

การปรับปรุงคุณภาพเชิงเร่งปฏิกิริยาของน้ำมันชีวภาพโดยซีโอไลต์โดยวิธีโพลีเมอร์



นางสาวณิชาบูล ชายหาด

บทคัดย่อและแฟ้มข้อมูลฉบับเต็มของวิทยานิพนธ์ตั้งแต่ปีการศึกษา 2554 ที่ให้บริการในคลังปัญญาจุฬาฯ (CUIR)
เป็นแฟ้มข้อมูลของนิสิตเจ้าของวิทยานิพนธ์ ที่ส่งผ่านทางบัณฑิตวิทยาลัย

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

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต
สาขาวิชาปิโตรเคมีและวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์
คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
ปีการศึกษา 2560
ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

CATALYTIC UPGRADING OF BIO-OIL BY METALS DOPED ZEOLITES



A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements
for the Degree of Master of Science Program in Petrochemistry and Polymer Science

Faculty of Science

Chulalongkorn University

Academic Year 2017

Copyright of Chulalongkorn University

ณิชาบูล ชายหาด : การปรับปรุงคุณภาพเชิงเร่งปฏิกิริยาของน้ำมันชีวภาพโดยซีโอไลต์โดปด้วยโลหะ (CATALYTIC UPGRADING OF BIO-OIL BY METALS DOPED ZEOLITES) อ. ที่ปริกษานิพนธ์หลัก: รศ. ดร. ประเสริฐ เรียบร้อยเจริญ, 100 หน้า.

การศึกษาครั้งนี้มุ่งเน้นการปรับปรุงคุณภาพเชิงเร่งปฏิกิริยาของน้ำมันชีวภาพที่ได้จากกระบวนการไพโรไลซิสแบบเร็วของลำต้นทานตะวัน ไม้สนซีดาร์ ลำต้นเจแปนนิสน็อตวิต และลำต้นแอปเปิ้ลด้วยซีโอไลต์ H-ZSM-5 H-Beta และ H-USY จากผลการทดลองพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาทั้ง 3 ชนิดมีความว่องไวและเลือกจำเพาะในการเกิดสารประกอบแอมโรมาติกไฮโดรคาร์บอนโดยได้ปริมาณสัมพัทธ์ของสารประกอบแอมโรมาติกไฮโดรคาร์บอนร้อยละ 56.2 – 100 จากการวิเคราะห์ด้วย GC/MS ตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ H-ZSM-5 ผลิตปริมาณสารประกอบแอมโรมาติกไฮโดรคาร์บอนมากที่สุด นอกจากนี้ตัวเร่งปฏิกิริยาทุกชนิดมีประสิทธิภาพในการนำกลับมาใช้ซ้ำโดยยังคงความว่องไวและความเลือกจำเพาะในการเป็นสารประกอบแอมโรมาติกไฮโดรคาร์บอนสูงถึงร้อยละ 70 ในรอบการใช้ซ้ำครั้งที่ 3 และตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้แล้วยังสามารถฟื้นฟูสภาพได้โดยการเผาแบบง่าย ในขณะที่การเมื่อศึกษาตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์โดปด้วยโลหะทองแดงเพื่อเพิ่มความว่องไวและความเสถียรของตัวเร่งปฏิกิริยาซึ่งเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยวิธีแลกเปลี่ยนไอออนและการเคลือบฝัง จากผลการทดลองพบว่าการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์โดปด้วยโลหะทองแดงในปริมาณร้อยละ 0.5 ด้วยวิธีเคลือบฝัง ทำให้ปริมาณสารประกอบแอมโรมาติกไฮโดรคาร์บอนเพิ่มขึ้น อย่างไรก็ตามการเพิ่มปริมาณทองแดงที่โดปบน H-ZSM-5 ส่งผลทำให้ความเลือกจำเพาะและพื้นที่ผิวของซีโอไลต์ลดลง ในขณะที่มีความเป็นกรดเพิ่มมากขึ้นซึ่งจากการทดลองชี้ให้เห็นว่าการโดปทองแดงในปริมาณที่เหมาะสมมีผลต่อการประสิทธิภาพในการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา

สาขาวิชา ปีโตรเคมีและวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์ ลายมือชื่อนิสิต

ปีการศึกษา 2560

ลายมือชื่อ อ.ที่ปรึกษาหลัก

5971967823 : MAJOR PETROCHEMISTRY AND POLYMER SCIENCE

KEYWORDS: BIOMASS / BIO-OIL / CATALYTIC UPGRADING / ZEOLITE / AROMATIC HYDROCARBONS

NICHABOON CHAIHAD: CATALYTIC UPGRADING OF BIO-OIL BY METALS DOPED ZEOLITES. ADVISOR: ASSOC. PROF. PRASERT REUBROYCHAROEN, Ph.D., 100 pp.

This study focused on the catalytic upgrading of bio-oils derived from fast pyrolysis of sunflower stalk, cedar, Japanese knotweed and apple tree stem over H-ZSM-5, H-beta and H-USY zeolites. It is found that three zeolites have high activity and selectivity towards aromatic hydrocarbons and 56.2-100% of aromatic hydrocarbons were found in the upgraded bio-oils which can be detected by GC/MS. H-ZSM-5 produced the highest yield of aromatic hydrocarbon during the upgrading process. Furthermore, all catalysts maintained high activity and selectivity with the maximum aromatic hydrocarbons amount of 70% in the upgraded bio-oils detected in the third cycle. In addition, the spent catalysts were easily regenerated by simple calcination. Meanwhile, in order to enhance the catalytic activity and stability of zeolites, Cu/H-ZSM-5 was prepared by ion-exchange and impregnation method to adjust the acidity. When H-ZSM-5 is modified by a small amount of Cu, the selectivity can be promoted. Especially, when 0.5%Cu/H-ZSM-5 prepared by impregnation method, the yield of aromatic hydrocarbons was increased. However, if more Cu is loaded, the selectivity and surface area obviously decreases with the increase of acidity. These results indicate that the suitable amount of Cu loading is important for the catalytic performance.

Field of Study: Petrochemistry and
Polymer Science

Student's Signature

Advisor's Signature

Academic Year: 2017

กิตติกรรมประกาศ

ความสำเร็จด้วยดีของวิทยานิพนธ์ฉบับนี้เกิดขึ้นได้ด้วยความช่วยเหลือและความร่วมมือจากบุคลากรต่างๆ โดยเฉพาะอย่างยิ่งความอนุเคราะห์เป็นอย่างสูงจาก รองศาสตราจารย์ ดร. ประเสริฐ เรียบร้อยเจริญ อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ที่ให้โอกาสในการทำงานวิจัยรวมทั้งกรุณาให้คำปรึกษาคำแนะนำและความช่วยเหลือทำให้งานวิจัยนี้สำเร็จลุล่วงไปได้ด้วยดี

กราบขอบพระคุณ Professor Guoqing Guan และ Professor Akihiro Yoshida ที่ให้ความรู้ คำปรึกษา ข้อเสนอแนะและความคิดเห็นที่เป็นประโยชน์ต่อการทำวิทยานิพนธ์อย่างยิ่ง

กราบขอบพระคุณ รองศาสตราจารย์ ดร.นพิตา ทิณชีระนันท์ ประธานกรรมการสอบวิทยานิพนธ์ ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.พรนภา สุจริตวรกุล และ ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.ชนาธิป สามารถ กรรมการสอบวิทยานิพนธ์ที่กรุณารับเชิญเป็นกรรมการ

ขอขอบคุณสถาบัน Energy Conversion Lab มหาวิทยาลัยศรีโรชากิ ประเทศญี่ปุ่น ที่เอื้อเฟื้อวัสดุ อุปกรณ์ เครื่องมือและสถานที่ในการทำวิจัยจึงทำให้งานวิจัยนี้สำเร็จลุล่วงตามเป้าหมาย

ขอขอบคุณสำนักงานคณะกรรมการวิจัยแห่งชาติที่สนับสนุน “ทุนอุดหนุนการวิจัย” ภายใต้โครงการความร่วมมือระหว่างไทย-จีน (NRCT-NSFC) ประจำปีงบประมาณ 2560 ภายใต้โครงการ “ไฟโรไลซิสเชิงเร่งปฏิกิริยาของชีวมวลตามด้วยไฮโดรไดออกซิเจนชั้นในการผลิตเชื้อเพลิงขนส่งคุณภาพสูง” จึงทำให้งานวิจัยสำเร็จลุล่วงตามเป้าหมาย

ขอขอบคุณ พี่แบงค์ นายสุรัชย์ กาญจนาคม ให้ความช่วยเหลือและให้คำแนะนำตลอดการทำงานวิจัย

ขอขอบคุณพี่ๆ และเพื่อนๆ ในกลุ่มวิจัยทุกท่านที่ได้ให้ความช่วยเหลือและให้กำลังใจงานวิจัยลุล่วงไปด้วยดี

สุดท้ายขอขอบพระคุณบิดา-มารดา พี่แคท พี่มอส และสมาชิกทุกคนในครอบครัวที่เป็นกำลังใจ เข้าใจ ให้ความช่วยเหลือและให้การสนับสนุนเป็นอย่างดีเสมอมาจนสำเร็จการศึกษา

สารบัญ

หน้า

บทคัดย่อภาษาไทย.....	ง
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ.....	จ
กิตติกรรมประกาศ.....	ฉ
สารบัญ.....	ช
สารบัญรูปภาพ.....	1
สารบัญตาราง.....	5
บทที่ 1 บทนำ.....	6
1.1 ความเป็นมาและความสำคัญ.....	6
1.2 วัตถุประสงค์.....	9
1.3 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ.....	9
บทที่ 2 วารสารปริทรรศน์.....	10
2.1 สารชีวมวล [6].....	10
2.2 การแปรรูปสารชีวมวล [6].....	11
2.3 กระบวนการความร้อนเคมีสำหรับการแปรรูปสารชีวมวล [6].....	13
2.4 กระบวนการไพโรไลซิส [7].....	14
2.5 ประเภทของสารชีวมวลต่อกระบวนการไพโรไลซิส.....	15
2.6 กระบวนการปรับปรุงคุณภาพเชิงเร่งปฏิกิริยาในการกำจัดออกซิเจน (Deoxygenation).....	17
2.6.1 ไฮโดรดีออกซิจีเนชัน (Hydrodeoxygenation) [19].....	17
2.6.2 การแตกสลาย (Cracking) [20-23].....	17
2.7 ตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับกระบวนการไพโรไลซิสแบบเร็วและการปรับปรุงคุณภาพน้ำมันโดยผ่านกระบวนการแตกสลาย.....	18
2.8 การเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา [29-33].....	19
2.9 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	20

บทที่ 3 อุปกรณ์และวิธีการทดลอง	23
3.1 วัสดุดิบและสารเคมีที่ใช้ในงานวิจัย	23
3.2 เครื่องมือและอุปกรณ์ที่ใช้ในงานวิจัย	24
3.3 เครื่องมือที่ใช้ในการวิเคราะห์	24
3.4 วิธีการดำเนินงานวิจัย.....	25
3.4.1 การเตรียมตัวอย่างชีวมวล.....	25
3.4.2 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา	26
3.4.3 การทดสอบการปรับปรุงคุณภาพเชิงเร่งปฏิกิริยาของน้ำมันชีวภาพด้วยซีโอไลต์.....	28
3.4.4 การวิเคราะห์ผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการทดลอง	29
3.4.5 การวิเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา	31
บทที่ 4 ผลการทดลองและวิจารณ์ผลการทดลอง.....	32
4.1 การศึกษาการปรับปรุงคุณภาพเชิงเร่งปฏิกิริยาของน้ำมันชีวภาพด้วยซีโอไลต์.....	32
4.1.1 การวิเคราะห์การสลายตัวของสารชีวมวลด้วยเทคนิคเทอร์โมกราวิเมตริก (Thermogravimetric analysis, TGA)	32
4.1.2 ผลของการปรับปรุงคุณภาพเชิงเร่งปฏิกิริยาของน้ำมันชีวภาพด้วยซีโอไลต์	33
4.1.3 การศึกษาความสามารถในการนำกลับมาใช้ซ้ำของตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์.....	48
4.1.4 การวิเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์	53
4.2 การศึกษาการปรับปรุงคุณภาพเชิงเร่งปฏิกิริยาของน้ำมันชีวภาพด้วยซีโอไลต์ H-ZSM-5 โดปด้วยทองแดง (Cu/H-ZSM-5).....	55
4.2.1 การศึกษาปริมาณทองแดงบนตัวปฏิกิริยาด้วยซีโอไลต์ H-ZSM-5 ที่เตรียมด้วยวิธี แลกเปลี่ยนไอออน	56
4.2.2 ผลของการปรับปรุงคุณภาพเชิงเร่งปฏิกิริยาของน้ำมันชีวภาพด้วยซีโอไลต์ H-ZSM-5 โดปด้วยทองแดง (Cu/HZSM-5).....	58
4.2.3 การวิเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์โดปด้วยทองแดง.....	65

บทที่ 5 สรุปผลการทดลองและข้อเสนอแนะ	74
5.1 สรุปผลการทดลอง.....	74
5.2 ข้อเสนอแนะ	75
รายการอ้างอิง	76
ภาคผนวก ก ปริมาณสัมพัทธ์ขององค์ประกอบในน้ำมันชีวภาพหลังกระบวนการไพโรไลซิสแบบเร็วและปรับปรุงคุณภาพเชิงเร่งปฏิกิริยาของน้ำมันด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาและไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา	83
ภาคผนวก ข องค์ประกอบของน้ำมันชีวภาพหลังกระบวนการไพโรไลซิสแบบเร็ว ที่ไม่ได้ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาใน “อื่นๆ”	85
ภาคผนวก ค GC โครมาโทแกรมขององค์ประกอบในน้ำมันชีวภาพ.....	88
ภาคผนวก ง การคำนวณหาปริมาณผลผลิตของผลิตภัณฑ์.....	99
ประวัติผู้เขียนวิทยานิพนธ์	100

สารบัญรูปร่าง

หน้า

รูปที่ 2.1 วิธีการแปรรูปร่างสารชีวภาพโดยผ่านกระบวนการทางชีวเคมีและความร้อนเคมี.....	12
รูปที่ 2.2 ประเภทกระบวนการไพโรไลซิสและเตาปฏิกรณ์	15
รูปที่ 2.3 กิริยาไฮโดรต็อกซิเจเนชันที่เกิดขึ้น.....	17
รูปที่ 2.4 ปฏิกริยาที่เกี่ยวข้องในกระบวนการแตกสลาย	18
รูปที่ 3.1 (ก) ลำต้นทานตะวัน (ข) ไม้สนซีดาร์ (ค) ลำต้นเจแปนนิสน้อยต้ว และ (ง) ลำต้นแอปเปิ้ล	25
รูปที่ 3.2 (ก) แม่พิมพ์สำหรับอัดเม็ดและ (ข) เครื่องอัดเม็ด	26
รูปที่ 3.3 แผนภาพแสดงเครื่องมือและอุปกรณ์ในการทดลอง	29
รูปที่ 4.1 การสลายตัวด้วยความร้อนด้วยเทคนิคเทอร์โมกราวิเมตริกของสารชีวมวล.....	34
รูปที่ 4.2 ปริมาณสัมพัทธ์ขององค์ประกอบในน้ำมันชีวภาพที่ได้จากหลังกระบวนการไพโรไลซิส แบบเร็วของลำต้นทานตะวันและผ่านกระบวนการปรับปรุงคุณภาพน้ำมันชีวภาพเชิงเร่งปฏิกริยา ด้วยซีโอไลต์.....	36
รูปที่ 4.3 ปริมาณสัมพัทธ์ขององค์ประกอบในน้ำมันชีวภาพที่ได้จากหลังกระบวนการไพโรไลซิส แบบเร็วของไม้สนซีดาร์และผ่านกระบวนการปรับปรุงคุณภาพน้ำมันชีวภาพเชิงเร่งปฏิกริยาด้วย ซีโอไลต์	36
รูปที่ 4.4 ปริมาณสัมพัทธ์ขององค์ประกอบในน้ำมันชีวภาพที่ได้จากหลังกระบวนการไพโรไลซิส แบบเร็วของลำต้นเจแปนนิสน้อยต้วและผ่านกระบวนการปรับปรุงคุณภาพน้ำมันชีวภาพเชิงเร่ง ปฏิกริยาด้วยซีโอไลต์	37
รูปที่ 4.5 ปริมาณสัมพัทธ์ขององค์ประกอบในน้ำมันชีวภาพที่ได้จากหลังกระบวนการไพโรไลซิส แบบเร็วของลำต้นแอปเปิ้ลและผ่านกระบวนการปรับปรุงคุณภาพน้ำมันชีวภาพเชิงเร่งปฏิกริยา ด้วยซีโอไลต์.....	37

รูปที่ 4.19 ความสามารถในการนำกลับมาใช้ซ้ำและการฟื้นฟูสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ H-Beta.....	50
รูปที่ 4.20 ความสามารถในการนำกลับมาใช้ซ้ำและการฟื้นฟูสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ H-USY	50
รูปที่ 4.21 ผลการวิเคราะห์โครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ใหม่ (Fresh) ที่ใช้แล้ว (Spent) และหลังฟื้นฟูสภาพ (Regen) ด้วยเทคนิค XRD	53
รูปที่ 4.22 ปริมาณผลผลิตของผลิตภัณฑ์หลังกระบวนการไพโรไลซิสแบบเร็วของลำต้นทานตะวัน และผ่านกระบวนการปรับปรุงคุณภาพน้ำมันชีวภาพเชิงเร่งปฏิกิริยาด้วยซีโอไลต์ Cu/H-ZSM-5 ที่เตรียมด้วยวิธีแลกเปลี่ยนไอออน	58
รูปที่ 4.23 ปริมาณสัมพัทธ์ขององค์ประกอบในน้ำมันชีวภาพที่ได้จากหลังกระบวนการไพโรไลซิสแบบเร็วของลำต้นทานตะวันและผ่านกระบวนการปรับปรุงคุณภาพน้ำมันชีวภาพเชิงเร่งปฏิกิริยาด้วยซีโอไลต์ H-ZSM-5 และ Cu/H-ZSM-5 ที่เตรียมด้วยวิธีแลกเปลี่ยนไอออนและการเคลือบฝัง...	60
รูปที่ 4.24 ร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์หลังกระบวนการไพโรไลซิสแบบเร็วของลำต้นทานตะวัน และผ่านกระบวนการปรับปรุงคุณภาพน้ำมันชีวภาพเชิงเร่งปฏิกิริยาด้วยซีโอไลต์ H-ZSM-5 และ Cu/H-ZSM-5 ที่เตรียมด้วยวิธีแลกเปลี่ยนไอออนและการเคลือบฝัง.....	62
รูปที่ 4.25 ปริมาณผลผลิตของผลิตภัณฑ์หลังกระบวนการไพโรไลซิสแบบเร็วของลำต้นทานตะวัน และผ่านกระบวนการปรับปรุงคุณภาพน้ำมันชีวภาพเชิงเร่งปฏิกิริยาด้วยซีโอไลต์ H-ZSM-5 และ Cu/H-ZSM-5 ที่เตรียมด้วยวิธีแลกเปลี่ยนไอออนและการเคลือบฝัง	64
รูปที่ 4.26 ปริมาณผลผลิตแก๊สที่ได้หลังกระบวนการไพโรไลซิสแบบเร็วของลำต้นทานตะวันและผ่านกระบวนการปรับปรุงคุณภาพน้ำมันชีวภาพเชิงเร่งปฏิกิริยาด้วยซีโอไลต์ H-ZSM-5 และ Cu/H-ZSM-5 ที่เตรียมด้วยวิธีแลกเปลี่ยนไอออนและการเคลือบฝัง.....	65
รูปที่ 4.27 ผลการวิเคราะห์โครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ใหม่ H-ZSM-5 และ Cu/H-ZSM-5 ที่เตรียมด้วยวิธีแลกเปลี่ยนไอออนและการเคลือบฝังด้วยเทคนิค XRD	66
รูปที่ 4.28 ภาพขยายของผลการวิเคราะห์โครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ใหม่ H-ZSM-5 เปรียบเทียบกับ 5%Cu/H-ZSM-5 และ 10%Cu/H-ZSM-5 ที่เตรียมด้วยวิธีการเคลือบฝังด้วยเทคนิค XRD.....	67
รูปที่ 4.29 ผลการวิเคราะห์การคายซับแอมโมเนียของตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ใหม่ H-ZSM-5 และ Cu/H-ZSM-5 ที่เตรียมด้วยวิธีแลกเปลี่ยนไอออนและการเคลือบฝัง.....	70

รูปที่ 4.30 ภาพถ่าย SEM และ Cu Mapping ของ (ก) Cu/H-ZSM-5 (แลกเปลี่ยนไอออน) (ข-จ) 0.5%Cu/HZSM-5 ถึง 10%Cu/H-ZSM-5 (การเคลือบฝัง)	72
รูปที่ 4.31 SEM กำลังขยาย 3 ไมโครเมตรของ (ก) H/ZSM-5 (ข) Cu/H-ZSM-5 (แลกเปลี่ยน ไอออน) และ (ค-ฉ) 0.5%Cu/HZSM-5 ถึง 10%Cu/H-ZSM-5 (การเคลือบฝัง).....	73



สารบัญตาราง

หน้า

ตารางที่ 2.1 ตัวอย่างสารชีวมวลที่สามารถถูกนำมาใช้เป็นแหล่งผลิตพลังงานในรูปแบบต่างๆ.....	11
ตารางที่ 2.2 เปรียบเทียบกระบวนการทางความร้อนเคมี.....	13
ตารางที่ 2.3 องค์ประกอบของสารชีวมวล.....	16
ตารางที่ 2.4 สมบัติของซีโอไลต์ H-ZSM-5 H-Beta และ H-USY (Si/Al ต่ำ)	19
ตารางที่ 3.1 แสดงปริมาณคอปเปอร์ไนเตรตไตรไฮเดรตที่ใช้ในการเตรียม Cu/H-ZSM-5	27
ตารางที่ 4.1 ปริมาณสารประกอบแอโรมาติกไฮโดรคาร์บอนหลังการนำกลับมาใช้ซ้ำและการฟื้นฟูสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์	52
ตารางที่ 4.2 พื้นที่ผิว ขนาดรูพรุน และความเป็นกรดของซีโอไลต์.....	54
ตารางที่ 4.3 ปริมาณทองแดงบนตัวเร่งปฏิกิริยา H-ZSM-5 ที่ได้จากการเตรียมด้วยวิธีแลกเปลี่ยนไอออน.....	57
ตารางที่ 4.4 พื้นที่ผิวจำเพาะและปริมาตรรูพรุนของซีโอไลต์.....	68
ตารางที่ 4.5 ตำแหน่งกรดบนตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์.....	71

บทที่ 1

บทนำ

1.1 ความเป็นมาและความสำคัญ

ปัจจุบันเชื้อเพลิงฟอสซิล เช่น แก๊สธรรมชาติ น้ำมันปิโตรเลียม และถ่านหิน ถูกนำไปใช้เป็นแหล่งพลังงานหลักที่ใช้ทั้งในด้านอุตสาหกรรมและการขนส่งทำให้เกิดปัญหาสิ่งแวดล้อมตามมา เช่น สภาวะโลกร้อนจากการปล่อยก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ที่มากจากการเผาไหม้เชื้อเพลิงฟอสซิลสู่ชั้นบรรยากาศอย่างต่อเนื่องก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์เป็นหนึ่งในก๊าซเรือนกระจกที่ทำให้อุณหภูมิโลกสูงขึ้นและปัญหาการใช้เชื้อเพลิงฟอสซิลในปริมาณมากเป็นเวลานานส่งผลให้เชื้อเพลิงฟอสซิลลดลง ถ้าหากไม่มีการหาแหล่งพลังงานอื่นมาใช้ทดแทนอนาคตข้างหน้าอาจจะทำให้เราประสบกับปัญหาการขาดแคลนพลังงานทำให้นักวิจัยทั่วโลกจึงพยายามหาแหล่งพลังงานใหม่มาใช้ทดแทน ซึ่งพลังงานชีวมวลเป็นตัวเลือกหนึ่งที่นิยมในหมู่ประเทศที่มีภาคเกษตรกรรมเนื่องจากเป็นแหล่งพลังงานที่มากจากการเปลี่ยนสารชีวมวลมาเป็นพลังงาน อีกทั้งสามารถปลูกขึ้นมาทดแทนได้และมีความเป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อม โดยกระบวนการเปลี่ยนสารชีวมวลให้อยู่ในรูปของเชื้อเพลิงชีวภาพมีหลายกระบวนการ อย่างเช่นกระบวนการไพโรไลซิสแบบเร็วเป็นกระบวนการที่ได้รับความสนใจเมื่อไม่นานมานี้ในการผลิตน้ำมันชีวภาพได้ในปริมาณที่สูงมากกว่ากระบวนการอื่นๆโดยการให้ความร้อนสูงในสภาวะไร้ออกซิเจน โดยน้ำมันชีวภาพถูกพิจารณาให้เป็นตัวเลือกหนึ่งที่สามารถนำไปใช้ทดแทนเชื้อเพลิงฟอสซิลหรือนำไปใช้เป็นสารปิโตรเคมีได้ [1,2] อย่างไรก็ตามน้ำมันชีวภาพที่ผลิตได้นั้นก็ขึ้นกับสารชีวมวลที่นำมาใช้เนื่องจากองค์ประกอบในสารชีวมวลแต่ละชนิดมีแร่ธาตุ สารอินทรีย์ต่างๆ เช่น เซลลูโลส เฮมิเซลลูโลส ลิกนิน และสารอินทรีย์ในปริมาณและชนิดที่ต่างกันนั้น ส่งผลต่ออัตราการเกิดกระบวนการไพโรไลซิสและกลไกการเกิดปฏิกิริยาที่ต่างกัน [3] แม้ว่ากระบวนการไพโรไลซิสจะสามารถผลิตน้ำมันชีวภาพได้ในปริมาณที่สูงรวมทั้งได้ผลิตภัณฑ์อื่นๆ ได้แก่ แก๊ส ชาร์ และโค้ก แต่คุณภาพของน้ำมันชีวภาพนั้นไม่ค่อยดีนัก เนื่องจากน้ำมันชีวภาพมีโมเลกุลที่มีองค์ประกอบของออกซิเจนปะปนอยู่ ได้แก่ แอลกอฮอล์ กรด คีโตน แอลดีไฮด์ ฟีนอล อีเทอร์ เอสเตอร์ น้ำตาล พูแรน และสารประกอบโมเลกุลขนาดใหญ่อื่นๆ ส่งผลทำให้น้ำมันชีวภาพมีสมบัติกัดกร่อน ไม่เสถียร ไม่เป็น

เนื้อเดียวกันและมีพลังงานความร้อนต่ำ [4] ด้วยเหตุนี้จึงทำให้น้ำมันชีวภาพที่ได้หลังกระบวนการไพโรไลซิสแบบเร็วไม่สามารถนำไปใช้ได้โดยตรง เช่น การนำไปใช้เป็นน้ำมันเชื้อเพลิงสำหรับพาหนะหรือการนำไปใช้ในทดแทนสารปิโตรเคมีได้จำเป็นต้องนำน้ำมันชีวภาพไปปรับปรุงคุณภาพโดยการเปลี่ยนโมเลกุลที่มีองค์ประกอบของออกซิเจนเหล่านี้ให้อยู่ในรูปสารประกอบไฮโดรคาร์บอนก่อนนำไปใช้งานกระบวนการปรับปรุงคุณภาพน้ำมันชีวภาพที่นิยมมีอยู่ด้วยกัน 2 เทคนิคคือหนึ่งไฮโดรดีออกซิจีเนชัน (Hydrodeoxygenation) ซึ่งเป็นกระบวนการที่อาศัยแก๊สไฮโดรเจนความดันสูงเข้าไปดึงออกซิเจนออกสารประกอบอินทรีย์ที่มีออกซิเจนเป็นองค์ประกอบเป็นสารป้อนทำให้มีค่าใช้จ่ายในส่วนนี้เพิ่มมากขึ้น ในขณะที่เทคนิคที่สองคือการแตกสลายเชิงเร่งปฏิกิริยา ซึ่งเป็นกระบวนการที่ไม่ต้องอาศัยแก๊สไฮโดรเจน โดยการแตกสลายเชิงเร่งปฏิกิริยา (Catalytic cracking) ต้องอาศัยตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งซีโอไลต์ถือเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้รับความนิยมอย่างมากในโรงงานอุตสาหกรรมในการผลิตน้ำมันและสารเคมีต่างๆ เนื่องจากซีโอไลต์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่จุดเด่นของซีโอไลต์ ได้แก่ มีพื้นที่ผิวสูงมีความสามารถในการดูดซับสูงมีความเลือกจำเพาะในการเกิดผลิตภัณฑ์โดยซีโอไลต์ที่เป็นที่นิยม ได้แก่ H-ZSM-5 H-Beta และ H-USY ในการนำมาใช้ในการปรับปรุงคุณภาพน้ำมันชีวภาพที่ได้หลังจากกระบวนการไพโรไลซิสแบบเร็วการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์สามารถช่วยกำจัดออกซิเจนออกจากโมเลกุลของสารประกอบในน้ำมันชีวภาพโดยเปลี่ยนไปอยู่ในรูปสารประกอบไฮโดรคาร์บอน น้ำ และแก๊สต่างๆ เช่น แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ แก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ แก๊สไฮโดรเจน และแก๊สมีเทน โดยเกิดผ่านปฏิกิริยาการแตกสลายและปฏิกิริยาดีออกซิจีเนชันส่งผลทำให้มีปริมาณสารประกอบไฮโดรคาร์บอนในน้ำมันชีวภาพที่สูงขึ้นเมื่อเทียบกับน้ำมันชีวภาพที่ไม่ได้ผ่านการปรับปรุงคุณภาพ ได้แก่ สารประกอบแอโรมาติกไฮโดรคาร์บอน สารประกอบอะลิฟาติกไฮโดรคาร์บอน ในขณะที่สารประกอบอินทรีย์ที่มีออกซิเจนเป็นองค์ประกอบมีปริมาณที่ลดลงโดยผลิตภัณฑ์ที่ต้องการมากที่สุดคือสารประกอบแอโรมาติกไฮโดรคาร์บอน ได้แก่ มอนอไซคลิกแอโรมาติกไฮโดรคาร์บอน เช่น เบนซีน โทลูอิน และไซลีนซึ่งเป็นสารเคมีที่สำคัญที่ช่วยเพิ่มค่าออกเทนในน้ำมันเบนซินหรือใช้เป็นสารตั้งต้นในการผลิตน้ำมันเชื้อเพลิงอื่นๆ และโพลีไซคลิกแอโรมาติกไฮโดรคาร์บอน เช่น แนทฟาลีน เมซิทิลีน และอินดินซึ่งเป็นสารเคมีที่ค่อนข้างมีราคาสูง

ในงานวิจัยนี้ได้แบ่งศึกษาออกเป็น 2 ส่วน ส่วนแรกเป็นการศึกษากระบวนการไพโรไลซิสแบบเร็วและการปรับปรุงคุณภาพน้ำมันชีวภาพโดยซีโอไลต์เพื่อให้ได้ผลิตภัณฑ์เป็นสารประกอบ

แอมโรมาติกไฮโดรคาร์บอนซึ่งเทคนิคที่ใช้จะเป็นกระบวนการที่เกิดขึ้นต่อเนื่องภายในเตาปฏิกรณ์เดียวกัน อุณหภูมิที่ใช้ในการทดลองคือ 500 องศาเซลเซียส เนื่องจากอุณหภูมิปกติที่ใช้ในกระบวนการไพโรไลซิสแบบเร็วจะอยู่ในช่วง 300 ถึง 600 องศาเซลเซียส [5] โดยใช้สารป้อนเป็นสารชีวมวล 4 ชนิด ได้แก่ ลำต้นทานตะวัน ไม้สนซีดาร์ ลำต้นเจแปนนิสน็อดวิต และลำต้นแอปเปิ้ล ซึ่งเป็นสารชีวมวลที่เป็นขยะทางการเกษตรที่พบมากในเมืองอาโอโมริ ประเทศญี่ปุ่นและยังไม่ค่อยมีการนำมาใช้ในการศึกษากระบวนการไพโรไลซิสแบบเร็วและการปรับปรุงคุณภาพน้ำมันชีวภาพโดยซีโอไลต์ตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ที่เลือกใช้คือ H-ZSM-5 (Si/Al : 24) H-Beta (Si/Al : 28) และ H-USY (Si/Al : 6) โดยเป็นซีโอไลต์ที่มีสัดส่วนของ Si/Al ต่ำซึ่งทำให้มีสมบัติความเป็นกรดสูง โดยซีโอไลต์ที่มีความเป็นกรดสูงจะช่วยเพิ่มประสิทธิภาพการเกิดปฏิกิริยาการแตกสลายและปฏิกิริยาดีออกซิจีเนชัน โดยศึกษาว่าชนิดของสารชีวมวลและตัวเร่งปฏิกิริยาจะส่งผลกระทบต่อองค์ประกอบในน้ำมันชีวภาพที่ได้อย่างไรพร้อมทั้งศึกษาความสามารถในการนำกลับมาใช้ซ้ำของตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ทั้ง 3 ชนิดอีกด้วย ส่วนที่สองเป็นการศึกษากระบวนการไพโรไลซิสแบบเร็วและการปรับปรุงคุณภาพน้ำมันชีวภาพโดยซีโอไลต์ที่โดปด้วยโลหะ โดยงานวิจัยนี้ได้เลือกใช้ทองแดงโดปบนตัวเร่งปฏิกิริยา H-ZSM-5 เนื่องจากทองแดงเป็นโลหะที่มีราคาถูกอีกทั้งยังเป็นโลหะหนึ่งที่มีการรายงานว่าช่วยเพิ่มประสิทธิภาพในการเกิดปฏิกิริยาการแตกสลายและความเลือกจำเพาะในการเกิดผลิตภัณฑ์เป็นสารประกอบไฮโดรคาร์บอน

1.2 วัตถุประสงค์

- 1) ศึกษาผลของการปรับปรุงคุณภาพเชิงเร่งปฏิกิริยาของน้ำมันชีวภาพที่ได้จากกระบวนการไพโรไลซิสแบบเร็วของลำต้นทานตะวัน ไม้สนซีดาร์ ลำต้นเจแปนนิสน็อตวีด และลำต้นแอปเปิ้ลโดยซีโอไลต์ H-ZSM-5 H-Beta และ H-USY
- 2) ศึกษาความสามารถในการนำกลับมาใช้ซ้ำของตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ H-ZSM-5 H-Beta และ H-USY
- 3) ศึกษาผลของการปรับปรุงคุณภาพเชิงเร่งปฏิกิริยาของน้ำมันชีวภาพที่ได้จากกระบวนการไพโรไลซิสแบบเร็วของลำต้นทานตะวัน โดยซีโอไลต์ Cu/H-ZSM-5 ที่เตรียมด้วยวิธีแลกเปลี่ยนไอออนและการเคลือบฝัง

1.3 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

ได้น้ำมันชีวภาพคุณภาพดีที่ผ่านกระบวนการไพโรไลซิสและดีออกซิจีเนชันโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ H-ZSM-5 โคปด้วยโลหะทองแดง

บทที่ 2

วารสารปริทรรศน์

2.1 สารชีวมวล [6]

สารชีวมวลเป็นสารอินทรีย์ที่ได้จากสิ่งมีชีวิต ได้แก่ พืช และสัตว์ ซึ่งเป็นสิ่งที่มีชีวิตที่มีวงจรชีวิตในระยะเวลาสั้นที่ครอบคลุมตั้งแต่ต้นหญ้า ต้นไม้ใหญ่ สัตว์ใหญ่ มูลสัตว์ และรวมไปถึงผลิตภัณฑ์ที่ได้จากสิ่งมีชีวิต เช่น น้ำตาล แป้ง และเซลลูโลส ซึ่งแตกต่างจากเชื้อเพลิงฟอสซิลที่ต้องใช้เวลานานนับหลายล้านปีกว่าจะเกิดเป็นน้ำมันเชื้อเพลิงฟอสซิลได้พืชเป็นสิ่งมีชีวิตที่เจริญเติบโตโดยการใช้น้ำ แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์และแสงสำหรับกระบวนการสังเคราะห์แสง ในขณะที่สัตว์เป็นสิ่งมีชีวิตที่ต้องได้รับอาหารจากสารชีวมวลตามธรรมชาติของห่วงโซ่อาหาร ซึ่งความสัมพันธ์ของสิ่งมีชีวิตที่เกิดขึ้นเป็นห่วงโซ่อาหารนี้เอง ทำให้สารชีวมวลเป็นแหล่งพลังงานที่สามารถเกิดขึ้นใหม่หมุนเวียนตลอดเวลา ตรงกันข้ามกับเชื้อเพลิงฟอสซิลที่ไม่สามารถเกิดขึ้นใหม่ได้เหมือนสารชีวมวลและด้วยสาเหตุนี้เองทำให้สารชีวมวลจัดเป็นพลังงานทางเลือกหนึ่งที่น่าสนใจในการผลิตพลังงานหรือสารเคมีต่างๆ นอกจากนี้เมื่อมีการเผาไหม้สิ่งต่างๆ และปลดปล่อยแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์สู่บรรยากาศซึ่งสารชีวมวลเหล่านี้มีส่วนที่ทำให้ลดแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ได้เนื่องจากพืชเติบโตด้วยการสังเคราะห์แสง โดยการดูดซับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์จากอากาศจึงยิ่งตอกย้ำว่าพลังงานชีวมวลเป็นแหล่งพลังงานที่หมุนเวียนได้โดยที่จะไม่เพิ่มแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ให้กับระบบนิเวศน์

โดยสารชีวมวลเพียงร้อยละ 5 ในโลกถูกนำมาใช้เพื่อผลิตพลังงานซึ่งเป็นปริมาณที่มากเพียงพอในการผลิตพลังงาน สำหรับการใช้จ่ายพลังงานของคนทั้งโลกร้อยละ 26 จากการนำมาสารชีวมวลมาผลิตน้ำมันประมาณ 6 ล้านตัน ในตารางที่ 2.1 แสดงตัวอย่างสารชีวมวลที่ได้จากเกษตรกรรมและที่สามารถถูกนำมาใช้เป็นแหล่งผลิตพลังงานในรูปแบบต่างๆ เช่น การผลิตเชื้อเพลิงสำหรับพาหนะอย่างเอทานอลจากการใช้ข้าวโพด น้ำตาลอ้อย และข้าวสาลี อย่างไรก็ตามสารชีวมวลเหล่านี้เป็นแหล่งอาหารสำหรับมนุษย์และถ้าหากนำมาใช้ผลิตพลังงานทำให้อาจจะไม่ปริมาณไม่มากพอสำหรับการป้อนให้กับโรงงานอุตสาหกรรมขนาดใหญ่ ดังนั้นจึงจำเป็นต้องหาสารชีวมวลอื่นอย่างเช่น วัสดุลิกโน-เซลลูโลส (Ligno-cellulosic material) ซึ่งจัดเป็นสารชีวมวลที่ไม่ใช่อาหาร เช่น

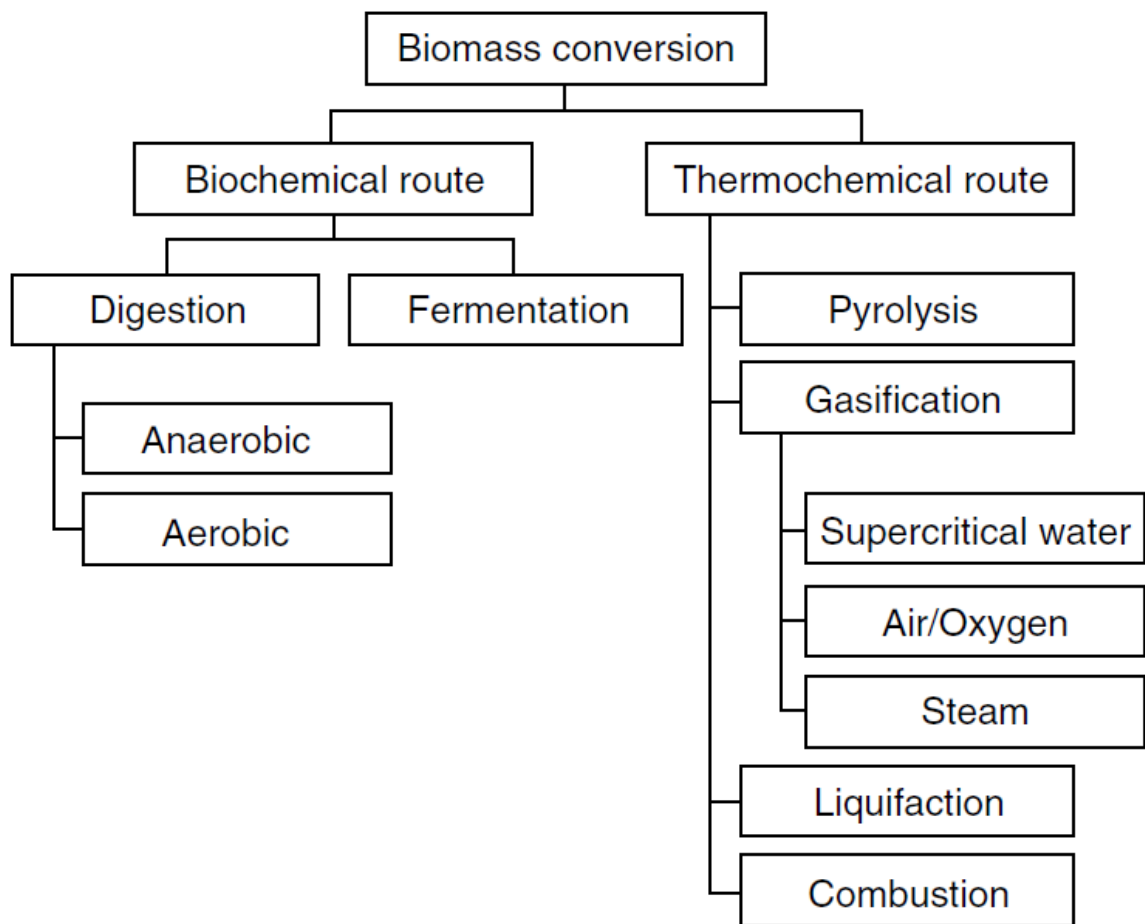
การใช้ฟางข้าวซึ่งมีกระบวนการผลิตที่ง่ายและให้ผลผลิตที่ดีเป็นที่ดึงดูดสำหรับการนำฟางข้าวมาใช้ผลิตในโรงงานอุตสาหกรรมขนาดใหญ่ได้

ตารางที่ 2.1 ตัวอย่างสารชีวมวลที่สามารถถูกนำมาใช้เป็นแหล่งผลิตพลังงานในรูปแบบต่างๆ

ผลิตภัณฑ์จากเกษตรกรรม	ข้าวโพด น้ำตาลอ้อย น้ำตาลบีท ข้าวสาลี	เอทานอล
	ถั่วเหลือง ปาล์ม เมล็ดทานตะวัน	ไบโอดีเซล
วัสดุลิกโน-เซลลูโลส (Ligno-cellulosic material)	ฟางข้าว แกลบ ไม้ เปลือกไม้ เศษ วัสดุทางการเกษตร	เอทานอล น้ำมัน แก๊ส

2.2 การแปรรูปสารชีวภาพ [6]

สารชีวภาพสามารถถูกแปรรูปให้เป็นผลิตภัณฑ์ได้ทั้งของเหลวและแก๊สโดยผ่านกระบวนการ 2 ประเภท ได้แก่ กระบวนการทางชีวเคมี (การหมัก) และกระบวนการทางความร้อนเคมี (ไพโรไลซิสและแก๊สซิฟิเคชัน) กระบวนการทางชีวเคมีเป็นกระบวนการที่สำคัญในการผลิตแก๊สอย่างเช่น ในสมัยก่อนประเทศอินเดียและจีนผลิตแก๊สมีเทนสำหรับเป็นพลังงานในท้องถิ่นโดยการหมักมูลสัตว์หรือในปัจจุบันมีการผลิตเอทานอลสำหรับเป็นเชื้อเพลิงพาหนะที่ผลิตได้จากการหมักข้าวโพด กระบวนการทางความร้อนเคมีในการแปรรูปสารชีวภาพในเป็นแก๊สในปริมาณมากซึ่งเริ่มต้นขึ้นตั้งแต่สมัยสงครามโลกครั้งที่ 2 ในรูปที่ 2.1 แสดงวิธีการแปรรูปสารชีวภาพโดยผ่านกระบวนการทางชีวเคมีและความร้อนเคมี



รูปที่ 2.1 วิธีการแปรรูปสารชีวภาพโดยผ่านกระบวนการทางชีวเคมีและความร้อนเคมี

2.3 กระบวนการความร้อนเคมีสำหรับการแปรรูปสารชีวมวล [6]

สารชีวมวลสามารถถูกเปลี่ยนเป็นผลิตภัณฑ์ต่างๆ เช่น แก๊ส น้ำมันเชื้อเพลิง และสารเคมีต่างๆ โดยผ่านกระบวนการ ใหญ่ๆได้ 4 เทคนิค ได้แก่ การเผาไหม้ (Combustion) ไพโรไลซิส (Pyrolysis) แก๊สซิฟิเคชัน (Gasification) และลิควิเดชัน (Liquefaction) โดยกระบวนการเผาไหม้เป็นกระบวนการที่อาศัยอุณหภูมิสูงในการแปรรูปสารชีวมวลไปเป็นแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์และไอน้ำที่ใช้สภาวะภายใต้บรรยากาศในขณะที่กระบวนการแก๊สซิฟิเคชันจะเป็นการแปรรูปสารชีวมวลไปเป็นแก๊สที่ใช้สภาวะไร้ออกซิเจน กระบวนการไพโรไลซิสเป็นกระบวนการที่ใช้อุณหภูมิต่ำมากและใช้สภาวะไร้ออกซิเจนเช่นกันและกระบวนการลิควิเดชันที่อาศัยอุณหภูมิต่ำในการแปรรูปสารชีวมวลไปเป็นของเหลวที่มีโมเลกุลขนาดเล็กและเป็นกระบวนการที่อาศัยตัวเร่งปฏิกิริยาในตารางที่ 2.2 แสดงเปรียบเทียบกระบวนการทางความร้อนเคมี

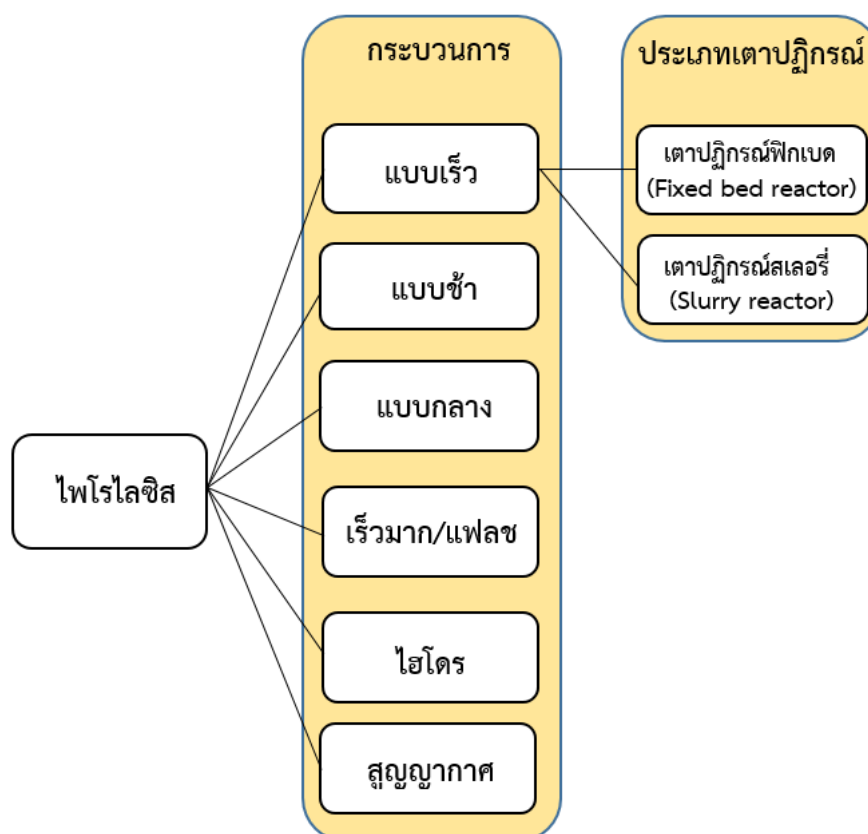
ตารางที่ 2.2 เปรียบเทียบกระบวนการทางความร้อนเคมี [6]

กระบวนการ	อุณหภูมิที่ใช้ (°C)	ความดัน (MPa)	ตัวเร่งปฏิกิริยา	การอบแห้ง
ลิควิเดชัน	250-330	5-20	ไม่สำคัญ	ไม่ต้องการ
ไพโรไลซิส	380-530	0.1-0.5	ไม่ต้องการ	จำเป็น
การเผาไหม้	700-1400	>0.1	ไม่ต้องการ	ไม่สำคัญ (แต่อาจจะช่วย)
แก๊สซิฟิเคชัน	500-1300	>0.1	ไม่สำคัญ	จำเป็น

2.4 กระบวนการไพโรไลซิส [7]

กระบวนการไพโรไลซิสเป็นกระบวนการที่อาศัยปฏิกิริยาทางเคมีในการเปลี่ยนแปลงโมเลกุลของสารชีวมวลโดยใช้ความร้อนและสภาวะที่ไร้ออกซิเจน ผลิตภัณฑ์ที่ได้จากกระบวนการไพโรไลซิส ได้แก่ น้ำมันดิบ (Biocrude) ถ่าน (Charcoal) ทาร์ (Tars) แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ (CO₂) แก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ (CO) โดยปริมาณและสัดส่วนของผลิตภัณฑ์จะขึ้นอยู่กับปฏิกิริยาที่เกิดขึ้น เช่น สภาพแวดล้อม สภาวะอุณหภูมิ เตาปฏิกรณ์ อัตราการให้ความร้อน แหล่งความร้อน และชนิดของวัตถุดิบที่ป้อนเข้าสู่กระบวนการ ถ้าสภาวะอุณหภูมิต่ำและมีช่วงเวลาของการเป็นไอมากผลิตภัณฑ์ที่ได้มักเป็นถ่าน ถ้าสภาวะอุณหภูมิสูงและมีช่วงเวลาของการเป็นไอมากผลิตภัณฑ์จะเกิดเป็นแก๊สมากขึ้นและสภาวะอุณหภูมิปานกลางและมีช่วงเวลาสั้นผลิตภัณฑ์ที่ได้ส่วนใหญ่จะเป็นของเหลวโดยที่ผลิตภัณฑ์ของเหลวมีคุณลักษณะทั่วไปคล้ายน้ำมันทำให้ส่วนของของเหลวนี้เป็นผลิตภัณฑ์ที่มีความต้องการมากที่สุดในการกระบวนการไพโรไลซิส กระบวนการไพโรไลซิสจึงมีหลากหลายเทคนิคและมีความแตกต่างของชนิดเตาปฏิกรณ์ที่ใช้อีกด้วย ดังแสดงในรูปที่ 2.2 แสดงประเภทกระบวนการไพโรไลซิสและเตาปฏิกรณ์ไพโรไลซิสแบบซ้ำเป็นกระบวนการที่ใช้กันอย่างแพร่หลายในประเทศต่างๆ ในการผลิตถ่านในวิธีดั้งเดิมแต่ก็สามารถผลิตด้วยเตาปฏิกรณ์สมัยใหม่ โดยเทคนิคนี้จะเป็นการให้ความร้อนอย่างช้าๆในระยะเวลานาน ซึ่งเป็นกระบวนการที่ใช้อุณหภูมิต่ำ และได้ผลิตภัณฑ์ส่วนใหญ่เป็นชาร์ ไพโรไลซิสแบบปานกลางเป็นกระบวนการที่ต้องควบคุมอัตราการให้ความร้อนเพื่อป้องกันไม่ให้เกิดทาร์โดยที่ขนาดและรูปร่างของสารป้อนไม่ได้ส่งผลต่อกระบวนการไพโรไลซิสจึงทำให้ไม่มีข้อจำกัดในเรื่องของการเลือกชนิดสารป้อนอุณหภูมิที่ใช้ในกระบวนการจะอยู่ที่ 450 ถึง 550 องศาเซลเซียสด้วยอัตราการให้ความร้อนปานกลาง ไพโรไลซิสแบบเร็วเป็นกระบวนการที่ใช้สารป้อนที่มีขนาดค่อนข้างพอดีและเตาปฏิกรณ์ต้องสามารถระบายความร้อนได้รวดเร็วและผลิตภัณฑ์ที่ได้ส่วนใหญ่เป็นของเหลวที่ได้เรียกว่า น้ำมันชีวภาพ (Bio-oil) อยู่ที่ประมาณร้อยละ 60 ที่ได้จากการควบแน่นไอไพโรไลซิสมาเป็นของเหลวที่มีความเป็นกรดสูงมีออกซิเจนเป็นองค์ประกอบสูงถึงร้อยละ 40 มีความร้อนต่ำ มีน้ำเป็นองค์ประกอบถึงร้อยละ 20 ไม่เป็นเนื้อเดียวกันและผลิตภัณฑ์แก๊สซึ่งเป็นส่วนที่ไม่สามารถควบแน่นได้ ไพโรไลซิสแบบเร็วมากหรือแฟลชเป็นกระบวนการที่ใช้อัตราการให้ความร้อนสูงมากกว่า 1000 องศาเซลเซียสต่อวินาทีและใช้เวลาในการให้ความร้อนน้อยกว่า 0.5 วินาที โดยอุณหภูมิที่ใช้อยู่ในช่วง 800 ถึง 1000 องศาเซลเซียส และสารป้อนที่ใช้ต้องอยู่ในรูปผง

กระบวนการนี้ได้ผลิตก๊าซส่วนใหญ่เป็นแก๊สและที่เป็นของเหลวเช่นเดียวกับกระบวนการไพโรไลซิสแบบเร็ว ซึ่งความแตกต่างของกระบวนการไพโรไลซิสแต่ละกระบวนการคือเวลาที่ใช้ในการให้ความร้อนแก่สารป้อน



รูปที่ 2.2 ประเภทกระบวนการไพโรไลซิสและเตาปฏิกรณ์

2.5 ประเภทของสารชีวมวลต่อกระบวนการไพโรไลซิส

ประเภทของสารป้อนนั้นมีส่วนสำคัญที่ส่งผลต่อผลิตภัณฑ์ที่ได้หลังกระบวนการไพโรไลซิส โดยที่สารชีวมวลที่ต่างกันจะส่งผลต่อปริมาณผลผลิตและองค์ประกอบที่อยู่ในน้ำมันชีวภาพ เนื่องจากสารชีวมวลมีองค์ประกอบต่างกัน [8-12] โดยปกติสารชีวมวลจะประกอบไปด้วยเซลลูโลส เฮมิเซลลูโลส ลิกนิน แร่ธาตุและสารอนินทรีย์ต่างๆในปริมาณและชนิดที่ต่างกัน ซึ่งองค์ประกอบที่ต่างกันนี้จึงมีบทบาทที่ต่างกันเมื่อถูกไพโรไลซิส กระบวนการไพโรไลซิสของเซลลูโลสจะได้ผลิตภัณฑ์เป็นเฮกโซสและสารอนุพันธ์ เช่น เซลโลไบโอออส กลูโคส และลิวกลูโคซาน [13] ในขณะที่กระบวนการ

ไฟโรไลซิสของเฮมิเซลลูโลส ได้ผลิตก๊าซส่วนใหญ่เป็นเพนโทสและสารอนุพันธ์ เช่น อะราบินอส ไซโลส แมนโนส ฟูแรน และเฟอร์ฟูรัล [14] กระบวนการไฟโรไลซิสของลิกนินจะได้ผลิตก๊าซเป็น สารประกอบแอโรมาติกและสารอนุพันธ์ เช่น กัวไอเอคอล แคทาคอล ฟีนอล และวานิลิน [15]

กลุ่มประเทศเกษตรกรรมในแถบภูมิภาคเอเชีย ภายหลังจากเก็บเกี่ยวผลผลิตจะเหลือเศษ วัสดุเหลือใช้ทางการเกษตรจำนวนมากซึ่งปล่อยทิ้งไว้ก็จะใช้เวลาในการย่อยสลายนานและหากเผาทิ้ง เพื่อกำจัดก็จะเกิดแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์สู่บรรยากาศ โดยวัสดุเหลือใช้ทางการเกษตรเหล่านี้ สามารถนำมาใช้เป็นสารป้อนในกระบวนการไฟโรไลซิสเพื่อผลิตน้ำมันชีวภาพได้ เช่น ลำต้น ทานตะวัน ไม้สนซีดาร์ ลำต้นเจแปนนิสน็อตวีด และลำต้นแอปเปิ้ล ซึ่งเป็นเศษวัสดุเหลือใช้ที่สามารถ พบได้ในประเทศญี่ปุ่น ซึ่งสารชีวมวลแต่ละชนิดมีองค์ประกอบที่แตกต่างกันซึ่งจะส่งผลต่อ องค์ประกอบในน้ำมันชีวภาพที่แตกต่างกันในตารางที่ 2.3 แสดงองค์ประกอบของสารชีวมวล

ตารางที่ 2.3 องค์ประกอบของสารชีวมวล

สารชีวมวล	ลำต้น ทานตะวัน [16]	ไม้สน ซีดาร์ [17]	ลำต้น เจแปนนิสน็อตวีด [18]	ลำต้น แอปเปิ้ล [17]
การวิเคราะห์โดยประมาณ (wt.%) [*]				
ความชื้น	9.6	4.8	3.6	0.8
เถ้า	11.40	0.60	2.39	2.0
การวิเคราะห์โดยละเอียด (wt.%) ^{***}				
Carbon	39.57	48.8	44.79	43.7
Hydrogen	5.39	6.6	5.88	6.2
Nitrogen	1.18	1.4	0.28	0.4
Sulfur	0.25	0.2	0.02	0.1
Oxygen ^{**}	53.61	43.0	49.03	49.6

^{*} คำนวณจากตัวอย่างที่ปราศจากความชื้น

^{**} ผลต่างของร้อยละของธาตุอื่นๆ

^{***} คำนวณจากตัวอย่างที่ปราศจากความชื้นและซีเถ้า

2.6 กระบวนการปรับปรุงคุณภาพเชิงเร่งปฏิกิริยาในการกำจัดออกซิเจน (Deoxygenation)

2.6.1 ไฮโดรดีออกซิจีเนชัน (Hydrodeoxygenation) [19]

กระบวนการที่ใช้ในการปรับปรุงคุณภาพน้ำมันชีวภาพได้โดยใช้ไฮโดรเจนหรือสารที่มีไฮโดรเจนเป็นองค์ประกอบในการกำจัดออกซิเจนออกจากโมเลกุลในน้ำมันชีวภาพโดยผ่านกระบวนการไฮโดรจีเนชัน ซึ่งกระบวนการไฮโดรจีเนชันที่เป็นนิยมในอุตสาหกรรมเคมีคือกระบวนการไฮโดรทรีตติ้ง (Hydrotreating process) เป็นกระบวนการที่อาศัยแก๊สไฮโดรเจนความดันสูงและอุณหภูมิปานกลาง (< 500 °C) โดยตัวเร่งปฏิกิริยาที่นิยมใช้ เช่น โลหะซัลไฟด์ที่ถูกใช้มาอย่างแพร่หลายมากกว่า 60 ปี หรือตัวเร่งปฏิกิริยา CoMo บนตัวรองรับที่เป็นอะลูมินาและ NiMo บนตัวรองรับที่เป็นอะลูมินาที่เพิ่งถูกค้นพบได้ไม่นานมานี้ โดยปฏิกิริยาไฮโดรดีออกซิจีเนชันที่เกิดขึ้นดังรูปที่ 2.3

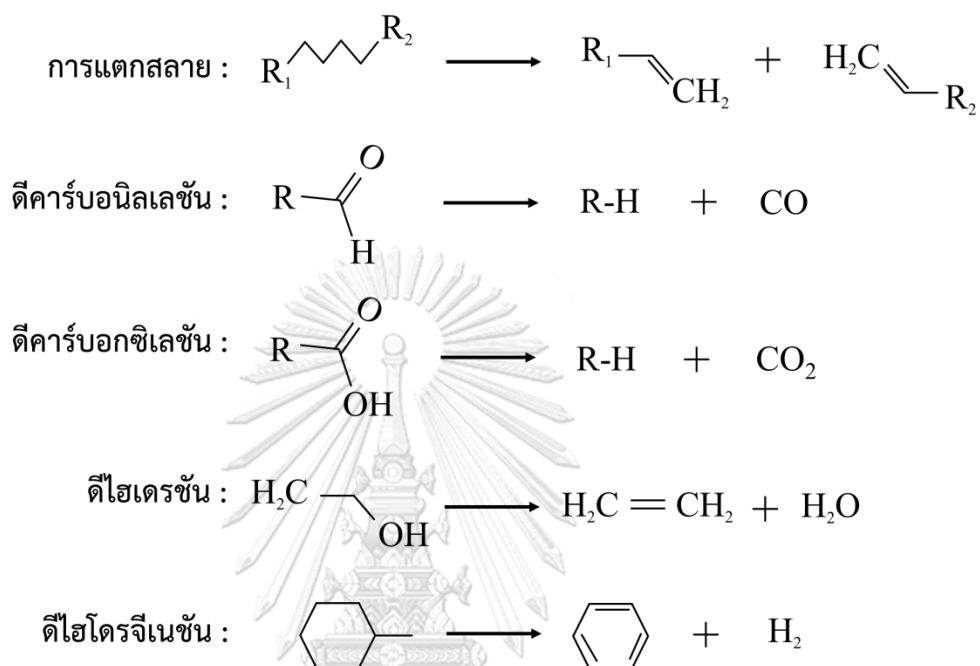


รูปที่ 2.3 กิริยาไฮโดรดีออกซิจีเนชันที่เกิดขึ้น

2.6.2 การแตกสลาย (Cracking) [20-23]

การปรับปรุงคุณภาพเชิงเร่งปฏิกิริยาด้วยการแตกสลายเป็นกระบวนการที่แตกสลายสารประกอบที่มีออกซิเจนเป็น องค์ประกอบในน้ำมันชีวภาพให้กลายเป็นสารประกอบไฮโดรเจนและออกซิเจนที่ถูกกำจัดจะอยู่ในรูปของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ (CO₂) แก๊สคาร์บอนออกไซด์ (CO) และน้ำ ทำให้น้ำมันชีวภาพที่ได้หลังกระบวนการแตกสลายมีคุณภาพที่ดีขึ้นซึ่งกระบวนการแตกสลายจะเป็นกระบวนการที่ใช้กำจัดออกซิเจนที่นิยมมากกว่ากระบวนการไฮโดรดีออกซิจีเนชันเนื่องจากไม่ใช้อาศัยแก๊สไฮโดรเจนจึงทำให้ต้นทุนในการผลิตต่ำกว่า โดยปกติตัวเร่งปฏิกิริยาที่นิยมใช้ในกระบวนการนี้คือซีโอไลต์ (Zeolite) ซึ่งเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยา ได้แก่ H-ZSM-5 H-Beta และ H-USY ซึ่งซีโอไลต์แต่ละชนิดจะมีโครงสร้าง พื้นที่ผิว ขนาดรูพรุน และความเป็นกรดส่งผลต่อความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาที่แตกต่างกัน ถึงแม้ว่ากระบวนการแตกสลายจะเป็นกระบวนการที่ใช้ต้นทุนต่ำในการปรับปรุงคุณภาพของน้ำมันชีวภาพที่ได้จากกระบวนการไพโรไลซิส

แต่เป็นกระบวนการทำให้เกิดไค้ระหว่างกระบวนการเกิดบนตัวเร่งปฏิกิริยาส่งผลทำให้ผลิตภัณฑ์ที่ได้ลดลงและตัวเร่งปฏิกิริยาเสื่อมสภาพได้ง่าย โดยปฏิกิริยาที่เกี่ยวข้องที่สามารถเกิดขึ้นในกระบวนการนี้ ดังรูปที่ 2.4



รูปที่ 2.4 ปฏิกิริยาที่เกี่ยวข้องในกระบวนการแตกสลาย

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

2.7 ตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับกระบวนการไพโรไลซิสแบบเร็วและการปรับปรุงคุณภาพน้ำมันโดยผ่านกระบวนการแตกสลาย

ปัจจุบันมีการศึกษาการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับใช้ในการปรับปรุงน้ำมันชีวภาพที่ได้หลังการกระบวนการไพโรไลซิส โดยตัวเร่งปฏิกิริยาที่ดีจะต้องมีความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาสูงและมีความต้านทานต่อการเกิดไค้เกาะบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้รับความนิยมในการนำมาใช้ในการปรับปรุงคุณภาพเชิงเร่งปฏิกิริยาด้วยการแตกสลาย ซีโอไลต์มีตำแหน่งกรดแก่ทำให้ว่องไวต่อการเกิดปฏิกิริยาดีคาร์บอนิลเลชัน ดีคาร์บอกซิเลชันและดีไฮเดรชันเพื่อเปลี่ยนสารประกอบอินทรีย์ที่มีออกซิเจนเป็นองค์ประกอบในน้ำมันชีวภาพให้เป็นสารประกอบแอมโรมาติก ไฮโดรคาร์บอน สัดส่วนของ Si/Al มีส่วนต่อจำนวนของตำแหน่งกรดแก่หรือตำแหน่งกรดเบรินสเตด

(Brønsted acid site) H-ZSM-5 H-Beta และ H-USY โดยสัดส่วน Si/Al ต่ำๆ จะทำให้มีตำแหน่งกรดแก่สูงและจะส่งผลทำให้มีประสิทธิภาพในกระบวนการปรับปรุงคุณภาพน้ำมันชีวภาพเชิงเร่งปฏิกิริยามากขึ้น รวมไปถึงโครงสร้างและขนาดรูพรุนของซีโอไลต์ก็มีผลต่อการเกิดปฏิกิริยาเปลี่ยนสารประกอบอินทรีย์ที่มีออกซิเจนเป็นองค์ประกอบในน้ำมันชีวภาพให้เป็นสารประกอบแอโรมาติกไฮโดรคาร์บอนที่แตกต่างกัน ในตารางที่ 2.3 แสดงสมบัติของซีโอไลต์ H-ZSM-5 H-Beta และ H-USY

ตารางที่ 2.4 สมบัติของซีโอไลต์ H-ZSM-5 H-Beta และ H-USY (Si/Al ต่ำ)

	H-ZSM-5	H-Beta	H-USY
Si/Al molar ratio [24]	24	28	6
IZA code [25]	MFI	BEA	FAU
Channel system (Å) [25]	10-10	12-12	12-12
Pore dimension [26]	3	3	3
Cl index	6.9 [27]	0.6 [28]	0.4 [28]

2.8 การเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา [29-33]

การเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยานั้นจะเกิดมาจากโค้กที่เกิดขึ้นเกาะบนตัวเร่งปฏิกิริยาภายหลังจากกระบวนการไพโรไลซิสและการปรับปรุงคุณภาพน้ำมันชีวภาพด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา โค้กเป็นสารประกอบอินทรีย์ที่เป็นของแข็งโดยองค์ประกอบส่วนใหญ่เป็นคาร์บอน มีปริมาณไฮโดรเจนไนโตรเจน ซัลเฟอร์ และออกซิเจนในปริมาณเล็กน้อยซึ่งโค้กเกิดขึ้นเนื่องจากการปรับปรุงคุณภาพน้ำมันที่เกิดผ่านปฏิกิริยาต่างๆและเกาะติดอยู่บนตำแหน่งกัมมันต์บนพื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ส่งผลทำให้โค้กเหล่านี้อุดตันทั้งรูพรุนขนาดเล็กและตำแหน่งกัมมันต์ซึ่งส่งผลทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาเสื่อมสภาพได้ง่ายหรือขัดขวางการแพร่ของโมเลกุลภายในรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์

2.9 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

Kurnia และคณะ (2017) [34] ศึกษากระบวนการไพโรไลซิสของลิกนินและการปรับปรุงคุณภาพน้ำมันชีวภาพด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ที่มี Si/Al ต่ำ ได้แก่ H-Ferrierite (Si/Al : 18) H-Mordenite (Si/Al : 15) H-ZSM-5 (Si/Al : 24) H-Beta (Si/Al : 28) และ H-USY (Si/Al : 6) ที่อุณหภูมิ 650 องศาเซลเซียส นาน 5 นาที จากผลการทดลองพบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ H-ZSM-5 H-Beta และ H-USY เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ทำให้ได้ปริมาณสัมพัทธ์ของสารประกอบแอมโรมาติกไฮโดรคาร์บอนมากที่สุด โดยซีโอไลต์ H-Beta ทำให้ได้ปริมาณสัมพัทธ์ของสารประกอบแอมโรมาติกไฮโดรคาร์บอนมากที่สุด รองลงมาคือ H-USY และ H-ZSM-5 ตามลำดับ ในขณะที่ซีโอไลต์ H-ZSM-5 เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ทำให้ได้ปริมาณน้ำมันชีวภาพมากที่สุดและมีปริมาณผลผลิตของสารประกอบแอมโรมาติกไฮโดรคาร์บอนสูงที่สุด รองลงมาคือซีโอไลต์ H-Beta และ H-USY ตามลำดับ

Veses และคณะ (2015) [35] ศึกษากระบวนการไพโรไลซิสและการปรับปรุงคุณภาพน้ำมันชีวภาพด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ ZSM-5 (Si/Al : 40) โดปด้วยโลหะแมกนีเซียม นิกเกิล คอปเปอร์ แกลเลียม และดีบุก ที่อุณหภูมิ 450 องศาเซลเซียส โดยกระบวนการนี้เป็นการป้อนสารชีวมวลต่อเนื่อง 2 กิโลกรัมต่อชั่วโมง ซึ่งจากผลการทดลองพบว่าการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์โดปด้วยโลหะด้วยวิธีการเคลือบฝัง ทำให้ได้ผลิตภัณฑ์เป็นสารประกอบไฮโดรคาร์บอนเพิ่มขึ้น ทั้งสารประกอบแอมโรมาติกไฮโดรคาร์บอน พอลิแอมโรมาติกไฮโดรคาร์บอน และไซคลิกไฮโดรคาร์บอน มีปริมาณสารประกอบอินทรีย์ที่มีออกซิเจนเป็นองค์ประกอบน้อยลง เช่น จากการใช้ Cu/H-ZSM-5 ทำให้มีปริมาณพีนอลลดลงและยังส่งผลทำให้เกิดโค้กเกาะบนพื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยาลดลงอีกด้วย

Vichaphund และคณะ (2014) [36] ศึกษากระบวนการไพโรไลซิสของกากสบู่ดำและการปรับปรุงคุณภาพน้ำมันชีวภาพด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ H-ZSM-5 โดปด้วยโลหะนิกเกิลและโคบอลต์ที่เตรียมด้วยวิธีแลกเปลี่ยนไอออน จากผลการทดลองพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ H-ZSM-5 โดปด้วยโลหะนิกเกิลและโคบอลต์ ทำให้น้ำมันชีวภาพที่ได้หลังผ่านกระบวนการปรับปรุงคุณภาพมีปริมาณสารประกอบอินทรีย์ที่มีออกซิเจนเป็นองค์ประกอบลดลง เช่น กรด คีโตน ซึ่งมีความเป็นกรดและทำให้น้ำมันไม่เสถียร นอกจากนี้ยังทำให้ได้ผลิตภัณฑ์เป็นสารประกอบแอมโรมาติกไฮโดรคาร์บอนเพิ่มมากขึ้น โดยการโดปโลหะทั้งสองชนิดนี้ยังช่วยลดการเกิดโค้กบนตัวเร่งปฏิกิริยาอีกด้วย อย่างไรก็ตาม

ตามการโดปโลหะลงบนตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์กลับทำให้พื้นที่ผิวลดลงเมื่อเปรียบเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ H-ZSM-5

Karnjanakorn และคณะ (2016) [37] ศึกษากระบวนการไพโรไลซิสของไม้สนซีดาร์และการปรับปรุงคุณภาพน้ำมันชีวภาพด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา Cu/MCM-41 และ Cu/KIT-6 โดยโดปด้วยปริมาณทองแดงร้อยละ 5 10 20 และ 30 ด้วยวิธีการเคลือบฝัง จากผลการทดลองพบว่าการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งสองชนิดเมื่อทำการโดปโลหะทองแดงส่งผลทำให้พื้นที่ผิวของซีโอไลต์ลดลง และเมื่อวิเคราะห์ด้วย XRD จะสังเกตเห็นพีคเอกลักษณ์ของ CuO ได้เมื่อทำการโดปปริมาณทองแดงที่ร้อยละ 10 เป็นต้นไป การใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาทั้ง Cu/MCM-41 และ Cu/KIT-6 ส่งผลทำให้ปริมาณสัมพัทธ์ของสารประกอบไฮโดรคาร์บอนสูงถึง ร้อยละ 73.2% และ 86.1 ตามลำดับ และองค์ประกอบส่วนใหญ่คือมอนอไซคลิกแอโรมาติกไฮโดรคาร์บอน เช่น เบนซีน โทลูอีน และไซลีน

Widayatno และคณะ (2016) [38] ได้ศึกษาผลของการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์เบต้าโดปด้วยโลหะทองแดง (Cu/ β -zeolite) ในการปรับปรุงคุณภาพไพโรไลซิสที่ได้มาจากการใช้ลำต้นแฉะแปนนีสเนื้อวีตเป็นสารตั้งต้นชีวมวลเปรียบเทียบกับการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์เบต้า (β -zeolite) ที่ไม่ได้ทำการโดปด้วยโลหะซึ่งพบว่าการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์เบต้าที่มีการโดปด้วยโลหะทองแดงเพียงเล็กน้อยประมาณร้อยละ 1 โดยน้ำหนักจะช่วยให้การเกิดโค้กที่เกาะบนตัวเร่งปฏิกิริยาน้อยลงเมื่อเปรียบเทียบกับการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเบต้าซีโอไลต์ ในขณะที่ความจำเพาะต่อการเกิดผลิตภัณฑ์เป็นสารประกอบไฮโดรคาร์บอนยังคงที่อยู่

Li และคณะ (2018) [39] ศึกษาการปรับปรุงคุณภาพเชิงเร่งปฏิกิริยาของน้ำมัน Swida wilsoniana ด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ H-ZSM-5 (Si/Al : 23) โดปด้วยโลหะทองแดงปริมาณร้อยละ 5 10 20 และ 30 ที่เตรียมด้วยวิธีการเคลือบฝัง จากผลการทดลองพบว่าปริมาณตำแหน่งกรดเพิ่มขึ้นจากการโดปทองแดงที่ปริมาณร้อยละ 5 และ 10 เมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา H-ZSM-5 ที่โดปด้วยทองแดงส่งผลทำให้ได้ผลิตภัณฑ์เป็นสารประกอบไฮโดรคาร์บอนเพิ่มมากขึ้นเมื่อเปรียบเทียบกับการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา H-ZSM-5 ที่ไม่ได้โดปทองแดง โดยการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 10%Cu/H-ZSM-5 ส่งผลทำให้ได้ปริมาณสารประกอบไฮโดรคาร์บอนมากที่สุด และปริมาณสารประกอบไฮโดรคาร์บอนลดลงเมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 20%Cu/H-ZSM-5 และ 30%Cu/H-ZSM-5

และเมื่อวิเคราะห์ด้วย XRD จะสังเกตเห็นพีคเอกลักษณ์ของ CuO ที่ตำแหน่ง 2θ เท่ากับ 35.55° และ 38.70°

Wanke และคณะ (1975) [40] ศึกษาการเกิด Sintering หรือการเชื่อมติดกันของพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาโดยตัวโลหะ จากการศึกษพบว่า การปรับสภาพตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยความร้อนจะส่งผลทำให้โลหะที่โดปลงบนตัวรองรับซึ่งโลหะที่กระจายตัวอยู่บนพื้นผิวของตัวรองรับสามารถที่จะเกิดการหลอมละลายและเชื่อมติดกันของโลหะ ส่งผลทำให้ขนาดและพื้นที่ผิวของโลหะเปลี่ยนแปลงและยังส่งผลต่อพื้นที่ผิวของตัวรองรับที่เปลี่ยนแปลงไป ซึ่งการโดปโลหะในปริมาณต่างๆ จะช่วยทำให้ปริมาณโลหะกระจายตัวได้ดีมากขึ้นบนพื้นผิวของตัวรองรับและจะช่วยลดโอกาสในการหลอมรวมตัวของโลหะได้

Zhao และคณะ (2015) [41] ศึกษากระบวนการปรับปรุงคุณภาพเชิงเร่งปฏิกิริยาของน้ำมัน Camelina ด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา H-ZSM-5 (Si/Al : 15) โดยตัวโลหะสังกะสี ที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส จากการวิเคราะห์การคายซับแอมโมเนียของตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลท์ใหม่ H-ZSM-5 และ Zn/H-ZSM-5 พบว่าปรากฏพีคที่ตำแหน่งอุณหภูมิ 219 และ 384 องศาเซลเซียส ซึ่งแสดงถึงตำแหน่งของกรดอ่อนและกรดแก่ จากตัวอย่างตัวเร่งปฏิกิริยา Zn/H-ZSM-5 มีลักษณะพีคที่แตกต่างจากซีโอไลท์ H-ZSM-5 ซึ่งเกิดมาจาก Zn^{2+} บนซีโอไลท์สามารถเกิดการสร้างโครงข่ายใหม่กับอะลูมิเนียมออกไซด์หรือไฮดรอกไซด์ในซีโอไลท์ H-ZSM-5

บทที่ 3

อุปกรณ์และวิธีการทดลอง

3.1 วัสดุดิบและสารเคมีที่ใช้ในงานวิจัย

1. ลำต้นทานตะวัน จากจังหวัดอาโอโมริ ประเทศญี่ปุ่น
2. ไม้สนซีดาร์ จากจังหวัดอาโอโมริ ประเทศญี่ปุ่น
3. ลำต้นเจแปนนิสน็อดวีด (Japanese knotweed) จากจังหวัดอาโอโมริ ประเทศญี่ปุ่น
4. ลำต้นแอปเปิ้ล จากจังหวัดอาโอโมริ ประเทศญี่ปุ่น
5. ซีโอไลต์ H-ZSM-5 (HSZ-822; Si/Al 24) ของบริษัท TOSOH
6. ซีโอไลต์ H-Beta (HSZ-931; Si/Al 28) ของบริษัท TOSOH
7. ซีโอไลต์ H-USY (HSZ-330; Si/Al 6) ของบริษัท TOSOH
8. คอปเปอร์ไนเตรตไตรไฮเดรต ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) ของบริษัท Wako Chemical
9. ไยควอตซ์ (Quartz wool) ของบริษัท TOSOH
10. อะซิโตน (Acetone) ของบริษัท Kanto Chemical
11. เบนซีน (Benzene) ของบริษัท Wako Chemical
12. โทลูอิน (Toluene) ของบริษัท Wako Chemical
13. พาราไซลีน (p-Xylene) ของบริษัท Wako Chemical
14. ออร์โทไซลีน (o-Xylene) ของบริษัท Wako Chemical
15. เอทิลเบนซีน (Ethylbenzene) ของบริษัท Wako Chemical
16. เมซีทิลีน (Mesitylene) ของบริษัท Wako Chemical
17. แนฟทาลีน (Naphthalene) ของบริษัท Wako Chemical

18. อินดีน (Indene) ของบริษัท Wako Chemical

19. น้ำปราศจากไอออน (Deionized water)

20. ไนโตรเจนเหลว (Liquid nitrogen)

3.2 เครื่องมือและอุปกรณ์ที่ใช้ในงานวิจัย

1. ตู้อบสารเคมี (Oven)
2. เครื่องชั่งดิจิทัล (Digital balance) ทศนิยมสองตำแหน่ง
3. เครื่องชั่งดิจิทัล (Digital balance) ทศนิยมสี่ตำแหน่ง
4. โถดูดความชื้น
5. หลอดควอตซ์ (Quartz tube)
5. เตาเผา (Infrared Furnace) ของบริษัท Ulvac-Riko
6. เตาเผา (Furnace)
7. ไมโครปิเปต
8. ตะแกรงร่อน ขนาดรู 0.5-1.0 มิลลิเมตร
9. เครื่องอัดเม็ด (Press machine)
10. ชุดกรองสูญญากาศ
11. กระจกครอบ

3.3 เครื่องมือที่ใช้ในการวิเคราะห์

1. X-rays diffractometer (XRD) ของบริษัท Smartlab
2. Surface area analyzer ของบริษัท Quantachrome รุ่น NOVA 4200e
3. Gas chromatography–mass spectrometry ของบริษัท Shimadzu
4. Gas chromatography-thermal conductivity detector ของบริษัท Agilent technologies
5. Thermogravimetric analyzer ของบริษัท Shimadzu
6. Karl-fisher moisture titrator ของบริษัท Kyoto electronics manufacturing
7. Ammonia-temperature programmed desorption ของบริษัท Bel Japan
8. UV-Visible spectrophotometer ของบริษัท Jasco

9. Scanning electron microscope-Energy dispersive X-ray detector (SEM-EDX)

ของบริษัท Hitachi

3.4. วิธีการดำเนินงานวิจัย

3.4.1 การเตรียมตัวอย่างชีวมวล

บดลำต้นทานตะวัน ไม้สนซีดาร์ ลำต้นเจแปนนิสน็อตวีด และลำต้นแอปเปิ้ล จากนั้นใช้ตะแกรงร่อนที่มีขนาดอนุภาคอยู่ในช่วง 0.5 ถึง 1.0 มิลลิเมตร นำไปอบให้แห้งที่อุณหภูมิ 110 องศาเซลเซียสข้ามคืนเพื่อกำจัดความชื้นที่อยู่ในตัวอย่างชีวมวลเนื่องจากน้ำอยู่ในตัวอย่างชีวมวลจะส่งผลทำให้เมื่อนำมาใช้เป็นสารตั้งต้นในการทดลองจะทำให้น้ำมันชีวภาพที่ได้มีน้ำมากขึ้นจากความชื้นในตัวอย่างชีวมวลทำให้น้ำมันชีวภาพมีคุณภาพที่ไม่ดีจึงจำเป็นต้องอบตัวอย่างชีวมวลให้แห้งก่อนทุกครั้งก่อนการทดลองนำตัวอย่างชีวมวลไปอบทุกครั้งก่อนการทดลองประมาณ 2 ชั่วโมงเพื่อป้องกันความชื้นในอากาศที่จะทำให้ตัวอย่างชีวมวลมีความชื้น ดังแสดงในรูปที่ 3.1

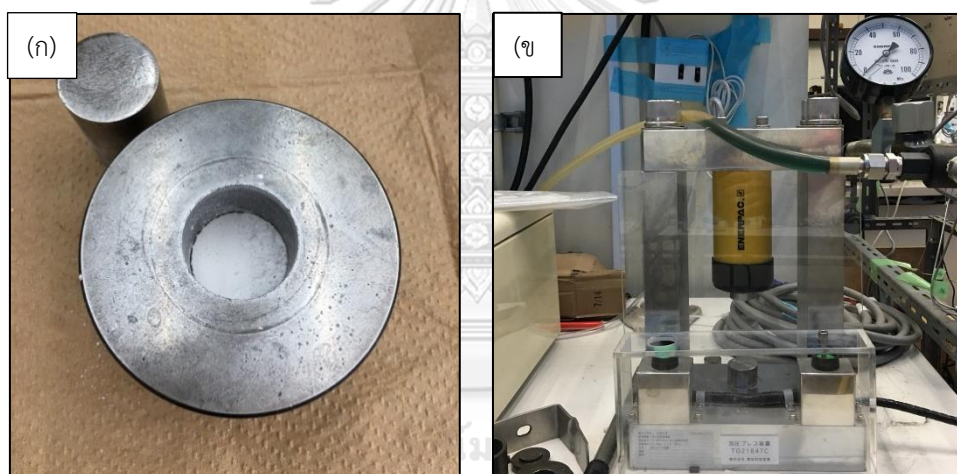


รูปที่ 3.1 (ก) ลำต้นทานตะวัน (ข) ไม้สนซีดาร์ (ค) ลำต้นเจแปนนิสน็อตวีด และ (ง) ลำต้นแอปเปิ้ล

3.4.2 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา

3.4.2.1 ตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์

นำซีโอไลต์ H-ZSM-5 ซีโอไลต์ H-Beta และซีโอไลต์ H-USY ของบริษัท TOSOH ซึ่งอยู่ในรูปผง นำไปเผาโดยใช้อัตราการความร้อน (Heating rate) 1.05 องศาเซลเซียสต่ออนาทีจากอุณหภูมิห้องไปถึง 650 องศาเซลเซียสและรักษาอุณหภูมิคงที่ที่ 650 องศาเซลเซียส นาน 2 ชั่วโมง จากนั้นนำซีโอไลต์ไปอัดเม็ดแผ่นด้วยเครื่องอัดเม็ด จากนั้นนำมาบดผ่านตะแกรงขนาดรู 0.5 และ 1.0 มิลลิเมตร จะได้ตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ที่มีขนาดอนุภาคอยู่ที่ 0.5 ถึง 1.0 มิลลิเมตร เมื่อได้ตัวเร่งปฏิกิริยาในรูปเกล็ดแล้ว ก่อนเริ่มการทดลองทุกครั้งต้องนำตัวเร่งปฏิกิริยาไปอบที่อุณหภูมิ 110 องศาเซลเซียส เพื่อป้องกันความชื้นจากอากาศที่จะทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาชื้นได้อย่างน้อย 2 ชั่วโมง



รูปที่ 3.2 (ก) แม่พิมพ์สำหรับอัดเม็ดและ (ข) เครื่องอัดเม็ด

3.4.2.1 ตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์โดยดัดด้วยทองแดงด้วยวิธีแลกเปลี่ยนไอออน

ในการทดลองจะเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ H-ZSM-5 ที่ดัดด้วยทองแดง (Cu/H-ZSM-5) ด้วยปริมาณที่ต่างกันคือร้อยละ 0.5 1 3 และ 5 เพื่อนำไปทดลองและหาว่าปริมาณทองแดงเท่าใดที่เป็นปริมาณสูงสุดที่สามารถแลกเปลี่ยนไอออนกับโปรตอนในซีโอไลต์ได้ โดยชั่งคอปเปอร์ไนเตรไตรไฮเดรตในปริมาณที่ต่างกัณดังตารางที่ 3.1 ละลายในน้ำปราศจากไอออนปริมาณ 75 มิลลิลิตร ผสมให้เข้ากันโดยการปั่นกวนที่อุณหภูมิห้อง หลังจากนั้นใส่ผงซีโอไลต์ H-ZSM-5 ปริมาณ 10 กรัม และปั่น

กวนที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 8 ชั่วโมง หลังจากนั้นกรองและล้างด้วยน้ำปราศจากไอออนปริมาณ 30 มิลลิลิตร นำตัวเร่งปฏิกิริยาไปอบให้แห้งที่อุณหภูมิ 110 องศาเซลเซียสข้ามคืน จากนั้นนำไปเผาโดยใช้อัตราความร้อน 1.05 องศาเซลเซียสต่อนาทีจากอุณหภูมิห้องไปถึง 650 องศาเซลเซียสและรักษาอุณหภูมิคงที่ที่ 650 องศาเซลเซียส นาน 2 ชั่วโมง จากนั้นนำซีโอไลต์ไปอัดเม็ดด้วยเครื่องอัดเม็ด จากนั้นนำมาบดผ่านตะแกรงขนาดรู 0.5 และ 1.0 มิลลิเมตร จะได้ตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ที่มีขนาดอนุภาคอยู่ที่ 0.5 ถึง 1.0 มิลลิเมตร

3.4.2.2 ตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์โดยดัดด้วยทองแดงด้วยวิธีการเคลือบฝัง

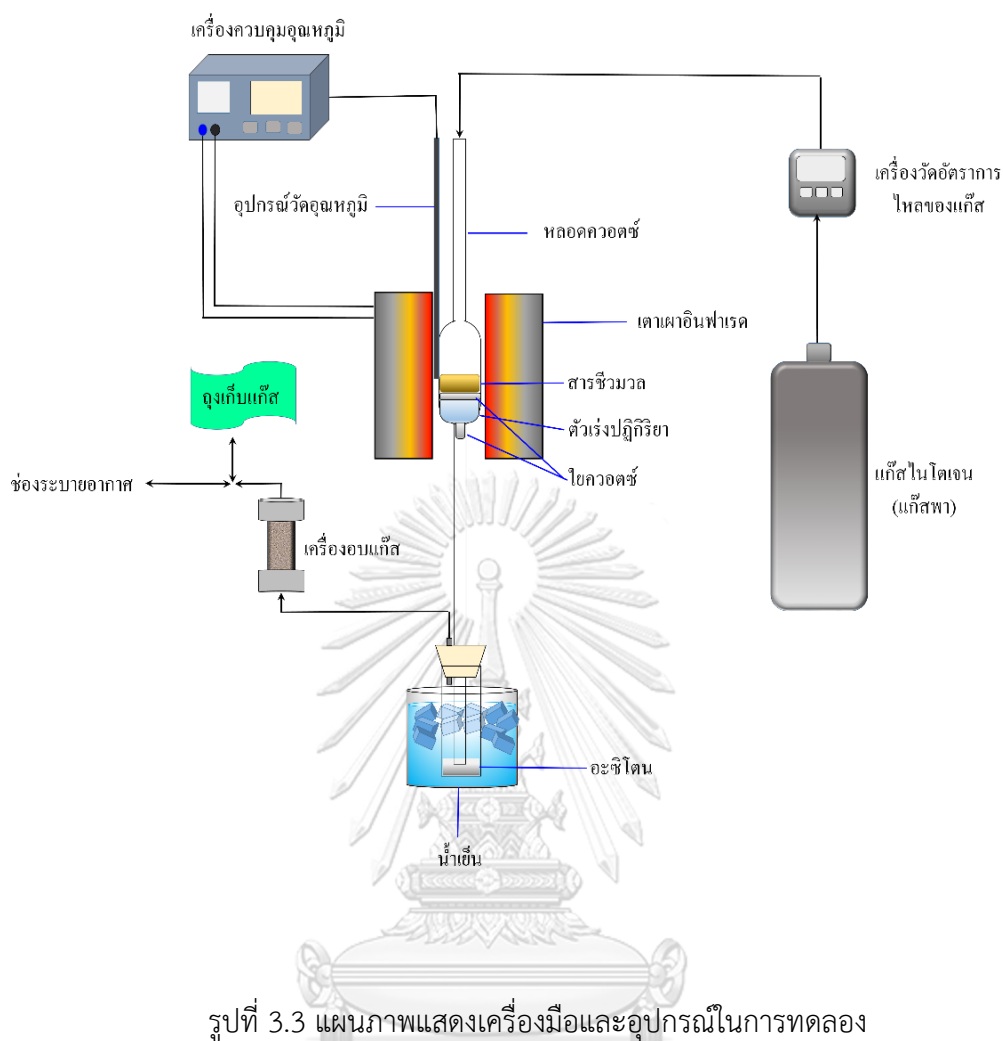
ในการทดลองจะเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ H-ZSM-5 ที่ดัดด้วยทองแดง (Cu/H-ZSM-5) ด้วยปริมาณที่ต่างกันคือร้อยละ 0.5 1 5 และ 10 โดยชั่งคอปเปอร์ไนเตรตไตรไฮเดรตในปริมาณที่ต่างกัันดังตารางที่ 3.1 ละลายในน้ำปราศจากไอออนปริมาณ 75 มิลลิลิตร ผสมให้เข้ากันโดยการปั่นกวนที่อุณหภูมิห้องหลังจากนั้นใส่ผงซีโอไลต์ H-ZSM-5 ปริมาณ 10 กรัม และปั่นกวนที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 2 ชั่วโมง หลังจากนั้นนำตัวเร่งปฏิกิริยาไปอบให้แห้งที่อุณหภูมิ 110 องศาเซลเซียสข้ามคืน จากนั้นนำไปเผาโดยใช้อัตราความร้อน 1.05 องศาเซลเซียสต่อนาทีจากอุณหภูมิห้องไปถึง 650 องศาเซลเซียสและรักษาอุณหภูมิคงที่ที่ 650 องศาเซลเซียส นาน 2 ชั่วโมง จากนั้นนำซีโอไลต์ไปอัดเม็ดด้วยเครื่องอัดเม็ด จากนั้นนำมาบดผ่านตะแกรงขนาดรู 0.5 และ 1.0 มิลลิเมตร จะได้ตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ที่มีขนาดอนุภาคอยู่ที่ 0.5 ถึง 1.0 มิลลิเมตร

ตารางที่ 3.1 แสดงปริมาณคอปเปอร์ไนเตรตไตรไฮเดรตที่ใช้ในการเตรียม Cu/H-ZSM-5

ตัวเร่งปฏิกิริยา	ชั่งคอปเปอร์ไนเตรตไตรไฮเดรต (กรัม)
0.5%Cu/H-ZSM-5	0.190
1%Cu/H-ZSM-5	0.380
3%Cu/H-ZSM-5	1.141
5%Cu/H-ZSM-5	1.900
10%Cu/H-ZSM-5	3.801

3.4.3 การทดสอบการปรับปรุงคุณภาพเชิงเร่งปฏิกิริยาของน้ำมันชีวภาพด้วยซีโอไลต์

กระบวนการที่ใช้ในการทดลองคือกระบวนการไพโรไลซิสแบบเร็วและการปรับปรุงคุณภาพน้ำมันชีวภาพ ซึ่งจะเกิดขึ้นในเตาปฏิกรณ์เดียวกัน เริ่มการทดลองโดยนำใยควอตซ์ (Quartz wool) ใส่ในหลอดควอตซ์ (Quartz tube) เพื่อป้องกันไม่ให้ตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์หล่นลงด้านล่าง จากนั้นใส่ตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ตามด้วยใยควอตซ์ อีกครั้งเพื่อแยกระหว่างตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์กับสารชีวมวลออกจากกันและสุดท้ายใส่สารชีวมวล โดยจากลำดับการใส่จะทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์อยู่ด้านล่างและสารชีวมวลอยู่ด้านบน นำหลอดควอตซ์ไปติดตั้งกับเตาเผาชนิดอินฟราเรด (Infrared furnace) ป้อนแก๊สไนโตรเจนซึ่งใช้เป็นแก๊สพา (Carrier gas) ด้วยอัตราการไหล 90 เซนติเมตรต่อ นาที นาน 10 นาที เพื่อไล่อากาศภายในเตาปฏิกรณ์ออกไป โดยทิศทางของแก๊สไนโตรเจนจะไหลผ่านสารชีวมวลและตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ตามลำดับ หลังจากนั้นเริ่มการทดลองไพโรไลซิสแบบเร็วและการปรับปรุงคุณภาพเชิงเร่งของน้ำมันชีวภาพปฏิกิริยา โดยใช้สภาวะในการทดลองคืออัตราการเพิ่มความร้อน 1,000 องศาเซลเซียสต่อนาที เริ่มจากอุณหภูมิห้องไปถึง 500 องศาเซลเซียส จากนั้นรักษาอุณหภูมิคงที่ที่ 500 องศาเซลเซียส นาน 5 นาที น้ำมันชีวภาพจะถูกควบแน่นอยู่ในอะซิโตนในหลอดทดลองที่ถูกหล่อเย็นด้วยน้ำแข็ง ส่วนแก๊สที่ไม่สามารถควบแน่นเป็นน้ำมันได้จะถูกเก็บในถุงเก็บแก๊ส เมื่อครบเวลาตามกำหนดที่ 5 นาที เก็บแก๊สไปวิเคราะห์ องค์ประกอบด้วย Gas chromatography-thermal conductivity detector ส่วนน้ำมันชีวภาพจะปล่อยให้แก๊ส ไนโตรเจนไหลผ่านต่อเนื่อง หลังจากการให้ความร้อนได้จบลงแล้วอีก 25 นาที จึงหยุดการป้อนแก๊สไนโตรเจนและนำน้ำมันชีวภาพในอะซิโตนไปวิเคราะห์องค์ประกอบด้วย Gas chromatography-mass spectrometry โดยการทดลองแต่ละครั้งซึ่งจะใช้เวลารวมทั้งหมด 40 นาที การทดลองจะถูกทำซ้ำอย่างน้อย 3-5 ครั้ง แล้วนำผลการทดลองที่ได้มาเฉลี่ย



รูปที่ 3.3 แผนภาพแสดงเครื่องมือและอุปกรณ์ในการทดลอง

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
CHULALONGKORN UNIVERSITY

3.4.4 การวิเคราะห์ผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการทดลอง

3.4.4.1 วิเคราะห์องค์ประกอบด้วย Gas chromatography–mass spectrometry

น้ำมันชีวภาพที่ได้จะถูกนำมาวิเคราะห์ด้วย Gas chromatography–mass spectrometry เพื่อหาองค์ประกอบน้ำมันชีวภาพจะถูกฉีดเข้าสู่คอลัมน์อัตโนมัติ อุณหภูมิเริ่มต้นที่ 50 องศาเซลเซียสไปถึง 300 องศาเซลเซียส ด้วยอัตราเพิ่มอุณหภูมิ 10 องศาต่อนาที และรักษาอุณหภูมิตั้งที่ 300 องศาเซลเซียส นาน 10 นาที องค์ประกอบในน้ำมันจะถูกวิเคราะห์โดยใช้ฐานข้อมูลของสถาบัน National Institute of Standards and Technology (NIST) สำหรับการหาปริมาณสารแอร์โมาติกที่แน่นอน จะใช้สารเคมีของบริษัท Wako Chemical ได้แก่ เบนซีน โทลูอิน พาราไซลีน ออร์โทไซลีน แอลคิลเบนซีน อินดีน และแนฟทาลิน ในการสร้างกราฟมาตรฐานด้วยวิธี External standard

โดยพล็อตกราฟระหว่างความสูงของพีค (Peak Area) และความเข้มข้นของสาร ซึ่งการวิเคราะห์ด้วย Gas chromatography–mass spectrometry มีข้อจำกัดคือไม่สามารถวิเคราะห์องค์ประกอบในน้ำมันชีวภาพได้ทั้งหมดสามารถวิเคราะห์องค์ประกอบที่มีจุดเดือดต่ำกว่า 300 องศาเซลเซียสเท่านั้น ซึ่งจะเรียกน้ำมันส่วนนี้ว่าน้ำมันเบา (Light oil)

3.4.4.2 วิเคราะห์ปริมาณน้ำในน้ำมันชีวภาพด้วย Karl-fisher moisture titrator

ปริมาณน้ำที่ได้จากเครื่อง Karl-fisher moisture titrator จะได้เป็นร้อยละโดยน้ำหนัก โดยปริมาณน้ำที่อยู่ในน้ำมันชีวภาพนั้นได้มาจาก 2 ส่วนคือน้ำที่มาจากสารชีวมวลและน้ำที่ได้มาจากการเกิดปฏิกิริยาดีไฮเดรชันที่เกิดขึ้นในกระบวนการปรับปรุงคุณภาพเชิงเร่งปฏิกิริยาของน้ำมันชีวภาพด้วยซีโอไลต์ ซึ่งในงานวิจัยนี้จะคำนวณหาปริมาณน้ำโดยการหักปริมาณน้ำที่มาจากสารชีวมวลโดยอ้างอิงข้อมูลจากตารางที่ 2.3

3.4.4.3 วิเคราะห์แก๊สด้วย Gas chromatography-thermal conductivity detector

แก๊สจะถูกเก็บอยู่ในถุงเก็บแก๊สและนำไปวิเคราะห์ด้วย Gas chromatography-thermal conductivity detector โดยจะวิเคราะห์หาปริมาณแก๊ส CO_2 , CH_4 , CO_2 และ H_2 ซึ่งจะต้องวิเคราะห์แก๊ส CO_2 , CH_4 , CO_2 และ H_2 ที่ทราบปริมาณที่แน่นอนก่อนและจะได้พื้นที่ใต้กราฟจากเครื่องมือเพื่อใช้เป็นแก๊สมาตรฐานในการเทียบหาปริมาณแก๊สตัวอย่าง จากนั้นทำการวิเคราะห์แก๊สตัวอย่างและนำพื้นที่ใต้กราฟมาคำนวณเทียบกับแก๊สมาตรฐานจะสามารถคำนวณปริมาณแก๊สตัวอย่างได้

3.4.4.4 วิเคราะห์ปริมาณโค้ก

โค้กที่เกิดขึ้นสามารถหาได้จากน้ำหนักที่หายไปของตัวเร่งปฏิกิริยาหลังนำไปเผา โดยนำตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช่แล้ว นำไปชั่งน้ำหนักและบันทึกน้ำหนักก่อน-หลัง ที่จะนำไปเข้าเตาเผาที่อัตราการเพิ่มอุณหภูมิ 1.05 องศาต่อ นาที เริ่มต้นจากอุณหภูมิห้องจนไปถึง 650 องศาเซลเซียส จากนั้นรักษาอุณหภูมิคงที่ 650 องศาเซลเซียส นาน 30 นาที

3.4.4.5 วิเคราะห์ปริมาณซาร์

ปริมาณซาร์หาได้จากการชั่งน้ำหนักก่อน-หลังการทดลองของหลอดควอตซ์ที่บรรจุทั้งตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์และตัวอย่างสารชีวมวลแล้ว เพราะเนื่องจากซาร์คือส่วนที่เหลือจากการเผาของสารชีวมวล

3.4.4.6 ปริมาณน้ำมันชีวภาพจะหาได้จากคำนวณสมดุลมวล (Mass balance) โดยคำนวณจาก น้ำหนักสารชีวมวล - น้ำหนักแก๊ส - น้ำหนักซาร์ - น้ำหนักไค้ก

3.4.5 การวิเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา

3.4.5.1 การวิเคราะห์การจัดเรียงตัวของผลึกด้วยเทคนิค X-ray Diffraction โดยสแกน

ในช่วง $2\theta = 10-50$ องศา

3.4.5.2 วิเคราะห์พื้นที่ผิวจำเพาะและปริมาตรรูพรุนของอนุภาคด้วยเทคนิคการดูดซับแก๊ส

ไนโตรเจน

3.4.5.3 วิเคราะห์ตำแหน่งที่เป็นกรดบนพื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิคการโปรแกรม

อุณหภูมิเพื่อทดสอบการคายซับแอมโมเนีย (NH_3 -TPD) ในการทดสอบนั้นใช้การฉีดแก๊สผสม NH_3 เข้มข้น 15% ใน He โดยทดสอบสารที่อุณหภูมิตั้งแต่ 100-700 องศาเซลเซียส อัตราการให้ความร้อน 10 องศาเซลเซียสต่อนาที

3.4.5.4 การทดสอบลักษณะทางด้านสัณฐานวิทยาด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่อง

กราด (SEM) ก่อนนำตัวอย่างมาวิเคราะห์ต้องเคลือบพื้นผิวด้วยทองคำก่อนโดยใช้เครื่อง sputter-coater

บทที่ 4

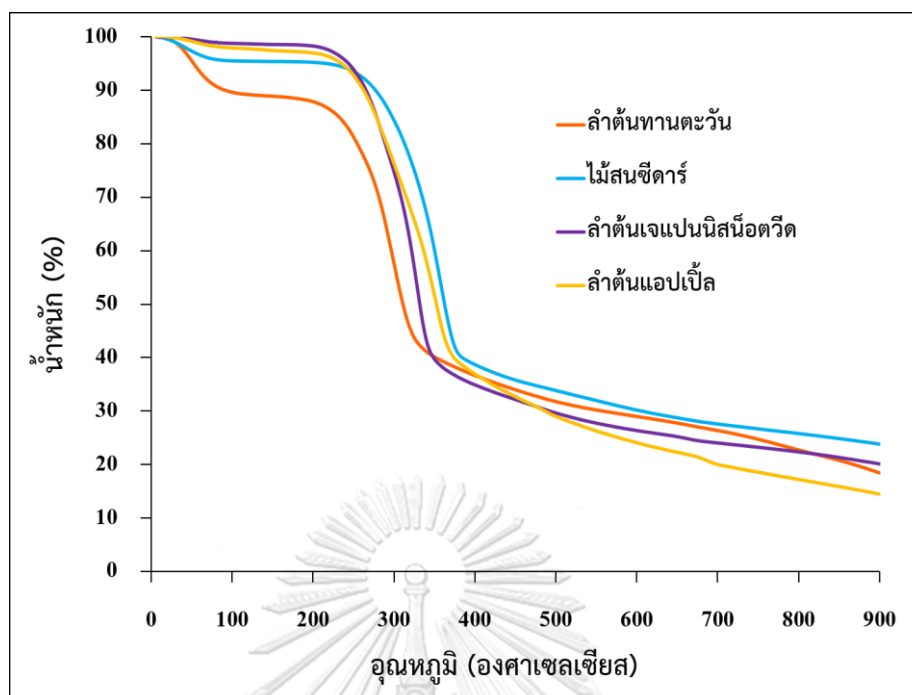
ผลการทดลองและวิจารณ์ผลการทดลอง

งานวิจัยนี้ศึกษาการปรับปรุงคุณภาพเชิงเร่งปฏิกิริยาของน้ำมันชีวภาพด้วยซีโอไลต์ โดยแบ่งการศึกษาออกเป็น 2 ส่วน ส่วนแรกเป็นการศึกษาการปรับปรุงคุณภาพเชิงเร่งปฏิกิริยาของน้ำมันชีวภาพด้วยซีโอไลต์และส่วนที่สองเป็นการศึกษาการปรับปรุงคุณภาพเชิงเร่งปฏิกิริยาของน้ำมันชีวภาพด้วยซีโอไลต์โดยดัดแปลงจากตารางเตรียมด้วยวิธีแลกเปลี่ยนไอออนและการเคลือบฝังซึ่งผลการทดลองแสดงได้ดังต่อไปนี้

4.1 การศึกษาการปรับปรุงคุณภาพเชิงเร่งปฏิกิริยาของน้ำมันชีวภาพด้วยซีโอไลต์

4.1.1 การวิเคราะห์การสลายตัวของสารชีวมวลด้วยเทคนิคเทอร์โมกราวิเมตริก (Thermogravimetric analysis, TGA)

เมื่อนำลำต้นทานตะวัน ไม้สนซีดาร์ ลำต้นเจแปนนิสนี้อตวิต และลำต้นแอปเปิ้ล นำมาวิเคราะห์การสลายตัว โดยความร้อนด้วยเทคนิคเทอร์โมกราวิเมตริกภายใต้ความดันบรรยากาศ อัตราการให้ความร้อน 10 องศาเซลเซียสต่อนาที จนกระทั่งถึง 900 องศาเซลเซียส ดังแสดงในรูปที่ 4.1 พบว่า น้ำหนักของสารชีวมวลลดลงเล็กน้อยที่อุณหภูมิก่อน 100 องศาเซลเซียส ซึ่งเป็นไปได้ว่าเป็นน้ำหนักของน้ำที่อยู่ในสารชีวมวลที่ระเหยออกไป ซึ่งจะสังเกตได้ว่าน้ำหนักลำต้นทานตะวันลดลงมากกว่าสารชีวมวลชนิดอื่นเนื่องจากลำต้นทานตะวันมีปริมาณความชื้นสูงกว่าสารชีวมวลชนิดอื่นจากตารางที่ 2.3 และในช่วงอุณหภูมิ 200 ถึง 400 องศาเซลเซียส เป็นช่วงที่น้ำหนักของสารชีวมวลลดลงมากที่สุด และน้ำหนักของสารชีวมวลทั้งหมดจะลดลงอีกครั้งที่อุณหภูมิมากกว่า 400 องศาเซลเซียส ซึ่งมีการเปลี่ยนแปลงน้ำหนักเพียงเล็กน้อยของสารชีวมวลอันเนื่องมาจากการเผาไหม้ของซาร์ [42] ดังนั้นสารชีวมวลที่ใช้ในการทดลองนี้จะสามารถถูกเผาได้ค่อนข้างสมบูรณ์ที่อุณหภูมิไม่น้อยกว่า 400 องศาเซลเซียส



รูปที่ 4.1 การสลายตัวโดยความร้อนด้วยเทคนิคเทอร์โมกราวิเมตริกของสารชีวมวล

4.1.2 ผลของการปรับปรุงคุณภาพเชิงเร่งปฏิกิริยาของน้ำมันชีวภาพด้วยซีโอไลต์

รูปที่ 4.2 ถึง 4.5 แสดงปริมาณสัมพัทธ์ขององค์ประกอบในน้ำมันชีวภาพที่ได้จากหลังกระบวนการไพโรไลซิสแบบเร็วของลำตันทานตะวัน ไม้สนซีดาร์ ลำตันเจแปนนิสน็อตวีด และลำตันแอปเปิ้ลตามลำดับและผ่านการปรับปรุงคุณภาพเชิงเร่งปฏิกิริยาของน้ำมันชีวภาพด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์และไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา โดยใช้อุณหภูมิในการทดลองที่ 500 องศาเซลเซียส โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ปริมาณ 1 กรัม และสารชีวมวลปริมาณ 0.5 กรัม ผลการทดลองนี้ที่ได้มาจากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค Gas chromatography–mass spectrometry องค์ประกอบที่สามารถวิเคราะห์ได้เป็นสารประกอบที่สามารถกลายเป็นไอได้ที่อุณหภูมิต่ำกว่า 300 องศาเซลเซียสเท่านั้น ดังนั้นจึงไม่สามารถวิเคราะห์หาสารประกอบที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูงๆได้

จากรูปที่ 4.2 แสดงปริมาณองค์ประกอบในน้ำมันชีวภาพหลังจากผ่านกระบวนการไพโรไลซิสแบบเร็วของลำตันทานตะวันโดยที่ไม่ผ่านกระบวนการปรับปรุงคุณภาพน้ำมันชีวภาพด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ ซึ่งได้ผลิตภัณฑ์หลักเป็นสารประกอบอินทรีย์ที่มีออกซิเจนเป็นองค์ประกอบ

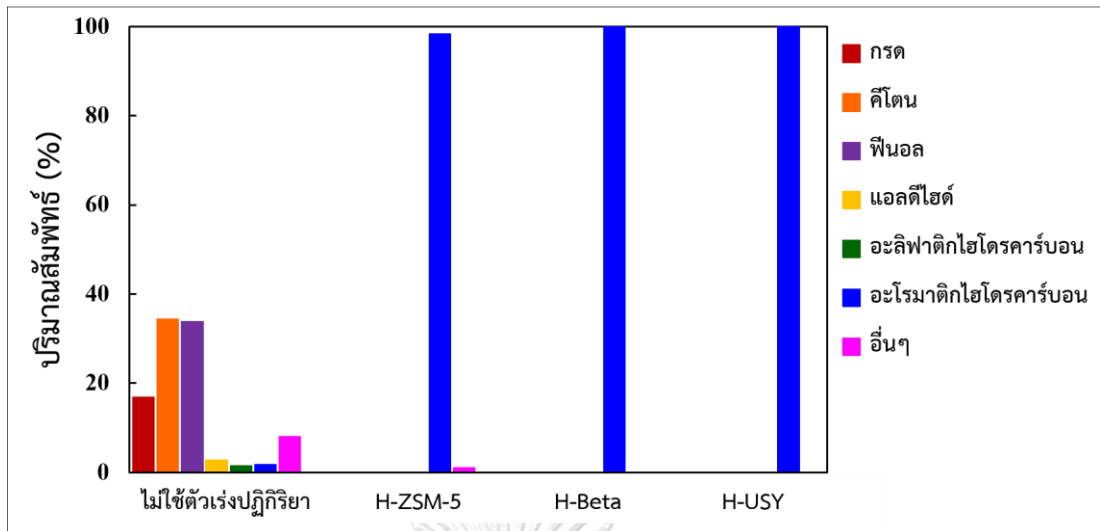
ได้แก่ คีโตน ฟีนอลและกรด ในขณะที่ได้ผลิตภัณฑ์เป็นสารประกอบแอมโรมาติกไฮโดรคาร์บอนในปริมาณเพียงร้อยละ 1.8 และเมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ H-USY และ H-Beta ในการปรับปรุงคุณภาพน้ำมันชีวภาพ ทำให้ได้ปริมาณสัมพัทธ์ของสารประกอบแอมโรมาติกไฮโดรคาร์บอนร้อยละ 100 และจากการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ H-ZSM-5 ทำให้ได้ผลิตภัณฑ์เป็นสารประกอบแอมโรมาติกไฮโดรคาร์บอนสูงถึงร้อยละ 98.5 จะเห็นได้ว่าสารประกอบอินทรีย์ที่มีออกซิเจนเป็นองค์ประกอบในน้ำมันชีวภาพที่ผ่านกระบวนการไพโรไลซิสแบบเร็วของลำต้นทานตะวันและผ่านการปรับปรุงคุณภาพเชิงเร่งปฏิกิริยาด้วยซีโอไลต์ H-USY และ H-Beta สามารถถูกเปลี่ยนเป็นสารประกอบแอมโรมาติกไฮโดรคาร์บอนได้อย่างสมบูรณ์

จากรูปที่ 4.3 แสดงปริมาณองค์ประกอบในน้ำมันชีวภาพได้จากหลังกระบวนการไพโรไลซิสแบบเร็วของไม้สนซีดาร์ พบว่าเมื่อไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาทำให้ได้ผลิตภัณฑ์ส่วนใหญ่ ได้แก่ ฟีนอล คีโตน แอลกอฮอล์ และน้ำตาล ในขณะที่ได้ผลิตภัณฑ์เป็นสารประกอบแอมโรมาติกไฮโดรคาร์บอนเพียงร้อยละ 0.8 และเมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ H-USY และ H-Beta ในการปรับปรุงคุณภาพน้ำมันชีวภาพ ทำให้ได้ปริมาณสัมพัทธ์ของสารประกอบไฮโดรคาร์บอนร้อยละ 100 และ 99.6 ตามลำดับ ในขณะที่เมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ H-ZSM-5 ได้ผลิตภัณฑ์เป็นสารประกอบแอมโรมาติกไฮโดรคาร์บอนร้อยละ 86.8 และได้ผลิตภัณฑ์เป็นฟีนอลร้อยละ 10.6

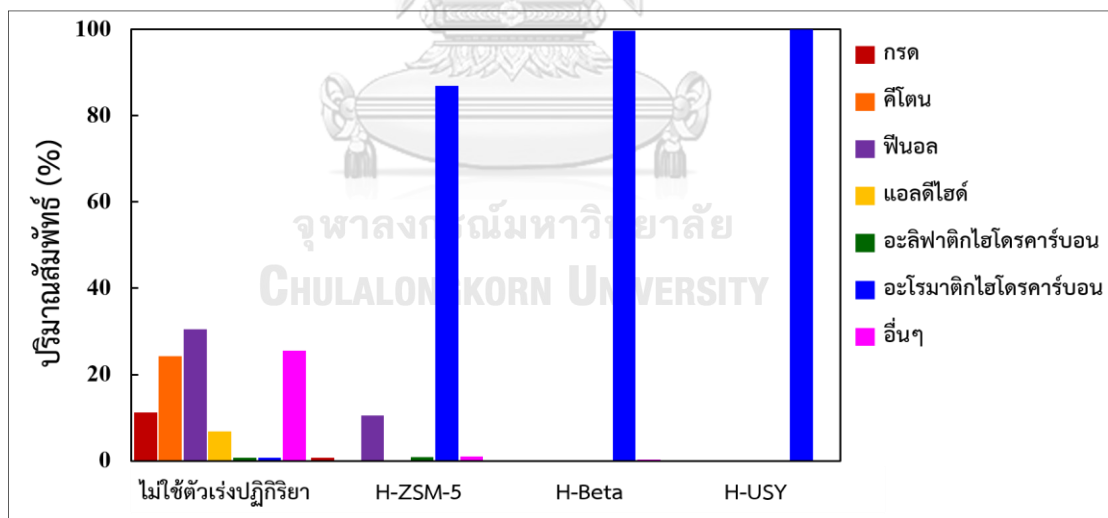
จากรูปที่ 4.4 แสดงปริมาณองค์ประกอบในน้ำมันชีวภาพได้จากหลังกระบวนการไพโรไลซิสแบบเร็วของลำต้นเจแปนนิสน็อตวิต พบว่าเมื่อไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาทำให้ได้ผลิตภัณฑ์ส่วนใหญ่ที่ได้นั้นคล้ายกับผลิตภัณฑ์ที่ได้ จากการใช้ไม้สนซีดาร์และได้ผลิตภัณฑ์เป็นสารประกอบแอมโรมาติกไฮโดรคาร์บอนเพียงร้อยละ 1.2 ในขณะที่เมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ H-USY และ H-Beta พบว่าได้ผลิตภัณฑ์เป็นสารประกอบแอมโรมาติกไฮโดรคาร์บอนลดลงเมื่อเทียบกับการใช้ลำต้นทานตะวันและไม้สนซีดาร์เหลือเพียงร้อยละ 56.2 และ 58.9 ตามลำดับ ในขณะที่ได้ผลิตภัณฑ์เป็นกรดอะซิติกสูงถึงร้อยละ 41.1 จากการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ H-Beta และร้อยละ 43.8 จากการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ H-USY ตรงกันข้ามกับการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ H-ZSM-5 ผลิตภัณฑ์ที่ได้ส่วนใหญ่เป็นสารประกอบแอมโรมาติกไฮโดรคาร์บอนร้อยละ 86.2

จากรูปที่ 4.5 แสดงปริมาณองค์ประกอบในน้ำมันชีวภาพได้จากหลังกระบวนการไพโรไลซิสแบบเร็วของลำต้นแอปเปิ้ล พบว่าเมื่อไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาทำให้ผลิตภัณฑ์ที่ได้คล้ายกับผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการใช้ไม้สนซีดาร์และลำต้นเจแปนนิสน็อตวิต ในขณะที่เมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ H-USY และ H-Beta พบว่าได้ผลิตภัณฑ์เป็นสารประกอบแอโรมาติกไฮโดรคาร์บอนในปริมาณที่คล้ายกับการใช้ลำต้นเจแปนนิสน็อตวิตนั่นคือปริมาณสารประกอบแอโรมาติกไฮโดรคาร์บอนลดลงเหลือเพียงร้อยละ 61.7 และ 75.5 ตามลำดับ และมีปริมาณกรดอะซิติกสูงถึงร้อยละ 38.3 จากการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา H-USY และ 24.5 จากการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา H-Beta ส่วนการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ H-ZSM-5 ผลิตภัณฑ์ที่ได้ส่วนใหญ่เป็นสารประกอบแอโรมาติกไฮโดรคาร์บอนร้อยละ 84.6

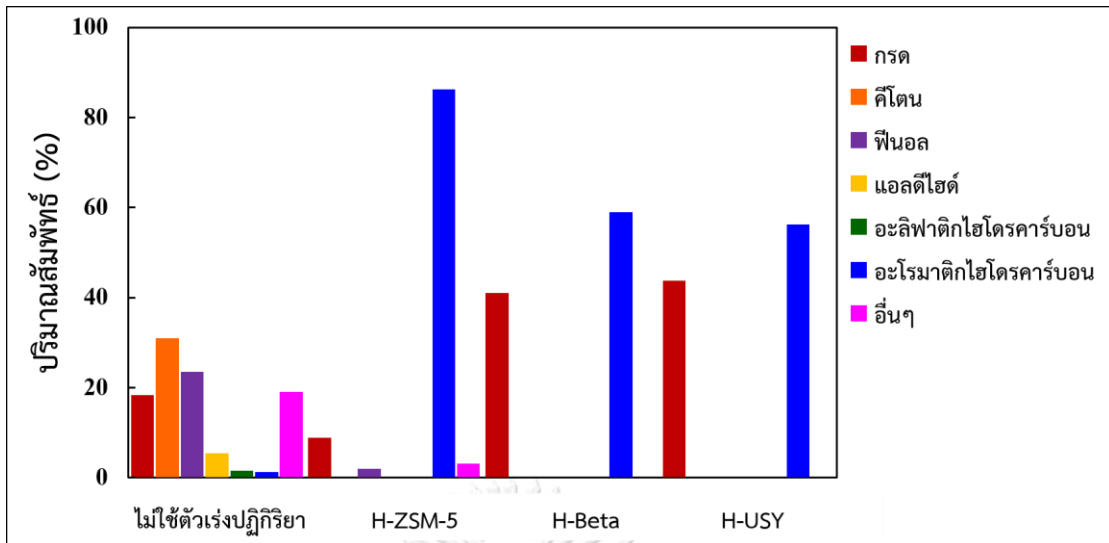
เมื่อพิจารณากระบวนการไพโรไลซิสแบบเร็วของสารชีวมวลแตกต่างกันพบว่าองค์ประกอบในน้ำมันชีวภาพที่ได้หลังผ่านการปรับปรุงคุณภาพเชิงเร่งปฏิกิริยาด้วยซีโอไลต์แตกต่างกันด้วย โดยที่การใช้ลำต้นทานตะวันส่งผลให้สารประกอบอินทรีย์ที่มีออกซิเจนเป็นองค์ประกอบในน้ำมันชีวภาพถูกเปลี่ยนเป็นสารประกอบแอโรมาติกไฮโดรคาร์บอนได้สมบูรณ์หลังผ่านการปรับปรุงคุณภาพเชิงเร่งปฏิกิริยาด้วยซีโอไลต์ H-USY และ H-Beta ในกรณีของการใช้ไม้สนซีดาร์ส่งผลให้สารประกอบอินทรีย์ที่มีออกซิเจนเป็นองค์ประกอบถูกเปลี่ยนเป็นสารประกอบแอโรมาติกไฮโดรคาร์บอนได้สมบูรณ์หลังผ่านการปรับปรุงคุณภาพเชิงเร่งปฏิกิริยาด้วยซีโอไลต์ H-USY เท่านั้น ในขณะที่การใช้ลำต้นเจแปนนิสน็อตวิตและลำต้นแอปเปิ้ล ส่งผลให้สารประกอบอินทรีย์ที่มีออกซิเจนเป็นองค์ประกอบถูกเปลี่ยนเป็นสารประกอบแอโรมาติกไฮโดรคาร์บอนได้สูงสุดร้อยละ 86.2 และ 84.6 หลังผ่านการปรับปรุงคุณภาพเชิงเร่งปฏิกิริยาด้วยซีโอไลต์ H-ZSM-5 ซึ่งตรงกันข้ามกับการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ H-USY และ H-Beta ที่ได้ผลิตภัณฑ์เป็นสารประกอบแอโรมาติกไฮโดรคาร์บอนได้เพียงร้อยละ 56.2 -75.5 โดยภาพรวมกระบวนการไพโรไลซิสแบบเร็วของลำต้นทานตะวันส่งผลให้เกิดผลิตภัณฑ์เป็นสารประกอบแอโรมาติกไฮโดรคาร์บอนสูงที่สุดหลังผ่านการปรับปรุงคุณภาพเชิงเร่งปฏิกิริยาด้วยซีโอไลต์ทุกชนิดเมื่อเทียบกับสารชีวมวลชนิดอื่นๆ



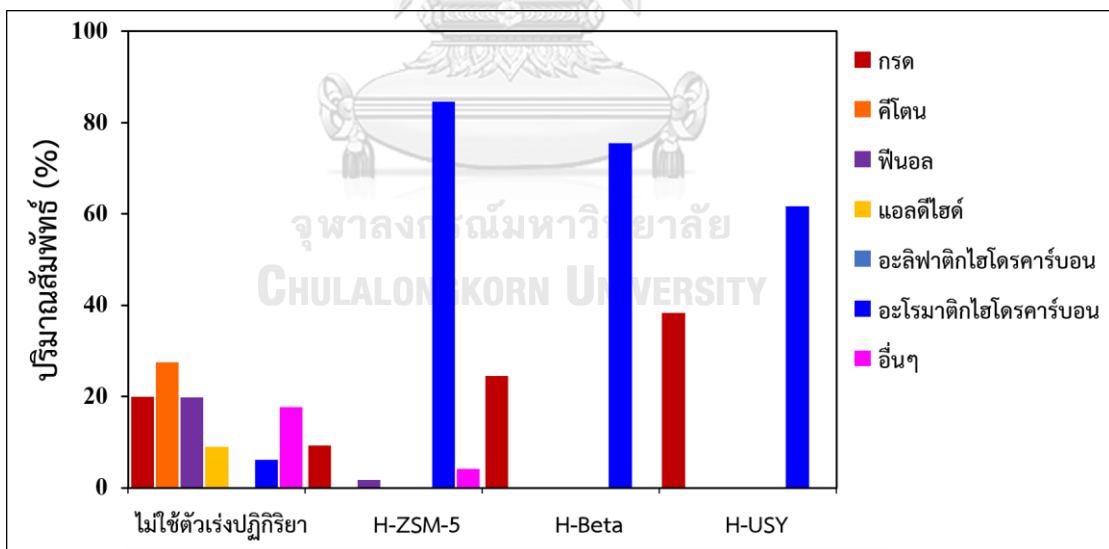
รูปที่ 4.2 ปริมาณสัมพัทธ์ขององค์ประกอบในน้ำมันชีวภาพที่ได้จากหลังกระบวนการไพโรไลซิสแบบเร็วของลำต้นทานตะวันและผ่านกระบวนการปรับปรุงคุณภาพน้ำมันชีวภาพเชิงเร่งปฏิกิริยาด้วยซีโอไลต์



รูปที่ 4.3 ปริมาณสัมพัทธ์ขององค์ประกอบในน้ำมันชีวภาพที่ได้จากหลังกระบวนการไพโรไลซิสแบบเร็วของไม้สนซีดาร์และผ่านกระบวนการปรับปรุงคุณภาพน้ำมันชีวภาพเชิงเร่งปฏิกิริยาด้วยซีโอไลต์



รูปที่ 4.4 ปริมาณสัมพัทธ์ขององค์ประกอบในน้ำมันชีวภาพที่ได้จากหลังกระบวนการไพโรไลซิสแบบเร็วของลำต้นแฉะแปนนีสเนื้อตืดและผ่านกระบวนการปรับปรุงคุณภาพน้ำมันชีวภาพเชิงเร่งปฏิกิริยาด้วยซีโอไลต์



รูปที่ 4.5 ปริมาณสัมพัทธ์ขององค์ประกอบในน้ำมันชีวภาพที่ได้จากหลังกระบวนการไพโรไลซิสแบบเร็วของลำต้นแอปเปิ้ลและผ่านกระบวนการปรับปรุงคุณภาพน้ำมันชีวภาพเชิงเร่งปฏิกิริยาด้วยซีโอไลต์

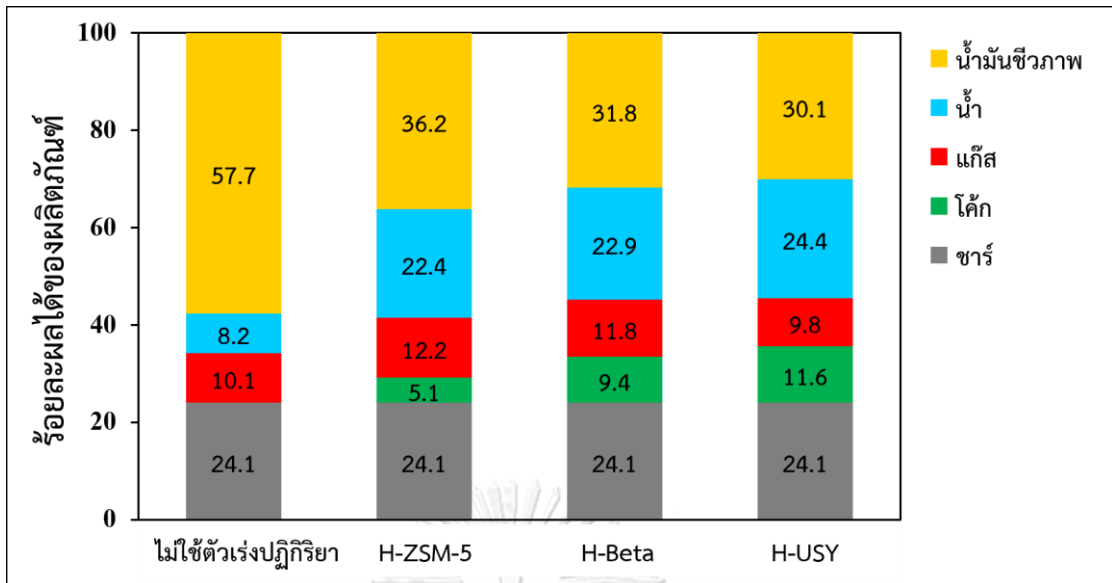
รูปที่ 4.6 ถึง 4.9 แสดงสมมูลมวลของผลิตภัณฑ์ที่ได้จากกระบวนการไพโรไลซิสแบบเร็วของ ลำต้นทานตะวัน ไม้สนซีดาร์ เจแปนนิสนี้อตวีต และลำต้นแอปเปิ้ลตามลำดับและกระบวนการ ปรับปรุงคุณภาพน้ำมันชีวภาพเชิงเร่งปฏิกิริยาด้วยซีโอไลต์และไม่ใช่ตัวเร่งปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส โดยปริมาณที่หาได้จริงจากการทดลองคือ ชาร์ น้ำ ไม้ และแก๊ส ส่วนปริมาณน้ำมัน ชีวภาพจะได้รับการคำนวณ เนื่องจากในการทดลองนี้ปริมาณน้ำมันชีวภาพที่ได้มีปริมาณน้อยมากจึง ไม่สามารถวิเคราะห์ปริมาณน้ำมันชีวภาพได้โดยตรง

จากการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งสามชนิดในกระบวนการปรับปรุงคุณภาพน้ำมันชีวภาพพบว่า การใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาส่งผลทำให้ปริมาณน้ำมันชีวภาพลดลงเมื่อเปรียบเทียบกับน้ำมันชีวภาพที่ไม่ได้ผ่าน กระบวนการปรับปรุงคุณภาพเชิงเร่งปฏิกิริยาด้วยซีโอไลต์ ในขณะเดียวกันองค์ประกอบในน้ำมัน ชีวภาพกลับมีปริมาณสารประกอบแอโรมาติกและน้ำเพิ่มมากขึ้นรวมถึงการเกิดโค้กบนพื้นผิวตัวเร่ง ปฏิกิริยาอีกด้วย สาเหตุที่เป็นเช่นนี้เนื่องจากเมื่อไฮโดรคาร์บอนที่ผลิตขึ้นหลังกระบวนการไพโรไลซิส แบบเร็วจะเคลื่อนที่ผ่านชั้นตัวเร่งปฏิกิริยาและเกิดกระบวนการปรับปรุงคุณภาพโดยเกิดปฏิกิริยา มากมาย เช่น ดีไฮเดรชัน (Dehydration) ดีคาร์บอกซิเลชัน (Decarboxylation) ดีคาร์บอนิลเลชัน (Decarbonylation) โอลิโกเมไรเซชัน (Oligomerization) แอโรมาไทเซชัน (Aromatization) ดีไฮโดรจีเนชัน (Dehydrogenation) และการแตกสลาย (Cracking) [5,43] กระบวนการไพโรไลซิส โดยไม่ผ่านการปรับปรุงคุณภาพด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาผลิตน้ำมันชีวภาพมากที่สุด หากเปรียบเทียบการ ปรับปรุงคุณภาพน้ำมันชีวภาพโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแต่ละชนิดพบว่าการใช้ H-ZSM-5 สามารถผลิต น้ำมันชีวภาพได้ในปริมาณมากที่สุด รองลงมาคือ H-Beta และ H-USY ตามลำดับ จากการวิเคราะห์ ชีวมวลชนิดเดียวกันนอกจากนี้หลังกระบวนการปรับปรุงคุณภาพน้ำมันชีวภาพเชิงเร่งปฏิกิริยาจะเกิด โค้กเกาะบนตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยซีโอไลต์ โดยที่การใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ H-ZSM-5 เกิดโค้กน้อย ที่สุด ในขณะที่การใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา H-USY เกิดโค้กมากที่สุด เนื่องจากรูของตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ H-USY มีขนาดอนุภาคที่ใหญ่และมีความเป็นกรดสูงส่งผลทำให้การเกิดโค้กเกาะบนตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งกีดขวางตำแหน่งกัมมันต์ของตัวเร่งปฏิกิริยาที่โมเลกุลของสารประกอบอินทรีย์ที่มีองค์ประกอบของ ออกซิเจนจะเข้ามาทำปฏิกิริยาได้และส่งผลทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาเสื่อมสภาพได้ง่าย [29]

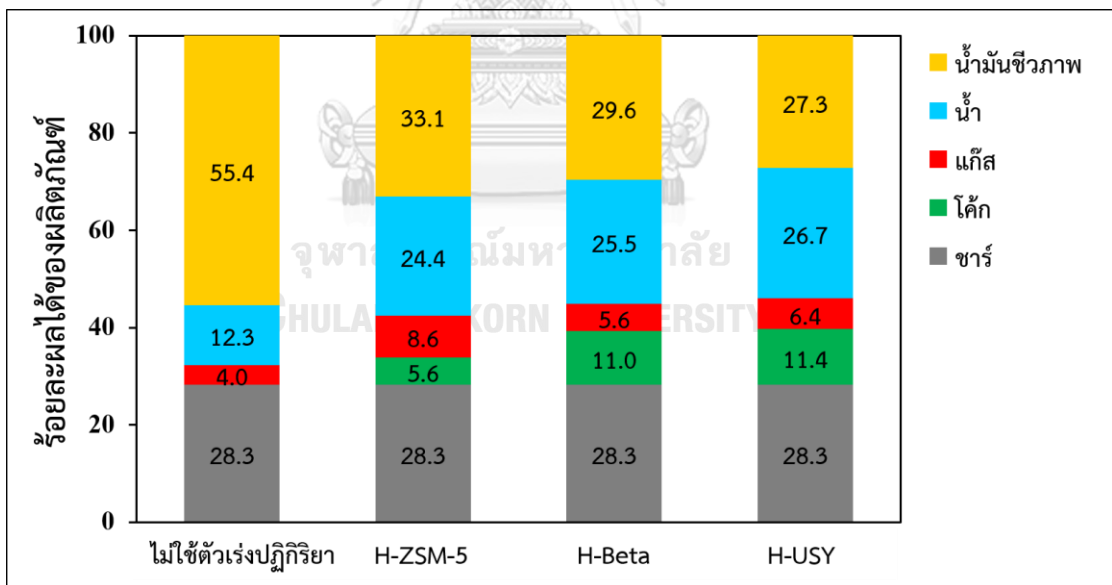
พิจารณาจากการใช้การใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ H-ZSM-5 ที่สามารถผลิตน้ำมันชีวภาพได้ ปริมาณมากที่สุด เมื่อใช้ร่วมกับสารชีวมวลแต่ละชนิดพบว่าการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา H-ZSM-5 ร่วมกับ

ลำต้นแอปเปิ้ลสามารถผลิตน้ำมันชีวภาพได้สูงที่สุด รองลงมาคือ ลำต้นทานตะวัน ลำต้นเจแปนนิสน็อตวีด และไม้สนซีดาร์ โดยผลิตน้ำมันชีวภาพได้สูงถึงร้อยละ 37.6 36.2 34.7 และ 33.1 ตามลำดับ ในขณะที่การใช้การใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา H-USY ที่สามารถผลิตน้ำมันชีวภาพได้ปริมาณน้อยที่สุดเมื่อใช้ร่วมกับสารชีวมวลแต่ละชนิดพบว่าการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ H-USY ร่วมกับลำต้นทานตะวันสามารถผลิตน้ำมันชีวภาพได้มากที่สุด รองลงมาคือลำต้นเจแปนนิสน็อตวีด ลำต้นแอปเปิ้ล และไม้สนซีดาร์ โดยสามารถผลิตน้ำมันชีวภาพได้ร้อยละ 30.1 29.3 28.2 และ 27.3 ตามลำดับ

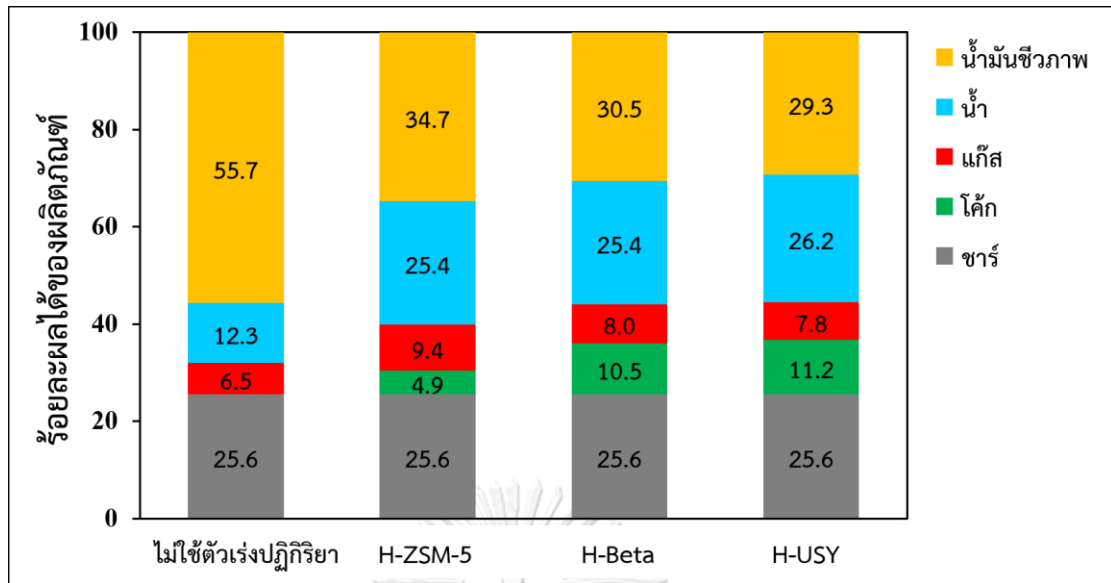
พิจารณาการเกิดโค้กเกาะบนพื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยาพบว่าการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ H-ZSM-5 ร่วมกับลำต้นแอปเปิ้ล มีปริมาณโค้กน้อยที่สุดเพียงร้อยละ 4.5 ตรงกันข้ามกับการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ H-USY ร่วมกับลำต้นแอปเปิ้ล มีปริมาณโค้กมากที่สุดถึงร้อยละ 12.1 พิจารณามีปริมาณน้ำในน้ำมันชีวภาพพบว่าการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ H-ZSM-5 ร่วมกับลำต้นทานตะวันมีปริมาณน้ำน้อยที่สุดเพียง 22.4 ในขณะที่การใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ H-USY ร่วมกับลำต้นแอปเปิ้ลมีปริมาณมากที่สุดถึงร้อยละ 28.0 พิจารณาการเกิดแก๊สพบว่าการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ H-ZSM-5 ร่วมกับลำต้นทานตะวันเกิดปริมาณแก๊สมากที่สุดถึงร้อยละ 12.2 แสดงให้เห็นว่า การใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา H-ZSM-5 ร่วมกับลำต้นทานตะวัน ทำให้เกิดปฏิกิริยาดีคาร์บอกซิเลชัน ดีคาร์บอนิลเลชันและดีไฮโดรจีเนชัน ในการเปลี่ยนสารประกอบอินทรีย์ที่มีออกซิเจนเป็นองค์ประกอบเป็นแก๊สมากที่สุดในระหว่างกระบวนการปรับปรุงคุณภาพน้ำมันชีวภาพเชิงเร่งปฏิกิริยา ตรงกันข้ามกับการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา H-USY ร่วมกับไม้สนซีดาร์ที่สามารถผลิตปริมาณแก๊สน้อยที่สุดเพียงร้อยละ 6.4 พิจารณาปริมาณชาร์ที่ได้หลังกระบวนการไพโรไลซิสแบบเร็วของการใช้สารชีวมวลแต่ละชนิดพบว่าการใช้สารป้อนเป็นลำต้นแอปเปิ้ลมีปริมาณเหลือน้อยที่สุด รองลงมาคือ ลำต้นทานตะวัน ลำต้นเจแปนนิสน็อตวีด และไม้สนซีดาร์ โดยมีปริมาณชาร์ ร้อยละ 22.9 24.1 25.6 และ 28.3 ตามลำดับ



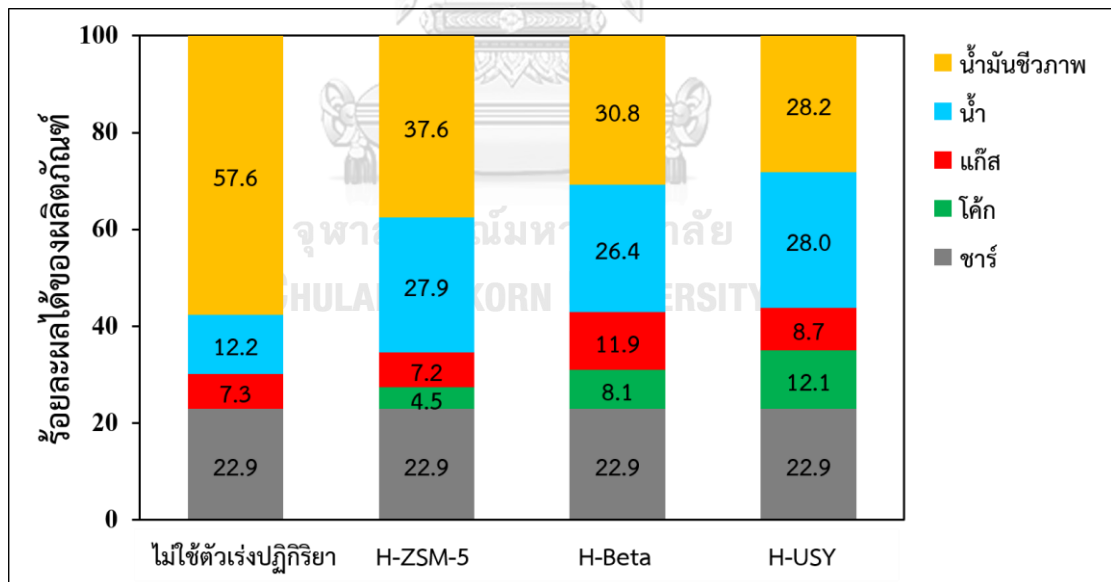
รูปที่ 4.6 ร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์หลังกระบวนการไพโรไลซิสแบบเร็วของลำต้นทานตะวันและผ่านกระบวนการปรับปรุงคุณภาพน้ำมันชีวภาพเชิงเร่งปฏิกิริยาด้วยซีโอไลต์



รูปที่ 4.7 ร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์หลังกระบวนการไพโรไลซิสแบบเร็วของไม้สนซีดาร์และผ่านกระบวนการปรับปรุงคุณภาพน้ำมันชีวภาพเชิงเร่งปฏิกิริยาด้วยซีโอไลต์



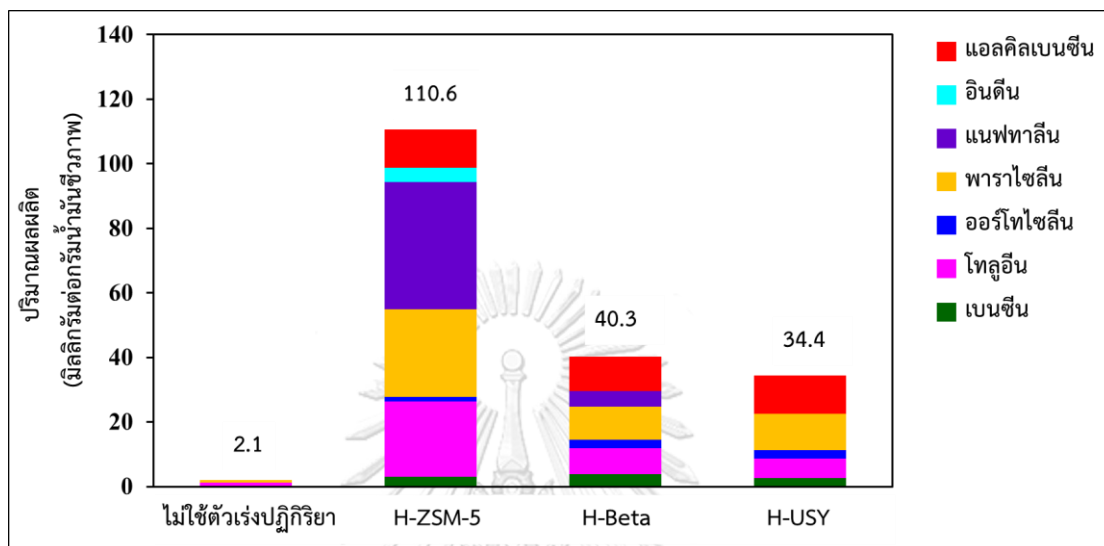
รูปที่ 4.8 ร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์หลังกระบวนการไพโรไลซิสแบบเร็วของไม้สนซีดาร์และผ่านกระบวนการปรับปรุงคุณภาพน้ำมันชีวภาพเชิงเร่งปฏิกิริยาด้วยซีโอไลต์



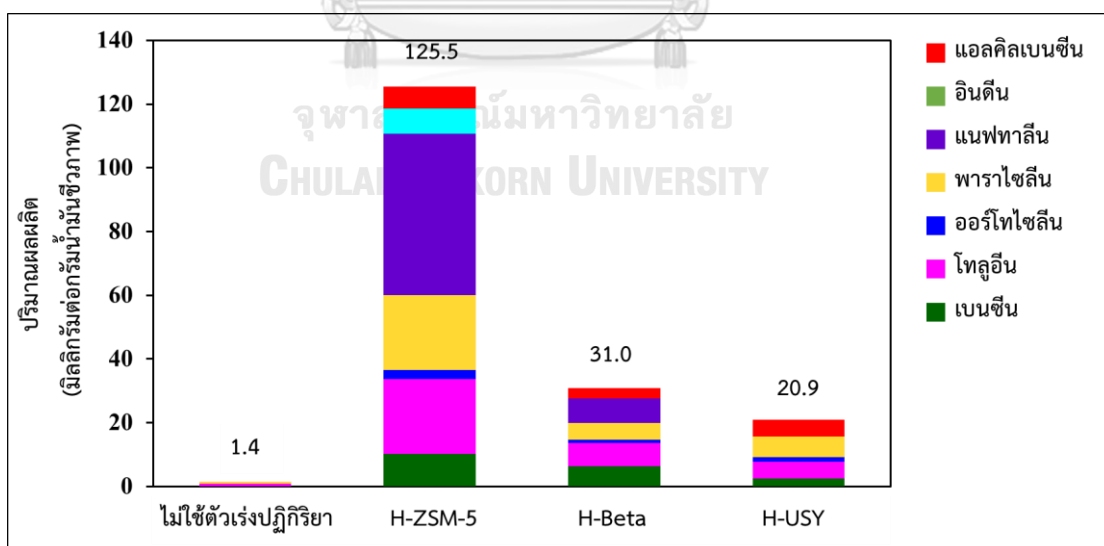
รูปที่ 4.9 ร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์หลังกระบวนการไพโรไลซิสแบบเร็วของลำต้นแอปเปิ้ลและผ่านกระบวนการปรับปรุงคุณภาพน้ำมันชีวภาพเชิงเร่งปฏิกิริยาด้วยซีโอไลต์

รูปที่ 4.10 ถึง 4.13 แสดงปริมาณผลผลิตของสารประกอบแอมโรมาติกไฮโดรคาร์บอน โดยเฉพาะ ได้แก่ เบนซีน โทลูอิน ออร์โทไซลีน พาราไซลีน แนฟทาลีน อินดีน และแอลคิลเบนซีน ที่ได้จากกระบวนการไพโรไลซิสแบบเร็วและผ่านกระบวนการปรับปรุงคุณภาพเชิงเร่งปฏิกิริยาด้วย ซีโอไลต์ โดยสารประกอบแอมโรมาติกไฮโดรคาร์บอน 7 ตัวนี้เป็นสารที่ข้าพเจ้าสนใจซึ่งยังมี สารประกอบแอมโรมาติกไฮโดรคาร์บอนชนิดอื่นอีกในน้ำมันชีวภาพ เช่น แอนทราซีน พีแนนทริน และ ฟลูออรีน จากผลการทดลองพบว่าการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ H-ZSM-5 สามารถผลิตสารประกอบ แอมโรมาติกไฮโดรคาร์บอนได้ปริมาณมากที่สุดจากการใช้สารชีวมวลทุกชนิด (108.0-125.5 มิลลิกรัม ต่อกรัมไขมันชีวภาพ) โดยเฉพาะแนฟทาลีน พาราไซลีน และโทลูอิน ซึ่งตรงกับ Mihalcik และคณะ [44] ได้รายงานไว้ว่าการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ H-ZSM-5 สามารถผลิตพอลิแอมโรมาติก ไฮโดรคาร์บอนอย่างแนฟทาลีนได้ในปริมาณสูง [44] แสดงให้เห็นว่าขนาดรูพรุนและโครงสร้างของ H-ZSM-5 มีความเหมาะสมในการเปลี่ยนสารประกอบที่มีออกซิเจนเป็นองค์ประกอบเป็น สารประกอบแอมโรมาติกไฮโดรคาร์บอน ปัจจัยที่สามารถทำให้ได้ผลิตภัณฑ์สารประกอบแอมโรมาติก ไฮโดรคาร์บอนในปริมาณมากหรือน้อยนั้นขึ้นกับสารชีวมวลลำต้นทานตะวัน ไม้สนซีดาร์ ลำต้น เจแปนนิสนีตอวิตและลำต้นแอปเปิ้ลที่นำมาเป็นสารป้อนด้วย จากการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ H-USY พบว่าสารประกอบแอมโรมาติกไฮโดรคาร์บอนที่มีปริมาณมากที่สุด 3 อันดับแรก ได้แก่ พารา ไซลีน โทลูอิน และ แอลคิลเบนซีน จากการใช้สารชีวมวลทุกชนิด โดยจะสังเกตได้จากการใช้ตัวเร่ง ปฏิกิริยาซีโอไลต์ H-ZSM-5 และ H-USY ทำให้มีปริมาณสารประกอบแอมโรมาติกไฮโดรคาร์บอนแต่ ละชนิดแตกต่างกันจากการใช้สารชีวมวลทุกชนิด ดังนั้นสรุปได้ว่าองค์ประกอบในน้ำมันชีวภาพที่ได้ จากการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ H-ZSM-5 และ H-USY ไม่ได้ขึ้นกับชนิดของสารชีวมวลตรงกันข้าม กับองค์ประกอบในน้ำมันชีวภาพจากการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ H-Beta ซึ่งทำให้มีปริมาณ สารประกอบแอมโรมาติกไฮโดรคาร์บอนแตกต่างกัน โดยที่จากการใช้ลำต้นทานตะวันพบว่า สารประกอบแอมโรมาติกไฮโดรคาร์บอนที่มีปริมาณมากที่สุด 3 อันดับแรก ได้แก่ แอลคิลเบนซีน พารา ไซลีน และโทลูอิน จากการใช้ไม้สนซีดาร์พบว่าสารประกอบแอมโรมาติกไฮโดรคาร์บอนที่มีปริมาณ มากที่สุด 3 อันดับแรก ได้แก่ แนฟทาลีน โทลูอิน และเบนซีน จากการใช้ลำต้นเจแปนนิสนีตอวิตพบว่า สารประกอบแอมโรมาติกไฮโดรคาร์บอนที่มีปริมาณมากที่สุด 3 อันดับแรก ได้แก่ พาราไซลีน โทลูอิน และแอลคิลเบนซีน จากการใช้ลำต้นแอปเปิ้ลพบว่าสารประกอบแอมโรมาติกไฮโดรคาร์บอนที่มีปริมาณ มากที่สุด 3 อันดับแรก ได้แก่ โทลูอิน เบนซีน และแนฟทาลีน จากการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา

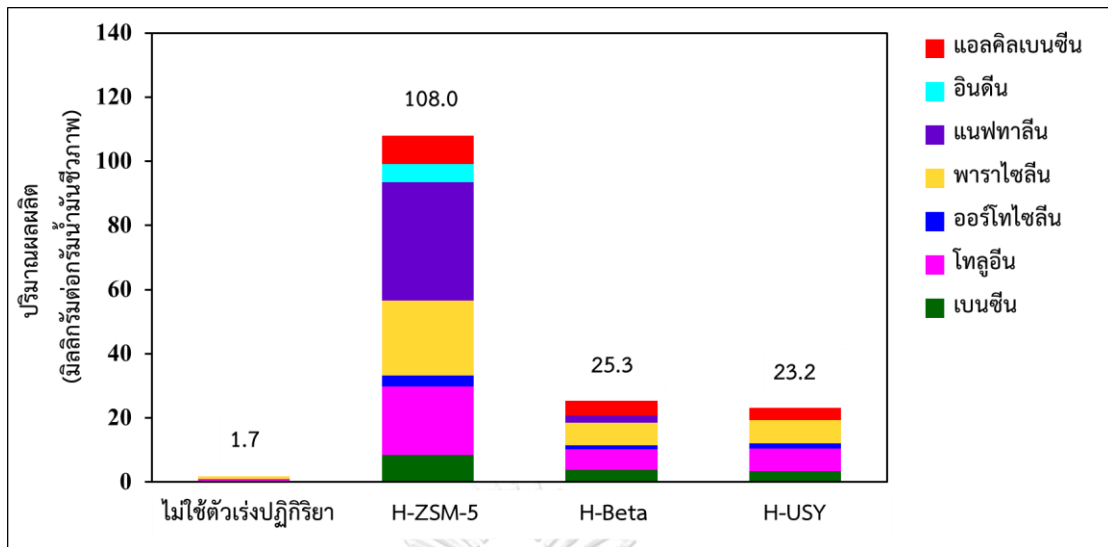
ซีโอไลต์ทั้ง 3 ชนิด ทำให้ได้ผลิตภัณฑ์สารประกอบแอมโรมาติกไฮโดรคาร์บอนในปริมาณที่แตกต่างกัน ซึ่งสามารถสรุปได้ว่าโครงสร้างและขนาดรูพรุนของซีโอไลต์เป็นตัวควบคุมความเลือกจำเพาะของสารประกอบแอมโรมาติกไฮโดรคาร์บอน



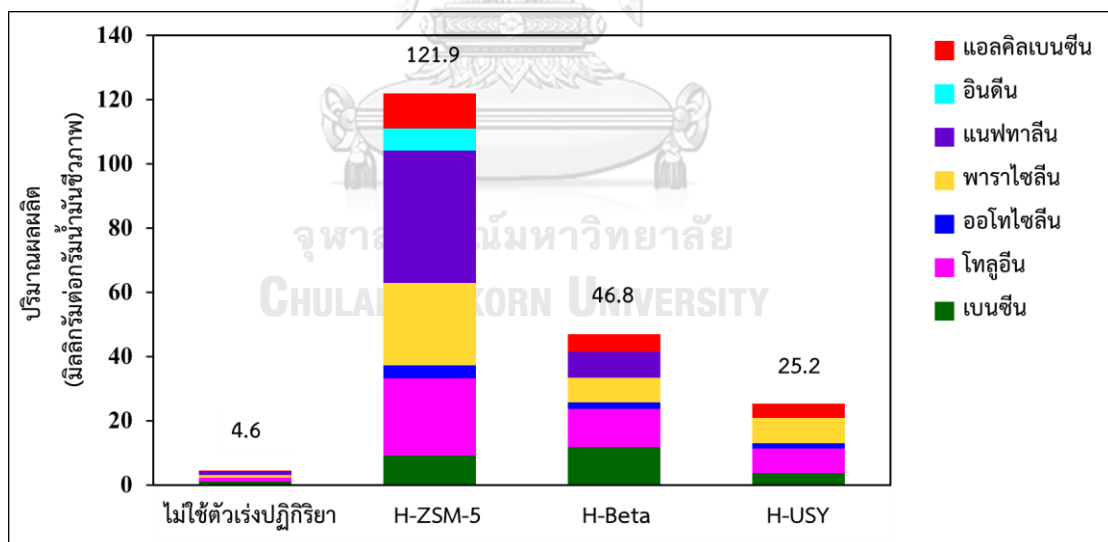
รูปที่ 4.10 ปริมาณผลผลิตของผลิตภัณฑ์หลังกระบวนการไพโรไลซิสแบบเร็วของลำต้นทานตะวันและผ่านกระบวนการปรับปรุงคุณภาพน้ำมันชีวภาพเชิงเร่งปฏิกิริยาด้วยซีโอไลต์



รูปที่ 4.11 ปริมาณผลผลิตของผลิตภัณฑ์หลังกระบวนการไพโรไลซิสแบบเร็วของไม้สนซีดาร์และผ่านกระบวนการปรับปรุงคุณภาพน้ำมันชีวภาพเชิงเร่งปฏิกิริยาด้วยซีโอไลต์

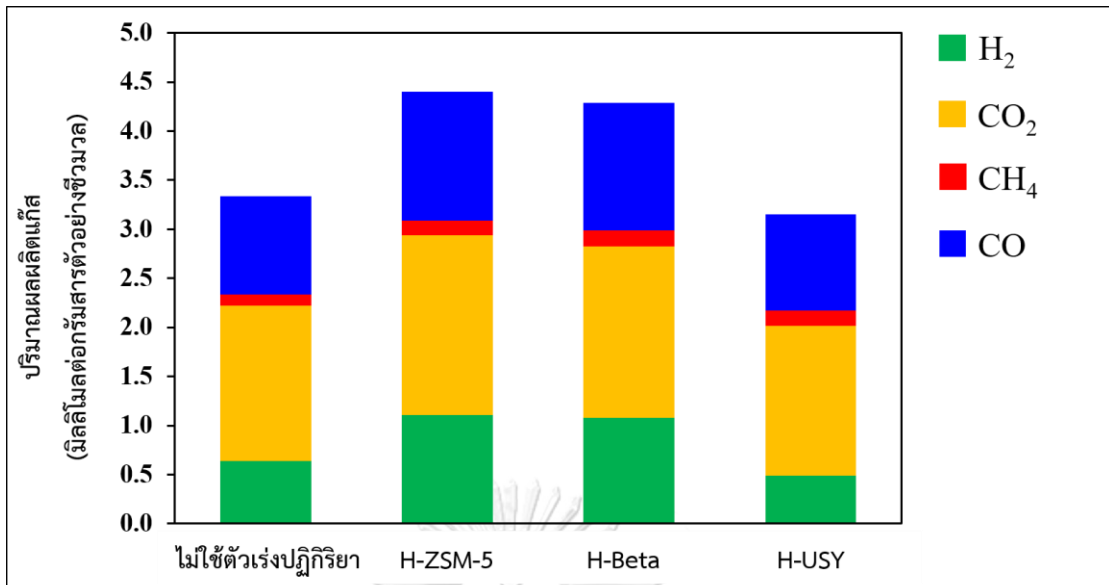


รูปที่ 4.12 ปริมาณผลผลิตของผลิตภัณฑ์หลังกระบวนการไพโรไลซิสแบบเร็วของลำต้นแฉะแบนนิส นื้อต้วัดและผ่านกระบวนการปรับปรุงคุณภาพน้ำมันชีวภาพเชิงเร่งปฏิกิริยาด้วยซีโอไลต์

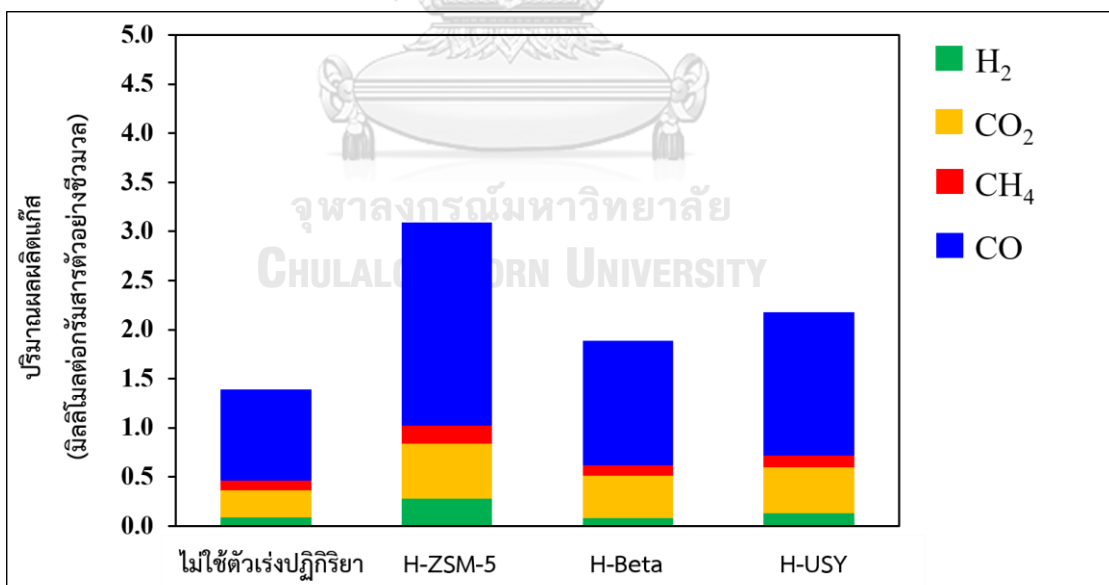


รูปที่ 4.13 ปริมาณผลผลิตของผลิตภัณฑ์หลังกระบวนการไพโรไลซิสแบบเร็วของลำต้นแฉะแป้นและผ่านกระบวนการปรับปรุงคุณภาพน้ำมันชีวภาพเชิงเร่งปฏิกิริยาด้วยซีโอไลต์

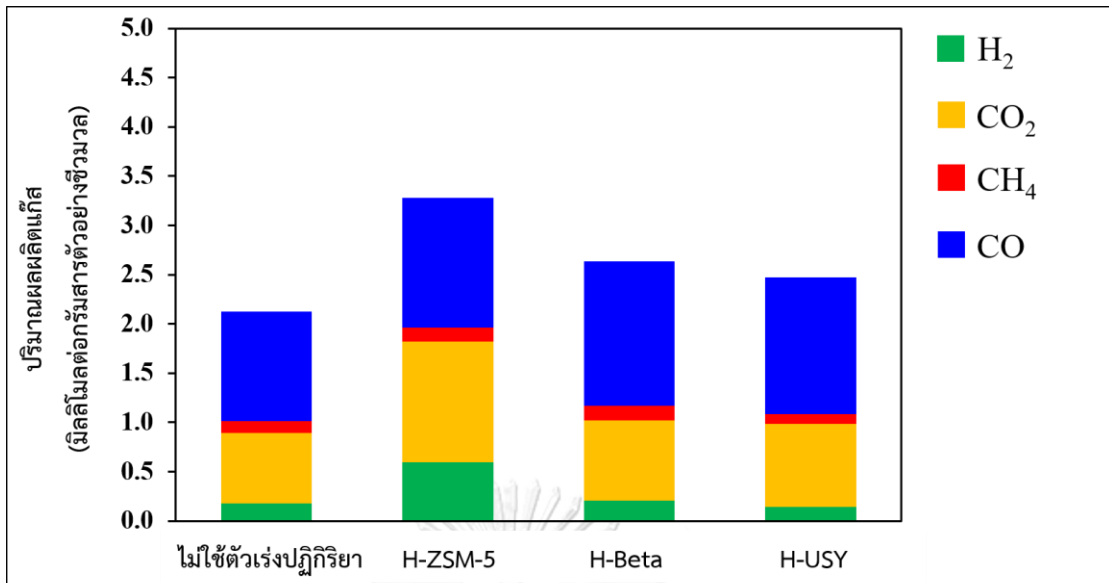
รูปที่ 4.14 ถึง 4.17 แสดงปริมาณผลผลิตแก๊สที่ได้หลังกระบวนการไพโรไลซิสแบบเร็วของสารตัวอย่างชีวมวลและผ่านกระบวนการปรับปรุงคุณภาพน้ำมันชีวภาพเชิงเร่งปฏิกิริยาด้วยซีโอไลต์ พบว่าเมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ทุกชนิดมีปริมาณแก๊ส CO และ CO₂ มากกว่าแก๊สชนิดอื่นๆ ซึ่งสอดคล้องกับปริมาณสารประกอบแอมโรมาติกไฮโดรคาร์บอนที่เพิ่มขึ้นในน้ำมันชีวภาพจากการทดลองดังกล่าวชี้ให้เห็นว่าเกิดปฏิกิริยาดีคาร์บอกซิเลชันและดีคาร์บอนิลเลชันเป็นหลัก [20-23] โดยเฉพาะจากการใช้ลำต้นทานตะวันผลิตเกิดแก๊ส CO₂ ในปริมาณที่สูงมากจากการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ทุกชนิด ซึ่งผลการทดลองชี้ให้เห็นว่าปฏิกิริยาดีออกซิจีเนชันในการกำจัดออกซิเจนออกจากโครงสร้างโมเลกุลของสารประกอบในน้ำมันชีวภาพเกิดขึ้นผ่านปฏิกิริยาดีคาร์บอกซิเลชันเป็นหลัก ตรงกันข้ามกับการใช้ไม้สนซีดาร์ ลำต้นเจแปนนิสน็อดวิต และลำต้นแอปเปิ้ลผลิตแก๊ส CO ในปริมาณที่สูงที่สุดเมื่อเทียบกับแก๊สชนิดอื่นๆ ชี้ให้เห็นว่าปฏิกิริยาดีออกซิจีเนชันในการกำจัดออกซิเจนออกจากโครงสร้างโมเลกุลของสารประกอบในน้ำมันชีวภาพเกิดขึ้นผ่านปฏิกิริยาดีคาร์บอนิลเลชันเป็นหลัก นอกจากนี้สารชีวมวลก็มีผลทำให้ปริมาณแก๊สที่เกิดขึ้นแตกต่างกัน เนื่องจากแร่ธาตุและองค์ประกอบในสารชีวมวลที่แตกต่างกันและมีส่วนทำให้ปฏิกิริยาดีออกซิจีเนชันในการกำจัดออกซิเจนออกจากโครงสร้างโมเลกุลของสารประกอบในน้ำมันชีวภาพเกิดขึ้นแตกต่างกัน [8]



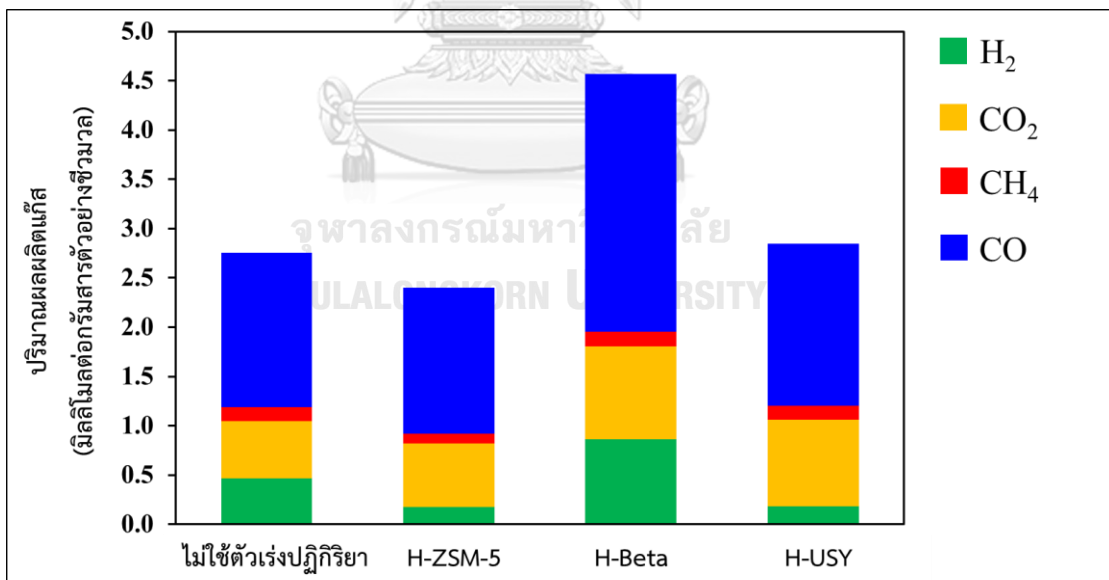
รูปที่ 4.14 ปริมาณผลผลิตแก๊สที่ได้หลังกระบวนการไพโรไลซิสแบบเร็วของลำต้นทานตะวันและผ่านกระบวนการปรับปรุงคุณภาพน้ำมันชีวภาพเชิงเร่งปฏิกิริยาด้วยซีโอไลต์



รูปที่ 4.15 ปริมาณผลผลิตแก๊สที่ได้หลังกระบวนการไพโรไลซิสแบบเร็วของไม้สนซีดาร์และผ่านกระบวนการปรับปรุงคุณภาพน้ำมันชีวภาพเชิงเร่งปฏิกิริยาด้วยซีโอไลต์



รูปที่ 4.16 ปริมาณผลผลิตแก๊สที่ได้หลังกระบวนการไพโรไลซิสแบบเร็วของลำต้นแฉะแปนนีสเนื้อตืด และผ่านกระบวนการปรับปรุงคุณภาพน้ำมันชีวภาพเชิงเร่งปฏิกิริยาด้วยซีโอไลต์

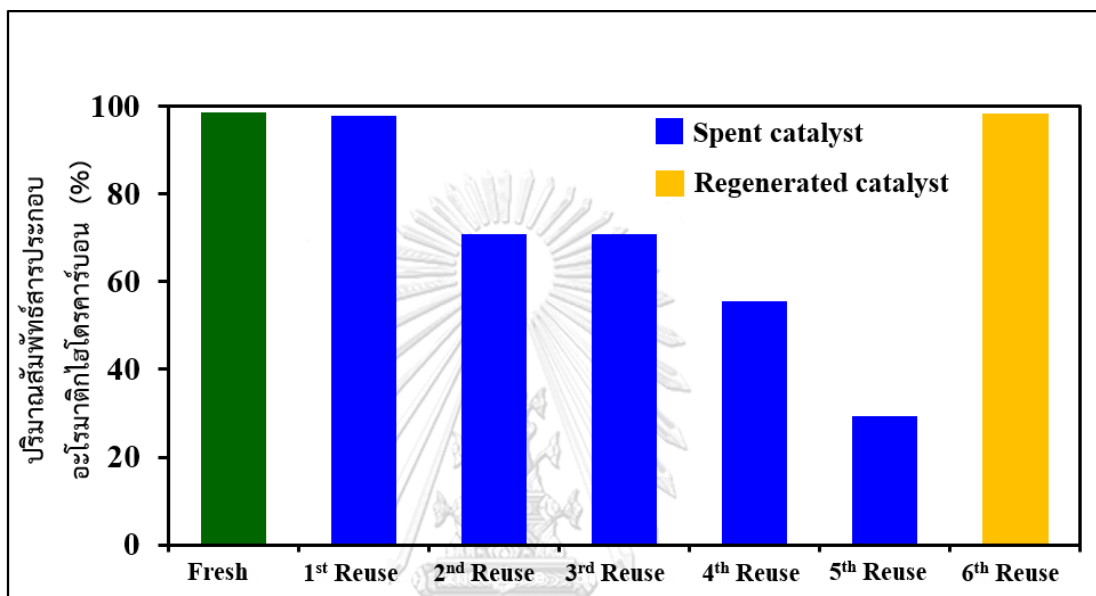


รูปที่ 4.17 ปริมาณผลผลิตแก๊สที่ได้หลังกระบวนการไพโรไลซิสแบบเร็วของลำต้นแฉะแปปเปลและผ่านกระบวนการปรับปรุงคุณภาพน้ำมันชีวภาพเชิงเร่งปฏิกิริยาด้วยซีโอไลต์

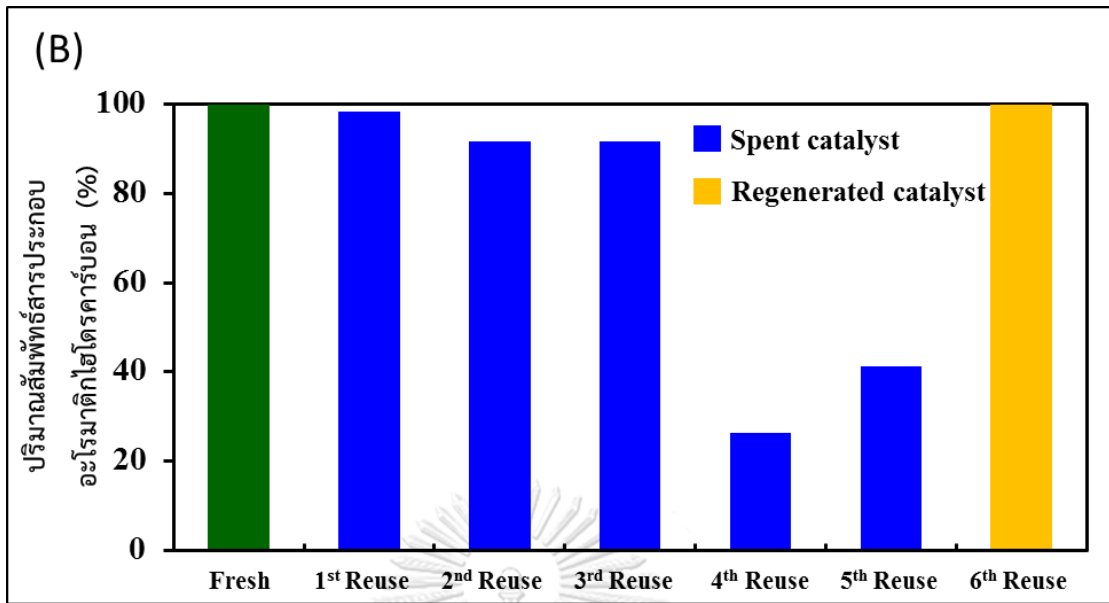
4.1.3 การศึกษาความสามารถในการนำกลับมาใช้ซ้ำของตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์

รูปที่ 4.18 ถึง 4.20 แสดงความสามารถในการนำกลับมาใช้ซ้ำของตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ H-ZSM-5 H-Beta และ H-USY ตามลำดับ ที่ผ่านกระบวนการฟื้นฟูสภาพและไม่ผ่านกระบวนการฟื้นฟูสภาพ โดยเลือกใช้ลำดับขั้นตอนตามวันเป็นสารป้อนวิธีการทดลองคือ นำตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้แล้วผ่านกระบวนการไพโรไลซิสแบบเร็วและผ่านกระบวนการปรับปรุงคุณภาพน้ำมันชีวภาพแล้วนำมาทดลองซ้ำ โดยไม่ผ่านกระบวนการฟื้นฟูสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาจำนวน 5 รอบ และหลังจากนั้นนำตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในรอบที่ 5 มาฟื้นฟูสภาพโดยนำตัวเร่งปฏิกิริยาไปเผาที่อุณหภูมิ 650 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 2 ชั่วโมง จากนั้นนำมาทดลองซ้ำอีกครั้งในรอบที่ 6 พิจารณาความสามารถในการนำกลับมาใช้ซ้ำของตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์จากปริมาณสัมพัทธ์ของสารประกอบแอมโรมาติกไฮโดรคาร์บอนที่อยู่ในน้ำมันชีวภาพ จากผลการทดลองพบว่าจากการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ทั้ง 3 ชนิดมีสารประกอบแอมโรมาติกไฮโดรคาร์บอนปริมาณที่สูงถึงร้อยละ 70 ในน้ำมันชีวภาพในการนำกลับมาใช้ซ้ำ 3 รอบแรก โดยเห็นได้ว่าสารประกอบแอมโรมาติกไฮโดรคาร์บอนจะมีปริมาณลดลงในรอบการใช้ซ้ำที่มากขึ้น ซึ่งสาเหตุที่เป็นเช่นนี้เนื่องจากการทดลองในแต่ละรอบจะเกิดการสะสมของโค้กบนตัวเร่งปฏิกิริยาในแต่ละรอบส่งผลทำให้จุดตันรูพรุนและตำแหน่งกัมมันต์ของตัวเร่งปฏิกิริยานำไปสู่การเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา [30-33] จากรูปที่ 4.18 แสดงความสามารถในการนำกลับมาใช้ซ้ำและการฟื้นฟูสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ H-ZSM-5 พบว่าปริมาณสารประกอบแอมโรมาติกไฮโดรคาร์บอนลดลงอย่างต่อเนื่องในทุกรอบการใช้ซ้ำ โดยรอบที่ 5 มีปริมาณสารประกอบแอมโรมาติกไฮโดรคาร์บอนเหลือเพียงร้อยละ 29.3 ในขณะที่การใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ H-Beta และ H-USY ในรูปที่ 4.19 และ 4.20 พบว่าปริมาณสารประกอบแอมโรมาติกไฮโดรคาร์บอนลดลงอย่างต่อเนื่องตั้งแต่รอบที่ 1 ถึงรอบที่ 4 เหลือเพียงร้อยละ 26.2 และกลับเพิ่มขึ้นเป็นร้อยละ 41.2 ทำนองเดียวกัน การใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา H-USY ปริมาณสารประกอบแอมโรมาติกไฮโดรคาร์บอนลดลงเหลือเพียงร้อยละ 23.8 ในรอบที่ 4 และกลับเพิ่มขึ้นเป็นร้อยละ 31.3 ในรอบที่ 5 สาเหตุที่ทำให้ปริมาณสารประกอบแอมโรมาติกไฮโดรคาร์บอนเพิ่มขึ้นอาจเกิดจากแร่ธาตุที่อยู่ในสารชีวมวลที่สะสมอย่างต่อเนื่องอยู่บนตัวเร่งปฏิกิริยาช่วยเพิ่มประสิทธิภาพในการเกิดปฏิกิริยาการแตกสลายของสารประกอบอินทรีย์ที่มีออกซิเจนเป็นองค์ประกอบให้กลายเป็นสารประกอบแอมโรมาติกไฮโดรคาร์บอนเมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา H-Beta และ H-USY หลังจากการฟื้นฟูสภาพตัวเร่งปฏิกิริยาในรอบที่ 6 พบว่าจากการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาทั้ง 3 ชนิด ทำให้มีปริมาณสารประกอบแอมโรมาติกไฮโดรคาร์บอนเท่ากับสารประกอบ

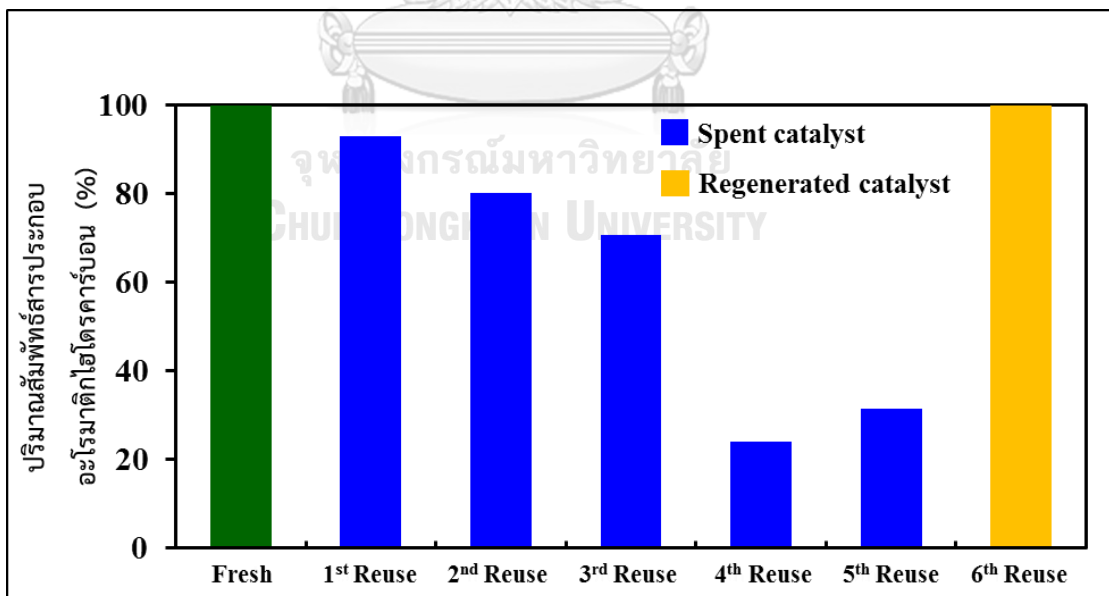
แอมโมเนียคาร์บอนที่ได้จากการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาใหม่ จากผลการทดลองนี้ชี้ให้เห็นว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้แล้วสามารถฟื้นฟูสภาพได้โดยผ่านกระบวนการเผาอย่างง่ายที่อุณหภูมิ 650 องศาเซลเซียส



รูปที่ 4.18 ความสามารถในการนำกลับมาใช้ซ้ำและการฟื้นฟูสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ H-ZSM-5



รูปที่ 4.19 ความสามารถในการนำกลับมาใช้ซ้ำและการฟื้นฟูสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ H-Beta



รูปที่ 4.20 ความสามารถในการนำกลับมาใช้ซ้ำและการฟื้นฟูสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ H-USY

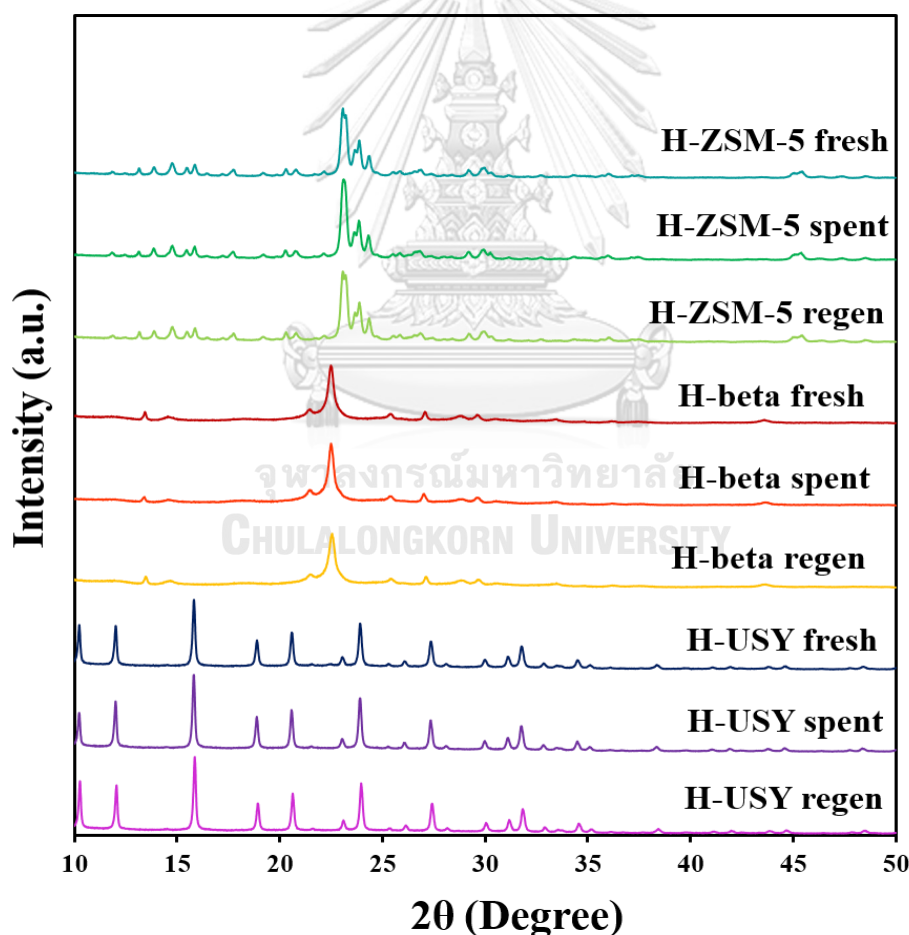
ตารางที่ 4.1 แสดงปริมาณสารประกอบแอมโรมาติกไฮโดรคาร์บอนที่ได้ผ่านกระบวนการนำกลับมาใช้ซ้ำของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยซีโอไลต์ทั้ง 3 ชนิด จากผลการทดลองพบว่าปริมาณสารประกอบแอมโรมาติกไฮโดรคาร์บอนลดลงเล็กน้อยในแต่ละรอบการใช้ซ้ำในกรณีที่ไม่ได้ผ่านกระบวนการฟื้นฟูสภาพจากการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ ในบางรอบของการใช้ซ้ำไม่ผลิตสารประกอบแอมโรมาติกไฮโดรคาร์บอนบางชนิด เช่น เบนซีนที่ไม่สามารถผลิตได้จากการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ H-ZSM-5 ในรอบที่ 5 และการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ H-beta ในรอบที่ 4 ตรงกันข้ามกับอินดินที่สามารถผลิตได้จากการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ H-beta ในรอบที่ 4 และจากการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ H-USY ในรอบที่ 5 เท่านั้น อย่างไรก็ตามเมื่อตัวเร่งปฏิกิริยาได้รับการฟื้นฟูสภาพด้วยการเผาอย่างง่ายที่อุณหภูมิที่ 650 องศาเซลเซียส เป็นเวลานาน 2 ชั่วโมง และนำมาทดลองในรอบที่ 6 จะเห็นได้ว่าสารประกอบแอมโรมาติกไฮโดรคาร์บอนถูกผลิตขึ้นในปริมาณมากกว่าใช้ซ้ำในรอบที่ 5 จากการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ทั้ง 3 ชนิดซึ่งมีปริมาณใกล้เคียงกับสารประกอบแอมโรมาติกไฮโดรคาร์บอนที่ได้จากการใช้ซ้ำในรอบที่ 1 หรือสารประกอบแอมโรมาติกไฮโดรคาร์บอนบางชนิดมีปริมาณมากกว่าการใช้ซ้ำรอบที่ 1 เช่น ออร์โทไซลีนจากการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ H-ZSM-5 เบนซีนจากการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ H-Beta และซีโอไลต์ H-USY แอลคิลเบนซีนจากการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ H-Beta และแนฟทาลีนจากการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ H-USY จะเห็นได้ว่าเมื่อตัวเร่งปฏิกิริยาได้รับการฟื้นฟูสภาพสารประกอบแอมโรมาติกไฮโดรคาร์บอนถูกผลิตในปริมาณที่มากขึ้นซึ่งชี้ให้เห็นว่าประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาสามารถฟื้นฟูสภาพได้ดี

ตารางที่ 4.1 ปริมาณสารประกอบแอโรมาติกไฮโดรคาร์บอนหลังการนำกลับมาใช้ซ้ำและการฟื้นฟูสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์

ตัวเร่ง ปฏิกิริยา	แอโรมาติก ไฮโดรคาร์บอน	ปริมาณผลผลิต (มิลลิกรัมต่อกรัมน้ำมันชีวภาพ)					รอบที่ 6 (ฟื้นฟู สภาพ)
		รอบการใช้ซ้ำ (ปราศจากการฟื้นฟูสภาพ)					
		1	2	3	4	5	
H-ZSM-5	เบนซีน	4.89	3.34	4.77	2.56	-	3.99
	โทลูอีน	14.71	10.40	9.87	6.50	4.71	12.29
	พาราไซลีน	18.28	13.85	9.05	8.71	6.29	15.99
	ออร์โทไซลีน	2.14	1.26	0.37	0.39	0.39	2.62
	แนฟทาลีน	13.54	14.79	13.77	10.80	10.45	13.10
	อินดีน	4.30	4.94	4.09	4.09	2.26	3.04
	แอลคิลเบนซีน	10.98	10.20	4.00	5.72	6.30	7.88
H-Beta	เบนซีน	3.00	5.77	2.15	-	3.55	8.40
	โทลูอีน	7.76	7.24	4.52	3.44	4.39	4.29
	พาราไซลีน	6.41	5.26	3.91	2.96	3.56	2.76
	ออร์โทไซลีน	1.57	1.29	0.82	0.40	0.71	0.26
	แนฟทาลีน	10.86	5.61	10.20	8.80	1.91	9.52
	อินดีน	-	-	-	1.10	-	1.33
	แอลคิลเบนซีน	3.97	2.89	3.39	4.71	1.38	4.08
H-USY	เบนซีน	2.65	2.40	2.55	3.47	1.41	4.09
	โทลูอีน	6.23	6.12	5.31	4.17	3.93	5.17
	พาราไซลีน	6.74	6.32	5.07	3.51	3.21	4.31
	ออร์โทไซลีน	1.87	1.76	1.28	0.58	0.41	0.80
	แนฟทาลีน	12.37	12.22	14.35	11.78	11.12	16.50
	อินดีน	-	-	-	-	1.49	-
	แอลคิลเบนซีน	3.82	3.21	3.40	5.44	5.24	1.87

4.1.4 การวิเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์

4.1 การวิเคราะห์การจัดเรียงตัวของผลึกด้วยเทคนิค X-ray Diffraction รูปที่ 4.21 แสดงผลวิเคราะห์โครงสร้างผลึกตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ H-ZSM-5 H-Beta และ H-USY ด้วยเทคนิค XRD โดยเปรียบเทียบตัวเร่งปฏิกิริยาใหม่ ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้แล้วหลังผ่านกระบวนการไพโรไลซิสแบบเร็ว และผ่านกระบวนการปรับปรุงคุณภาพน้ำมันชีวภาพและตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้รับการฟื้นฟูสภาพหลังจากผ่านการใช้ 1 รอบการทดลองด้วยการเผาที่อุณหภูมิ 650 องศาเซลเซียส นาน 2 ชั่วโมง พบว่าพิกัดเอกลักษณ์ของตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ทั้ง 3 ชนิดที่ใช้แล้วและที่ได้รับการฟื้นฟูสภาพไม่ได้เปลี่ยนแปลงไป สรุปได้ว่าตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ที่ใช้แล้วสามารถฟื้นฟูสภาพได้โดยโครงสร้างผลึกไม่เปลี่ยนแปลง



รูปที่ 4.21 ผลการวิเคราะห์โครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ใหม่ (Fresh) ที่ใช้แล้ว (Spent) และหลังฟื้นฟูสภาพ (Regen) ด้วยเทคนิค XRD

4.1.4.2 วิเคราะห์พื้นที่ผิวจำเพาะและรูพรุนของอนุภาคด้วยเทคนิคการดูดซับแก๊สไนโตรเจนและความเป็นกรด

ตารางที่ 4.2 แสดงพื้นที่ผิวจำเพาะและขนาดรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ H-ZSM-5 H-Beta และ H-USY ที่ได้จากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคการดูดซับแก๊สไนโตรเจนและความเป็นกรดที่ได้จากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคการโปรแกรมอุณหภูมิเพื่อทดสอบการคายซับแอมโมเนีย (NH_3 -TPD) พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ H-USY H-Beta และ H-ZSM-5 มีพื้นที่ผิว 494.1 414.2 และ 333.3 ตารางเมตรต่อกรัม และมีขนาดรูพรุน 9 6.5 และ 5.8 อังสตรอม ตามลำดับ จะเห็นได้ว่าตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ H-USY มีพื้นที่ผิวมากที่สุดและขนาดรูพรุนใหญ่ที่สุด รองลงมาคือ H-Beta และ H-ZSM-5 ตามลำดับ ในขณะที่ตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ H-ZSM-5 H-Beta และ H-USY มีความเป็นกรด 1.23 0.75 และ 0.93 ตามลำดับ ซึ่งตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ H-ZSM-5 มีความเป็นกรดมากที่สุด รองลงมาคือ H-USY H-Beta ตามลำดับ

ตารางที่ 4.2 พื้นที่ผิว ขนาดรูพรุน และความเป็นกรดของซีโอไลต์

ตัวเร่งปฏิกิริยา	สัดส่วน Si/Al	พื้นที่ผิวของ BET (ตารางเมตรต่อกรัม)	ขนาดรูพรุน (อังสตรอม)	ความเป็นกรด (มิลลิโมลต่อกรัม)
H-ZSM-5	24	333.3	5.8	1.23
H-Beta	28	414.2	6.5	0.75
H-USY	6	494.1	9	0.93

4.2 การศึกษาการปรับปรุงคุณภาพเชิงเร่งปฏิกิริยาของน้ำมันชีวภาพด้วยซีโอไลต์ H-ZSM-5 โดปด้วยทองแดง (Cu/H-ZSM-5)

จากการศึกษาตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ H-ZSM-5 H-Beta และ H-USY จากการทดลองพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ H-ZSM-5 เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่สามารถผลิตน้ำมันชีวภาพและมีปริมาณสารประกอบแอโรมาติกไฮโดรคาร์บอนในน้ำมันชีวภาพมากที่สุดอีกทั้งมีปริมาณโค้กเกาะบนตัวเร่งน้อยที่สุด จึงเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่น่าสนใจที่จะนำมาศึกษาในส่วนที่สองซึ่งเป็นการศึกษาตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ H-ZSM-5 โดปด้วยโลหะ มีงานวิจัยมากมาย [35,37-39,41] ที่ได้รายงานว่าการโดปโลหะบนตัวเร่งปฏิกิริยาจะช่วยเพิ่มการเกิดปฏิกิริยาแตกสลายและปฏิกิริยาดีออกซิจีเนชันในการเปลี่ยนสารประกอบอินทรีย์ที่มีออกซิเจนเป็นองค์ประกอบเป็นสารประกอบแอโรมาติกไฮโดรคาร์บอนเพิ่มขึ้น จากการศึกษาในส่วนแรกได้ใช้สัดส่วนระหว่างตัวเร่งปฏิกิริยาและสารชีวมวล คือ 1 กรัมต่อ 0.5 กรัม (อัตราส่วน 1:2) แต่เนื่องจากการโดปโลหะนั้นสามารถช่วยเพิ่มการเกิดปฏิกิริยาแตกสลายและปฏิกิริยาดีออกซิจีเนชัน ในการศึกษาในส่วนที่สองผู้วิจัยจึงลดปริมาณการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเหลือเพียง 0.5 กรัม ซึ่งอัตราส่วนระหว่างตัวเร่งปฏิกิริยาต่อสารชีวมวลคือ 1:1 สารชีวมวลที่ใช้ในการทดลองนี้คือ ลำต้นทานตะวัน เนื่องจากการผลการทดลองในการศึกษาส่วนแรกลำต้นทานตะวันเป็นสารชีวมวลที่ทำให้ได้ผลิตภัณฑ์น้ำมันชีวภาพและสารประกอบแอโรมาติกไฮโดรคาร์บอนในปริมาณสูงเมื่อใช้ร่วมกับตัวเร่งปฏิกิริยา H-ZSM-5 และผู้วิจัยได้เลือกทองแดงเป็นโลหะที่ใช้ในการศึกษาครั้งนี้ โดยเปรียบเทียบประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ H-ZSM-5 กับตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ H-ZSM-5 โดปด้วยทองแดงจากการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยวิธีแลกเปลี่ยนไอออนและการเคลือบฝังสำหรับกระบวนการไพโรไลซิสแบบเร็วของลำต้นทานตะวันและกระบวนการปรับปรุงคุณภาพเชิงเร่งของน้ำมันชีวภาพปฏิกิริยาโดยใช้อุณหภูมิในการทดลองที่ 500 องศาเซลเซียส

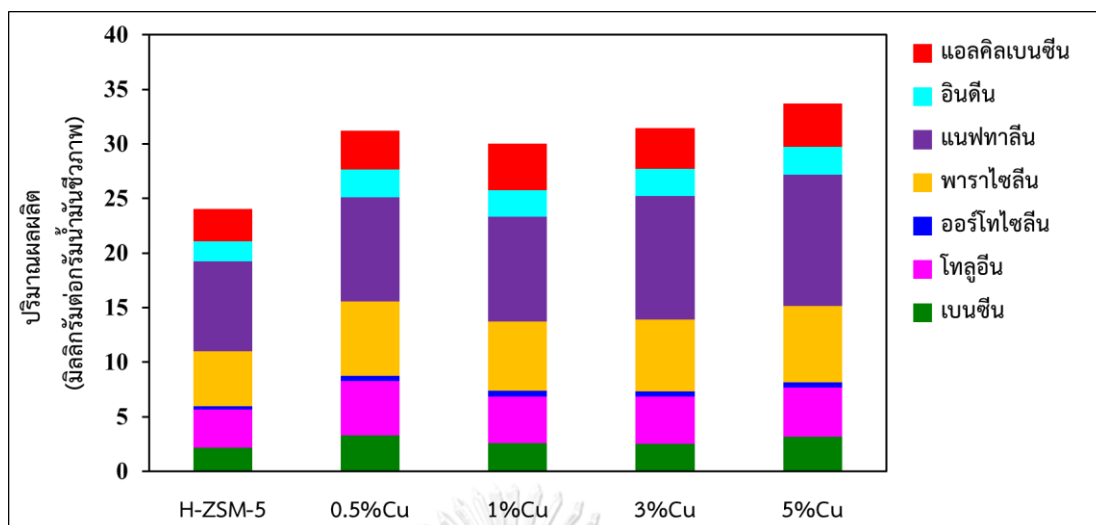
4.2.1 การศึกษาปริมาณทองแดงบนตัวปฏิริยาด้วยซีโอไลต์ H-ZSM-5 ที่เตรียมด้วยวิธีแลกเปลี่ยนไอออน

ตารางที่ 4.3 แสดงปริมาณทองแดงบนตัวเร่งปฏิริยาซีโอไลต์ H-ZSM-5 ที่ได้จากการเตรียมด้วยวิธีแลกเปลี่ยนไอออนผลการทดลองนี้ได้จากการวัดค่าการดูดกลืนแสง (Absorbance) ของสารละลายที่ได้หลังกรองและล้างตัวเร่งปฏิริยา 0.5%Cu/H-ZSM-5 1%Cu/H-ZSM-5 และ 5%Cu/H-ZSM-5 ด้วยเทคนิค UV-Visible spectroscopy โดยต้องสร้างกราฟมาตรฐานของคอปเปอร์ไนเตรตไตรไฮเดรตขึ้นมาก่อนเพื่อจะสามารถหาความเข้มข้นของสารละลายตัวอย่างที่ต้องการวัดได้โดย เมื่อทราบความเข้มข้นของสารละลายที่ได้หลังกรองและล้างตัวเร่งปฏิริยาก็จะสามารถคำนวณย้อนกลับได้ว่ามีปริมาณทองแดงบนซีโอไลต์เท่าใด เนื่องจากทองแดงที่ไม่ได้แลกเปลี่ยนไอออนกับโปรตอนในซีโอไลต์จะถูกน้ำชะล้างลงมาอยู่ในสารละลายหลังการกรอง จากผลการทดลองพบว่าการเตรียมตัวเร่งปฏิริยา 0.5%Cu/H-ZSM-5 มีปริมาณทองแดงจริงบนตัวเร่งปฏิริยาซีโอไลต์ H-ZSM-5 เพียงร้อยละ 0.04 โดยน้ำหนัก และจากการเตรียมตัวเร่งปฏิริยาซีโอไลต์ 1%Cu/H-ZSM-5 มีปริมาณทองแดงจริงบนตัวเร่งปฏิริยาซีโอไลต์ H-ZSM-5 เพียงร้อยละ 0.07 โดยน้ำหนัก จะเห็นได้ว่าปริมาณทองแดงจริงบนตัวเร่งปฏิริยาซีโอไลต์ H-ZSM-5 จากการเตรียมตัวเร่งปฏิริยา 0.5%Cu/H-ZSM-5 และ 1%Cu/H-ZSM-5 มีปริมาณที่ใกล้เคียงกันมาก ซึ่งเป็นไปได้ว่าปริมาณทองแดงสูงสุดที่สามารถแลกเปลี่ยนไอออนกับโปรตอนในซีโอไลต์สามารถได้จากการเตรียมตัวเร่งปฏิริยาตั้งแต่ 0.5%Cu/H-ZSM-5 ซึ่งสอดคล้องกับปริมาณสารประกอบแอมโรมาติกไฮโดรคาร์บอนที่อยู่ในน้ำมันชีวภาพจากรูปที่ 4.22 ซึ่งแสดงปริมาณผลผลิตของสารประกอบแอมโรมาติกไฮโดรคาร์บอนโดยเฉพาะในน้ำมันชีวภาพ ได้แก่ เบนซีน โทลูอิน ออร์โทไซลีน พาราไซลีน แนฟทาลีน อินดีน และแอลคิลเบนซีน ที่ได้จากการบวนการไพโรไลซิสแบบเร็วและผ่านกระบวนการปรับปรุงคุณภาพเชิงเร่งปฏิริยาด้วยซีโอไลต์ H-ZSM-5 ที่โดปด้วยทองแดง (Cu/H-ZSM-5) ที่เตรียมด้วยวิธีการแลกเปลี่ยนไอออนในปริมาณทองแดงที่แตกต่างกันคือร้อยละ 0.5 1 3 และ 5 โดยน้ำหนัก และหาว่าปริมาณทองแดงเท่าใดที่เป็นปริมาณสูงสุดที่สามารถแลกเปลี่ยนไอออนกับโปรตอนในซีโอไลต์ เนื่องจากจำนวนโปรตอนบนซีโอไลต์ที่สามารถแลกเปลี่ยนไอออนได้นั้นมีปริมาณจำกัด ซึ่งจากการทดลองพบว่าการใช้ตัวเร่งปฏิริยา H-ZSM-5 ทำให้ได้ผลิตภัณฑ์เป็นสารประกอบแอมโรมาติกไฮโดรคาร์บอนมีเพียง 24.0 มิลลิกรัมต่อกรัม น้ำมันชีวภาพ ในขณะที่จากการใช้ตัวเร่งปฏิริยา Cu/H-ZSM-5 ทำให้ได้ผลิตภัณฑ์เป็นสารประกอบแอมโรมาติกไฮโดรคาร์บอนปริมาณ 30.1

ถึง 33.7 มิลลิกรัมต่อกรัมน้ำมันชีวภาพ ซึ่งการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Cu/H-ZSM-5 ทำให้ได้ผลิตภัณฑ์เป็นสารประกอบแอโรมาติกไฮโดรคาร์บอนปริมาณสูงมากกว่าการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา H-ZSM-5 โดยจะเห็นว่าจากการใช้ 0.5%Cu/H-ZSM-5 3%Cu/H-ZSM-5 และ 5%Cu/H-ZSM-5 ได้ผลิตภัณฑ์สารประกอบแอโรมาติกไฮโดรคาร์บอนในปริมาณที่ใกล้เคียงกันมาก ซึ่งเป็นไปได้ว่าปริมาณทองแดงที่สามารถแลกเปลี่ยนไอออนกับโปรตอนในซีโอไลต์ได้สูงสุดตั้งแต่การเติมทองแดงที่ร้อยละ 0.5 ในขณะที่การใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 1%Cu/H-ZSM-5 ทำให้เกิดสารประกอบแอโรมาติกไฮโดรคาร์บอนมีปริมาณลดลงเล็กน้อยซึ่งอาจจะเกิดมาความผิดพลาดของการทดลองหรืออาจจะเกิดจากสารชีวมวลเนื่องจากการใช้สารชีวมวลมีความซับซ้อนกว่าการใช้สารประกอบอินทรีย์สังเคราะห์เพราะการใช้ส่วนของสารชีวมวลที่แตกต่างอาจจะมีองค์ประกอบทางเคมีที่ต่างกัน เช่น โคนของลำต้น ส่วนกลางของลำต้น และส่วนบนของลำต้นสารชีวมวลซึ่งมีส่วนส่วนของลิกนิน เซลลูโลส เฮมิเซลลูโลส และแร่ธาตุที่แตกต่างกัน ซึ่งส่งผลทำให้เกิดปฏิกิริยาไพโรไลซิสหรือการย่อยสลายด้วยความร้อนในอัตราเร็วและผ่านทางกลไกการเกิดปฏิกิริยาที่แตกต่างกัน [9-12]

ตารางที่ 4.3 ปริมาณทองแดงบนตัวเร่งปฏิกิริยา H-ZSM-5 ที่ได้จากการเตรียมด้วยวิธีแลกเปลี่ยนไอออนที่วัดด้วยเทคนิค UV-Visible spectroscopy

ตัวเร่งปฏิกิริยา	ปริมาณจริงของทองแดงที่อยู่ตัวเร่งปฏิกิริยา (ร้อยละโดยน้ำหนัก)
0.5%Cu/H-ZSM-5	0.04
1%Cu/H-ZSM-5	0.07
5%Cu/H-ZSM-5	0.68



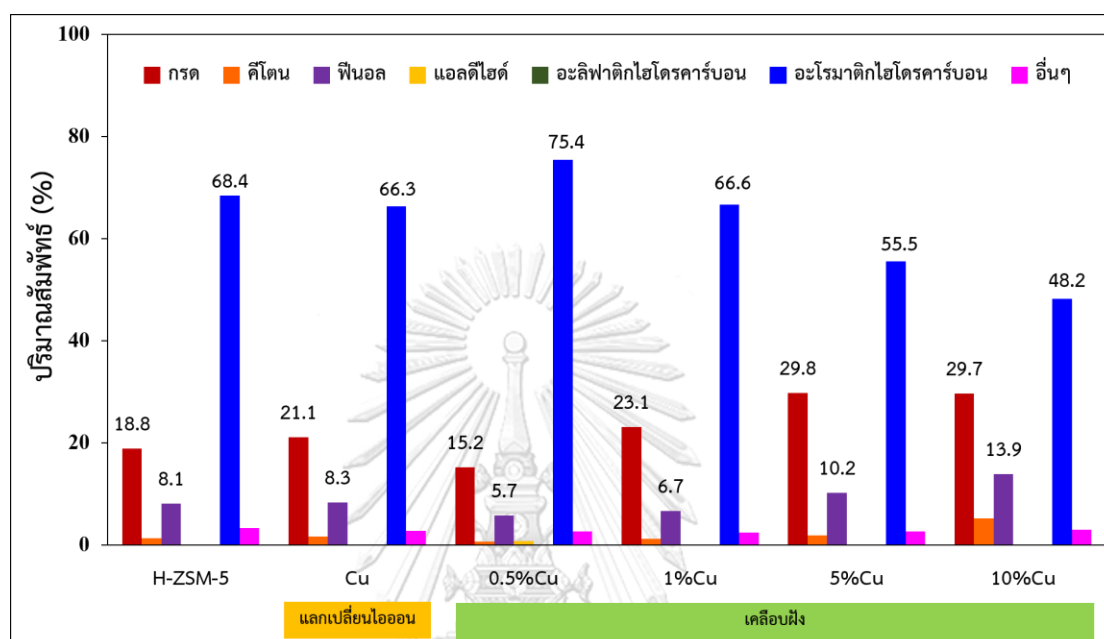
รูปที่ 4.22 ปริมาณผลผลิตของผลิตภัณฑ์หลังกระบวนการไพโรไลซิสแบบเร็วของลำต้นทานตะวันและผ่านกระบวนการปรับปรุงคุณภาพน้ำมันชีวภาพเชิงเร่งปฏิกิริยาด้วยซีโอไลต์ Cu/H-ZSM-5 ที่เตรียมด้วยวิธีแลกเปลี่ยนไอออน

4.2.2 ผลของการปรับปรุงคุณภาพเชิงเร่งปฏิกิริยาของน้ำมันชีวภาพด้วยซีโอไลต์ H-ZSM-5 โด๊ปด้วยทองแดง (Cu/HZSM-5)

จากการศึกษากระบวนการไพโรไลซิสแบบเร็วของลำต้นทานตะวันและการปรับปรุงคุณภาพเชิงเร่งปฏิกิริยาด้วยซีโอไลต์ H-ZSM-5 และ Cu/H-ZSM-5 ที่เตรียมวิธีแลกเปลี่ยนไอออนและการเคลือบฝังโดยใช้อุณหภูมิ ในการทดลองที่ 500 องศาเซลเซียส โดยใช้อัตราส่วนระหว่างตัวเร่งปฏิกิริยาต่อลำต้นทานตะวันคือ 0.5 กรัมต่อ 0.5 กรัม และสำหรับตัวเร่งปฏิกิริยา Cu/H-ZSM-5 ที่เตรียมด้วยวิธีการแลกเปลี่ยนไอออน ซึ่งเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโดยใช้ปริมาณทองแดงร้อยละ 0.5 โดยน้ำหนักบนตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์เป็นปริมาณน้อยสุดที่สามารถทำให้ทองแดงแลกเปลี่ยนไอออนกับโปรตอนบนตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ H-ZSM-5 ได้สมบูรณ์และใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Cu/H-ZSM-5 ที่เตรียมด้วยวิธีการเคลือบฝัง ซึ่งจะโด๊ปทองแดงปริมาณร้อยละ 0.5 1 5 และ 10 โดยน้ำหนักบนตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ H-ZSM-5 รูปที่ 4.23 แสดงปริมาณสัมพัทธ์ขององค์ประกอบในน้ำมันชีวภาพที่ได้จากหลังกระบวนการไพโรไลซิสแบบเร็วของลำต้นทานตะวันและผ่านกระบวนการปรับปรุงคุณภาพน้ำมันชีวภาพเชิงเร่งปฏิกิริยาด้วยซีโอไลต์ H-ZSM-5 เปรียบเทียบกับการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Cu/H-ZSM-5 ที่

เตรียมด้วยวิธีแลกเปลี่ยนไอออนและการเคลือบฝัง จากผลการทดลองพบว่าการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ H-ZSM-5 ได้ผลิตภัณฑืเป็นสารประกอบแอมโรมาติกไฮโดรคาร์บอนปริมาณร้อยละ 68.4 รองลงคือกรดและฟีนอลปริมาณร้อยละ 18.8 และ 8.1 ตามลำดับ โดยกรดที่ได้เป็นกรดอะซิติกเพียงชนิดเดียว ในขณะที่ฟีนอลมาจากสารประกอบฟีนอลหลายชนิดและจะเห็นได้ว่าเมื่อลดปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาลงครึ่งหนึ่งเหลือ 0.5 กรัม ได้ผลิตภัณฑืเป็นสารประกอบแอมโรมาติกไฮโดรคาร์บอนปริมาณลดลง เมื่อเปรียบกับการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาปริมาณ 1 กรัม จากรูปที่ 4.2 ของการศึกษาในส่วนแรกได้สารประกอบแอมโรมาติกไฮโดรคาร์บอนปริมาณ 98.5 โดยได้ผลิตภัณฑืที่เป็นกรดเพิ่มมากขึ้นและเมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Cu/H-ZSM-5 ที่เตรียมด้วยวิธีแลกเปลี่ยนไอออนทำให้ได้ผลิตภัณฑืเป็นสารประกอบแอมโรมาติกไฮโดรคาร์บอนปริมาณลดลงเหลือร้อยละ 66.3 และมีกรดปริมาณเพิ่มขึ้นเป็นร้อยละ 21.1 ในขณะที่เมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 0.5%Cu/H-ZSM-5 ที่เตรียมด้วยวิธีการเคลือบฝังได้ผลิตภัณฑืเป็นสารประกอบแอมโรมาติกไฮโดรคาร์บอนปริมาณมากที่สุดเมื่อเปรียบกับตัวเร่งปฏิกิริยา Cu/H-ZSM-5 ที่โดปทองแดงในปริมาณอื่นๆ ซึ่งมีปริมาณสูงถึงร้อยละ 75.4 ได้ผลิตภัณฑืกรดลดลงเหลือเพียงร้อยละ 15.2 และเมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ H-ZSM-5 ที่โดปทองแดงในปริมาณที่มากขึ้นเป็น 1%Cu/H-ZSM-5 ทำให้ผลิตภัณฑืเป็นสารประกอบแอมโรมาติกไฮโดรคาร์บอน มีปริมาณลดลงเหลือเพียงร้อยละ 66.6 ในขณะที่ได้ผลิตภัณฑืเป็นกรดและฟีนอลเพิ่มมากขึ้นเป็น 23.1 และ 6.7 ตามลำดับ เมื่อใช้เมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ H-ZSM-5 ที่โดปทองแดงในปริมาณที่มากขึ้นเป็น 5%Cu/H-ZSM-5 ทำให้ผลิตภัณฑืเป็นสารประกอบแอมโรมาติกไฮโดรคาร์บอนมีปริมาณลดลงเป็นร้อยละ 55.5 ในขณะที่ได้ผลิตภัณฑืเป็นกรดและฟีนอลเพิ่มมากขึ้นเป็น 29.8 และ 10.2 ตามลำดับ และเมื่อใช้เมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ H-ZSM-5 ที่โดปทองแดงในปริมาณที่มากขึ้นเป็น 10%Cu/H-ZSM-5 ทำให้ผลิตภัณฑืเป็นสารประกอบแอมโรมาติกไฮโดรคาร์บอนมีปริมาณลดลงเหลือเพียงร้อยละ 48.2 ในขณะที่ได้ผลิตภัณฑืเป็นกรดและฟีนอลเพิ่มมากขึ้นเป็นร้อยละ 29.7 และ 13.9 ตามลำดับ นั่นชี้ให้เห็นว่าการโดปทองแดงในปริมาณร้อยละ 0.5 บนตัวเร่งปฏิกิริยา H-ZM-5 ที่เตรียมด้วยวิธีการเคลือบฝังสามารถช่วยเพิ่มปฏิกิริยาการแตกสลายในการเปลี่ยนสารประกอบอินทรีย์ที่มีออกซิเจนเป็นองค์ประกอบให้เป็นสารประกอบแอมโรมาติกไฮโดรคาร์บอนเพิ่มมากขึ้น ในขณะที่เมื่อเพิ่มปริมาณทองแดงกลับทำให้เกิดผลิตภัณฑืเป็นสารประกอบแอมโรมาติกไฮโดรคาร์บอนในปริมาณที่ลดลง นอกจากนี้จะสังเกตได้ว่าผลิตภัณฑืที่ได้จากการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาทุกชนิดไม่เกิดเป็นสารประกอบอะลิฟาติกไฮโดรคาร์บอนได้ผลิตภัณฑืเป็นแอลดีไฮด์เพียงเล็กน้อยจากการใช้ตัวเร่ง

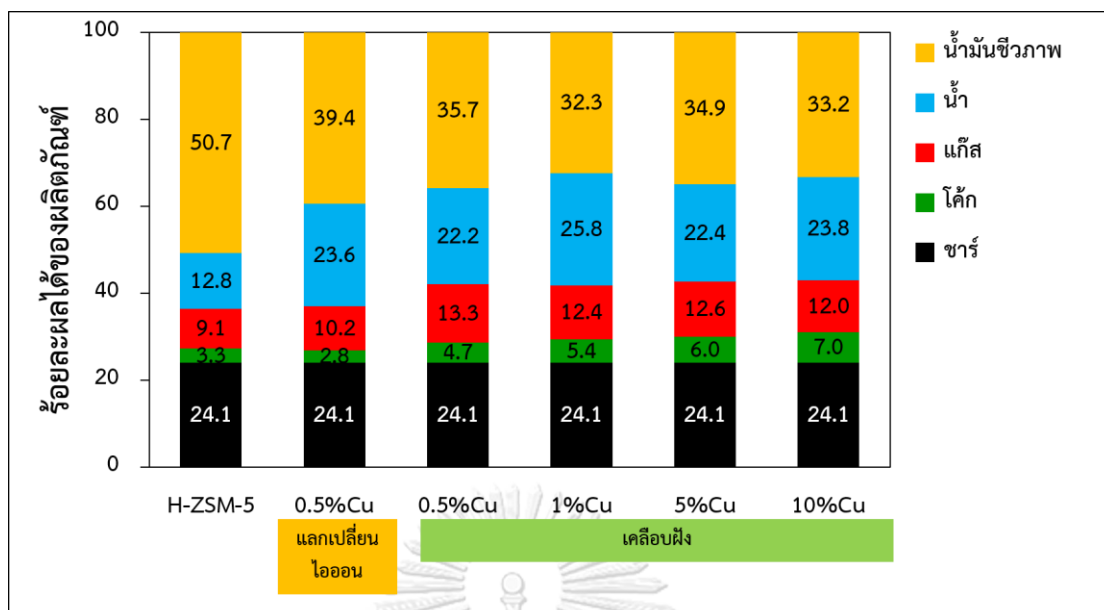
ปฏิกิริยา 1%Cu/H-ZSM-5 และผลิตภัณฑ์เป็นคีโตนในปริมาณที่ใกล้เคียงกันคือร้อยละ 2.4 ถึง 3.4 จากการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาทุกชนิด



รูปที่ 4.23 ปริมาณสัมพัทธ์ขององค์ประกอบในน้ำมันชีวภาพที่ได้จากหลังกระบวนการไพโรไลซิสแบบเร็วของลำต้นทานตะวันและผ่านกระบวนการปรับปรุงคุณภาพน้ำมันชีวภาพเชิงเร่งปฏิกิริยาด้วยซีโอไลต์ H-ZSM-5 และ Cu/H-ZSM-5 ที่เตรียมด้วยวิธีแลกเปลี่ยนไอออนและการเคลือบฝัง

รูปที่ 4.24 แสดงร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์หลังกระบวนการไพโรไลซิสแบบเร็วของลำต้นทานตะวันและผ่านกระบวนการปรับปรุงคุณภาพน้ำมันชีวภาพเชิงเร่งปฏิกิริยาด้วยซีโอไลต์ H-ZSM-5 และ Cu/H-ZSM-5 ที่เตรียมด้วยวิธีแลกเปลี่ยนไอออนและการเคลือบฝัง จากผลการทดลองพบว่าการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ H-ZSM-5 และลำต้นทานตะวัน ในอัตราส่วนระหว่างตัวเร่งปฏิกิริยาต่อสารชีวมวลเป็น 0.5 กรัมต่อ 0.5 กรัม ทำให้ได้ผลิตภัณฑ์เป็นน้ำมันชีวภาพมีปริมาณลดลงเหลือร้อยละ 50.7 เมื่อเทียบกับการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ H-ZSM-5 ในอัตราส่วนระหว่างตัวเร่งปฏิกิริยาต่อสารชีวมวลคือ 1.0 กรัม ต่อ 0.5 กรัม ในรูปที่ 4.7 ซึ่งได้ผลิตภัณฑ์เป็นน้ำมันชีวภาพปริมาณร้อยละ 57.7 เมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Cu/H-ZSM-5 ที่เตรียมด้วยวิธีแลกเปลี่ยนไอออนและการ

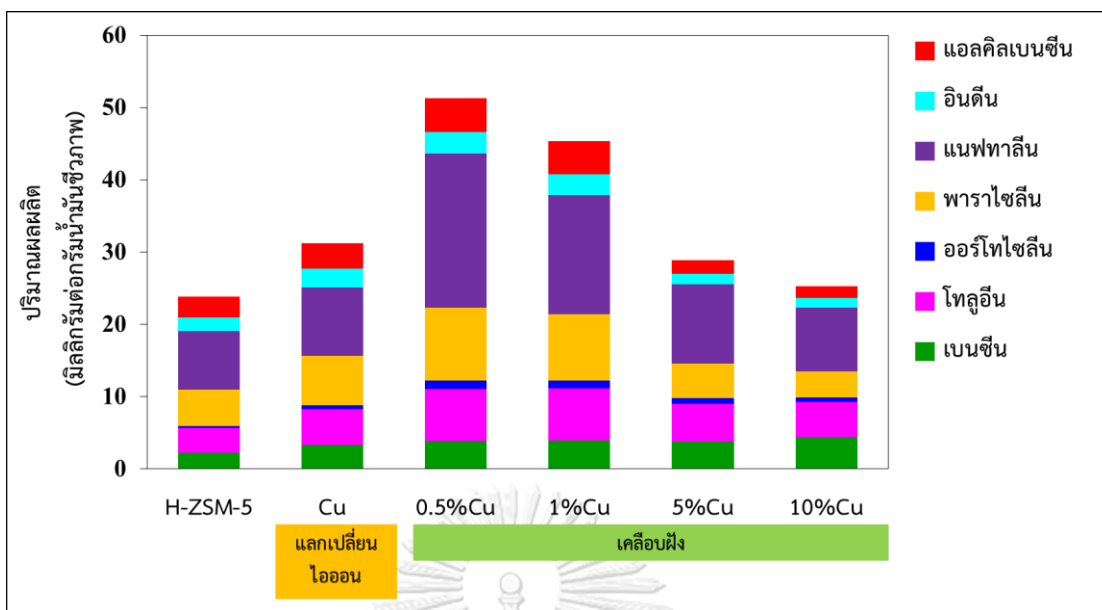
เคลือบฝังจะเห็นได้ชัดว่าปริมาณของน้ำมันชีวภาพที่ได้ลดลง โดยที่การใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Cu/H-ZSM-5 ที่เตรียมด้วยวิธีแลกเปลี่ยนไอออนทำให้ได้ผลิตภัณฑ์เป็นน้ำมันชีวภาพปริมาณร้อยละ 39.4 ในขณะที่เมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Cu/H-ZSM-5 ที่เตรียมด้วยวิธีการเคลือบฝังที่โคปด้วยปริมาณทองแดงที่แตกต่างกันทำให้ได้ผลิตภัณฑ์เป็นน้ำมันชีวภาพปริมาณร้อยละ 32.3 ถึง 35.7 โดยจะเห็นว่า การใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Cu/H-ZSM-5 ที่เตรียมด้วยวิธีการเคลือบฝังที่โคปด้วยทองแดงปริมาณร้อยละ 0.5 ทำให้ได้น้ำมันชีวภาพในปริมาณที่สูงที่สุดเมื่อเทียบกับการโคปทองแดงในปริมาณอื่นๆ เมื่อพิจารณาปริมาณน้ำที่เกิดขึ้นในน้ำมันชีวภาพพบว่าเมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Cu/H-ZSM-5 ที่เตรียมด้วยวิธีแลกเปลี่ยนไอออนมีปริมาณน้ำเพิ่มมากขึ้นเป็นร้อยละ 23.6 เมื่อเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ H-ZSM-5 ที่ไม่ได้โคปทองแดงซึ่งมีปริมาณน้ำเพียงร้อยละ 12.8 และเกิดเป็นแก๊สในปริมาณเพิ่มขึ้นเล็กน้อยเป็นร้อยละ 10.2 ในขณะที่เมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Cu/H-ZSM-5 ที่เตรียมด้วยวิธีการเคลือบฝังในการโคปทองแดงในปริมาณที่ต่างกัน ทำให้มีปริมาณน้ำเพิ่มขึ้นเป็น 22.2 ถึง 23.8 และเกิดแก๊สเพิ่มขึ้นเป็น 12.4 ถึง 13.3 เมื่อพิจารณาโค้กที่เกิดขึ้นบนตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ H-ZSM-5 พบว่าเมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ H-ZSM-5 เกิดโค้กปริมาณร้อยละ 3.3 และเมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Cu/H-ZSM-5 ที่เตรียมด้วยวิธีแลกเปลี่ยนไอออนทำให้ปริมาณโค้กเกิดขึ้นร้อยละ 2.8 ในขณะที่การใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Cu/H-ZSM-5 ที่เตรียมด้วยวิธีการเคลือบฝังที่โคปด้วยทองแดงในปริมาณต่างกันทำให้เกิดโค้กเพิ่มขึ้นเป็นร้อยละ 4.7 ถึง 7 ซึ่งชี้ให้เห็นว่าการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Cu/H-ZSM-5 เตรียมด้วยวิธีแลกเปลี่ยนไอออน ซึ่งมีปริมาณทองแดงเล็กน้อยบนตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ H-ZSM-5 สามารถช่วยลดปริมาณโค้กได้ ในขณะที่การโคปทองแดงในปริมาณที่มากขึ้นทำให้เกิดโค้กมากขึ้นซึ่งสาเหตุที่เป็นเช่นนี้ เนื่องจากการโคปทองแดงในปริมาณที่มากขึ้นส่งผลทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยามีความเป็นกรดที่สูงขึ้นซึ่งความเป็นกรดที่มากขึ้นนี้จะทำให้เร่งการเกิดปฏิกิริยาแอโรมาไทเซชันและปฏิกิริยาคอนเดนเซชัน (Condensation) ของสารประกอบแอโรมาติกไฮโดรคาร์บอนให้กลายเป็นสารประกอบโพลีแอโรมาติกไฮโดรคาร์บอนและโค้กมากขึ้น [45] ซึ่งสอดคล้องกับปริมาณสัมพัทธ์ของสารประกอบแอโรมาติกไฮโดรคาร์บอนที่ลดลงจากรูปที่ 4.23



รูปที่ 4.24 ร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์หลังกระบวนการไพโรไลซิสแบบเร็วของลำต้นทานตะวันและผ่านกระบวนการปรับปรุงคุณภาพน้ำมันชีวภาพเชิงเร่งปฏิกิริยาด้วยซีโอไลต์ H-ZSM-5 และ Cu/H-ZSM-5 ที่เตรียมด้วยวิธีแลกเปลี่ยนไอออนและการเคลือบฝัง

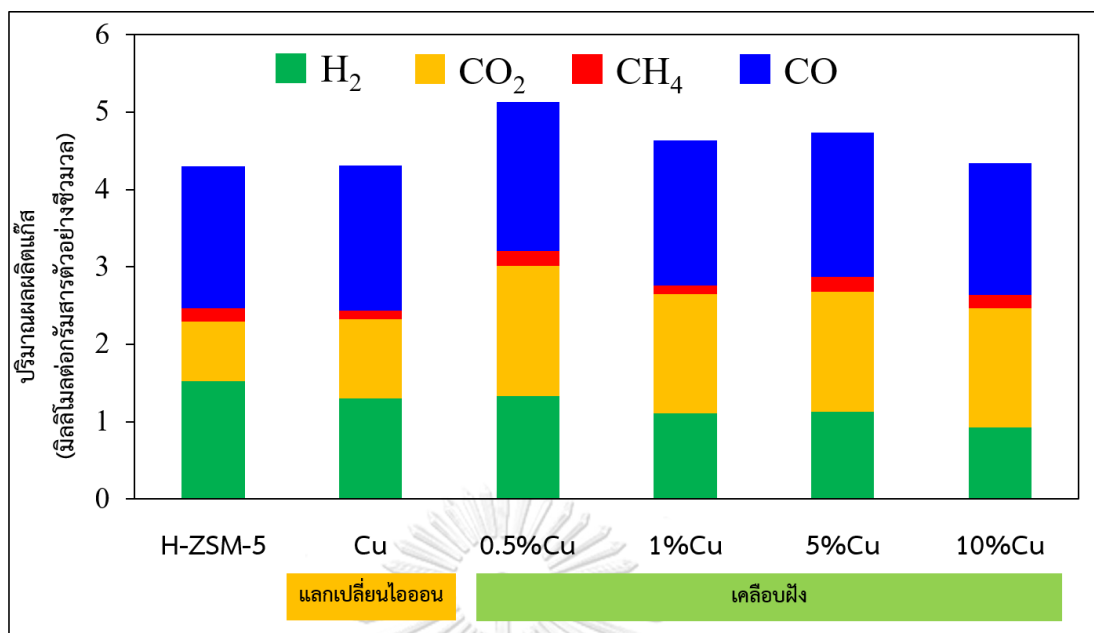
รูปที่ 4.25 แสดงปริมาณผลผลิตของสารประกอบแอมโรมาติกไฮโดรคาร์บอนโดยเฉพาะ ได้แก่ เบนซีน โทลูอิน ออร์โทไซลีน พาราไซลีน แนฟทาลีน อินดีน และแอลคิลเบนซีนที่ได้จากกระบวนการไพโรไลซิสแบบเร็วและผ่านกระบวนการปรับปรุงคุณภาพเชิงเร่งปฏิกิริยาด้วยซีโอไลต์ H-ZSM-5 และ Cu/H-ZSM-5 ที่เตรียมด้วยวิธีแลกเปลี่ยนไอออนและการเคลือบฝัง โดยใช้อัตราส่วนระหว่างตัวเร่งปฏิกิริยาและสารชีวมวล คือ 0.5 กรัม ต่อ 0.5 กรัม จากผลการทดลองพบว่าการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ H-ZSM-5 สามารถผลิตสารประกอบแอมโรมาติกไฮโดรคาร์บอนได้ปริมาณ 23.8 มิลลิกรัมต่อกรัมน้ำมันชีวภาพ จะเห็นได้ว่าเมื่อลดปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาลงครึ่งหนึ่งเหลือ 0.5 กรัม ได้ผลิตภัณฑ์เป็นสารประกอบแอมโรมาติกไฮโดรคาร์บอนปริมาณลดลง เมื่อเปรียบกับการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาปริมาณ 1 กรัม จากรูปที่ 4.10 ของการศึกษาในส่วนแรกได้ ซึ่งได้ปริมาณสารประกอบแอมโรมาติกไฮโดรคาร์บอนสูงถึง 110.6 มิลลิกรัมต่อกรัมน้ำมันชีวภาพ อย่างไรก็ตามเมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ Cu/H-ZSM-5 ที่เตรียมด้วยวิธีแลกเปลี่ยนไอออนทำให้ได้ผลิตภัณฑ์เป็นสารประกอบแอมโรมาติกไฮโดรคาร์บอนเพิ่มขึ้นเป็น 31.2 มิลลิกรัมต่อกรัมน้ำมันชีวภาพ เมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Cu/H-ZSM-5

ที่เตรียมด้วยวิธีการเคลือบฝังที่โดปด้วยปริมาณทองแดงที่แตกต่างกัน ทำให้ได้ผลิตภัณฑ์เป็นสารประกอบแอมโรมาติกไฮโดรคาร์บอนปริมาณ 25.3 ถึง 51.3 มิลลิกรัมต่อกรัมน้ำมันชีวภาพ โดยจะเห็นว่าการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Cu/H-ZSM-5 ที่เตรียมด้วยวิธีการเคลือบฝังที่โดปด้วยทองแดงปริมาณร้อยละ 0.5 ทำให้ได้สารประกอบแอมโรมาติกไฮโดรคาร์บอนในปริมาณที่สูงที่สุดเมื่อเทียบกับการโดปทองแดงที่เตรียมด้วยวิธีแลกเปลี่ยนไอออนและการโดปทองแดงในปริมาณอื่นๆที่เตรียมด้วยวิธีการเคลือบฝัง ในขณะที่การโดปด้วยทองแดงปริมาณที่มากขึ้นสารประกอบแอมโรมาติกไฮโดรคาร์บอนลดลง ซึ่งการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 10%Cu/H-ZSM-5 ทำให้ได้สารประกอบแอมโรมาติกไฮโดรคาร์บอนในปริมาณที่น้อยที่สุดเมื่อเทียบกับการโดปทองแดงในปริมาณอื่นๆ นอกจากนี้จะสังเกตได้จากการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ H-ZSM-5 และ Cu/H-ZSM-5 ที่เตรียมด้วยวิธีที่เตรียมด้วยวิธีแลกเปลี่ยนไอออนและการเคลือบฝังได้ผลิตภัณฑ์เป็นสารประกอบแอมโรมาติกไฮโดรคาร์บอนที่มีปริมาณมากที่สุด 3 อันดับแรก ได้แก่ แนฟทาซีน พาราไซซีน และโทลูอิน ซึ่งสามารถสรุปได้ว่าทองแดงอยู่บนตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ไม่ได้ส่งผลต่อการเลือกจำเพาะในการเกิดชนิดของสารประกอบแอมโรมาติกไฮโดรคาร์บอนในน้ำมันชีวภาพ



รูปที่ 4.25 ปริมาณผลผลิตของผลิตภัณฑ์หลังกระบวนการไพโรไลซิสแบบเร็วของลำต้นทานตะวัน และผ่านกระบวนการปรับปรุงคุณภาพน้ำมันชีวภาพเชิงเร่งปฏิกิริยาด้วยซีโอไลต์ H-ZSM-5 และ Cu/H-ZSM-5 ที่เตรียมด้วยวิธีแลกเปลี่ยนไอออนและการเคลือบฝัง

รูปที่ 4.26 แสดงปริมาณผลผลิตแก๊สที่ได้หลังกระบวนการไพโรไลซิสแบบเร็วของลำต้นทานตะวันและผ่านกระบวนการปรับปรุงคุณภาพน้ำมันชีวภาพเชิงเร่งปฏิกิริยาด้วยซีโอไลต์ H-ZSM-5 และ Cu/H-ZSM-5 ที่เตรียมด้วยวิธีแลกเปลี่ยนไอออนและการเคลือบฝัง พบว่าเมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ H-ZSM-5 ทำให้ผลิตภัณฑ์แก๊สที่เกิดขึ้นเป็น CO เป็นส่วนใหญ่รองลงมาคือ H_2 , CO_2 และ CH_4 ตามลำดับ ในขณะที่เมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Cu/H-ZSM-5 ที่เตรียมด้วยวิธีแลกเปลี่ยนไอออนและการเคลือบฝัง ทำให้ได้ผลิตภัณฑ์แก๊ส CO_2 เพิ่มมากขึ้น ในขณะที่ปริมาณแก๊ส CO ยังคงมีปริมาณสูงและแก๊ส H_2 มีปริมาณที่ลดลง ซึ่งให้เห็นว่าการโดปทองแดงบนตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ช่วยเพิ่มการเกิดปฏิกิริยาดีคาร์บอกซิเลชันทำให้ลดปริมาณสารประกอบอินทรีย์ที่มีออกซิเจนเป็นองค์ประกอบให้อยู่ในรูปแก๊ส CO_2 ซึ่งการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 0.5%Cu/H-ZSM-5 ทำให้เกิดผลิตภัณฑ์เป็นแก๊สปริมาณสูงที่สุดเมื่อเปรียบเทียบกับ การโดปทองแดงในปริมาณอื่นๆ และตัวเร่งปฏิกิริยา Cu/H-ZSM-5 ที่เตรียมด้วยวิธีแลกเปลี่ยนไอออนซึ่งสอดคล้องกับผลจากทดลองในรูปที่ 4.23 ที่ปริมาณสารประกอบกรดมีปริมาณลดลงในขณะที่ปริมาณสารประกอบแอโรมาติกไฮโดรคาร์บอนมีปริมาณเพิ่มขึ้น



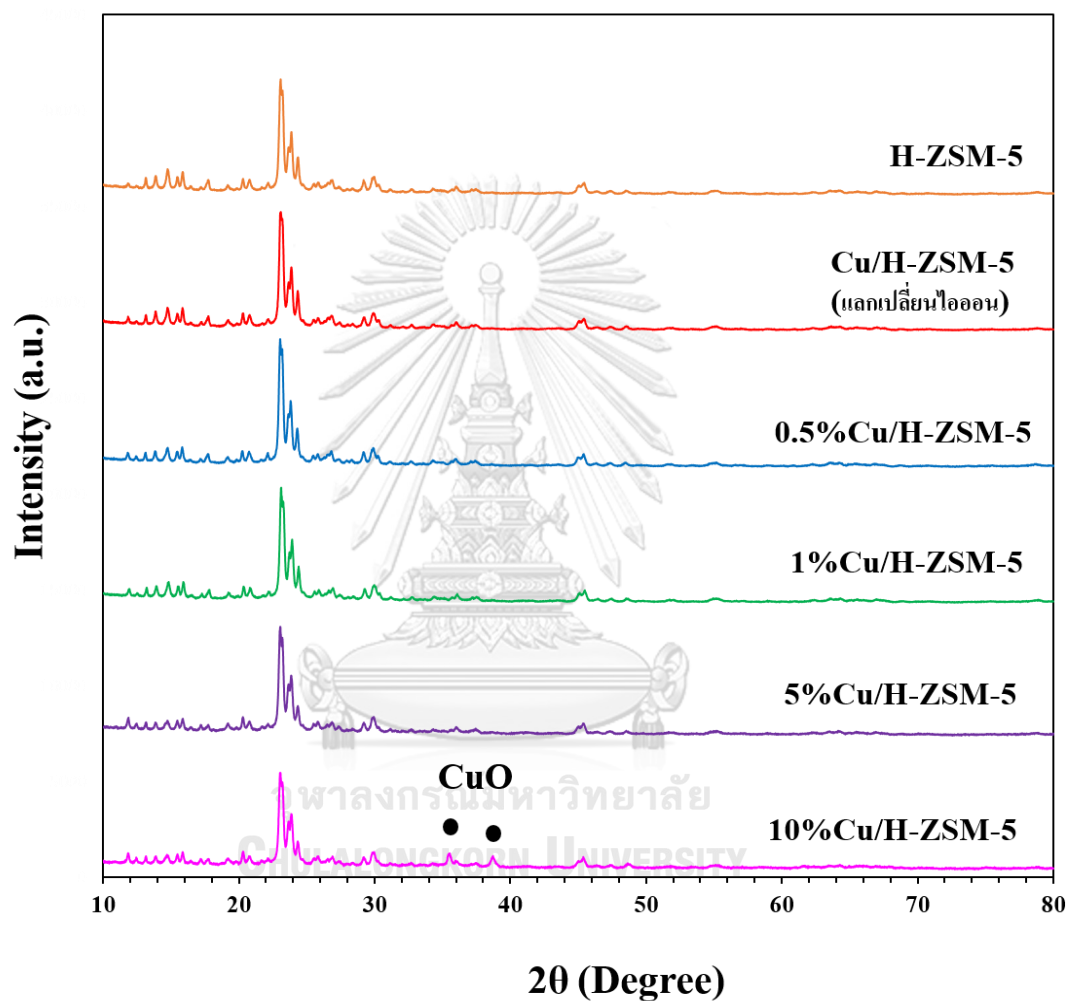
รูปที่ 4.26 ปริมาณผลผลิตแก๊สที่ได้หลังกระบวนการไพโรไลซิสแบบเร็วของลำต้นทานตะวันและผ่านกระบวนการปรับปรุงคุณภาพน้ำมันชีวภาพเชิงเร่งปฏิกิริยาด้วยซีโอไลต์ H-ZSM-5 และ Cu/H-ZSM-5 ที่เตรียมด้วยวิธีแลกเปลี่ยนไอออนและการเคลือบฝัง

4.2.3 การวิเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์โดยด้วยทองแดง

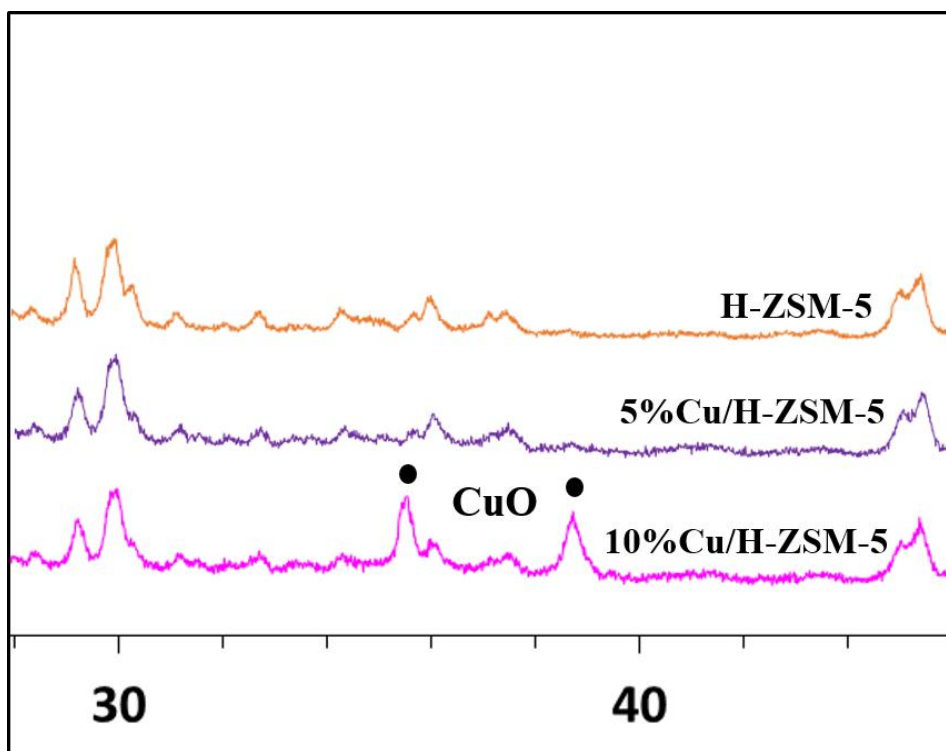
4.1.5.1 การวิเคราะห์การจัดเรียงตัวของผลึกด้วยเทคนิค X-ray Diffraction

รูปที่ 4.27 ผลการวิเคราะห์โครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ใหม่ H-ZSM-5 และ Cu/H-ZSM-5 ที่เตรียมด้วยวิธีแลกเปลี่ยนไอออนและการเคลือบฝัง จากผลการทดลองสามารถสังเกตเห็นพีคเอกลักษณ์ของตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ H-ZSM-5 ที่ตำแหน่ง 2θ เท่ากับ 23.1° , 23.8° และ 24.4° จากตัวเร่งปฏิกิริยา [34,43,46] แสดงให้เห็นว่าการโดปทองแดงลงตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ H-ZSM-5 ไม่ส่งผลทำให้โครงสร้างของซีโอไลต์เปลี่ยนแปลงสำหรับตัวเร่งปฏิกิริยา 10%Cu/HZSM-5 ที่เตรียมด้วยวิธีการเคลือบฝังจะสังเกตเห็นพีคเอกลักษณ์ของคอปเปอร์ออกไซด์ (CuO) ที่ตำแหน่ง 2θ เท่ากับ 35.55° and 38.70° [37] ในขณะที่ไม่พบพีคเอกลักษณ์ของคอปเปอร์ออกไซด์ในตัวเร่งปฏิกิริยา H-ZSM-5 การโดปทองแดงที่เตรียมด้วยวิธีแลกเปลี่ยนไอออนและการโดปทองแดงด้วยวิธีการเคลือบฝังที่ปริมาณร้อยละ 0.5 ถึง 5 โดยสามารถสังเกตเห็นได้ชัดเจนจากในรูปที่ 4.28 ผลการทดลองดังกล่าวสามารถสรุปได้ว่าการโดปทองแดงที่เตรียมด้วยวิธีแลกเปลี่ยนไอออนและการโดป

ทองแดงที่เตรียมด้วยวิธีการเคลือบฝังในปริมาณต่ำจะส่งผลทำให้ทองแดงเกิดการกระจายตัวได้ดีบนตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ H-ZSM-5 และนอกจากนี้การโดปทองแดงที่ปริมาณต่ำจะช่วยลดโอกาสในการหลอมรวมตัวของทองแดงกลายเป็นทองแดงที่มีขนาดใหญ่ซึ่งสามารถเกิดขึ้นได้ในขณะการเผาตัวเร่งปฏิกิริยาในขั้นตอนเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา [38]



รูปที่ 4.27 ผลการวิเคราะห์โครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ใหม่ H-ZSM-5 และ Cu/H-ZSM-5 ที่เตรียมด้วยวิธีแลกเปลี่ยนไอออนและการเคลือบฝังด้วยเทคนิค XRD



รูปที่ 4.28 ภาพขยายของผลการวิเคราะห์โครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ใหม่ H-ZSM-5 เปรียบเทียบกับ 5%Cu/H-ZSM-5 และ 10%Cu/H-ZSM-5 ที่เตรียมด้วยวิธีการเคลือบฝังด้วยเทคนิค XRD

4.1.5.2 วิเคราะห์พื้นที่ผิวจำเพาะและปริมาตรรูพรุนของอนุภาคด้วยเทคนิคการดูดซับแก๊สไนโตรเจน

ตารางที่ 4.4 แสดงพื้นที่ผิวจำเพาะและปริมาตรรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ H-ZSM-5 และ Cu/H-ZSM-5 ที่เตรียมด้วยวิธีแลกเปลี่ยนไอออนและการเคลือบฝังที่ได้จากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคการดูดซับแก๊สไนโตรเจน จากผลการทดลองพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ H-ZSM-5 ที่โดปทองแดงที่เตรียมด้วยวิธีแลกเปลี่ยนไอออนทำให้มีพื้นที่ผิวลดลงเล็กน้อยเหลือ 326.2 ตารางเมตรต่อกรัม ในขณะที่ตัวเร่งปฏิกิริยา 0.5%Cu/H-ZSM-5 เตรียมด้วยวิธีการเคลือบฝังทำให้พื้นที่ผิวเพิ่มขึ้นเป็น 349.6 ตารางเมตรต่อกรัม ซึ่งเป็นผลมาจากการที่โดปทองแดงช่วยเพิ่มความขรุขระบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา H-ZSM-5 ซึ่งจะเห็นได้ว่าพื้นที่ผิวของไมโครพอร์ (Micropore) มีปริมาณเพิ่มขึ้น แต่เมื่อเพิ่มปริมาณการโดปทองแดงมากขึ้นเป็นร้อยละ 1 5 และ 10 กลับทำให้พื้นที่ผิวและปริมาตร

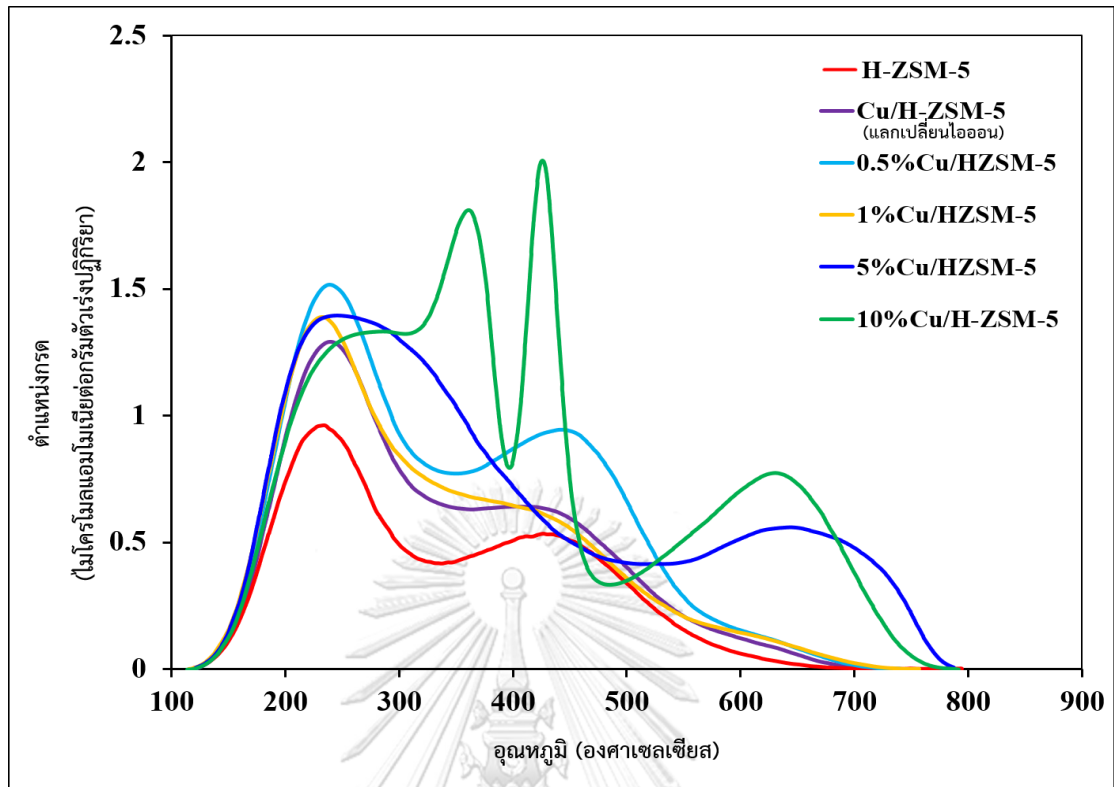
รูพรุนลดลงเนื่องจากเกิดการอุดตันรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์โดยเฉพาะตัวเร่งปฏิกิริยา 10%Cu/H-ZSM-5 ที่มีพื้นที่ผิวของไมโครพอร์ลดลงอย่างมากเหลือเพียง 186.9 ตารางเมตรต่อกรัม H-ZSM-5 ซึ่งสอดคล้องกับหลายงานวิจัยได้รายงานไว้ว่าการโคปโลหะลงบนตัวรองรับที่มีรูพรุนมักจะ ทำให้พื้นที่ผิวลดลง เนื่องจากการอุดตันรูพรุนของตัวรองรับซึ่งส่วนใหญ่เป็นรูพรุนขนาดเล็กที่เกิดมาจากการหลอมรวมตัวของโลหะในขั้นตอนการเผา [34,48]

ตารางที่ 4.4 พื้นที่ผิวจำเพาะและปริมาตรรูพรุนของซีโอไลต์

ตัวเร่งปฏิกิริยา	พื้นที่ผิวของ BET (ตารางเมตรต่อกรัม)	พื้นที่ผิวของ Micropore (ตารางเมตรต่อกรัม)	พื้นที่ผิวภายนอก (ตารางเมตรต่อกรัม)	ปริมาตร (ลบ. ซม.ต่อกรัม)
H-ZSM-5	333.3	265.0	68.3	0.259
Cu/H-ZSM-5 (แลกเปลี่ยนไอออน)	326.2	263.1	63.6	0.276
0.5%Cu/H-ZSM-5	349.6	289.1	60.6	0.269
1%Cu/H-ZSM-5	319.6	262.1	57.5	0.245
5%Cu/H-ZSM-5	300.1	235.3	64.8	0.247
10%Cu/H-ZSM-5	253.7	186.9	66.8	0.220

4.1.5.3 วิเคราะห์ตำแหน่งที่เป็นกรดบนพื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิคการโปรแกรมอุณหภูมิ เพื่อทดสอบการคายซับแอมโมเนีย (NH_3 -TPD)

รูปที่ 4.29 แสดงผลการวิเคราะห์การคายซับแอมโมเนียของตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ใหม่ H-ZSM-5 และ Cu/H-ZSM-5 ที่เตรียมด้วยวิธีแลกเปลี่ยนไอออนและการเคลือบฝังซึ่งสรุปความเป็นกรดในตารางที่ 4.5 จากผลการทดลองพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ H-ZSM-5 ตัวเร่งปฏิกิริยา Cu/HZSM-5 ที่เตรียมด้วยวิธีแลกเปลี่ยนไอออนและ Cu/HZSM-5 ที่เตรียมด้วยวิธีการเคลือบฝังที่ปริมาณการโดปทองแดงร้อยละ 0.5 ถึง 1 ปรากฏพีคในช่วงอุณหภูมิ 150 ถึง 350 องศาเซลเซียส และพีคในช่วงอุณหภูมิ 350 ถึง 550 องศาเซลเซียส [48-50] สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยา 5%Cu/H-ZSM-5 ปรากฏพีคที่แสดงถึงตำแหน่งกรดอ่อนอยู่ในช่วงอุณหภูมิที่กว้างคือ 150 ถึง 500 องศาเซลเซียสและมีความเป็นกรดโดยรวมเพิ่มขึ้น ในขณะที่ตัวเร่งปฏิกิริยา 10%Cu/H-ZSM-5 มีความเป็นกรดโดยรวมสูงที่สุดและปรากฏพีคที่หน้าตาเปลี่ยนไปซึ่งสาเหตุที่เป็นเช่นนี้เนื่องจากทองแดงที่โดปที่อยู่ในรูปแบบต่างๆ ได้แก่ ไอออนคอปเปอร์ (Cu^{2+}) สารประกอบ Cu^{2+}O^- สารประกอบ $\text{Cu}^{2+}\text{O}^{2-}\text{Cu}^{2+}$ และ CuO ที่สามารถเกิดการสร้างโครงข่ายกับอะลูมิเนียมออกไซด์หรือไฮดรอกไซด์ในซีโอไลต์ H-ZSM-5 [39,51] ซึ่งสอดคล้องกับผลการวิเคราะห์โครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ด้วยเทคนิค XRD ในรูปที่ 4.27 และ 4.28 ที่พบพีคเอกลักษณ์ของ CuO



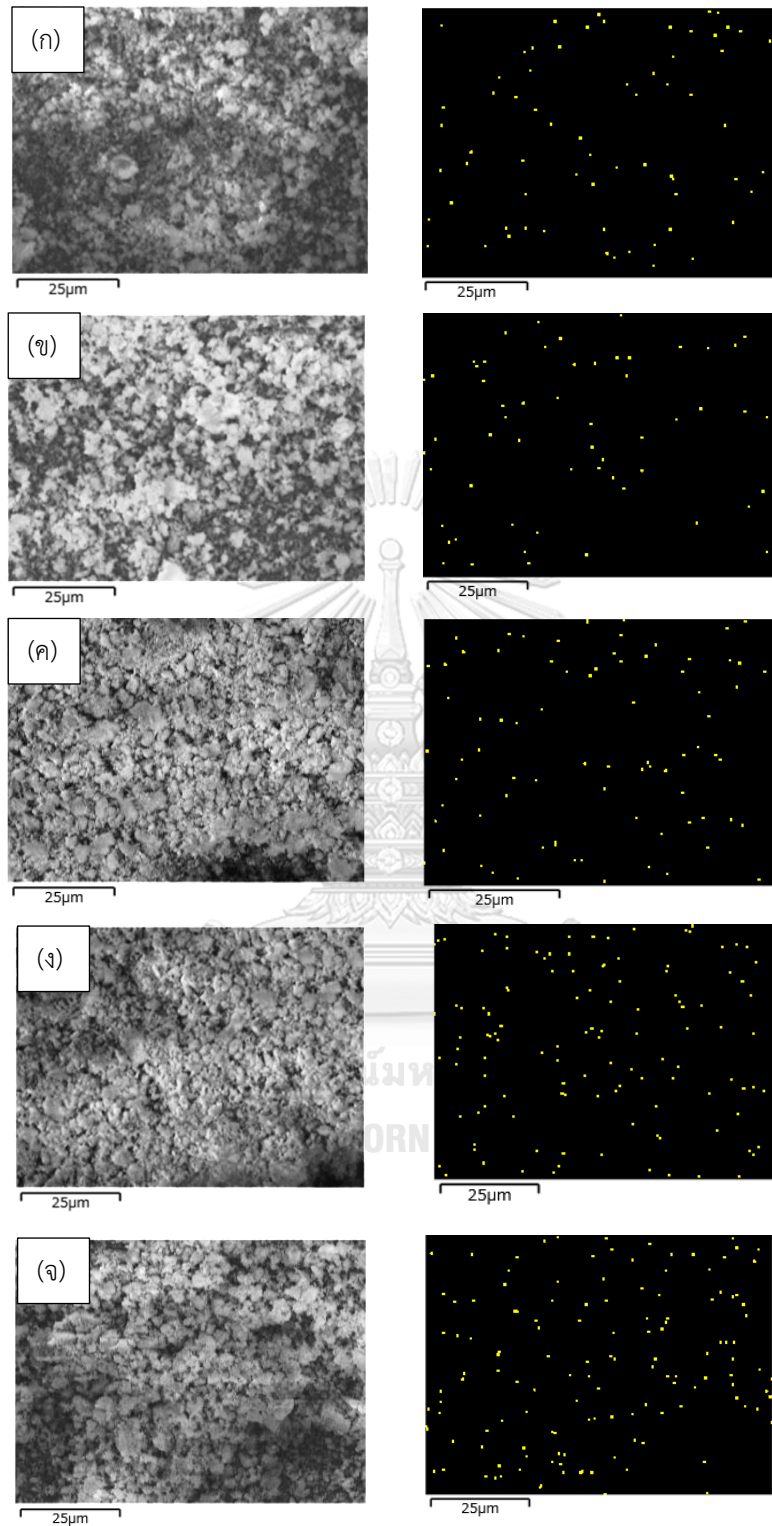
รูปที่ 4.29 ผลการวิเคราะห์การคายซับแอมโมเนียของตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ใหม่ H-ZSM-5 และ Cu/H-ZSM-5 ที่เตรียมด้วยวิธีแลกเปลี่ยนไอออนและการเคลือบฝัง

ตารางที่ 4.5 ตำแหน่งกรดบนตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์

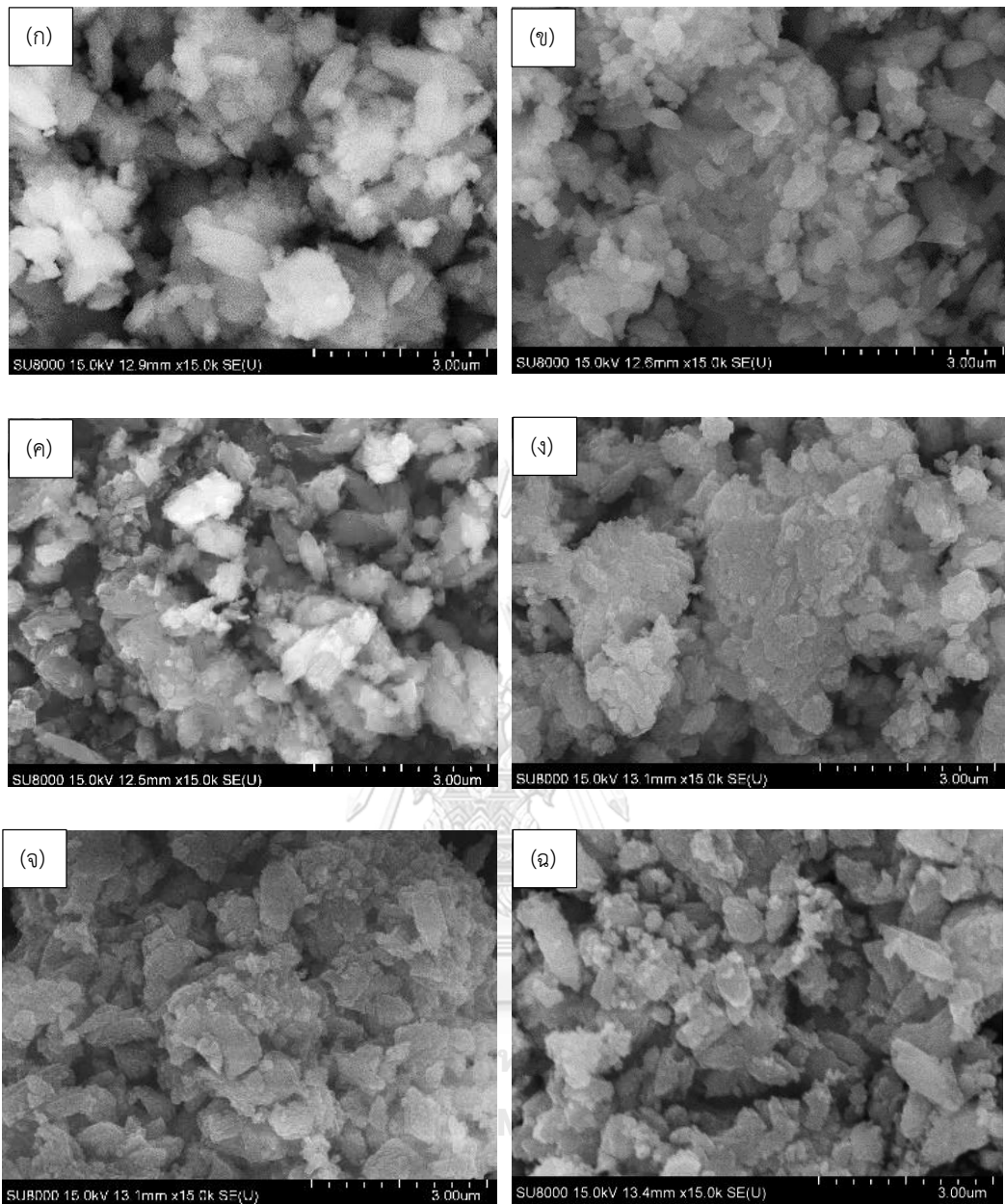
ตัวเร่งปฏิกิริยา	ความเป็นกรด (มิลลิโมลต่อกรัมตัวเร่งปฏิกิริยา)		
	ตำแหน่งกรดที่อุณหภูมิ 150-350°C	ตำแหน่งกรดที่อุณหภูมิ 350-550°C	ตำแหน่งกรด ทั้งหมด
H-ZSM-5	0.67	0.56	1.23
Cu/H-ZSM-5 (แลกเปลี่ยนไอออน)	1.00	0.91	1.91
0.5%Cu/H-ZSM-5	1.70	0.97	2.67
1%Cu/H-ZSM-5	1.15	0.93	2.08
5%Cu/H-ZSM-5	1.96	0.90	2.86
10%Cu/H-ZSM-5	2.50	1.04	3.54

4.1.5.4 การทดสอบลักษณะทางด้านสัณฐานวิทยาด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM)

รูปที่ 4.30 แสดงภาพถ่ายไมโครกราฟด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) และ Cu mapping ของตัวเร่งปฏิกิริยา Cu/H-ZSM-5 ที่เตรียมด้วยวิธีแลกเปลี่ยนไอออนและการเคลือบฝัง และรูปที่ 4.31 ภาพถ่ายไมโครกราฟด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) กำลังขยาย 3 ไมโครเมตร จากทั้ง 2 รูป จะเห็นได้ว่าจากตัวเร่งปฏิกิริยา Cu/H-ZSM-5 ทั้งหมดมีทองแดงบนพื้นผิวของซีโอไลต์ H-ZSM-5 กระจายได้สม่ำเสมอ โดยจะสังเกตเห็นปริมาณทองแดงที่มากขึ้นได้จากตัวเร่งปฏิกิริยา Cu/H-ZSM-5 ที่โด๊ปปริมาณทองแดงมากขึ้น



รูปที่ 4.30 ภาพถ่าย SEM และ Cu Mapping ของ (ก) Cu/H-ZSM-5 (แลกเปลี่ยนไอออน)
(ข-จ) 0.5%Cu/HZSM-5 ถึง 10%Cu/H-ZSM-5 (การเคลือบฝัง)



รูปที่ 4.31 SEM กำลังขยาย 3 ไมโครเมตรของ (ก) H/ZSM-5 (ข) Cu/H-ZSM-5 (แลกเปลี่ยนไอออน) และ (ค-ฉ) 0.5%Cu/HZSM-5 ถึง 10%Cu/H-ZSM-5 (การเคลือบฝัง)

บทที่ 5

สรุปผลการทดลองและข้อเสนอแนะ

5.1 สรุปผลการทดลอง

งานวิจัยนี้ได้แบ่งการทำงานออกเป็น 2 ส่วน โดยส่วนแรกศึกษาการปรับปรุงคุณภาพเชิงเร่งปฏิกิริยาของน้ำมันชีวภาพที่ได้จากกระบวนการไพโรไลซิสของลำต้นทานตะวัน ไม้สนซีดาร์ ลำต้นเจแปนนิสน็อตวีด และลำต้นแอปเปิ้ลด้วยซีโอไลต์ H-ZSM-5 H-Beta และ H-USY อุณหภูมิที่ใช้ในการทดลองคือ 500 องศาเซลเซียส พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ทั้ง 3 ชนิดมีประสิทธิภาพและความเลือกจำเพาะสูง จากการใช้สารชีวมวลทุกชนิดอีกทั้งประเภทของสารชีวมวลที่นำมาใช้เป็นสารป้อนและชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์มีอิทธิพลต่อองค์ประกอบในน้ำมันชีวภาพโดยเฉพาะได้ผลิตภัณฑ์ส่วนใหญ่เป็นสารประกอบแอมโรมาติกไฮโดรคาร์บอน โดยตัวเร่งปฏิกิริยาทำให้สารประกอบอินทรีย์ที่มีออกซิเจนเป็นองค์ประกอบถูกเปลี่ยนเป็นสารประกอบแอมโรมาติกไฮโดรคาร์บอนโดยผ่านปฏิกิริยา ได้แก่ ดีไฮเดรชัน (Dehydration) ดีคาร์บอกซิเลชัน (Decarboxylation) ดีคาร์บอนิลเลชัน (Decarbonylation) แอมโรมาไทเซชัน (Aromatization) และการแตกสลาย (Cracking) ซึ่งสามารถยืนยันเกิดปฏิกิริยาต่างๆได้จากเป็นผลิตภัณฑ์น้ำและแก๊สที่เกิดขึ้นเมื่อเปรียบเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาทั้ง 3 ชนิดพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ H-ZSM-5 เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาประสิทธิภาพสูงที่สุดที่สามารถผลิตสารประกอบแอมโรมาติกไฮโดรคาร์บอนได้ปริมาณมากที่สุด นอกจากนี้ตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ H-USY เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่เกิดโค้กได้ง่าย และเมื่อนำตัวเร่งปฏิกิริยามาทดลองความสามารถในการนำกลับมาใช้ซ้ำพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาทั้ง 3 ชนิด สามารถใช้ซ้ำได้อย่างน้อย 3 รอบโดยปราศจากการฟื้นฟูและยังคงผลิตสารประกอบแอมโรมาติกไฮโดรคาร์บอนปริมาณที่สูงอีกทั้งยังสามารถนำมาฟื้นฟูสภาพได้ง่ายด้วยการเผา

สำหรับงานส่วนที่สองเป็นการศึกษาการปรับปรุงคุณภาพเชิงเร่งปฏิกิริยาของน้ำมันชีวภาพด้วยซีโอไลต์ H-ZSM-5 โด๊ปด้วยทองแดง (Cu/H-ZSM-5) ที่เตรียมด้วยวิธีแลกเปลี่ยนไอออนและการเคลือบฝังพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ H-ZSM-5 ที่โด๊ปด้วยทองแดงด้วยวิธีการเคลือบฝังในปริมาณร้อยละ 0.5 จะช่วยเพิ่มความเลือกจำเพาะในการเกิดสารประกอบแอมโรมาติกไฮโดรคาร์บอน ในขณะที่การโด๊ปทองแดงในปริมาณที่มากขึ้นกลับทำให้ความเลือกจำเพาะลดลงและยังเกิดโค้กเกาะ

บนพื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยาในปริมาณที่สูงอีกทั้งโดยดวยทองแดงด้วยวิธีการเคลือบฝังบนตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ H-ZSM-5 ในปริมาณร้อยละ 0.5 ยังทำให้มีพื้นที่ผิวเพิ่มมากขึ้นอันเนื่องมาจากปริมาณพื้นที่ผิวของ Micropore ที่เพิ่มขึ้นและพบว่าการโคปทองแดงในปริมาณที่มากขึ้นทำให้เกิดการอุดตันของรูพรุนซีโอไลต์ H-ZSM-5 และส่งผลทำให้พื้นที่ผิวลดลง

5.2 ข้อเสนอแนะ

1. ในขั้นตอนการเก็บผลิตภัณฑ์ของเหลวซึ่งก็คือน้ำมันชีวภาพที่ผสมอยู่ในอะซิโตนที่ได้หลังการทดลองต้องนำหลอดหยดมาดูดน้ำมันชีวภาพที่ผสมอยู่ในอะซิโตนนี้มาชะล้างน้ำมันที่ติดค้างภายในท่อของเตาปฏิกรณ์ที่ใช้ในการทดลอง
2. การหาปริมาณโค้กบนตัวเร่งปฏิกิริยาต้องนำไปอบให้แห้งก่อนนำไปเผา เนื่องจากตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์มีความชื้นซึ่งอาจจะทำให้ผลการทดลองผิดพลาดได้
3. การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา Cu/H-ZSM-5 ที่เตรียมด้วยวิธีแลกเปลี่ยนไอออนในขั้นตอนของการกรองและล้างตัวเร่งปฏิกิริยาต้องล้างด้วยน้ำปราศจากไอออนจนกว่าสารละลายหลังกรองจะไม่มีสีจากคอปเปอร์ในเตรต เพื่อมั่นใจว่าทองแดงที่อยู่บนตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์จะเป็นทองแดงที่เกิดการแลกเปลี่ยนไอออนเท่านั้น

รายการอ้างอิง

- [1] Cordella M, Torri C, Adamiano A, Fabbri D, Barontini F, Cozzani V. Bio-oils from biomass slow pyrolysis: a chemical and toxicological screening. *J Hazard Mater.* 2012;231-232:26-35.
- [2] Widayatno WB, Guan G, Rizkiana J, Du X, Hao X, Zhang Z, Abudula A. Selective catalytic conversion of bio-oil over high-silica zeolites. *Bioresour Technol.* 2015;179:518-23.
- [3] Yu J, Paterson N, Blamey J, Millan M. Cellulose, xylan and lignin interactions during pyrolysis of lignocellulosic biomass. *Fuel.* 2017;191:140-9.
- [4] Atutxa A, Aguado R, Gayubo A.G., Olazar M, Bilbao J. Kinetic Description of the Catalytic Pyrolysis of Biomass in a Conical Spouted Bed Reactor. *Energy Fuels.* 2005;19:765-74.
- [5] Karnjanakom S, Guan G, Asep B, Du X, Hao X, Yang J, Samart C, Abudula A. A green method to increase yield and quality of bio-oil: ultrasonic pretreatment of biomass and catalytic upgrading of bio-oil over metal (Cu, Fe and/or Zn)/ β -Al₂O₃. *RSC Adv.* 2015;5(101):83494-503.
- [6] Basu P. (2010). *Biomass Gasification and Pyrolysis*. DOI: 10.1016/B978-0-12-374988-8.00001-5
- [7] Bhaskar T, Pandey A. (2015). *Advances in Thermochemical Conversion of Biomass*. <http://dx.doi.org/10.1016/B978-0-444-63289-0.00001-6>
- [8] Feroso J, Hernando H, Jiménez-Sánchez S, Lappas AA, Heracleous E, Pizarro P, Coronado JM, Serrano DP. Bio-oil production by lignocellulose fast-pyrolysis: Isolating and comparing the effects of indigenous versus external catalysts. *Fuel Process. Technol.* 2017;167:563-74.
- [9] Bridgwater AV. Review of fast pyrolysis of biomass and product upgrading. *Biomass and Bioenergy.* 2012;38:68-94.

- [10] Fan Y, Cai Y, Li X, Jiao L, Xia J, Deng X. Effects of the cellulose, xylan and lignin constituents on biomass pyrolysis characteristics and bio-oil composition using the Simplex Lattice Mixture Design method. *Energy Convers. Manage.* 2017;138:106-18.
- [11] Lou R, Wu S, Lyu G. Quantified monophenols in the bio-oil derived from lignin fast pyrolysis. *J. Anal. Appl. Pyrolysis.* 2015;111:27-32.
- [12] Galadima A, Muraza O. Hydroisomerization of sustainable feedstock in biomass-to-fuel conversion: a critical review. *Int. J. Energy Res.* 2015;39(6):741-59.
- [13] Piskorz J, Majerski P, Radlein D, Vladars-Usas A, Scott DS. Flash pyrolysis of cellulose for production of anhydro-oligomers. *J. Anal. Appl. Pyrolysis.* 2000;56:145-66.
- [14] Sun RC, Sun XF, Ma XH. Effect of ultrasound on the structural and physiochemical properties of organosolv soluble hemicelluloses from wheat straw. *Ultrason. sonochem.* 2002;9:95-101.
- [15] Kuroda K-i, Nakagawa-izumi A. Analytical pyrolysis of lignin: Products stemming from β -5 substructures. *Org. Geochem.* 2006;37(6):665-73.
- [16] Karnjanakom S, Guan G, Asep B, Du X, Hao X, Samart C, Abudula A. Catalytic steam reforming of tar derived from steam gasification of sunflower stalk over ethylene glycol assisting prepared Ni/MCM-41. *Energy Convers. Manage.* 2015;98:359-68.
- [17] Kaewpanha M, Guan G, Hao X, Wang Z, Kasai Y, Kusakabe K, Abudula A. Steam co-gasification of brown seaweed and land-based biomass. *Fuel Process. Technol.* 2014;120:106-12.
- [18] Widayatno WB, Guan G, Rizkiana J, Hao X, Wang Z, Samart C, Abudula A. Steam reforming of tar derived from *Fallopia Japonica* stem over its own chars prepared at different conditions. *Fuel.* 2014;132:204-10.
- [19] Patel M, Kumar A. Production of renewable diesel through the hydroprocessing of lignocellulosic biomass-derived bio-oil: A review. *Renewable and Sustainable Energy Rev.* 2016;58:1293-307.

- [20] Cheng S, Wei L, Julson J, Muthukumarappan K, Kharel PR. Upgrading pyrolysis bio-oil to biofuel over bifunctional Co-Zn/HZSM-5 catalyst in supercritical methanol. *Energy Convers. Manage.* 2017;147:19-28.
- [21] Mentzel UV, Holm MS. Utilization of biomass: Conversion of model compounds to hydrocarbons over zeolite H-ZSM-5. *Appl. Catal. A.* 2011;396(1-2):59-67.
- [22] Carlson TR, Jae J, Lin Y-C, Tompsett GA, Huber GW. Catalytic fast pyrolysis of glucose with HZSM-5: The combined homogeneous and heterogeneous reactions. *J. Catal.* 2010;270(1):110-24.
- [23] Foster AJ, Jae J, Cheng Y-T, Huber GW, Lobo RF. Optimizing the aromatic yield and distribution from catalytic fast pyrolysis of biomass over ZSM-5. *Appl. Catal. A.* 2012;423-424:154-61.
- [24] TOSOH Corp., Zeolite, <http://www.tosoh.co.jp/zeolite/tosoh/pdfs/catalog.pdf>, (2017) (accessed 28.03.17).
- [25] Baerlocher C, McCusker LB, Olson D. *Atlas of Zeolite Framework Types*, sixth ed., Elsevier Science, Amsterdam, 2007.
- [26] Brebu M, Vasile C. Thermal degradation of lignin – a review, *Cellul. Chem. Technol.* 2010;44:353–363.
- [27] Zones SI, Harris TV. The constraint index test revisited: anomalies based upon new zeolite structure types, *Microporous Mesoporous Mater.* 2000;35–36:31–46.
- [28] Chu YF. Catalytic reforming with improved zeolite catalysts, U.S. Patent 4,927, 525, 1988.
- [29] French R, Czernik S. Catalytic pyrolysis of biomass for biofuels production. *Fuel Process. Technol.* 2010;91(1):25-32.
- [30] Smirnov AA, Geng Z, Khromova SA, Zavarukhin SG, Bulavchenko OA, Saraev AA, Kaichev VV, Ermakov DY, Yakovlev VA. Nickel molybdenum carbides: Synthesis, characterization, and catalytic activity in hydrodeoxygenation of anisole and ethyl caprate. *J. Catal.* 2017;354:61-77.
- [31] Furimsky E, Massoth FE. Deactivation of hydroprocessing catalysts. *Catal. Today.* 1999;52:381-495.

- [32] Guichard B, Roy-Auberger M, Devers E, Rebours B, Quoineaud AA, Digne M. Characterization of aged hydrotreating catalysts. Part I: Coke depositions, study on the chemical nature and environment. *Appl. Catal. A*. 2009;367(1-2):1-8.
- [33] Karnjanakom S, Bayu A, Hao X, Kongparakul S, Samart C, Abudula A, Guan G. Selectively catalytic upgrading of bio-oil to aromatic hydrocarbons over Zn, Ce or Ni-doped mesoporous rod-like alumina catalysts. *J. Mol. Catal. A: Chem.* 2016;421:235-44.
- [34] Kurnia I, Karnjanakom S, Bayu A, Yoshida A, Rizkiana J, Prakoso T, Abudula A, Guan G. In – situ catalytic upgrading of bio-oil derived from fast pyrolysis of lignin over high aluminum zeolites. *Fuel Process. Technol.* 2017;167:730-7.
- [35] Veses A, Puértolas B, Callén MS, García T. Catalytic upgrading of biomass derived pyrolysis vapors over metal-loaded ZSM-5 zeolites: Effect of different metal cations on the bio-oil final properties. *Microporous Mesoporous Mater.* 2015;209:189-96.
- [36] Vichaphund S, Aht-ong D, Sricharoenchaikul V, Atong D. Catalytic upgrading pyrolysis vapors of Jatropha waste using metal promoted ZSM-5 catalysts: An analytical PY-GC/MS. *Renewable Energy*. 2014;65:70-7.
- [37] Karnjanakom S, Guan G, Asep B, Hao X, Kongparakul S, Samart C, Abudula A. Catalytic Upgrading of Bio-Oil over Cu/MCM-41 and Cu/KIT-6 Prepared by β -Cyclodextrin-Assisted Coimpregnation Method. *J. Phys Chem.* 2016;120(6):3396-407.
- [38] Widayatno WB, Guan G, Rizkiana J, Yang J, Hao X, Tsutsumi A, et al. Upgrading of bio-oil from biomass pyrolysis over Cu-modified β -zeolite catalyst with high selectivity and stability. *Appl. Catal. B*. 2016;186:166-72.
- [39] Li C, Ma J, Xiao Z, Hector SB, Liu R, Zuo S, Xie X, Zhang A, Wu H, Liu Q. Catalytic cracking of Swida wilsoniana oil for hydrocarbon biofuel over Cu-modified ZSM-5 zeolite. *Fuel*. 2018;218:59-66.
- [40] Wanke SE, Flynn PC. The Sintering of Supported Metal Catalysts. *Cat. Rev.*

2006;12(1):93-135.

- [41] Zhao X, Wei L, Julson J, Gu Z, Cao Y. Catalytic cracking of inedible camelina oils to hydrocarbon fuels over bifunctional Zn/ZSM-5 catalysts. *Korean J. Chem. Eng.* 2015;32(8):1528-41.
- [42] Zhang Y, Niu Y, Zou H, Lei Y, Zheng J, Zhuang H, Hui S. Characteristics of biomass fast pyrolysis in a wire-mesh reactor. *Fuel.* 2017;200:225-35.
- [43] Vichaphund S, Aht-ong D, Sricharoenchaikul V, Atong D. Production of aromatic compounds from catalytic fast pyrolysis of *Jatropha* residues using metal/HZSM-5 prepared by ion-exchange and impregnation methods. *Renewable Energy.* 2015;79:28-37.
- [44] Mihalcik DJ, Mullen CA, Boateng AA. Screening acidic zeolites for catalytic fast pyrolysis of biomass and its components. *J. Anal. Appl. Pyrolysis.* 2011;92(1):224-32.
- [45] Karnjanakom S, Suriya-umporn T, Bayu A, Kongparakul S, Samart C, Fushimi C, Abudula A, Guan G. High selectivity and stability of Mg-doped Al-MCM-41 for in-situ catalytic upgrading fast pyrolysis bio-oil. *Energy Convers. Manage.* 2017;142:272-85.
- [46] Bin F, Song C, Lv G, Song J, Wu S, Li X. Selective catalytic reduction of nitric oxide with ammonia over zirconium-doped copper/ZSM-5 catalysts. *Appl. Catal. B.* 2014;150-151:532-43.
- [47] Nava R, Pawelec B, Castaño P, Álvarez-Galván MC, Loricera CV, Fierro JLG. Upgrading of bio-liquids on different mesoporous silica-supported CoMo catalysts. *Appl. Catal. B.* 2009;92(1-2):154-67.
- [48] Cheng S, Wei L, Julson J, Muthukumarappan K, Kharel PR. Upgrading pyrolysis bio-oil biofuel over bifunctional Co-Zn/HZSM-5 catalyst in supercritical methanol. *Energy Convers. Manage.* 2017;147:19-28.
- [49] Peng J, Chen P, Lou H, Zheng X. Catalytic upgrading of bio-oil by HZSM-5 in sub- and super-critical ethanol. *Bioresour Technol.* 2009;100(13):3415-8.

- [50] Katada N, Suzuki K, Noda T, Sastre G, Niwa M. Correlation between Brønsted Acid Strength and Local Structure in Zeolites. *J. Phys Chem.* 2009; 113:19208–17.
- [51] Kouva S, Kanervo J, Schüßler F, Olindo R, Lercher JA, Krause O. Sorption and diffusion parameters from vacuum-TPD of ammonia on H-ZSM-5. *Chem. Eng. Sci.* 2013;89:40-8





ภาคผนวก

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
CHULALONGKORN UNIVERSITY

ภาคผนวก ก

ปริมาณสัมพัทธ์ขององค์ประกอบในน้ำมันชีวภาพหลังกระบวนการไพโรไลซิสแบบเร็ว
และปรับปรุงคุณภาพเชิงเร่งปฏิกิริยาของน้ำมันด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาและไม่ใช้ตัวเร่ง
ปฏิกิริยา

ตารางที่ ก.1 ปริมาณสัมพัทธ์ขององค์ประกอบในน้ำมันชีวภาพหลังกระบวนการไพโรไลซิสแบบเร็ว
ของลำต้นทานตะวัน

องค์ประกอบ	ไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา	H-ZSM5	H-Beta	H-USY
กรด	16.97	0.14	-	-
คีโตน	34.45	0.12	-	-
ฟีนอล	33.94	-	-	-
แอลดีไฮด์	2.95	-	-	-
อะลิฟาติกไฮโดรคาร์บอน	1.64	-	-	-
อะโรมาติกไฮโดรคาร์บอน	1.83	98.51	100.00	100.00
อื่นๆ	8.21	1.23	-	-

ตารางที่ ก.2 ปริมาณสัมพัทธ์ขององค์ประกอบในน้ำมันชีวภาพหลังกระบวนการไพโรไลซิสแบบเร็ว
ของไม้สนซีดาร์

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
CHULALONGKORN UNIVERSITY

องค์ประกอบ	ไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา	H-ZSM5	H-beta	H-USY
กรด	11.28	0.69	-	-
คีโตน	24.34	-	-	-
ฟีนอล	30.51	10.56	-	-
แอลดีไฮด์	6.88	-	-	-
อะลิฟาติกไฮโดรคาร์บอน	0.74	0.91	-	-
อะโรมาติกไฮโดรคาร์บอน	0.77	86.84	99.64	100.00
อื่นๆ	25.50	1.00	0.36	-

ตารางที่ ก.3 ปริมาณสัมพัทธ์ขององค์ประกอบในน้ำมันชีวภาพหลังกระบวนการไพโรไลซิสแบบเร็วของลำตันเจแปนนิสน้ำตืด

องค์ประกอบ	ไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา	H-ZSM5	H-beta	H-USY
กรด	18.38	8.82	41.06	43.78
คีโตน	31.02	-	-	-
ฟีนอล	23.46	1.92	-	-
แอลดีไฮด์	5.38	-	-	-
อะลิฟาติกไฮโดรคาร์บอน	1.52	-	-	-
แอโรมาติกไฮโดรคาร์บอน	1.23	86.17	58.94	56.22
อื่นๆ	19.01	3.08	-	-

ตารางที่ ก.4 ปริมาณสัมพัทธ์ขององค์ประกอบในน้ำมันชีวภาพหลังกระบวนการไพโรไลซิสแบบเร็วของลำตันแอปเปิ้ล

องค์ประกอบ	ไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา	H-ZSM5	H-beta	H-USY
กรด	19.93	9.20	24.47	38.33
คีโตน	27.54	0.20	-	-
ฟีนอล	19.76	1.78	-	-
แอลดีไฮด์	8.93	-	-	-
อะลิฟาติกไฮโดรคาร์บอน	-	-	-	-
แอโรมาติกไฮโดรคาร์บอน	6.17	84.64	75.54	61.67
อื่นๆ	17.68	4.18	-	-

ภาคผนวก ข
องค์ประกอบของน้ำมันชีวภาพหลังกระบวนการไพโรไลซิสแบบเร็ว
ที่ไม่ได้ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาใน “อื่นๆ”

ตารางที่ ข.1 องค์ประกอบของน้ำมันชีวภาพหลังกระบวนการไพโรไลซิสแบบเร็วของลำต้นทานตะวัน

องค์ประกอบ	ปริมาณสัมพัทธ์ (%)
1-Butanol,3-methyl-,	1.95
Benzene,1,2,3-trimethoxy-5-methyl-	1.94
1,2,4-Trimethoxybenzene	1.66
1H-Pyrrole,1-methyl-	0.53
Ethanol,2-(pentyloxy)-	0.50
Pyrrole	0.42
2-Methylpiperidine, 1,2-Dimethylpyrrolidine	0.37
Acetonitrile,(dimethylamino)-	0.37

ตารางที่ ข.2 องค์ประกอบของน้ำมันชีวภาพหลังกระบวนการไพโรไลซิสแบบเร็วของไม้สนซีดาร์

องค์ประกอบ	ปริมาณสัมพัทธ์ (%)
D-Allose	8.73
3,5-Dimethylpyrazole	2.73
3-Furanmethanol	2.14
Vanillin	1.50
Apocynin	1.10
2-Methoxy-N-methylethylamine	0.76
Ethyl pipercolinate	0.43
2,3-Anhydro-d-mannosan	0.28

ตารางที่ ข.3 องค์ประกอบของน้ำมันชีวภาพหลังกระบวนการไพโรไลซิสแบบเร็วของลำต้นเจแปน
นีสเนื้อตวัด

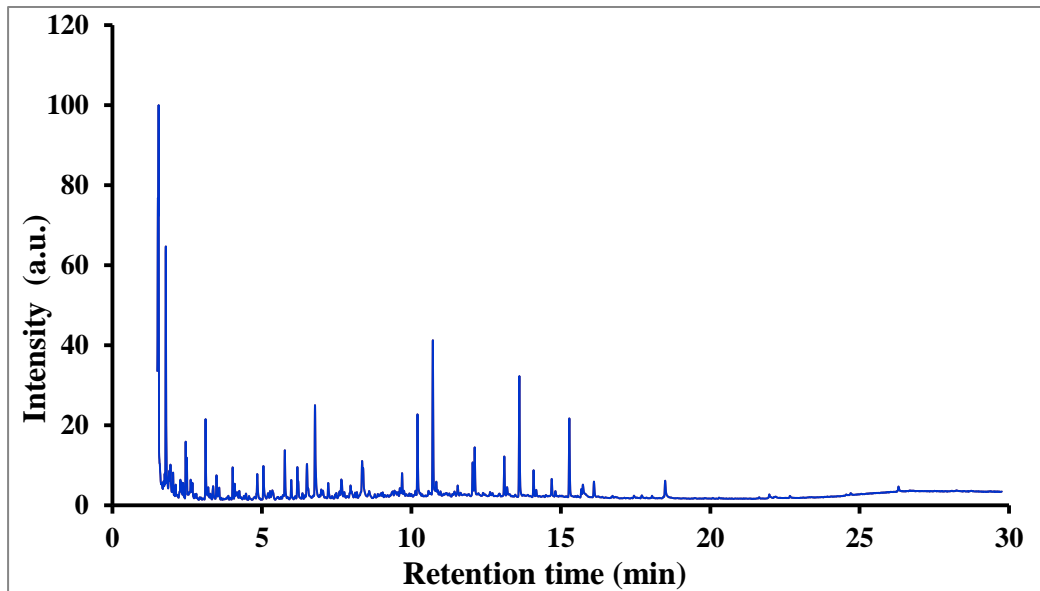
องค์ประกอบ	ปริมาณสัมพัทธ์ (%)
Benzofuran,2,3-dihydro-	6.16
Furfural	3.01
D-Allose	1.90
3-Furanmethanol	1.80
Benzenemethanol,2,5-dimethoxy-,acetate	1.52
1,2,3-Trimethoxybenzene	1.34
1,2-Ethandiol,diacetate	0.89
3-Buten-1-amine,N,N-diethyl-	0.71
Benzene,1,2,3-trimethoxy-5-methyl-	0.62
Vanillin	0.42
Oxazolidine,2,2-diethyl-3-methyl-	0.36
Orcinol	0.30
1,4:3,6-Dianhydro-.alpha.-d-glucopyranose	0.29
2-Propyl-1-pentanol	0.26
Ethyl pipercolinate	0.24

ตารางที่ ข.4 องค์ประกอบของน้ำมันชีวภาพหลังกระบวนการไพโรไลซิสแบบเร็วของลำตันแอปเปิ้ล

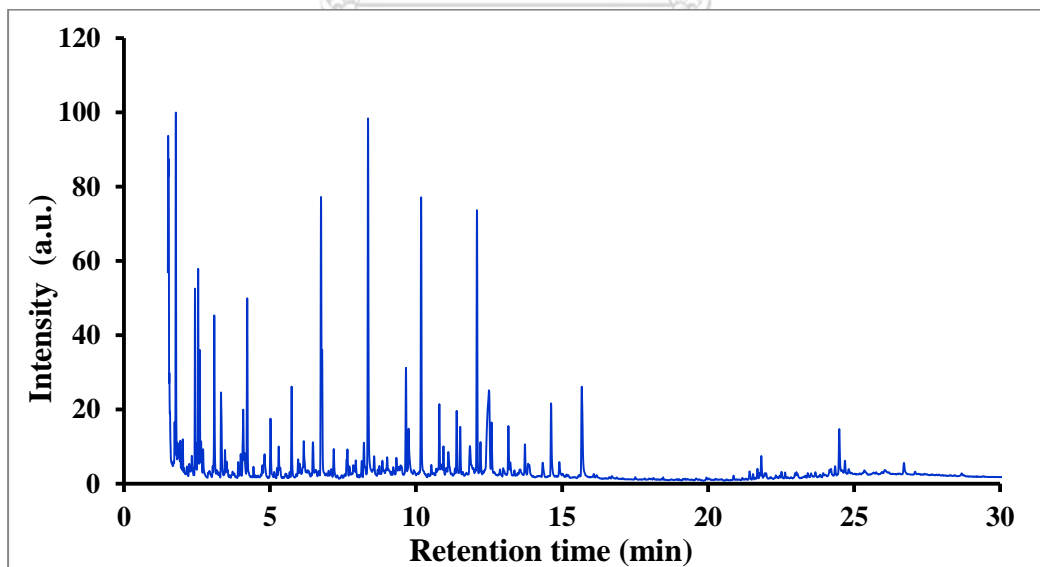
องค์ประกอบ	ปริมาณสัมพัทธ์ (%)
D-Allose	6.74
Furfural	3.71
1,2,3-Trimethoxybenzene	2.50
2-Furanmethanol	2.16
Oxazolidine,2,2-diethyl-3-methyl-	1.62
Cyclopropylcarbinol	1.17
1,2-Ethanediol,diacetate	1.13
Iron,tricarbonyl[(O,1,2,3-eta.)-methyl2-propenoate]-	0.93
Benzene,1,2,3-trimethoxy-5-methyl-	0.92
3-Buten-1-amine,N,N-diethyl-	0.76
4-Piperidinemethanamine	0.70
1,3-Di-O-acetyl-.alpha.-.beta.-d-ribose	0.67
Benzenemethanol,2,5-dimethoxy-,acetate	0.62
Ethyl pipercolinate	0.48
2-Ethylcyclohexanol	0.42
1,3-Propanediol,2-(hydroxymethyl)-2-nitro-	0.41
1,4:3,6-Dianhydro-.alpha.-d-glucopyranose	0.32
Benzofuran,2,3-dihydro-	0.26
1,4-Benzodioxin,2,3,4a,5,6,7-hexahydro-	0.23

ภาคผนวก ค

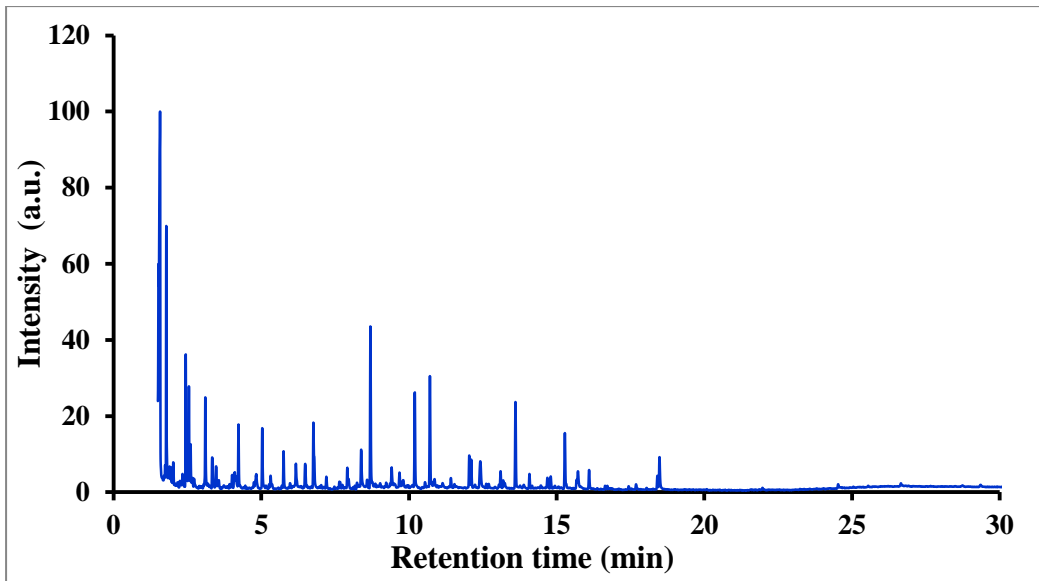
GC โครมาโทแกรมขององค์ประกอบในน้ำมันชีวภาพ



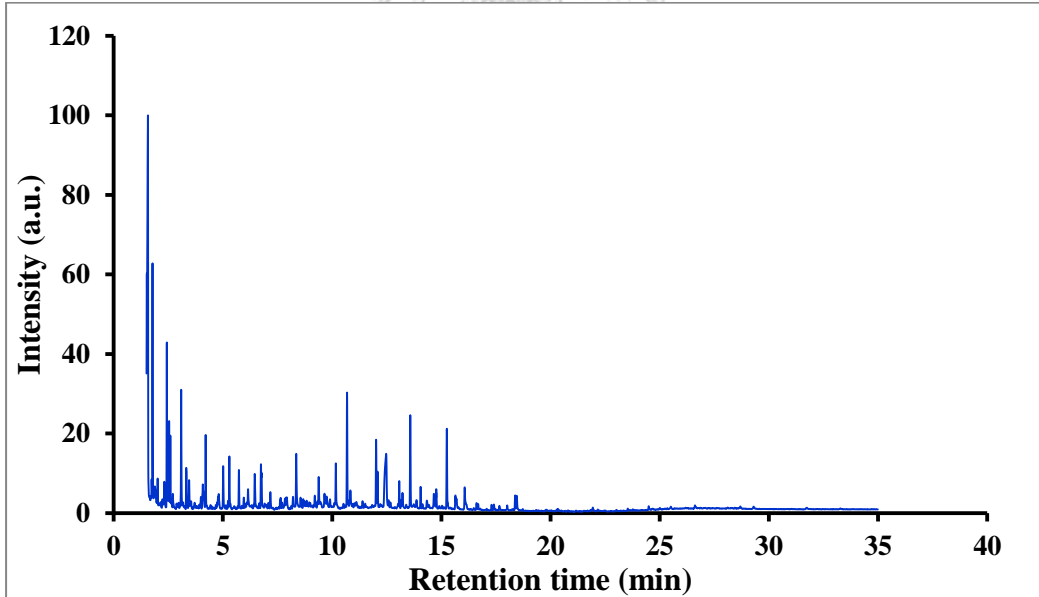
รูปที่ ค.1 โครมาโทแกรมขององค์ประกอบในน้ำมันชีวภาพได้จากหลังกระบวนการไพโรไลซิสแบบเร็วของลำต้นทานตะวันที่ไม่ผ่านการปรับปรุงคุณภาพน้ำมันชีวภาพ



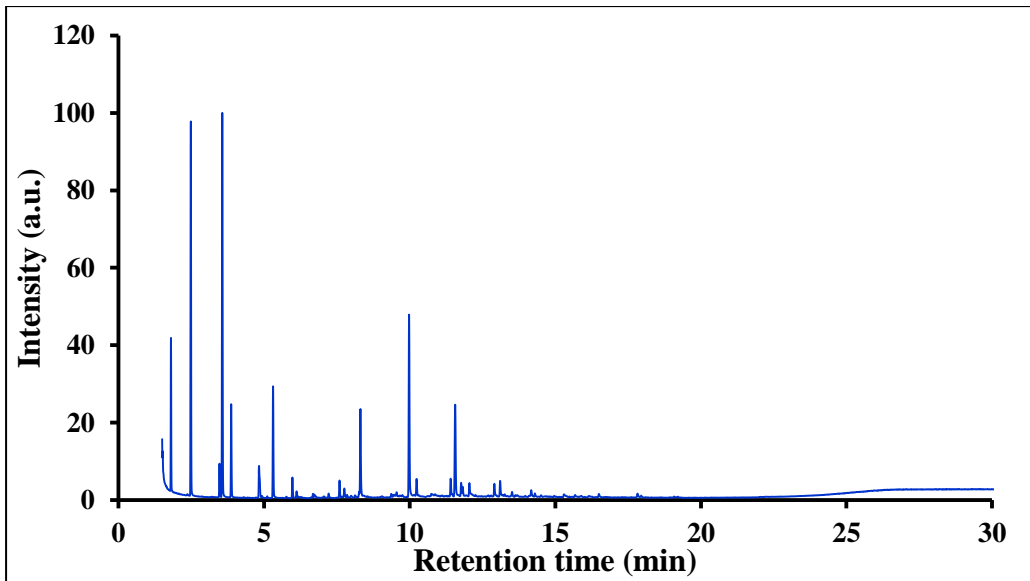
รูปที่ ค.2 โครมาโทแกรมขององค์ประกอบในน้ำมันชีวภาพได้จากหลังกระบวนการไพโรไลซิสแบบเร็วของไม้สนซีดาร์ที่ไม่ผ่านการปรับปรุงคุณภาพน้ำมันชีวภาพ



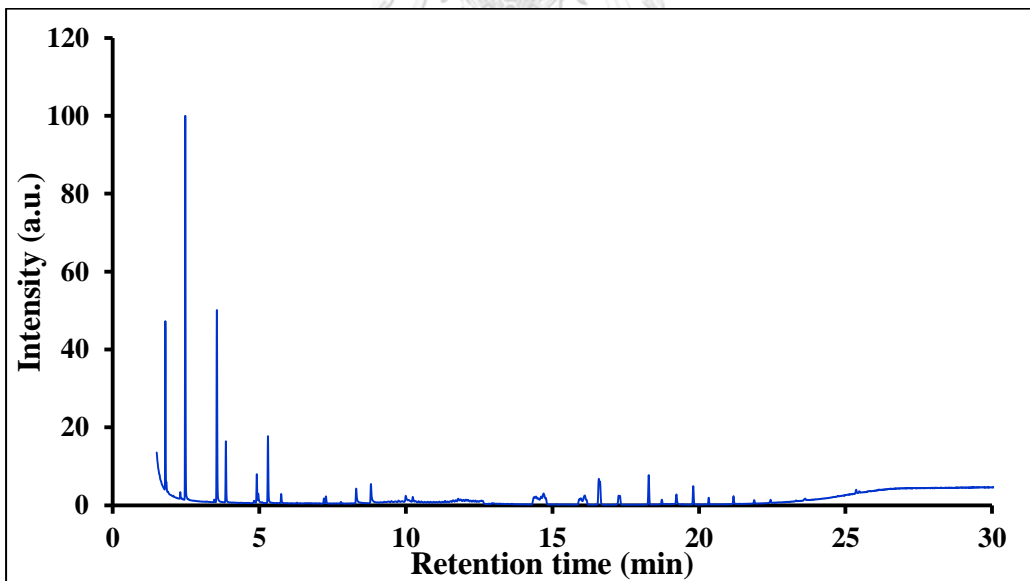
รูปที่ ค.3 โครมาโทแกรมขององค์ประกอบในน้ำมันชีวภาพได้จากหลังกระบวนการไพโรไลซิสแบบเร็วของลำต้นเจแปนนิสนี้อวดิวดที่ไม่ผ่านการปรับปรุงคุณภาพน้ำมันชีวภาพ



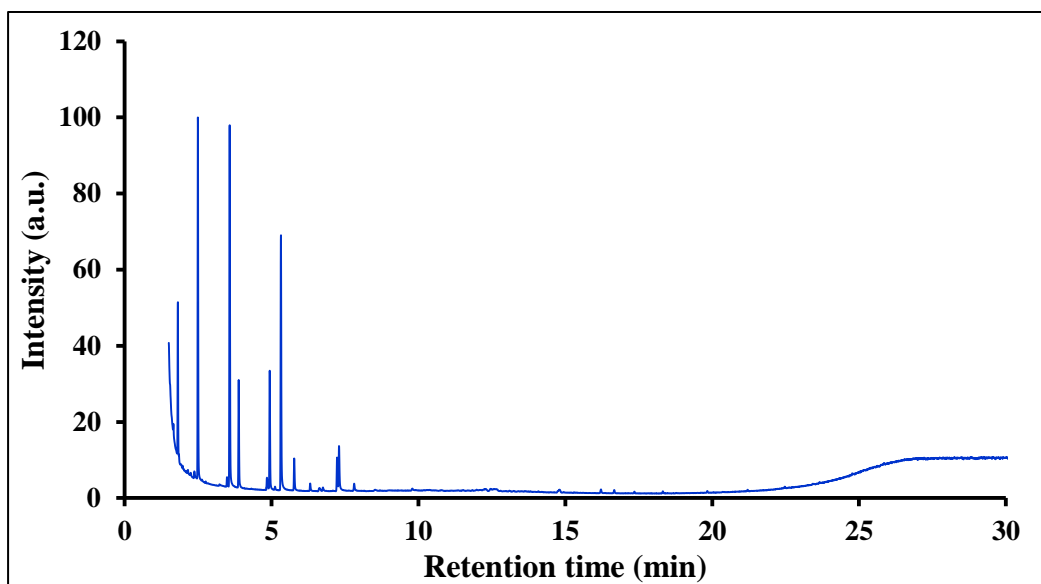
รูปที่ ค.4 โครมาโทแกรมขององค์ประกอบในน้ำมันชีวภาพได้จากหลังกระบวนการไพโรไลซิสแบบเร็วของลำต้นแอปเปิ้ลที่ไม่ผ่านการปรับปรุงคุณภาพน้ำมันชีวภาพ



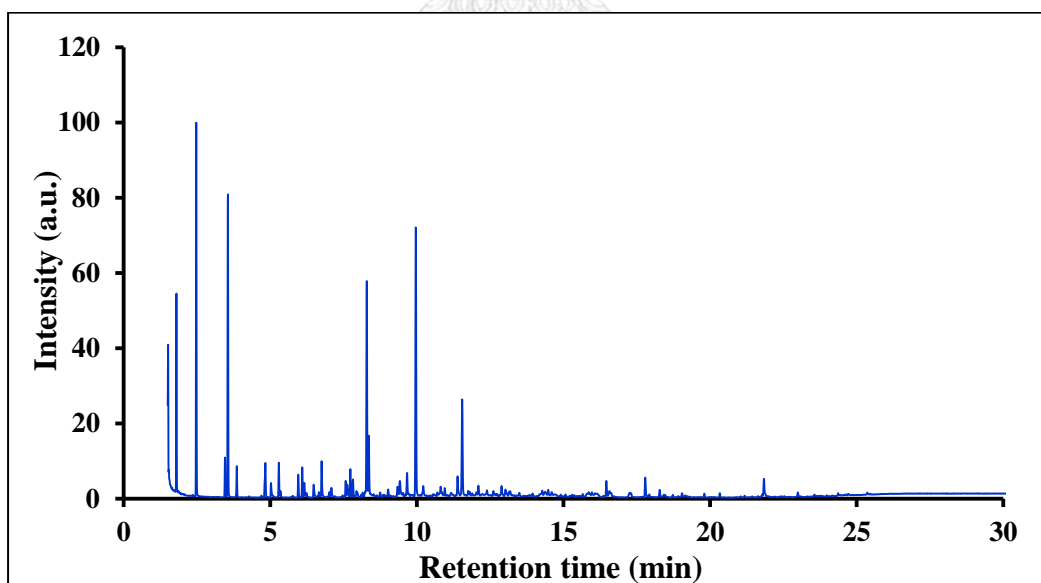
รูปที่ ค.5 โครมาโทแกรมขององค์ประกอบในน้ำมันชีวภาพได้จากหลังกระบวนการไพโรไลซิสแบบเร็วของลำต้นทานตะวันและผ่านการปรับปรุงคุณภาพเชิงเร่งปฏิกิริยาของน้ำมันชีวภาพด้วย H-ZSM-5



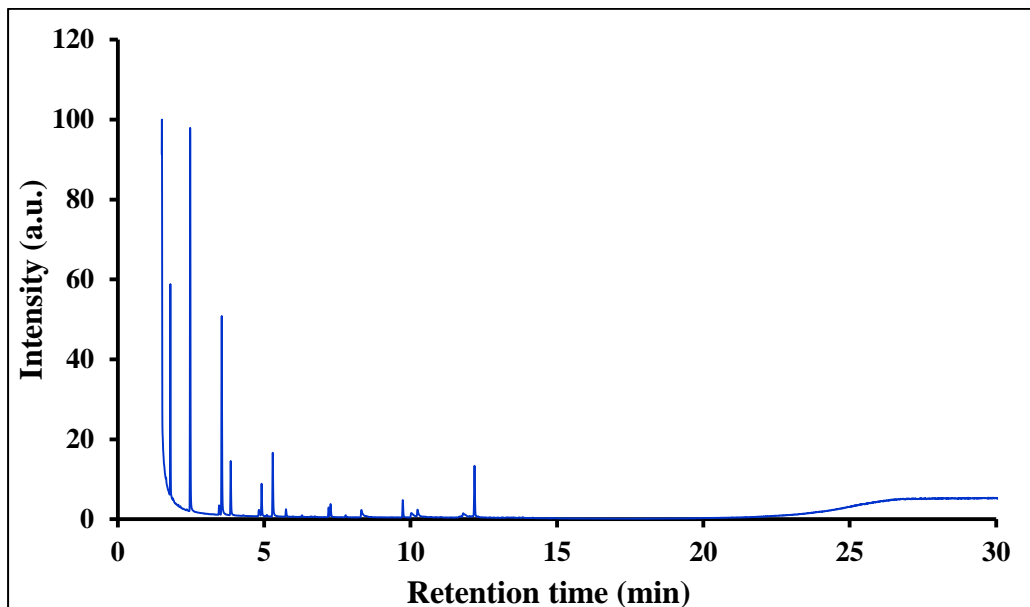
รูปที่ ค.6 โครมาโทแกรมขององค์ประกอบในน้ำมันชีวภาพได้จากหลังกระบวนการไพโรไลซิสแบบเร็วของลำต้นทานตะวันและผ่านการปรับปรุงคุณภาพเชิงเร่งปฏิกิริยาของน้ำมันชีวภาพด้วย H-Beta



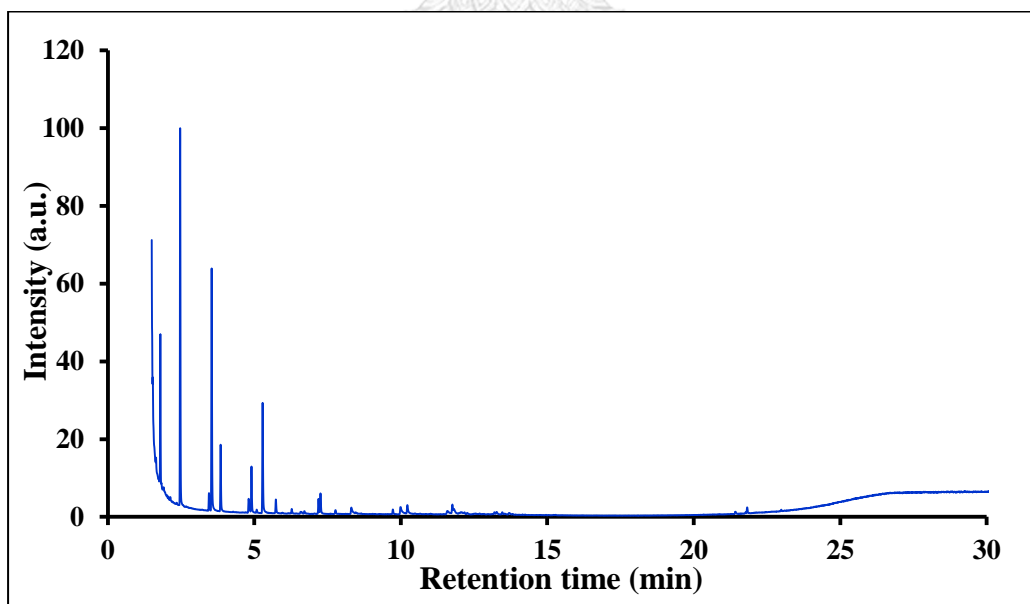
รูปที่ ค.7 โครมาโทแกรมขององค์ประกอบในน้ำมันชีวภาพได้จากหลังกระบวนการไพโรไลซิสแบบเร็วของลำต้นทานตะวันและผ่านการปรับปรุงคุณภาพเชิงเร่งปฏิกิริยาของน้ำมันชีวภาพด้วย H-USY



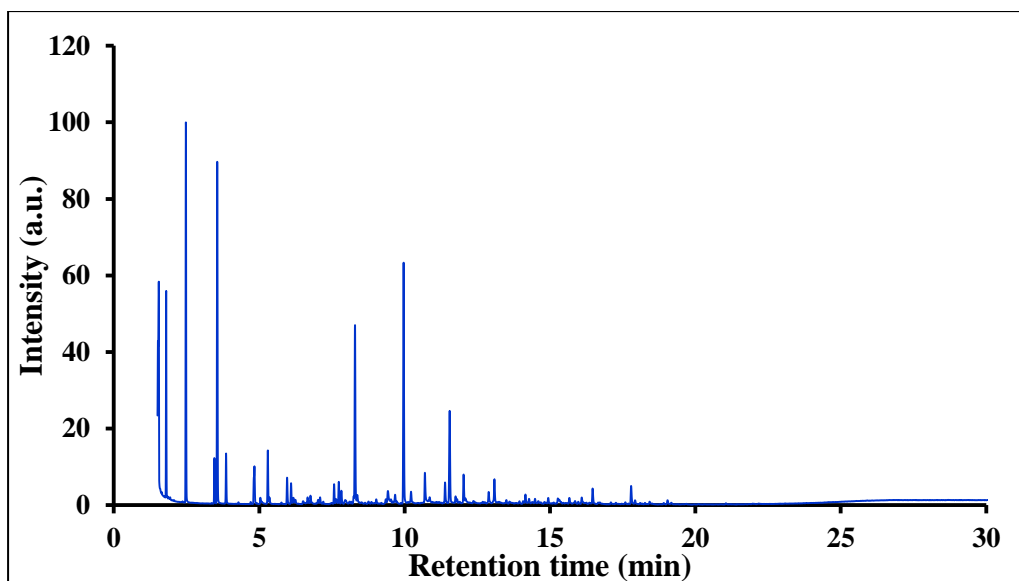
รูปที่ ค.8 โครมาโทแกรมขององค์ประกอบในน้ำมันชีวภาพได้จากหลังกระบวนการไพโรไลซิสแบบเร็วของไม้สนซีดาร์และผ่านการปรับปรุงคุณภาพเชิงเร่งปฏิกิริยาของน้ำมันชีวภาพด้วย H-ZSM-5



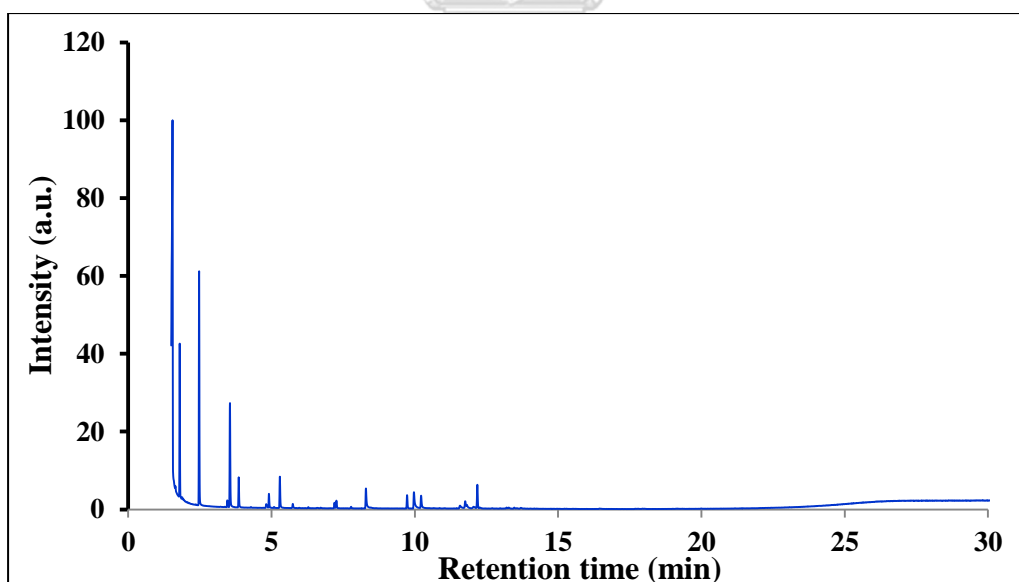
รูปที่ ค.9 โครมาโทแกรมขององค์ประกอบในน้ำมันชีวภาพได้จากหลังกระบวนการไพโรไลซิสแบบเร็วของไม้สนซีดาร์และผ่านการปรับปรุงคุณภาพเชิงเร่งปฏิกิริยาของน้ำมันชีวภาพด้วย H-Beta



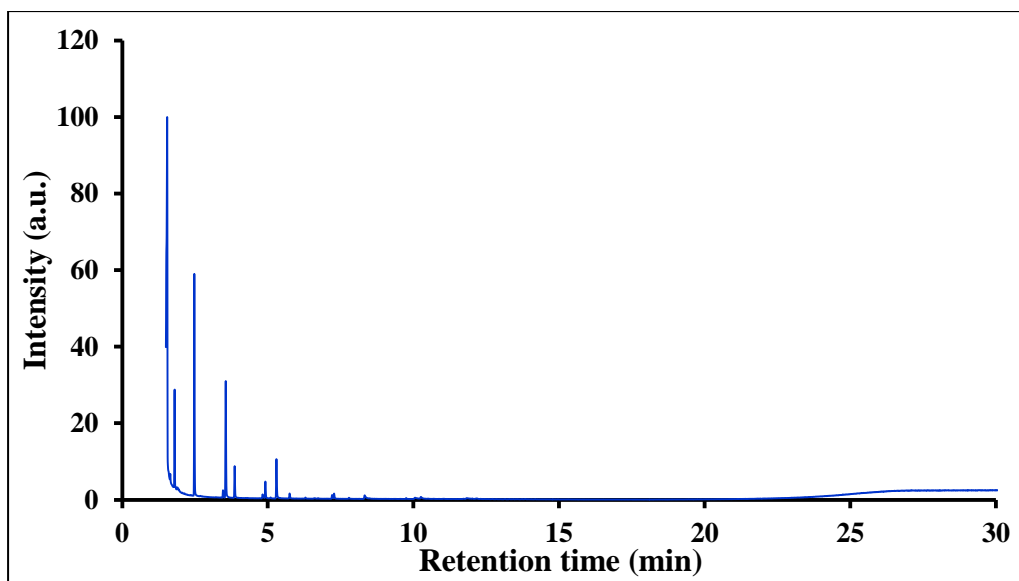
รูปที่ ค.10 โครมาโทแกรมขององค์ประกอบในน้ำมันชีวภาพได้จากหลังกระบวนการไพโรไลซิสแบบเร็วของไม้สนซีดาร์และผ่านการปรับปรุงคุณภาพเชิงเร่งปฏิกิริยาของน้ำมันชีวภาพด้วย H-USY



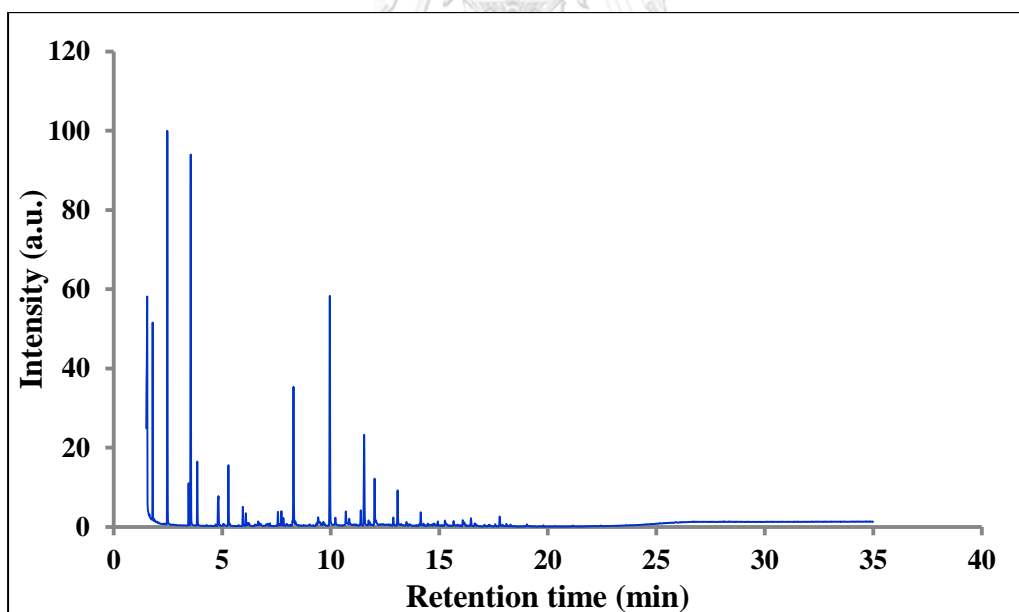
รูปที่ ค.11 โครมาโทแกรมขององค์ประกอบในน้ำมันชีวภาพได้จากหลังกระบวนการไพโรไลซิสแบบเร็วของลำต้นเจแปนนิสนื้อตวีตและผ่านการปรับปรุงคุณภาพเชิงเร่งปฏิกิริยาของน้ำมันชีวภาพด้วย H-ZSM-5



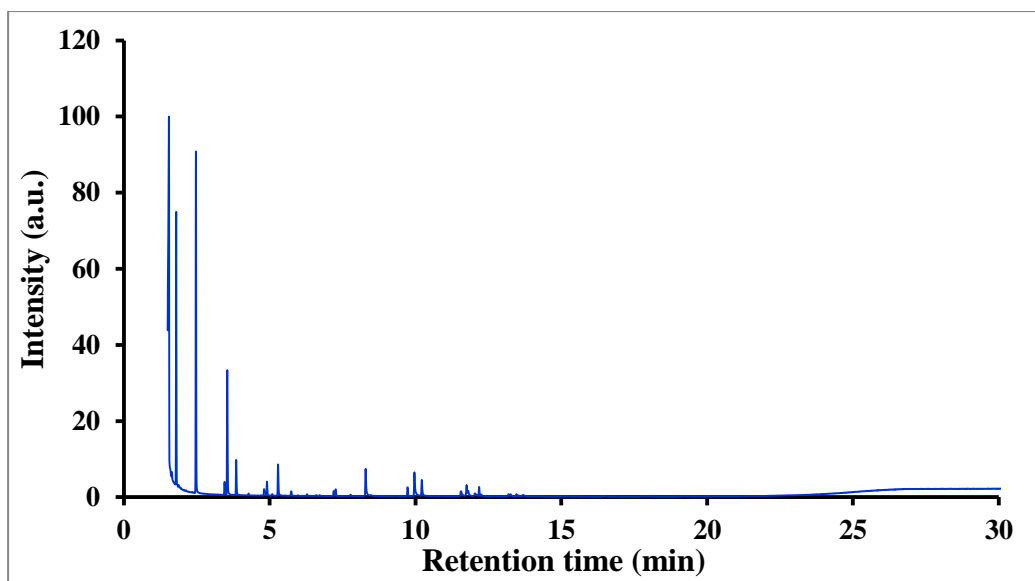
รูปที่ ค.12 โครมาโทแกรมขององค์ประกอบในน้ำมันชีวภาพได้จากหลังกระบวนการไพโรไลซิสแบบเร็วของลำต้นเจแปนนิสนื้อตวีตและผ่านการปรับปรุงคุณภาพเชิงเร่งปฏิกิริยาของน้ำมันชีวภาพด้วย H-Beta



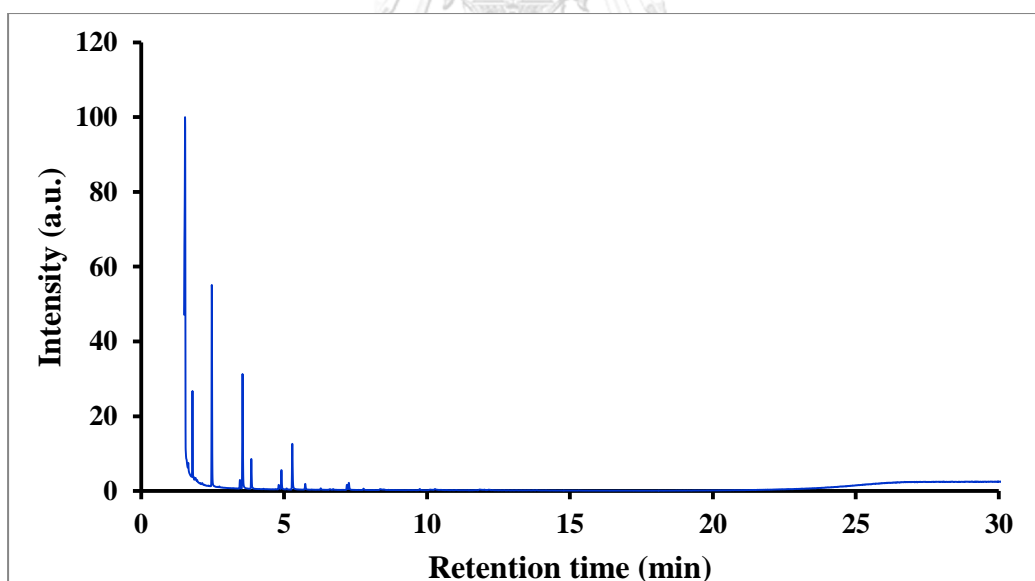
รูปที่ ค.13 โครมาโทแกรมขององค์ประกอบในน้ำมันชีวภาพได้จากหลังกระบวนการไพโรไลซิสแบบเร็วของลำต้นเจแปนนิสนี้อวดวิดและผ่านการปรับปรุงคุณภาพเชิงเร่งปฏิกิริยาของน้ำมันชีวภาพด้วย H-USY



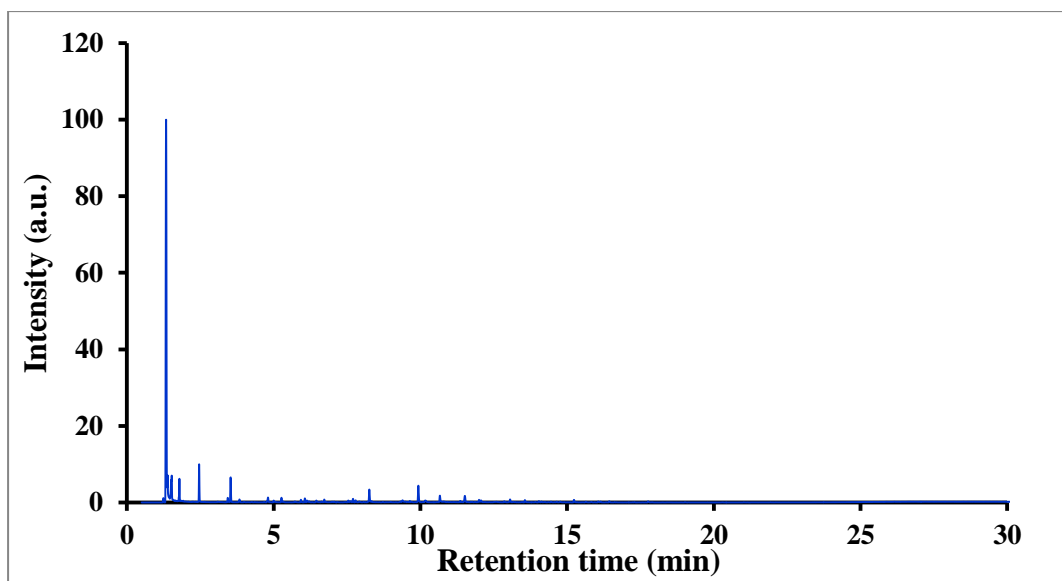
รูปที่ ค.14 โครมาโทแกรมขององค์ประกอบในน้ำมันชีวภาพได้จากหลังกระบวนการไพโรไลซิสแบบเร็วของลำต้นแอปเปิ้ลและผ่านการปรับปรุงคุณภาพเชิงเร่งปฏิกิริยาของน้ำมันชีวภาพด้วย H-ZSM-5



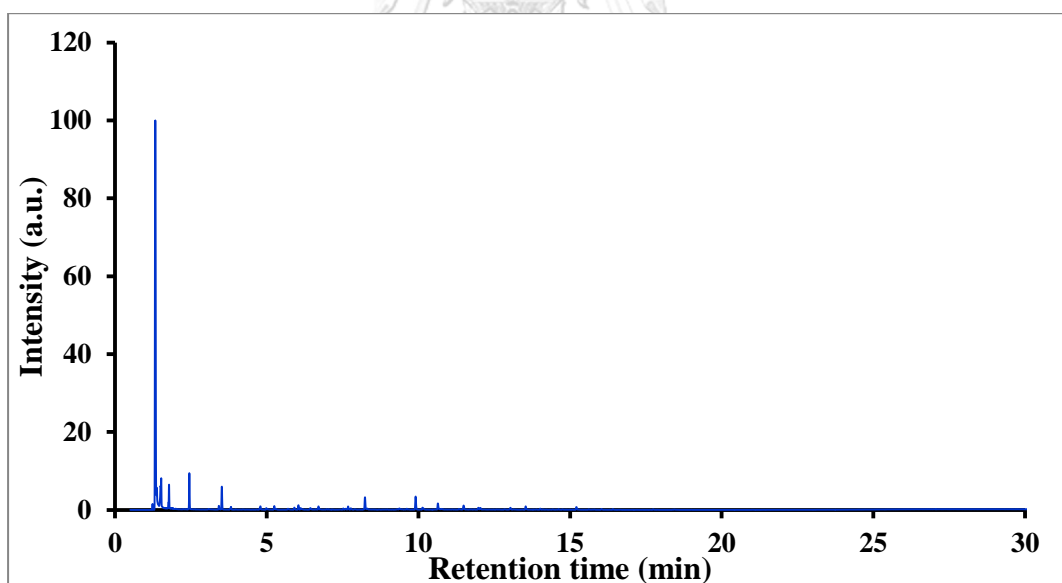
รูปที่ ค.15 โครมาโทแกรมขององค์ประกอบในน้ำมันชีวภาพได้จากหลังกระบวนการไพโรไลซิสแบบเร็วของลำต้นแอปเปิ้ลและผ่านการปรับปรุงคุณภาพเชิงเร่งปฏิกิริยาของน้ำมันชีวภาพด้วย H-Beta



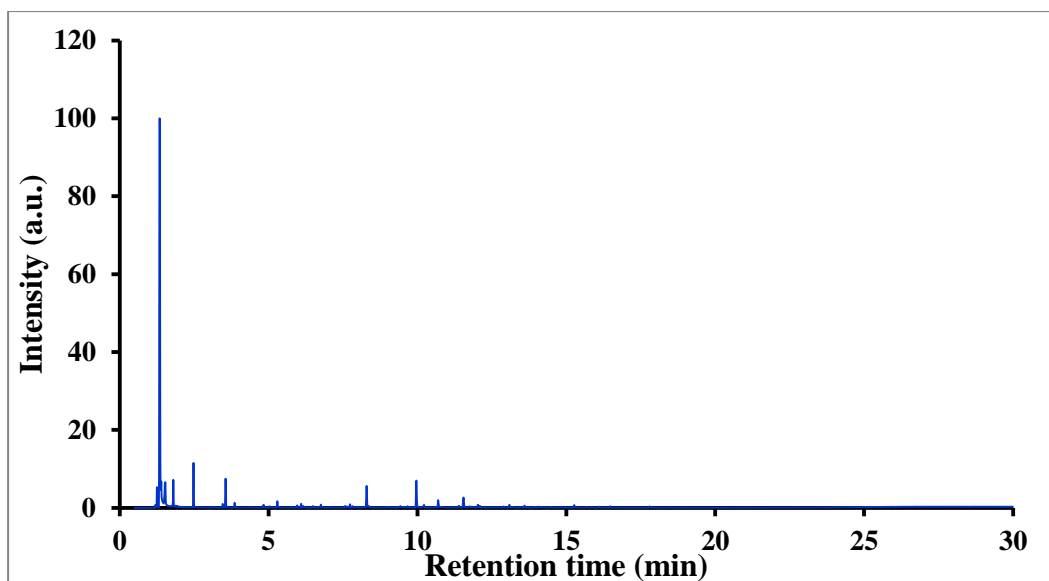
รูปที่ ค.16 โครมาโทแกรมขององค์ประกอบในน้ำมันชีวภาพได้จากหลังกระบวนการไพโรไลซิสแบบเร็วของลำต้นแอปเปิ้ลและผ่านการปรับปรุงคุณภาพเชิงเร่งปฏิกิริยาของน้ำมันชีวภาพด้วย H-USY



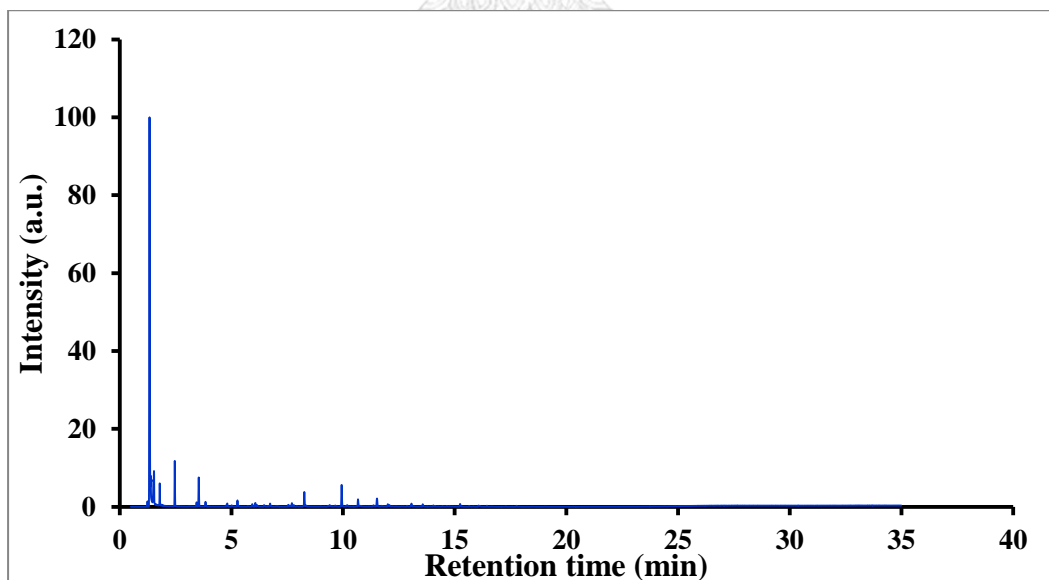
รูปที่ ค.17 โครมาโทแกรมขององค์ประกอบในน้ำมันชีวภาพได้จากหลังกระบวนการไพโรไลซิสแบบเร็วของลำต้นทานตะวันและผ่านการปรับปรุงคุณภาพเชิงเร่งปฏิกิริยาของน้ำมันชีวภาพด้วย H-ZSM-5 (การศึกษาส่วนที่สอง biomass/cat = 1:1)



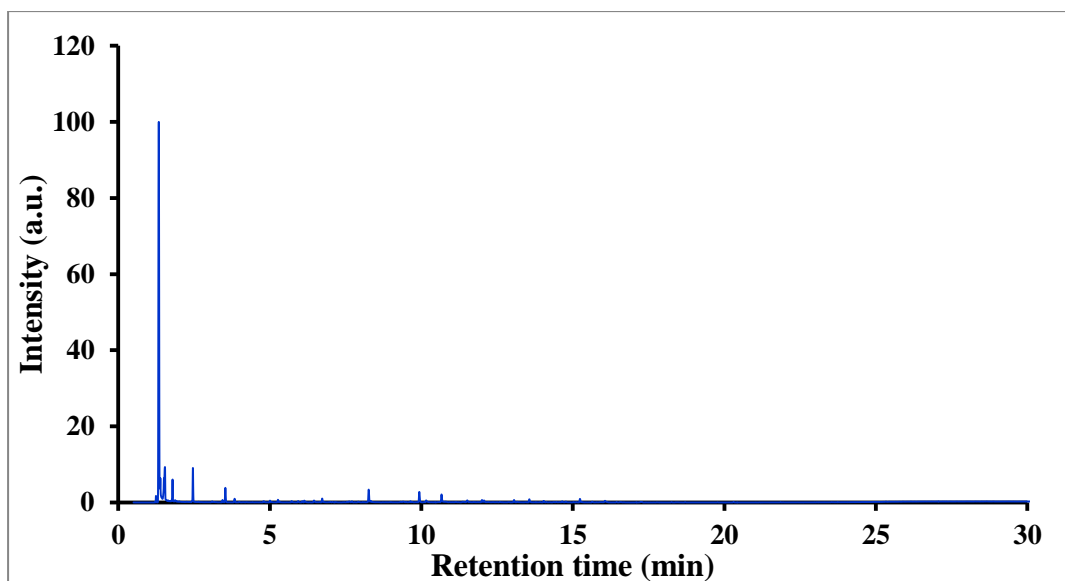
รูปที่ ค.18 โครมาโทแกรมขององค์ประกอบในน้ำมันชีวภาพได้จากหลังกระบวนการไพโรไลซิสแบบเร็วของลำต้นทานตะวันและผ่านการปรับปรุงคุณภาพเชิงเร่งปฏิกิริยาของน้ำมันชีวภาพด้วย Cu/H-ZSM-5 ที่เตรียมด้วยวิธีแลกเปลี่ยนไอออน (การศึกษาส่วนที่สอง biomass/cat = 1:1)



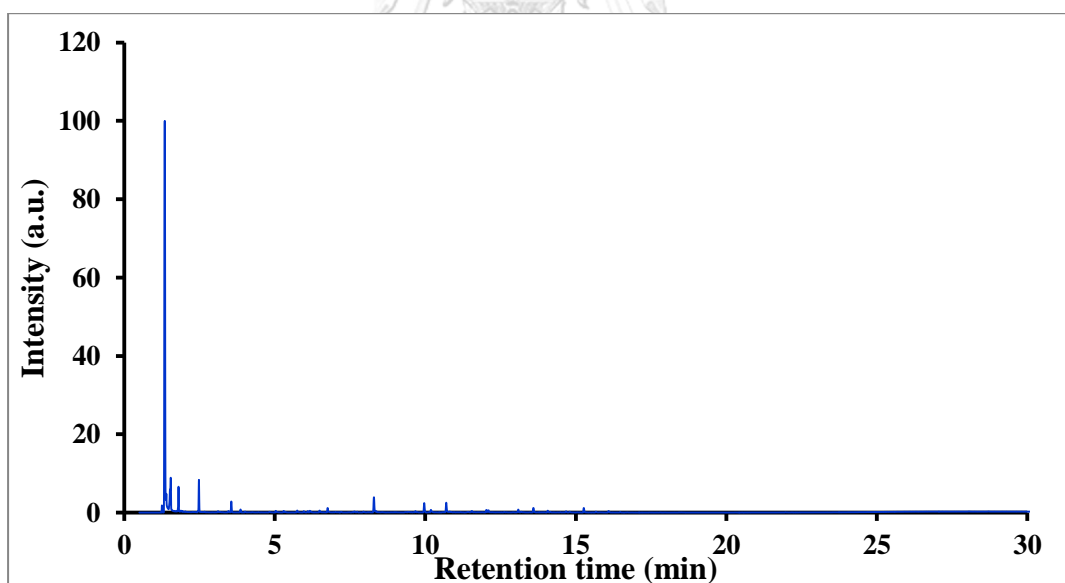
รูปที่ ค.19 โครมาโทแกรมขององค์ประกอบในน้ำมันชีวภาพได้จากหลังกระบวนการไพโรไลซิสแบบเร็วของลำต้นทานตะวันและผ่านการปรับปรุงคุณภาพเชิงเร่งปฏิกิริยาของน้ำมันชีวภาพด้วย 0.5%Cu/H-ZSM-5 ที่เตรียมด้วยวิธีการเคลือบฝัง (การศึกษาส่วนที่สอง biomass/cat = 1:1)



รูปที่ ค.20 โครมาโทแกรมขององค์ประกอบในน้ำมันชีวภาพได้จากหลังกระบวนการไพโรไลซิสแบบเร็วของลำต้นทานตะวันและผ่านการปรับปรุงคุณภาพเชิงเร่งปฏิกิริยาของน้ำมันชีวภาพด้วย 1%Cu/H-ZSM-5 ที่เตรียมด้วยวิธีการเคลือบฝัง (การศึกษาส่วนที่สอง biomass/cat = 1:1)



รูปที่ ค.21 โครมาโทแกรมขององค์ประกอบในน้ำมันชีวภาพได้จากหลังกระบวนการไพโรไลซิสแบบเร็วของลำต้นทานตะวันและผ่านการปรับปรุงคุณภาพเชิงเร่งปฏิกิริยาของน้ำมันชีวภาพด้วย 5%Cu/H-ZSM-5 ที่เตรียมด้วยวิธีการเคลือบฝัง (การศึกษาส่วนที่สอง biomass/cat = 1:1)

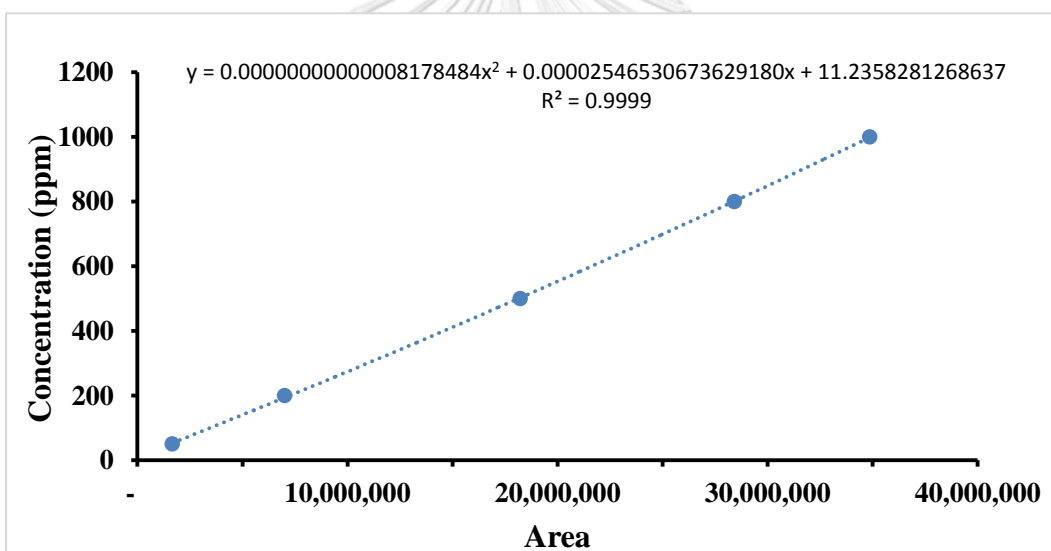


รูปที่ ค.22 โครมาโทแกรมขององค์ประกอบในน้ำมันชีวภาพได้จากหลังกระบวนการไพโรไลซิสแบบเร็วของลำต้นทานตะวันและผ่านการปรับปรุงคุณภาพเชิงเร่งปฏิกิริยาของน้ำมันชีวภาพด้วย 10%Cu/H-ZSM-5 ที่เตรียมด้วยวิธีการเคลือบฝัง (การศึกษาส่วนที่สอง biomass/cat = 1:1)

ภาคผนวก ง

การคำนวณหาปริมาณผลผลิตของผลิตภัณฑ์

การหาปริมาณของสารประกอบแอมโรมาติกไฮโดรคาร์บอนโดยเฉพาะ ได้แก่ เบนซีน โทลูอิน ออร์โทไซลีน พาราไซลีน แนฟทาลีน อินดีน และแอลคิลเบนซีนที่ได้จากกระบวนการไพโรไลซิสแบบเร็วและผ่านกระบวนการปรับปรุงคุณภาพเชิงเร่งปฏิกิริยาด้วยซีโอไลต์ จะเริ่มต้นจากการสร้างกราฟมาตรฐานด้วยวิธี Internal standard เตรียมสารละลายสารประกอบแอมโรมาติกไฮโดรคาร์บอนทั้ง 7 ตัวด้วยความเข้มข้นที่แตกต่างกัน ได้แก่ 50 200 500 800 และ 1000 ppm และนำไปวิเคราะห์ด้วยเทคนิค Gas chromatography–mass spectrometry จากนั้นนำพื้นที่ (Area) ของสารตัวอย่างมาเทียบหาความเข้มข้น (ppm) จากสมการโพลีโนเมียลจากกราฟมาตรฐาน



รูปที่ ง.1 แสดงตัวอย่างกราฟมาตรฐานของสารประกอบแอมโรมาติกไฮโดรคาร์บอน

คำนวณหาปริมาณสารประกอบแอมโรมาติกไฮโดรคาร์บอน (มิลลิกรัม/กรัมไขมันชีวภาพ)

$$\text{สารประกอบแอมโรมาติกไฮโดรคาร์บอน (mg/g bio-oil)} = \frac{(A \times B)}{\left(C \times \frac{1000 \mu\text{g}}{1 \text{ mg}}\right)}$$

A = ปริมาณสารประกอบแอมโรมาติกไฮโดรคาร์บอน ($\mu\text{g/ml}$)

B = ปริมาณของผลิตภัณฑ์ของเหลวในอะซิโตนที่ได้หลังการทดลอง (ml)

C = ปริมาณน้ำมันชีวภาพที่ได้จากสมุดุลมวล (g)

ประวัติผู้เขียนวิทยานิพนธ์

นางสาวณิชาบูล ชายหาด เกิดเมื่อวันที่ 25 เมษายน พ.ศ. 2536 สำเร็จการศึกษาระดับปริญญาตรี จากหลักสูตรวิทยาศาสตร์บัณฑิต ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ในปีการศึกษา 2557 หลังจากนั้นจึงเข้าศึกษาต่อในหลักสูตรวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิชาปิโตรเคมีและวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์ คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย เมื่อปีการศึกษา 2559 และสำเร็จการศึกษาในภาคปลายปีการศึกษา 2560

การเสนอผลงานวิจัย จากงานวิทยานิพนธ์ มีดังนี้

Chaihad N, Karnjanakom S, Kurnia I, Yoshida A, Abudula A, Reubroycharoen P, Guan G. Catalytic upgrading of bio-oils derived from cellulose, hemicellulose, lignin and sunflower stalk over various zeolites, Proceeding of the 5th Asian conference on Biomass Science (ACBS-2018), January 16, 2018, Sendai, Japan.



จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
CHULALONGKORN UNIVERSITY