1 ผลิตรภัณฑ์ที่เป็นของแข็ง

มีคาร์บอนเป็นองค์ประกอบหลัก เรียกว่า ถ่านชาร์ สามารถนำมาใช้เป็นเชื้อเพลิงหรือผลิตสารเคมีอื่นได้อีก เช่น ถ่านกัมมันต์ แนฟทาซีน แอนทราซีน และสารประกอบไฮยาโนเจน แต่ส่วนใหญ่จะนำมาใช้เป็นเชื้อเพลิงไร้ควัน เพื่อใช้ในครัวเรือนหรืออุตสาหกรรมขนาดเล็ก เช่น เป็นเชื้อเพลิงให้หม้อไอน้ำ โรงงานผลิตปูนหรือซีเมนต์ เพราะไม่ก่อให้เกิดปัญหามลภาวะต่อสภาพแวดล้อมจากกลิ่นหรือควันจากพวกสารระเหยและสารประกอบพวกไนโตรเจนและกำมะถัน

2.3.3.2 ผลิตรภัณฑ์ที่เป็นของเหลว

ประกอบด้วยน้ำและสารประกอบที่ละลายน้ำ อีกส่วนหนึ่งจะเป็นน้ำมันทาร์ องค์ประกอบของน้ำมันทาร์เป็นสารประกอบที่ซับซ้อนของไฮโดรคาร์บอน ที่มีโครงสร้างส่วนมากเป็นพวงแหวนแนฟทาซีนเชื่อมด้วยหมู่เอทีลีน โมเลกุลของน้ำมันทาร์มีองค์ประกอบของคาร์บอนตั้งแต่ C5-C6 ประกอบเป็นโครงสร้างของสารเคมีต่างๆ อาจมีมากกว่า 200 ชนิด แบ่งออกได้ตามอนุกรมหมู่ที่ใช้ในการกลั่นเป็น 5 ส่วน คือ

- น้ำมันเบา (light oil) ช่วงอุณหภูมิน้อยกว่า 200 องศาเซลเซียส ได้แก่ เบนซิน เบนโซลติบ โทลูอีน เอทิลเบนซิน ไซลีน
- น้ำมันช่วงกลาง (middle oil) ช่วงอุณหภูมิ 200 – 250 องศาเซลเซียส ได้แก่ ฟีนอล ไพริดีน
- น้ำมันช่วงหนัก (heavy oil) ช่วงอุณหภูมิ 250 – 300 องศาเซลเซียส ได้แก่ เมทิลแนฟทาลีน
- น้ำมันแอนทราซีน (anthracene) ช่วงอุณหภูมิ 300 – 350 องศาเซลเซียส ได้แก่ ฟลูออรีน ฟีนแนฟทีน
- พิตช์ (pitch) ช่วงอุณหภูมิมากกว่า 350 องศาเซลเซียส ได้แก่ น้ำมันประเภทพวกไข (wax) ซึ่งเป็นส่วนที่เหลือจากการกลั่น

2.3.3.3 ผลิตภัณฑ์ที่เป็นแก๊ส

เป็นของผสมระหว่างแก๊สอินทรีย์และอนินทรีย์ โดยแก๊สอินทรีย์ ได้แก่ คาร์บอนมอนอกไซด์ คาร์บอนไดออกไซด์ ไฮโดรเจน และแอมโมเนีย ส่วนแก๊สอินทรีย์ ได้แก่ มีเทน อีเทน เอทิลีน เป็นต้น โดยแก๊สส่วนใหญ่จะเป็นแก๊สไฮโดรเจน คาร์บอนมอนอกไซด์ คาร์บอนไดออกไซด์ และมีเทน ซึ่งสามารถนำไปใช้เป็นแก๊สเชื้อเพลิงในกระบวนการเผาไหม้เพื่อให้ความร้อน หรือ การผลิตไฟฟ้า แก๊สที่เผาไหม้ได้ คือ คาร์บอนไดออกไซด์ ไนโตรเจน ออกซิเจน และสารประกอบไฮโดรคาร์บอน นอกจากนี้ยังมีแก๊สไฮโดรเจนซัลไฟด์และแอมโมเนียในปริมาณเล็กน้อย

กระบวนการทางเคมีกายภาพระหว่างไพโรไลซิสเป็นดังนี้(Mohan, Pittman, and Steele, 2006)

1. การถ่ายเทความร้อนจากแหล่งความร้อนไปยังชีวมวล เพื่อเพิ่มอุณหภูมิข้างในชีวมวลให้สูงขึ้น
2. การเริ่มเกิดปฏิกิริยาไพโรไลซิสขั้นต้น มีการปลดปล่อยไอสารระเหย และเกิดเป็นถ่าน
3. การไหลของสารระเหยร้อนผ่านเนื้อชีวมวลที่ยังเย็นอยู่ ทำให้เกิดการถ่ายเทความร้อนระหว่างกัน

4. การควบแน่นของไอสารระเหยโมเลกุลใหญ่บางส่วนในเนื้อชีวมวลที่ยังเย็นอยู่ และตามด้วยการเกิดปฏิกิริยาไพโรไลซิสขั้นที่สองที่สามารถเปลี่ยนสารระเหยขั้นต้นเป็นน้ำมันดิบ
5. การเกิดปฏิกิริยาไพโรไลซิสขั้นที่สองแบบเร่งปฏิกิริยาด้วยตัวเองไปพร้อมกับการเกิดปฏิกิริยาไพโรไลซิสขั้นต้น มีการแข่งขันแย่งสารตั้งต้นในการเกิดปฏิกิริยา
6. การแตกตัวทางความร้อนเพิ่มขึ้น มีปฏิกิริยาร่วมเกิดขึ้น เช่น ปฏิกิริยารีฟอร์มมิงแก๊ส ปฏิกิริยาเปลี่ยนโมเลกุลของแข็งเป็นแก๊สด้วยน้ำ ปฏิกิริยาการรวมตัวของสารอนุพล ปฏิกิริยาการไล่น้ำ ซึ่งขึ้นอยู่กับเวลา อุณหภูมิ และความดัน

2.3.4 การผลิตน้ำมันดิบชีวภาพ (นคร ทิพยาวงศ์, 2552)

น้ำมันดิบชีวภาพสามารถผลิตได้จากกระบวนการไพโรไลซิสชีวมวลแบบเร็ว ซึ่งสามารถนำไปใช้ประโยชน์เชิงพลังงานความร้อน เชื้อเพลิงในหม้อไอน้ำ เต้าเผา เครื่องยนต์ เครื่องกังหัน หรือเป็นสารตั้งต้นการผลิตสารเคมีภัณฑ์อื่นๆ ได้ เช่น สารเคมีเกษตร ปุ๋ย และสารควบคุมมลพิษ เป็นต้น

ลักษณะทั่วไปของน้ำมันดิบชีวภาพ (bio-oil) เป็นของเหลวอินทรีย์สีน้ำตาลดำ มีสารประกอบที่มีออกซิเจนอยู่ด้วยเป็นจำนวนมาก อาจมีชื่อเรียกอื่นๆ เช่น น้ำมันไพโรไลซิสของเหลวไพโรลิกเนียส กรดไพโรลิกเนียส น้ำส้มควันไม้ ของเหลวควันไม้ เป็นต้น น้ำมันไพโรไลซิสเกิดขึ้นจากการแตกตัวทางความร้อนและการลดระดับเชิงพอลิเมอริกอย่างรวดเร็วของเซลลูโลส เฮมิเซลลูโลส และลิกนิน ตามด้วยการทำให้เย็นอย่างรวดเร็วเพื่อแช่แข็งปฏิกิริยาขั้นกลางให้ได้สารประกอบที่เกิดขึ้นระหว่างนี้ โดยไม่ให้เกิดปฏิกิริยาแตกตัวต่อหากมีเวลามากขึ้น น้ำมันดิบชีวภาพจึงมีสารเคมีที่มีความไวต่อการเกิดปฏิกิริยาสูงเป็นองค์ประกอบมากมาย ส่วนประกอบทางเคมีของน้ำมันดิบชีวภาพขึ้นอยู่กับสภาวะของกระบวนการไพโรไลซิส โดยทั่วไปแล้วน้ำมันดิบชีวภาพเป็นสารผสมละลายน้ำได้ มีสารอินทรีย์ที่มีประจุอยู่ประมาณ 75-80% โดยมวล และอีก 20-25% เป็นน้ำ ดังตารางที่ 2.2 น้ำมันดิบชีวภาพมีออกซิเจนประมาณ 45-50% โดยมวล ซึ่งอยู่ในสารประกอบมากกว่า 300 ชนิดที่พบในน้ำมันดิบชีวภาพ ในเชิงเคมีน้ำมันไพโรไลซิสเป็นส่วนผสมที่ซับซ้อนระหว่างน้ำ ฟูไออาคอลล (guaiacol) คาเทคอลล (catecols) ซิงริงกอลล (syringols) วานิลลิน (vanillins) ฟูรานคาร์บอกซัลดีไฮด์ (furanicarboxaldehydes) ไอโซยูจีนอลล (isoeugenol) ไพโรนส์

(pyrones) กรดแอซีติก กรดฟอร์มิก และกรดคาร์บอกซิลิกอื่นๆ สารประกอบกลุ่มหลักๆ เช่น ไฮดรอกซีแอลดีไฮด์ ไฮดรอกซีคีโตน น้ำตาล และสารประกอบฟีนอลิกส์

ตารางที่ 2.2 ส่วนประกอบของน้ำมันดิบชีวภาพ

ส่วนประกอบ	% โดยมวล
น้ำ	20-30
C	44-47
H	6-7
O	46-48
N	0-0.2
S	<0.01
เศษเถ้า	0.1

สมบัติน้ำมันดิบชีวภาพเป็นสารผสมละลายได้ในน้ำ เมทานอล และเอทานอล แต่ไม่ละลายในน้ำมันไฮโดรคาร์บอน น้ำมันดิบชีวภาพสามารถกักเก็บได้ บำรุงได้ และสามารถใช้ในการเผาไหม้ได้คล้ายกับน้ำมันปิโตรเลียม โดยมีสมบัติพื้นฐานดังแสดงในตารางที่ 2.3 น้ำมันดิบชีวภาพไม่สามารถระเหยเป็นไอได้หมดในการกลั่น ที่อุณหภูมิเกิน 100 องศาเซลเซียส จะเกิดการทำปฏิกิริยาในตัวเอง ได้กากของแข็งออกมาจำนวนมาก อาจถึง 50% โดยมวลของน้ำมันตั้งต้น และเป็นสารเคมีที่ไม่เสถียร มีการเปลี่ยนแปลงสมบัติตามเวลา เช่น ค่าความหนืดเพิ่มขึ้น อาจมีการแยกชั้น ความสามารถในการระเหยน้อยลง และมีการฝังตัวของยางเหนียว เป็นต้น ความไม่เสถียรจะเพิ่มสูงขึ้นที่อุณหภูมิสูง ในการใช้งานจึงต้องกักเก็บที่อุณหภูมิต่ำ

ตารางที่ 2.3 สมบัติทั่วไปของน้ำมันดิบชีวภาพจากไม้

คุณสมบัติทางกายภาพ	น้ำมันดิบชีวภาพ	น้ำมันเตา
pH	2.5	-
ความต้วงจำเพาะ	1.2	0.9
ค่าความร้อน (MJ/kg)	16-19	40
ความหนืด (cP) ที่ 40 °C	30-200	180
จุดไหลเท (°C)	-30	-18

2.4 กระบวนการลิกวิแฟคชัน (liquefaction) (นคร ทิพย์วงศ์, 2552)

กระบวนการลิกวิแฟคชัน เป็นกระบวนการย่อยสลายโมเลกุลของชีวมวลด้วยความร้อน ร่วมกับการใช้ตัวทำละลายที่เป็นของเหลว เพื่อวัตถุประสงค์ในการผลิตน้ำมันเป็นผลิตภัณฑ์หลัก โดยการลิกวิแฟคชันของสารชีวมวลจะเปลี่ยนสารชีวมวลให้เป็นสารไฮโดรคาร์บอนเหลวที่เสถียร โดยใช้อุณหภูมิต่ำและอัดความดันของไฮโดรเจนสูงในระบบ ซึ่งอาจมีการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาร่วมกับ กระบวนการดังกล่าวด้วย

กระบวนการในการลิกวิแฟคชันสามารถทำได้โดยทั้งทางตรงและทางอ้อม สำหรับการ ลิกวิแฟคชันโดยตรงนั้นจะเกี่ยวข้องกับการทำการไพโรไลซิสอย่างฉับพลัน เพื่อที่จะสามารถผลิต ทาร์ที่เป็นของเหลวและน้ำมัน หรือไอของสารอินทรีย์ที่สามารถเกิดการควบแน่นได้ ส่วนการทำ ลิกวิแฟคชันทางอ้อมนั้น จะเกี่ยวข้องกับการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเพื่อทำการเปลี่ยนผลิตภัณฑ์ในรูป ของเชื้อเพลิงที่ไม่สามารถเกิดการควบแน่นได้ ซึ่งมาจากการทำไพโรไลซิส (pyrolysis) หรือการทำ แกสซิฟิเคชัน (gasification) ให้กลายเป็นผลิตภัณฑ์ในรูปของเหลว ตัวอย่างเช่น เมทานอล ไดเมทิล อีเทอร์ และน้ำมันสังเคราะห์ฟิสเซอร์โทรอปซ์ เป็นต้น

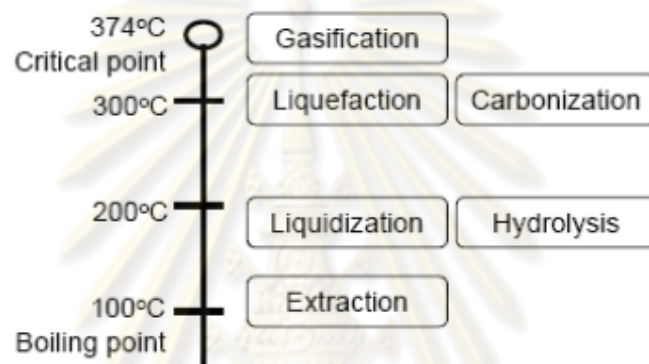
2.4.1 ไฮโดรเทอร์มัลลิกวิแฟคชัน (hydrothermal liquefaction)

ไฮโดรเทอร์มัลลิกวิแฟคชัน (hydrothermal liquefaction) คือ การไพโรไลซิสชีวมวลในน้ำ ที่มีความดันสูงประมาณ 10 เมกกะปาสกาล และอุณหภูมิสูงประมาณ 300-350 องศาเซลเซียส สาร ชีวมวลจะถูกเปลี่ยนเป็น ของเหลว และของแข็ง ซึ่งคล้ายกับไพโรไลซิสในเฟส ทาร์ที่มี น้ำหนักเบา เช่น ไพโรลิกเนียสนั้นจะละลายน้ำได้ ทาร์ที่มีน้ำหนักมากจะได้รับการผสมกับซาร์ ดังนั้น ผลิตภัณฑ์จึงได้แก่ สารละลายที่มีน้ำเป็นองค์ประกอบ และสารจำพวกน้ำมัน

- คุณลักษณะของไฮโดรเทอร์มัลลิกวิแฟคชัน

ไฮโดรเทอร์มัลลิกวิแฟคชันนั้นทำปฏิกิริยาในน้ำ วัตถุประสงค์ตั้งต้นไม่ต้องผ่าน กระบวนการอบแห้ง ดังนั้นจึงเหมาะสำหรับสารชีวมวลที่มีปริมาณความชื้นสูง เช่น สารชีวมวลน้ำ กากอินทรีย์ ชยะ และอื่นๆ นอกจากนั้นปฏิกิริยาหลายชนิดสามารถเกิดได้ที่อุณหภูมิของปฏิกิริยาที่ แตกต่างกัน ดังแสดงในรูปที่ 2.7 โดยปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นในน้ำที่มีความดันและอุณหภูมิสูงประมาณ 100 องศาเซลเซียส สารที่ละลายได้จะละลายในน้ำและเหมาะกับการสกัดสาร เหนืออุณหภูมิ 150

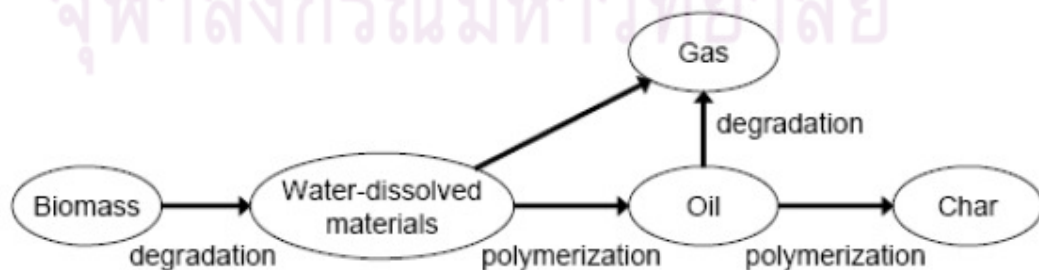
องศาเซลเซียส เกิดการไฮโดรไลซิสและสาร ชีวมวลจำพวก เซลลูโลส เฮมิเซลลูโลส โปรตีนและอื่น ๆ จะถูกย่อยจากโพลีเมอร์เป็นโมโนเมอร์ และที่อุณหภูมิประมาณ 200 องศาเซลเซียส และความดัน 1 เมกกะปาสคาล ของแข็งจำพวกสารชีวมวลจะถูกทำให้กลายเป็น slurry และสารจำพวกน้ำมันยังไม่เกิดขึ้น ที่อุณหภูมิประมาณ 300 องศาเซลเซียสและความดัน 10 เมกกะปาสคาล ลิควิแฟชันจะเกิดขึ้นและจะได้สารจำพวกน้ำมัน ผลิตภัณฑ์หลักจะถูกซาร์และตัวเร่งปฏิกิริยาเปลี่ยนให้กลายเป็น (hydrothermal carbonization)



รูปที่ 2.7 ปฏิกิริยาที่เกิดในน้ำที่ความดันและอุณหภูมิสูง

- แผนผังของปฏิกิริยาไฮโดรเทอร์มัลลิควิแฟชัน

ไฮโดรเทอร์มัลลิควิแฟชัน เป็นการไพโรไลซิส ดังนั้นจึงเกิดปฏิกิริยาการสลายตัวและปฏิกิริยาโพลีเมอร์ไรเซชัน แผนผังปฏิกิริยาพื้นฐานแสดงในรูปที่ 2.8 ขั้นตอนแรกสารชีวมวลจะถูกสลายตัวเป็นสารที่ละลายน้ำ จากนั้นสารที่ละลายน้ำจะเกิดการโพลีเมอร์ไรเซชันเปลี่ยนเป็นน้ำมัน เมื่อเกิดปฏิกิริยานานขึ้น น้ำมันที่เกิดขึ้นจะเกิดการโพลีเมอร์ไรเซชันเปลี่ยนเป็นชาร์



รูปที่ 2.8 แผนผังของปฏิกิริยาไฮโดรเทอร์มัลลิควิแฟชันเบื้องต้น

- ผลิตภัณฑ์น้ำมันจากไฮโดรเทอร์มัลลิกวิฟแฟคชัน

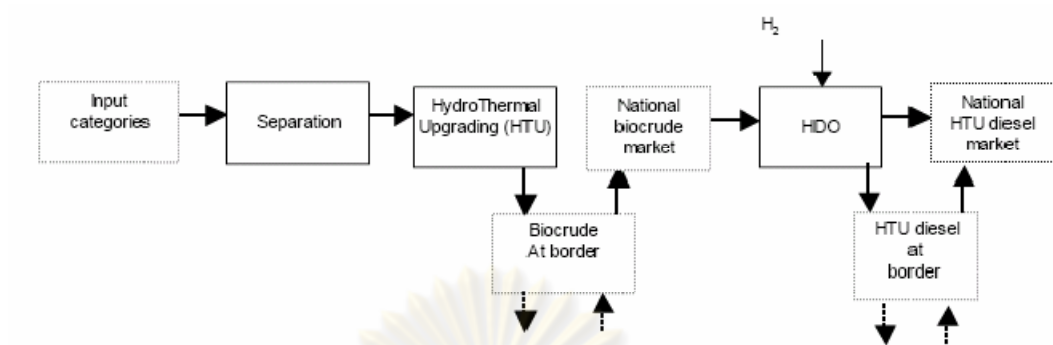
น้ำมันที่เกิดขึ้นจากปฏิกิริยาลิกวิฟแฟคชัน ด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาจำพวกอัลคาไลน์ มีออกซิเจนสะสมอยู่ถึงร้อยละ 20 โดยน้ำหนัก จึงส่งผลให้ค่าความร้อนที่ได้จากการเผาไหม้สูงสุดนั้นต่ำกว่าค่าของน้ำมันที่มีน้ำหนักโมเลกุลหนักจากปิโตรเลียม นอกจากนี้ความหนืดยังมีค่าสูง น้ำมันที่ได้จากนี้จะมีปริมาณกรดมากกว่าซึ่งสามารถกัดกร่อนและเกิดการโพลีเมอร์ไรเซชันระหว่างการกักเก็บ ดังนั้นจึงได้มีการวิจัยและพัฒนาต่อจากกระบวนการนี้ เพื่อผลิตน้ำมันชีวภาพที่มีประสิทธิภาพมากขึ้นซึ่งเรียกว่า กระบวนการ hydrothermal upgrading (HTU)

2.4.2 Hydrothermal upgrading (HTU)

HTU คือ เทคโนโลยีการแปลงเชื้อเพลิงชีวภาพซึ่งเหมาะสำหรับการป้อนวัตถุดิบชีวมวลที่เปียก wet biomass feedstocks เช่น ผักบีทที่บดละเอียด (beet pulp), กากขยะ (sludge) หรือชานอ้อย (bagasse) ในอุณหภูมิที่ 300-350 องศาเซลเซียส และที่ความดันสูง เราสามารถแปลงชีวมวลนี้ให้กลายเป็นของเหลวชีวภาพที่เข้มข้นได้ ซึ่งของเหลวที่ได้นี้จะประกอบไปด้วยสารประกอบจำพวกไฮโดรคาร์บอนหลายชนิดที่เรียกว่า 'biocrude' ซึ่งคล้ายกับ fossil Oil และหลังจากนั้นจะผ่านกระบวนการโดยการใช้เทคโนโลยีการสกัดเพื่อเร่งปฏิกิริยาที่เรียกว่า hydro-deoxygenation (HDO) ซึ่งในกระบวนการนี้ ออกซิเจนจะถูกแยกออกจาก biocrude โดยการใส่ไฮโดรเจนเข้าไป กระบวนการอัพเกรด biocrude ให้เป็น diesel fuel สามารถทำที่เดียวกันกับที่ที่เราผลิต biocrude หรือจะเคลื่อนย้าย biocrude ไปสถานที่อื่นแล้วค่อยอัพเกรดให้เป็น HTU diesel ที่หลังก็ได้

- กระบวนการ upgrading น้ำมันดิบเบาโดยกระบวนการ HDO

HDO = Hydro De Oxygenation จะคล้ายคลึงกับกระบวนการกลั่นที่ใช้กันอยู่ : ขั้นแรกโดยการทำให้ hydro cracking, HDS, HDN ซึ่งจากรูปที่ 2.9 จะเห็นได้ว่าเมื่อผ่านกระบวนการ Hydro De Oxygenation แล้ว จะได้ HTU diesel ออกมา เราสามารถผลิตเชื้อเพลิงเหลวธรรมชาติที่คล้ายกับ fossil diesel ได้ และสามารถผสมของเหลวนี้กับ fossil diesel ในสัดส่วนใดก็ได้ โดยไม่จำเป็นต้องใช้เครื่องยนต์มาช่วย หรือต้องอาศัยการปรับเปลี่ยนแก้ไขโครงสร้างพื้นฐานแต่อย่างใด



รูปที่ 2. 2 Conversion process for HTU diesel

2.5 กระบวนการขจัดสารประกอบออกซิเจนในการผลิตน้ำมันชีวภาพ

กระบวนการดีออกซิจีเนชันเชิงเร่งปฏิกิริยา (catalytic deoxygenation) เป็นกระบวนการในการกำจัดออกซิเจนโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา แบ่งออกเป็น 4 ชนิด คือ

1. ไฮโดรดีออกซิจีเนชัน (hydrodeoxygenation) เป็นกระบวนการกำจัดออกซิเจนในรูปของน้ำ (H_2O)
2. ดีคาร์บอกซิเลชัน (decarboxylation) เป็นกระบวนการกำจัดออกซิเจนโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาในรูปของคาร์บอนไดออกไซด์ (CO_2)
3. ดีพอลิเมอร์ไรเซชัน (depolymerization) เป็นกระบวนการกำจัดออกซิเจนโดยชีวมวล จะถูกทำให้เกิดการแตกออกของโมเลกุลให้ได้ขนาดเล็กแล้วเกิดการจัดเรียงตัวของโมเลกุลใหม่ผ่านการเกิดปฏิกิริยาดีไฮเดรชัน (dehydration) และดีคาร์บอกซิเลชัน (decarboxylation)
4. ไฮโดรจีโนไลซิส (hydrogenolysis) และไฮโดรจีเนชัน (hydrogenation) เป็นกระบวนการกำจัดออกซิเจนโดยการเติมไฮโดรเจนในระบบ

2.6 การเร่งปฏิกิริยา (วิทยา เรื่องพรวิสุทธิ, 2548)

2.6.1 การเร่งปฏิกิริยา (catalysis)

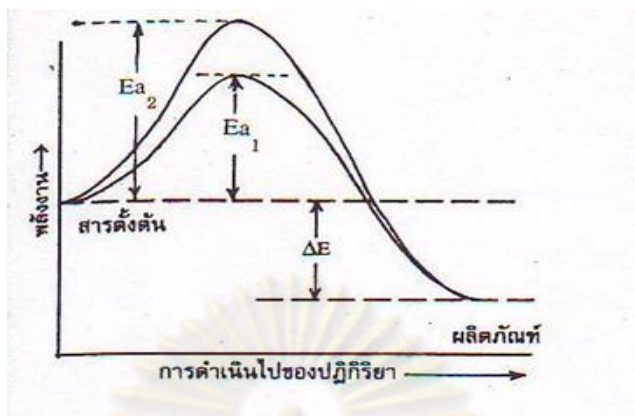
การเร่งปฏิกิริยาเป็นกระบวนการที่เพิ่มอัตราเร็วของปฏิกิริยาเคมีให้เข้าสู่สมดุลเร็วขึ้นโดยการเติมสารชนิดหนึ่งที่เรียกว่า ตัวเร่งปฏิกิริยา (catalyst) ลงไป โดยตัวเร่งปฏิกิริยานี้จะไม่เปลี่ยนแปลงไปอย่างถาวรในระหว่างการเกิดปฏิกิริยา

2.6.2 ตัวเร่งปฏิกิริยา (catalyst)

ตัวเร่งปฏิกิริยา คือสารที่เติมลงไปเพียงปริมาณเล็กน้อย แล้วสามารถเพิ่มอัตราเร็วของการเกิดปฏิกิริยา ทำให้ปฏิกิริยาเข้าสู่สมดุลได้เร็วขึ้น โดยที่ตัวมันจะไม่ถูกใช้หรือเปลี่ยนแปลงไป ตัวเร่งปฏิกิริยานี้จะไม่ทำให้สมดุลทางเทอร์โมไดนามิกส์เปลี่ยนแปลงไป เพียงแต่จะทำให้ผลิตภัณฑ์และสารตั้งต้นเข้าสู่สมดุลได้เร็วมากขึ้นเท่านั้น

ตัวเร่งปฏิกิริยาจะเร่งปฏิกิริยาเคมีโดยทำให้เกิดเส้นทางระหว่างสารตั้งต้นกับสารผลิตภัณฑ์ที่มีพลังงานต่ำกว่า ซึ่งโดยทั่วไปจะเกี่ยวข้องกับสารมัธยันตร์ (intermediate) ซึ่งจะไม่เกิดขึ้นในกรณีที่ไม่มีตัวเร่งปฏิกิริยา การเกิดสารมัธยันตร์ (intermediate) ทำให้ปฏิกิริยาโดยทั่วไปมีกำแพงของพลังงานก่อกัมมันต์ (activation energy barrier) ที่ต่ำกว่าปฏิกิริยาที่เปลี่ยนจากสารตั้งต้นไปเป็นผลิตภัณฑ์โดยตรงในระบบที่ไม่มีตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งแสดงได้ดังรูปที่ 2.10 ซึ่งแสดงให้เห็นว่ายิ่งพลังงานก่อกัมมันต์ (activation energy) ต่ำเท่าไรก็ยิ่งทำให้อัตราเร็วในการเกิดปฏิกิริยาเร็วขึ้นเท่านั้น

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



รูปที่ 2.3 การเปรียบเทียบการเปลี่ยนแปลงพลังงานระหว่างมีและไม่มีตัวเร่งปฏิกิริยา

E_{a_1} = พลังงานก่อกัมมันต์ของปฏิกิริยาเมื่อไม่มีตัวเร่งปฏิกิริยา

E_{a_2} = พลังงานก่อกัมมันต์ของปฏิกิริยาเมื่อมีตัวเร่งปฏิกิริยา

ΔE = พลังงานของปฏิกิริยา

2.6.3 ประเภทของตัวเร่งปฏิกิริยา

2.6.3.1 ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบเอกพันธ์ (homogeneous catalyst)

เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่อยู่ในวัฏภาคเดียวกับสารตั้งต้นและผลิตภัณฑ์ ไม่ว่าจะเป็นแก๊สหรือของเหลว

2.6.3.2 ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธ์ (heterogeneous catalyst)

เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาอยู่ในวัฏภาคที่ต่างจากสารตั้งต้นและผลิตภัณฑ์ ส่วนใหญ่ตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธ์มักจะอยู่ในสถานะของแข็ง ในขณะที่สารตั้งต้นมักจะเป็นแก๊สหรือของเหลว ซึ่งตัวเร่งชนิดนี้นิยมใช้กันมากในอุตสาหกรรม เนื่องจากทนความร้อนและแรงกระทบได้ดี การเก็บรักษาและการนำไปใช้งานง่ายกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธ์ เพราะไม่ต้องอาศัยตัวทำละลาย นอกจากนี้ยังสามารถแยกออกจากสารผลิตภัณฑ์ได้ง่าย ทำให้มีค่าใช้จ่ายต่ำ

- กลไกการเกิดปฏิกิริยาในการเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธุ์

กลไกของการเกิดปฏิกิริยาบนตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์มีขั้นตอนที่สำคัญอยู่ 7 ขั้นตอน ดังนี้

1. การถ่ายเทมวลหรือการแพร่จากภายนอกของสารตั้งต้นจากของไหลผ่านไปยังพื้นผิวภายนอกของตัวเร่งปฏิกิริยา โดยในขั้นนี้ยังไม่มีการเปลี่ยนแปลงทางเคมีเกิดขึ้น

2. การถ่ายเทมวลหรือการแพร่ภายในของสารตั้งต้นจากบริเวณปากของรูพรุนผ่านรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยาเข้าไปยังพื้นผิวภายในที่อยู่ใกล้ๆ โดยรูพรุนจะมีขนาดเล็กและมีรูปร่างไม่แน่นอน ทำให้มีการชนกันเองระหว่างโมเลกุลของสารตั้งต้น หรือมีการชนกันของโมเลกุลสารตั้งต้นกับผนังของรูพรุนในระหว่างการแพร่ ขั้นนี้ยังไม่มีการเปลี่ยนแปลงทางเคมีเกิดขึ้น

3. การดูดซับของสารตั้งต้นบนพื้นผิวของปฏิกิริยา (active site) เมื่อโมเลกุลของสารตั้งต้นแพร่เข้าไปถึงในรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยาแล้ว โมเลกุลของสารตั้งต้นจะถูกดูดซับอยู่บนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ตำแหน่งที่ว่องไว (active site) การดูดซับเป็นการเปลี่ยนแปลงทางเคมี ทำให้เกิด chemical species ใหม่เกิดขึ้น ในการเร่งปฏิกิริยานั้น จะเกี่ยวข้องกับการดูดซับเชิงเคมี (chemical adsorption) เสมอ ซึ่งเป็นการเกิดพันธะเคมีระหว่างโมเลกุลของสารตั้งต้นกับผิวหน้าของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นของแข็ง ในที่นี้จะเรียกโมเลกุลของสารตั้งต้นว่า ตัวถูกดูดซับ (adsorbate) และเรียกตัวเร่งปฏิกิริยาของแข็งว่า ตัวดูดซับ (adsorbent)

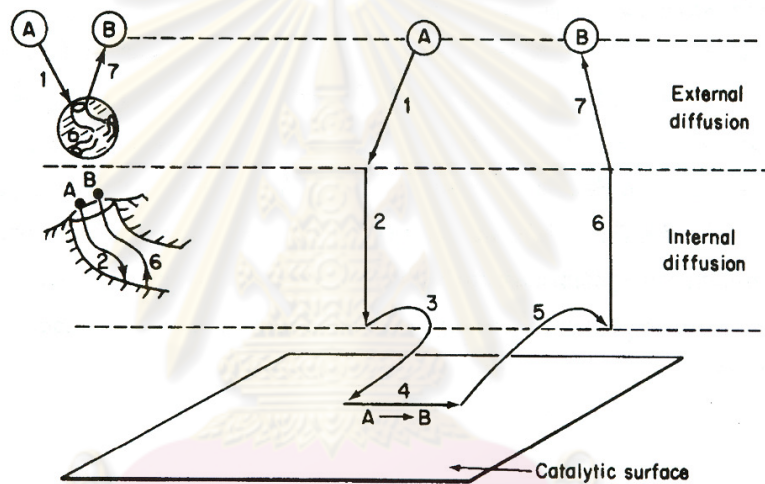
4. การเกิดปฏิกิริยาบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา (surface reaction) โมเลกุลของสารตั้งต้นที่ถูกดูดซับนั้นจะทำปฏิกิริยากับโมเลกุลของสารตั้งต้นอีกโมเลกุลหนึ่งที่ถูกดูดซับและอยู่ข้างเคียง หรือทำปฏิกิริยากับโมเลกุลของสารตั้งต้นอีกโมเลกุลหนึ่งที่มาจากรวมภาคของแก๊ส

5. การคายออก (desorption) ของผลิตภัณฑ์จากผิวหน้าของตัวเร่งปฏิกิริยา ผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นจะหลุดออกจากผิวหน้าของตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งเป็นการเปลี่ยนแปลงทางเคมีขั้นสุดท้าย

6. การแพร่ของผลิตภัณฑ์จากภายในรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยาไปยังบริเวณปากของรูพรุนที่พื้นผิวภายนอก ซึ่งขั้นตอนนี้เป็นกระบวนการย้อนกลับของขั้นที่ 2 ยกเว้นสารที่แพร่ออกมาเป็นผลิตภัณฑ์ไม่ใช่สารตั้งต้น

7. การถ่ายเทมวลภายนอกของผลิตภัณฑ์จากพื้นผิวภายนอกไปยังของไหล (bulk fluid) ผลิตภัณฑ์จะแพร่ออกสู่ภูมิภาคของแก๊ส ขั้นตอนนี้เป็นกระบวนการย้อนกลับของขั้นที่ 1 ยกเว้นสารที่แพร่ออกมาเป็นผลิตภัณฑ์ไม่ใช่สารตั้งต้น

เมื่อใดก็ตามที่ขั้นตอนที่ 1, 2, 6 และ 7 นี้ช้ากว่าขั้นตอนของการเกิดปฏิกิริยาเคมี ปฏิกิริยาเคมีนั้นจะถูกควบคุมโดยกระบวนการแพร่ (diffusion limited or mass transport limited) เมื่อใดก็ตามที่อัตราเร็วในการเกิดปฏิกิริยาเคมีถูกควบคุมโดยการแพร่ แสดงว่าตัวเร่งปฏิกิริยายังไม่ถูกใช้งานเต็มประสิทธิภาพ โดยกลไกการเกิดปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยามีวิธปฏิบัติแสดงดังรูปที่ 2.11



รูปที่ 2. 4 กลไกการเร่งปฏิกิริยาแบบวิธปฏิบัติ ตัวเลขในรูปแบบแต่ละขั้นตอนของกลไกการเร่งปฏิกิริยา ส่วน A แทนสารตั้งต้นชนิด A และ B แทนสารผลิตภัณฑ์ชนิด B (บุศรินทร์ เหมะปะบุตร, 2549)

อย่างไรก็ตามขั้นตอนการแพร่ของสารตั้งต้นจากพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาเข้าไปในรูพรุนจะไม่ขึ้นอยู่กับอัตราการไหลของของไหลที่ไหลผ่านตัวเร่งปฏิกิริยา อัตราเร็วของขั้นตอนนี้จะขึ้นอยู่กับขนาดโมเลกุลของสารตั้งต้น ถ้าหากอนุภาคของตัวเร่งปฏิกิริยามีขนาดใหญ่ โอกาสที่สารตั้งต้นจะแพร่เข้าไปถึงแกนกลางจะลดลง โดยเฉพาะอย่างยิ่งเมื่อเป็นปฏิกิริยาคายความร้อน ดังนั้นตำแหน่งที่ว่องไว (active sites) ที่อยู่บริเวณตอนกลางจะไม่ถูกใช้งาน และถ้าตำแหน่งที่ว่องไวเหล่านี้เป็นโลหะมีค่า เช่น Pt Au และ Ag เป็นต้น ก็จะสิ้นเปลือง ดังนั้นในกรณีของปฏิกิริยาคายความร้อนหรืออนุภาคตัวเร่งปฏิกิริยามีขนาดใหญ่ ตำแหน่งที่ว่องไว จะอยู่เฉพาะบริเวณผิวนอกเท่านั้น การลดความต้านทานการแพร่ภายในรูพรุนทำได้โดยการทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีขนาดอนุภาคเล็ก ส่วนขั้นตอนการดูดซับของสารตั้งต้นบนตำแหน่งที่ว่องไว เป็นขั้นตอนที่สำคัญที่สุดของ

การเกิดปฏิกิริยาบนตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ เพราะการเกิดปฏิกิริยาบนตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์นั้น จำเป็นต้องมีการดูดซับของสารตั้งต้นอย่างน้อยหนึ่งชนิดบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา ในกรณีที่สารตั้งต้นมีมากกว่าหนึ่งชนิด จะเกิดการแข่งกันการดูดซับบนพื้นผิว ถ้าหากสารตั้งต้นตัวหนึ่งสามารถเกาะลงบนพื้นผิวได้ดีกว่าสารตั้งต้นอีกตัวหนึ่งมาก ปฏิกิริยาจะเกิดได้น้อยเพราะความเข้มข้นของสารตั้งต้นบนพื้นผิวของสารที่เกาะได้น้อยจะมีค่าต่ำ ที่สภาวะที่เหมาะสมปริมาณของสารตั้งต้นแต่ละตัวที่อยู่บนพื้นผิวควรมีปริมาณที่พอเหมาะ

2.6.4 องค์ประกอบของตัวเร่งปฏิกิริยา (บุศรินทร์ เหมะปะบุตร, 2549)

โดยทั่วไปตัวเร่งปฏิกิริยาประกอบด้วยสารหลายชนิด แต่พอจะแบ่งออกได้ดังนี้

2.6.4.1 สปีชีส์ที่ว่องไว (active species)

เป็นสารที่ทำหน้าที่เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่แท้จริง ตัวเร่งปฏิกิริยาอาจประกอบด้วยสปีชีส์ที่ว่องไว (active species) ล้วนๆ แต่ในกรณีที่สปีชีส์ที่ว่องไวเป็นสารที่มีราคาแพงหรือมีพื้นที่ผิวต่ำ จะนิยมใช้วิธีเคลือบสปีชีส์ที่ว่องไวลงบนตัวรองรับ

2.6.4.2 ตัวโปรโมเตอร์ (promoter)

เป็นสารที่เติมลงไปเพียงปริมาณเล็กน้อยในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาเพื่อทำให้ความว่องไว (activity) สัดส่วนการเลือกทำปฏิกิริยา (selectivity) และความเสถียร (stability) ดีขึ้น อีกทั้งยังช่วยลดการหลอมรวมตัว (sintering) หรือ การปนเปื้อน (fouling) ลงด้วย แต่ตัวมันเองไม่ได้ทำหน้าที่ในการเร่งปฏิกิริยา โดยทั่วไปตัวส่งเสริม (promoter) สามารถแบ่งเป็น 2 ชนิด คือ textural promoter และ structural promoter

- Textural Promoter

เป็นสารเฉื่อยที่ไปยับยั้งการเกิดซินเทอริง (sintering) ของผลึกระดับไมโคร ณ ตำแหน่งที่ว่องไว (active side) โดยปรากฏในรูปของอนุภาคที่ละเอียดมากและอนุภาคเหล่านี้จะ

ไปแยกอนุภาคของตัวเร่งปฏิกิริยาเพื่อไม่ให้เกิดการรวมตัวกันจึงลดการสูญเสียพื้นที่ของตัวเร่งปฏิกิริยา

คุณสมบัติโดยทั่วไปของ Textural Promoter คือ

1. ต้องมีขนาดอนุภาคที่เล็กกว่าสปีชีส์ที่ว่องไว (active species)
2. ต้องกระจายตัวได้เป็นอย่างดี
3. ต้องไม่ทำปฏิกิริยากับตัวเร่งปฏิกิริยา
4. ต้องมีจุดหลอมเหลวสูง (melting point) ซึ่งโดยทั่วไปเป็นสารประกอบพวกออกไซด์ เช่น SiO_2 , CeO_2 , MgO , TiO_2 เป็นต้น

- Structural Promoter

จะทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงส่วนประกอบทางเคมีของตัวเร่งปฏิกิริยา โดยเฉพาะอัลคาไลน์จะมีผลหลายประการต่อตัวเร่งปฏิกิริยา เช่น

1. ผลเชิงเร่งของอัลคาไลน์ จะเพิ่มการกำจัดโค้กโดยทำปฏิกิริยากับไอน้ำ
2. เกิดตำแหน่งที่เป็นด่าง ทำให้เกิดการเร่งปฏิกิริยาที่ถูกเร่งด้วยด่างได้ดี
3. ทำให้ตำแหน่งที่เป็นกรดมีสภาพเป็นกลาง
4. ปรับปรุงคุณสมบัติการดูดซับของตัวเร่งปฏิกิริยา
5. ป้องกันและลดอัตราของการเปลี่ยนเฟส

2.6.4.3 ตัวยับยั้ง (inhibitor)

ตัวยับยั้ง คือสารที่ทำให้ปฏิกิริยาเกิดได้ช้าลง ในกรณีที่เป็นตัวยับยั้งชนิดแข่งขัน นั้น มันจะแข่งขันกับสารตั้งต้นในการทำพันธะกับตัวเร่งปฏิกิริยา ตัวยับยั้งที่แข็งแรงมากๆ จะสามารถทำพันธะได้อย่างแข็งแรง ทำให้สารตั้งต้นไม่สามารถทำพันธะกับตัวเร่งปฏิกิริยาได้ ในกรณีนี้จะเรียกตัวยับยั้งนี้ว่า สารพอยซัน (poison)

2.6.4.4 ตัวรองรับ (catalyst supports)

เนื่องจากปฏิกิริยาที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ (heterogeneous catalyst) นั้น จะเกิดขึ้นกับอะตอมหรือไอออนที่อยู่บนพื้นผิวของสปีชีส์ที่ว่องไวเท่านั้น อะตอมหรือไอออนที่อยู่ลึกลงไปจะไม่มีโอกาสเข้ามาร่วมทำปฏิกิริยาด้วย ในกรณีที่สปีชีส์ที่ว่องไวเป็นสารที่มีราคาแพงจึงต้องพยายามเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีสารเหล่านี้ปรากฏบนพื้นผิวให้มากที่สุด วิธีหนึ่งที่จะช่วยได้คือการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาให้มีขนาดเล็กมากๆ แต่วิธีการนี้ไม่สามารถเพิ่มพื้นที่ผิวได้มากนัก นอกจากนี้เมื่อนำไปใช้งานในอุณหภูมิสูง อนุภาคเล็กๆ เหล่านี้มีแนวโน้มที่จะหลอมรวมตัวกัน อีกทางหนึ่งที่ยอมรับคือนำเอาสปีชีส์ที่ว่องไวไปเคลือบลงบนวัสดุอื่นที่มีพื้นที่ผิวสูงซึ่งเรียกกันว่าตัวรองรับ ตัวอย่างเช่น อะลูมินา (Al_2O_3) นอกจากจะสามารถเพิ่มพื้นที่ผิวของสปีชีส์ที่ว่องไวแล้ว ยังอาจช่วยเพิ่มประสิทธิภาพของสปีชีส์ที่ว่องไว และลดการหลอมรวมตัวกันของสปีชีส์ที่ว่องไวด้วย

- เกณฑ์การเลือกใช้ตัวรองรับ

1. เชื่อมต่อปฏิกิริยาที่ไม่ต้องการ
2. มีคุณสมบัติทางกลและทางกายภาพตามต้องการ เช่น ความแข็ง ความทนทานต่อการกระแทก ความทนต่อแรงกดอัด ตัวอย่างเช่น ถ้านำตัวเร่งปฏิกิริยาไปใช้ในฟลูอิดไคซ์ ตัวเร่งปฏิกิริยานั้นจะต้องทนต่อสภาวะการกระแทก การเสียดสี ที่เกิดขึ้นในเบดได้ ตัวเร่งปฏิกิริยาที่บรรจุในเบดหนึ่งที่อยู่ทางตอนล่างจะต้องสามารถรับน้ำหนักของเบดและความดันลุดที่เกิดขึ้นได้ เป็นต้น
3. มีเสถียรภาพภายใต้สภาวะการทำงาน ซึ่งอาจเป็นช่วงที่ต้องเผชิญกับอุณหภูมิสูง ซึ่งตัวรองรับนั้นควรจะไม่ต้องมีการเปลี่ยนแปลงโครงสร้าง

4. ความเป็นรูพรุน ขนาดของรูพรุน และการแจกแจงขนาดของรูพรุน ซึ่งจะเกี่ยวข้องกับความสามารถในการแพร่ของสารตั้งต้นเข้าไปในตัวเร่งปฏิกิริยา

5. ราคาไม่ควรแพงเกินไป

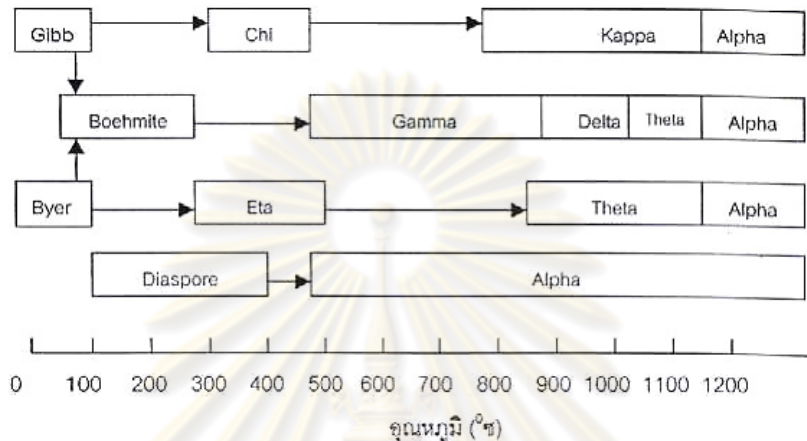
- อะลูมินา (Al_2O_3)

อะลูมินาเป็นตัวรองรับที่ถูกใช้งานมากที่สุด ทั้งนี้เนื่องจากราคาไม่แพง มีโครงสร้างที่มีเสถียรภาพสูง (จุดหลอมเหลวสูงเกินกว่า 2000 องศาเซลเซียส) โครงสร้างที่สำคัญของอะลูมินาที่ใช้ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา คือ เฟสแกมมาอะลูมินา ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) ทั้งนี้เนื่องจากโครงสร้างนี้มีพื้นที่ผิวสูงและมีเสถียรภาพในช่วงอุณหภูมิที่กว้าง ส่วน $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$ ก็เป็นอีกโครงสร้างหนึ่งที่เคยได้รับความนิยม แต่ในปัจจุบันไม่ค่อยนิยมใช้กันเนื่องจากมีความเป็นกรดสูงกว่า $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ อย่างไรก็ตามมีปฏิกิริยาบางอย่างที่ต้องการสภาพที่เป็นกรดของตัวรองรับในการเกิดปฏิกิริยา ตัวอย่างเช่น ปฏิกิริยาฟรีฟอร์มิงของสารประกอบไฮโดรคาร์บอน ซึ่งปฏิกิริยาเริ่มแรกจะเกิดขึ้นบนโลหะ จากนั้นสารผลิตภัณฑ์ระหว่างปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นจะเคลื่อนตัวมาทำปฏิกิริยาต่อบนพื้นผิวของตัวรองรับที่มีความเป็นกรด ตัวเร่งปฏิกิริยาประเภทนี้จึงเรียกว่า bi-functional catalyst หมายถึง ตัวรองรับจะมีส่วนช่วยในการทำปฏิกิริยาด้วย ปัจจุบันการเพิ่มความเป็นกรดของ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ทำโดยการเติมไอออน เช่น คลอไรด์หรือฟลูออไรด์เข้าไปในโครงสร้าง

สำหรับ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ เป็นโครงสร้างที่มีพื้นที่ผิวสูง (ส่วนมากอยู่ในช่วง 200-300 m^2/g) แต่ถ้าได้รับความร้อนจนมีอุณหภูมิขึ้นไปสูงถึง 850 องศาเซลเซียส จะเปลี่ยนโครงสร้างไปเป็นรูปแบบเดลตา (δ) และที่อุณหภูมิสูงเกินกว่า 1100 องศาเซลเซียส จะเปลี่ยนโครงสร้างไปเป็นรูปแบบเทตา (θ) และกลายเป็นรูปแบบแอลฟา (α) ในที่สุด แสดงดังรูปที่ 2.12 ซึ่งในระหว่างนี้โครงสร้างจะเกิดการพังตัว เปลี่ยนแปลงจากโครงสร้างที่มีรูพรุนกลายเป็นโครงสร้างที่หนาแน่นขึ้น และมีพื้นที่ผิวลดลง

นอกจากนี้การมีธาตุบางชนิดปนเปื้อนอยู่ในโครงสร้างของอะลูมินาอาจมีผลต่อการเปลี่ยนโครงสร้างของอะลูมินาเป็นอย่างมาก ตัวอย่างเช่น โซเดียมออกไซด์ Na_2O จะไปเร่งการเกิด sintering ของ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ให้เร็วขึ้น ซึ่งอัตราเร็วนี้จะเพิ่มขึ้นตามปริมาณ Na_2O ที่มีอยู่ แต่สารบางตัว

เช่น La_2O_3 , CeO_2 , BaO และ SiO_2 จะหน่วงการเกิดการหลอมรวมของ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ที่อุณหภูมิสูง จึงทำให้สามารถนำเอา $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ไปใช้งานได้ในอุณหภูมิที่สูงขึ้น



รูปที่ 2. 5 เส้นทางการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างของอะลูมินา กรอบสี่เหลี่ยมแสดงช่วงที่เฟสต่างๆ คงอยู่ ส่วนลูกศรแสดงช่วงที่มีการเปลี่ยนแปลง (สุภชิตา เกริกไกวัด, 2551)

2.6.5 ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะบนตัวรองรับ (metal supported catalyst)

ตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นสารที่ช่วยเพิ่มอัตราเร็วการเกิดปฏิกิริยาเคมีที่สนใจ โดยตัวเร่งปฏิกิริยา มีผลช่วยเพิ่มอัตราเร็วของการเกิดปฏิกิริยาเคมีไปข้างหน้า (forward rate) พร้อมกันกับเพิ่มอัตราเร็วของปฏิกิริยาย้อนกลับ (reverse rate) ทำให้ปฏิกิริยาเคมีที่สนใจเข้าสู่สมดุลเคมี (chemical equilibrium) ได้เร็วขึ้นโดยไม่มีผลต่อสมบัติทางอุณหพลศาสตร์ (thermodynamic) ของปฏิกิริยา เนื่องจากเป็นสมดุลเคมีเดียวกัน

ในอุตสาหกรรม ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ส่วนใหญ่พบอยู่ในรูปของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นโลหะบนตัวรองรับ ด้วยเหตุผลที่ว่าตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดนี้มีข้อดีดังต่อไปนี้

- เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่สามารถจัดหาหรือเตรียมขึ้นได้ง่าย และปลอดภัย

- สามารถใช้ได้กับเครื่องปฏิกรณ์หลายชนิด และในเครื่องปฏิกรณ์ที่ใช้ตัวกลางเป็นของเหลวสามารถนำตัวเร่งปฏิกิริยากลับมาใช้ใหม่ได้โดยการกรอง
- อนุภาคที่เป็นโลหะอยู่แยกกันอย่างเป็นอิสระเมื่อทำการเผาที่อุณหภูมิสูง จึงไม่ทำให้อนุภาคโลหะรวมตัวกันเป็นอนุภาคใหญ่
- ตัวเร่งปฏิกิริยานี้ ตัวรองรับอาจเป็นตัวโปรโมเตอร์ (promoter) ได้อีกด้วย

โดยส่วนข้อดีอื่น ๆ ขึ้นอยู่กับสมบัติเฉพาะตัวของตัวเร่งปฏิกิริยานั้น ๆ และระบบของปฏิกิริยา ได้แก่ ธรรมชาติของโลหะ ชนิดของโปรโมเตอร์ และตัวพุง เป็นต้น

ชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยา

- โลหะนิกเกิล

นิกเกิลเป็นธาตุที่อยู่ในหมู่เดียวกับกับโลหะโนเบล (nobel metal) เช่น พาราเดียม (Pd) และทองคำขาว (Pt) เป็นต้น นิกเกิลเป็นธาตุที่มีเลขอะตอม (atomic number) 28 น้ำหนักอะตอม (atomic weight) 58.69 ความหนาแน่น (density) 8.910 กรัม/มิลลิเมตร จุดหลอมเหลว (melting point) 1445 องศาเซลเซียส จุดเดือด (boiling point) 2900 องศาเซลเซียส อิเล็กตรอนเนกิตีวิตี (electron negativity) 1.8 สถานะออกซิเดชัน (oxidation state) 2.3 การจัดเรียงตัวของอิเล็กตรอน คือ (Ar) $3d^8 4s^2$ นิกเกิลในรูปที่เป็นก้อนของแข็งไม่สามารถติดไฟได้ แต่เมื่อทำให้เป็นเส้นลวดนิกเกิลจะสามารถติดไฟเองได้ ส่วนเม็ดขนาดเล็กของนิกเกิลจะสามารถที่จะติดไฟได้ด้วยตัวเองเมื่อสัมผัสอากาศ โลหะนิกเกิลสามารถใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาได้ ในปฏิกิริยาที่เกี่ยวข้องกับการเติมไฮโดรเจนหรือกำจัดไฮโดรเจน เช่น ในการ Hydrotrating กรดอินทรีย์ในน้ำมันชีวภาพบนตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิล/อะลูมินา อีกทั้งเมื่อมีการเพิ่ม โมลิบดีนัม (Mo) เข้าไปทำหน้าที่เป็นตัวโปรโมเตอร์ให้กับตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิล/อะลูมินาแล้ว จะช่วยส่งเสริมให้มีความว่องไวในการเกิด Hydrotrating เพิ่มขึ้น (Lei and Shi, 2007)

- โลหะแมกนีเซียม

แมกนีเซียม มีสัญลักษณ์ Mg มีเลขอะตอม (atomic number) 12 น้ำหนักอะตอม (atomic weight) 24.3050 ความหนาแน่น (density) 1.738 กรัม/ลูกบาศก์เซนติเมตร จุดหลอมเหลว (melting Point) 650 องศาเซลเซียส จุดเดือด (boiling point) 1090 องศาเซลเซียส อิเล็กตรอนเนกเกติวิตี (electron negativity) 1.31 สถานะออกซิเดชัน (oxidation state) 2 การจัดเรียงตัวของอิเล็กตรอนคือ (Ne) $3s^2$ แมกนีเซียมเป็นธาตุที่มีอยู่มากเป็นอันดับ 8 และเป็นส่วนประกอบของเปลือกโลกประมาณ 2% และเป็นธาตุที่ละลายในน้ำทะเลมากเป็นอันดับ 3 มีการรายงานว่าออกไซด์ของแมกนีเซียม หรือ แมกนีไซต์ (magnesite) มีความไวต่อการแตกตัวของสารที่เกิดจากกระบวนการแกซีฟิเคชันด้วยไอน้ำ โดยช่วยทำให้ปริมาณสารลดลงและเปลี่ยนเป็นแก๊สผลิตภัณฑ์มากขึ้น ในช่วงอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาระหว่าง 780 – 910 องศาเซลเซียส โดยเฉพาะอย่างยิ่งเมื่อนำออกไซด์ของแมกนีเซียมใช้เป็นตัวโปรโมเตอร์สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิล จะสามารถช่วยให้ขนาดผลึกของโลหะนิกเกิลมีความเสถียรขึ้น (Abu et al., 2004: 43)

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

2.7 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

Zhang และคณะ (2005) ศึกษาการเพิ่มประสิทธิภาพของเชื้อเพลิงเหลวจากกระบวนการไพโรไลซิสของชีวมวล ในเครื่องปฏิกรณ์แบบฟลูอิดไคด์เบดโดยถูกออกแบบให้จุชีได้ 5 กิโลกรัม/ชั่วโมง ที่อุณหภูมิ 470 องศาเซลเซียส ในเวลา 2 วินาที ได้ผลิตภัณฑ์เหลวสูงสุดร้อยละ 70 และผลิตภัณฑ์เหลวที่ได้ถูกแยกเป็น 2 เฟส คือ เฟสของน้ำและเฟสของน้ำมัน โคนเฟสน้ำประกอบไปด้วยสารเคมีต่าง ๆ ได้แก่ กรดแอสติก และไฮดรอกซีอะซิโตน โดยการแยกผลิตภัณฑ์เหลวด้วยเทคนิคการแยกส่วนที่ชอบน้ำและส่วนที่ไม่ชอบน้ำ ซึ่งน้ำส่วนใหญ่และสารเคมีที่ละลายน้ำในผลิตภัณฑ์เหลวถูกกำจัดในเฟสของส่วนที่ชอบน้ำ โดยส่วนของเฟสน้ำมันถูกเพิ่มประสิทธิภาพด้วย Co-Mo-P/γ-Al₂O₃ และใช้เตตระจินซึ่งเป็นตัวทำละลายที่ให้ไฮโดรเจน ทำปฏิกิริยาในออโตเครฟ 500 มิลลิลิตร ภายใต้บรรยากาศไฮโดรเจนที่อัตราการให้ความร้อน 10 องศาเซลเซียส/นาที่ ภาวะที่เหมาะสมคือ อุณหภูมิ 360 องศาเซลเซียส เวลาในการเกิดปฏิกิริยา 30 นาที และความดันไฮโดรเจน 2 เมกะปาสคาล ซึ่งไบโอออยล์ที่ไม่ถูกเพิ่มประสิทธิภาพจะละลายอยู่ใน เมทานอล ส่วนน้ำมันที่ถูกเพิ่มประสิทธิภาพแล้วจะละลายในน้ำมัน

Uzun และคณะ (2009) ศึกษาความเร็วและการเร่งกระบวนการไพโรไลซิสของต้นข้าวโพด ในเครื่องปฏิกรณ์แบบท่อเบดนิ่ง โดยภาวะที่เหมาะสมที่สุดที่ให้ผลิตภัณฑ์เหลวสูงสุดคืออุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส อัตราการไหลของ 400 ลูกบาศก์เซนติเมตร/นาที่ และอัตราการให้ความร้อน 500 องศาเซลเซียส/นาที่ โดยตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้เร่งปฏิกิริยาได้แก่ ZSM-5 HY และ USY พบว่า ZSM-5 เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาของกระบวนการไพโรไลซิสที่ให้ผลิตภัณฑ์เหลวสูงสุดร้อยละ 27.55 ในขณะที่ร้อยละน้ำมันที่ได้จากกระบวนการไพโรไลซิสที่ไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเท่ากับ 33.3 ถึงแม้ว่าตัวเร่งปฏิกิริยาจะเปลี่ยนสารประกอบแอลเคนและแอลคีนสายโซ่ยาวไปเป็นสารประกอบไฮโดรคาร์บอนที่มีน้ำหนักโมเลกุลต่ำ แต่ผลิตภัณฑ์น้ำมันที่ได้ต่ำกว่าไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา ตัวเร่งปฏิกิริยา UYS ให้ปริมาณสารประกอบแอโรแมติกสูงที่สุด ส่วนค่าความร้อนสูงขึ้นเมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา เนื่องจากซีโอไลท์สามารถกำจัดออกซิเจน หลังจากเร่งปฏิกิริยาในกระบวนการไพโรไลซิส ปริมาณออกซิเจนในไบโอออยล์น้อยกว่ากระบวนการไพโรไลซิสที่ไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งร้อยละออกซิเจนจากกระบวนการไพโรไลซิสที่ไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเท่ากับ 24.50 และลดลงเป็นร้อยละ 20.23 15.70 และ 19.98 เมื่อใช้ ZSM-5 H-Y และ USY ตามลำดับ

Wu และคณะ (2009) ศึกษาการทำ direct deoxy-liquefaction ของตัวอย่างชีวมวลสามชนิด ได้แก่ ส่วนที่เป็นใบ เปลือก และเนื้อไม้ของต้นปอปลาร์ในเครื่องปฏิกรณ์ที่มีการต้านทานการไหลเข้าของอากาศ (Air-proof stainless steel reactor) ที่อุณหภูมิแตกต่างกันเพื่อให้ได้ปริมาณน้ำมันที่มากที่สุด กล่าวคือน้ำมันที่ได้จากส่วนของใบ เปลือก และเนื้อไม้จะถูกทำขึ้นที่ 350 400 และ 450 องศาเซลเซียส ตามลำดับ โดยในการทดลองมีการใช้ตัวอย่างชีวมวล 5 กรัม ผสมกับน้ำคิดเป็นร้อยละ 15 โดยน้ำหนัก และมีการให้ความร้อนด้วยอัตรา 80 องศาเซลเซียส/นาที่ จากอุณหภูมิห้องจนถึงอุณหภูมิที่เลือกไว้ ใช้เวลาในการทำปฏิกิริยานาน 20-30 นาที ภายใต้ความดัน 5.5-21.0 MPa โดยน้ำมันที่ได้จากการทดลองจะถูกทำการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค GC-MS ซึ่งผลการทดลองที่ได้ชี้ให้เห็นว่าน้ำมันที่ได้จากส่วนทั้งสามของต้นปอปลาร์มีองค์ประกอบที่ค่อนข้างจะแตกต่างกัน กล่าวคือน้ำมันที่ได้จากส่วนของใบนั้นส่วนใหญ่ประกอบไปด้วยสารประกอบไฮโดรคาร์บอน โดยเฉพาะอย่างยิ่งอัลเคน (C7-C29) และแอมโรมาติก แต่มีสารประกอบฟีนอลิกที่ค่อนข้างน้อย ในทางกลับกันน้ำมันที่ได้จากส่วนของเนื้อไม้กลับมีองค์ประกอบส่วนใหญ่เป็นสารประกอบฟีนอลิก และมีสารประกอบไฮโดรคาร์บอนในปริมาณน้อย ส่วนน้ำมันที่ได้จากเปลือกไม้จะมีสารประกอบชนิดดังกล่าวอยู่ในระดับปานกลาง โดยจากผลการทดลองดังกล่าวสามารถอธิบายได้ว่าสารประกอบฟีนอลิกที่เกิดขึ้นนั้นมาจากการสลายตัวทางความร้อนของลิกนิน ซึ่งลิกนินจะพบอยู่มากในส่วนของเนื้อไม้ มากกว่าส่วนที่เป็นเปลือกไม้ และใบไม้ นอกจากนี้ น้ำมันที่ได้จากการทดลองยังถูกนำไปวิเคราะห์ด้วยเทคนิค FT-IR และหาองค์ประกอบแบบแยกธาตุ ในขณะที่ผลิตภัณฑ์จะถูกวิเคราะห์ด้วยเทคนิค GC

Cheng และคณะ (2009) ศึกษาผลของอุณหภูมิและเวลาที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยาที่มีต่อการเปลี่ยนเป็นผลิตภัณฑ์และร้อยละผลได้ของ switchgrass ใน subcritical water ภายใต้บรรยากาศของไนโตรเจนที่มีความดันคงที่ 20 MPa โดยทำการทดลองที่ช่วง 250-350 องศาเซลเซียส และใช้เวลาในการเกิดปฏิกิริยา 1-300 วินาที จากการทดลองพบว่า switchgrass มีการเปลี่ยนเป็นผลิตภัณฑ์สูงสุดซึ่งคิดเป็นร้อยละ 90 ซึ่งเกิดขึ้นเมื่อทำการทดลองที่อุณหภูมิ 350 องศาเซลเซียส เป็นเวลานาน 60 วินาที นอกจากนี้ยังพบว่า subcritical water นั้นมีบทบาทสำคัญในการสนับสนุนการเปลี่ยนเป็นผลิตภัณฑ์ผ่านปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสที่บริเวณผิวหน้าของผลึกเซลลูโลสที่อุณหภูมิต่ำ จึงส่งผลให้ผลได้ของผลิตภัณฑ์ที่ละลายน้ำได้ (ประกอบด้วย oligosaccharides cellobiose glucose xylose 5-HMF และ furfural เป็นหลัก) มากที่สุดที่อุณหภูมิ 250 องศาเซลเซียส แต่เมื่อเพิ่มอุณหภูมิและระยะเวลาในการเกิดปฏิกิริยากลับส่งผลให้ร้อยละการเปลี่ยน

ของชีวมวลและผลได้ของแก๊สผลิตภัณฑ์มากขึ้น ในขณะที่ผลได้ของผลิตภัณฑ์ที่ละลายน้ำได้จะลดลงเนื่องจากมีบางส่วนเกิดการสลายตัวในขั้นทุติยภูมิไปเป็นแก๊สและผลิตภัณฑ์ที่ละลายได้ในเมทานอล สำหรับผลิตภัณฑ์ที่ละลายได้ในเมทานอลนั้นส่วนใหญ่จะประกอบไปด้วยอนุพันธ์ของลิกนิน อันเกิดจากการสลายตัวของลิกนินที่มีขนาดโมเลกุลใหญ่รวมไปถึงการแตกออกของหมู่ฟังก์ชันของสารประกอบคาร์โบไฮเดรตที่อุณหภูมิสูง ซึ่งส่งผลให้เกิดสารประกอบที่มีความเป็นขี้ต๋องนั่นเอง

Mazaheri และคณะ (2010) ศึกษาถึงประสิทธิภาพของการใช้ subcritical water ในการสลายตัวของ oil palm fruit press fiber (FPF) ให้กลายเป็นผลิตภัณฑ์ของเหลว ซึ่งการสลายตัวของ FPF ได้ถูกทำขึ้นในเครื่องปฏิกรณ์แบบกะภายใต้ความดันสูง ร่วมกับการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะ ได้แก่ $ZnCl_2$ และตัวเร่งปฏิกิริยาเบส ได้แก่ Na_2CO_3 และ $NaOH$ เปรียบเทียบกับกรณีที่ไม่มีการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา โดยการทดลองแต่ละครั้งมีการใช้ FPF หนัก 10 กรัม ร่วมกับน้ำ 100 มิลลิลิตร และตัวเร่งปฏิกิริยาคิดเป็นร้อยละ 10 โดยน้ำหนัก ทำปฏิกิริยาภายใต้บรรยากาศของไนโตรเจนที่มีความดันเริ่มต้น 10 bar ที่อุณหภูมิ 483 - 603 K เป็นเวลานาน 90 นาที และจากการทดลองพบว่าร้อยละการเปลี่ยนของของแข็งนั้นมีค่าที่เพิ่มขึ้นจากร้อยละ 54.9 เป็น 75.8 เมื่อมีการเพิ่มอุณหภูมิในการเกิดปฏิกิริยาจาก 483 K เป็น 603 K ในขณะเดียวกันผลได้ของของเหลวได้เพิ่มขึ้นจากร้อยละ 28.8 เป็น 39.1 ซึ่งผลิตภัณฑ์ของเหลวที่ได้จากการทดลองนั้นมีสมบัติที่คล้ายกับ bio-oil (สามารถละลายได้ในตัวทำละลายเบนซีน ไดเอทิลอีเทอร์ และอะซิโตน) และยังสามารถละลายน้ำได้อีกด้วย และเมื่อมีการเติมตัวเร่งปฏิกิริยา $ZnCl_2$ ลงไป พบว่าร้อยละการเปลี่ยนเป็นของเหลวมีค่าเพิ่มขึ้นเพียงเล็กน้อยเมื่อเทียบกับกรณีที่ไม่มีการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา ในขณะที่ร้อยละการเปลี่ยนเป็นน้ำมันกลับเพิ่มขึ้นอย่างเห็นได้ชัด อย่างไรก็ตามเมื่อมีการเติม Na_2CO_3 และ $NaOH$ ลงไป กลับพบว่าร้อยละการเปลี่ยนเป็นของเหลวมีค่าเกือบถึง 90 จึงสรุปได้ว่าการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเบสในการสลายตัว FPF ร่วมกับ subcritical water จะให้ผลิตภัณฑ์หลักเป็น bio-oil และถึงแม้ว่าของแข็งจะมีร้อยละการเปลี่ยนที่มากขึ้นเมื่อใช้อุณหภูมิในการเกิดปฏิกิริยาที่มากขึ้น แต่ผลิตภัณฑ์ของเหลวกลับไม่ได้เพิ่มขึ้นแต่อย่างใดเนื่องจากมีอัตราการเปลี่ยนเป็นมากกว่าเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น

Akhtar และคณะ (2010) ศึกษาผลของตัวเร่งปฏิกิริยาเบส (NaOH KOH และ K_2CO_3) และอัตราส่วนระหว่างชีวมวลกับน้ำที่มีต่อกระบวนการ liquefaction ของทลายปาล์มเปล่า (EPFB) ใน subcritical water ภายใต้บรรยากาศของไนโตรเจนที่มีความดันคงที่ 20-45 MPa ที่ 270 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 20 นาที ซึ่งจากการทดลองพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา K_2CO_3 มีความไวต่อการเร่งปฏิกิริยาการสลายตัวของทลายปาล์มเปล่ามากที่สุด รองลงมาคือ KOH และ NaOH ตามลำดับ เนื่องจาก K_2CO_3 สามารถทำปฏิกิริยากับน้ำได้เป็น KOH ที่สามารถเร่งปฏิกิริยาการสลายตัวของชีวมวลต่อได้อีก และเมื่อใช้ K_2CO_3 ความเข้มข้น 1.0 M ร่วมกับส่วนผสมระหว่างชีวมวลกับน้ำที่มีอัตราส่วน 2:10 พบว่าทลายปาล์มเปล่าเกิดการเปลี่ยนแปลงสูงสุดซึ่งคิดเป็น 72.4 ผลได้ของของเหลวคิดเป็นร้อยละ 68 โดยน้ำหนัก และมีร้อยละการสลายตัวของลิกนินคิดเป็น 65.6 แต่เมื่อใช้อัตราส่วนระหว่างชีวมวลกับน้ำที่มากกว่า 2:10 กลับพบว่าร้อยละการเปลี่ยนของชีวมวลและผลได้ของของเหลวมีค่าลดลง สำหรับองค์ประกอบของของเหลวที่ได้จากการทดลองส่วนใหญ่แล้วเป็นฟีนอลและเอสเทอร์ โดยพบร้อยละฟีนอลสูงสุดถึง 60.1 เมื่อใช้ K_2CO_3 ความเข้มข้น 1.0 M เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาร่วมกับชีวมวล 5 g และน้ำ 25 ml ในขณะที่เมื่อใช้ NaOH ความเข้มข้น 1.0 M เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาพบร้อยละสูงสุดของเอสเทอร์คิดเป็น 86.4 โดยน้ำหนักของของเหลว

Pan และคณะ (2010) ศึกษาอิทธิพลของอุณหภูมิและอัตราส่วนระหว่างสารป้อนกับตัวเร่งปฏิกิริยาต่อผลได้ของผลิตภัณฑ์น้ำมัน (bio-oils) ในการไพโรไลซิสกากของเหลือ Nannochloropsis sp. (ซึ่งเป็นสาหร่ายสีเขียวชนิดหนึ่ง) ทั้งกรณีที่ไม่ใช้และใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา HZSM-5 ในเครื่องปฏิกรณ์เบดนิ่ง ซึ่งจากการทดลองพบว่าน้ำมันที่ได้จากการไพโรไลซิสกากของเหลือ Nannochloropsis sp. ร่วมกับตัวเร่งปฏิกิริยามีปริมาณออกซิเจนที่ต่ำกว่า (19.5 wt.%) และมีค่าความร้อนที่สูงกว่า (32.7 MJ/kg) กรณีที่ไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา กล่าวคือมีปริมาณออกซิเจนที่ 30.1 wt.% และมีค่าความร้อนที่ 24.6 MJ/kg โดยองค์ประกอบของน้ำมันที่ได้จากการไพโรไลซิสโดยไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาจะประกอบด้วยไฮโดรคาร์บอนที่มีสายโซ่ยาว (long carbon chain compounds with various terminal groups) เป็นหลัก ในขณะที่น้ำมันที่ได้จากการไพโรไลซิสร่วมกับตัวเร่งปฏิกิริยาจะประกอบด้วยสารประกอบอะโรมาติกเป็นหลัก ซึ่งน้ำมันที่ได้จากการกระบวนการดังกล่าวมีสมบัติเด่น จนอาจกล่าวได้ว่าการได้กากของเหลือ Nannochloropsis sp. สามารถใช้เป็นแหล่งพลังงานในอนาคตได้

Pütün (2010) ศึกษาอิทธิพลของอุณหภูมิ (400 500 550 และ 700 องศาเซลเซียส) ที่มีต่อการไพโรไลซิสเมลต์ไฝายในเครื่องปฏิกรณ์เบตนิ่งภายใต้การไหลของไนโตรเจน สำหรับการทดลองในกรณีที่ไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา พบว่าผลได้ของน้ำมันสูงสุดคิดเป็น 48.30% ที่ 550 องศาเซลเซียส และอัตราการไหลของไนโตรเจน 200 mL/min และที่ภาวะที่เหมาะสมในการเกิดปฏิกิริยา ชีวมวลจะถูกไพโรไลซิสร่วมกับตัวเร่งปฏิกิริยา MgO ที่ความเข้มข้นต่างๆ (ร้อยละ 5 10 15 และ 20 โดยน้ำหนักของน้ำหนักชีวมวล) ซึ่งการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาได้ส่งผลให้ผลได้ของน้ำมันลดลง แต่เพิ่มคุณภาพของน้ำมันในรูปของค่าความร้อน การกระจายตัวของไฮโดรคาร์บอน และการจำกัดหมู่ของสารประกอบออกซิเจน และยังสังเกตได้ว่าการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาในปริมาณที่เพิ่ม ส่งผลให้เกิดการลดลงของน้ำมัน ในขณะที่ผลได้ของและถ่านชาร์เพิ่มขึ้น โดยน้ำมันที่ได้จากกรณีดังกล่าวประกอบด้วยไฮโดรคาร์บอนขนาดเล็กที่อยู่ในช่วงของดีเซล ซึ่งมีคุณค่าต่อการใช้เป็นแหล่งเชื้อเพลิงเหลวที่มีศักยภาพ

French และ Czernik (2010) ได้ศึกษาการปรับปรุงคุณภาพน้ำมันจากการไพโรไลซิสเร็วด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาต่างๆ ในกลุ่มของซีโอไรต์ (zeolites) ซึ่งมีประสิทธิภาพในการดึงออกซิเจนออกจากสารประกอบอินทรีย์และเปลี่ยนให้กลายเป็นสารประกอบไฮโดรคาร์บอน ชีวมวลที่ใช้ในงานวิจัยนี้มี 3 ชนิด ได้แก่ เซลลูโลส ลิกนิน และไม้ aspen โดยจะถูกไพโรไลซิสในเครื่องปฏิกรณ์แบบ semi-continuous flow reactor ซึ่งทำจากแก้วควอร์ซ และมีตัวเร่งปฏิกิริยาวางอยู่ อุณหภูมิที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาอยู่ในช่วง 400 ถึง 600 องศาเซลเซียส อัตราส่วนของตัวเร่งปฏิกิริยาต่อชีวมวลอยู่ในช่วงร้อยละ 5 ถึง 10 โดยน้ำหนัก จากผลการทดลองพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาในกลุ่มของซีโอไรต์คือนิกเกิล โคบอลต์ เหล็ก และแคลเซียมบนตัวรองรับ ZSM-5 สามารถส่งเสริมประสิทธิภาพในการเกิดปฏิกิริยา deoxygenation ได้เป็นอย่างดี โดยเฉพาะที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส การใช้ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลบนตัวรองรับ ZSM-5 จะให้ผลได้ของสารประกอบไฮโดรคาร์บอนจากไม้ aspen สูงที่สุดคิดเป็นร้อยละ 16 โดยน้ำหนัก และที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส weight hourly space velocity (WHSV) เท่ากับ 4 ในช่วงการทำปฏิกิริยาไม่เกิน 4 นาที จะให้ประสิทธิภาพในการเกิดปฏิกิริยา deoxygenation ซีโอไรต์ ที่ดีที่สุดด้วย อย่างไรก็ตามตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีรูพรุนขนาดใหญ่จะส่งผลให้ประสิทธิภาพในการเกิดปฏิกิริยา deoxygenation ลดลง นอกจากนี้ตัวเร่งที่ใช้ทำปฏิกิริยาตั้งแต่ 4 นาทีขึ้นไป จะมีความว่องไวต่อการเกิดปฏิกิริยาลดลง จึงจำเป็นต้องทำ regeneration ในภายหลัง

สุภชิตา เกริกไคว้ว (2008) ศึกษาการแปรรูปทะลายปาล์มเปล่าเป็นเชื้อเพลิง ด้วยกระบวนการแกซีฟิเคชันด้วยไอน้ำ โดยมีตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{NiO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ช่วยในการสลายตัวของน้ำมันทาร์ (tar) ที่เกิดขึ้น ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลถูกปรับปรุงประสิทธิภาพด้วยแมกนีเซียมออกไซด์ (MgO) และซีเรียมออกไซด์ (CeO_2) โดยนำไปทดสอบประสิทธิภาพในเตาปฏิกรณ์แบบเบดนิ่ง (fixed bed reactor) จากผลการทดลองพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลที่ผ่านการปรับปรุงประสิทธิภาพด้วยแมกนีเซียม ($\text{NiO}/\text{MgO}/\text{Al}_2\text{O}_3$) และซีเรียม ($\text{NiO}/\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$) จะมีประสิทธิภาพในการสลายตัวน้ำมันทาร์ และมีเสถียรภาพสูงขึ้นเมื่อเปรียบเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาที่ไม่ได้ผ่านการปรับปรุง และเมื่อทำการศึกษาผลของอุณหภูมิในการแคลไซน์และเทคนิคการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีต่อเสถียรภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านการปรับปรุงประสิทธิภาพด้วยแมกนีเซียม แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 950 องศาเซลเซียส และเตรียมด้วยเทคนิคเคลือบฝังตามลำดับ ($\text{NiO}/\text{MgO}/\text{Al}_2\text{O}_3$) จะมีเสถียรภาพสูงที่สุดเมื่อเปรียบเทียบกับ การปรับปรุงประสิทธิภาพด้วยซีเรียม ($\text{NiO}/\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$) ทั้งนี้เนื่องมาจากการมีผลึกของแมกนีเซียมอะลูมิเนต (MgAl_2O_4) อยู่ในโครงสร้าง ซึ่งเป็นองค์ประกอบที่มีเสถียรภาพทางความร้อนสูง



ศูนย์วิจัยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

บทที่ 3

เครื่องมือและวิธีการทดลอง

3.1 สารตั้งต้นและสารเคมี

- 1) ไม้กระถินยักษ์ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 75 – 150 ไมโครเมตร (จาก บริษัท ปตท. จำกัด(มหาชน))
- 2) ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลโมลิบดีนัม (NiMo) (จาก บริษัท ปตท. จำกัด(มหาชน))
- 3) ตัวเร่งปฏิกิริยาแมกนีเซียมออกไซด์ (MgO)
- 4) ไดคลอโรมีเทน (CH_2Cl_2)
- 5) แก๊สไนโตรเจน 99.99% จาก บริษัท แพรกแอร์ (ประเทศไทย) จำกัด

3.2 เครื่องมือและอุปกรณ์ที่ใช้ในการทดลอง

3.2.1 อุปกรณ์ที่ใช้ในการเตรียมกระถินยักษ์

1. เครื่องบดชีวมวลชนิดหยาบ
2. เครื่องบดชีวมวลชนิดละเอียด
3. ตะแกรงร่อนขนาด 75 และ 150 ไมโครเมตร

3.2.2 เครื่องปฏิกรณ์แรงดันสูง (Parr reactor)

เครื่องปฏิกรณ์แรงดันสูง ขนาด 250 มิลลิลิตร ตัวเครื่องปฏิกรณ์ทำจากเหล็กกล้าไร้สนิม (stainless steel) ตัวเครื่องและอุปกรณ์ที่ประกอบกับเครื่อง สามารถทนอุณหภูมิและแรงดันได้

สูงสุด 500 องศาเซลเซียส และ 350 บาร์ ตามลำดับ การประกอบเครื่องเมื่อเริ่มดำเนินการทดลอง จะเป็นไปตามรูปที่ 3.1



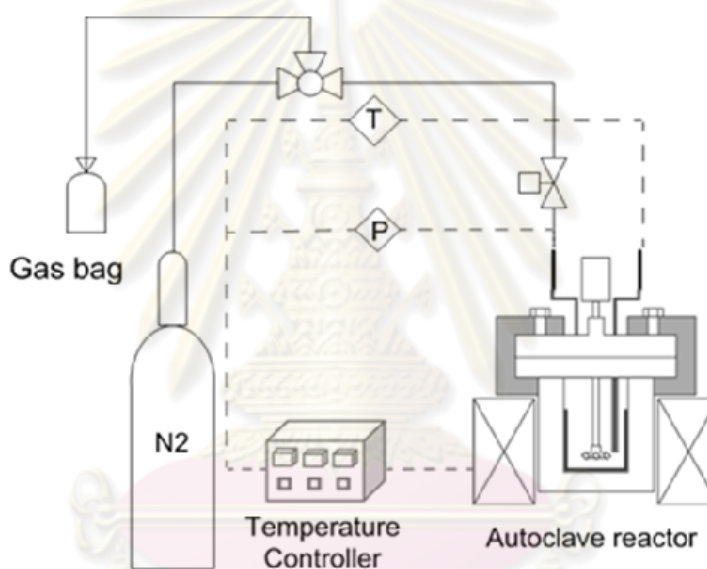
รูปที่ 3. 1 เครื่องปฏิกรณ์แรงดันสูง (Parr reactor)

3.2.3 อุปกรณ์ที่ใช้ในเครื่องปฏิกรณ์แรงดันสูง แสดงได้ดังรูปที่ 3.2

เครื่องปฏิกรณ์ที่ใช้ในงานวิจัย ประกอบด้วยส่วนต่างๆ ดังต่อไปนี้

1. ถังยแก้ว ขนาด 150 มิลลิลิตร
2. ถังแก๊สไนโตรเจน 99.99%
3. อุปกรณ์วัดและควบคุมอุณหภูมิ (temperature controller)

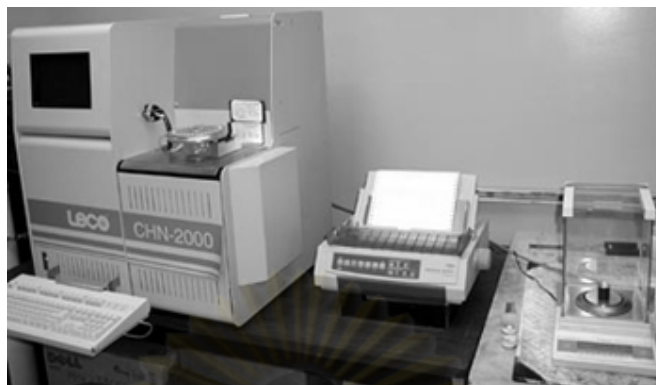
4. ส่วนให้ความร้อน (heater)
5. เกจวัดความดัน (pressure gauge)
6. ระบบหล่อเย็น (cooling system)
7. ถุงเก็บแก๊สตัวอย่าง (sampling bag) ขนาด 2 ลิตร



รูปที่ 3. 2 แบบจำลองของอุปกรณ์ต่างๆ ที่ใช้กับเครื่องปฏิกรณ์แรงดันสูง

3.2.4 เครื่องวิเคราะห์แบบแยกธาตุ (CHN analyzer)

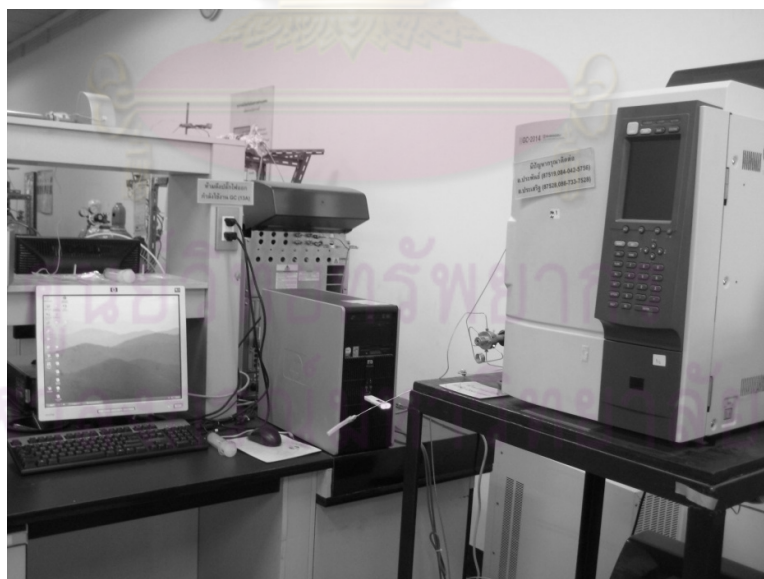
งานวิจัยนี้ใช้เครื่องวิเคราะห์แบบแยกธาตุ ยี่ห้อ Leco รุ่น CHN-2000 ดังแสดงในรูปที่ 3.3 สำหรับการวิเคราะห์ธาตุองค์ประกอบคาร์บอน ไฮโดรเจน และ ไนโตรเจน ในตัวอย่างชีวมวลและน้ำมันชีวภาพ โดยคิดเป็นร้อยละธาตุองค์ประกอบแต่ละชนิด โดยน้ำหนักของชีวมวลหรือน้ำมันชีวภาพที่ทำการวิเคราะห์



รูปที่ 3. 3 เครื่องวิเคราะห์แบบแยกธาตุ (CHN analyzer)

3.2.5 เครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี (gas chromatography)

งานวิจัยนี้ใช้เครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี ยี่ห้อ Shimadzu รุ่น GC-2014 ดังแสดงในรูปที่ 3.4 สำหรับใช้ในการวิเคราะห์องค์ประกอบและปริมาณของแก๊สผลิตภัณฑ์ที่ผลิตได้จากเครื่องปฏิกรณ์ โดยสภาวะที่ใช้ในการวิเคราะห์แก๊สแสดงดังตารางที่ 3.1



รูปที่ 3. 4 เครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี (gas chromatography)

ตารางที่ 3. 1 ภาวะที่ใช้ในการวิเคราะห์ผลิตภัณฑ์แก๊สด้วยเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี (gas chromatography)

แก๊สพา (carrier gas)	แก๊สอากอน (Ar)
ชนิดคอลัมน์	unibeads C packed
อุณหภูมิการฉีด (injector temperature)	120 องศาเซลเซียส
อุณหภูมิคอลัมน์	50 ถึง 180 องศาเซลเซียส
ระบบตรวจวัด (detector)	ระบบวัดสภาพการนำความร้อน (TCD)

3.2.6 เครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี-แมสสเปกโตรเมตรี (gas chromatography-mass spectrometry)

งานวิจัยนี้ใช้เครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี-แมสสเปกโตรเมตรี ยี่ห้อ shimadzu รุ่น GC-2010 ดังแสดงในรูปที่ 3.5 สำหรับใช้ในการวิเคราะห์ห้องคัมภ์ประกอบของทาร์ที่เก็บได้จากเครื่องปฏิกรณ์ โดยสภาวะที่ใช้ในการวิเคราะห์ห้องคัมภ์ประกอบของทาร์นั้น แสดงดังตารางที่ 3.2



รูปที่ 3. 5 เครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี-แมสสเปกโตรเมตรี (gas chromatography-mass spectrometry)

ตารางที่ 3. 2 ภาวะที่ใช้ในการวิเคราะห์แก๊สด้วยเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี-แมสสเปกโทรเมตรี (gas chromatography-mass spectrometry)

แก๊สพา (carrier gas)	แก๊สฮีเลียม (He)
ชนิดคอลัมน์	DB-5 column
อุณหภูมิการฉีด (injector temperature)	200 องศาเซลเซียส
อุณหภูมิคอลัมน์ (oven column temperature)	40 ถึง 200 องศาเซลเซียส
อุณหภูมิท่อส่งผ่าน (transfer line temperature)	200 องศาเซลเซียส
อุณหภูมิในการผลิตไอออน (ion source temperature)	200 องศาเซลเซียส

3.3 การออกแบบการทดลอง

ศึกษาปัจจัยต่างๆที่มีอิทธิพลต่อกระบวนการปรับปรุงคุณภาพน้ำมันจากชีวมวลแบบขั้นตอนเดียวด้วยเครื่องปฏิกรณ์แรงดันสูง (Parr reactor) พร้อมทั้งหาภาวะที่เหมาะสมที่สุดในการทดลอง

ตารางที่ 3. 3 ตัวแปรและขอบเขตของตัวแปรที่ทำการศึกษา

ตัวแปร	ขอบเขต
1.อุณหภูมิ (องศาเซลเซียส)	350, 375, 400
2.อัตราส่วนระหว่างน้ำกับชีวมวล	1:1, 4:1
3.เวลาในการเกิดปฏิกิริยา (นาที)	0, 60
4.ชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยา	NiMo, MgO

3.4 วิธีการทดลอง

3.4.1 การเตรียมชีวมวล

บดและคัดขนาดไม้กระถินยักษ์และซีเลื่อยให้มีเส้นผ่านศูนย์กลาง 75 ถึง 150 ไมโครเมตร

3.4.2 การวิเคราะห์สมบัติของชีวมวล

3.4.2.1 การวิเคราะห์แบบประมาณ (proximate analysis)

วิเคราะห์แบบประมาณตามวิธีมาตรฐานของ ASTM D3172-3175 ได้แก่ ปริมาณความชื้น ปริมาณเถ้า ปริมาณสารระเหยได้ และปริมาณคาร์บอนคงตัว

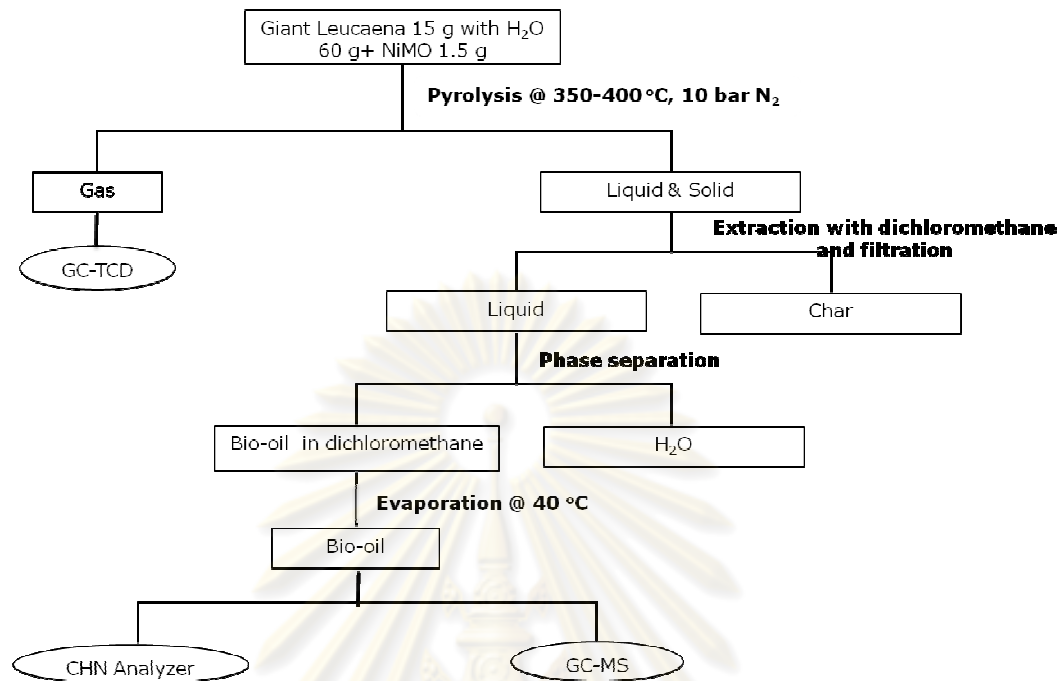
3.4.2.2 การวิเคราะห์แบบแยกธาตุ (ultimate analysis)

วิเคราะห์หาปริมาณองค์ประกอบต่างๆ ได้แก่ คาร์บอน (C) ไฮโดรเจน (H) และไนโตรเจน (N) ด้วยเครื่อง CHN analyzer

3.4.3 ขั้นตอนในกระบวนการปรับปรุงคุณภาพน้ำมันจากชีวมวลแบบขั้นตอนเดียวด้วยเครื่องปฏิกรณ์แรงดันสูง (Parr reactor)

1. บรรจุชีวมวลจำนวน 15 กรัม ร่วมกับน้ำ 60 กรัม (ซึ่งคิดเป็น 4 เท่า ของน้ำหนักของชีวมวล) ลงในเครื่องปฏิกรณ์แรงดันสูง
2. บรรจุตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิล/โมลิบดีนัม 1.5 g (คิดเป็นร้อยละ 10 โดยน้ำหนักของชีวมวล) ลงในเครื่องปฏิกรณ์แรงดันสูง
3. ทำการเผาไล่ด้วยไนโตรเจนเพื่อกำจัดสิ่งปนเปื้อนตามท่อหรือในระบบ แล้วจึงอัดไนโตรเจนลงในเครื่องปฏิกรณ์จนได้ความดัน 10 บาร์ และให้ความร้อนจนถึงอุณหภูมิ 350-400 องศาเซลเซียส

4. หลังจากเสร็จสิ้นการดำเนินการดำเนินปฏิกิริยา นำผลิตภัณฑ์แก๊สที่ได้ไปวิเคราะห์ด้วยเครื่องโครมาโตกราฟี (GC)
5. ส่วนผลิตภัณฑ์ที่เหลือซึ่งมีลักษณะเป็นของผสม นำไปสกัดด้วยตัวทำละลายไดคลอโรมีเทน (CH_2Cl_2) จะได้น้ำมันชีวภาพออกมาผสมอยู่กับตัวทำละลาย และส่วนของน้ำจะถูกแยกออกไป
6. ทำการกรองของแข็งออกจากผลิตภัณฑ์ของผสม แล้วจึงนำผลิตภัณฑ์ที่เหลือไประเหยต่อที่อุณหภูมิ 40 องศาเซลเซียส เพื่อแยกตัวทำละลายออกจากผลิตภัณฑ์ของเหลวชีวภาพที่ได้
7. นำน้ำมันที่ได้ไปวิเคราะห์แบบแยกธาตุ ปริมาณน้ำ และองค์ประกอบของน้ำมันด้วยเครื่อง CHN analyzer และ GC-MS ตามลำดับ
8. ปิดเครื่องปั้มน้ำ เครื่องให้ความร้อนสำหรับผลิตไอน้ำ และเตาให้ความร้อน
9. เมื่ออุณหภูมิลดลงต่ำกว่า 200 องศาเซลเซียส จึงปิดแก๊สไนโตรเจน แล้วทำการเก็บสารที่เหลือออกมาชั่งน้ำหนักและวิเคราะห์หาปริมาณคาร์บอนด้วยเครื่อง CHN analyzer ต่อไป



รูปที่ 3. 4 แผนผังขั้นตอนการทดลอง

ศูนย์วิจัยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

บทที่ 4

ผลการวิเคราะห์ข้อมูล

งานวิจัยนี้ ศึกษากระบวนการผลิตน้ำมันชีวภาพที่มีปริมาณออกซิเจนต่ำแบบขั้นตอนเดียวจากไม้กระถินยักษ์ ดำเนินการทดลองในเครื่องปฏิกรณ์แรงดันสูง โดยศึกษาอิทธิพลของปัจจัยดำเนินการต่างๆ ได้แก่ อุณหภูมิของกระบวนการไพโรไลซิสในช่วง 350 ถึง 400 องศาเซลเซียส เวลาในการเกิดปฏิกิริยา อัตราส่วนของน้ำต่อชีวมวล และชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยา ที่มีต่อร้อยละผลได้และองค์ประกอบของน้ำมันชีวภาพ โดยทำการวิเคราะห์องค์ประกอบของผลิตภัณฑ์น้ำมันชีวภาพที่ได้จากกระบวนการไพโรไลซิสที่ภาวะต่างๆ ด้วยเครื่องมือวิเคราะห์แบบแยกธาตุ (CHN Analyzer) และเทคนิคแก๊สโครมาโทกราฟี-แมสสเปกโตรเมตรี (GC/MS) และวิเคราะห์องค์ประกอบผลิตภัณฑ์แก๊สด้วยเทคนิคแก๊สโครมาโทกราฟี แบ่งออกได้เป็น 6 ส่วน ดังนี้

- ผลการวิเคราะห์องค์ประกอบทางเคมีของไม้กระถินยักษ์ ได้แก่ การวิเคราะห์แบบประมาณ (proximate analysis) และการวิเคราะห์แบบแยกธาตุ (ultimate analysis)
- ผลการวิเคราะห์พฤติกรรมการสลายตัวของความร้อนของไม้กระถินยักษ์ด้วยเครื่อง thermogravimetric analyzer (TG-DTA)
- ผลของอุณหภูมิไพโรไลซิส
 - ผลของอุณหภูมิไพโรไลซิสต่อร้อยละผลได้ของน้ำมันชีวภาพ
 - ผลของอุณหภูมิไพโรไลซิสต่อองค์ประกอบออกซิเจนในน้ำมันชีวภาพ
- ผลของเวลาในการเกิดปฏิกิริยา
 - ผลของเวลาในการเกิดปฏิกิริยาต่อร้อยละผลได้ของน้ำมันชีวภาพ
 - ผลของเวลาในการเกิดปฏิกิริยาต่อองค์ประกอบออกซิเจนในน้ำมันชีวภาพ
- ผลของอัตราส่วนระหว่างน้ำต่อชีวมวล
 - ผลของอัตราส่วนระหว่างน้ำต่อชีวมวลต่อร้อยละผลได้ของน้ำมันชีวภาพ
 - ผลของอัตราส่วนระหว่างน้ำต่อชีวมวลต่อองค์ประกอบออกซิเจนในน้ำมันชีวภาพ
- ผลของชนิดตัวเร่งปฏิกิริยา
 - ผลของชนิดตัวเร่งปฏิกิริยาต่อร้อยละผลได้ของน้ำมันชีวภาพ
 - ผลของชนิดตัวเร่งปฏิกิริยาต่อองค์ประกอบออกซิเจนในน้ำมันชีวภาพ

4.1 ศึกษาองค์ประกอบทางเคมีของชีวมวล

จากผลการวิเคราะห์แบบประมาณ (proximate analysis) และแบบแยกธาตุ (ultimate analysis) ของไม้กระถินยักษ์แสดงในตารางที่ 4.1 พบว่าไม้กระถินยักษ์มีองค์ประกอบของสารระเหยค่อนข้างสูง แต่มีคาร์บอนคงตัวค่อนข้างต่ำ นอกจากนี้เมื่อพิจารณาธาตุองค์ประกอบแล้วพบว่าอัตราส่วนระหว่างออกซิเจนต่อคาร์บอนนั้นมีค่าเป็น 0.86 บ่งบอกได้ว่ามีปริมาณออกซิเจนค่อนข้างสูงในชีวมวล ซึ่งจะส่งผลต่อปริมาณออกซิเจนที่สูงในน้ำมันดิบที่ไม่ได้ผ่านกระบวนการปรับปรุงคุณภาพได้ ดังแสดงในตารางที่ 4.2

ตารางที่ 4. 1 ผลการวิเคราะห์แบบประมาณ (proximate analysis) และแบบแยกธาตุ (ultimate analysis) ของไม้กระถินยักษ์

Proximate analysis (wt%, as received)		Ultimate analysis (wt%, daf)		Heating Value* (MJ/kg)
Moisture	9.68	C	49.99	20.24
Volatile matter	79.48	H	6.19	
Fixed carbon*	8.78	N	0.80	
Ash	2.06	O*	43.02	

คาร์บอนคงตัว* = 100-ผลรวมขององค์ประกอบแต่ละชนิดยกเว้นคาร์บอนคงตัว

ออกซิเจน* = 100-ผลรวมของธาตุแต่ละชนิดยกเว้นออกซิเจน

ค่าความร้อน* (Demirbas, 1997)

ตารางที่ 4. 2 สมบัติของน้ำมันดิบจากกระถินยักษ์ (450 องศาเซลเซียส) ที่ยังไม่ผ่านการปรับปรุงคุณภาพ

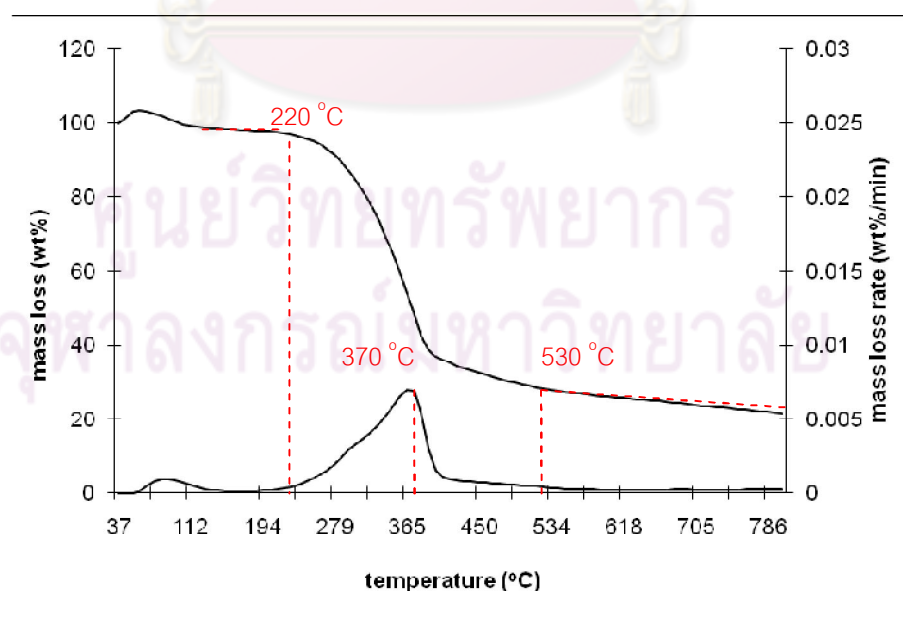
Ultimate analysis (wt%, daf)	Raw bio-oil
C	50.36
H	8.09
N	0.62
O*	40.93

ออกซิเจน* = 100-ผลรวมของธาตุแต่ละชนิดยกเว้นออกซิเจน

daf* = dry ash free

4.2 พฤติกรรมการสลายตัวทางความร้อนของชีวมวล

การวิเคราะห์พฤติกรรมการสลายตัวทางความร้อนของไม้กระถินยักษ์ ด้วยเครื่อง thermogravimetric analyzer (TG-DTA) แสดงได้ดังในรูปที่ 4.1 พบว่าไม้กระถินยักษ์เริ่มสลายตัวที่อุณหภูมิ 220 องศาเซลเซียส สลายตัวมากที่สุดที่อุณหภูมิ 370 องศาเซลเซียส และสลายตัวอย่างสมบูรณ์ที่อุณหภูมิ 530 องศาเซลเซียส

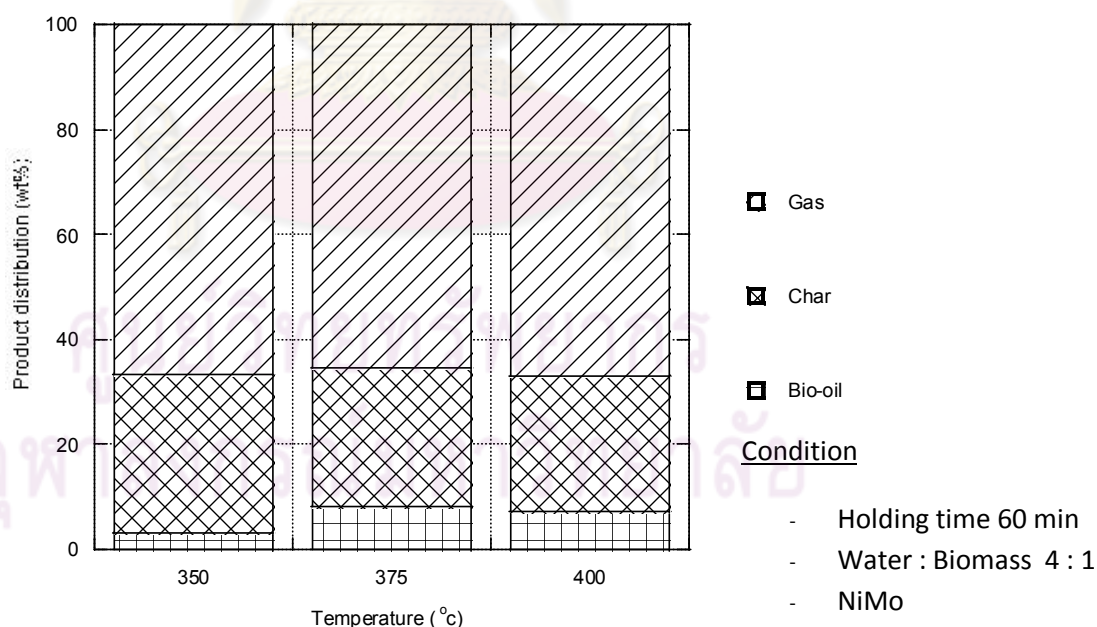


รูปที่ 4.1 พฤติกรรมการสลายตัวทางความร้อนของไม้กระถินยักษ์จากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค TG-DTA

4.3 ผลของอุณหภูมิไพโรไลซิส

4.3.1 ผลของอุณหภูมิไพโรไลซิสต่อร้อยละผลได้ของน้ำมันชีวภาพ

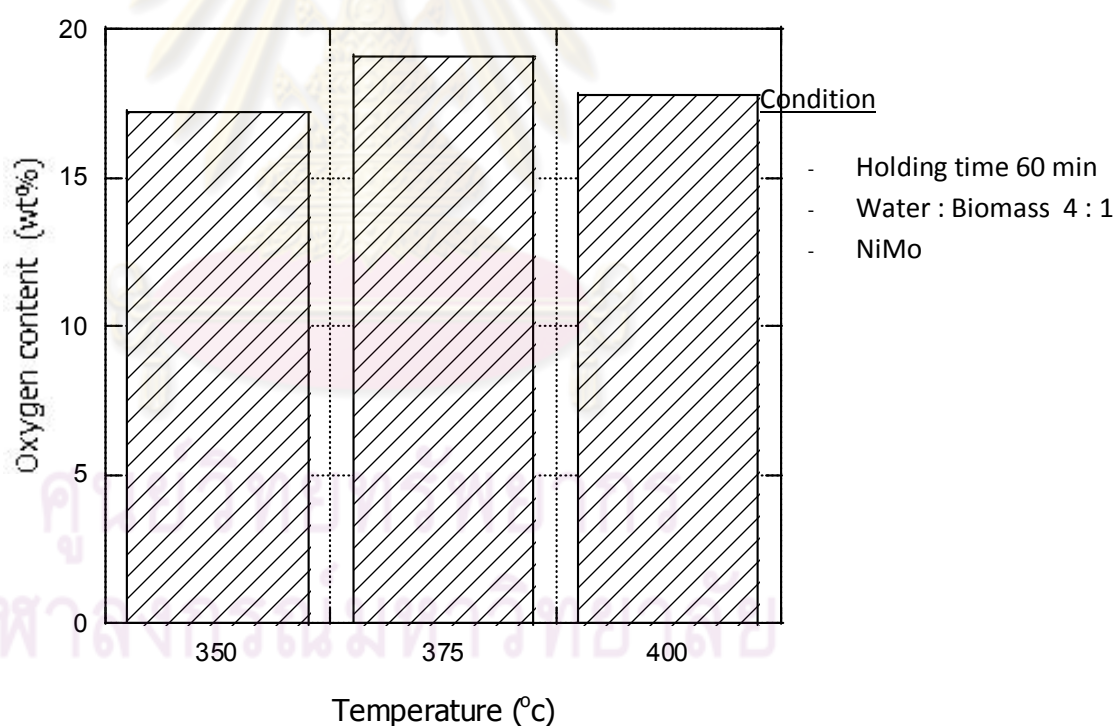
ศึกษาผลของอุณหภูมิไพโรไลซิสต่อร้อยละผลได้ของน้ำมันชีวภาพ จากรูปที่ 4.2 แสดงผลของอุณหภูมิไพโรไลซิสต่อร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์ต่างๆ ที่อุณหภูมิ 350 375 และ 400 องศาเซลเซียส เวลาในการเกิดปฏิกิริยา 60 นาที สัดส่วนของน้ำต่อชีวมวล เท่ากับ 4 ต่อ 1 พร้อมทั้งมีการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลโมลิบดีนัม พบว่าที่อุณหภูมิ 350 และ 375 องศาเซลเซียสให้ผลได้ของน้ำมันชีวภาพสอดคล้องกับการวิเคราะห์ด้วยเครื่อง thermogravimetric analyzer (TG-DTA) ดังรูปที่ 4.1 โดยที่อุณหภูมิ 350 องศาเซลเซียส ให้ผลได้ของน้ำมันชีวภาพคิดเป็นร้อยละ 2.52 โดยน้ำหนัก เนื่องจากไม้กระถินส์สลายตัวไปเพียงบางส่วน แต่ที่อุณหภูมิ 375 องศาเซลเซียส ไม้กระถินส์สลายตัวได้สูงที่สุด โดยให้ผลได้ของน้ำมันชีวภาพคิดเป็นร้อยละ 8.21 โดยน้ำหนัก นอกจากนี้ที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส ให้ผลได้ของน้ำมันชีวภาพไม่สอดคล้องกับการวิเคราะห์ด้วยเครื่อง thermogravimetric analyzer (TG-DTA) ดังรูปที่ 4.1



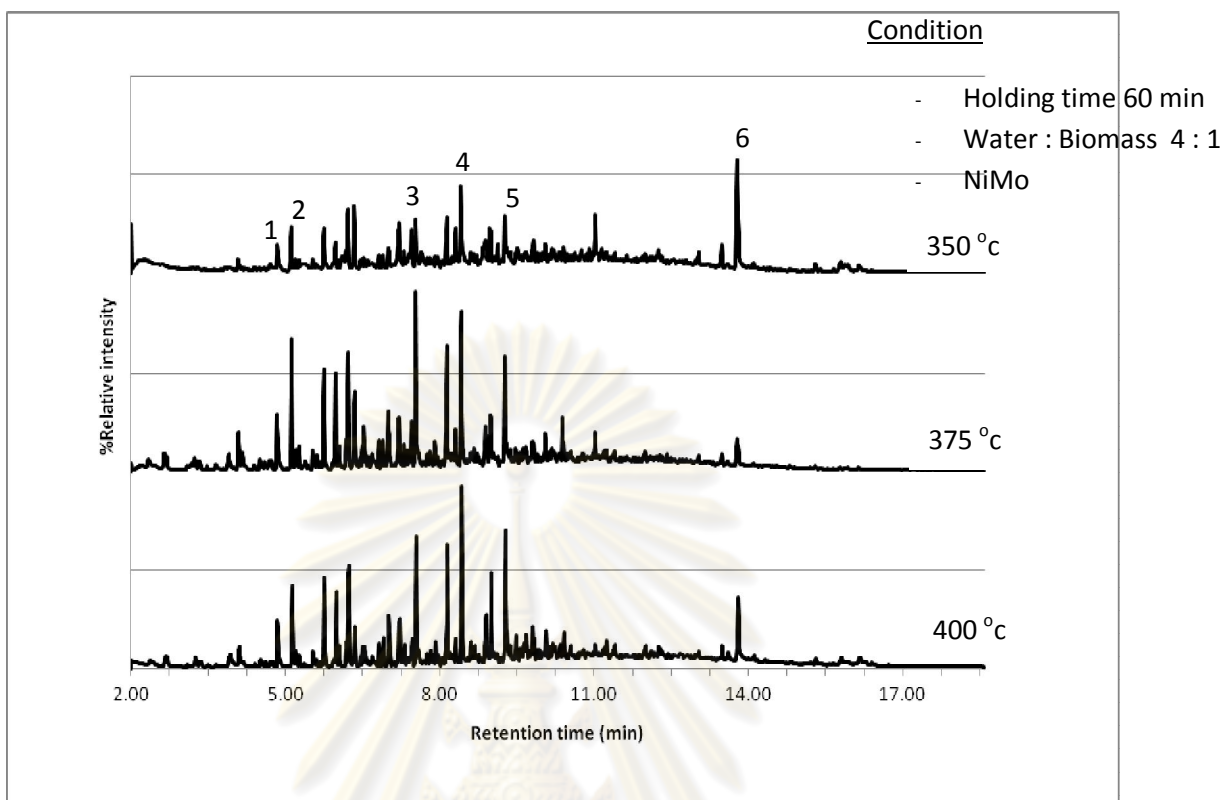
รูปที่ 4.2 ผลของอุณหภูมิไพโรไลซิสต่อร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์ที่อุณหภูมิต่างๆ เวลาในการเกิดปฏิกิริยา 60 นาที อัตราส่วนระหว่างน้ำต่อชีวมวล เท่ากับ 4 ต่อ 1 พร้อมทั้งมีการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลโมลิบดีนัม

4.3.2 ผลของอุณหภูมิไพโรไลซิสต่อองค์ประกอบออกซิเจนในน้ำมันชีวภาพ

ศึกษาผลของอุณหภูมิไพโรไลซิสต่อองค์ประกอบออกซิเจนในน้ำมันชีวภาพ จากรูปที่ 4.3 แสดงผลของอุณหภูมิไพโรไลซิสต่อองค์ประกอบออกซิเจนในน้ำมันชีวภาพที่อุณหภูมิต่างๆ เวลาในการเกิดปฏิกิริยา 60 นาที อัตราส่วนระหว่างน้ำต่อชีวมวล เท่ากับ 4 ต่อ 1 พร้อมทั้งมีการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลโมลิบดีนัม โดยองค์ประกอบออกซิเจนในน้ำมันชีวภาพวิเคราะห์ได้จากการวิเคราะห์ด้วยเครื่อง CHN analyzer พบว่าที่อุณหภูมิ 350 และ 375 องศาเซลเซียส น้ำมันชีวภาพที่ผลิตได้มีร้อยละองค์ประกอบออกซิเจนใกล้เคียงกัน ส่วนที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส พบว่ามีปริมาณออกซิเจนมีแนวโน้มลดลง



รูปที่ 4.3 ผลของอุณหภูมิไพโรไลซิสต่อองค์ประกอบออกซิเจนในน้ำมันชีวภาพที่อุณหภูมิต่างๆ เวลาในการเกิดปฏิกิริยา 60 นาที อัตราส่วนระหว่างน้ำต่อชีวมวล เท่ากับ 4 ต่อ 1 พร้อมทั้งมีการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลโมลิบดีนัม



รูปที่ 4.4 ผลของอุณหภูมิไพโรไลซิสต่อองค์ประกอบของน้ำมันชีวภาพที่อุณหภูมิต่างๆ เวลาในการเกิดปฏิกิริยา 60 นาที อัตราส่วนระหว่างน้ำต่อชีวมวล เท่ากับ 4 ต่อ 1 พร้อมทั้งมีการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลโมลิบดีนัม โดยเทคนิคแก๊สโครมาโทกราฟี-แมสสเปกโตรเมตรี (GC/MS)

โดยสามารถยืนยันผลตามรูปที่ 4.3 จากการวิเคราะห์องค์ประกอบของน้ำมันชีวภาพด้วยเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี-แมสสเปกโตรเมตรี (GC/MS) ดังที่แสดงในรูปที่ 4.4 พบว่าเมื่อเปรียบเทียบระหว่างอุณหภูมิ 350 และ 375 องศาเซลเซียส ลักษณะของโครมาโตแกรมมีความคล้ายคลึงกัน แต่เมื่อนำโครมาโตแกรมของอุณหภูมิ 350 และ 375 องศาเซลเซียส ไปเปรียบเทียบกับลักษณะของโครมาโตแกรมที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส จะเห็นว่าไม่ปรากฏพีคช่วง Retention time ระหว่าง 5.10-6.50 และ 8.10-9.50 นาที ซึ่งพีคดังกล่าวส่วนใหญ่เป็นพีคของสารที่มีออกซิเจนเป็นองค์ประกอบ (oxygenate compound) จำพวกฟีนอล อนุพันธ์ของฟีนอล และอัลดีไฮด์ ดังแสดงในตารางที่ 4.3 ทำให้ร้อยละองค์ประกอบของออกซิเจนที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส มีค่าน้อยที่สุด อย่างไรก็ตามเมื่อพิจารณาจากผลการทดลองโดยรวมสรุปได้ว่าอุณหภูมิที่เหมาะสมที่สุดในการผลิตน้ำมันชีวภาพ คือ อุณหภูมิ 375 องศาเซลเซียส

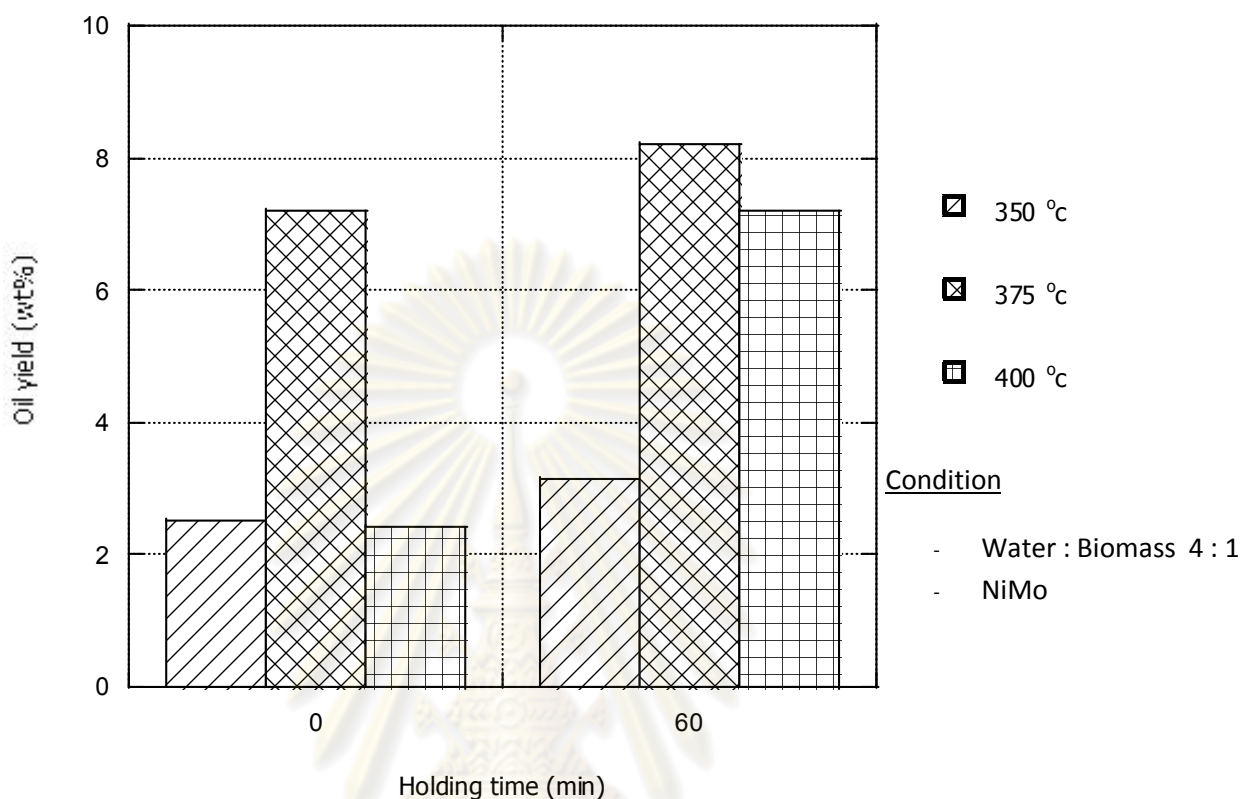
ตารางที่ 4.3 องค์ประกอบหลักของน้ำมันชีวภาพจากเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี-แมสสเปกโทรเมตรี ที่อุณหภูมิ 350 375 400 องศาเซลเซียส เวลาในการเกิดปฏิกิริยา 60 นาที อัตราส่วนระหว่างน้ำต่อชีวมวล เท่ากับ 4 ต่อ 1 พร้อมทั้งมีการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลโมลิบดีนัม

Peak	Ret.Time	Compound	Mol.Form	%Relative intensity		
				Temperature		
				350 °C	375 °C	400 °C
1	4.85	3-Methyl-2-cyclopenten-1-one	C ₆ H ₈ O	0.14	0.29	0.24
2	5.141	Phenol	C ₆ H ₆ O	0.24	0.67	0.42
3	7.551	1,2-Benzenediol	C ₆ H ₆ O ₂	0.28	0.91	0.67
4	8.434	4-methyl-1,2-Benzenediol	C ₇ H ₈ O ₂	0.44	0.81	0.93
5	9.008	2,5-Dimethyl-1,4-benzenediol	C ₈ H ₁₀ O ₂	0.29	0.59	0.49
6	13.807	n-Hexadecanoic acid	C ₁₆ H ₃₂ O ₂	0.58	0.16	0.36

4.4 ผลของเวลาในเกิดปฏิกิริยา

4.4.1 ผลของเวลาในเกิดปฏิกิริยาต่อร้อยละผลได้ของน้ำมันชีวภาพ

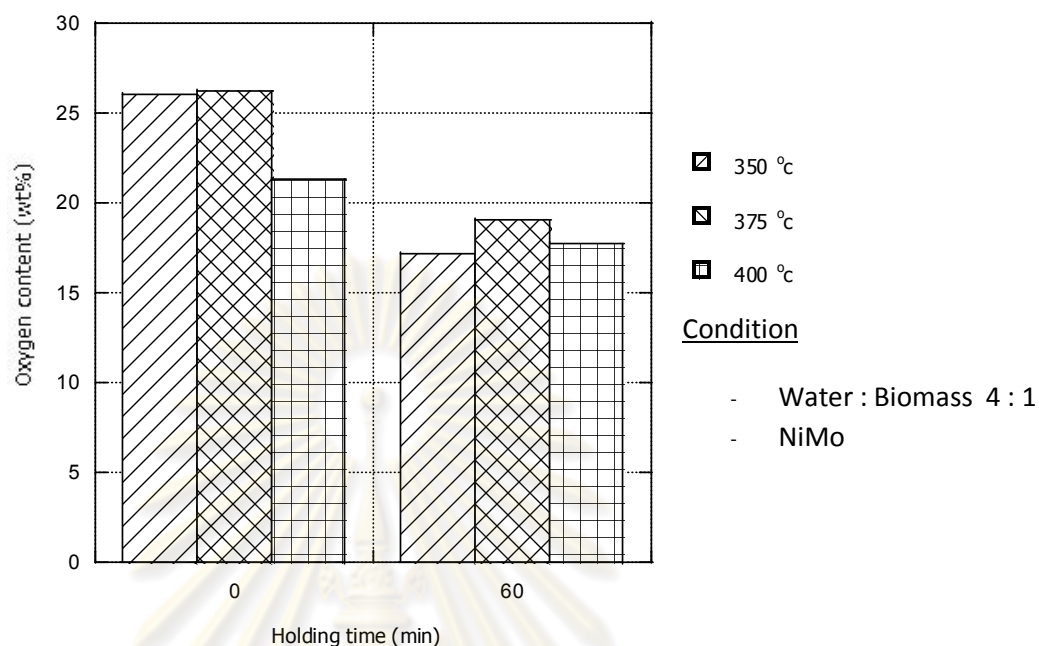
ศึกษาผลของเวลาในเกิดปฏิกิริยาต่อร้อยละผลได้ของน้ำมันชีวภาพ จากรูปที่ 4.5 แสดงผลของเวลาในเกิดปฏิกิริยาต่อร้อยละผลได้ของน้ำมันชีวภาพที่อุณหภูมิต่างๆ อัตราส่วนระหว่างน้ำต่อชีวมวล เท่ากับ 4 ต่อ 1 พร้อมทั้งมีการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลโมลิบดีนัม พบว่าที่อุณหภูมิ 350 375 และ 400 องศาเซลเซียส แนวโน้มของร้อยละผลได้ของน้ำมันชีวภาพเป็นไปในทิศทางเดียวกันกล่าวคือ เมื่อมีการเพิ่มเวลาในการเกิดปฏิกิริยา จาก 0 นาที ไปเป็น 60 นาที ร้อยละผลได้ของ น้ำมันชีวภาพจะเพิ่มขึ้น ซึ่งเป็นผลมาจากการเกิดขึ้นของปฏิกิริยารีดอกซ์หรือไฮโดรไลซิสซึ่งเป็นปฏิกิริยาขั้นที่สอง (Ersan Putun, 2010) อีกทั้งที่อุณหภูมิ 375 องศาเซลเซียส เวลาในเกิดปฏิกิริยา 60 นาที ให้ผลได้ของน้ำมันชีวภาพสูงที่สุด คิดเป็นร้อยละ 8.20 โดยน้ำหนัก



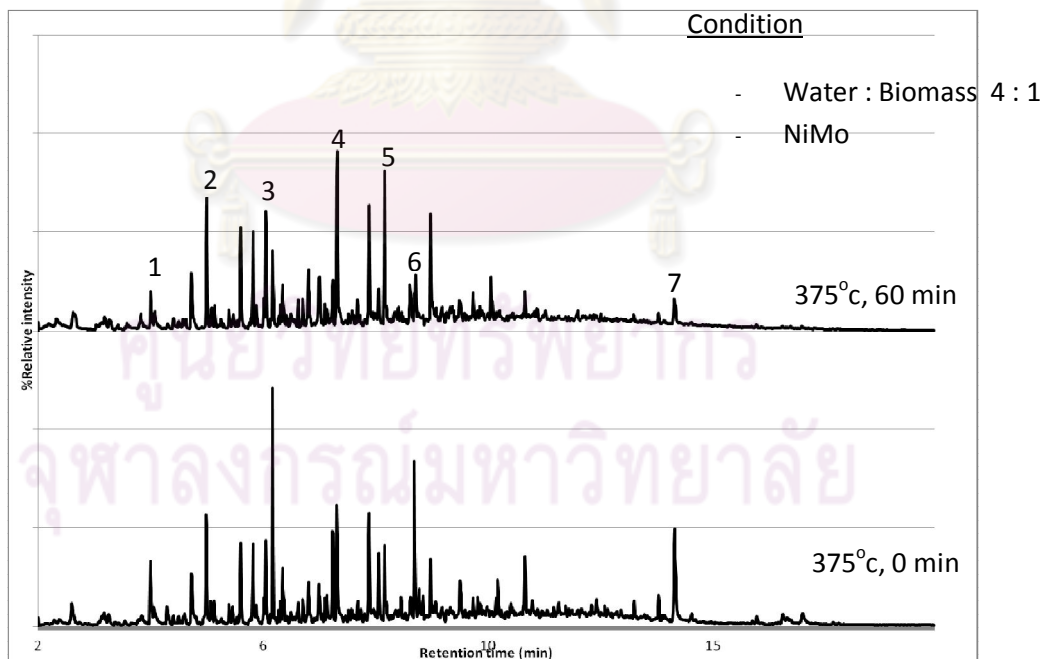
รูปที่ 4.5 ผลของเวลาในเกิดปฏิกิริยาต่อร้อยละผลได้น้ำมันชีวภาพที่อุณหภูมิต่างๆ อัตราส่วนระหว่างน้ำต่อชีวมวล เท่ากับ 4 ต่อ 1 พร้อมทั้งมีการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลโมลิบดีนัม

4.4.2 ผลของเวลาในเกิดปฏิกิริยาต่อองค์ประกอบออกซิเจนในน้ำมันชีวภาพ

ศึกษาผลของเวลาในเกิดปฏิกิริยาต่อองค์ประกอบออกซิเจนในน้ำมันชีวภาพ จากรูปที่ 4.6 แสดงผลของเวลาในเกิดปฏิกิริยาต่อองค์ประกอบออกซิเจนในน้ำมันชีวภาพที่อุณหภูมิต่างๆ อัตราส่วนระหว่างน้ำต่อชีวมวล เท่ากับ 4 ต่อ 1 พร้อมทั้งมีการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลโมลิบดีนัม พบว่าที่อุณหภูมิ 350 375 และ 400 องศาเซลเซียส แนวโน้มของร้อยละองค์ประกอบออกซิเจนในน้ำมันชีวภาพเป็นไปในทิศทางเดียวกันกล่าวคือ เมื่อมีการเพิ่มเวลาในการเกิดปฏิกิริยา จาก 0 นาที ไปเป็น 60 นาที ร้อยละองค์ประกอบออกซิเจนในน้ำมันชีวภาพจะลดลง โดยสาเหตุในการเกิดแนวโน้มเช่นนี้จะถูกกล่าวถึงในส่วนของผลของเวลาในเกิดปฏิกิริยาต่อองค์ประกอบของผลิตภัณฑ์แก๊สที่เกิดขึ้นต่อไป



รูปที่ 4.6 ผลของเวลาในเกิดปฏิกิริยาต่อองค์ประกอบออกซิเจนในน้ำมันชีวภาพที่อุณหภูมิต่างๆ อัตราส่วนระหว่างน้ำต่อชีวมวล เท่ากับ 4 ต่อ 1 พร้อมทั้งมีการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลโมลิบดีนัม

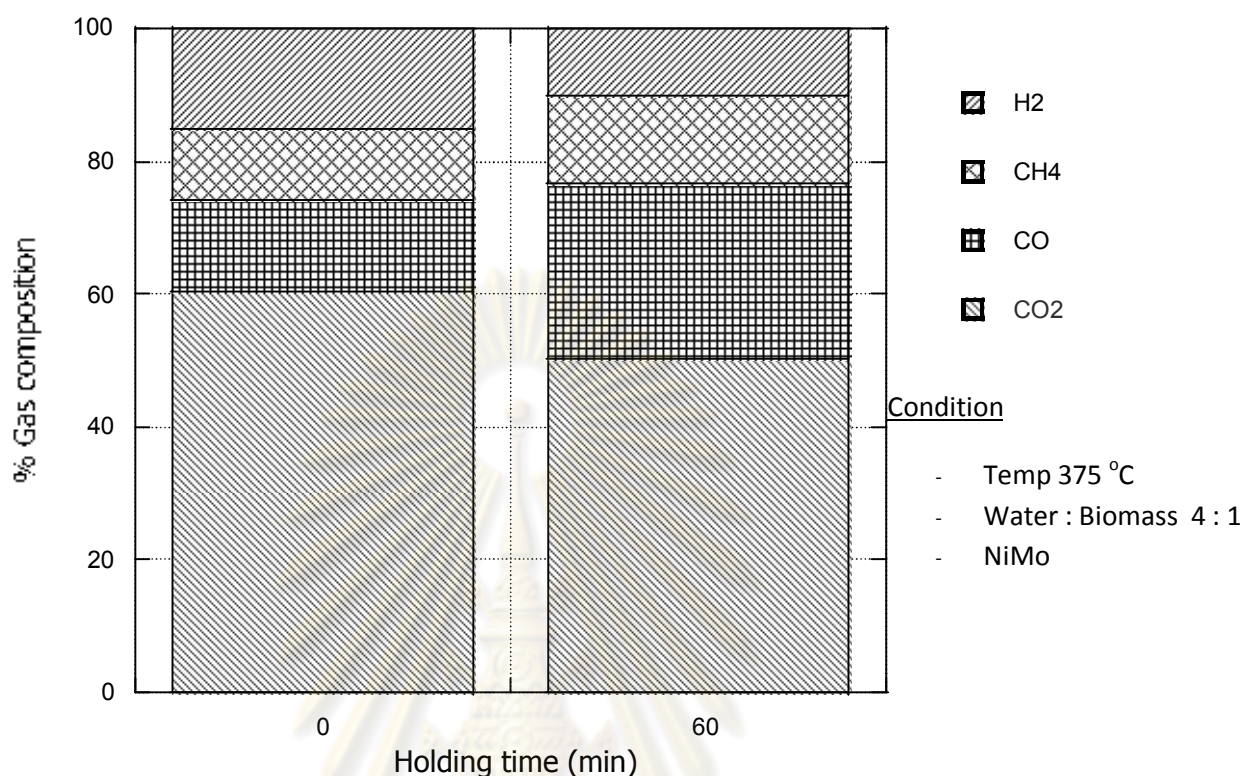


รูปที่ 4.7 ผลของเวลาในเกิดปฏิกิริยาต่อองค์ประกอบของน้ำมันชีวภาพที่อุณหภูมิ 375 องศาเซลเซียส อัตราส่วนระหว่างน้ำต่อชีวมวล เท่ากับ 4 ต่อ 1 พร้อมทั้งมีการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลโมลิบดีนัม โดยเทคนิคแก๊สโครมาโทกราฟี-แมสสเปกโตรเมตรี (GC/MS)

จากที่ได้กล่าวมาแล้วในหัวข้อ 4.3 อุณหภูมิที่เหมาะสมที่สุดในการผลิตน้ำมันชีวภาพ คือ อุณหภูมิ 375 องศาเซลเซียส เมื่อวิเคราะห์องค์ประกอบของน้ำมันชีวภาพด้วยเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี-แมสสเปกโตรเมตรี (GC/MS) ที่อุณหภูมิ 375 องศาเซลเซียส ดังที่แสดงในรูปที่ 4.7 โดยเปรียบเทียบโครมาโตแกรมระหว่างเวลาในเกิดปฏิกิริยา 0 นาที (เส้นล่าง) และ 60 นาที (เส้นบน) ลักษณะโครมาโตแกรมโดยรวมคล้ายกัน แต่เมื่อสังเกตพีคที่ Retention time 8.975 นาที ของเวลาในเกิดปฏิกิริยา 0 นาที (เส้นล่าง) ซึ่งเป็นพีคของสารประกอบ 2,6-dimethoxy-Phenol ($C_8H_{10}O_3$) ซึ่งเป็นสารประกอบออกซิเจนจำพวกหนึ่ง ปรากฏขึ้นแต่ไม่พบพีคดังกล่าวในกรณีที่ใช้เวลาในเกิดปฏิกิริยา 60 นาที (เส้นบน) ดังตารางที่ 4.4 จากผลดังกล่าวแสดงให้เห็นว่าเมื่อเวลาในการเกิดปฏิกิริยาเพิ่มขึ้น สารประกอบที่มีออกซิเจนเป็นองค์ประกอบดังกล่าวหายไปซึ่งสอดคล้องกับผลจากการวิเคราะห์ด้วยเครื่อง CHN analyzer ที่พบว่าองค์ประกอบออกซิเจนในน้ำมันชีวภาพลดลง

ตารางที่ 4.4 องค์ประกอบหลักของน้ำมันชีวภาพจากเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี-แมสสเปกโตรเมตรี ที่อุณหภูมิ 375 องศาเซลเซียส เวลาในการเกิดปฏิกิริยา 0 และ 60 นาที อัตราส่วนระหว่างน้ำต่อชีวมวล เท่ากับ 4 ต่อ 1 พร้อมทั้งมีการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลโมลิบดีนัม

Peak	Ret.Time	Compound	Mol.Form	%Relative intensity	
				Holding time (min)	
				0	60
1	4.084	2-methyl-2-Cyclopenten-1-one	C6H8O	0.33	0.20
2	5.12	Phenol	C6H6O	0.61	0.67
3	6.347	2-methoxy-Phenol	C7H8O2	1.21	0.61
4	7.535	1,2-Benzenediol	C6H6O2	0.62	0.91
5	8.317	4-ethyl-2-methoxy- Phenol	C9H12O2	0.37	0.81
6	8.975	2,6-dimethoxy-Phenol	C8H10O3	0.84	0.29
7	13.792	n-Hexadecanoic acid	C16H32O2	0.50	0.16



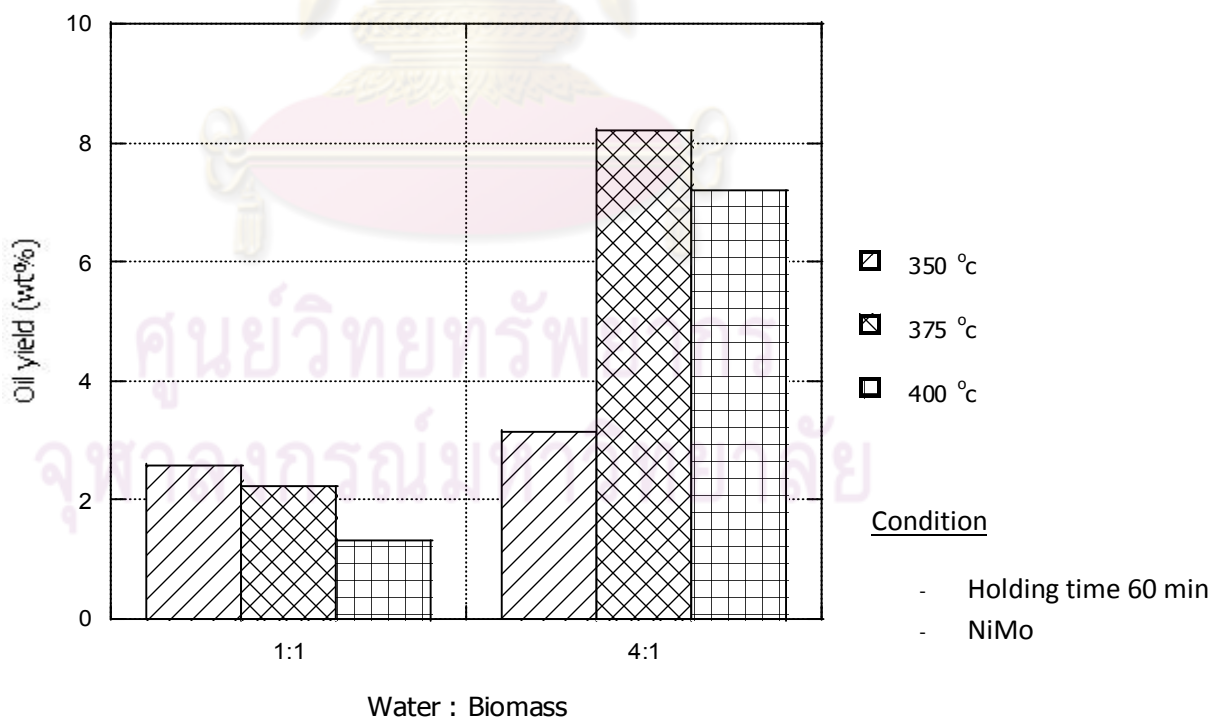
รูปที่ 4.8 ผลของเวลาในการเกิดปฏิกิริยาต่อร้อยละประกอบของผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้น ที่อุณหภูมิ 375 องศาเซลเซียส อัตราส่วนระหว่างน้ำต่อชีวมวล เท่ากับ 4 ต่อ 1 พร้อมทั้งมีการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลโมลิบดีนัม

รูปที่ 4.8 แสดงร้อยละประกอบของผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้น ที่อุณหภูมิ 375 องศาเซลเซียส เวลาในการเกิดปฏิกิริยา 0 และ 60 นาที อัตราส่วนระหว่างน้ำต่อชีวมวล เท่ากับ 4 ต่อ 1 พร้อมทั้งมีการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลโมลิบดีนัม โดยผลิตภัณฑ์แก๊สวิเคราะห์ด้วยเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี (GC) พบว่าเมื่อเพิ่มเวลาในการเกิดปฏิกิริยาจาก 0 เป็น 60 นาที ผลรวม ร้อยละองค์ประกอบคาร์บอนมอนอกไซด์ (CO) และ คาร์บอนไดออกไซด์ (CO₂) เพิ่มขึ้นจากร้อยละ 74.25 ไปเป็น 76.76 แสดงให้เห็นว่าสารประกอบออกซิเจน ถูกกำจัดออกไปอยู่ในรูปของ คาร์บอนมอนอกไซด์ และคาร์บอนไดออกไซด์ (CO₂) ผ่านปฏิกิริยา decarbonylation และ decarboxylation ตามลำดับ (Snare et al., 2006) ทั้งนี้เมื่อได้ลองทำการทดลองที่เวลาในการเกิดปฏิกิริยา 120 นาที พบว่าร้อยละผลได้น้ำมันชีวภาพและร้อยละประกอบออกซิเจนในน้ำมันชีวภาพเปลี่ยนแปลงเล็กน้อย ดังนั้นเมื่อพิจารณาจากการวิเคราะห์ในหัวข้อที่ผ่านมาแสดงให้เห็นว่าเวลาในการเกิดปฏิกิริยาที่เหมาะสมที่สุดในการผลิตน้ำมันชีวภาพ คือ 60 นาที

4.5 ผลของอัตราส่วนระหว่างน้ำต่อชีวมวล

4.5.1 ผลของอัตราส่วนระหว่างน้ำต่อชีวมวลต่อร้อยละผลได้น้ำมันชีวภาพ

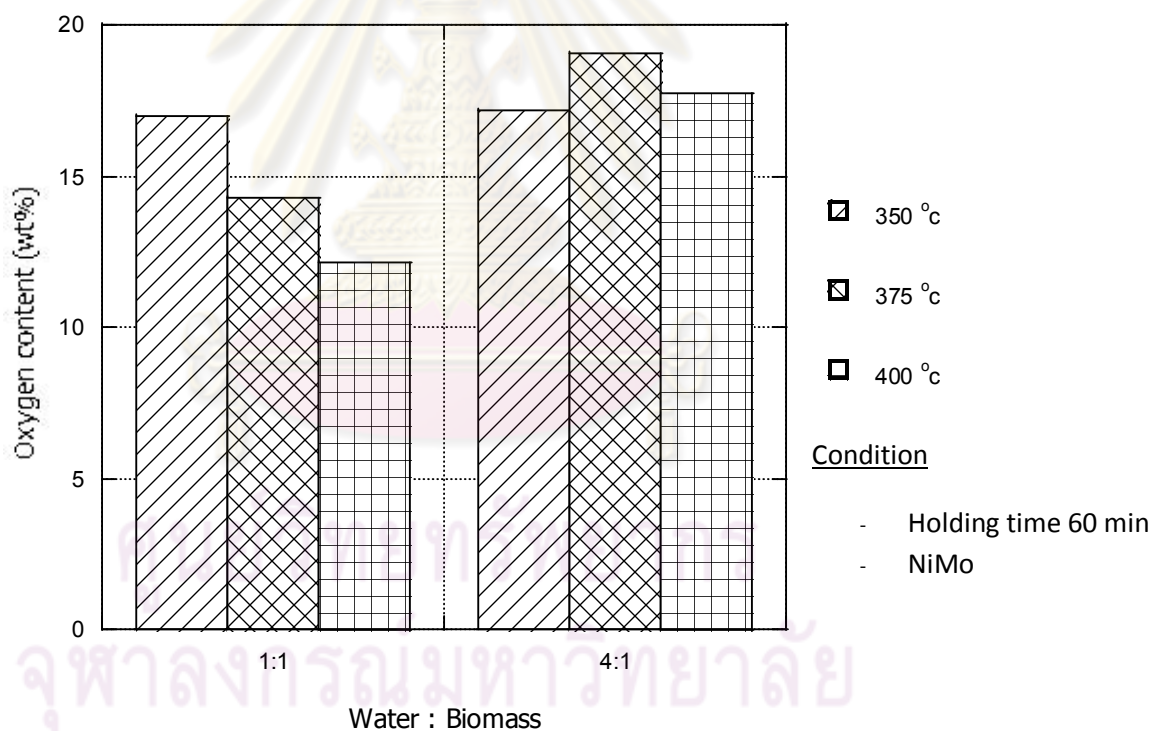
ศึกษาผลของอัตราส่วนระหว่างน้ำต่อชีวมวลต่อร้อยละผลได้น้ำมันชีวภาพ จากรูปที่ 4.9 แสดงผลของอัตราส่วนระหว่างน้ำต่อชีวมวลต่อร้อยละผลได้น้ำมันชีวภาพที่อุณหภูมิต่างๆ เวลาในการเกิดปฏิกิริยา 60 นาที พร้อมทั้งมีการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลโมลิบดีนัม พบว่าที่อุณหภูมิ 350 375 และ 400 องศาเซลเซียส แนวโน้มของร้อยละผลได้น้ำมันชีวภาพเป็นไปในทิศทางเดียวกันกล่าวคือ เมื่อมีการเพิ่มอัตราส่วนระหว่างน้ำต่อชีวมวลจาก 1:1 ไปเป็น 4:1 ร้อยละผลได้น้ำมันชีวภาพจะเพิ่มขึ้น ซึ่งเป็นผลมาจากน้ำสามารถแตกตัวกลายเป็น H^+ และ OH^- ผ่านกระบวนการ Hydrolysis โดย H^+ (Peigao et al., 2010) จะทำหน้าที่ในการสลายตัวขององค์ประกอบในไม้กระถินยักษ์ผ่านกระบวนการ Hydrogenation โดยที่อุณหภูมิ 375 องศาเซลเซียสอัตราส่วนระหว่างน้ำต่อชีวมวล 4:1 ให้ผลได้น้ำมันชีวภาพสูงที่สุด คิดเป็นร้อยละ 8.20 โดยน้ำหนัก



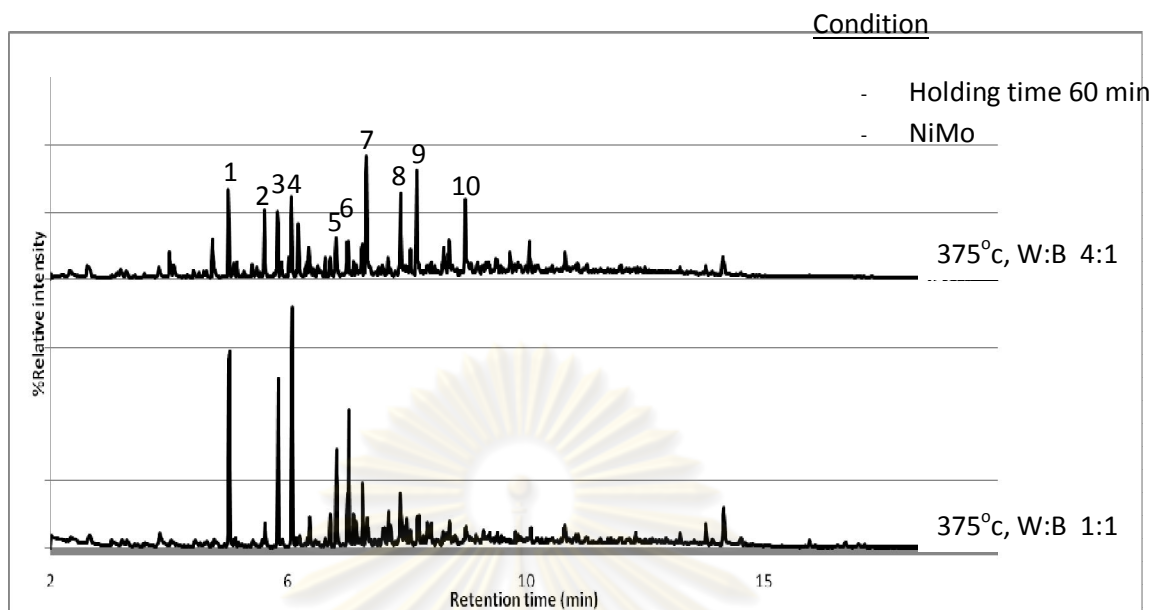
รูปที่ 4.9 ผลของอัตราส่วนระหว่างน้ำต่อชีวมวลต่อร้อยละผลได้น้ำมันชีวภาพที่อุณหภูมิต่างๆ เวลาในการเกิดปฏิกิริยา 60 นาที พร้อมทั้งมีการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลโมลิบดีนัม

4.5.2 ผลของอัตราส่วนระหว่างน้ำต่อชีวมวลต่อองค์ประกอบออกซิเจนในน้ำมันชีวภาพ

ศึกษาผลของอัตราส่วนระหว่างน้ำต่อชีวมวลต่อองค์ประกอบออกซิเจนในน้ำมันชีวภาพ จากรูปที่ 4.10 แสดงผลของอัตราส่วนระหว่างน้ำต่อชีวมวลขององค์ประกอบออกซิเจนในน้ำมันชีวภาพ ที่อุณหภูมิต่างๆ เวลาในการเกิดปฏิกิริยา 60 นาที พร้อมทั้งมีการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลโมลิบดีนัมพบว่าที่อุณหภูมิ 350 375 และ 400 องศาเซลเซียส แนวน้ำของร้อยละผลได้ของน้ำมันชีวภาพเป็นไปในทิศทางเดียวกันกล่าวคือ เมื่อมีการเพิ่มอัตราส่วนระหว่างน้ำต่อชีวมวลจาก 1:1 ไปเป็น 4:1 ปริมาณองค์ประกอบออกซิเจนในน้ำมันชีวภาพมีแนวโน้มเพิ่มสูงขึ้น ซึ่งเป็นผลมาจากน้ำสามารถเกิดปฏิกิริยา Hydrolysis โดยหมู่ฟังก์ชัน OH^- ที่เกิดขึ้นนั้นเป็นปัจจัยหลักที่ทำให้เกิดสารที่มีออกซิเจนเป็นองค์ประกอบเพิ่มมากขึ้น



รูปที่ 4.10 ผลของอัตราส่วนระหว่างน้ำต่อชีวมวลต่อองค์ประกอบออกซิเจนในน้ำมันชีวภาพที่อุณหภูมิต่างๆ เวลาในการเกิดปฏิกิริยา 60 นาที พร้อมทั้งมีการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลโมลิบดีนัม



รูปที่ 4.11 ผลของอัตราส่วนระหว่างน้ำต่อชีวมวลต่อองค์ประกอบของน้ำมันชีวภาพที่อุณหภูมิ 375 องศาเซลเซียส เวลาในการเกิดปฏิกิริยา 60 นาที พร้อมทั้งมีการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลโมลิบดีนัม โดยเทคนิคแก๊สโครมาโทกราฟี-แมสสเปกโตรเมตรี (GC/MS)

จากที่ได้กล่าวมาแล้วในหัวข้อ 4.3 และ 4.4 อุณหภูมิและเวลาในการเกิดปฏิกิริยาที่เหมาะสมที่สุดในการผลิตน้ำมันชีวภาพ คือ อุณหภูมิ 375 องศาเซลเซียส และ 60 นาที ตามลำดับ ดังนั้นจึงนำน้ำมันชีวภาพที่ได้จากภาวะดำเนินการดังกล่าวที่อัตราส่วนของน้ำต่อชีวมวลต่างกัน มาวิเคราะห์เปรียบเทียบองค์ประกอบของน้ำมันที่ได้ด้วยเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี-แมสสเปกโตรเมตรี (GC/MS) ดังที่แสดงในรูปที่ 4.11 พบว่าเมื่อเปรียบเทียบระหว่างอัตราส่วนของน้ำต่อชีวมวล 1 ต่อ 1 (เส้นล่าง) และ 4 ต่อ 1 (เส้นบน) จะสังเกตเห็นพีคในช่วง Retention time ระหว่าง 8.141-9.273 นาทีในกรณีของที่อัตราส่วนของน้ำต่อชีวมวล 4 ต่อ 1 เกิดขึ้น ซึ่งเป็นสารประกอบจำพวก Benzenediol และอนุพันธ์ของ Benzenediol โดยสารประกอบเหล่านี้เป็นสารประกอบออกซิเจนจำพวกหนึ่ง ดังนั้นจึงส่งผลสอดคล้องกันกับผลจากการวิเคราะห์ด้วยเครื่อง CHN analyzer ดังที่ได้กล่าวมาแล้วข้างต้น ตารางที่ 4.5 แสดงองค์ประกอบหลักของน้ำมันชีวภาพจากเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี-แมสสเปกโตรเมตรี ที่อุณหภูมิ 375 องศาเซลเซียส เวลาในการเกิดปฏิกิริยา 60 นาที พร้อมทั้งมีการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลโมลิบดีนัม อัตราส่วนระหว่างน้ำต่อชีวมวลเท่ากับ 1 ต่อ 1 และ 4 ต่อ 1

ตารางที่ 4.5 องค์ประกอบหลักของน้ำมันชีวภาพจากเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี-แมสสเปกโทรเมตรี ที่อุณหภูมิ 375 องศาเซลเซียส เวลาในการเกิดปฏิกิริยา 60 นาที อัตราส่วนระหว่างน้ำต่อชีวมวล เท่ากับ 1 ต่อ 1 และ 4 ต่อ 1 พร้อมทั้งมีการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลโมลิบดีนัม

Peak	Ret.Time	Compound	Mol.Form	%Relative intensity	
				Water : Biomass	
				1:1	4:1
1	5.138	Phenol	C ₆ H ₆ O	1.47	0.67
2	5.768	2,3-dimethyl-2-Cyclopenten-1-one	C ₇ H ₁₀ O	0.19	0.52
3	5.993	2-methyl-Phenol	C ₇ H ₈ O	1.26	0.50
4	6.24	3-methyl-Phenol	C ₇ H ₈ O	1.80	0.61
5	7.017	2,5-dimethyl-Phenol	C ₈ H ₁₀ O	0.73	0.31
6	7.233	3,4-dimethyl-Phenol	C ₈ H ₁₀ O	1.03	0.27
7	7.549	1,2-Benzenediol	C ₆ H ₆ O ₂	0.23	0.91
8	8.134	3-ethyl-5-methyl-Phenol	C ₉ H ₁₂ O	0.41	0.64
9	8.458	1-methyl-Naphthalene	C ₁₁ H ₁₀	0.25	0.81
10	9.002	dimethyl-1,4-Benzenediol	C ₈ H ₁₀ O ₂	0.20	0.59

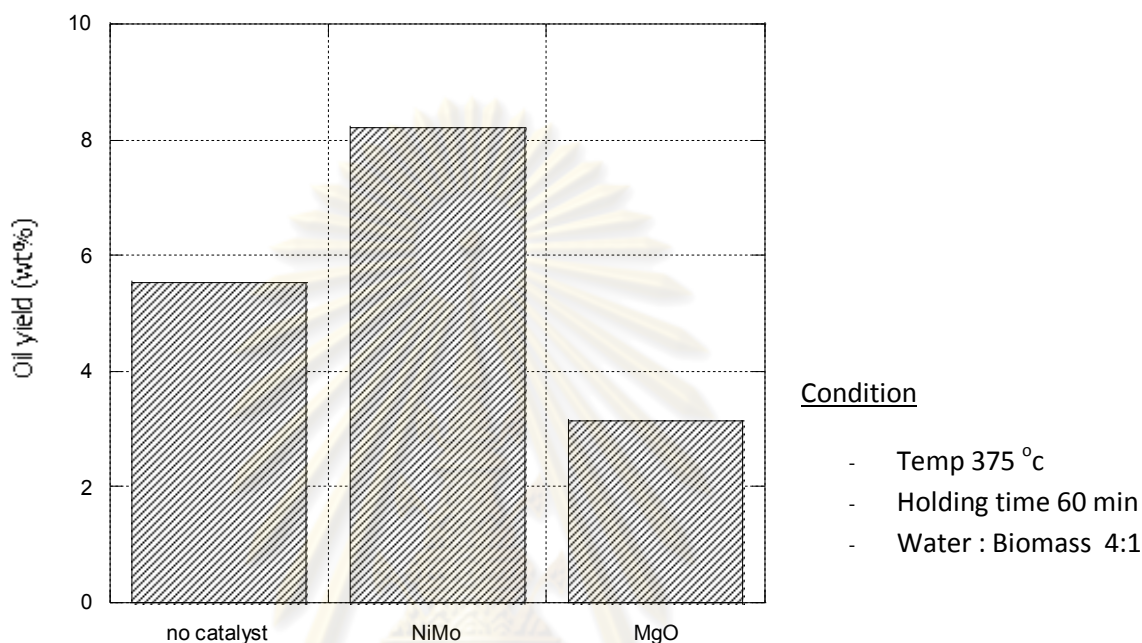
จากผลการวิเคราะห์ในหัวข้อ 4.3 4.4 และ 4.5 ที่ผ่านมา สรุปได้ว่าภาวะดำเนินการที่อุณหภูมิ 375 องศาเซลเซียส เวลาในการเกิดปฏิกิริยา 60 นาที และอัตราส่วนของน้ำต่อชีวมวล 4 ต่อ 1 เป็นภาวะที่เหมาะสมที่สุดในการผลิตน้ำมันชีวภาพจากไม้กระถินยักษ์

4.6 ผลของชนิดตัวเร่งปฏิกิริยา

4.6.1 ผลของชนิดตัวเร่งปฏิกิริยาต่อร้อยละผลได้ของน้ำมันชีวภาพ

ศึกษาผลของชนิดตัวเร่งปฏิกิริยาต่อร้อยละผลได้ของน้ำมันชีวภาพ จากรูปที่ 4.12 แสดงผลของชนิดตัวเร่งปฏิกิริยาต่อร้อยละผลได้ของน้ำมันชีวภาพที่อุณหภูมิ 375 องศาเซลเซียส เวลาในการเกิดปฏิกิริยา 60 นาที และอัตราส่วนระหว่างน้ำต่อชีวมวล 4 ต่อ 1 พบว่าเมื่อเปรียบเทียบระหว่างกรณีไม่ใช้และใช้ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลโมลิบดีนัม และแมกนีเซียมออกไซด์ พบว่าการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลโมลิบดีนัม ทำให้ร้อยละผลได้ของน้ำมันชีวภาพมีค่าเพิ่มขึ้นจากร้อยละ 5.54 เป็นร้อยละ 8.20 โดยน้ำหนัก ในขณะที่การใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแมกนีเซียมออกไซด์กลับ

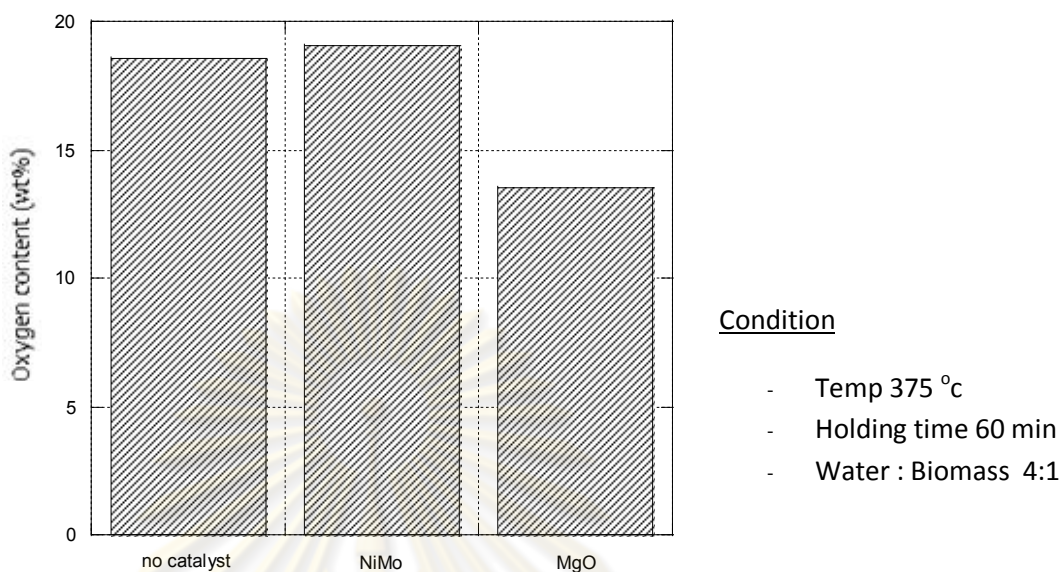
ทำให้ร้อยละผลได้ของน้ำมันชีวภาพมีค่าลดลงจากร้อยละ 5.54 เหลือเพียงร้อยละ 3.14 โดยน้ำหนัก เนื่องจากตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลโมลิบดีนัม สามารถกระตุ้นปฏิกิริยา Hydrogenation (Kubicka D. et al., 2010) ได้ดีกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาแมกนีเซียมออกไซด์



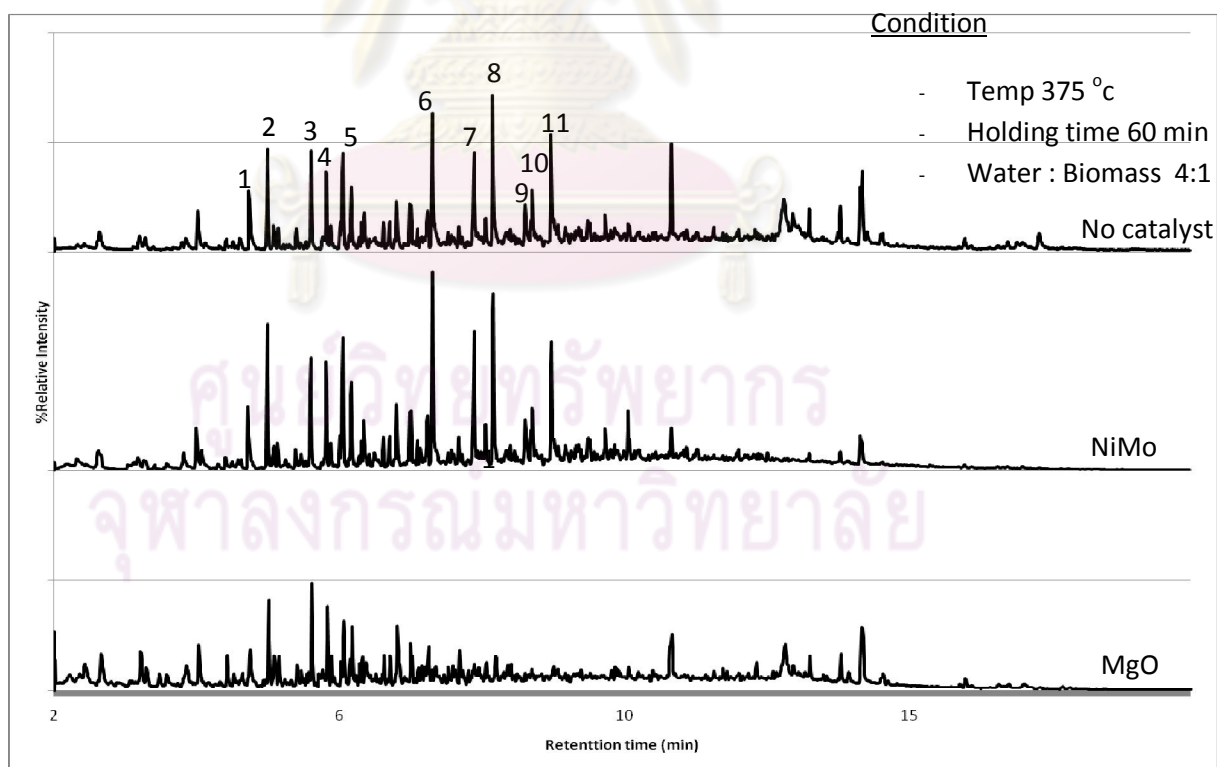
รูปที่ 4.12 ผลของชนิดตัวเร่งปฏิกิริยาต่อร้อยละผลได้ของน้ำมันชีวภาพที่อุณหภูมิ 375 องศาเซลเซียส เวลาในการเกิดปฏิกิริยา 60 นาที และอัตราส่วนระหว่างน้ำต่อชีวมวล 4 ต่อ 1

4.6.2 ผลของชนิดตัวเร่งปฏิกิริยาต่อองค์ประกอบออกซิเจนในน้ำมันชีวภาพ

ศึกษาผลของชนิดตัวเร่งปฏิกิริยาต่อองค์ประกอบออกซิเจนในน้ำมันชีวภาพจากรูปที่ 4.13 แสดงผลของชนิดตัวเร่งปฏิกิริยาต่อองค์ประกอบออกซิเจนในน้ำมันชีวภาพที่อุณหภูมิ 375 องศาเซลเซียส เวลาในการเกิดปฏิกิริยา 60 นาที และอัตราส่วนระหว่างน้ำต่อชีวมวล 4 ต่อ 1 พบว่าเมื่อเปรียบเทียบระหว่างกรณีไม่ใช้และใช้ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลโมลิบดีนัม และแมกนีเซียมออกไซด์ พบว่าการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลโมลิบดีนัมทำให้ร้อยละองค์ประกอบออกซิเจนในน้ำมันชีวภาพมีค่าใกล้เคียงกับกรณีที่ไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา ในขณะที่กรณีที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแมกนีเซียมออกไซด์ให้ร้อยละองค์ประกอบออกซิเจนในน้ำมันชีวภาพต่ำที่สุดมีค่าเท่ากับร้อยละ 13.55 โดยน้ำหนัก โดยสาเหตุในการเกิดผลเช่นนี้จะถูกกล่าวถึงในส่วนของผลของชนิดตัวเร่งปฏิกิริยาต่อองค์ประกอบของผลิตภัณฑ์แก๊สที่เกิดขึ้นต่อไป



รูปที่ 4.13 ผลของชนิดตัวเร่งปฏิกิริยาต่อองค์ประกอบออกซิเจนในน้ำมันชีวภาพที่อุณหภูมิ 375 องศาเซลเซียส เวลาในการเกิดปฏิกิริยา 60 นาที และอัตราส่วนระหว่างน้ำต่อชีวมวล 4 ต่อ 1

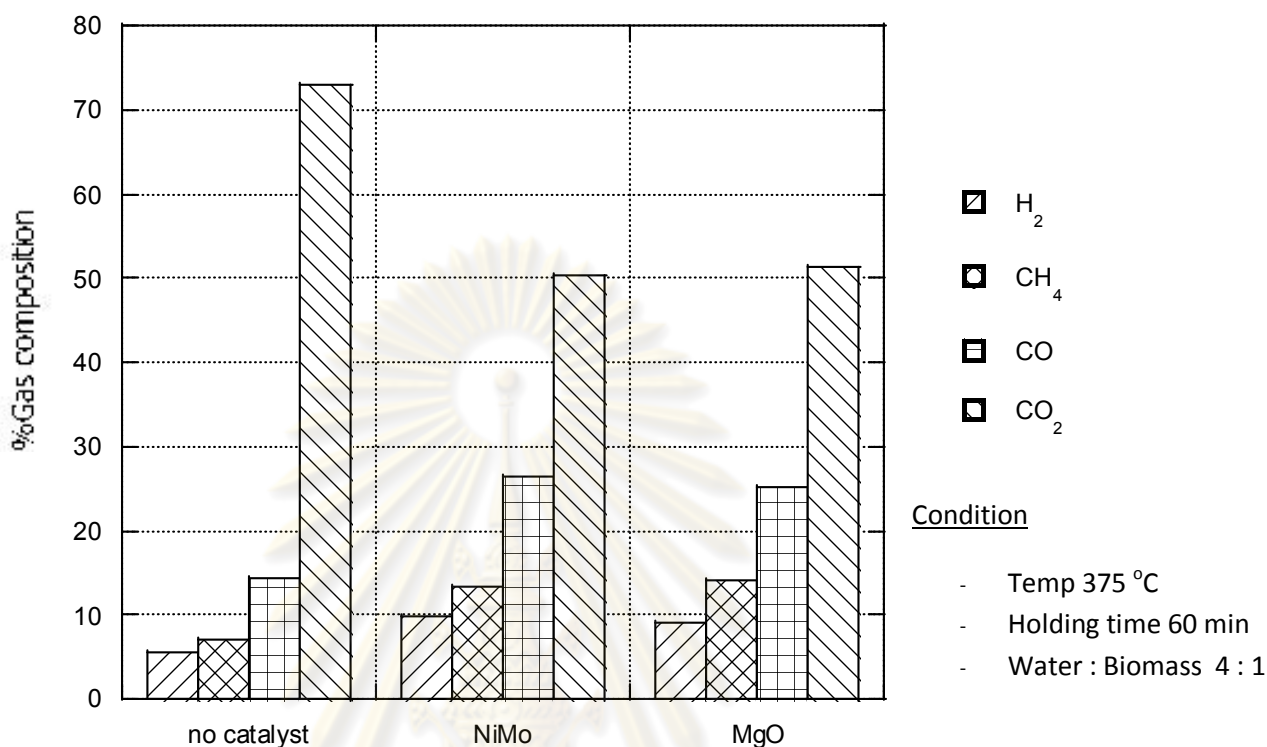


รูปที่ 4.14 ผลของชนิดตัวเร่งปฏิกิริยาต่อองค์ประกอบของน้ำมันชีวภาพที่อุณหภูมิ 375 องศาเซลเซียส เวลาในการเกิดปฏิกิริยา 60 นาที และอัตราส่วนระหว่างน้ำต่อชีวมวล 4 ต่อ 1 โดยเทคนิคแก๊สโครมาโทกราฟี-แมสสเปกโทรเมตรี (GC/MS)

โดยสามารถยืนยันผลด้วยการวิเคราะห์องค์ประกอบของน้ำมันชีวภาพด้วยเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี-แมสสเปกโทรเมตรี (GC/MS) ดังที่แสดงในรูปที่ 4.14 พบว่าเมื่อเปรียบเทียบโครมาโตแกรมของกรณีไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา (เส้นบน) ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลโมลิบดีนัม (เส้นกลาง) และแมกนีเซียมออกไซด์ (เส้นล่าง) จะพบว่าพีคที่ช่วง Retention time ระหว่าง 8.140-9.268 นาที ในกรณีไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา และช่วง Retention time ระหว่าง 8.141-9.273 นาทีกรณีใช้ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลโมลิบดีนัมมีสารประกอบจำพวก Benzenediol และอนุพันธ์ของ Benzenediol ซึ่งเป็นสารประกอบออกซิเจนจำพวกหนึ่งเกิดขึ้น แต่ไม่พบพีคในช่วง Retention time เดียวกันในกรณีที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแมกนีเซียมออกไซด์ ดังตารางที่ 4.6 ดังนั้นผลจากการวิเคราะห์องค์ประกอบของน้ำมันชีวภาพด้วยเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี-แมสสเปกโทรเมตรี แสดงผลที่สอดคล้องกับผลจากการวิเคราะห์องค์ประกอบด้วยเครื่อง CHN analyzer ดังที่ได้กล่าวแล้วข้างต้น

ตารางที่ 4.6 องค์ประกอบหลักของน้ำมันชีวภาพจากเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี-แมสสเปกโทรเมตรี ที่อุณหภูมิ 375 องศาเซลเซียส เวลาในการเกิดปฏิกิริยา 60 นาที อัตราส่วนระหว่างน้ำต่อชีวมวล 4 ต่อ 1 ในกรณีไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลโมลิบดีนัม และใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแมกนีเซียมออกไซด์

Peak	Ret.Time	Compound	Mol.Form	%Relative intensity		
				Temperature		
				no catalyst	NiMo	MgO
1	4.858	3-methyl-2-Cyclopenten-1-one	C ₆ H ₈ O	0.27	0.29	0.19
2	5.127	Phenol	C ₆ H ₆ O	0.47	0.67	0.41
3	5.764	2,3-dimethyl-2-Cyclopenten-1-one	C ₇ H ₁₀ O	0.46	0.52	0.49
4	5.987	2-methyl-Phenol	C ₇ H ₈ O	0.37	0.50	0.38
5	6.225	4-methyl-Phenol	C ₇ H ₈ O	0.45	0.61	0.32
6	7.534	1,2-Benzenediol	C ₆ H ₆ O ₂	0.63	0.91	-
7	8.14	3-methyl-1,2-Benzenediol	C ₇ H ₈ O ₂	0.45	0.64	-
8	8.417	4-methyl-1,2-Benzenediol	C ₇ H ₈ O ₂	0.71	0.81	-
9	8.891	4-ethyl-1,3-Benzenediol	C ₈ H ₁₀ O ₂	0.21	0.23	-
10	8.992	2,6-dimethyl-1,4-Benzenediol	C ₈ H ₁₀ O ₂	0.28	0.29	-
11	9.268	4-ethyl-1,2-Benzenediol	C ₈ H ₁₀ O ₂	0.53	0.59	-



รูปที่ 4.15 ผลของชนิดตัวเร่งปฏิกิริยาต่อร้อยละองค์ประกอบของผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้น ที่อุณหภูมิ 375 องศาเซลเซียส เวลาในการเกิดปฏิกิริยา 60 นาที และอัตราส่วนระหว่างน้ำต่อชีวมวล 4 ต่อ 1

จากรูปที่ 4.15 แสดงถึงผลของชนิดตัวเร่งปฏิกิริยาต่อร้อยละองค์ประกอบของผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้น ที่อุณหภูมิ 375 องศาเซลเซียส เวลาในการเกิดปฏิกิริยา 60 นาที และอัตราส่วนระหว่างน้ำต่อชีวมวล 4 ต่อ 1 โดยเมื่อเปรียบเทียบกรณีไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิล โมลิบดีนัม และใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแมกนีเซียม พบว่าร้อยละคาร์บอนมอนอกไซด์ (CO) ในกรณีการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งสองชนิดเพิ่มขึ้น แต่ร้อยละองค์ประกอบคาร์บอนไดออกไซด์ (CO₂) กลับลดลง แสดงให้เห็นว่าตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งสองชนิดส่งเสริมการเกิดปฏิกิริยา decarbonylation ได้ดีกว่า ปฏิกิริยา decarboxylation (Snare et al., 2006.)

บทที่ 5

สรุปผลการวิจัย และข้อเสนอแนะ

5.1 สรุปผลการวิจัย

จากการศึกษากระบวนการผลิตน้ำมันชีวภาพที่มีปริมาณออกซิเจนต่ำจากไม้กระถินยักษ์ ที่อุณหภูมิ 350 375 และ 400 องศาเซลเซียส เวลาในการเกิดปฏิกิริยา 0 และ 60 นาที อัตราส่วนระหว่างน้ำต่อชีวมวล 1 ต่อ 1 และ 4 ต่อ 1 และใช้ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลโมลิบดีนัม และแมกนีเซียมออกไซด์ สามารถสรุปผลการทดลองได้ดังนี้

5.1.1 ผลของอุณหภูมิไพโรไลซิส

เมื่ออุณหภูมิไพโรไลซิสสูงขึ้นจาก 350 เป็น 400 องศาเซลเซียส ร้อยละผลได้น้ำมันชีวภาพเพิ่มสูงขึ้น ส่วนร้อยละองค์ประกอบออกซิเจนในน้ำมันชีวภาพ ที่อุณหภูมิ 350 375 และ 400 องศาเซลเซียส มีค่าใกล้เคียงกัน ดังนั้นอุณหภูมิที่เหมาะสมในการผลิตน้ำมันชีวภาพ คือ 375 องศาเซลเซียส

5.1.2 ผลของเวลาในการเกิดปฏิกิริยา

จากการศึกษาในครั้งนี้พบว่า เมื่อเวลาในการเกิดปฏิกิริยาเพิ่มขึ้นจาก 0 เป็น 60 นาที ร้อยละผลได้น้ำมันชีวภาพเพิ่มสูงขึ้น ในทางตรงกันข้าม เมื่อเวลาในการเกิดปฏิกิริยาเพิ่มขึ้นจาก 0 เป็น 60 นาที ร้อยละองค์ประกอบออกซิเจนในน้ำมันชีวภาพลดต่ำลง ดังนั้นเวลาในการเกิดปฏิกิริยาที่เหมาะสมในการผลิตน้ำมันชีวภาพ คือ 60 นาที

5.1.3 ผลของอัตราส่วนระหว่างน้ำต่อชีวมวล

เมื่ออัตราส่วนระหว่างน้ำต่อชีวมวลเพิ่มขึ้นจาก 1 ต่อ 1 เป็น 4 ต่อ 1 ร้อยละผลได้น้ำมันชีวภาพเพิ่มสูงขึ้น เช่นเดียวกับในส่วนร้อยละองค์ประกอบออกซิเจนในน้ำมันชีวภาพ เมื่ออัตราส่วนระหว่างน้ำต่อชีวมวลเพิ่มขึ้นจาก 1 ต่อ 1 เป็น 4 ต่อ 1 ร้อยละองค์ประกอบ

ออกซิเจนในน้ำมันชีวภาพเพิ่มสูงขึ้น ดังนั้นอัตราส่วนระหว่างน้ำต่อชีวมวลที่เหมาะสมในการผลิตน้ำมันชีวภาพ คือ 4 ต่อ 1

5.1.4 ผลของชนิดตัวเร่งปฏิกิริยา

ในกรณีใช้ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลโมลิบดีนัมให้ร้อยละผลได้ของน้ำมันชีวภาพสูงกว่าเมื่อเปรียบเทียบกับในกรณีที่ไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา และใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแมกนีเซียมออกไซด์ แต่ในกรณีใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแมกนีเซียมออกไซด์ให้ร้อยละองค์ประกอบออกซิเจนในน้ำมันชีวภาพต่ำกว่าเมื่อเปรียบเทียบกับในกรณีที่ไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา และใช้ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลโมลิบดีนัม ดังนั้นตัวเร่งปฏิกิริยาที่เหมาะสมในการผลิตน้ำมันชีวภาพ คือ นิกเกิลโมลิบดีนัม

5.2 ข้อเสนอแนะ

จากความรู้ที่ได้ในงานวิจัยนี้ สามารถนำไปประยุกต์ใช้ในเป็นแนวทางในการผลิตน้ำมันชีวภาพจากไม้กระถินยักษ์ที่มีคุณภาพดีขึ้น แต่ทั้งนี้การที่จะสามารถนำไปผลิตน้ำมันชีวภาพจากไม้กระถินยักษ์ในระดับอุตสาหกรรมได้ จำเป็นต้องมีการปรับปรุงให้ได้ผลิตภัณฑ์น้ำมันชีวภาพเพิ่มสูงขึ้น และลดองค์ประกอบออกซิเจนในน้ำมันชีวภาพ โดยทำการ

- เพิ่มเวลาในการเกิดปฏิกิริยา
- ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งสองชนิดพร้อมๆกัน

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

รายการอ้างอิง

ภาษาไทย

- วิทยา เรื่องพรวิสุทธิ. ปฏิกิริยาเร่ง เคมีเกี่ยวกับผิวและปิโตรเคมี. สำนักพิมพ์ ส.ส.ท., 2548
- นคร ทิพย์วงศ์. เทคโนโลยีการแปลงสภาพชีวมวล. สำนักพิมพ์ ส.ส.ท., 2552.
- สุกษิตา เกริกไกรวัล. แก๊สสังเคราะห์จากแกซีพีเคชันด้วยไอน้ำของทะเลสาบปาล์มน้ำมัน. วิทยานิพนธ์ปริญญาโทบริหารธุรกิจ, ภาควิชาเคมีเทคนิค คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย, 2551.
- ศิวพรรณ มหาสุภาพ. ผลของอุณหภูมิไพโรไลซิสต่อรีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำเชิงเร่งปฏิกิริยาของทาร์จากชีวมวลในเบดนิ่งสองชั้นตอน. วิทยานิพนธ์ปริญญาโทบริหารธุรกิจ, ภาควิชาเคมีเทคนิค จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย, 2553.

ภาษาอังกฤษ

- Wang, C., Du, Z., Pan, J., Li, J., and Yang, Z. Direct conversion of biomass to bio-petroleum at low temperature. J. Anal. Appl. Pyrolysis 78 (2007): 438-444.
- Uzun, BB., and Sarioglu, N. Rapid and catalytic pyrolysis of corn stalks. Fuel Processing Technology 90 (2009): 705-715.
- Wu, L., Guo, S., Wang, C., and Yang, Z. Production of alkanes (C7-C29) from different part of poplar tree via direct deoxy-liquefaction. Bioresource Technology 100 (2009): 2069-2076.
- Cheng, L., Ye, XP., He, R., Liu, S. Investigation of rapid conversion of switchgrass in subcritical water. Fuel Processing Technology 90 (2009): 301-311.
- Putun, E. Catalytic pyrolysis of biomass: Effects of pyrolysis temperature, sweeping gas flow rate and MgO catalyst. Energy 35 (2010): 2761 -2766.
- Pan, P., Hu, C., Qing, R., and Fan, Y. The direct pyrolysis and catalytic pyrolysis of *Nannochloropsis* sp. residue for renewable bio-oils. Bioresource Technology 101 (2010): 4593-4599.

- Demirbas, A. Calculation of higher heating value of biomass fuels. Fuel 76 (1997): 431-434.
- Mazaheri, H., Lee, K. T., Bhatia, S., and Mohamed, A. R. Subcritical water liquefaction of oil palm fruit press fiber for the production of bio-oil: Effect of catalysts. Bioresource Technology 101 (2010): 745–751.
- Akhtar, J., Kuang, S. K., and Amin, N. S. Liquefaction of empty palm fruit bunch (EPFB) in alkaline hot compressed water. Renewable Energy 35 (2010): 1220–1227.
- French, R., and Czernik, S. Catalytic pyrolysis of biomass for biofuels production. Fuel Processing Technology 91 (2010): 25-32.
- Xu, Y., et al. Upgrading of liquid fuel from the vacuum pyrolysis of biomass over the Mo-Ni/Al₂O₃ catalysts. Biomass and Bioenergy 33 (2009): 1030-1036.
- Furimsky, E. Catalytic hydrodeoxygenation. Applied catalyst A: General 199 (2000): 147-190.
- Kwon, K. C., et al. Catalytic deoxygenation of liquid biomass for hydrocarbon fuels. Renewable Energy 36 (2011): 907-915.
- Kubicka, D., and Kaluza, L. Deoxygenation of vegetable oils over sulfided Ni, Mo and NiMo catalysts. Applied catalyst A: General 372 (2010): 199-208.
- Priecel, P., et al. The role of Ni species in the deoxygenation of rapeseed oil over NiMo-alumina catalysts. Applied catalyst A: General (2011).
- Balat, M. Mechanisms of Thermochemical Biomass Conversion Processes. Part 1: Reactions of Pyrolysis. Energy Sources 30 (2008): 620-635.
- Mohan, D., Pittman, C. U., and Steele, P. H. Pyrolysis of wood/biomass for bio-oil a critical review. Energy and fuel 20 (2006): 848-889.
- Mullen, C. A., and Boateng, A. A. Catalytic pyrolysis-GC/MS of lignin from several sources. Fuel Processing Technology 91 (2010): 1446-1458.



ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ภาคผนวก ก
วิธีวิเคราะห์คุณสมบัติทางกายภาพของชีวมวล

1. การวิเคราะห์แบบประมาณ (Proximate Analysis): ASTM D3172

1.1 ความชื้น (Moisture): ASTM D3173

1.1.1 วิธีการทดลอง

- 1) อบถาดอลูมิเนียมพร้อมฝาในเตาอบ (drying oven) 104-110 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 30 นาที จากนั้นนำเข้าเดสิเคเตอร์ (desiccator) ที่งัไว้ประมาณ 15 นาที นำไปชั่งแล้วบันทึกน้ำหนัก
- 2) ชั่งตัวอย่างประมาณ 1 กรัม ลงในถาดอลูมิเนียมพร้อมฝาที่ทราบน้ำหนักแล้ว บันทึกน้ำหนักตัวอย่าง
- 3) นำไปเข้าเตาอบที่อุณหภูมิ 104-110 องศาเซลเซียส เป็นเวลาประมาณ 1 ชั่วโมงหรือจนน้ำหนักตัวอย่างคงที่
- 4) นำถาดอลูมิเนียมออกมาที่งัไว้ให้เย็นลง แล้วนำเข้าเดสิเคเตอร์ ประมาณ 15 นาที แล้วชั่งถาดอลูมิเนียมพร้อมฝาที่มีตัวอย่างอบแล้วอยู่ในบันทึกผล

1.1.2 สูตรที่ใช้ในการคำนวณ

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

เมื่อ M = ร้อยละของความชื้น

W_1 = น้ำหนักของถาดอลูมิเนียมพร้อมฝารวมกับน้ำหนักตัวอย่างเริ่มต้นก่อนอบ (กรัม)

W_2 = น้ำหนักของถาดอลูมิเนียมพร้อมฝารวมกับน้ำหนักตัวอย่างเริ่มต้นหลังอบ (กรัม)

W = น้ำหนักของตัวอย่าง (กรัม)

1.2 เถ้า (Ash): ASTM D3174

1.2.1 วิธีการทดลอง

- 1) เเผาครุชชีเบลพร้อมฝาในเตาเผา (Muffle Furnace) ที่อุณหภูมิ 750 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง นำออกมาทำให้เย็นในเดสิเคเตอร์ (desicator) ซึ่งน้ำหนักครุชชีเบล (crucible) พร้อมฝา
- 2) ชั่งน้ำหนักตัวอย่างใส่ครุชชีเบล ประมาณ 1 กรัม
- 3) นำไปเผาบนตะเกียงบุนเซนจนควันระเหยหมด
- 4) ใส่ครุชชีเบลพร้อมฝาในเตาเผาที่อุณหภูมิประมาณ 750 องศาเซลเซียส เป็นเวลาประมาณ 2 ชั่วโมงหรือจนน้ำหนักคงที่
- 5) นำครุชชีเบลออกจากเตาเผาวางทิ้งไว้ให้เย็น แล้วนำไปใส่ในเดสิเคเตอร์ แล้วชั่งน้ำหนักพร้อมบันทึกผล

1.2.2 สูตรที่ใช้ในการคำนวณ

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

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

1.3 ปริมาณสารระเหย (Volatile Matter): ASTM D3175

1.3.1 วิธีการทดลอง

- 1) เเผาครุชชีเบล (crucible) พร้อมฝาในเตาเผาอุณหภูมิ 950 องศาเซลเซียส ประมาณ 30 นาที นำออกจากเตาเผา ทำให้เย็นในเดสิเคเตอร์ (desicator) แล้วชั่งน้ำหนักครุชชีเบลพร้อมฝา บันทึกผล

- 2) ชั่งตัวอย่างใส่ในครุชชีเบลประมาณ 1 กรัม แล้วปิดฝาให้เรียบร้อย
- 3) นำไปให้ความร้อนโดยอยู่เหนือปากเตาเผา (Tubular Furnace) อุณหภูมิประมาณ 300 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 3 นาที
- 4) หย่อนครุชชีเบลให้อยู่บริเวณปากเตา ที่อุณหภูมิประมาณ 600 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 3 นาที
- 5) หย่อนครุชชีเบลให้อยู่กึ่งกลางเตา อุณหภูมิประมาณ 950 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 6 นาที
- 6) นำครุชชีเบลออกมาทิ้งไว้ให้เย็น แล้วนำไปใส่ในเดสิเคเตอร์ประมาณ 15 นาที นำไปชั่งและบันทึกผล

1.1.1 สูตรที่ใช้ในการคำนวณ

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

เมื่อ	V	=	ร้อยละของสารระเหย
	W_5	=	น้ำหนักของครุชชีเบลพร้อมฝารวมกับน้ำหนักตัวอย่างก่อนเผา (กรัม)
	W_6	=	น้ำหนักของครุชชีเบลพร้อมฝารวมกับน้ำหนักตัวอย่างหลังเผา (กรัม)
	W	=	น้ำหนักของตัวอย่าง (กรัม)
	M	=	ร้อยละของความชื้น

1.2 ปริมาณคาร์บอนคงตัว (Fixed Carbon)

1.2.1 สูตรที่ใช้ในการคำนวณ

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

ภาคผนวก ข

1.1 การวิเคราะห์โดยเครื่องแก๊สโครมาโตกราฟ

งานวิจัยนี้ใช้เครื่องแก๊สโครมาโตกราฟ ยี่ห้อ Shimadzu รุ่น GC - 2014 Gas chromatograph (GC) เป็นเทคนิคที่ใช้ในการแยกสารผสมที่ระเหยง่าย โดยสารผสมจะถูกฉีดเข้าไปในคอลัมน์ (Column) ที่บรรจุด้วยสารที่ทำหน้าที่เป็นตัวยึดจับที่เรียกว่า Stationary phase และมีแก๊สพา (Carrier gas) เป็นเฟสเคลื่อนที่ (Mobile phase) เคลื่อนที่ไปตามคอลัมน์เข้าสู่เครื่องวัด (Detector) สัญญาณที่เครื่องตรวจวัดได้รับนั้นจะถูกส่งไปบันทึกเป็นโครมาโตแกรม (Chromatogram) โดยเครื่องบันทึก (Recorder)

1.1.1 แก๊สโครมาโตกราฟมีส่วนประกอบที่สำคัญดังนี้

- แก๊สพา (Carrier gas)
- ตัวควบคุมการไหล (Flow controller)
- ส่วนที่ฉีดสารตัวอย่าง (Injector port)
- คอลัมน์ (Column)
- ดีเทคเตอร์ (Detector)
- เครื่องบันทึก (Recorder)

1.1.2 รายละเอียดของส่วนประกอบที่สำคัญมีดังนี้

1.1.2.1 แก๊สพา

แก๊สพาเป็นแก๊สที่ใช้สำหรับพาสารตัวอย่าง ที่ถูกทำให้เป็นไอหรือแก๊สเฟสแล้วที่ส่วนที่ฉีดสารตัวอย่างให้เข้าสู่คอลัมน์ต่อไป แก๊สพานี้ต้องมีการควบคุมอัตราการไหล (Flow rate) ให้คงที่เสมอ โดยสามารถเลือกใช้อัตราการไหลให้เหมาะสมได้ตามต้องการ อัตราการไหลของแก๊สพามีส่วนสำคัญต่อการวิเคราะห์ทั้งเชิงคุณภาพและปริมาณ ดังนั้นจึงต้องมีการควบคุมให้คงที่

แก๊สพาโดยทั่วไปควรมีคุณสมบัติคือ มีสมบัติเฉื่อย ไม่เกิดปฏิกิริยากับสารตัวอย่าง มีมวลโมเลกุลต่ำและมีการแพร่กระจาย มีความบริสุทธิ์สูงและราคาไม่แพง แก๊สพาที่ใช้กันโดยทั่วไป ได้แก่ แก๊สไนโตรเจน ฮีเลียม และแก๊สไฮโดรเจน

1.1.2.2 คอลัมน์

คอลัมน์เป็นส่วนสำคัญของการแยกสาร เมื่อแก๊สหรือไอของสารผสมในสารตัวอย่างผ่านคอลัมน์ สารที่บรรจุในคอลัมน์เปล่านั้นจะทำหน้าที่เป็นตัวแยกแก๊สหรือไอของสารผสมเหล่านั้นออกจากกันเป็นส่วนๆ ดังนั้นโครมาโทแกรมที่ได้จะดีหรือไม่จึงขึ้นอยู่กับชนิดของคอลัมน์

1.1.2.3 ดีเทคเตอร์

ดีเทคเตอร์คือ ส่วนที่สามารถบ่งบอกในเชิงปริมาณและเชิงคุณภาพของสารที่ต้องการวิเคราะห์หรือมีสารอื่นๆที่แตกต่างไปจากแก๊สพา ดังนั้นเครื่องตรวจวัดจึงเป็นเครื่องมือที่มีความสามารถสัญญาณกับสารต่างๆในลักษณะเฉพาะ และมีสภาพไวเพียงพอ มีการตอบสนองที่ดีในช่วงความเข้มข้นของสารที่กว้างพอ และมีหลากหลายชนิด ตามความเหมาะสมของงานก็ได้

ลักษณะเฉพาะที่ต้องการของดีเทคเตอร์นั้น ควรจะมีลักษณะเฉพาะในการตอบสนองต่อสารเคมีที่ต้องการวิเคราะห์ดังต่อไปนี้

- ให้สภาพความไวสูง (High sensitivity)
- มีความเฉพาะต่อการตรวจหาสาร (Selectivity)
- ให้ผลการวิเคราะห์เชิงปริมาณในช่วงความเข้มข้นที่กว้างพอที่จะวัดได้อย่างถูกต้อง
- มีเสถียรภาพ (Stability) และความเที่ยง (Reproducibility)

ดีเทคเตอร์ที่นิยมใช้มี 2 ชนิดคือ ทอร์มอลคอนดักติวิตีดีเทคเตอร์ (TCD) และเฟลมไอออนไนเซชันดีเทคเตอร์ (FID) โดยในงานวิจัยนี้ใช้ดีเทคเตอร์แบบ TCD

ดีเทคเตอร์แบบ TCD

วิเคราะห์สารที่ออกมาจากแก๊สพา โดยใช้หลักการทำงานดังนี้ แก๊สพาบริสุทธิ์ (Reference gas) กับแก๊สพาที่มีสารตัวอย่างอยู่ด้วยจะมีคุณสมบัติในการนำความร้อน (Thermal conductivity) ที่ต่างกัน เมื่อสารตัวอย่างที่ถูกแยกจากคอลัมน์พร้อมด้วยแก๊สพาผ่านเข้าไปในเครื่องตรวจวัดและผ่านขดลวด (Filament) ซึ่งทำให้ร้อนด้วยกระแสไฟฟ้าปริมาณหนึ่ง ขดลวดจะเสียความร้อนให้กับแก๊สพาที่มีสารตัวอย่างที่เข้ามาในดีเทคเตอร์ แล้วดีเทคเตอร์ก็จะทำการปรับ

กระแสไฟฟ้าเพื่อให้อุณหภูมิมีความร้อนเท่าเดิม กระแสไฟฟ้าที่ใช้ในการปรับความร้อนนี้จะเป็นสัญญาณส่งเข้าเครื่องบันทึกออกมาเป็นโครมาโทแกรม

1.2 การวิเคราะห์โดยเครื่องแก๊สโครมาโตกราฟี-แมสสเปกโตรเมตรี (GC/MS)

ในงานวิจัยนี้ใช้เครื่องแก๊สโครมาโตกราฟี-แมสสเปกโตรเมตรี ยี่ห้อ Shimadzu รุ่น GC-2010 Gas chromatograph-Mass spectrometry (GC/MS) เป็นเทคนิคที่มีประสิทธิภาพสูง ใช้สำหรับวิเคราะห์สารเชิงปริมาณและเชิงคุณภาพ ซึ่งสามารถวิเคราะห์สารประกอบอินทรีย์ที่ผสมรวมกันหลายชนิดในปริมาณต่ำระดับนาโนกรัม โดยการแยกให้เป็นสารบริสุทธิ์ และสารประกอบอินทรีย์ที่นำมาวิเคราะห์นั้นจะต้องระเหยได้ที่อุณหภูมิไม่เกิน 450 องศาเซลเซียส เมื่อตรวจวัดเรียบร้อยแล้วจะแสดงผลออกมาในรูปของโครมาโทแกรม (Chromatogram)

1.2.1 แมสสเปกโตรเมตรี (Mass spectrometry)

เป็นเทคนิคการวิเคราะห์เพื่อหาสัดส่วนผสมในตัวอย่ง และเพื่อการพิสูจน์เอกลักษณ์สารทั้งสารอินทรีย์และสารอนินทรีย์ โดยอาศัยรูปแบบของการแตกไอออน (fragmentation pattern) อันเนื่องมาจากการเกิด ionization ด้วยวิธีการต่างๆ ซึ่งจะแสดงความแตกต่างของค่ามวลต่อประจุออกมา (m/z) กราฟของความสัมพันธ์ระหว่าง ion abundance และ m/z ของ fragment ion ต่างๆ ที่เกิดขึ้นถูกเรียกว่า mass spectrum ซึ่งให้ข้อมูลทางโครงสร้างเพื่อใช้ในการพิสูจน์เอกลักษณ์ของสาร โดยไม่ต้องอาศัยข้อมูลจากเทคนิคอื่นๆร่วมด้วย

1.2.2 หลักการของแมสสเปกโตรเมตรี (Mass spectrometry)

โมเลกุลถูกทำให้แตกตัวเป็นไอออนภายในบริเวณ ionization chamber ซึ่งถูกเรียกว่าแหล่งไอออน (Ion Source) ไอออนจะถูกดึงและโฟกัสด้วยชุดของเลนส์และถูกแยกโดยหน่วยวิเคราะห์มวล (Mass Analyzer) จากนั้นไอออนจะถูกกำหนดให้ไปตกกระทบที่เครื่องตรวจวัดไอออน (Ion Detector) ทำให้เกิดสัญญาณไฟฟ้าที่สัมพันธ์โดยตรงกับความเข้มข้นของไอออนในตัวอย่ง กระแสไอออนจะถูกเปลี่ยนให้อยู่ในรูป digital signal และถูกบันทึกใน data system ซึ่ง

จะเปลี่ยนสัญญาณนี้อยู่ในรูปที่เรียกว่าแมสสเปกตรัม (Mass spectrum) และสามารถนำไปใช้ในการพิสูจน์เอกลักษณ์ของสารตัวอย่างต่อไป

1.2.3 องค์ประกอบของเครื่องแก๊สโครมาโตกราฟี-แมสสเปกโตรเมตรี (GC/MS) แสดงได้ดังรูปที่ ข 1

1.2.3.1 ส่วนการป้อนสารอัตโนมัติ (Auto sampler)

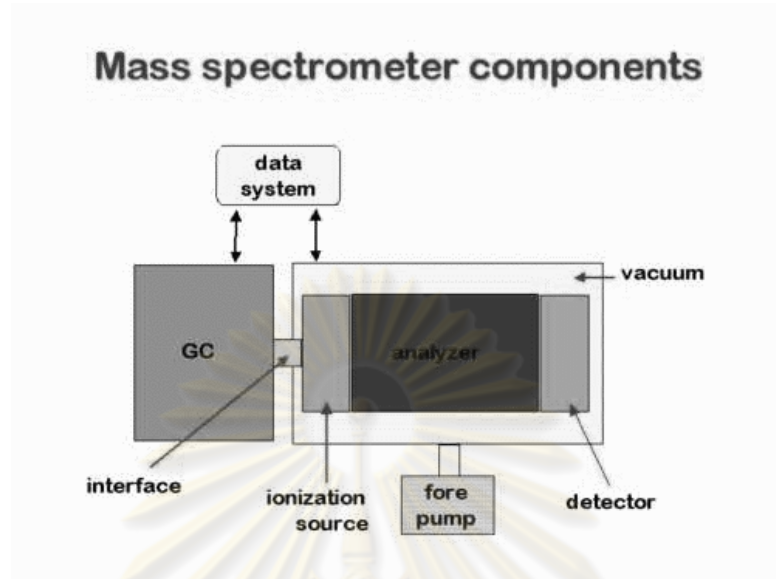
1.2.3.2 เครื่องแก๊สโครมาโตกราฟี (GC)

- Injector
- Oven column

1.2.3.3 ส่วนการเชื่อมต่อ (Interface)

1.2.3.4 แมสสเปกโตรเมตรี (MS)

- Ionization เป็นชนิด EI ใช้ศักย์ไฟฟ้า 70 eV
- Mass analysis เป็นแบบ Quadrupole Mass Filters โดยการให้ความถี่ชนิด DC และชนิด AC ไปที่ mass analyzer ซึ่งประกอบด้วยแท่งรูปทรง hyperbolic จำนวน 4 แท่ง การเพิ่มของความถี่ชนิด DC และชนิด AC ทำให้ไอออนที่มีค่า m/z ต่ำไปสู่สูง สามารถ oscillate ไปถึง detector ได้ตามลำดับ
- Ion detection



รูปที่ ข 1 แสดงองค์ประกอบของเครื่องแก๊สโครมาโตกราฟี-แมสสเปกโตรเมตรี (GC/MS) (kmitl : online)

ศูนย์วิจัยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ภาคผนวก ค

การคำนวณ

1. การคำนวณร้อยละการเปลี่ยนกระถินยักษ์

$$\text{ร้อยละการเปลี่ยนของกระถินยักษ์ (db)} = 100 [(W_{db} - W_R) / W_{db}]$$

2. การคำนวณร้อยละผลได้ของเหลว

$$\text{ร้อยละผลได้ของเหลว (db)} = 100 [W_{Liq} / W_{db}]$$

3. การคำนวณร้อยละผลได้ของแข็ง

$$\text{ร้อยละผลได้ของแข็ง (db)} = 100 [W_R / W_{db}]$$

4. การคำนวณร้อยละผลได้แก๊สผลิตภัณฑ์

$$\text{ร้อยละผลได้แก๊สผลิตภัณฑ์ (db)} = 100 - \text{ร้อยละผลได้ของเหลว} - \text{ร้อยละผลได้ของแข็ง}$$

โดย

$$W_{db} = \text{น้ำหนักกระถินยักษ์ที่ปราศจากความชื้น}$$

$$W_R = \text{น้ำหนักกากที่ปราศจากความชื้น}$$

$$W_{Liq} = \text{น้ำหนักของผลิตภัณฑ์ของเหลว}$$

ตัวอย่างการคำนวณ

ภาวะของการทดลอง; อุณหภูมิ 350 องศาเซลเซียส ความดันไนโตรเจนเริ่มต้น 10 บาร์ เวลา 0 นาที อัตราส่วนของน้ำต่อกระถินยักษ์เท่ากับ 4 ต่อ 1 ปราศจากตัวเร่งปฏิกิริยา

การคำนวณ

$$\text{น้ำหนักกะลาปาล์ม (Dry basis)} = 15.00 \text{ กรัม}$$

$$\text{น้ำหนักผลได้ของเหลว} = 0.899 \text{ กรัม}$$

$$\text{น้ำหนักกากของแข็ง (Dry basis)} = 4.187 \text{ กรัม}$$

$$\text{ร้อยละการเปลี่ยนของกะลาปาล์ม} = \frac{100 \times (15 - 4.187)}{15} = 71.48$$

$$\text{ร้อยละผลได้ของเหลว} = 100 \times (0.899 / 15) = 6.00$$

$$\text{ร้อยละผลได้ของแข็ง} = 100 \times (4.187 / 15) = 27.91$$

$$\text{ร้อยละผลได้แก๊ส} = 100 - 6 - 27.91 = 66.09$$

5. การคำนวณร้อยละองค์ประกอบแก๊สผลิตภัณฑ์

ภาวะของการทดลอง; อุณหภูมิ 350 องศาเซลเซียส ความดันไนโตรเจนเริ่มต้น 10 บาร์ เวลา 0 นาที อัตราส่วนของน้ำต่ออะโรเมติกส์เท่ากับ 4 ต่อ 1 ปรากฏจากตัวเร่งปฏิกิริยา

ตาราง ค1 ความเข้มข้นของผลิตภัณฑ์แก๊สแต่ละชนิดของตัวมาตรฐาน (Standard)

ชนิดแก๊ส	area	% balance in N ₂
H ₂	38868.4	1.01
CO	1980.2	1.00
CH ₄	6909.1	0.98
CO ₂	3265.4	1.02

ตาราง ค2 องค์ประกอบของผลิตภัณฑ์แก๊สแต่ละชนิด

ชนิดแก๊ส	area	% เทียบกับ std	% องค์ประกอบผลิตภัณฑ์แก๊ส
H ₂	43484.3	1.129945	3.19
CO	10903.9	5.506464	15.53
CH ₄	12369	1.754443	4.95
CO ₂	86651.4	27.06695	76.34

ภาคผนวก ง
ข้อมูลการทดลอง

1. ข้อมูลสภาวะที่ใช้ในการทดลอง

ตาราง ง 1 สภาวะที่ใช้ในการทดลองในกรณีใช้และไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลโมลิบดีนัม อัตราส่วนของน้ำต่อชีวมวลเท่ากับ 1 ต่อ 1

Test	Water/ biomass	Inert gas	Ni/MO catalyst (g)	MgO catalyst (g)	Final Temp (°C)	Holding time (min)	Initial Pressure (bar)	Final Pressure (bar)
1	1	N ₂	-	-	350	0	10	135
2	1	N ₂	-	-	350	60	10	133
3	1	N ₂	-	-	375	0	10	156.6
4	1	N ₂	-	-	375	60	10	150
5	1	N ₂	-	-	400	0	10	175
6	1	N ₂	-	-	400	60	10	175.5
7	1	N ₂	1.5	-	350	0	10	146
8	1	N ₂	1.5	-	350	60	10	152
9	1	N ₂	1.5	-	375	0	10	160
10	1	N ₂	1.5	-	375	60	10	169.5
11	1	N ₂	1.5	-	400	0	10	182
12	1	N ₂	1.5	-	400	60	10	182.5

ตาราง ง 2 สภาวะที่ใช้ในการทดลองในกรณีใช้และไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลโมลิบดีนัม อัตราส่วนของน้ำต่อชีวมวลเท่ากับ 4 ต่อ 1

Test	Water/ biomass	Inert gas	Ni/MO catalyst (g)	MgO catalyst (g)	Final Temp (°C)	Holding time (min)	Initial Pressure (bar)	Final Pressure (bar)
13	4	N ₂	-	-	350	0	10	157
14	4	N ₂	-	-	350	60	10	160
15	4	N ₂	-	-	375	0	10	200
16	4	N ₂	-	-	375	60	10	196
17	4	N ₂	-	-	400	0	10	265
18	4	N ₂	-	-	400	60	10	275
19	4	N ₂	1.5	-	350	0	10	163.5
20	4	N ₂	1.5	-	350	60	10	166.2
21	4	N ₂	1.5	-	375	0	10	195
22	4	N ₂	1.5	-	375	60	10	210
23	4	N ₂	1.5	-	400	0	10	265
24	4	N ₂	1.5	-	400	60	10	273

ตาราง ง 3 สภาวะที่ใช้ในการทดลองในกรณีใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแมกนีเซียมออกไซด์

Test	Water/ biomass	Inert gas	Ni/MO catalyst (g)	MgO catalyst (g)	Final Temp (°C)	Holding time (min)	Initial Pressure (bar)	Final Pressure (bar)
25	1	N ₂	-	15	375	0	10	146
26	1	N ₂	-	15	375	60	10	148
27	1	N ₂	-	15	375	120	10	147
28	4	N ₂	-	15	375	0	10	200
29	4	N ₂	-	15	375	60	10	220
30	4	N ₂	-	15	375	120	10	230

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

1.2 ข้อมูลองค์ประกอบของผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้น คุณสมบัติของน้ำมันชีวภาพ และ องค์ประกอบผลิตภัณฑ์แก๊ส

ตาราง ง 4 องค์ประกอบของผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้น และคุณสมบัติของน้ำมันชีวภาพในกรณีใช้และไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลโมลิบดีนัมอัตราส่วนของน้ำต่อชีวมวลเท่ากับ 1 ต่อ 1

Test	% Yield			Ultimate analysis of bio-oil (%wt)				H/C molar ratio	O/C molar ratio	HHV (MJ/kg)
	Bio-oil	Char	Gas	C	H	N	O			
1	2.05	40.32	57.34	75.37±0.15	7.31±0.26	0.98±0.15	16.34±0.28	1.16	0.16	32.99
2	3.84	37.02	59.14	71.15±0.10	7.02±0.11	0.66±0.14	21.17±0.11	1.18	0.22	30.47
3	2.02	38.07	59.91	77.23±0.04	7.74±0.09	0.56±0.06	14.47±0.11	1.20	0.14	34.58
4	1.18	36.7	62.11	77.10±0.05	8.08±0.05	1.13±0.06	13.69±0.05	1.26	0.13	35.05
5	2.08	36	61.92	77.82±0.07	7.88±0.04	1.22±0.07	13.08±0.08	1.22	0.13	35.09
6	2.21	34.09	63.7	78.00±4.02	7.47±0.24	2.15±0.10	12.38±4.34	1.15	0.12	34.54
7	2.27	38.64	59.1	76.15±0.10	7.90±0.11	0.98±0.36	14.97±0.30	1.24	0.15	34.30
8	2.59	39.87	57.54	74.28±0.26	7.66±0.04	1.07±0.18	16.99±0.41	1.24	0.17	33.01
9	2.37	37.75	59.88	75.81±0.16	7.40±0.11	0.84±0.13	15.96±0.13	1.17	0.16	33.35
10	2.2	32.9	64.88	76.11±0.18	7.86±0.12	1.75±0.20	14.28±0.14	1.24	0.14	34.23
11	2.82	35.58	61.6	77.47±0.08	7.07±0.03	1.25±0.24	14.21±0.34	1.10	0.14	33.64
12	1.33	36.47	62.2	78.92±0.07	7.17±0.03	1.80±0.24	12.11±0.18	1.09	0.12	34.52

ตาราง ง 5 องค์ประกอบของผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้น และคุณสมบัติของน้ำมันชีวภาพในกรณีใช้และไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลโมลิบดีนัมอัตราส่วนของน้ำต่อชีวมวลเท่ากับ 4 ต่อ 1

Test	% Yield			Ultimate analysis of bio-oil (%wt)				H/C molar ratio	O/C molar ratio	HHV (MJ/kg)
	Bio-oil	Char	Gas	C	H	N	O			
13	6	27.91	66.09	69.56±0.29	7.16±0.05	1.28±0.46	22.00±0.54	1.24	0.24	29.92
14	10.43	26.66	62.91	72.66±0.28	7.59±0.10	1.39±0.14	18.37±0.38	1.25	0.19	32.11
15	5.83	27.29	66.88	65.00±0.07	7.00±0.10	1.40±0.11	26.61±0.11	1.29	0.31	27.44
16	5.54	24.89	69.57	72.02±0.07	8.04±0.09	1.40±0.24	18.53±0.39	1.34	0.19	32.51
17	7.56	25.04	37.41	73.15±0.07	7.69±0.23	1.34±0.13	17.82±0.31	1.26	0.18	32.49
18	8.48	29.17	62.36	69.48±0.15	7.34±0.09	1.34±0.15	21.84±0.10	1.27	0.24	30.16
19	2.52	47.43	50.05	64.70±0.18	8.04±0.08	1.23±0.03	26.03±0.19	1.49	0.30	28.93
20	3.14	30.07	33.78	73.73±0.19	7.93±0.15	1.16±0.05	17.17±0.37	1.29	0.17	33.17
21	7.19	36.67	56.14	65.43±0.20	7.09±0.15	1.26±0.13	26.22±0.16	1.30	0.30	27.79
22	8.2	26.53	65.27	71.71±0.19	7.89±0.06	1.35±0.25	19.05±0.42	1.32	0.20	32.12
23	2.43	51.5	46.07	70.37±0.21	6.50±0.13	1.75±0.07	21.37±0.23	1.11	0.23	29.28
24	7.21	25.86	66.92	72.77±0.22	7.73±0.13	1.75±0.20	17.75±0.39	1.27	0.18	32.40

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ตาราง ง 6 องค์ประกอบของผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้น และคุณสมบัติของน้ำมันชีวภาพในกรณีใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแมกนีเซียมออกไซด์

Test	% Yield			Ultimate analysis of bio-oil (%wt)				H/C molar ratio	O/C molar ratio	HHV (MJ/kg)
	Bio-oil	Char	Gas	C	H	N	O			
25	0.44	86.67	12.89	77.30±1.27	7.40±1.47	2.84±0.89	12.45±1.86	1.15	0.12	34.10
26	2.11	82.06	15.83	80.10±0.13	7.58±0.02	3.37±0.05	8.95±0.17	1.14	0.08	35.75
27	2.34	74.99	22.67	81.72±4.14	6.74±0.54	2.79±0.17	8.76±4.85	0.99	0.08	35.21
28	2.44	84.18	13.37	75.63±1.81	8.23±0.23	2.45±0.05	13.69±2.08	1.31	0.14	34.58
29	3.14	77.29	19.57	75.66±0.22	8.99±0.08	1.80±0.02	13.55±0.26	1.43	0.13	35.79
30	3.23	74.82	21.95	78.63±0.61	8.53±0.11	2.21±0.01	10.63±0.71	1.30	0.10	36.52

ศูนย์วิจัยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ตาราง ง 7 องค์ประกอบผลิตภัณฑ์แก๊สที่เกิดขึ้น ในกรณีใช้และไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิล โมลิบดีนัมอัตราส่วนของน้ำต่อชีวมวลเท่ากับ 1 ต่อ 1

Test	Gas composition (%)			
	H ₂	CO	CH ₄	CO ₂
1	9.71	18.11	12.84	59.35
2	9.22	13.21	11.93	65.64
3	13.34	11.99	13.51	61.17
4	19.58	7.24	13.78	59.41
5	16.07	11.12	14.41	58.41
6	19.61	8.89	18.91	52.59
7	13.51	16.07	13.33	57.1
8	24.29	21.48	24.42	29.82
9	21.4	25.07	26.57	26.96
10	16.84	10.41	19.63	53.12
11	14.74	14.55	18.49	52.22
12	16.9	10.89	20.06	52.15

ศูนย์วิจัยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ตาราง ง 8 องค์ประกอบผลิตภัณฑ์แก๊สที่เกิดขึ้น ในกรณีใช้และไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิล โมลิบดีนัมอัตราส่วนของน้ำต่อชีวมวลเท่ากับ 4 ต่อ 1

Test	Gas composition (%)			
	H ₂	CO	CH ₄	CO ₂
13	3.19	15.53	4.95	76.34
14	4.15	15.07	4.97	75.8
15	10.37	32.05	11.34	46.24
16	5.51	14.37	7.17	72.95
17	15.04	16.6	11.05	57.3
18	6.69	12.46	10.08	70.77
19	3.44	6.95	5.78	83.82
20	5.32	8.34	5.94	80.4
21	15.11	13.75	10.65	60.5
22	9.9	26.46	13.34	50.3
23	15.2	15.74	11.11	57.94
24	5.93	13.42	9.59	71.07

ตาราง ง 9 องค์ประกอบผลิตภัณฑ์แก๊สที่เกิดขึ้น ในกรณีใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแมกนีเซียมออกไซด์

Test	Gas composition (%)			
	H ₂	CO	CH ₄	CO ₂
25	22.88	16.54	26.86	33.72
26	33.39	9.66	34.44	22.51
27	29.96	5.97	39.77	24.3
28	6.66	26.87	8.49	57.99
29	9.14	25.24	14.18	51.43
30	13.31	40.19	21.39	25.1

ศูนย์วิจัยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ตารางที่ 10 องค์ประกอบหลักของน้ำมันชีวภาพจากเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี-แมสสเปกโทรเมตรี ที่อุณหภูมิ 350 องศาเซลเซียส เวลาในการเกิดปฏิกิริยา 0 นาที อัตราส่วนระหว่างน้ำต่อชีวมวล เท่ากับ 4 ต่อ 1 พร้อมทั้งมีการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลโมลิบดีนัม

Peak	Ret. Time	Compound	Formula	Relative content
1	4.087	2-Methyl- 2-cyclopenten-1-one	C6H8O	0.37
2	4.394	2,5-Hexanedione	C6H10O2	0.13
3	4.852	3-Methyl-2-cyclopenten-1-one	C6H8O	0.31
4	5.123	Phenol	C6H6O	0.78
5	5.76	2,3-dimethyl-2-Cyclopenten-1-one	C7H10O	0.41
6	5.986	2-Methyl-phenol	C7H8O	0.29
7	6.226	4-Methyl-phenol	C7H8O	0.60
8	6.35	Phenolol	C7H8O2	2.50
9	6.537	Quinuclidine-3-ol	C7H13NO	0.21
10	7.012	3,5-Dimethyl-phenol	C8H10O	0.20
11	7.231	3,4-Dimethyl-phenol	C8H10O	0.28
12	7.318	2,3-Dimethyl-phenol	C8H10O	0.17
13	7.466	2-Methoxy-4-methyl-phenol	C8H10O2	0.67
14	7.542	1,2-Benzenediol	C6H6O2	0.45
15	7.815	2H-Benzocyclohepten-2-one	C12H18O	0.11
16	7.925	2-Ethyl-5-methyl-phenol	C9H12O	0.11
17	8.136	3-Methoxy-1,2-benzenediol	C7H8O3	0.32
18	8.317	4-Ethyl-2-methoxy- phenol	C9H12O2	0.67
19	8.424	4-Methyl-1,2-benzenediol	C7H8O2	0.34
20	8.977	2,6-Dimethoxy-phenol	C8H10O3	1.23
21	9.142	2-Methoxy-4-propyl- phenol	C10H14O2	0.20
22	9.275	4-Ethylcatechol	C8H10O2	0.28
23	9.575	2,4,6-Trimethyl-benzaldehyde	C10H12O	0.07
24	9.824	1,2,4-Trimethoxybenzene	C9H12O3	0.29
25	10.066	4-Propyl-1,3-benzenediol	C9H12O2	0.10
26	11.025	Diethyl Phthalate	C12H14O4	0.46
27	11.155	3,4-Diethyl-2,4-hexadienedioic acid	C12H18O4	0.18
28	13.496	Hexadecanoic acid	C17H34O2	0.27
29	13.798	n-Hexadecanoic acid	C16H32O2	0.95
30	15.809	Oleic Acid	C18H34O2	0.17

ตารางที่ 11 องค์ประกอบหลักของน้ำมันชีวภาพจากเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี-แมสสเปกโทรเมตรี ที่อุณหภูมิ 375 องศาเซลเซียส เวลาในการเกิดปฏิกิริยา 0 นาที อัตราส่วนระหว่างน้ำต่อชีวมวล เท่ากับ 4 ต่อ 1 พร้อมทั้งมีการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลโมลิบดีนัม

Peak	Ret.Time	Compound	Formula	Relative content
1	4.084	2-methyl-2-Cyclopenten-1-one	C6H8O	0.33
2	5.12	Phenol	C6H6O	0.21
3	5.204	3,4-dimethyl-2-Cyclopenten-1-one	C7H10O	0.12
4	5.267	2,3-dimethyl-2-Cyclopenten-1-one	C7H10O	0.13
5	5.54	3,4-dimethyl-2-Cyclopenten-1-one	C7H10O	0.11
6	5.601	7-(2-Acetylcyclopropyl)-6,6-dimethylheptane-2,5-dione	C14H22O3	0.10
7	5.758	2,3-dimethyl-2-Cyclopenten-1-one	C7H10O	0.42
8	5.984	2-methyl-Phenol	C7H8O	0.42
9	6.184	3-ethyl-2-Cyclopenten-1-one	C7H10O	0.15
10	6.347	2-methoxy-Phenol	C7H8O2	1.21
11	6.458	1,1-Dimethyl-4-methylenecyclohexane	C9H16	0.08
12	6.5	(1-methylethylidene)Cyclohexane-	C9H16	0.12
13	6.533	2-Amino-5,6-dihydro-4,4,6-trimethyl-4H-1,3-oxazine	C7H14N2O	0.30
14	6.908	3-ethyl-Phenol	C8H10O	0.14
15	7.317	2,3-dimethyl-Phenol	C8H10O	0.15
16	7.535	1,2-Benzenediol	C6H6O2	0.62
17	8.133	3-methoxy-1,2-Benzenediol	C7H8O3	0.57
18	8.317	4-ethyl-2-methoxy- Phenol	C9H12O2	0.37
19	8.975	2,6-dimethoxy-Phenol	C8H10O3	0.84
20	9.059	3,4-dimethoxy-Phenol	C8H10O3	0.19
21	9.133	2-methoxy-4-propyl-Phenol	C10H14O2	0.15
22	9.271	4-Ethylcatechol	C8H10O2	0.34
23	11.025	Diethyl Phthalate	C12H14O4	0.36
24	13.792	n-Hexadecanoic acid	C16H32O2	0.50

ตารางที่ 12 องค์ประกอบหลักของน้ำมันชีวภาพจากเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี-แมสสเปกโทรเมตรี ที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส เวลาในการเกิดปฏิกิริยา 0 นาที อัตราส่วนระหว่างน้ำต่อชีวมวล เท่ากับ 4 ต่อ 1 พร้อมทั้งมีการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลโมลิบดีนัม

Peak	Ret.Time	Compound	Formula	Relative content
1	3.137	Furfural	C ₅ H ₄ O ₂	0.14
2	4.558	Acetic acid	C ₅ H ₇ NO ₂	0.08
3	4.828	5-Methyl-2-furancarboxaldehyde	C ₆ H ₆ O ₂	0.18
4	5.07	Diglycerol	C ₆ H ₁₄ O ₅	0.27
5	5.183	Glycerin	C ₃ H ₈ O ₃	0.20
6	5.333	Decane	C ₁₀ H ₂₂	0.17
7	5.616	3-Methyl-1,2-cyclopentanedione	C ₆ H ₈ O ₂	0.17
8	6.533	Nonanal	C ₉ H ₁₈ O	0.19
9	6.607	Maltol	C ₆ H ₆ O ₃	0.10
10	7.54	1,2-Benzenediol	C ₆ H ₆ O ₂	0.26
11	7.6	Decanal	C ₁₀ H ₂₀ O	0.14
12	7.793	5-Hydroxymethyl-2-furancarboxaldehyde	C ₆ H ₆ O ₃	0.85
13	8.427	4-Methyl-1,2-benzenediol	C ₇ H ₈ O ₂	0.13
14	10.049	1,6-Anhydro-.beta.-D-glucopyranose (levoglucosan)	C ₆ H ₁₀ O ₅	0.20
15	11.031	Diethyl Phthalate	C ₁₂ H ₁₄ O ₄	0.54
16	13.042	1,2-Benzenedicarboxylic acid	C ₁₆ H ₂₂ O ₄	0.14
17	13.494	Hexadecanoic acid	C ₁₇ H ₃₄ O ₂	0.18
18	13.792	n-Hexadecanoic acid	C ₁₆ H ₃₂ O ₂	1.34
19	15.802	Octadec-9-enoic acid	C ₁₈ H ₃₄ O ₂	0.19
20	16.162	Octadecanoic acid	C ₁₈ H ₃₆ O ₂	0.11

ตารางที่ 13 องค์ประกอบหลักของน้ำมันชีวภาพจากเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี-แมสสเปกโทรเมตรี ที่อุณหภูมิ 375 องศาเซลเซียส เวลาในการเกิดปฏิกิริยา 60 นาที อัตราส่วนระหว่างน้ำต่อชีวมวล เท่ากับ 4 ต่อ 1 พร้อมทั้งมีการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลโพลีไดนิ่ม

Peak	Ret. Time	Compound	Formula	Relative content
1	3.908	Cyclohexanone	C ₆ H ₁₀ O	0.09
2	4.088	2-Methyl-2-cyclopenten-1-one	C ₆ H ₈ O	0.20
3	4.167	Butyrolactone	C ₄ H ₆ O ₂	0.10
4	4.843	3-Methyl-2-cyclopenten-1-one	C ₆ H ₈ O	0.29
5	5.125	Phenol	C ₆ H ₆ O	0.67
6	5.225	3,4-Dimethyl-2-cyclopenten-1-one	C ₇ H ₁₀ O	0.12
7	5.276	2,3-Dimethyl-2-cyclopenten-1-one	C ₇ H ₁₀ O	0.13
8	5.757	2,3-Dimethyl-2-cyclopenten-1-one	C ₇ H ₁₀ O	0.52
9	5.986	2-methyl-Phenol	C ₇ H ₈ O	0.50
10	6.184	3-Ethyl-2-cyclopenten-1-one	C ₇ H ₁₀ O	0.16
11	6.227	4-Methyl-Phenol	C ₇ H ₈ O	0.61
12	6.348	2-methoxy-Phenol	C ₇ H ₈ O ₂	0.41
13	6.5	3-Isopropyl-2-cyclopenten-1-one	C ₈ H ₁₂ O	0.14
14	6.816	3-vinyl-Cyclohexanone	C ₈ H ₁₂ O	0.16
15	6.906	3-ethyl-Phenol	C ₈ H ₁₀ O	0.16
16	7.008	2,4-dimethyl-Phenol	C ₈ H ₁₀ O	0.31
17	7.2	Phenol, 4-ethyl-	C ₈ H ₁₀ O	0.27
18	7.225	3,4-dimethyl-Phenol	C ₈ H ₁₀ O	0.27
19	7.317	Phenol, 2,3-dimethyl-	C ₈ H ₁₀ O	0.14
20	7.467	3-Methoxy-2-methylphenol	C ₈ H ₁₀ O ₂	0.25
21	7.539	1,2-Benzenediol	C ₆ H ₆ O ₂	0.91
22	7.917	1-ethyl-4-methoxy-Benzene	C ₉ H ₁₂ O	0.16
23	8.141	3-methyl-1,2-Benzenediol	C ₇ H ₈ O ₂	0.64
24	8.308	2-methoxy-Benzeneethanol	C ₉ H ₁₂ O ₂	0.22
25	8.422	4-methyl-1,2-Benzenediol	C ₇ H ₈ O ₂	0.81
26	8.893	4-ethyl-1,3-Benzenediol	C ₈ H ₁₀ O ₂	0.23
27	8.992	2,5-Dimethyl-1,4-benzenediol	C ₈ H ₁₀ O ₂	0.29
28	9.273	4-Ethyl-1,2-benzenediol	C ₈ H ₁₀ O ₂	0.59
29	10.058	4-Propyl-1,3-benzenediol	C ₉ H ₁₂ O ₂	0.19
30	13.784	n-Hexadecanoic acid	C ₁₆ H ₃₂ O ₂	0.16

ตารางที่ 14 องค์ประกอบหลักของน้ำมันชีวภาพจากเครื่องแกสโครมาโทกราฟี-แมสสเปกโทรเมตรี ที่อุณหภูมิ 375 องศาเซลเซียส เวลาในการเกิดปฏิกิริยา 60 นาที อัตราส่วนระหว่างน้ำต่อชีวมวล เท่ากับ 1 ต่อ 1 พร้อมทั้งมีการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลโมลบดีนัม

Peak	Ret. Time	Compound	Formula	Relative content
1	2.686	Cyclopentanone	C ₅ H ₈ O	0.10
2	3.925	Nonanoic acid	C ₉ H ₁₈ O ₂	0.11
3	5.138	Phenol	C ₆ H ₆ O	1.47
4	5.768	2,3-dimethyl-2-Cyclopenten-1-one	C ₇ H ₁₀ O	0.19
5	5.993	2-methyl-Phenol	C ₇ H ₈ O	1.26
6	6.24	3-methyl-Phenol	C ₇ H ₈ O	1.80
7	6.549	2,5-dimethyl-Phenol	C ₈ H ₁₀ O	0.23
8	6.909	2-ethyl-Phenol	C ₈ H ₁₀ O	0.26
9	7.017	2,5-dimethyl-Phenol	C ₈ H ₁₀ O	0.73
10	7.233	3,4-dimethyl-Phenol	C ₈ H ₁₀ O	1.03
11	7.32	2,3-dimethyl-Phenol	C ₈ H ₁₀ O	0.26
12	7.361	Naphthalene	C ₁₀ H ₈	0.20
13	7.475	3,4-dimethyl-Phenol	C ₈ H ₁₀ O	0.49
14	7.549	1,2-Benzenediol	C ₆ H ₆ O ₂	0.23
15	7.858	2-ethyl-4-methyl-Phenol	C ₉ H ₁₂ O	0.16
16	7.924	1-ethyl-4-methoxy-Benzene	C ₉ H ₁₂ O	0.28
17	7.968	3-ethyl-5-methyl-Phenol	C ₉ H ₁₂ O	0.17
18	8.134	3-ethyl-5-methyl-Phenol	C ₉ H ₁₂ O	0.41
19	8.25	2,3,5-trimethyl-Phenol	C ₉ H ₁₂ O	0.21
20	8.311	2-ethyl-4-methyl-Phenol	C ₉ H ₁₂ O	0.13
21	8.458	1-methyl-Naphthalene	C ₁₁ H ₁₀	0.25
22	8.618	1-methyl-Naphthalene	C ₁₁ H ₁₀	0.20
23	9.002	dimethyl-1,4-Benzenediol	C ₈ H ₁₀ O ₂	0.20
24	13.042	1,2-Benzenedicarboxylic acid, bis(2-methylpropyl) ester	C ₁₆ H ₂₂ O ₄	0.11
25	13.491	Hexadecanoic acid, methyl ester	C ₁₇ H ₃₄ O ₂	0.18
26	13.801	1,2-Benzenedicarboxylic acid	C ₃₀ H ₅₀ O ₄	0.30

ประวัติผู้เขียนวิทยานิพนธ์

นายสรารุณี คงมันท์ทวีทรัพย์ เกิดเมื่อวันที่ 16 พฤษภาคม พ.ศ.2530 สำเร็จการศึกษาปริญญาตรีวิทยาศาสตร์บัณฑิต (เคมีเทคนิค) คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ในปีการศึกษา 2551 และเข้าศึกษาต่อในหลักสูตรวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต ภาควิชาเคมีเทคนิค คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย เมื่อ พ.ศ. 2552



ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย