

โฟโวลติสของชีวมวลโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาในฟลูอิด์เบดแบบหมุนเวียน



นางสาว สินีนาฏ รอดจิ้น

สถาบันวิทยบริการ  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต

สาขาวิชาเคมีเทคนิค ภาควิชาเคมีเทคนิค

คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ปีการศึกษา 2547

ISBN : 974-53-1335-1

ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

CATALYTIC PYROLYSIS OF BIOMASS IN A CIRCULATING FLUIDIZED BED



Miss Sineenat Rodjeen

สถาบันวิทยบริการ

A thesis submitted in Partial Fulfillment of the Requirements  
for the Degree of Master of Science in Chemical Technology

Department of Chemical Technology

Faculty of Science

Chulalongkorn University

Academic year 2004

ISBN 974-53-1335-1



สินีนานู รอดจิ้น : ไพโรไลซิสของชีวมวลโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาในฟลูอิด์เบดแบบหมุนเวียน  
(CATALYTIC PYROLYSIS OF BIOMASS IN A CIRCULATING FLUIDIZED BED)  
อาจารย์ที่ปรึกษา : รองศาสตราจารย์ ดร. เลอสรวง เมฆสุด, จำนวนหน้า 113 หน้า. ISBN

ไพโรไลซิสของชีวมวลเป็นกระบวนการแปรรูปทางความร้อนที่มีประสิทธิภาพกระบวนการหนึ่ง  
ผลิตภัณฑ์ที่ได้คือ แก๊สเชื้อเพลิง ผลิตภัณฑ์ของเหลวและชาร์ ในงานวิจัยนี้ศึกษาการไพโรไลซิสของชี  
วมวลภายในเครื่องปฏิกรณ์ฟลูอิด์เบดแบบหมุนเวียนขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางภายในท่อไรเซอร์ 2.5  
เซนติเมตร สูง 165 เซนติเมตร ชีวมวลที่นำมาศึกษาคือซังข้าวโพด โดยศึกษาปัจจัยที่มีผลต่อองค์  
ประกอบของผลิตภัณฑ์แก๊ส โดยออกแบบการทดลองเป็นแบบแฟกทอเรียล 2 ระดับที่ส่งผลกระทบต่อ  
ประกอบของผลิตภัณฑ์แก๊ส โดยตัวแปรที่ทำการศึกษาคือ อุณหภูมิช่วง 650-850 องศาเซลเซียส ร้อย  
ละของซังข้าวโพดในเชื้อเพลิงผสมช่วง 0-100 ร้อยละของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ช่วง 1-5 และร้อยละของ  
นิกเกิลในตัวเร่งปฏิกิริยาช่วง 5-9

ผลการทดลองที่ได้จากการออกแบบการทดลอง พบว่าเมื่ออุณหภูมิ ร้อยละของซังข้าวโพดใน  
เชื้อเพลิงผสม ร้อยละของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ และร้อยละของนิกเกิลในตัวเร่งปฏิกิริยาเพิ่มขึ้น ร้อยละ  
ความเข้มข้นของแก๊สไฮโดรเจนและแก๊สคาร์บอนมอนนอกไซด์มีค่าเพิ่มขึ้น แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์  
เพิ่มขึ้นเล็กน้อย ส่วนแก๊สมีเทนมีค่าลดลงอย่างมาก โดยภาวะที่เหมาะสมในการทดลองคือ อุณหภูมิ  
850 องศาเซลเซียส ร้อยละของซังข้าวโพดในเชื้อเพลิงผสมเท่ากับ 100 ร้อยละของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้  
เท่ากับ 5 และร้อยละของนิกเกิลในตัวเร่งปฏิกิริยาเท่ากับ 9 โดยได้ร้อยละความเข้มข้นของแก๊ส  
ไฮโดรเจนและคาร์บอนมอนนอกไซด์เท่ากับ 52.0 และ 18.0 ตามลำดับ

สถาบันวิทยบริการ  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ภาควิชา	เคมีเทคนิค	ลายมือชื่อนิสิต.....
สาขาวิชา	เคมีเทคนิค	ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา.....
ปีการศึกษา	2547	

## 4572532023 : MAJOR CHEMICAL TECHNOLOGY

KEYWORD : PYROLYSIS/CIRCULATING FLUIDIZED BED/BIOMASS

SINEENAT RODJEEN : CATALYTIC PYROLYSIS OF BIOMASS IN A CIRCULATING FLUIDIZED BED. THESIS ADVISOR : LURSUANG MEKASUT, Dr.de L'INPT, 113 PP. ISBN

Biomass pyrolysis is a more efficient way of thermal converting biomass into fuel gas, liquid product and char. In this research, pyrolysis experiments were carried out in a circulating fluidized bed reactor with a riser diameter of 2.5 cm and height 165 cm. The biomass used was corn cob. The experiments were designed using two level factorial designs with temperature ranged of 650-850 degree Celsius, corn cob content of feed from 0 to 100 %, catalyst content of feed from 1 to 5 % and Ni load on catalyst from 5 to 9 %.

The results showed that when temperature, corn cob content of feed, catalyst content of feed and Ni load on catalyst increased, the percent of hydrogen and carbon monoxide also increased. Carbon dioxide increased slightly. The percent of methane was considerably decreased. The optimum conditions were 850 degree Celsius, corn cob content of feed 100 %, catalyst content of feed 5 % and Ni load on catalyst 9 %. At this condition percentage of hydrogen and carbon monoxide were 52.0 and 18.0 respectively.

สถาบันวิทยบริการ  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

Department Chemical Technology

Student's signature.....

Field of study Chemical Technology

Advisor's signature.....

Academic year 2004

## กิตติกรรมประกาศ

วิทยานิพนธ์ฉบับนี้สำเร็จลุล่วงได้ด้วยดีด้วยความช่วยเหลืออย่างดียิ่งของ รองศาสตราจารย์ ดร. เลอสรวง เมฆสุต อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ ซึ่งท่านได้ให้คำแนะนำและข้อคิดเห็นต่างๆ ด้วยดีตลอดมารวมทั้งคณาจารย์ทุกท่านในภาควิชาเคมีเทคนิคที่ได้ให้คำแนะนำในงานวิจัยนี้

งานวิจัยนี้ สำเร็จลุล่วงได้ด้วยดีโดยได้รับการสนับสนุนเงินทุนจากโครงการพัฒนาบัณฑิตศึกษาและวิจัยด้านเชื้อเพลิง ภายใต้โครงการพัฒนาบัณฑิตศึกษาด้านวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี ศูนย์ปิโตรเลียมและเทคโนโลยีปิโตรเคมี ทุนอุดหนุนโครงการวิจัยหรือค้นคว้าเพื่อทำวิทยานิพนธ์ ทุนสนับสนุนกลุ่มวิทยานิพนธ์เพื่อการตีพิมพ์เผยแพร่ และกองทุนเพื่อส่งเสริมการอนุรักษ์พลังงาน สำนักนโยบายและแผนพลังงาน ผู้วิจัยต้องขอขอบพระคุณมา ณ ที่นี้

ขอกราบขอบพระคุณ ศาสตราจารย์ ดร.ภัทรพรธน ประศาสน์สารกิจ ประธานกรรมการสอบวิทยานิพนธ์ รองศาสตราจารย์ ดร.พรพจน์ เปี่ยมสมบุรณ์ ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.สุชญา นิตินันท์ และอาจารย์ ดร.ประพันธ์ คูชลธารา กรรมการสอบวิทยานิพนธ์ ที่กรุณาให้คำแนะนำในการจัดทำวิทยานิพนธ์ให้มีความสมบูรณ์

ขอขอบพระคุณเจ้าหน้าที่ทุกท่านของภาควิชาเคมีเทคนิค คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ที่ให้ความช่วยเหลือในการสร้าง ซ่อมแซมเครื่องมือและอำนวยความสะดวกในการใช้เครื่องมือในการทดลองและห้องปฏิบัติการ

สุดท้ายนี้ขอกราบขอบพระคุณบิดา มารดา ญาติพี่น้อง และคุณศิริ ว่องศรีอุดมพร ที่ให้ความช่วยเหลือ เป็นกำลังใจอย่างดีและให้การสนับสนุนจนสำเร็จการศึกษา รวมทั้งขอขอบคุณพี่ๆ เพื่อนๆ และน้องๆ ชาวเคมีเทคนิคทุกคนที่ให้กำลังใจ ช่วยเหลือและให้คำแนะนำด้วยดีเสมอมา

## สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย.....	ง
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ.....	จ
กิตติกรรมประกาศ.....	ฉ
สารบัญ.....	ช
สารบัญตาราง.....	ฌ
สารบัญภาพ.....	ญ
บทที่	
1 บทนำ.....	1
1.1 ความสำคัญและที่มาของโครงการ.....	1
1.2 วัตถุประสงค์.....	4
1.3 ขอบเขตของงานวิจัย.....	4
1.4 ขั้นตอนในการดำเนินงานวิจัย.....	4
1.5 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับจากงานวิจัย.....	5
2 ทฤษฎี.....	6
2.1 ชีวมวล.....	6
2.2 หลักการแปรรูปชีวมวล.....	9
2.3 กระบวนการไพโรไลซิส.....	9
2.4 ฟลูอิดเซชัน.....	16
2.5 ฟลูอิดเซชันแบบหมุนเวียน.....	26
2.6 ตัวเร่งปฏิกิริยาเคมี.....	27
2.7 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	37
3 เครื่องมือและวิธีการทดลอง.....	41
3.1 เครื่องมือและอุปกรณ์การทดลอง.....	41
3.2 สารตั้งต้นและสารเคมี.....	47
3.4 การออกแบบการทดลองไพโรไลซิสของชีวมวล.....	48
3.5 วิธีการทดลอง.....	50
4 ผลการทดลองและการวิเคราะห์ผลการทดลอง.....	52
4.1 องค์ประกอบทางเคมีของขี้ขาวโพดและถ่านหิน.....	52

บทที่	หน้า
4.2 สมบัติทางกายภาพของตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิล-อะลูมินา.....	53
4.3 การสลายตัวทางความร้อนระหว่างกาโรไฟโรไลซิส.....	55
4.4 ไฟโรไลซิสของชีวมวลโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาในฟลูอิดไคซ์เบด แบบหมุนเวียน.....	60
5 สรุปผลการทดลอง และข้อเสนอแนะ.....	94
5.1 สรุปผลการทดลอง.....	94
5.2 ข้อเสนอแนะ.....	99
รายการอ้างอิง.....	100
ภาคผนวก.....	103
ภาคผนวก ก.....	104
ภาคผนวก ข.....	111
ประวัติผู้เขียนวิทยานิพนธ์.....	113

สถาบันวิทยบริการ  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



## สารบัญตาราง

ตาราง	หน้า
1.1 การประเมินศักยภาพพลังงานจากวัสดุเหลือใช้ทางการเกษตร, ปีเพาะปลูก 2546/47.....	1
2.1 ความแตกต่างของการดูดซับทางเคมีและทางกายภาพ.....	31
3.1 ตัวแปรและระดับของตัวแปรที่ทำการศึกษา.....	48
3.2 การออกแบบการทดลองแบบแฟกทอเรียล 4 ตัวแปร.....	49
4.1 ผลการวิเคราะห์แบบประมาณ (Proximate analysis) ของซังข้าวโพดและถ่านหิน .....	52
4.2 ผลการวิเคราะห์แบบแยกธาตุ (Ultimate analysis) ของซังข้าวโพดและถ่านหิน.....	53
4.3 ผลการวิเคราะห์พื้นที่ผิวปี้ซีที.....	53
4.4 ผลการออกแบบการทดลองและร้อยละขององค์ประกอบของแก๊สผลิตภัณฑ์.....	61
4.5 การวิเคราะห์ความแปรปรวนร้อยละความเข้มข้นของไฮโดรเจน.....	62
4.6 การวิเคราะห์ความแปรปรวนร้อยละความเข้มข้นของคาร์บอนมอนนอกไซด์.....	69
4.7 การวิเคราะห์ความแปรปรวนร้อยละความเข้มข้นของมีเทน.....	74
4.8 การวิเคราะห์ความแปรปรวนร้อยละความเข้มข้นของคาร์บอนไดออกไซด์.....	80
4.9 ผลการออกแบบการทดลองและร้อยละขององค์ประกอบของซาร์.....	84
4.10 การวิเคราะห์ความแปรปรวนของร้อยละของสารระเหย.....	85
4.11 การวิเคราะห์ความแปรปรวนของร้อยละของคาร์บอนคงตัว.....	88
4.12 การวิเคราะห์ความแปรปรวนของร้อยละของเถ้า.....	92
5.1 การเปรียบเทียบผลการทดลองกับงานวิจัยอื่น.....	98
ข1 ภาวะการวิเคราะห์โดยเครื่องแก๊สโครมาโตกราฟี.....	111

## สารบัญภาพ

ภาพประกอบ	หน้า
2.1 โครงสร้างของเซลลูโลส.....	7
2.2 โครงสร้างของเฮมิเซลลูโลส.....	7
2.3 โครงสร้างของลิกนิน.....	8
2.4 การเปลี่ยนแปลงทางความร้อนของชีวมวล.....	9
2.5 การเกิดไพโรไลซิสของเซลลูโลสที่อุณหภูมิต่ำ.....	11
2.6 การเกิดไพโรไลซิสของเซลลูโลสที่แข่งกัน.....	12
2.7 การเกิดไพโรไลซิสของเซลลูโลสที่อุณหภูมิสูง.....	12
2.8 การเกิดไพโรไลซิสของลิกนิน.....	13
2.9 การจำแนกกลุ่มของของแข็งโดยวิธีของ Geldart.....	18
2.10 ลักษณะการเกิดฟลูอิดไดซ์เซชันของเบดที่มีของไหลต่างกันไหลผ่าน.....	19
2.11 รูปแบบการไหลสำหรับฟลูอิดไดซ์เบดแก๊ส-ของแข็ง.....	20
2.12 ลักษณะของเบดนิ่งที่ไม่มีและมีการเคลื่อนที่สัมพัทธ์กับผนัง.....	21
2.13 ลักษณะการเกิด Wake.....	22
2.14 เครื่อง CFBC ในรูป (a) และ FCC ในรูป (b).....	26
2.15 การเกิดฟอรัมต่าง ๆ ของอะลูมินา.....	30
2.16 การดูดซับลักษณะต่างๆ ของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์บนพื้นผิวของแข็งชนิดต่าง ๆ .....	33
2.17 ขั้นตอนการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโดยวิธีอิมเพกเนชัน.....	35
2.18 แสดงการดูดซับในชั้นการอิมเพกเนชัน.....	36
3.1 ชุดอุปกรณ์วัดกัมมันตภาพรังสี.....	42
3.2 แบบจำลองเครื่องฟลูอิดไดซ์เบดแบบหมุนเวียน.....	43
3.3 เครื่องปฏิกรณ์ฟลูอิดไดซ์เบดแบบหมุนเวียน.....	44
3.4 เครื่องแก๊สโครมาโตกราฟี.....	45
3.5 เครื่อง Thermogravimetric/Differential Thermal Analyzer.....	47
4.1 ภาพถ่ายลักษณะพื้นที่ผิว SEM ด้วยเครื่อง Scanning Electron Microscope.....	54
4.2 TG และ DTG ของซังข้าวโพด.....	56
4.3 TG และ DTG ของถ่านหิน.....	56
4.4 TG และ DTG ของของผสม อัตราส่วน 20:80.....	58

ภาพประกอบ	หน้า
4.5 TG และ DTG ของของผสม อัตราส่วน 50:50.....	58
4.6 TG และ DTG ของของผสม อัตราส่วน 80:20.....	58
4.7 ความสัมพันธ์ระหว่างอัตราส่วนของซังข้าวโพดกับปริมาณคาร์ทีได้.....	59
4.8 TG และ DTG ของซังข้าวโพด ที่อัตราการให้ความร้อน 20 และ 100 องศาเซลเซียสต่อนาที.....	59
4.9 TG และ DTG ของถ่านหิน ที่อัตราการให้ความร้อน 20 และ 100 องศาเซลเซียสต่อนาที.....	60
4.10 Normal Probability Plot ของร้อยละความเข้มข้นของไฮโดรเจน.....	63
4.11 ผลของอุณหภูมิต่อร้อยละความเข้มข้นของไฮโดรเจน.....	64
4.12 ผลของร้อยละของซังข้าวโพดในเชื้อเพลิงผสมต่อร้อยละความเข้มข้นของไฮโดรเจน.....	65
4.13 ผลของร้อยละของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ต่อร้อยละความเข้มข้นของไฮโดรเจน.....	66
4.14 ผลของร้อยละของนิกเกิลในตัวเร่งปฏิกิริยาต่อร้อยละความเข้มข้นของไฮโดรเจน.....	67
4.15 ผลของอันตรกิริยาระหว่างอุณหภูมิและร้อยละของซังข้าวโพดต่อร้อยละความเข้มข้นของไฮโดรเจน.....	68
4.16 ผลของอันตรกิริยาระหว่างอุณหภูมิและร้อยละของนิกเกิลในตัวเร่งปฏิกิริยาต่อร้อยละความเข้มข้นของไฮโดรเจน.....	68
4.17 Normal Probability Plot ของร้อยละความเข้มข้นของคาร์บอนมอนนอกไซด์.....	69
4.18 ผลของอุณหภูมิต่อร้อยละความเข้มข้นของคาร์บอนมอนนอกไซด์.....	70
4.19 ผลของร้อยละของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ต่อร้อยละความเข้มข้นของคาร์บอนมอนนอกไซด์.....	71
4.20 ผลของร้อยละนิกเกิลในตัวเร่งปฏิกิริยาต่อร้อยละความเข้มข้นของคาร์บอนมอนนอกไซด์.....	72
4.21 ผลของอันตรกิริยาระหว่างระหว่างอุณหภูมิและร้อยละของนิกเกิลในตัวเร่งปฏิกิริยาต่อปริมาณของคาร์บอนมอนนอกไซด์.....	73
4.22 Normal Probability Plot ของร้อยละความเข้มข้นของมีเทน.....	74
4.23 ผลของอุณหภูมิต่อร้อยละความเข้มข้นของมีเทน.....	75
4.24 ผลของร้อยละของซังข้าวโพดต่อร้อยละความเข้มข้นของมีเทน.....	76

ภาพประกอบ	หน้า
4.25 ผลของร้อยละของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ต่อร้อยละความเข้มข้นของมีเทน.....	77
4.26 ผลของร้อยละของนิกเกิลในตัวเร่งปฏิกิริยาต่อร้อยละความเข้มข้นของมีเทน.....	78
4.27 ผลของอันตรกิริยาของระหว่างอุณหภูมิและร้อยละของซังข้าวโพด ต่อร้อยละความเข้มข้นของมีเทน.....	79
4.28 ผลของอันตรกิริยาของระหว่างอุณหภูมิและร้อยละของนิกเกิลในตัวเร่งปฏิกิริยา ต่อร้อยละความเข้มข้นของมีเทน.....	80
4.29 Normal Probability Plot ของร้อยละความเข้มข้นของคาร์บอนไดออกไซด์.....	81
4.30 ผลของอุณหภูมิต่อร้อยละความเข้มข้นของคาร์บอนไดออกไซด์.....	82
4.31 ผลของร้อยละของนิกเกิลในตัวเร่งปฏิกิริยาต่อร้อยละความเข้มข้น ของคาร์บอนไดออกไซด์.....	83
4.32 Normal Probability Plot ของร้อยละสารระเหย.....	85
4.33 ผลของอุณหภูมิต่อร้อยละความสารระเหย.....	86
4.34 ผลของร้อยละของซังข้าวโพดในเชื้อเพลิงผสมต่อร้อยละสารระเหย.....	87
4.35 ผลของอันตรกิริยาระหว่างอุณหภูมิและร้อยละของซังข้าวโพด ต่อร้อยละสารระเหย.....	88
4.36 Normal Probability Plot ของร้อยละคาร์บอนคงตัว.....	89
4.37 ผลของอุณหภูมิต่อร้อยละคาร์บอนคงตัวที่ได้.....	90
4.38 ผลของร้อยละของซังข้าวโพดในเชื้อเพลิงผสมต่อร้อยละคาร์บอนคงตัว.....	90
4.39 ผลของอันตรกิริยาระหว่างอุณหภูมิและร้อยละของซังข้าวโพด ต่อร้อยละคาร์บอนคงตัว.....	91
4.40 Normal Probability Plot ของร้อยละเถ้า.....	92
4.41 ผลของร้อยละของซังข้าวโพดในเชื้อเพลิงผสมต่อร้อยละเถ้า.....	93
ข1 ตัวอย่างโครมาโทแกรมของผลการทดลอง	112

# บทที่ 1

## บทนำ

### 1.1 ความสำคัญและที่มาของโครงการ

ปัจจุบันประเทศไทยมีบทบาททางการเกษตรอุตสาหกรรม โดยการแปรรูปวัตถุดิบพืชผล การเกษตรเพิ่มมากขึ้นจึงก่อให้เกิดเศษวัสดุเหลือใช้ทางการเกษตรจำนวนมาก เช่น แกลบ ชาน อ้อย และซังข้าวโพด เป็นต้น จากสถิติการเกษตรของประเทศไทย สำนักงานเศรษฐกิจการเกษตร และสหกรณ์ ในปีเพาะปลูก 2546/47 พบว่าปริมาณวัสดุเหลือใช้ทางการเกษตรส่วนที่ยังไม่ได้ใช้ เท่ากับ 42 ล้านตัน เทียบเท่ากับพลังงาน 604,822 เทราจูล ( $6.04 \times 10^{17}$  จูล) ดังตารางที่ 1.1 โดย เศษวัสดุเหลือใช้ทางการเกษตรหรือชีวมวลเหล่านี้สามารถนำมาใช้เป็นแหล่งเชื้อเพลิงในการผลิต พลังงานทดแทนที่สำคัญของประเทศ

ตารางที่ 1.1 การประเมินศักยภาพพลังงานจากวัสดุเหลือใช้ทางการเกษตร, ปีเพาะปลูก 2546/47

ชนิด	วัสดุเหลือใช้	แฟกเตอร์	ปริมาณ	แฟกเตอร์	ปริมาณ	ค่า	พลังงาน
		ของการ ใช้เป็น พลังงาน	วัสดุ เหลือใช้ที่ ใช้เป็น พลังงาน ( $10^6$ กก.)	วัสดุ เหลือใช้ ที่ยังไม่มี การใช้	วัสดุเหลือ ใช้ที่ยังไม่ มีการใช้ ( $10^6$ กก.)		
1. อ้อย	ชานอ้อย	0.793	12,344	0.207	3,222	14.40	46,401
	ส่วนยอดและใบ	0.000	0	0.986	15,929	17.39	277,006
2. ข้าว	แกลบ	0.507	2,819	0.493	2,741	14.27	39,112
	ฟาง (ส่วนบน)	0.000	0	0.684	7,391	10.24	75,679
3.ปาล์มน้ำมัน	ทะลายปาล์ม	0.030	42	0.584	814	17.86	14,535
	เส้นใยปาล์ม	0.858	411	0.134	64	17.62	1,130
	กะลาปาล์ม	0.588	94	0.037	6	18.46	109
	ก้าน	0.000	0	1.000	8,479	9.83	83,345
	ทะลายตัวผู้	0.000	0	1.000	759	16.33	12,389

ตารางที่ 1.1 การประเมินศักยภาพพลังงานจากวัสดุเหลือใช้ทางการเกษตร, ปีเพาะปลูก 2546/47  
(ต่อ)

ชนิด	วัสดุเหลือใช้	แฟกเตอร์ของการใช้เป็นพลังงาน	ปริมาณวัสดุเหลือใช้ที่ใช้เป็นพลังงาน (10 <sup>6</sup> กก.)	แฟกเตอร์วัสดุเหลือใช้ที่ยังไม่มีการใช้	ปริมาณวัสดุเหลือใช้ที่ยังไม่มีการใช้ (10 <sup>6</sup> กก.)	ค่าความร้อน (เมกะจูล/กก.)	พลังงาน (เทราจูล)
4. มะพร้าว	เปลือก	0.289	146	0.595	302	16.23	4,894
	กะลามะพร้าว	0.413	93	0.378	85	17.93	1,518
	ทะลายมะพร้าว	0.144	10	0.843	58	15.40	891
	ทางมะพร้าว	0.159	50	0.809	255	16.00	4,077
5. มันสำปะหลัง	ลำต้น	0.000	0	0.407	683	18.42	12,577
6. ข้าวโพด	ซังข้าวโพด	0.193	226	0.670	784	18.04	14,142
7. ถั่วลิสง	เปลือก	0.000	0	1.000	45	12.66	564
8. ฝ้าย	ลำต้น	0.000	0	1.000	116	14.49	1,686
9. ถั่วเหลือง	ลำต้น, ใบ, เปลือก	0.007	6	0.760	646	19.44	12,551
10. ข้าวฟ่าง	ใบ, ต้น	0.118	21	0.648	115	19.23	2,215
รวมทั้งหมด							604,822

- ที่มา : 1. "แฟกเตอร์ของการใช้เป็นพลังงาน" และ "แฟกเตอร์วัสดุเหลือใช้ที่ยังไม่มีการนำไปใช้" สำหรับใบและยอดอ้อย ฟางข้าว ต้นมันสำปะหลัง ซังข้าวโพด และวัสดุเหลือใช้จากถั่วเหลืองและข้าวฟ่าง : กรมพัฒนาและส่งเสริมพลังงาน, การศึกษาพฤติกรรมและรูปแบบการใช้พลังงานในการเพาะปลูก, 2535.
2. แฟกเตอร์ของการใช้เป็นพลังงาน" และ "แฟกเตอร์วัสดุเหลือใช้ที่ยังไม่มีการนำไปใช้" สำหรับข้าว อ้อย : Black & Veatch(Thailand), Thailand Biomass-Based Power Generation and Cogeneration within Small Rural Industries(Progress report),1999.
3. "แฟกเตอร์ของการใช้เป็นพลังงาน" และ "แฟกเตอร์วัสดุเหลือใช้ที่ยังไม่มีการนำไปใช้" สำหรับปาล์มน้ำมัน:กรมพัฒนาและส่งเสริมพลังงาน, รายงานผลการสำรวจวัสดุเหลือใช้จากปาล์มน้ำมัน, 2538.



4. "แฟกเตอร์ของการใช้พลังงาน" และ "แฟกเตอร์วัสดุเหลือใช้ที่ยังไม่มีการนำไปใช้" สำหรับมะพร้าว: กรมพัฒนาและส่งเสริมพลังงาน, รายงานผลการสำรวจวัสดุเหลือใช้จากมะพร้าว, 2537.
5. "แฟกเตอร์ของการใช้พลังงาน" สำหรับแกลบ : กรมพัฒนาและส่งเสริม พลังงาน, รายงานพลังงานของประเทศไทย , 2544.

การนำชีวมวลมาใช้ผลิตพลังงานนั้นก่อให้เกิดประโยชน์มากมายหลายด้าน ทั้งทางด้านเศรษฐกิจ สิ่งแวดล้อมและสังคม การพัฒนาชีวมวลจะช่วยลดการนำเข้าถ่านหินลงได้มาก เนื่องจากใช้ทรัพยากรและเทคโนโลยีภายในประเทศ ดังนั้นจึงเป็นการลดการสูญเสียเงินตราต่างประเทศ ก่อให้เกิดการจ้างงานและกระจายตัวอยู่ทั่วไปในชนบท ซึ่งนอกจากจะส่งผลดีต่อการพัฒนาชนบทแล้วยังทำให้รัฐบาลไทยได้รับภาษีเพิ่มมากขึ้น ยิ่งไปกว่านั้น การพัฒนาเทคโนโลยีที่เหมาะสมกับทรัพยากรในท้องถิ่นนับเป็นประโยชน์ที่สำคัญต่อการพัฒนาประเทศในระยะยาว

นอกจากในด้านเศรษฐกิจแล้ว ในด้านสิ่งแวดล้อมการผลิตไฟฟ้าชีวมวลก็ส่งผลกระทบต่อสิ่งแวดล้อมน้อยกว่าการผลิตไฟฟ้าจากเชื้อเพลิงฟอสซิลมาก โดยเฉพาะการใช้พลังงานชีวมวลถือเป็นการลดปัญหาการปล่อยแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ ไม่ก่อให้เกิดมลภาวะและไม่สร้างสภาวะเรือนกระจกซึ่งมีผลต่ออุณหภูมิของโลกที่กำลังเพิ่มสูงขึ้น เนื่องจากการปลูกทดแทนพืชจะดูดซับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์จากบรรยากาศเพื่อใช้ในการเจริญเติบโตผ่านทางกระบวนการสังเคราะห์แสง ทำให้แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์เกิดการหมุนเวียนและไม่มีการปลดปล่อยเพิ่มเติม

การแปรรูปชีวมวลให้เป็นแหล่งพลังงานที่มีประสิทธิภาพ กระทำได้โดยใช้เทคโนโลยีการแปรรูปทางความร้อน (Thermal conversion technology) ซึ่งแบ่งออกเป็น 3 กระบวนการคือ ไพโรไลซิส (Pyrolysis), แกซิฟิเคชัน (Gasification) และการเผาไหม้ (Combustion) ไพโรไลซิสเป็นกระบวนการให้ความร้อนในภาวะที่ไม่มีอากาศ ผลิตภัณฑ์ที่ได้คือ แก๊ส น้ำมันทาร์ และถ่านชาร์ โดยอัตราส่วนของผลิตภัณฑ์ที่ได้ขึ้นอยู่กับชนิดของเชื้อเพลิง อุณหภูมิ อัตราการให้ความร้อน เวลา และชนิดของเตาปฏิกรณ์ที่ใช้ การไพโรไลซิสที่อัตราการให้ความร้อนและอุณหภูมิสูง จะได้ผลิตภัณฑ์แก๊สเป็นผลิตภัณฑ์หลัก แก๊สที่ได้ประกอบด้วยแก๊สไฮโดรเจน แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ แก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ และแก๊สไฮโดรคาร์บอนที่มีมวลโมเลกุลต่ำ

งานวิจัยนี้ได้ทำการศึกษาการแปรรูปชีวมวลให้เป็นแหล่งพลังงานโดยใช้กระบวนการไพโรไลซิส ชีวมวลที่นำมาใช้เป็นเชื้อเพลิงคือ ชังข้าวโพด ซึ่งเป็นวัสดุเหลือใช้ทางการเกษตร โดยชังข้าวโพดเป็นชีวมวลที่มีค่าความร้อนสูงเท่ากับ 18.42 เมกะจูลต่อกิโลกรัม ดังตารางที่ 1.1 จึงเหมาะสมในการนำมาใช้เป็นแหล่งพลังงาน สำหรับเตาปฏิกรณ์ที่ใช้ในการทดลองคือ ฟลูอิดเบดแบบหมุนเวียน ซึ่งเป็นเตาปฏิกรณ์ที่มีประสิทธิภาพสูง โดยในงานวิจัยจะศึกษาถึงปัจจัยที่มีผลต่อการไพโรไลซิสของชีวมวล และแนวโน้มในการเกิดผลิตภัณฑ์แก๊ส

## 1.2 วัตถุประสงค์

1. ศึกษาปัจจัยที่มีผลต่อกระบวนการไฟโรไลซิสของชีวมวลในเครื่องปฏิกรณ์ฟลูอิดไดซ์เบดแบบหมุนเวียน
2. ศึกษาผลและปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิล-อะลูมินาที่เหมาะสมต่อการผลิตแก๊สเชื้อเพลิง

## 1.3 ขอบเขตของงานวิจัย

แบ่งออกเป็นสองส่วน โดยส่วนแรกคือ ศึกษาปัจจัยที่มีผลต่อกระบวนการไฟโรไลซิสของชีวมวลในเครื่องปฏิกรณ์ฟลูอิดไดซ์เบดแบบหมุนเวียน พร้อมทั้งหาภาวะที่เหมาะสมในการทดลอง ส่วนที่สองคือ การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา ศึกษาลักษณะและสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยา พร้อมทั้งศึกษาผลและปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เหมาะสมในการผลิตแก๊สเชื้อเพลิง

## 1.4 ขั้นตอนในการดำเนินงานวิจัย

1. ค้นคว้าข้อมูลและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง
2. ศึกษาและปรับปรุงเตาผลิตแก๊สเชื้อเพลิงฟลูอิดไดซ์เบดแบบหมุนเวียนที่มีอยู่เดิมโดยต่อท่อเก็บแก๊สจากไซโคลนและอุปกรณ์กรองอนุภาคของแข็ง
3. วิเคราะห์สมบัติทางกายภาพของชีวมวลและถ่านหิน ได้แก่ ปริมาณความชื้น ปริมาณเถ้า ปริมาณสารระเหยได้ และปริมาณคาร์บอนคงตัว
4. หาภาวะที่เหมาะสมในการทดลอง โดยการแปรค่าพารามิเตอร์ที่สำคัญ ได้แก่ อุณหภูมิ และอัตราส่วนของชีวมวลต่อถ่านหิน
5. เตรียมตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิล-อะลูมินาและศึกษาลักษณะและคุณสมบัติที่สำคัญของตัวเร่งปฏิกิริยา
6. ศึกษาผลของตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิล-อะลูมินา และปริมาณที่เหมาะสมต่อการผลิตแก๊สเชื้อเพลิง
7. สรุปผลและเขียนวิทยานิพนธ์



## 1.5 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับจากงานวิจัย

ได้ภาวะและปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เหมาะสมในการผลิตแก๊สเชื้อเพลิงโดยการไพโรไลซิสของชีวมวลในฟลูอิดไคซ์เบดแบบหมุนเวียน



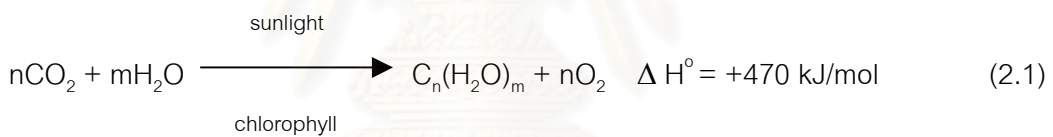
สถาบันวิทยบริการ  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

## บทที่ 2

### ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

#### 2.1 ชีวมวล (Biomass)

ชีวมวล คือสารอินทรีย์ที่เป็นแหล่งกักเก็บพลังงานจากธรรมชาติและสามารถนำมาผลิตพลังงานได้ เช่น เศษวัสดุเหลือใช้ทางการเกษตร หรือกากจากกระบวนการผลิตในอุตสาหกรรมการเกษตร เช่น แกลบ ชานอ้อย ชังข้าวโพด เป็นต้น ชีวมวลเป็นแหล่งพลังงานประเภทหนึ่งคือพลังงานทางเคมีที่เกี่ยวข้องกับอะตอมของคาร์บอนและไฮโดรเจน ที่ประกอบกันเป็นโมเลกุลของสารอินทรีย์ที่ถูกออกซิไดซ์ได้สะสมอยู่ใน แหล่งกำเนิดของคาร์บอนและไฮโดรเจนมาจากแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์และน้ำ การสังเคราะห์แสงของพืชจะเปลี่ยนแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์และน้ำไปเป็นสารอินทรีย์ต่าง ๆ ที่สามารถเผาไหม้ได้ องค์ประกอบที่จำเป็นสำหรับกระบวนการนี้ คือ คลอโรฟิลล์ และแสงอาทิตย์ โดยคลอโรฟิลล์ที่มีอยู่ในพืชสีเขียวจะดูดซับพลังงานแสงอาทิตย์เพื่อทำให้เกิดการสังเคราะห์แสงขึ้น ปฏิกิริยาทางเคมีต่าง ๆ ที่เกี่ยวข้องแสดงได้ดังสมการที่ 2.1 (Probstein and Hicks, 1982)



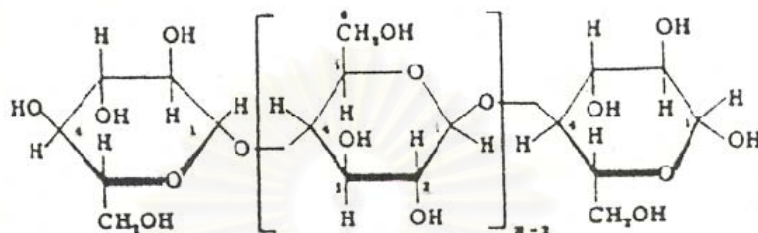
$\text{C}_n(\text{H}_2\text{O})_m$  แสดงถึงสารประกอบอินทรีย์จำพวกคาร์โบไฮเดรตและสารอื่น ๆ ที่สังเคราะห์ขึ้นจากปฏิกิริยา คาร์โบไฮเดรตประมาณหนึ่งในสี่จากการสังเคราะห์แสงจะถูกออกซิไดซ์ต่อด้วยกระบวนการผันกลับได้ของการหายใจในพืชเพื่อให้พลังงานสำหรับการเจริญเติบโต โดยส่วนที่เหลือจะสะสมไว้

##### 2.1.1 องค์ประกอบสำคัญของชีวมวล

องค์ประกอบที่สำคัญของชีวมวลคือ เซลลูโลส (Cellulose) เฮมิเซลลูโลส (Hemicellulose) และลิกนิน (Lignin) ซึ่งโครงสร้างส่วนใหญ่จะประกอบด้วยน้ำตาลและพอลิเมอร์ของน้ำตาลซึ่งเรียกว่า พอลิแซคคาไรด์ (Polysaccharides)

### 2.1.1.1 เซลลูโลส

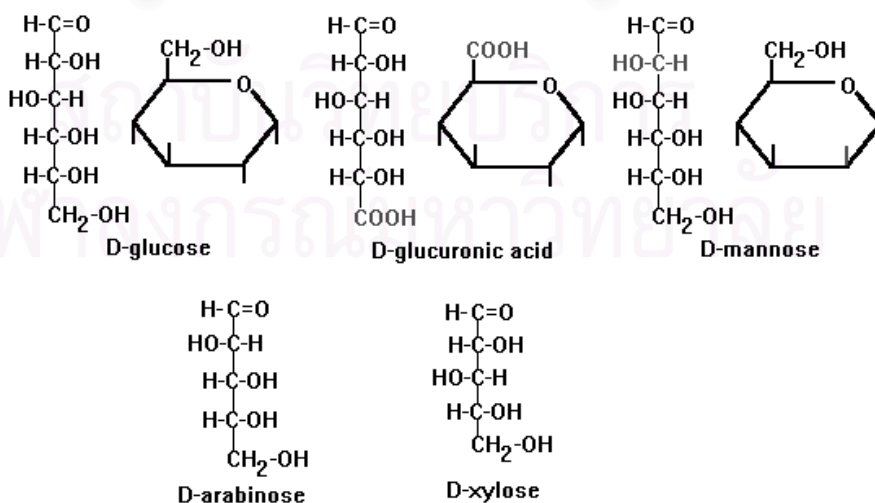
เซลลูโลสคือเส้นใยของพอลิแซคคาไรด์ที่เป็นส่วนประกอบหลักในผนังเซลล์ของพืช และเป็นสารอินทรีย์ที่เกิดขึ้นเองตามธรรมชาติมากที่สุด เซลลูโลสเป็นส่วนประกอบหลักในไม้ ปอ และฟาง คุณสมบัติทางเคมีที่สำคัญของเซลลูโลสคือเป็นตัวที่ไม่ละลายและไม่ทำปฏิกิริยาโดยเฉพาะไฮโดรไลซิส (Hydrolysis) โครงสร้างของเซลลูโลสแสดงดังรูปที่ 2.1



รูปที่ 2.1 โครงสร้างของเซลลูโลส (Antal, 1982)

### 2.1.1.2 เฮมิเซลลูโลส

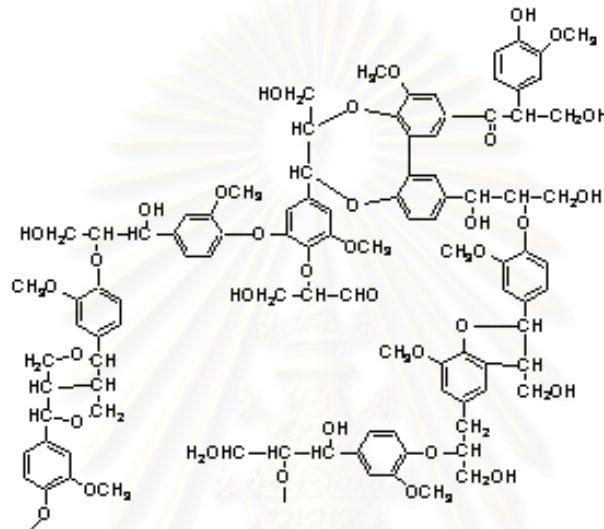
เฮมิเซลลูโลสเป็นพอลิแซคคาไรด์ที่เกิดขึ้นร่วมกับพวกเซลลูโลส แต่จะอยู่ในรูปอสังฐานที่มีลักษณะการจัดเรียงตัวของอะตอมทางเคมีต่างกับพวกเซลลูโลส และมีมวลต่ำกว่ามาก เซลลูโลสส่วนใหญ่จะเกิดจากน้ำตาลโมเลกุลเดี่ยว พวกดี-กลูโคส ส่วนเฮมิเซลลูโลสมักจะประกอบด้วยน้ำตาลโมเลกุลเดี่ยวต่างชนิดหลาย ๆ ตัวมาต่อกันเป็นกลุ่มดังรูปที่ 2.2 ซึ่งจะเห็นได้ว่าโครงสร้างส่วนใหญ่จะคล้ายกับพวกเซลลูโลส ยกเว้นพวกพอลิเมอร์ของเฮมิเซลลูโลสที่ประกอบด้วยหน่วยย่อย 50-200 หน่วย และต่อกันแบบกิ่งก้านสาขามากกว่าแบบเส้นตรง



รูปที่ 2.2 โครงสร้างของเฮมิเซลลูโลส (Antal, 1982)

### 2.1.1.3 ลิกนิน

ลิกนินเป็นองค์ประกอบหลักที่สำคัญอีกชนิดหนึ่งในพืช ประกอบด้วยโครงสร้างอะโรแมติกของหน่วยฟีนิลโพรเพนที่เชื่อมต่อกันด้วยคาร์บอนสายตรง (Aliphatic chain) ดังแสดงในรูปที่ 2.3 ซึ่งจะเห็นว่าลิกนินมีคุณลักษณะที่เหมาะสมในการเป็นผนังเซลล์ของพืชที่เป็นเสมือนกาวยึดและเพิ่มความแข็งแรงของเซลล์พืช นอกจากนี้ลิกนินยังอยู่ในรูปอสัณฐานเช่นเดียวกับพวกเฮมิเซลลูโลส



รูปที่ 2.3 โครงสร้างของลิกนิน (Antal, 1982)

### 2.1.2 ส่วนประกอบของชีวมวล

องค์ประกอบของชีวมวลหรือสสารทั่วไป แบ่งออกเป็น 3 ส่วนหลักคือ

#### 1. ความชื้น (Moisture)

ความชื้นหมายถึงปริมาณน้ำที่มีอยู่ ชีวมวลส่วนใหญ่จะมีความชื้นค่อนข้างสูง เพราะเป็นผลิตภัณฑ์ทางการเกษตร ถ้าต้องการแปรรูปชีวมวลเป็นพลังงานโดยการเผาไหม้ ชีวมวลควรมีความชื้นไม่เกินร้อยละ 50

#### 2. ส่วนที่เผาไหม้ได้ (Combustible substance)

ส่วนที่เผาไหม้ได้แบ่งออกเป็น 2 ส่วนคือ สารระเหย (Volatiles matter) และ คาร์บอนคงตัว (Fixed carbon) สารระเหย คือส่วนที่ลุกเผาไหม้ง่าย สลายตัวเมื่อได้รับความร้อนในที่ที่ไม่มีอากาศ ดังนั้นชีวมวลที่มีค่าสารระเหยสูงแสดงว่าติดไฟได้ง่าย ส่วนคาร์บอนคงตัวเป็นของแข็งที่เป็นคาร์บอนที่เหลืออยู่

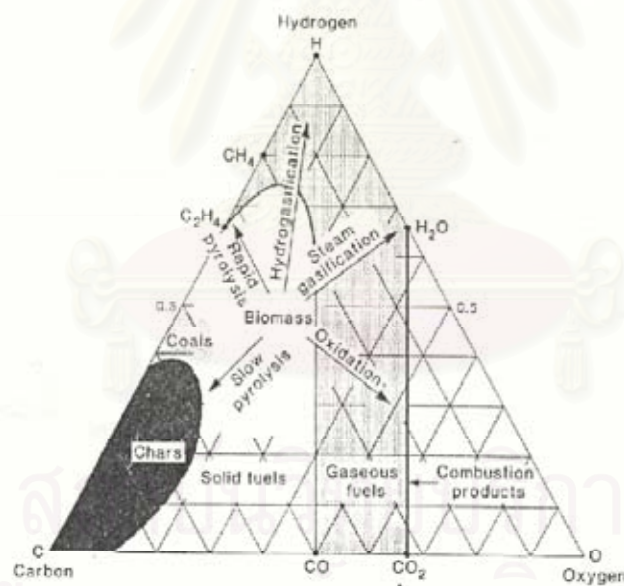
### 3. ขี้เถ้า (Ash)

ขี้เถ้าคือส่วนที่เผาไหม้ไม่ได้ ซึ่งมวลส่วนใหญ่จะมีขี้เถ้าประมาณร้อยละ 1-3 ยกเว้นแกลบและฟางข้าวจะมีสัดส่วนขี้เถ้าประมาณร้อยละ 10-20 ซึ่งจะมีปัญหาการเผาไหม้และกำจัดพอสมควร

## 2.2 หลักการแปรรูปชีวมวล

เมื่อพิจารณาถึงคุณสมบัติของพวกชีวมวลจะเห็นได้ว่า ชีวมวลสามารถที่จะแปรรูปไปเป็นเชื้อเพลิงสังเคราะห์ได้ด้วยกระบวนการต่าง ๆ ซึ่งอาจเป็นกระบวนการทางชีวภาพหรือกระบวนการทางเคมีความร้อน

การแปรรูปชีวมวลให้เป็นแหล่งพลังงานที่มีประสิทธิภาพ กระทำได้โดยใช้เทคโนโลยีการแปรรูปทางความร้อน (Thermal conversion technology) ซึ่งแบ่งออกเป็น 3 กระบวนการคือ ไพโรไลซิส (Pyrolysis), แก๊สซิฟิเคชัน (Gasification) และการเผาไหม้ (Combustion) โดยแผนภาพอธิบายกระบวนการเหล่านี้ไปเป็นผลิตภัณฑ์ต่าง ๆ แสดงดังกราฟสามเหลี่ยมรูป 2.4



รูปที่ 2.4 การเปลี่ยนแปลงทางความร้อนของชีวมวล (Probstien and Hick, 1985)

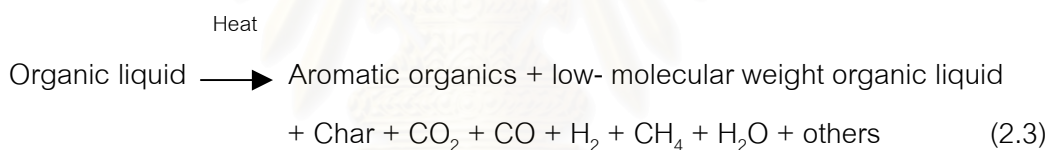
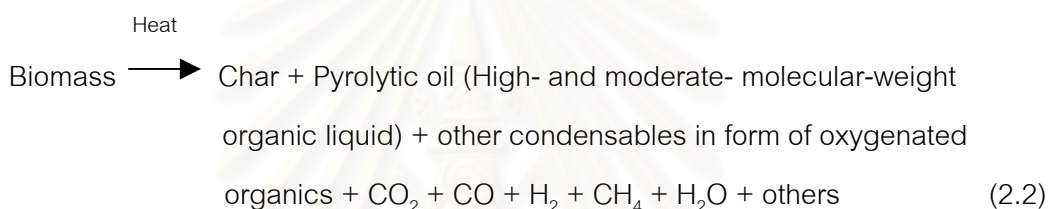
## 2.3 กระบวนการไพโรไลซิส (Pyrolysis)

ไพโรไลซิสหรือการกรังสลาย (Destructive distillation) เป็นกระบวนการสลายตัวทางความร้อน (Thermal degradation) ที่ไม่สมบูรณ์ในภาวะที่ไม่มีออกซิเจน (ไม่มีการเติมน้ำ ไฮโดรเจน

หรือคาร์บอนไดออกไซด์ในเครื่องปฏิกรณ์) ที่มีการถ่ายเทความร้อนโดยทางอ้อม ทำให้ได้ผลิตภัณฑ์ในรูปของแข็งคือชาร์ ของเหลวที่ควบแน่นได้ ทาร์และแก๊ส (Jones, 1978)

ปฏิกิริยาไพโรไลซิสต้องการความร้อนทั้งทางตรงจากการออกซิเดชันเพียงบางส่วน หรือจากปฏิกิริยาอื่น ๆ ที่เกิดขึ้นภายในเครื่องปฏิกรณ์ และทางอ้อม (รีเทอร์ท) ซึ่งในปัจจุบันการสลายตัวทางความร้อนในภาวะที่มีออกซิเจนน้อย หรือในที่มีการถ่ายเทความร้อนให้เกิดการไพโรไลซิสโดยตรงจากการเผาไหม้บางส่วนของชาร์และแก๊ส เรียกว่าเป็นกระบวนการไพโรไลซิส (Kohan and Barkordor, 1979)

เมื่อชีวมวลเกิดการสลายตัวทางความร้อนจะเกิดอนุกรมของปฏิกิริยาต่าง ๆ ได้แก่แก๊สที่มีพลังงานปานกลาง น้ำมันที่มีองค์ประกอบซับซ้อน และชาร์ ซึ่งปฏิกิริยาของกระบวนการไพโรไลซิสของชีวมวลแสดงได้ดังสมการที่ 2.2 และ 2.3



การไพโรไลซิสแบ่งออกเป็น 2 ประเภทคือ การไพโรไลซิสแบบช้าและแบบเร็ว การไพโรไลซิสแบบช้าจะเกิดสมดุลในบริเวณช่วงแคบ โดยอัตราการให้ความร้อนจะช้าพอ ที่จะทำให้เกิดความสมดุลตามอุณหภูมิ ในกรณีนี้ปริมาณและการกระจายของผลิตภัณฑ์จะขึ้นอยู่กับแนวของอุณหภูมิเดิม (Temperature history) ส่วนการไพโรไลซิสแบบรวดเร็วจะไม่คำนึงถึงปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นในช่วงการให้ความร้อน แต่การไพโรไลซิสจะเกิดขึ้นที่อุณหภูมิคงที่ของช่วงอุณหภูมิสุดท้าย

### 2.3.1 กลไกการเกิดไพโรไลซิส

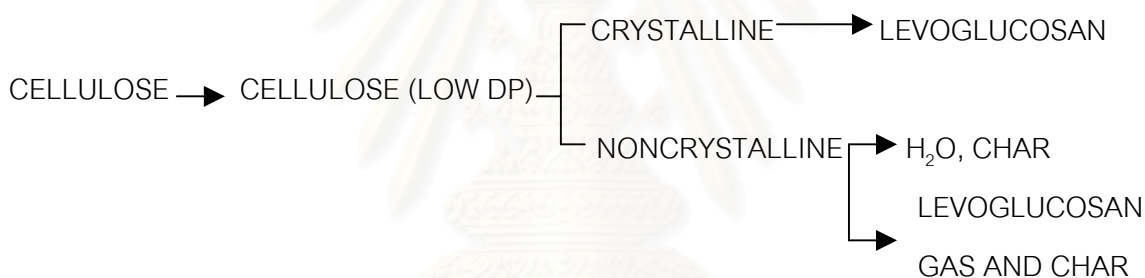
การไพโรไลซิสสามารถเข้าใจได้โดยศึกษาพฤติกรรมขององค์ประกอบแต่ละตัวที่มีอยู่ภายใน ได้แก่ พอลิเมอร์ของเซลลูโลส เฮมิเซลลูโลส และลิกนิน ซึ่งแต่ละชนิดมีโครงสร้างและองค์ประกอบทางเคมีแตกต่างกันทำให้ได้ปริมาณของผลิตภัณฑ์ที่ต่างกัน นอกจากนี้อาจศึกษาถึงสารต่าง ๆ ที่แยกได้จากปฏิกิริยา เช่น ไฮโดรคาร์บอน ทาร์ แก๊ส เป็นต้น ส่วนการกระจายของผลิตภัณฑ์ต่าง ๆ สามารถควบคุมได้ถ้าทราบถึงกลไกและจลนพลศาสตร์ของการเกิดปฏิกิริยา



### 2.3.1.1 เซลลูโลส

จากการศึกษาพบว่า กลไกของการเกิดไพโรไลซิสของเซลลูโลสแบ่งออกได้เป็น 3 ช่วงอุณหภูมิกว้าง ๆ คือ

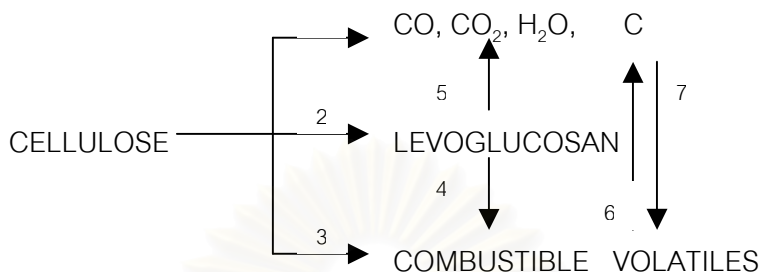
ช่วงอุณหภูมิต่ำ (<250 องศาเซลเซียส) ในช่วงเริ่มต้นของการไพโรไลซิสจะมีการแตกพันธะไกลโคซิดิก (Glycosidic) ที่บริเวณขอบเขตระหว่างโครงสร้างรูปผลึกและอสัณฐานด้วยอัตราการเกิดปฏิกิริยาอันดับศูนย์ ทำให้อัตราการพอลิเมอไรเซชันลดลงอย่างรวดเร็วจาก 1000 หน่วยมาคงที่ประมาณ 200 หน่วยในโครงสร้างทั้งที่เป็นรูปผลึกและอสัณฐาน สายของพอลิเมอร์จะไม่จับตัวเข้าคู่กัน (Unzipping) ซึ่งในโครงสร้างรูปผลึกจะมีการเปลี่ยนรูปไปเป็นพวงเลวโกลูโคซาน ส่วนในโครงสร้าง อสัณฐานจะมีการแตกของสายเซลลูโลส ที่เกิดการแยกตัวของอะตอมไฮโดรเจนจากอะตอมของคาร์บอน ทำให้มีการดึงอะตอมไฮโดรเจนจากสายพอลิเมอร์ข้างเคียง สายของพอลิเมอร์ทั้งสองจะมีส่วนที่ว่องไวต่อปฏิกิริยาสูง (Active site) ทำให้เกิดปฏิกิริยาเชื่อมต่อระหว่างโมเลกุล (Cross link) ขึ้นดังแสดงในรูปที่ 2.5



รูปที่ 2.5 การเกิดไพโรไลซิสของเซลลูโลสที่อุณหภูมิต่ำ (Antal, 1982)

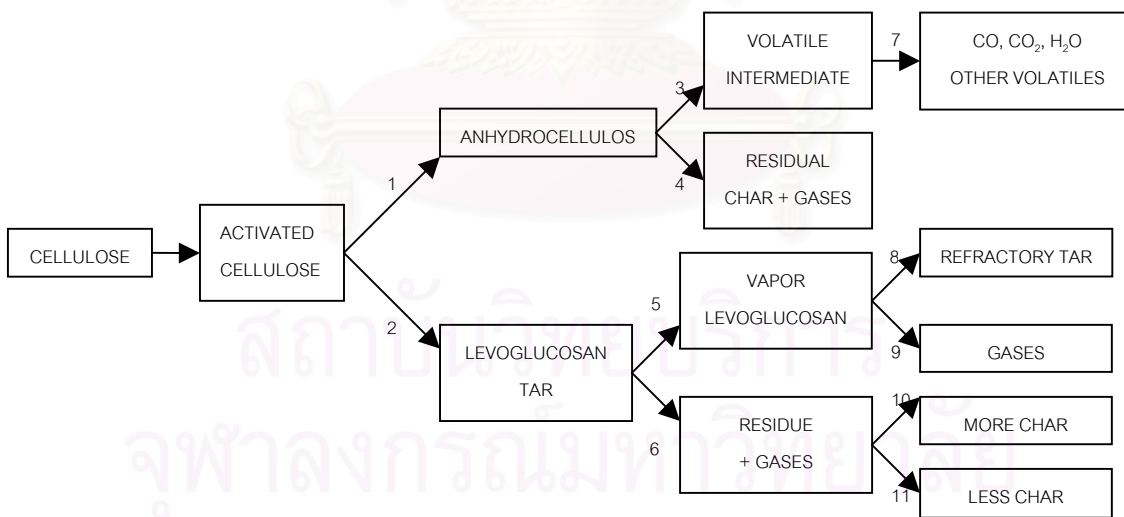
ช่วงอุณหภูมิปานกลาง (250-500 องศาเซลเซียส) จะเกิดการแตกตัวของเซลลูโลสอย่างรวดเร็วและสมบูรณ์ และเกิดการสลายตัวแข่งกันของปฏิกิริยาดีพอลิเมอไรเซชันกับการไอน้ำออก (Dehydration) ดังแสดงในรูปที่ 2.6 ตามปฏิกิริยาที่ 1 จะเกี่ยวข้องกับผลิตภัณฑ์ขั้นกลาง (Intermediate) ทำให้เกิดการไอน้ำออกและเกิดคาร์บอน ซึ่งปฏิกิริยาจะเกิดเร็วกว่าปฏิกิริยาที่ 2 และ 3 ที่อุณหภูมิต่ำ ส่วนปฏิกิริยาที่ 2 จะมีการแลกเปลี่ยนอิออนระหว่างพันธะไกลโคซิดิก (Transglucosylation) ทำให้เกิดเลวโกลูโคซานขึ้น โดยกลไกที่เกี่ยวข้องประกอบด้วย 2 กลไกคือ กลไกแรกจะเป็นการแตกพันธะกลูโคซิดิกแบบโฮโมไลติก (Homolytically) และเกิดการดีพอลิเมอไรเซชันตามกลไกของอนุมูลอิสระ (Free radical) กลไกที่สองจะมีการแตกพันธะแบบเฮเทอโรไลติก (Heterolytically) และเกิดการดีพอลิเมอไรเซชันของผลิตภัณฑ์ขั้นกลางของคาร์บอนเนียมอิออน (Carbonium ion) ในปฏิกิริยาที่ 3 เป็นการเกิดฟิชชัน (Fission) และการไม่เป็นสัดส่วนกัน

(Disproportionation) ปัจจัยที่มีผลกระทบต่อปฏิกิริยาเหล่านี้ ได้แก่ อุณหภูมิ ช่วงเวลาให้ความร้อน บรรยากาศแวดล้อม (ออกซิเจน น้ำ แก๊สเฉื่อย ตัวทำปฏิกิริยาอื่น ๆ) องค์ประกอบ และธรรมชาติทางกายภาพของชีวมวล



รูปที่ 2.6 การเกิดไพโรไลซิสเซลลูโลสที่แข่งกัน (Antal, 1982)

ช่วงอุณหภูมิสูง (> 500 องศาเซลเซียส) กลไกการเกิดไพโรไลซิสที่อุณหภูมิสูงเป็นไปตามรูปที่ 2.7 ซึ่งเมื่อความดันสูงขึ้นมีแนวโน้มที่จะเกิดปฏิกิริยาตามปฏิกิริยาที่ 4 และ 6 ได้ชาร์ ในขณะที่การเกิดสารระเหยได้ผ่านปฏิกิริยาที่ 3 และ 5 จะต้องใช้ความดันต่ำลง



รูปที่ 2.7 การเกิดไพโรไลซิสของเซลลูโลสที่อุณหภูมิสูง (Antal, 1982)

2.3.1.2 เฮมิเซลลูโลส

การไพโรไลซิสเฮมิเซลลูโลสหรือพอลิเมอร์ของน้ำตาลจะได้ผลิตภัณฑ์ในรูปแบบของแก๊สมากกว่า และน้ำมันทาร์น้อยกว่าเซลลูโลสในช่วงอุณหภูมิเดียวกัน เมื่อพิจารณาถึงปฏิกิริยาที่ทำให้



ได้สารที่สามารถควบแน่นได้จะพบว่ามีลักษณะเช่นเดียวกับเซลลูโลส โดยกลไกของการเกิดไพโรไลซิสของเฮมิเซลลูโลสจะมีการสลายตัว 2 ขั้นตอน เริ่มจากการดีพอลิเมอไรเซชันไปเป็นพวกที่ละลายน้ำได้ แล้วตามด้วยการสลายตัวไปเป็นสารระเหยได้

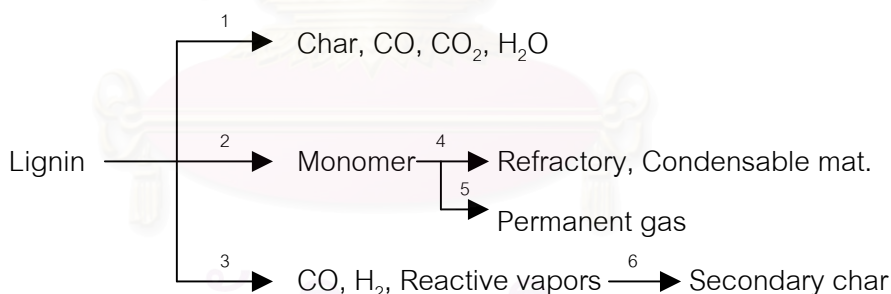
โดยในช่วงแรกจะมีการแตกสลายพันธะระหว่าง คาร์บอนอะตอมและออกซิเจนอะตอมไปเป็นเพนโตซาน (Pentosan) ที่จะนำไปสู่การเกิดกรดอะซิติก ฟอรั่มัลดีไฮด์ คาร์บอนมอนนอกไซด์ และไฮโดรเจน ที่อาจมีผลกระทบต่อไพโรไลซิสของเซลลูโลสและลิกนิน

### 2.3.1.3 ลิกนิน

ลิกนินเป็นโมเลกุลใหญ่ที่มีโครงสร้างต่าง ๆ มาประกอบรวมกันจึงทำให้มีกลไกในการเกิดปฏิกิริยาได้หลายทางที่จะได้สารประกอบอินทรีย์ที่สามารถควบแน่นได้ โดยการเกิดปฏิกิริยาที่สำคัญแสดงได้ดังรูปที่ 2.8 ซึ่งชนิดของชีวมวลและภาวะที่ใช้ในการทดลองจะมีผลต่อการเกิดปฏิกิริยาอย่างมาก โครงสร้างของปฏิกิริยาเหล่านี้จะคล้ายกับการเกิดไพโรไลซิสของเซลลูโลส

ช่วงอุณหภูมิต่ำ (< 240 องศาเซลเซียส) จะเกิดปฏิกิริยาการไล่น้ำออกตามปฏิกิริยาที่ 1 แล้วเกิดปฏิกิริยาเชื่อมต่อระหว่างโมเลกุล ทำให้ได้ถ่านชาร์และแก๊สมากขึ้น

ช่วงอุณหภูมิปานกลาง (240-500 องศาเซลเซียส) จะเกิดลิกนินโนโมโนเมอร์ขึ้นจากปฏิกิริยาที่ 2 โดยที่อัตราการให้ความร้อนสูงและความดันต่ำจะทำให้เกิดโมโนเมอร์ของลิกนินได้ดี



รูปที่ 2.8 การเกิดไพโรไลซิสของลิกนิน (Antal, 1982)

ช่วงอุณหภูมิสูง (> 500 องศาเซลเซียส) แบ่งการเกิดปฏิกิริยาได้เป็น 2 พวกคือ โมโนเมอร์ต่าง ๆ ที่เกิดจากปฏิกิริยาที่ 2 จะเริ่มมีการแตกตัวในวัฏภาคไอและเกิดการไพโรไลซิสตามปฏิกิริยาที่ 4 และ 5 การควบแน่นของวัฏภาคไอที่อุณหภูมิต่ำตามปฏิกิริยาที่ 4 จะได้วัสดุทวนไฟและสารที่ควบแน่นได้ขึ้น ในขณะที่การแครกกิง (Cracking) ของวัฏภาคไอที่อุณหภูมิสูงกว่าตามปฏิกิริยาที่ 5 จะได้พวกแก๊สคาร์บอนมอนนอกไซด์ มีเทน และไฮโดรคาร์บอนอื่น ๆ เมื่อถูกให้ความร้อนอย่างรวดเร็วจะเกิดปฏิกิริยาที่ 3 และ 6 และเมื่อเกิดการควบแน่นของสารที่เหลืออยู่ในไอใน

ภาวะอิมมิตัวยิ่งยวดจะเกิดซาร์ซีน ซึ่งการไฟโรไลซิสที่อุณหภูมิสูงจะเกิดปฏิกิริยาแตกตัวตามปฏิกิริยาที่ 3 และได้แก๊สคาร์บอนมอนนอกไซด์ในปริมาณที่สูง

### 2.3.2 ผลกระทบของตัวแปรต่าง ๆ ต่อการไฟโรไลซิส

การไฟโรไลซิสส่วนใหญ่จะสนใจถึงอัตราและปริมาณของสารระเหยที่ได้ การกระจายของผลิตภัณฑ์ต่าง ๆ รวมถึงภาวะในการทดลอง โดยตัวแปรทางเคมีที่สำคัญคือธาตุองค์ประกอบของสารอินทรีย์และสารอนินทรีย์ในชีวมวลที่มีสมบัติแตกต่างกันไป นอกจากนี้ตัวแปรพื้นฐานทางกายภาพที่สำคัญได้แก่ อุณหภูมิ เวลา อัตราการให้ความร้อน ซึ่งตัวแปรเหล่านี้จะมีผลกระทบต่อการไฟโรไลซิสดังจะอธิบายต่อไปนี้ (ชูศักดิ์ โกะนะนุทรานนท์, 2536)

#### 2.3.2.1 องค์ประกอบของชีวมวล

ชีวมวลเป็นวัสดุซับซ้อนไม่เป็นเนื้อเดียวกัน ซึ่งจะมีโครงสร้างและองค์ประกอบแตกต่างกันไปตามส่วนต่าง ๆ และชนิดของพืชนั้น สารเหล่านี้แต่ละชนิดจะมีคุณสมบัติทางความร้อนและก่อให้เกิดผลิตภัณฑ์ต่างกันไป โดยที่อุณหภูมิสูงกว่า 300 องศาเซลเซียสจะมีการแตกตัวของโพลีแซคคาไรด์ที่สายเชื่อมกลูโคสิดิก (Glucosidic linkage) ทำให้ได้น้ำมันที่ประกอบด้วยอนุพันธ์ของแอนไฮโดรซูการ์ที่มีน้ำหนักโมเลกุลต่ำ และซาร์จำนวนเล็กน้อย ในขณะที่ลิกนินส่วนใหญ่จะควบแน่นเป็นซาร์และสารประกอบฟีนอลบางส่วน

ความไม่เป็นเนื้อเดียวกันของชีวมวลจะเป็นสิ่งกีดขวางการใช้ประโยชน์ทางเคมี เนื่องจากสัดส่วนของผลิตภัณฑ์ที่ได้จากแต่ละองค์ประกอบจะได้น้อย ซึ่งจะมีผลกระทบต่อปริมาณซาร์ และเชื้อเพลิงอื่น ๆ ที่ได้จากการไฟโรไลซิสโดยตรง

#### 2.3.2.2 อุณหภูมิในการไฟโรไลซิส

ช่วงอุณหภูมิของการไฟโรไลซิสจะมีผลกระทบต่อทั้งปริมาณ และองค์ประกอบของสารระเหยที่ได้ โดยการไฟโรไลซิสแบ่งได้เป็น 3 ชั้นคือ ชั้นแรกที่อุณหภูมิระหว่าง 200 – 300 องศาเซลเซียส จะมีการปลดปล่อยสารระเหยเล็กน้อย และแก๊สที่ประกอบด้วยออกไซด์ของคาร์บอน และน้ำเป็นส่วนใหญ่ ชั้นที่สองอุณหภูมิระหว่าง 300 – 500 องศาเซลเซียส จะมีการสลายตัวที่ปลดปล่อยสารระเหยออกมาประมาณสามในสี่ของสารระเหยทั้งหมด ชั้นที่สาม อุณหภูมิระหว่าง 500 – 800 องศาเซลเซียส จะมีการไต่ก๊าซออกอีกเป็นครั้งที่สอง พร้อมกับมีการเปลี่ยนแปลงของซาร์รวมไปถึงการปลดปล่อยแก๊สที่ไม่สามารถควบแน่นได้ซึ่งส่วนใหญ่เป็นพวกไฮโดรเจน

### 2.3.2.3 อัตราการให้ความร้อน

ผลกระทบของอัตราการให้ความร้อนเป็นตัวแปรที่สำคัญต่อปริมาณและองค์ประกอบของสารระเหยที่ได้จากการไพโรไลซิส แต่เดิมสภาวะในการให้ความร้อนถูกแบ่งได้ด้วยอัตราการเพิ่มอุณหภูมิประมาณ 20 องศาเซลเซียสต่อวินาที ซึ่งเป็นช่วงที่ทำให้เกิดการปลดปล่อยสารระเหยออกอย่างรวดเร็ว ดังนั้นอัตราการให้ความร้อนต่ำจะถูกนิยามให้มีผลต่างของอุณหภูมิเท่ากับหรือน้อยกว่าค่าที่กำหนด และโดยทั่ว ๆ ไปอัตราการให้ความร้อนอย่างรวดเร็วจะมีผลต่างของอุณหภูมิมากกว่า  $10^3 - 10^5$  องศาเซลเซียสต่อวินาที

การไพโรไลซิสที่อัตราการให้ความร้อนต่ำจะได้ผลิตภัณฑ์ส่วนใหญ่เป็นชาร์ ส่วนการไพโรไลซิสที่อัตราการให้ความร้อนสูง เซลลูโลสจะเปลี่ยนไปเป็นแก๊สที่มีสัดส่วนของพวกโอเลฟินสูงเป็นส่วนใหญ่ และได้ชาร์จำนวนน้อยมาก

## 2.3.3 ผลิตภัณฑ์ที่ได้จากกระบวนการไพโรไลซิส

เมื่อชีวมวลผ่านกระบวนการไพโรไลซิส จะมีการสูญเสียน้ำหนักเนื่องจากการระเหยไปของน้ำและสารระเหยรวมทั้งแก๊สต่าง ๆ ที่เกิดขึ้นด้วย องค์ประกอบของสารอินทรีย์และอนินทรีย์เกิดการเปลี่ยนแปลงทั้งด้านกายภาพและเคมี ผลิตภัณฑ์ที่ได้เป็นผลรวมของการสลายตัวของเซลลูโลส เฮมิเซลลูโลส และลิกนิน โดยองค์ประกอบของผลิตภัณฑ์ที่ได้จะถูกวิเคราะห์ด้วยเครื่องแก๊สโครมาโตกราฟี และเครื่องแมสสเปกโตรมิเตอร์ ผลิตภัณฑ์หลักที่ได้มี 3 ประเภทคือ (ฉัตรชัย ธนศรีสุข, 2541)

### 2.3.3.1 ผลิตภัณฑ์ที่เป็นของแข็ง

มีคาร์บอนเป็นองค์ประกอบหลักเรียกว่า ถ่านชาร์ สามารถนำมาใช้เป็นเชื้อเพลิงหรือผลิตสารเคมีอื่นได้อีก เช่น ถ่านกัมมันต์ แนพทาลีน แอนทราซีน และสารประกอบไฮยาโนเจน แต่ส่วนใหญ่จะนำมาใช้เป็นวัสดุเชื้อเพลิงไร้ควัน เพื่อใช้ในบ้านเรือนและอุตสาหกรรมขนาดเล็กหรือกลางได้ดี เช่น เป็นเชื้อเพลิงให้หม้อไอน้ำ การเผาอิฐ การอบแห้งผลิตภัณฑ์ทางการเกษตร โรงงานผลิตหินปูนและซีเมนต์ หรือใช้ในโรงงานถลุงเหล็กและทองแดง เพราะไม่ก่อให้เกิดปัญหามลภาวะต่อสภาพแวดล้อมจากกลิ่นหรือควันจากพวกสารระเหยและสารประกอบพวกไนโตรเจนและกำมะถัน

### 2.3.3.2 ผลิตภัณฑ์ที่เป็นของเหลว

ประกอบด้วยน้ำและสารประกอบที่ละลายน้ำ อีกส่วนหนึ่งจะเป็นน้ำมันทาร์ องค์ประกอบของน้ำมันทาร์เป็นสารประกอบที่ซับซ้อนของไฮโดรคาร์บอน ที่มีโครงสร้างส่วนมากเป็นพวกวงแหวนแนพทาลีนเชื่อมด้วยหมู่เอทีลีน โมเลกุลของน้ำมันทาร์มีองค์ประกอบของธาตุคาร์บอนตั้งแต่

C<sub>5</sub>–C<sub>6</sub> ประกอบเป็นโครงสร้างของสารเคมีต่าง ๆ อาจมีมากกว่า 200 ชนิด แบ่งออกได้ตามอุณหภูมิที่ใช้ในการกลั่นเป็น 5 ส่วน คือ

- น้ำมันเบา(light oil) ช่วงอุณหภูมิ <200 °C ได้แก่ เบนซิน เบนโซลดิบ โทลูอีน เอทิลเบนซีน ไชลีน
- น้ำมันช่วงกลาง(middle oil) ช่วงอุณหภูมิ 200 – 250 °C ได้แก่ ฟีนอล ไพริดีน
- น้ำมันช่วงหนัก(heavy oil) ช่วงอุณหภูมิ 250 – 300 °C ได้แก่ ไดเมทิล แนพทาลีน
- น้ำมันแอนทาซีน(anthracene) ช่วงอุณหภูมิ 300 – 350 °C ได้แก่ ฟลูออรีน ฟีนแอนทีน
- พITCH(pitch) ช่วงอุณหภูมิ >350 °C ได้แก่ น้ำมันหนักบางประเภทพวกไข(red wax) ซึ่งเป็นส่วนที่เหลือจากการกลั่น

### 2.3.3.3 ผลิตภัณฑ์ที่เป็นแก๊ส

เป็นของผสมระหว่างแก๊สอินทรีย์และอนินทรีย์ โดยแก๊สอินทรีย์ ได้แก่ คาร์บอนมอนอกไซด์ คาร์บอนไดออกไซด์ ไฮโดรเจนและแอมโมเนีย ส่วนแก๊สอินทรีย์ ได้แก่ มีเทน อีเทน เอทิลีน เป็นต้น โดยแก๊สส่วนใหญ่จะเป็นแก๊สไฮโดรเจน คาร์บอนไดออกไซด์ คาร์บอนมอนอกไซด์และมีเทนซึ่งสามารถนำไปใช้เป็นแก๊สเชื้อเพลิงในกระบวนการเผาไหม้เพื่อให้ความร้อน หรือการผลิตไฟฟ้า แก๊สที่เผาไหม้ได้คือ คาร์บอนไดออกไซด์ ไนโตรเจน ออกซิเจน และสารประกอบไฮโดรคาร์บอน นอกจากนี้ยังมีแก๊สไฮโดรเจนซัลไฟด์และแอมโมเนียในปริมาณเล็กน้อย

## 2.4 ฟลูอิดไอเซชัน

ปัจจุบันฟลูอิดไอเซชัน เป็นเทคนิคที่ได้รับความนิยมจากวงการอุตสาหกรรมเป็นอย่างมาก เนื่องจากเป็นระบบที่สามารถตอบสนองของความต้องการทางอุตสาหกรรมในการลดต้นทุนการผลิตและทำให้กระบวนการผลิตมีประสิทธิภาพยิ่งขึ้น เครื่องมือฟลูอิดไดซ์เบดที่ใช้ในอุตสาหกรรมขนาดใหญ่ จึงได้ถูกสร้างขึ้น และพัฒนาอย่างรวดเร็วทั้งในยุโรปและอเมริกา เช่น เครื่องทำนมผงให้โตขึ้น(agglomeration) เครื่องอบแห้งเมล็ดพืช เตาเผาระบบฟลูอิดไดซ์เบด เป็นต้น

### 2.4.1 นิยาม (สมศักดิ์ ดำรงค์เลิศ, 2528)

คำว่า ฟลูอิดไอเซชัน เป็นนิยามที่ใช้อธิบายกระบวนการหรือวิธีการที่ทำให้ของแข็งซึ่งมีรูปร่างลักษณะเป็นเม็ดหรือชิ้น เมื่อสัมผัสกับของไหลแล้วเม็ดของแข็งเหล่านี้จะมีสมบัติคล้ายของไหล ดังนั้น เมื่อนำเม็ดของแข็งกลุ่มหนึ่งมาวางไว้บนตะแกรงในหอตกลงแล้วให้ของไหล (แก๊ส ของเหลว)

ไหลผ่านจากด้านล่างของตะแกรงที่รองรับเม็ดของแข็งเหล่านั้น ของไหลก็จะผ่านชั้นของเม็ดของแข็ง และไหลออกทางส่วนบนของหอคดลอง เมื่อเพิ่มความเร็วของไหลขึ้นเรื่อยๆ ในที่สุดจะเห็นเม็ดของแข็งขยับตัวและลอยตัวขึ้นเป็นอิสระไม่เกาะติดกัน ของแข็งที่อยู่ในลักษณะนี้จะมีสมบัติคล้ายของไหล เรียกว่าของแข็งที่ประพฤติตัวในลักษณะนี้ว่า ฟลูอิดไรซ์เบด และเรียกปรากฏการณ์ดังกล่าวว่า ฟลูอิดไรเซชัน

#### 2.4.2 ประเภทของฟลูอิดไรเซชัน

งานของฟลูอิดไรเซชัน ตั้งแต่เริ่มต้นจนถึงปัจจุบันพอที่จะสรุปประเภทของงานได้เป็น 2 ประเภทด้วยกัน คือ ฟลูอิดไรเซชันสองสถานะและฟลูอิดไรเซชันสามสถานะ

1. ฟลูอิดไรเซชันสองสถานะ(Two-phase Fluidization) หมายความว่าในหอคดลอง หรือในเบดที่ใช้งานประกอบด้วยสองสถานะ คือ ของแข็งกับของไหล โดยที่ของไหลจะเป็นแก๊สหรือของเหลวอย่างใดอย่างหนึ่ง ดังนั้นฟลูอิดไรซ์เบด 2 สถานะจึงแบ่งย่อยได้เป็น แก๊สฟลูอิดไรเซชัน (Gas Fluidization) และฟลูอิดไรเซชันของเหลว (Liquid Fluidization)

2. ฟลูอิดไรเซชันสามสถานะ(Three-phase Fluidization) หมายความว่าในหอคดลอง หรือในเบดจะประกอบด้วยของสามสถานะอยู่พร้อม คือ ของแข็ง ของเหลว และแก๊ส

สำหรับฟลูอิดไรเซชันสามสถานะนั้นเป็นกระบวนการที่พัฒนาไปจากฟลูอิดไรเซชันสองสถานะ (หอคดลองที่เป็นฟอง (Bubble column) และหอคดลองที่บรรจุด้วยของแข็ง (Packed bed)) ดังนั้นจึงมีกลไกที่ซับซ้อนมากกว่า การคำนวณต้องใช้หลักคณิตศาสตร์ขั้นสูง

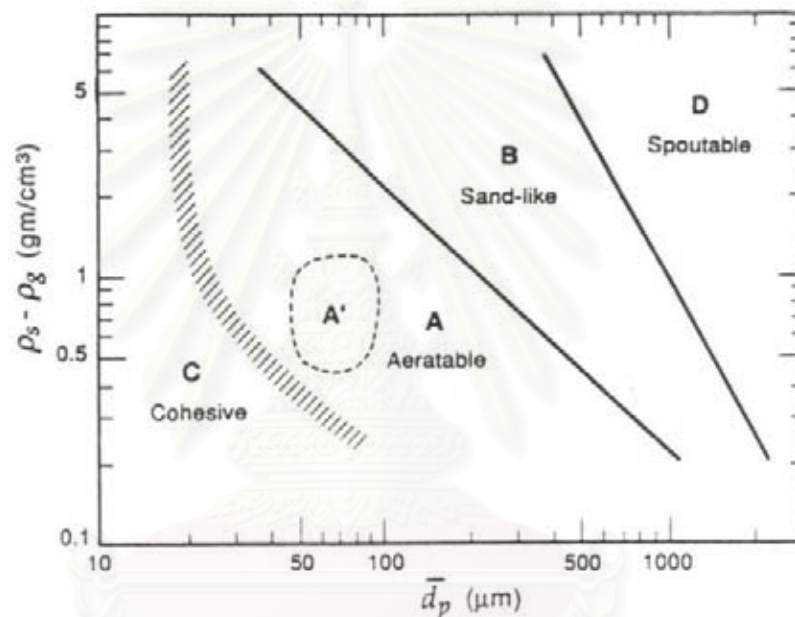
#### 2.4.3 การจำแนกประเภทของอนุภาคด้วยวิธีของ Geldart

งานวิจัยทั่วไปจะจำแนกขนาดของอนุภาคออกเป็นกลุ่มๆ ซึ่งวิธีที่นิยมใช้กันมากที่สุดคือ Geldart powder classification เป็นการจำแนกขนาดของอนุภาคด้วยวิธีของ Geldart โดยอาศัยค่าผลต่างของความหนาแน่นของของแข็งกับแก๊สและขนาดอนุภาคเฉลี่ยดังแสดงในรูปที่ 2.9 ลักษณะของอนุภาคในแต่ละกลุ่มอธิบายได้ดังนี้ (Grace, J. R., Avedan, A. A., and Knowlton, T. M., 1997)

Group C คือ เป็นของแข็งที่มีขนาดเล็กมาก (Cohesive หรือ very fine powders) ของแข็งกลุ่มนี้จะเกิดฟลูอิดไรซ์ได้ยาก เนื่องจากแรงดึงดูดระหว่างอนุภาคจะสูงมากและมักจะจับตัวกันเป็นก้อน



- Group A คือ Aeratable เป็นของแข็งที่มีขนาดเล็กและความหนาแน่นต่ำ สามารถทำให้เกิดฟลูอิดไรซ์ได้ง่ายเป็นฟลูอิดไรซ์เบดแบบสม่ำเสมอ (Smooth fluidization) ที่ความเร็วแก๊สต่ำๆ และที่ความเร็วแก๊สสูงๆ ก็สามารถควบคุมการเกิดฟองได้
- Group B คือ Sandlike เป็นของแข็งที่มีขนาด อยู่ในช่วง  $40 < d_p < 500$  ไมโครเมตร และความหนาแน่นในช่วง  $1.4 < \rho_s < 4$  กรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตร การเกิดฟลูอิดไรซ์ยังเกิดได้ง่าย แต่อิทธิพลของฟองจะสูงขึ้น และฟองจะมีการโต
- Group D คือ Spoutable ของแข็งที่มีขนาดใหญ่และหรือความหนาแน่นสูง ดังนั้นจึงเกิดฟลูอิดไรซ์ได้ยาก



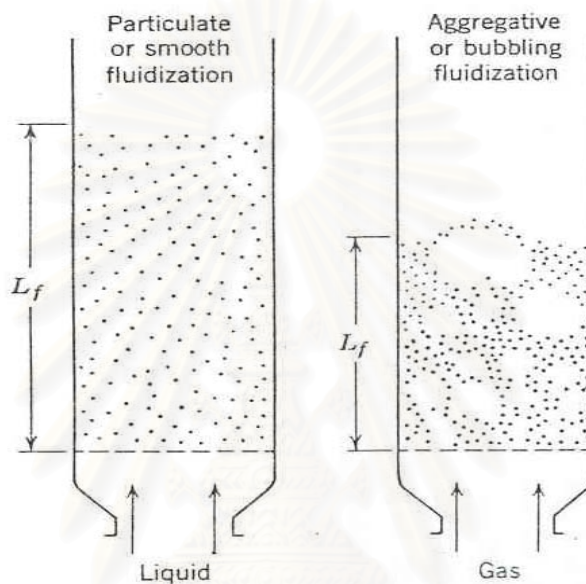
รูปที่ 2.9 การจำแนกกลุ่มของของแข็งโดยวิธีของ Geldart (Grace, J. R., Avedan, A. A., and Knowlton, T. M., 1997)

#### 2.4.4 ลักษณะของฟลูอิดไรซ์เบด

คำว่า เบด (Bed) หมายถึง อาณาเขตในหอการทดลองที่มีปริมาณเม็ดของแข็งบรรจุอยู่ไม่ว่าของแข็งนั้นจะอยู่นิ่งหรือเคลื่อนไหวด้วยของไหลในหอทดลอง จะมีระดับตั้งแต่แผ่นโลหะทำเป็นตะแกรงรองรับหรือเป็นตัวกระจายแก๊ส (Gas distributor) จนถึงระดับสูงสุดหรือผิวหน้าของเม็ดเบด

ฟลูอิดไรซ์เบดที่เป็นของเหลวการขยายตัวของเบดเป็นไปอย่างสม่ำเสมอ การลอยตัวและการหมุนรอบตัวเป็นไปอย่างช้าๆ เรียกเบดแบบนี้ว่าเบดสม่ำเสมอหรือเบดที่เป็นเนื้อเดียวกัน สำหรับ

ฟลูอิด์เบดที่ของไหลเป็นแก๊ส ลักษณะเบดที่เกิดขึ้นจะแตกต่างจากที่เป็นของเหลวมากเพราะว่าเมื่อความเร็วของแก๊สสูงกว่าความเร็วต่ำสุดที่ทำให้เกิดฟลูอิด์เบดแล้ว แก๊สส่วนหนึ่งยังทำหน้าที่ให้เกิดการลอยตัวของเม็ดของแข็งเหมือนเดิม แต่มีอีกส่วนหนึ่งรวมตัวกันแล้วก่อตัวกันเป็นฟองแก๊สขึ้น ฟองแก๊สก็จะแทรกตัวขึ้นมาถึงบนผิวหน้าของเบดและแตกตัวในที่สุด แต่ขณะที่ฟองแก๊สลอยขึ้นมาจะทำให้เม็ดของแข็งลอยติดตามฟองแก๊สขึ้นมาด้วย เม็ดของแข็งภายในเบดจึงมีการเคลื่อนที่เป็นไปอย่างสุ่มดม ดังแสดงในรูปที่ 2.10



รูปที่ 2.10 ลักษณะการเกิดฟลูอิด์เซชันของเบดที่มีของไหลต่างชนิดกันไหลผ่าน (Kunii, D., and Levenspiel, O., 1969)

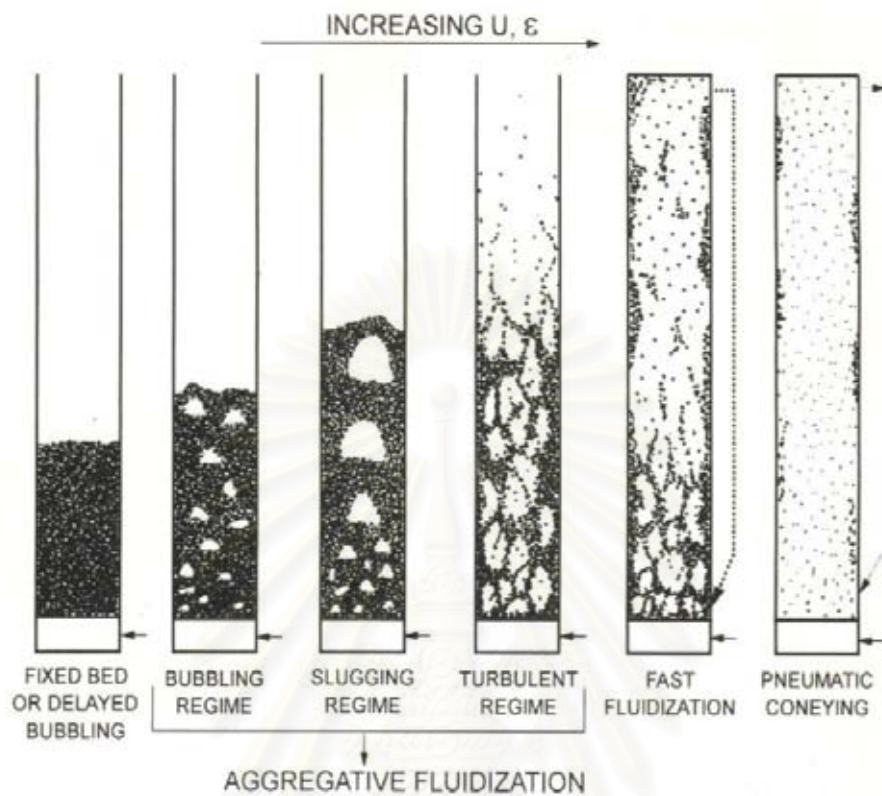
#### 2.4.5 แก๊สฟลูอิด์เซชัน

แก๊สฟลูอิด์เซชันเป็นการเกิดฟลูอิด์เบดสองสถานะระหว่างของไหลที่เป็นแก๊สกับของแข็งดังที่ได้กล่าวไว้แล้วข้างต้น ขอบเขตของฟลูอิด์เบด (Regime of Fluidization) สามารถแบ่งได้ดังรูปที่ 2.11 เมื่อเบดวางตัวบนตะแกรงหรือตัวกระจายแก๊ส (Gas distributor) และมีแก๊สเคลื่อนที่ผ่านขึ้นมา (Upward flowing) ซึ่งความเร็วที่เพิ่มขึ้น และ hydrodynamic ที่เกิดขึ้นอธิบายได้ดังนี้

- เบดนิ่ง (Pack Bed หรือ fixed bed)

เมื่อแก๊สไหลผ่านเบดขึ้นมาด้วยความเร็วต่ำ ของแข็งที่วางตัวอยู่บนตัวกระจายแก๊สจะวางตัวนิ่งไม่เคลื่อนไหว แก๊สจะไหลคดเคี้ยวไปตามช่องว่างที่มีอยู่ในเบด เรียกลักษณะเบดแบบนี้ว่าเบดนิ่ง

หรือเบดอาจมีการเคลื่อนที่สัมผัสกับผนังแต่อนุภาคของแข็งในเบดไม่มีการเคลื่อนที่สัมผัสต่อกัน กรณีนี้เรียกว่า เบดเคลื่อนที่ (Moving bed) ดังแสดงในรูปที่ 2.12



รูปที่ 2.11 รูปแบบการไหลสำหรับฟลูอิดเบดแก๊ส-ของแข็ง (Grace, J. R., Avedan, A. A., and Knowlton, T. M., 1997)

เมื่อแก๊สเคลื่อนที่ผ่านเบดหนึ่งจะมีแรงเนื่องจากการไหลของของไหล กระทำต่ออนุภาคของแข็งในทิศทางการไหล เรียกแรงนี้ว่าแรงลากเนื่องจากการไหล (Drag force) ซึ่งจะก่อให้เกิดความดันตก (Pressure drop) ตกคร่อมเบดไว้

ความดันตกคร่อมเบดตลอดความสูงของเบดหนึ่งที่เกิดขึ้น จะเพิ่มตามความเร็วของแก๊สที่เพิ่มขึ้น ซึ่งสามารถคำนวณได้จาก Ergun Equation (สมศักดิ์ ดำรงค์เลิศ, 2528) ดังนี้

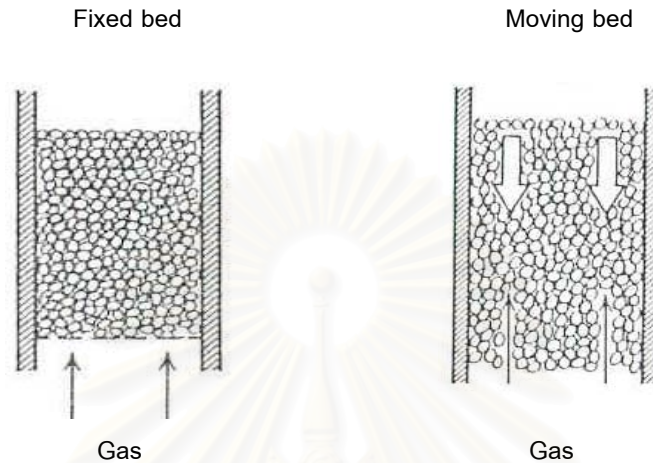
$$\frac{\Delta P}{L} = \frac{150\mu U (1-\varepsilon)^2}{(\phi d_p)^2 \varepsilon^3} + \frac{1.75\rho_g U^2 (1-\varepsilon)}{(\phi d_p)^2 \varepsilon^3} \quad (2.4)$$

- เบดแบบฟองแก๊ส (Bubbling Fluidized Bed)

เมื่อความเร็วแก๊สที่เคลื่อนที่ผ่านเบดหนึ่งเพิ่มขึ้นจนถึงความเร็วค่าหนึ่ง อนุภาคของแข็งจะเริ่มเกิดการเคลื่อนที่ขึ้น ความเร็วที่จุดนี้เรียกว่าความเร็วต่ำสุดในการเกิดฟลูอิดเซชัน (Minimum



fluidization velocity,  $U_{mf}$ ) และเรียกเบดที่จุดนี้ว่า Minimum fluidized bed ซึ่งเป็นจุดแรกที่อนุภาคของแข็งประพฤติตัวคล้ายของไหล สำหรับค่าความดันตกคร่อมเบดที่จุดนี้มีค่าเท่ากับน้ำหนักของเบด ดังนั้น แรงเสียดทานเนื่องจากการไหล (Drag force;  $F_D$ ) ที่เกิดขึ้น ณ จุดนี้สามารถแสดงได้ดังนี้



รูปที่ 2.12 ลักษณะของเบดนิ่งที่ไม่มีและมีการเคลื่อนที่สัมพันธ์กับผนัง (Kunii, D., and Levenspiel, O., 1969)

$$F_D = \Delta P \cdot A = AL(1 - \varepsilon)(\rho_s - \rho_g)g \quad (2.5)$$

จัดรูปสมการใหม่จะได้ภาวะต่ำสุดของฟลูอิไดเซชัน (Minimum fluidization condition) ดังนี้

$$\frac{\Delta P}{L_{mf}} = (1 - \varepsilon_{mf})(\rho_s - \rho_g)g \quad (2.6)$$

สำหรับความเร็วต่ำสุดในการเกิดฟลูอิไดเซชัน สามารถคำนวณได้จากสมการดังนี้

$$\text{- } Re_p < 20 \quad U_{mf} = \frac{(\phi d_p)^2}{150} \cdot \frac{(\rho_s - \rho_g)}{\mu} g \left( \frac{\varepsilon_{mf}^3}{1 - \varepsilon_{mf}} \right) = \frac{d_p^2 (\rho_s - \rho_g) g}{1650 \mu} \quad (2.7)$$

$$\text{- } Re_p > 1,000 \quad U_{mf} = \frac{\phi d_p}{1.75} \cdot \frac{(\rho_s - \rho_g)}{\rho_g} g \varepsilon_{mf}^3 = \frac{d_p (\rho_s - \rho_g) g}{24.5 \rho_g} \quad (2.8)$$

ส่วนความเร็วของแก๊สที่ทำให้เริ่มมีฟองแก๊สเกิดขึ้นในเบด (minimum bubbling fluidization velocity,  $U_{mb}$ ) ในกรณีของอนุภาคของแข็งกลุ่ม A ของ Geldart ค่า  $U_{mb}$  จะมีค่ามากกว่า  $U_{mf}$  ส่วนในกรณีของกลุ่ม B และ D ค่า  $U_{mb}$  จะเท่ากับ  $U_{mf}$  ดังนั้น รูปแบบการเกิดฟลูอิไดเซชันแบบสม่ำเสมอหรือแบบไม่มีฟองแก๊ส (Bubble-free fluidization) จึงเกิดเฉพาะในกรณีที่อนุภาคของแข็งเป็นกลุ่ม A

เท่านั้น ซึ่งในปี ค.ศ. 1978 Geldart และ Abrahamsen (Grace, J. R., Avedan, A. A., and Knowlton, T. M., 1997) ได้ประมาณไว้ในหน่วย SI เป็น

$$U_{mb} = 33d_p \left( \frac{\rho_g}{\mu_g} \right)^{0.1} \quad (2.9)$$

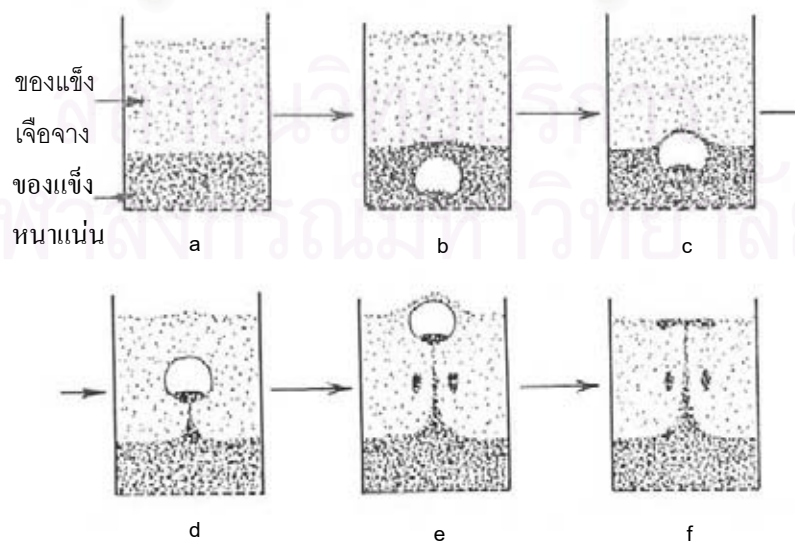
สำหรับอนุภาคของแข็งกลุ่ม A B และ D ของ Geldart ถ้าเพิ่มความเร็วของแก๊สจนพบว่าจะเริ่มเกิดฟองแก๊สขึ้น เบดจะเริ่มแบ่งออกเป็น 2 ส่วน คือ

1. ส่วนที่เป็นฟองแก๊สเรียกว่า Bubble phase อาจมีอนุภาคของแข็งอยู่บ้างแต่น้อยมาก

2. ส่วนที่ไม่ใช่ฟองแก๊สหรือส่วนที่มีอนุภาคของแข็งอยู่นานแน่น เรียกว่า emulsion phase ขนาดของฟองแก๊สที่เกิดขึ้นนี้จะมีค่าเพิ่มขึ้นตาม

- ขนาดของอนุภาคของแข็ง ;  $d_p$  ที่เพิ่มขึ้น
- ความเร็วแก๊ส ;  $(U - U_{mb})$  ที่เพิ่มขึ้น
- ตำแหน่งที่อยู่เหนือตะแกรงรองรับ หรือตัวกระจายแก๊สที่เพิ่มขึ้น

ฟองแก๊สที่เกิดขึ้นจะเคลื่อนที่แทรกขึ้นไป และอาจมีการรวมตัวกันผ่าน emulsion phase โดยที่อาจจะมีของแข็งบางส่วนติดไปด้านบนของฟองแก๊ส และบางส่วนวิ่งตามฟองแก๊สขึ้นมาด้วย จนกระทั่งถึงผิวบนก็จะเคลื่อนที่หลุดออกไปแล้วแตกกระจายอยู่เหนือผิว อนุภาคของแข็งที่ติดอยู่เกือบทั้งหมดจะตกกลับลงมายังเบดใหม่ โดยเรียกปรากฏการณ์ที่ของแข็งเคลื่อนที่ตามฟองแก๊สนี้ว่าการเกิด wake ดังแสดงในรูปที่ 2.13 การเกิด wake เกิดจากความดันที่อยู่ใต้ล่างฟองแก๊สน้อยกว่าความดันบริเวณ emulsion phase ทำให้ของแข็งเคลื่อนที่จากบริเวณที่ความดันสูงมาอยู่ในบริเวณที่มีความดันต่ำ



รูปที่ 2.13 ลักษณะการเกิด Wake (Kunii, D., and Levenspiel, O., 1969)

ส่วนบริเวณที่อยู่เหนือเบตขึ้นไป ซึ่งฟองแก๊สจะเกิดการแตกตัวและของแข็งที่ติดไปกับฟองแก๊ส จะตกลงมายังเบตอีกครั้งด้วยผลของแรงโน้มถ่วง เรียกว่าบริเวณอิสระ (Freeboard) อย่างไรก็ตาม อาจจะมีอนุภาคของแข็งบางส่วน (น้อยมาก) ซึ่งมีขนาดเล็กถูกพัดพาเคลื่อนที่ไปกับก๊าซด้วย (ไม่ตกกลับลงมา) ณ ความสูงค่าหนึ่งในบริเวณอิสระ ซึ่งอนุภาคของแข็งเกือบทั้งหมดตกกลับลงมาเบต จะเรียกความสูงนี้ว่า ความสูงหลุดลอยส่งผ่าน หรือ Transport disengaged height (TDH) เหนือความสูงนี้ไปจะมีของแข็งเพียงเล็กน้อยเท่านั้น ซึ่งอาจหลุดไปกับแก๊สด้วยอัตราที่สม่ำเสมอ ซึ่งอัตราการเคลื่อนที่ของของแข็งในช่วงนี้จะเรียกว่า elutriation rate

#### - เบตแบบสลัก (Slugging bed)

ดังกล่าวมาแล้วว่าขนาดของฟองแก๊สจะมีขนาดเพิ่มตามความเร็วของแก๊ส และความสูงของเบต ถ้าเบตบรรจุอยู่ในหอทดลองซึ่งมีขนาดเล็กหรือแคบและยาว ฟองแก๊สที่เกิดขึ้นอาจจะมีขนาดใหญ่เกือบเท่ากับเส้นผ่านศูนย์กลางหรือความกว้างของเบต (หอทดลอง) ในกรณีนี้จะสังเกตเห็นฟองแก๊สเคลื่อนที่ผ่านเบตและแยกอนุภาคของแข็งออกเป็นชั้นๆ เรียกว่าเกิดสลัก และที่ความเร็วของแก๊สที่ทำให้ฟองแก๊สเริ่มมีขนาดใหญ่เท่ากับเส้นผ่านศูนย์กลางของเบตหรือหอทดลองก็คือ Minimum slugging velocity ( $U_{ms}$ ) ซึ่งในปี ค.ศ. 1967 Stewart และ Davidson ( Grace, J. R., Avedan, A. A., and Knowlton, T. M., 1997) ได้ประมาณไว้ ดังนี้

$$U_{ms} = U_{mf} + 0.07\sqrt{gD} \quad (2.10)$$

#### - เบตแบบปั่นป่วน (Turbulent Bed)

เมื่อความเร็วของแก๊สที่เคลื่อนที่ผ่านเบตแบบฟองแก๊สเพิ่มขึ้น จนมากกว่า  $U_{mf}$  เบตจะเกิดการขยายตัว และเมื่อเพิ่มความเร็วขึ้นเรื่อยๆ จะเริ่มสังเกตเห็นรูปแบบการสัมผัสผัดของอนุภาคของแข็งกับแก๊ส ซึ่งมีการขยายตัวเปลี่ยนแปลงไป ฟองแก๊สที่เกิดขึ้นมีการรวมตัวและแตกกระจายออกจกกันอย่างรวดเร็ว (จนดูเหมือนไม่มีฟองแก๊ส) การเคลื่อนไหวภายในเบตเป็นแบบปั่นป่วน ลักษณะภายในเบตจะแบ่งได้เป็น 2 ส่วน คือ

1. dense phase ซึ่งเป็นส่วนที่มีอนุภาคของแข็งอยู่หนาแน่น
2. dilute phase ซึ่งเป็นส่วนที่มีอนุภาคของแข็งอยู่เบาบาง

สำหรับช่วงในการเปลี่ยนแปลงภาวะจากเบตแบบฟองแก๊สไปเป็นเบตแบบปั่นป่วนนั้นไม่ได้เกิดขึ้นแบบทันทีทันใดที่ความเร็วค่าหนึ่ง แต่จะมีช่วงของความเร็วในการเปลี่ยนภาวะทั้งสองนี้ จากผลการวิจัยของนักวิจัยหลายๆ ท่านพบว่า การเปลี่ยนภาวะจากเบตแบบฟองแก๊สไปเป็นเบตแบบปั่นป่วนนั้นจะมีช่วงของการเปลี่ยน โดยเมื่อค่อยๆ เพิ่มความเร็วขึ้นจนถึงค่าๆ หนึ่ง เบตซึ่งเดิมอยู่ใน

ภาวะเบดแบบฟองแก๊สนั้น ที่บริเวณผิวหน้าของเบดจะเริ่มเปลี่ยนไปเป็นเบดแบบปั่นป่วน ซึ่งเกิดขึ้นอย่างสมบูรณ์

ความเร็วสุดท้าย (Terminal velocity) คือ ความเร็วตกอิสระของเม็ดของแข็งในของไหลอยู่หนึ่ง ซึ่งความเร็วนี้จะมีค่าเท่ากับความเร็วของไหลที่ทำให้เม็ดของแข็งเคลื่อนตัวหลุดออกจากหอคดลง ไป โดย Haider และ Levenspiel (Kunii, D.; and Levenspiel, O.,1997) ได้ประมาณไว้ในปี ค.ศ. 1989 โดยแบ่งออกเป็น 2 กรณี ตามลักษณะของอนุภาคของแข็ง

กรณีอนุภาคของแข็งมีรูปร่างเป็นทรงกลม

$$U_t^* = \left[ \frac{18}{(d_p^*)^2} + \frac{0.591}{(d_p^*)^{1/2}} \right]^{-1} \quad (2.11)$$

หรือ

$$U_{t,spherical} = \frac{g(\rho_s - \rho_g)d_p^2}{18\mu} \quad \text{เมื่อ } Re_p < 0.4 \quad (2.12)$$

$$U_{t,spherical} = \left[ \frac{4}{225} \frac{(\rho_s - \rho_g)^2 g^2}{\rho_g \mu} \right]^{1/3} d_p \quad \text{เมื่อ } 0.4 < Re_p < 500 \quad (2.13)$$

$$U_{t,spherical} = \left[ \frac{3.1g(\rho_s - \rho_g)d_p}{\rho_g} \right]^{1/2} \quad \text{เมื่อ } 500 < Re_p < 200,000 \quad (2.14)$$

และสำหรับกรณีที่อนุภาคของแข็งไม่เป็นทรงกลม

$$U_t^* = \left[ \frac{18}{(d_p^*)^2} + \frac{2.335 - 1.744\phi}{(d_p^*)^{1/2}} \right]^{-1} \quad (2.15)$$

จากสมการที่ 2.11 และ 2.15 จะติดอยู่ในตัวแปร  $U_t^*$  และ  $d_p^*$  ซึ่งเป็นเทอมของตัวแปรไร้หน่วย โดยที่

$$d_p^* = d_p \left[ \frac{\rho_g(\rho_s - \rho_g)g}{\mu^2} \right]^{1/3} \quad (2.16)$$

และ

$$U_t^* = U_t \left[ \frac{\rho_g^2}{\mu(\rho_s - \rho_g)g} \right]^{1/3} \quad (2.17)$$

ดังนั้นจาก  $U_t^*$  ที่ได้จากสมการที่ 2.11 และ 2.15 นำมาหา  $U_t$  โดยอาศัยสมการที่ 2.17 ได้

$$U_t = U_t^* \left[ \frac{\mu(\rho_s - \rho_g)g}{\rho_g^2} \right]^{1/3} \quad (2.18)$$

#### - Fast Fluidized Bed

ไม่สามารถระบุพื้นผิวด้านบนของเบดได้ อนุภาคของแข็งเคลื่อนที่ออกทางด้านบนหรือตกลง และต้องเติมอนุภาคของแข็งเข้ามาแทนที่โดยการใส่เข้ามาใกล้ๆ ส่วนล่างของเบด อนุภาคของแข็งจะรวมกลุ่มและเคลื่อนที่ลงบริเวณใกล้ๆ ผนังของเบด ขณะนี้แก๊สและอนุภาคของแข็งที่กระจายตัวอยู่ด้านบนจะเคลื่อนที่ขึ้น ในขณะที่อัตราการป้อนของแข็งคงที่ที่ความเร็วแก๊สเพิ่มขึ้นจะทำให้อนุภาคของแข็งในเบดเจือจางมากขึ้น ที่ภาวะที่อัตราส่วนของปริมาตรของช่องว่างต่อปริมาตรของเบดมีค่าอยู่ระหว่าง 0.8 ถึง 0.98

จากรูปที่ 2.11 ในภาวะที่เป็น Fast fluidization ถ้านำเอาของแข็งที่หลุดออกจากเบดหรือหอตกลงกลับเข้ามาในระบบใหม่ตรงบริเวณส่วนล่างของเบด ระบบแบบนี้จะเรียกว่าฟลูอิไดซ์เบดแบบหมุนเวียน (Circulating fluidized bed, CFB)

#### - Dilute-phase transport หรือ Pneumatic conveying

เป็นการขนถ่ายอนุภาคของแข็งด้วยแก๊ส ไม่มีการเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของของแข็งในแนวแกนยกเว้นในส่วนล่างที่อนุภาคของแข็งมีความเร่ง และอนุภาคของแข็งบางส่วนอาจหยุดนิ่งอยู่ใกล้ๆ ผนังของเบด ความเร็วแก๊สที่ทำให้เบดในท่อเปลี่ยนจากเบดเจือจางเป็นเบดหนาแน่น เรียกว่า ความเร็วในการเกิดโซกิง (Choking velocity,  $U_{ch}$ ) ค่าความเร็วนี้สามารถหาได้จากการทำการทดลอง โดยการปรับลดความเร็วแก๊สในระบบที่เป็นเฟสเจือจางและมีปริมาณอนุภาคของแข็งในระบบคงที่ลงจนกระทั่งเบดเกิดการยุบตัวลงอย่างรวดเร็วเปลี่ยนจากเฟสเจือจางเป็นเฟสหนาแน่น ซึ่งความเร็วแก๊สที่ทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงดังกล่าว คือความเร็วในการเกิดโซกิงนั่นเอง ปริมาณของแข็งที่ไหลออกจากเบดภาวะนี้ Zenz (Grace, J. R., Avedan, A. A., and Knowlton, T. M., 1997) ได้เสนอความสัมพันธ์ไว้ว่า

$$G_{s,ch} = \rho_s (1 - \epsilon_{ch})(U_{ch} - U_t) \quad (2.19)$$

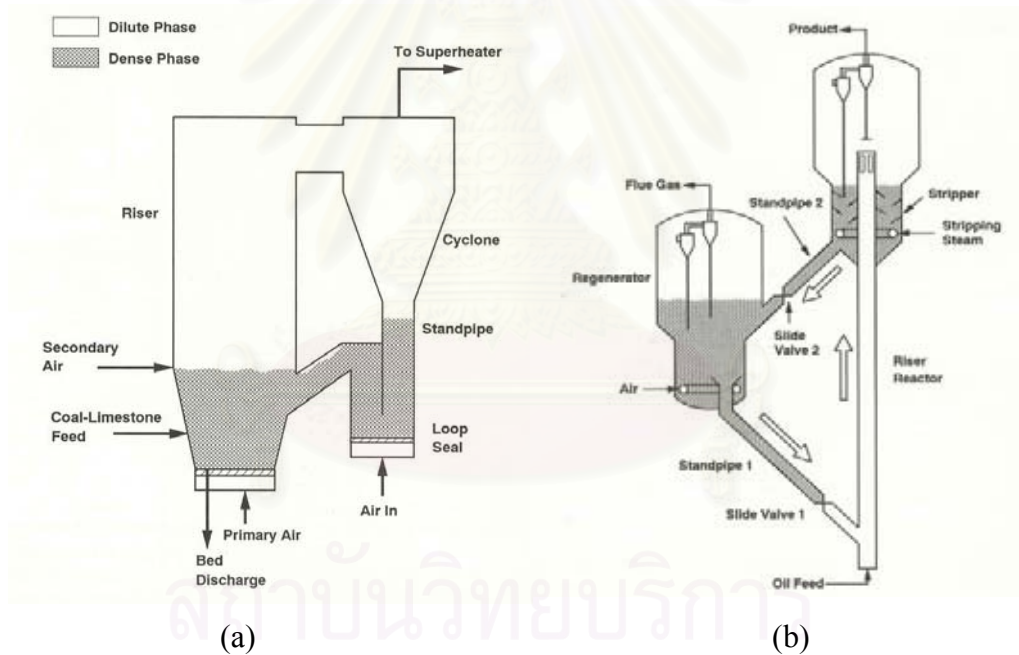
โดยค่า  $\epsilon_{ch}$  หรืออัตราส่วนของปริมาตรของช่องว่างต่อปริมาตรของเบดในภาวะ Choking พบว่าค่านี้มีค่าอยู่ระหว่าง 0.943 ถึง 0.987



## 2.5 ฟลูอิดไอเซชันแบบหมุนเวียน (Circulation Fluidized Bed ; CFB)

ระบบฟลูอิดไอเซชันแบบหมุนเวียน เป็นรูปแบบหนึ่งของกระบวนการสัมผัสระหว่างแก๊สกับเม็ดของแข็งที่ถูกค้นพบเป็นครั้งแรกโดย Winkler (Grace, J. R., Avedan, A. A., and Knowlton, T. M., 1997) และถูกนำมาใช้ในวงการอุตสาหกรรมโดย Warren Lewis และ Edwin Gilliland แห่ง Massachusetts Institute of Technology, MIT ซึ่งพยายามที่จะหารูปแบบของการสัมผัสกันระหว่างแก๊สกับเม็ดของแข็งที่เหมาะสมที่สุดในกระบวนการ Fluid catalytic cracking (FCC) และพบว่าระบบฟลูอิดไอเซชันแบบหมุนเวียน ซึ่งมี hydrodynamic เป็นแบบ fast fluidized bed เป็นระบบที่มีประสิทธิภาพสูง และเหมาะสมในการใช้งาน

การนำระบบฟลูอิดไอเซชันแบบหมุนเวียนไปใช้งานโดยทั่วไปจะแบ่งออกเป็น Circulating fluidized bed combustion (CFBC) และ Fluid catalytic cracking (FCC) ดังแสดงในรูปที่ 2.14



รูปที่ 2.14 เครื่อง CFBC ในรูป (a) และ FCC ในรูป (b) (Grace, J. R., Avedan, A. A., and Knowlton, T. M., 1997)

ระบบฟลูอิดไอเซชันแบบหมุนเวียนจะประกอบด้วยส่วนที่สำคัญ 3 ส่วน คือ

1. ส่วนที่ทำงานภายใต้สภาวะการเกิดฟลูอิดไอเซชันที่ความเร็วสูง (Fast fluidized bed) ทางด้านท่อไรเซอร์

2. Gas-Solid Separator เช่น Cyclone ทำหน้าที่ดักจับเม็ดของแข็งที่หลุดออกมาจากท่อไรเซอร์
3. Standpipe และระบบท่อป้อนกลับ (return system) ทำหน้าที่ป้อนเม็ดของแข็งที่ได้จาก cyclone กลับไปยังด้านล่างของท่อไรเซอร์ เพื่อให้เกิดการหมุนเวียนของเม็ดของแข็งในระบบ

## 2.6 ตัวเร่งปฏิกิริยาเคมี (Catalyst)

คำว่า “ตัวเร่งปฏิกิริยา” มาจากภาษากรีก 2 คำ ได้แก่คำว่า คะตะ (cata) หมายถึง หัก (down) และไลไซน์ (lysein) หมายถึง แยกหรือแตก (spit or break) ดังนั้น “ตัวเร่งปฏิกิริยา” จึงหมายถึง ตัวที่ทำให้เกิดการแตกหักที่เกิดขึ้นบนโมเลกุล ตัวเร่งปฏิกิริยาเคมีมีหน้าที่เร่งอัตราเร็วของปฏิกิริยา โดยทำงานอย่างมีประสิทธิภาพมากในการเลือกเร่งเฉพาะปฏิกิริยาที่ต้องการให้เกิด ในขณะที่เดียวกันก็ไม่ส่งเสริมปฏิกิริยาอื่นที่อาจเกิดขึ้นข้างเคียง การเลือกตัวเร่งปฏิกิริยาเคมีมาใช้ยังคงต้องอาศัยวิธีการทดลองเป็นหลัก

ความว่องไว และความสามารถในการทำงานของตัวเร่งปฏิกิริยาเคมีมีอิทธิพลโดยตรงจากลักษณะโครงสร้างพื้นผิวของของแข็ง ได้มีความพยายามที่จะอธิบายถึงการทำงานของตัวเร่งปฏิกิริยาเคมี โดยมองภาพว่าโมเลกุลของสารตั้งต้นที่ถูกเปลี่ยนสภาพไปมีพลังงานเพิ่มขึ้นหรือกลายเป็นสารผลิตภัณฑ์ระหว่างปฏิกิริยา (Intermediate) หลายทฤษฎีได้พยายามอธิบายปรากฏการณ์ดังกล่าว ตัวอย่างเช่น ทฤษฎีสถานะทรานสิชัน (Transition – State – Theory) อธิบายว่าตัวเร่งปฏิกิริยาเคมีเป็นตัวช่วยลดพลังงานศักย์ขวางกั้น (Potential energy barrier) ซึ่งสารตั้งต้นต้องมีเพื่อเปลี่ยนสารผลิตภัณฑ์ คือ ลดพลังงานการกระตุ้นของปฏิกิริยาต่ำลงนั่นเอง ถึงแม้ว่าตัวเร่งปฏิกิริยาเคมีจะช่วยทำให้เกิดอัตราการเกิดปฏิกิริยาสูงขึ้น แต่ไม่มีผลต่อสมดุลของปฏิกิริยาหรือเศษส่วนการเปลี่ยน ซึ่งถูกควบคุมโดยอุณหพลศาสตร์เพียงอย่างเดียว

### 2.6.1 ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะบนตัวพุง (Metal Supported Catalyst)

ตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นสารที่ช่วยเพิ่มอัตราเร็วการเกิดปฏิกิริยาเคมีที่สนใจ โดยตัวเร่งปฏิกิริยามีผลช่วยเพิ่มอัตราเร็วของการเกิดปฏิกิริยาเคมีไปข้างหน้า (Forward rate) พร้อมกันกับเพิ่มอัตราเร็วของปฏิกิริยาย้อนกลับ (Reverse rate) ทำให้ปฏิกิริยาเคมีที่สนใจเข้าสู่สมดุลเคมี (Chemical Equilibrium) ได้เร็วขึ้นโดยไม่มีผลต่อสมบัติทางอุณหพลศาสตร์ (Thermodynamic) ของปฏิกิริยา เนื่องจากเป็นสมดุลเคมีเดียวกัน

ในอุตสาหกรรม ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ส่วนใหญ่พบอยู่ในรูปของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นโลหะบนตัวพวย ด้วยเหตุผลที่ว่าตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดนี้มีข้อดีดังต่อไปนี้

1. เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่สามารถจัดหาหรือเตรียมขึ้นได้ง่าย และปลอดภัย
2. สามารถใช้ร่วมกับเครื่องปฏิกรณ์หลายชนิด และในเครื่องปฏิกรณ์ที่ใช้ตัวกลางเป็นของเหลวสามารถนำตัวเร่งปฏิกิริยากลับมาใช้ใหม่ได้โดยการกรอง
3. อนุภาคที่เป็นโลหะอยู่แยกกันอย่างเป็นอิสระเมื่อทำการเผาที่อุณหภูมิสูง จึงไม่ทำให้อนุภาคโลหะรวมตัวกันเป็นอนุภาคใหญ่
4. ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดนี้ ตัวพวยอาจเป็นตัวโปรโมเตอร์ (Promoter) ได้อีกด้วย

โดยส่วนข้อดีอื่น ๆ ขึ้นอยู่กับสมบัติเฉพาะตัวของตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดนั้น ๆ และระบบของปฏิกิริยา ได้แก่ ธรรมชาติของโลหะ ชนิดของโปรโมเตอร์ และตัวพวย เป็นต้น

จากความรู้ทั่วไปเกี่ยวกับการแพร่ของแก๊สพบว่า หากการแพร่ของแก๊สไม่เป็นข้อจำกัดสำหรับปฏิกิริยาแล้ว เช่นในกรณีของระบบตัวเร่งปฏิกิริยาวิหพันธ์ (Heterogeneous Catalyst) ที่มีตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นของแข็ง และตัวทำปฏิกิริยา (Reactant) เป็นของเหลวหรือแก๊ส เนื่องจากตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นของแข็งจึงไม่มีข้อจำกัดของการแพร่ของตัวทำปฏิกิริยาที่เกี่ยวข้อง ดังนั้นอัตราเร็วของการเกิดปฏิกิริยาเคมีที่สนใจ จึงแปรผันตามความสามารถในการเพิ่มขึ้นของพื้นที่ผิวสัมผัสระหว่างพื้นที่ผิวว่องไว (Active Site) ของตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีต่อตัวทำปฏิกิริยา (วิทยา เรื่องพรวิสุทธิ, 2534:45) และในกรณีของระบบของตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธ์ (Homogeneous Catalyst) ซึ่งมีตัวเร่งปฏิกิริยาและตัวทำปฏิกิริยาอยู่ในสถานะเดียวกัน เช่น ของเหลว หรือแก๊ส การแพร่ระหว่างตัวทำปฏิกิริยากับตัวเร่งปฏิกิริยา จึงเป็นหนึ่งในข้อจำกัดของการเพิ่มอัตราเร็วการเกิดปฏิกิริยาเคมีด้วย ดังนั้นจึงกล่าวได้ว่า ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ดีของระบบตัวเร่งปฏิกิริยาวิหพันธ์คือควรมีพื้นที่ผิวว่องไวสูง โดยปัจจัยซึ่งแสดงถึงปริมาณพื้นที่ผิวว่องไวของโลหะของตัวเร่งปฏิกิริยา คือ การกระจาย (Dispersion) หรือเศษส่วนพื้นที่ผิวสัมผัส (Fraction Exposed) โดยการกระจาย คือ เศษส่วนโมล (หรือน้ำหนัก) ของโลหะที่เป็นตัวว่องไวที่มีพื้นที่ผิวว่องไวทั้งหมดในตัวเร่งปฏิกิริยาต่อโลหะที่เป็นตัวว่องไวทั้งหมดที่มีอยู่ในตัวเร่งปฏิกิริยา การหาปริมาณของโลหะที่มีพื้นที่ผิวว่องไว สามารถทำได้โดยใช้เทคนิคของการดูดซับทางเคมี (Chemisorption) ด้วยแก๊สที่เหมาะสมกับโลหะตัวว่องไวนั้น โดยการดูดซับทางเคมีนั้นเป็นการดูดซับแบบชั้นเดียว (Monolayer) ดังนั้นปริมาณของแก๊สที่ถูกดูดซับทางเคมี ซึ่งแสดงถึงปริมาณพื้นที่ของผิวสัมผัสของตัวว่องไวที่ผิวทั้งหมดที่สามารถเกิดการดูดซับทางเคมีกับแก๊สนั้นได้ การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาให้ได้อย่างละเอียดการกระจายสูงสุดจะทำให้ได้โลหะตัวว่องไวมีขนาดเล็กที่สุด ขนาดของอนุภาคที่เล็กมากจะทำให้ได้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีพื้นที่ผิวว่องไวมากขึ้น

ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิล/อะลูมินา ( $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$  Catalyst) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาของนิกเกิลบนตัวพวยอะลูมินา ได้ถูกนำไปใช้ในอุตสาหกรรมเคมีอย่างกว้างขวางโดยเฉพาะในอุตสาหกรรมปิโตร



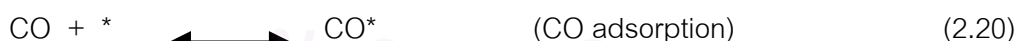
เคมี เช่น ในกระบวนการเติมไฮโดรเจน (Hydrogenation) การกำจัดไฮโดรเจน (Dehydrogenation) เป็นต้น ตัวเร่งปฏิกิริยานี้มีองค์ประกอบที่สำคัญอยู่ 2 ส่วนคือ

1. ตัวรองรับคือ โลหะนิกเกิล
2. ตัวพวยงคือ อะลูมินาในพอร์มที่มีพื้นที่ผิวและรูพรุนสูง เช่น แกมมาพอร์ม เป็นต้น และอาจจะมีการเติมโลหะอื่น เช่น Pt Pd Mo หรือ Ru ในการเพิ่มประสิทธิภาพของการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา เช่น ในปฏิกิริยาการเปลี่ยนมีเทนให้เป็นแก๊สสังเคราะห์ เป็นต้น

## 2.6.2 โลหะนิกเกิล

นิกเกิลเป็นธาตุที่อยู่ในหมู่เดียวกับโลหะโนเบล (Nobel Metal) เช่น พาราเดียม (Pd) และทองคำขาว (Pt) เป็นต้น นิกเกิลเป็นธาตุที่มีเลขอะตอม (Atomic Number) 28 น้ำหนักอะตอม (Atomic Weight) 58.69 ความหนาแน่น (Density) 8.910 กรัม/มิลลิลิตร จุดหลอมเหลว (Melting Point) 1445 องศาเซลเซียส จุดเดือด (Boiling Point) 2900 องศาเซลเซียส อิเล็กโตรเนกาติวิตี (Electron Negativity) 1.8 Oxidation State 2.3 การจัดเรียงตัวของอิเล็กตรอนคือ (Ar)  $3d^8 4s^2$  นิกเกิลในรูปที่เป็นก้อนของแข็งไม่สามารถติดไฟได้ แต่เมื่อทำให้เป็นเส้นลวดนิกเกิลจะสามารถติดไฟเองได้ ส่วนเม็ดขนาดเล็กของนิกเกิลจะสามารถที่จะติดไฟได้ด้วยตัวเองเมื่อสัมผัสอากาศ

โลหะนิกเกิลสามารถใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาได้ ในปฏิกิริยาที่เกี่ยวข้องกับการเติมไฮโดรเจนหรือกำจัดไฮโดรเจน เช่น ในการศึกษาการเตรียมแก๊สมีเทน (Methanation) จากแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์บนตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิล/อะลูมินา ซึ่งมีกลไกการเกิดปฏิกิริยาดังนี้ (Yadav Rajiv and Rinker, G. Robert, 1992:507)



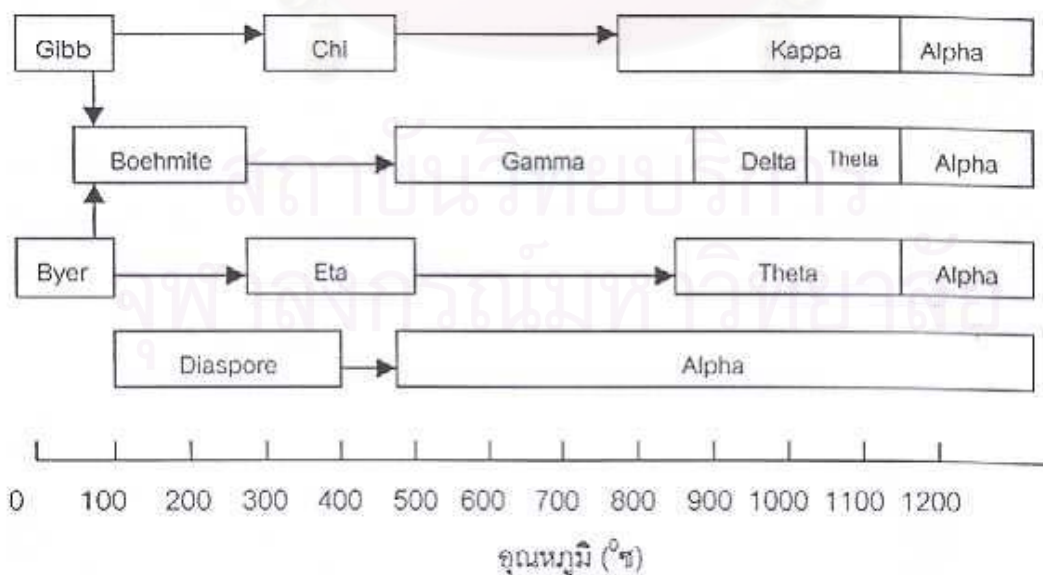
(\* = vacant sites,  $\text{CO}^*$ ,  $\text{H}^*$  = intermediates)

## 2.6.3 แกมมาอะลูมินา ( $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ )

อะลูมินาที่มีพื้นที่ผิวสูงมาก ถูกใช้เป็นตัวพวยงของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะบนตัวพวยงอย่างกว้างขวาง โดยตัวพวยงที่มีพื้นที่ผิวมาก ๆ และมีรูพรุนที่เปิด เป็นสมบัติที่สำคัญของตัวพวยงในการเตรียมตัว

เร่งปฏิกิริยา เพราะจะทำให้ได้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีการกระจายตัวของโลหะว่องไวบนตัวพวยสูง อะลูมินามีหลายฟอร์มโดยแต่ละฟอร์มมีสมบัติที่แตกต่างกัน เช่น การกระจายตัวของรูพรุน ความเป็นกรดที่ผิว และโครงสร้าง แต่แต่ละฟอร์มที่แตกต่างกันนั้นขึ้นอยู่กับกรรมวิธีในการเตรียมความบริสุทธิ์และประวัติของการผ่านความร้อน ดังรูป 2.15

อะลูมินาส่วนใหญ่เตรียมได้จากการตกตะกอนทั้งกรดและเบส อะลูมินาเป็นสารแอมโฟเทอริก (Amphoteric Oxide) ซึ่งละลายได้ในช่วง pH ต่ำกว่า 6 และ pH สูงกว่า 12 เมื่อตกตะกอนที่ pH 11 จะได้อะลูมินาที่มีน้ำสามโมเลกุล เรียกว่า Bayerite ( $Al_2O_3 \cdot 3H_2O$ ) เมื่อตกตะกอนที่ pH 9 จะได้อะลูมินาที่มีน้ำหนึ่งโมเลกุล เรียกว่า Boehmite ( $Al_2O_3 \cdot H_2O$ ) และเมื่อตกตะกอนที่ pH 6 จะได้อะลูมินาที่ไม่มีอัญรูป (Amorphous) อะลูมินาฟอร์มแกมมาหรือที่เรียกว่าแกมมาอะลูมินาหรืออาจเรียกว่า Activated Alumina ซึ่งเป็นฟอร์มที่มีพื้นที่ผิวและรูพรุนสูงมากโดยมีพื้นที่ผิวประมาณ 100-400 ตารางเมตรต่อกรัม ซึ่งเหมาะสำหรับนำมาใช้เป็นตัวพวย นอกจากนี้แกมมาอะลูมินายังถูกใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในบางปฏิกิริยา เช่น ปฏิกิริยาการกำจัดน้ำ (Dehydration) โดยแกมมาอะลูมินาเตรียมได้จากการเผา Boehmite ที่ 500-800 องศาเซลเซียส ที่โครงสร้างนี้ออกไซด์ไอออนเรียงตัวเป็นแบบลูกบาศก์แบบกลางหน้า (Face Center Cubic) โดยมีอะลูมิเนียมไอออนกระจายอยู่ในช่องทรงสี่หน้า (Tetrahedral Hole) และเมื่อเผาที่อุณหภูมิสูงกว่า 1150 องศาเซลเซียส จะได้ฟอร์มแอลฟาอะลูมินา ( $\alpha-Al_2O_3$ ) หรือคอร์ันดัม (Corundum) ซึ่งมีโครงสร้างออกไซด์ชนิดที่เรียงตัวแบบชิดที่สุด เป็นแบบเฮกซะโกนอล (Hexagonal) และอะลูมิเนียมไอออนอยู่เป็นระเบียบ จำนวนสองในสามของช่องว่างทรงแปดหน้า



รูปที่ 2.15 การเกิดฟอร์มต่าง ๆ ของอะลูมินา (Bruce C. Gate, 1991:323)

ชนิดตัวของตัวของตัวเร่งปฏิกิริยามีผลต่อประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยามาก เกิดจากผลของอันตรกิริยา (Interaction) ระหว่างตัวว่องไวกับตัวของ ซึ่งจะมีผลกระทบอย่างกว้างขวางมากต่อการกระจาย (Dispersion) ความสามารถในการรีดักชัน (Reducibility) กัมมันตภาพ (Activity) และ ความต้านทานต่อการเกิดการรวมตัวของตัวว่องไวให้มีขนาดใหญ่ ทั้งในขณะของขั้นตอนการเตรียมและการใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา (Lindfors Lars Peter, 1994:292)

#### 2.6.4 การดูดซับ (Adsorption)

การดูดซับเป็นปรากฏการณ์ที่เกิดขึ้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นของแข็งกับตัวสารตั้งต้นที่เป็นแก๊ส ในกรณีที่เป็นระบบของตัวเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธ์ (Heterogeneous Catalyst) โดยตัวเร่งปฏิกิริยานี้เรียกว่าตัวดูดซับ (Adsorbent) และแก๊สเรียกว่าตัวถูกดูดซับ (Adsorbate)

การดูดซับบนตัวเร่งปฏิกิริยาสามารถแบ่งได้ 2 ชนิด คือ การดูดซับทางกายภาพ (Physisorption) และการดูดซับทางเคมี (Chemisorption) การดูดซับทั้ง 2 ชนิด มีความแตกต่างกันอย่างมาก ทั้งลักษณะความแข็งแรงของการดูดซับและจำนวนชั้นการดูดซับ ซึ่งแสดงในตารางที่ 2.1

ตารางที่ 2.1 ความแตกต่างของการดูดซับทางเคมีและการดูดซับทางกายภาพ (วิทยา เรื่องพรวิสุทธิ, 2534 :13)

ลักษณะ	การดูดซับทางเคมี	การดูดซับทางกายภาพ
เอนทาลปีของการดูดซับ ( $-\Delta H_{ads}$ )	400-800 (กิโลจูลต่อโมล)	8-20 (กิโลจูลต่อโมล)
พลังงานกระตุ้น (E)	มีค่าน้อย	มีค่าเป็นศูนย์
อุณหภูมิการดูดซับ	ขึ้นกับค่าพลังงานกระตุ้น โดยปกติมีค่าต่ำ	ขึ้นกับจุดเดือดของสาร โดยปกติมีค่าต่ำ
จำนวนชั้นการดูดซับ	ไม่เกิน 1 ชั้น	เกิน 1 ชั้นได้

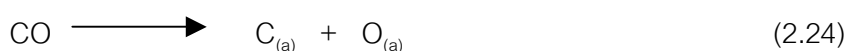
#### 2.6.5 การดูดซับทางกายภาพ

เป็นการดูดซับที่เกิดบนผิวของของแข็งเนื่องจากแรงแวนเดอวาลส์ (Van der Waals Forces) แรงนี้รวมถึงแรงดึงดูดระหว่างประจุ (Electrostatic Attraction) แรงดึงดูดที่เกิดจากแรงของความเป็น

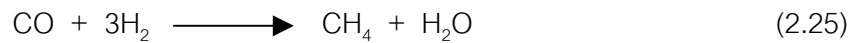
ขั้วถาวร (Dipole Moment) ของโมเลกุล และรวมถึงแรงดึงดูดเนื่องจากการเหนี่ยวนำของโมเลกุลจนเกิดเป็นขั้ว จากการกระจายของความหนาแน่นของอิเล็กตรอน (Electron Density) ที่เกิดขึ้นระหว่างอะตอมหรือโมเลกุลที่ไม่มีขั้ว (Non-Polar Atoms or Molecules) เรียกแรงเหล่านี้ว่า แรงดึงดูดของขั้วเหนี่ยวนำ (Induced Dipolar Attraction) แรงเหล่านี้เกิดขึ้นระหว่างอะตอมหรือโมเลกุล ทำให้เกิดแรงดึงดูดทางกายภาพตรงบริเวณผิว ไม่มีการเปลี่ยนแปลงของโมเลกุล ทำให้เกิดแรงดึงดูดทางกายภาพตรงบริเวณผิว ไม่มีการเปลี่ยนแปลงของโมเลกุล ซึ่งเป็นเพียงการเปลี่ยนแปลงทางกายภาพเท่านั้น

### 2.6.6 การดูดซับทางเคมี

เป็นการดูดซับที่เกิดจากการเกิดปฏิกิริยากันระหว่างตัวดูดซับและตัวถูกดูดซับ โดยช่องว่างของอิเล็กตรอนอิสระที่ผิวสัมผัสของตัวดูดซับ จะดึงดูดโมเลกุลของตัวถูกดูดซับ ทำให้ตัวถูกดูดซับเกาะติดบนตัวดูดซับ ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นเป็นการแทนที่ของโมเลกุล (Rearrangement) โดยอิเล็กตรอนการดูดซับทางเคมีสามารถแบ่งได้ 2 ชนิด ตามลักษณะการเกาะของตัวถูกดูดซับบนตัวดูดซับ คือการดูดซับทางเคมีแบบรวมโมเลกุล (Associative Chemisorption) และการดูดซับทางเคมีแบบแยกโมเลกุล (Dissociative Chemisorption) แสดงดังรูปที่ 2.16 พิจารณาการดูดซับของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์บนตัวพวยงแอลฟาอะลูมินา บนโลหะทองแดง และบนโลหะนิกเกิล พบว่าไม่เกิดพันธะเคมีขึ้นขึ้นระหว่างแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์กับแอลฟาอะลูมินา แต่เกิดการดูดซับทางกายภาพ เนื่องจากตัวพวยงอะลูมินาไม่สามารถเกิดการดูดซับทางเคมีได้กับแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ พบว่าเกิดการดูดซับทางกายภาพขึ้นแทน พลังงานของการดูดซับระหว่างโมเลกุลแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์กับคาร์บอนมอนอกไซด์เหลวบนผิวหน้าของตัวเร่งปฏิกิริยา เท่ากับพลังงานของการดูดซับทางกายภาพ โดยปรากฏการณ์นี้เกิดที่อุณหภูมิต่ำเท่านั้น การเกิดการดูดซับทางเคมีระหว่างแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์บนโลหะทองแดง เป็นการดูดซับทางเคมีแบบรวมโมเลกุล เนื่องจากอันตรกิริยาระหว่างแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์กับโลหะทองแดงมีพลังงานมากกว่าพลังงานของการดูดซับทางกายภาพ แต่ไม่มากพอที่จะทำให้ทำลายพันธะระหว่างคาร์บอนกับออกซิเจน (C-O) ในแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ ในกรณีการดูดซับระหว่างแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์บนโลหะนิกเกิล อันตรกิริยาระหว่างแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์กับโลหะมากพอที่แก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์จะถูกทำให้พันธะของคาร์บอนกับออกซิเจนแตกออกดังสมการ

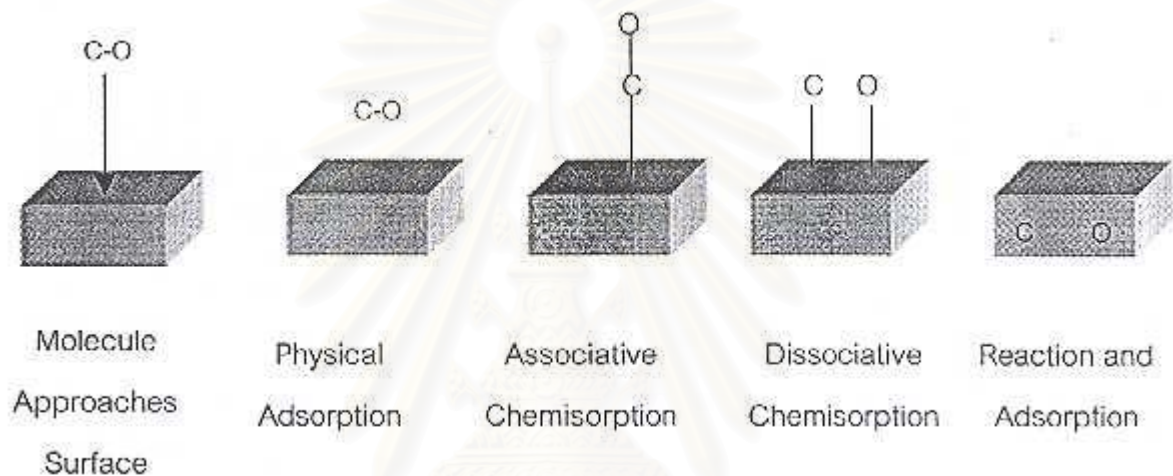


จากการเกิดการดูดซับทางเคมีแบบแตกโมเลกุลของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์บนนิกเกิล นำไปสู่การเตรียมมีเทนด้วยแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์กับแก๊สไฮโดรเจนดังสมการข้างล่าง



การดูดซับทางเคมีเป็นเทคนิคการวิเคราะห์ปริมาณพื้นที่ผิวว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยา โดยศึกษาในเรื่องของร้อยละการกระจาย (% Dispersion) คำนวณได้ดังสมการข้างล่าง

$$\text{ร้อยละการกระจาย} = \frac{\text{ปริมาณของตัวว่องไวที่ผิวสามารถเกิดการดูดซับทางเคมี} \times 100}{\text{ปริมาณตัวว่องไวทั้งหมดในตัวเร่งปฏิกิริยา}} \quad (2.26)$$



รูปที่ 2.16 การดูดซับลักษณะต่าง ๆ ของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์บนพื้นผิวของแข็งชนิดต่าง ๆ (Spencer, M. S., 1989:31)

### 2.6.7 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะบนตัวพอง (Preparation of Supported Metal Catalysts)

การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะบนตัวพองโดยทั่วไป สามารถแบ่งขั้นตอนการเตรียมได้ 4 ขั้นตอนดังต่อไปนี้ (Bond, G. C., 1987:78)

1. เตรียมสารเตรียมการ (Precursor) ของสารว่องไว โดยส่วนใหญ่นิยมเตรียมให้อยู่ในรูปที่มีสารละลายเป็นตัวกลาง
2. การทำแห้ง (Drying)
3. การแคลไซน์ชัน (Calcination)
4. การรีดักชัน (Reduction)



การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิล/อะลูมินาสามารถเตรียมได้หลายวิธี โดยในแต่ละวิธีก็จะให้สมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยาที่แตกต่างกันทั้งในเรื่องประสิทธิภาพ ร้อยละการกระจาย ร้อยละนิกเกิลในตัวเร่งปฏิกิริยา และความยากง่ายของการเตรียม เป็นต้น วิธีการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาที่นิยมใช้ ได้แก่ วิธีการตกตะกอน (Precipitation) วิธีการตกตะกอนร่วม (Co-Precipitation) วิธีเอแอลอี (Atomic Layer Epitaxy, ALE) วิธีการพอกพูน-การตกตะกอน (Deposition-Precipitation) และวิธีอิมเพรกเนชัน (Impregnation)

ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบมีตัวพุง (Supported Catalysts) ที่เตรียมด้วยเทคนิคที่ต่างกันและมีตัวพุงที่ต่างกัน โดยมีโลหะวงไวต์ว่อกัน จะให้ความว่องไวที่ต่างกัน เช่น ที่ 800 องศาเซลเซียส ความว่องไวในปฏิกิริยารีฟอร์มคาร์บอนไดออกไซด์ ( $\text{CO}_2$  Reforming Reaction) ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลบนอะลูมินาเตรียมโดยอิมเพรกเนชันให้การเปลี่ยนแปลงมีเทน ( $\text{CH}_4$  Conversion) ร้อยละ 95.8 ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิล/ซิลิกาเตรียมโดยอิมเพรกเนชันให้การเปลี่ยนแปลงมีเทนร้อยละ 6.9 และตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิล/แมกนีเซียมออกไซด์เตรียมโดยตกตะกอนร่วมให้การเปลี่ยนแปลงมีเทนร้อยละ 10.9 (Wang Shaobin and Lu, G. Q. M., 1998:272)

ขั้นการทำแห้งเป็นการไล่ตัวทำละลาย หรือของเหลวที่เหลือออกจากตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้ จากขั้นตอนการเตรียมสารเตรียมการ โดยทำการทำแห้งที่อุณหภูมิ 50 ถึง 230 องศาเซลเซียส เมื่อตัวทำละลายถูกระเหยออกไปจะทำให้เกิดการตกตะกอนของสารละลายที่เหลืออยู่บนชั้นนี้ด้วย จากนั้นจึงทำการเปลี่ยนฟอร์มของโลหะที่เกาะบนตัวพุงให้อยู่ในรูปโลหะออกไซด์โดยการให้ความร้อนในภาวะที่มีอากาศ ซึ่งให้ความร้อนที่อุณหภูมิสูงกว่า 230 องศาเซลเซียส แล้วตามด้วยการรีดักชันโลหะออกไซด์ให้กลายเป็นโลหะที่มีวาเลนซ์ศูนย์ด้วยความร้อนในบรรยากาศรีดักชัน (Reducing Atmosphere) โดยปกติใช้แก๊สไฮโดรเจนเป็นตัวรีดักชัน

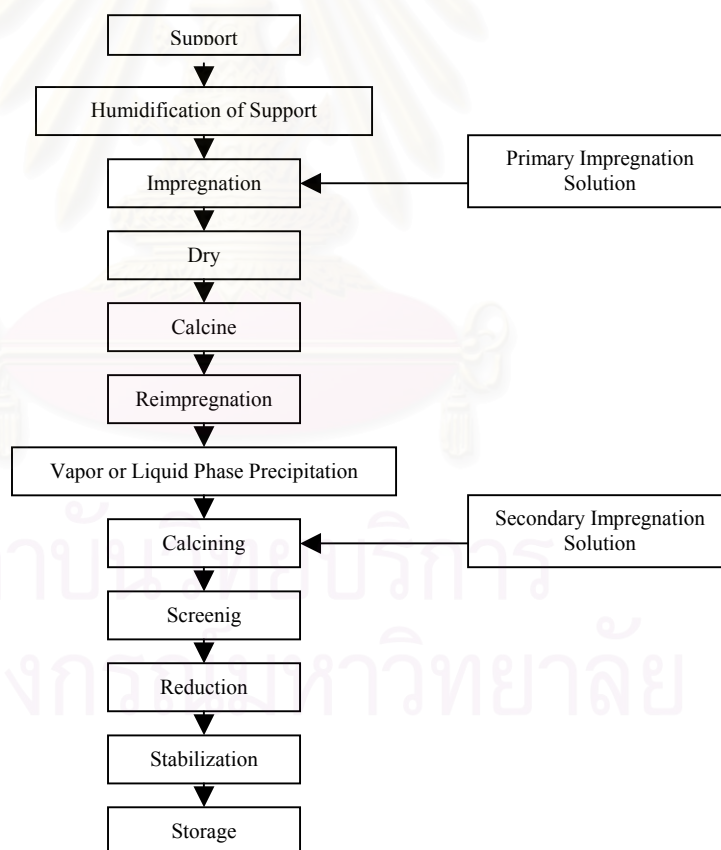
## 2.6.8 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโดยวิธีอิมเพรกเนชัน

การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโดยวิธีอิมเพรกเนชันหรือการฝังตัว เป็นวิธีที่นิยมใช้ในระดับอุตสาหกรรมมาก เนื่องจากให้ร้อยละการกระจายสูง ประหยัด และไม่ซับซ้อน ขั้นตอนการเตรียมในอุตสาหกรรมแสดงดังรูปที่ 2.17 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะบนตัวพุงปฏิบัติโดยขั้นแรกเป็นการไล่ความชื้นออกจากตัวพุง แล้วนำตัวพุงที่ไม่มีความชื้นมาแช่ในสารละลายอิมเพรกเนชัน (สารละลายของตัวว่องไวหรือโลหะว่องไว) จากนั้นจึงทำแห้งและแคลไซน์ตามลำดับ ตามด้วยการอิมเพรกเนชันซ้ำ (Reimpregnation) ด้วยสารละลายอิมเพรกเนชันตัวที่สอง (Secondary Impregnation Solution) แล้วจึงระเหยตัวทำละลายออกมา ตามด้วยแคลไซน์ คัดขนาด และรีดักชันให้ได้โลหะที่มี

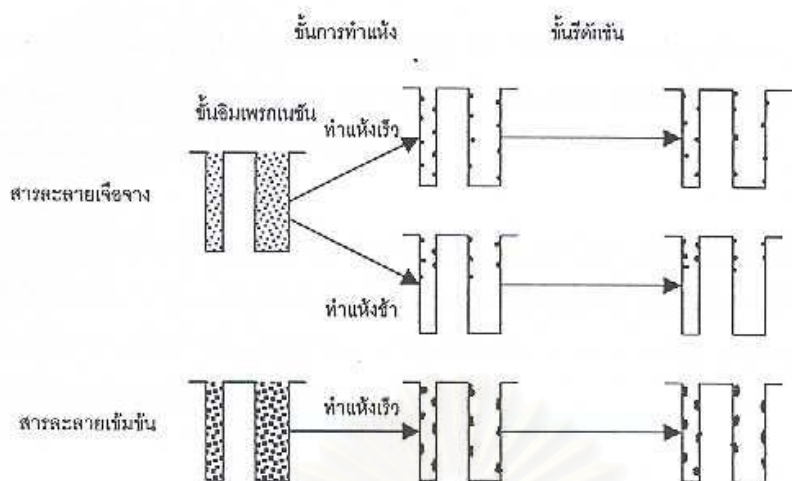


เวเลนซี (Valency) เป็นศูนย์กระจายบนตัวพุงตามลำดับ เพื่อความสะดวกในการเก็บรักษาจึงต้องเพิ่มความเสถียรให้ตัวเร่งปฏิกิริยาโดยการลดความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยาก่อนการเก็บต่อไป

ขั้นตอนในการอิมเพรกเนชันของตัวพุงที่มีลักษณะเป็นวัสดุที่มีรูพรุน (Porous Material) ถูกแช่ลงในสารละลายอิมเพรกเนนต์ที่มีสารเตรียมการอยู่ โดยสารละลายอิมเพรกเนนต์จะไหลเข้าไปในรูพรุนของตัวพุงด้วยแรงคาปิลลารี (Capillary Action) และการแพร่ (Diffusion) แล้วสารเตรียมการถูกดูดไว้ที่ผิวตัวพุง จากนั้นจึงทำแห้ง แคลซิเนชัน และรีดักชันตามลำดับ การเกิดสารเตรียมการบนตัวพุงแสดงได้ดังรูปที่ 2.18 เมื่อใช้สารละลายอิมเพรกเนชันเข้มข้นต่ำ ภายหลังจากขั้นตอนการทำแห้งอย่างรวดเร็วจะปรากฏการกระจายตัวของสารเตรียมการขนาดเล็กภายในรูพรุนโดยทั่ว และหลังจากการรีดักชันจะปรากฏโลหะของสารเตรียมการมีการกระจายภายในรูพรุน ในกรณีนี้ทำแห้งอย่างช้า ๆ พบว่าการกระจายของสารเตรียมการจะปรากฏบริเวณปากของรูพรุน แต่เมื่อใช้สารละลายอิมเพรกเนนต์ที่มีความเข้มข้นของสารเตรียมการในปริมาณสูง ภายหลังจากการทำแห้งจะพบโลหะของสารเตรียมการมีการกระจายตัวโดยมีขนาดอนุภาคขนาดใหญ่



รูปที่ 2.17 ขั้นตอนการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโดยวิธีอิมเพรกเนชัน (Alvin, B. Stiles, 1983:6)



รูปที่ 2.18 แสดงการดูดซับในชั้นการอิมเพรกเนชัน (Bond, G. C., 1986:79)

การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาบนตัวพวยงโดยวิธีอิมเพรกเนชันเป็นการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาที่จะได้อนุภาคโลหะบนตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีขนาดเล็กกระจายตัวอยู่บนตัวพวยง การเตรียมเป็นการแช่ตัวพวยงในสารละลายอิมเพรกเนชันจนสารละลายไหลเข้าไปจนเต็มรูพรุนของตัวพวยง กลือของโลหะจะถูกดูดซับ ซึ่งการดูดซับขึ้นอยู่กับค่าโพลาไรเซชัน (Polarization) ของผิวหน้าตัวพวยงซึ่งเป็นผลโดยตรงจากค่า pH ของสารละลาย และในขณะที่ย่อย ๆ ระบายตัวทำละลายออกจะทำให้เกลือของโลหะกระจายตัวอยู่บนตัวพวยง (Bruce, C. Gates, 1992:378) ตัวพวยงที่ใช้ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโดยวิธีนี้ส่วนใหญ่เป็นสารประกอบออกไซด์ที่มีเสถียรภาพที่อุณหภูมิสูง และต้องมีรูพรุนสูง

สำหรับระบบของสารละลายอิมเพรกเนชันกับตัวพวยงในขั้นตอนการอิมเพรกเนชันมี 3 ส่วนที่ทราบกัน (Spencer, M. S., 1989:44) คือ

1. การดูดซับจำเพาะ (Specific Adsorption) ถ้าตัวอิมเพรกเนชัน (เช่น โลหะไอออน) สามารถถูกดูดซับบนผิวตัวพวยงได้ดีกว่าโมเลกุลของตัวทำละลาย (ส่วนมากใช้น้ำเป็นตัวทำละลาย) โลหะไอออนจะถูกดึงจากสารละลายอิมเพรกเนชันมาอยู่ที่ผิวของตัวพวยงเป็นผลให้ชั้นด้านนอกของเม็ดตัวพวยงมีความเข้มข้นของโลหะไอออนสูง ซึ่งทำให้มีเกลือของโลหะจำนวนมากเกิดการแพร่ (Diffusion) เข้าไปในรูพรุนได้มาก และถูกดูดซับได้มากเช่นกัน ดังนั้นเมื่อใช้ตัวทำละลายชนิดที่ต่างกันก็จะให้การกระจายที่แตกต่างกัน

2. ตัวพวยงที่มีพื้นที่ผิวซึ่งมีความจุในการแลกเปลี่ยนไอออนสูง (Ion-Exchange Capacity) ทำให้ไอออนโลหะในสารละลายจะทำการแลกเปลี่ยนไอออนกับผิวของตัวพวยงได้ในปริมาณมากใน

ขึ้นของการอิมเพกเนชัน ซึ่งการแลกเปลี่ยนไอออนนี้เป็นการดูดซับแบบอะตอมต่ออะตอมบนตัวพุง เป็นเหตุให้โลหะกระจายตัวบนตัวพุงได้มาก

3. ก่อนการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโดยวิธีอิมเพกเนชัน ต้องทราบถึงความเป็นไปได้ของปรากฏการณ์ในขั้นการอิมเพกเนชันก่อนว่าจะเกิดการดูดซับ หรือการตกตะกอนของเกลือของโลหะจากสารละลายกับตัวพุง เช่นในกรณีที่มีผิวหน้าตัวพุงมีโซเดียมอยู่จะทำให้ pH ของสารละลายอิมเพกเนนต์เพิ่มขึ้น ดังนั้นจะทำให้เกิดการตกตะกอนของโลหะในรูปของโลหะไฮดรอกไซด์ ทำให้เกิดการกระจายตัวของโลหะแบบไม่เป็นเอกรูป (Non-Uniform)

โดยในขั้นการทำแห้งภายหลังขั้นการอิมเพกเนชันแล้ว สารละลายอิมเพกเนนต์ที่เหลืออยู่ จะเกิดการตกตะกอนของเกลือของโลหะภายในรูพรุน และไม่มี การตกตะกอนของเกลือของโลหะภายนอก รูพรุน (Spencer, M. S., 1989:43)

## 2.7 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

L. Garcia และคณะ (1997) ศึกษาผลของตัวแปรต่าง ๆ ในการแคลซิเนชันและรีดักชันต่อประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาในกระบวนการไพโรไลซิสของชีวมวล โดยตัวเร่งปฏิกิริยาที่ศึกษาคือ นิกเกิล-อะลูมินา ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางอยู่ในช่วง 150 – 350 ไมโครเมตร ซึ่งเตรียมจากวิธีการตกตะกอนร่วม โดยตัวแปรที่ทำการศึกษาคือ อุณหภูมิในการแคลซิเนชัน (750 และ 850 องศาเซลเซียส) เวลาในการรีดักชัน (1, 2 และ 3 ชั่วโมง) และอัตราการไหลของไนโตรเจนในขั้นตอนการรีดักชัน (1740 และ 3080 ลูกบาศก์เซนติเมตรต่อนาที) ในส่วนของกระบวนการไพโรไลซิสของชีวมวล ศึกษาในเครื่องฟลูอิดไบนด์ ที่มีพื้นที่หน้าตัด 4.35 ตารางเซนติเมตร ชีวมวลที่ใช้คือ ชี้อ้อย โดยทำการไพโรไลซิสที่อุณหภูมิ 650 องศาเซลเซียส ความดันบรรยากาศ ด้วยอัตราการป้อนชีวมวล 20 กรัมต่อชั่วโมง และเบดที่ใช้ประกอบด้วยทราย 20 กรัม และตัวเร่งปฏิกิริยา 20 กรัม จากการทดลองพบว่า เมื่อมีการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา ผลิตภัณฑ์ของเหลวที่ได้จะลดลง ส่วนผลิตภัณฑ์แก๊สจะเพิ่มขึ้น โดยแก๊สไฮโดรเจนและคาร์บอนมอนอกไซด์จะเพิ่มขึ้นอย่างเห็นได้ชัด คาร์บอนไดออกไซด์จะเพิ่มขึ้นเล็กน้อย ขณะที่มีเทนลดลง ผลของอุณหภูมิแคลซิเนชันของตัวเร่งปฏิกิริยาพบว่า ที่อุณหภูมิ 750 องศาเซลเซียส ผลิตภัณฑ์แก๊ส แก๊สไฮโดรเจนและคาร์บอนมอนอกไซด์จะเพิ่มขึ้น แต่ที่อุณหภูมิ 850 องศาเซลเซียสจะลดลงเนื่องจากตัวเร่งปฏิกิริยาเกิดการเกาะติดกัน (Sintering) ทำให้ประสิทธิภาพลดลง และเมื่อเวลารีดักชันและอัตราการไหลของแก๊สไฮโดรเจนเพิ่มขึ้น พบว่าผลิตภัณฑ์แก๊สที่ได้ลดลง เนื่องจากการทำที่ภาวะรุนแรงคืออุณหภูมิและอัตราการไหลสูง จะทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาเกิดการเกาะติดกัน มีผลให้ประสิทธิภาพลดลง

Dai Xianwen และคณะ (1999) ศึกษากระบวนการไพโรไลซิสของชีวมวลในฟลูอิโดซ์เบดแบบหมุนเวียน ไรเซอร์สร้างจากแอสตันเลสทนความร้อน สูง 2.9 เมตร เส้นผ่านศูนย์กลาง 100 มิลลิเมตร มีความจุขนาด 5 กิโลกรัมต่อชั่วโมง โดยศึกษาปัจจัยที่มีผลต่อการไพโรไลซิส ได้แก่ อุณหภูมิ ขนาดของอนุภาค และเวลาเรซิเดนซ์ ชีวมวลที่ศึกษาคือผงไม้ขนาด 0.38 และ 0.73 มิลลิเมตร จากการทดลองพบว่า ที่อุณหภูมิสูงคือ 900 องศาเซลเซียสจะให้ผลิตภัณฑ์แก๊สเพิ่มขึ้นและทาร์ลดลง และเมื่อเวลาเรซิเดนซ์เพิ่มขึ้นจะทำให้เกิดปฏิกิริยา Char reduction, Tar cracking และ Shift reaction ทำให้ผลิตภัณฑ์แก๊สเพิ่มขึ้น ส่วนขนาดของอนุภาคที่เพิ่มขึ้นจะมีผลทำให้อัตรากาารให้ความร้อนลดลงทำให้ผลิตภัณฑ์แก๊สและทาร์ลดลง

Xiu Li Yin และคณะ (2002) ออกแบบและศึกษากระบวนการแกซีฟิเคชันของแกลบในฟลูอิโดซ์เบดแบบหมุนเวียนที่มีความจุขนาด 150 ตันต่อวัน ขนาด (ภายใน) 2x2x8 เมตร ระบบประกอบด้วย ฟลูอิโดซ์เบดแบบหมุนเวียน ส่วนทำความสะอาดแก๊ส ระบบผลิตพลังงาน และระบบบำบัดน้ำเสีย ภาวะในการทดลองคือ อัตรากาารป้อนแกลบ 1500 กิโลกรัมต่อชั่วโมง สัดส่วนอากาศ 0.2-0.25 และอุณหภูมิ 700-850 องศาเซลเซียส จากการทดลองพบว่า ที่อุณหภูมิต่ำระบบจะมีประสิทธิภาพต่ำและได้ทาร์ปริมาณสูง การทดลองที่อุณหภูมิสูงสามารถควบคุมได้โดยการลดอัตรากาารป้อนอากาศและเพิ่มอัตรากาารป้อนแกลบ โดยระบบทำงานได้อย่างมีประสิทธิภาพในช่วงอุณหภูมิ 700-850 องศาเซลเซียส ได้พลังงานในช่วง 200-1000 กิโลวัตต์ และค่าความร้อนของแก๊สที่ได้จากการทดลองอยู่ในช่วง 4.7-6.2 MJ N m<sup>-3</sup>

G. Chen และคณะ (2003) ศึกษาปัจจัยที่มีผลต่อกระบวนการไพโรไลซิส/แกซีฟิเคชันของชีวมวลในการผลิตแก๊สในเตาปฏิกรณ์แบบเบดนิ่ง (สูง 750 มิลลิเมตร เส้นผ่านศูนย์กลาง 80 มิลลิเมตร) ชีวมวลที่ศึกษาคือฟางข้าวและขี้เลื่อยไม้สน จากการทดลองพบว่า เมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้น (500 -950 องศาเซลเซียส) ผลิตภัณฑ์แก๊สจะเพิ่มขึ้นส่วนชาร์และทาร์ลดลง เวลาเรซิเดนซ์ของสารระเหยเพิ่มขึ้น (ขึ้นอยู่กับความเร็วของแก๊สพา) ผลิตภัณฑ์แก๊สจะเพิ่มขึ้น การเพิ่มการถ่ายเทความร้อนและมวลของเตาปฏิกรณ์โดยการใส่แท่งคนและการเพิ่มอัตรากาารให้ความร้อนจากภายนอกเตาปฏิกรณ์จะมีผลทำให้ผลิตภัณฑ์แก๊สเพิ่มขึ้น และจากทุกการทดลองพบว่าค่าความร้อนของผลิตภัณฑ์แก๊สที่ได้มีค่าอยู่ในช่วง 13 – 15 MJ/Nm<sup>3</sup>

G. Chen และคณะ (2003) ทำการศึกษากระบวนการไพโรไลซิสของชีวมวล โดยประยุกต์ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเพื่อผลิตแก๊สเชื้อเพลิงไฮโดรเจนในเตาปฏิกรณ์แบบเบดนิ่ง (สูง 750 มิลลิเมตร เส้นผ่านศูนย์กลาง 80 มิลลิเมตร) ในช่วงอุณหภูมิ 500-850 องศาเซลเซียส ชีวมวลที่ใช้เป็นวัตถุดิบคือ

ฟางข้าวและขี้เถ้าไม้สน ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ศึกษาคือตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดออกไซด์ของโลหะ ได้แก่  $\text{CaCO}_3$  และ  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  และเกลือของอนินทรีย์ ได้แก่  $\text{FeO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MnO}$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , และ  $\text{CuO}$  จากการทดลองพบว่า ที่อุณหภูมิสูงจะได้ผลผลิตรวมของแก๊สและไฮโดรเจนปริมาณสูง เมื่อมีการเติมตัวเร่งปฏิกิริยา ผลผลิตรวมของแก๊สและไฮโดรเจนมีปริมาณเพิ่มขึ้น โดยตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีผลทำให้ปริมาณแก๊สเพิ่มมากขึ้นที่สุดคือ  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดออกไซด์ของโลหะ และ  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดเกลือของอนินทรีย์

X. T. Li และคณะ (2004) ศึกษาแกซิฟิเคชันของขี้เถ้าในเครื่องมือขนาด Pilot (ไรเซอร์สูง 6.5 เมตร เส้นผ่านศูนย์กลาง 0.1 เมตร) โดยใช้อากาศ อุณหภูมิที่ศึกษาอยู่ในช่วง 700-850 องศาเซลเซียส ด้วยอัตราการป้อนเชื้อเพลิง 16-45 กิโลกรัมต่อชั่วโมง จากการทดลองพบว่า ส่วนประกอบและค่าความร้อนของแก๊สจะขึ้นอยู่กับสัดส่วนอากาศและความหนาแน่นเป็นอย่างมาก โดยค่าความร้อนของแก๊สจะเพิ่มขึ้นเมื่อความหนาแน่นเพิ่มขึ้น การป้อนถ่านล่อยกลับเข้าไปและการเพิ่มสัดส่วนอากาศจะเพิ่มการเปลี่ยนแปลงคาร์บอน (Carbon conversion) ขณะที่การป้อนไอน้ำจะทำให้ค่าความร้อนของแก๊สเพิ่มขึ้น และทาร์ที่ได้จากแกซิฟิเคชันของชีวมวลจะลดลงเมื่ออุณหภูมิในการทดลองเพิ่มขึ้น นอกจากนี้การใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาประเภทนิกเกิล จะเกิดปฏิกิริยามีเทน-รีฟอร์มมิ่งทำให้ปริมาณทาร์ลดลง

P. Garcia-Ibanez และคณะ (2004) ศึกษาแกซิฟิเคชันของกากของเสียจากน้ำมันมะกอกในฟลูอิดไคด์แบบหมุนเวียน โดยศึกษาผลของปัจจัยต่าง ๆ ของกระบวนการแกซิฟิเคชันต่อการผลิตและปรับปรุงส่วนประกอบของแก๊สเชื้อเพลิง เครื่องฟลูอิดไคด์แบบหมุนเวียนมีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางภายใน 0.20 เมตร สูง 6.5 เมตร ศึกษากระบวนการแกซิฟิเคชันที่ความดันบรรยากาศ อุณหภูมิไม่เกิน 900 องศาเซลเซียส ด้วยอัตราการป้อนเชื้อเพลิง 90 กิโลกรัมต่อชั่วโมง และทรายขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 500 ไมโครเมตร ปริมาณ 50 กรัม จากการศึกษาพบว่า ค่าความร้อนต่ำสุดของแก๊สเชื้อเพลิงคือ  $3.8 \text{ MJ/Nm}^3$  ที่อุณหภูมิต่ำสุด (780 องศาเซลเซียส) การเปลี่ยนแปลงคาร์บอนของกากน้ำมันมะกอกในแกซิฟิเคชันที่ 800 องศาเซลเซียส มีค่าอยู่ในช่วงร้อยละ 81.0 – 86.9 การเพิ่มขึ้นของอัตราส่วนอากาศจะมีผลทำให้การเปลี่ยนแปลงคาร์บอนเพิ่มขึ้นเพียงเล็กน้อย และผลผลิตแก๊สจะเพิ่มขึ้นเมื่ออัตราส่วนอากาศเพิ่มขึ้น

Shiguang Li และคณะ (2004) ศึกษากระบวนการไพโรไลซิสของชีวมวล 2 ชนิด คือ ฟางและเมล็ดแอปเปิลคอกในเครื่องปฏิกรณ์แบบ free-fall เพื่อผลิตแก๊สไฮโดรเจน จากการทดลองแสดงได้ว่า กระบวนการไพโรไลซิสของชีวมวลที่อัตราการให้ความร้อนสูงจะได้ปริมาณสารระเหยสูงกว่่าที่



อัตราการให้ความร้อนต่ำ ผลผลิตและส่วนประกอบผลิตภัณฑ์แก๊สจากกระบวนการไพโรไลซิสจะสัมพันธ์กับส่วนประกอบของชีวมวล โดยเซลลูโลสและเฮมิเซลลูโลสจะผลิตไฮโดรเจนได้มากกว่าลิกนิน การทดลองโดยใช้อุณหภูมิขนาดเล็กและศึกษาที่อุณหภูมิสูงจะได้ผลิตภัณฑ์แก๊สที่มีไฮโดรเจนปริมาณสูง เมื่อลดขนาดของอนุภาคและเพิ่มอุณหภูมิ จะได้ผลิตภัณฑ์แก๊สและของเหลวเพิ่มมากขึ้น ส่วนชาร์จะมีปริมาณลดลง

L.P.L.M. Rabou (2005) ศึกษาการหมุนเวียนและการสลายตัวของทาร์ภายในฟลูอิดไอดีซ์เบดแบบหมุนเวียน โดยทำการทดลองภายในเครื่องฟลูอิดไอดีซ์เบดแบบหมุนเวียนที่มีกำลังขนาด 500 กิโลวัตต์ ที่ความดันบรรยากาศ อุณหภูมิในช่วง 800 – 900 องศาเซลเซียส ชีวมวลที่ใช้คือ ชันไม้ที่มีความชื้นร้อยละ 12 เวลาเรซีเดนซ์ของแก๊สเท่ากับ 0.8 วินาที โดยวิธีการทดลองคือ นำทาร์ที่เก็บได้จากการแกซีฟายน์ มาป้อนเข้าเครื่องฟลูอิดไอดีซ์เบดแบบหมุนเวียนอีกครั้งพร้อมกับชีวมวล ผลการทดลองคือ ร้อยละ 90 ของทาร์ในโปรดิวเซอร์แก๊สของชีวมวลถูกกำจัดออก และที่อุณหภูมิ 870 องศาเซลเซียส ส่วนประกอบที่สำคัญ 15 ชนิดของทาร์ร้อยละ 70 – 80 จะเกิดการสลายตัว



สถาบันวิทยบริการ  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



## บทที่ 3

### เครื่องมือและวิธีการทดลอง

#### 3.1 เครื่องมือและอุปกรณ์การทดลอง

##### 3.1.1 ชุดอุปกรณ์ที่ใช้ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิล-อะลูมินา

การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิล-อะลูมินาที่ใช้ศึกษาในงานวิจัยนี้ เตรียมโดยวิธีอิมเพกเนชันหรือวิธีการฝังตัว โดยมีวัสดุอุปกรณ์ที่ใช้ดังนี้

1) เตาไฟฟ้าแบบให้ความร้อน (Hot plate)

2) เทอร์โมมิเตอร์ (Thermometer)

3) บีกเกอร์ (Beaker) ขนาด 250 มิลลิลิตร

4) แท่งคน

5) อ่างอะลูมิเนียม

6) เตาอบ (Oven)

7) เตาเผาความร้อนสูง (Muffle furnace)

8) ชุดอุปกรณ์รีดักชัน ประกอบด้วยเครื่องปฏิกรณ์ทำจากเหล็กกล้าไร้สนิม, เตาเผาความร้อนสูง (Tubular furnace), เครื่องควบคุมอัตราการไหลของแก๊ส (Mass flow controller) ดังรูปที่ 3.1

##### 3.1.2 อุปกรณ์เตรียมซังข้าวโพดและถ่านหิน

1) เครื่องบดซังข้าวโพดชนิดหยาบ

2) เครื่องบดซังข้าวโพดชนิดละเอียด

3) เครื่องบดถ่านหินชนิดหยาบ

4) เครื่องบดถ่านหินชนิดละเอียด

5) เครื่องัดขนาดและตะแกรงร่อนขนาด 250, 500, 850, 1180 และ 2000

ไมครอน



รูปที่ 3.1 อุปกรณ์รีดักชันตัวเร่งปฏิกิริยา

### 3.1.3 เครื่องปฏิกรณ์ฟลูอิด์เบดแบบหมุนเวียน

เครื่องฟลูอิด์เบดแบบหมุนเวียนที่ใช้สำหรับงานวิจัยนี้ แสดงดังรูปที่ 3.2 ประกอบด้วยส่วนต่างๆ ดังนี้

1) ท่อไรเซอร์ (Riser) ทำจากเหล็กกล้าไร้สนิม (Stainless steel) เส้นผ่านศูนย์กลางภายใน 2.5 เซนติเมตร สูง 165 เซนติเมตร

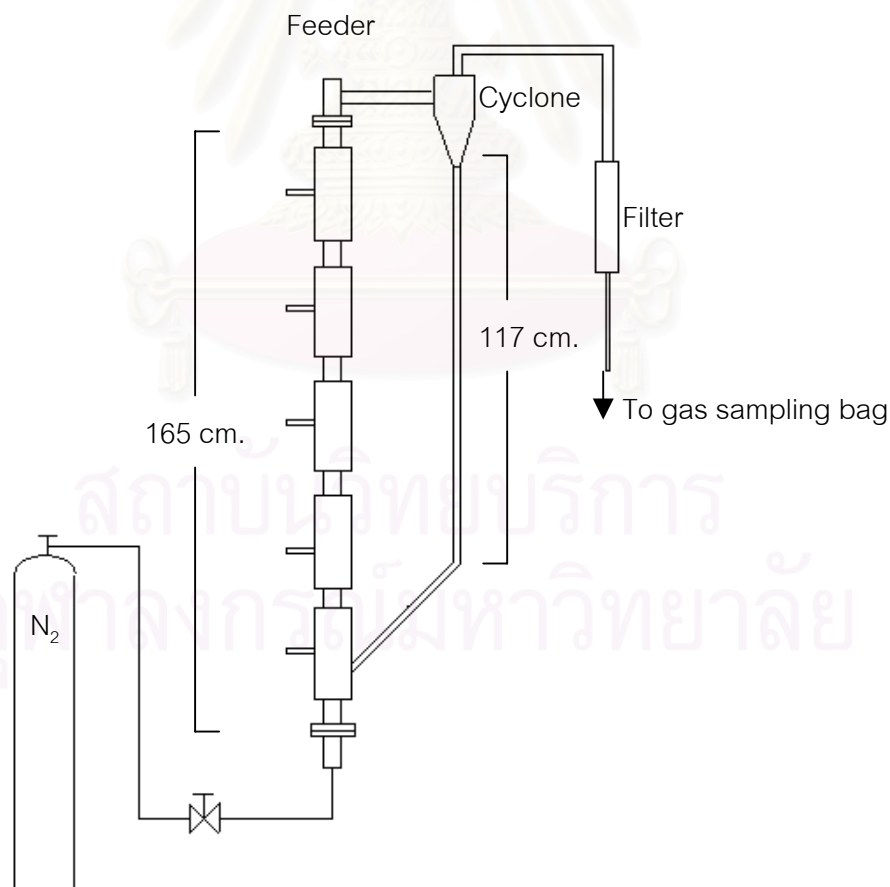
2) ระบบป้อนกลับของแข็ง

- ท่อ Downcomer ทำจากเหล็กกล้าไร้สนิม เส้นผ่านศูนย์กลางภายใน 1.2 เซนติเมตร สูง 117 เซนติเมตร

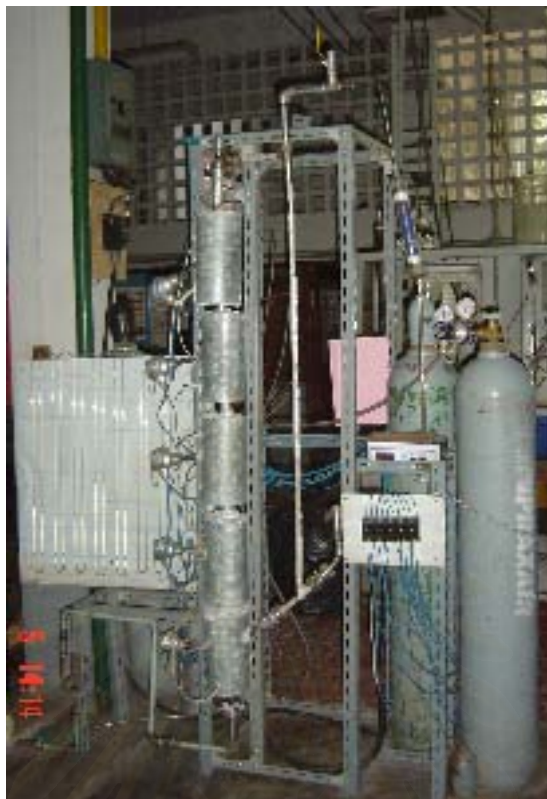
- แอลวาล์ว ทำจากเหล็กกล้าไร้สนิม

3) ไซโคลน (Cyclone) เป็นอุปกรณ์สำหรับแยกเถ้าและอนุภาคขนาดเล็กออกจากแก๊สเพื่อป้องกันการฟุ้งกระจายของอนุภาคในอากาศ โดยทำจากเหล็กกล้าไร้สนิม

- 4) ตัวกระจายอากาศ (Air distributor) ความละเอียด 60 mesh
- 5) อุปกรณ์วัดและควบคุมอัตราการไหลของแก๊สไนโตรเจน
- 6) มานอมิเตอร์น้ำ สำหรับวัดความดัน
- 7) เทอร์โมคัพเพิล (Thermocouple) ชนิด K สำหรับวัดอุณหภูมิ 1000 องศาเซลเซียส เส้นผ่านศูนย์กลาง 9 มิลลิเมตร ยาว 150 มิลลิเมตร
- 8) เครื่องควบคุมอุณหภูมิ (Temperature controller)
- 9) ขดลวดความร้อน ขนาด 2000 W
- 10) อุปกรณ์ดูดความชื้น บรรจุด้วย Silica gel และใยกรอง
- 11) ถุงเก็บตัวอย่างแก๊ส (Sampling bag) ขนาด 1 ลิตร



รูปที่ 3.2 แบบจำลองเครื่องฟลูอิดไดซ์เบดแบบหมุนเวียน



รูปที่ 3.3 เครื่องปฏิกรณ์ฟลูอิดเบดแบบหมุนเวียน

### 3.1.4 เครื่องแก๊สโครมาโตกราฟ (Gas Chromatograph)

ในงานวิจัยนี้ใช้เครื่องแก๊สโครมาโตกราฟ ยี่ห้อ Thermo Finnigan รุ่น Trace ดังรูปที่ 3.3 Gas chromatograph (GC) เป็นเทคนิคที่ใช้ในการแยกสารผสมที่ระเหยง่าย โดยสารผสมจะถูกฉีดเข้าไปในคอลัมน์ (Column) ที่บรรจุด้วยสารที่ทำหน้าที่เป็นตัวยึดจับที่เรียกว่า Stationary phase และมีแก๊สพา (Carrier gas) เป็นเฟสเคลื่อนที่ (Mobile phase) เคลื่อนที่ไปตามคอลัมน์เข้าสู่เครื่องวัด (Detector) สัญญาณที่เครื่องตรวจวัดได้รับนั้นจะถูกส่งไปบันทึกเป็นโครมาโตแกรม (Chromatogram) โดยเครื่องบันทึก (Recorder)

โดยแก๊สโครมาโตกราฟมีส่วนประกอบที่สำคัญดังนี้

1. แก๊สพา (Carrier gas)
2. ตัวควบคุมการไหล (Flow controller)
3. ส่วนที่ฉีดสารตัวอย่าง (Injector port)
4. คอลัมน์ (Column)
5. ดีเทคเตอร์ (Detector)
6. เครื่องบันทึก (Recorder)



รูปที่ 3.4 เครื่องแก๊สโครมาโตกราฟ

รายละเอียดของส่วนประกอบที่สำคัญมีดังนี้

#### 1. แก๊สพา

แก๊สพาเป็นแก๊สที่ใช้สำหรับพาสารตัวอย่าง ที่ถูกทำให้เป็นไอหรือแก๊สเฟสแล้วที่ส่วนที่ฉีดสารตัวอย่างให้เข้าสู่คอลัมน์ต่อไป แก๊สพานี้ต้องมีการควบคุมอัตราการไหล (Flow rate) ให้คงที่เสมอ โดยสามารถเลือกใช้อัตราการไหลที่เหมาะสมได้ตามต้องการ อัตราการไหลของแก๊สพาเป็นส่วนสำคัญต่อการวิเคราะห์ทั้งเชิงคุณภาพและปริมาณ ดังนั้นจึงต้องมีการควบคุมให้คงที่

แก๊สพาโดยทั่วไปควรมีคุณสมบัติคือ มีสมบัติเฉื่อย ไม่เกิดปฏิกิริยากับสารตัวอย่าง มีมวลโมเลกุลต่ำและมีการแพร่กระจาย มีความบริสุทธิ์สูงและราคาไม่แพง แก๊สพาที่ใช้กันโดยทั่วไป ได้แก่ แก๊สไนโตรเจน ฮีเลียม และแก๊สไฮโดรเจน

#### 2. คอลัมน์

คอลัมน์เป็นส่วนสำคัญของการแยกสารด้วยเทคนิคทาง GC เมื่อแก๊สหรือไอของสารผสมในสารตัวอย่างผ่านคอลัมน์ สารที่บรรจุในคอลัมน์เปล่านั้นจะทำหน้าที่เป็นตัวแยกแก๊สหรือไอของสารผสมเหล่านั้นออกจากกันเป็นส่วน ๆ ดังนั้นโครมาโทแกรมที่ได้จะดีหรือไม่จึงขึ้นอยู่กับชนิดของคอลัมน์มาก

#### 3. ดีเทคเตอร์

ดีเทคเตอร์คือเครื่องที่สามารถบ่งบอกว่ามีสารที่ต้องการวิเคราะห์หรือมีสารอื่นที่แตกต่างไปจากแก๊สพาออกจากคอลัมน์หรือไม่ ถ้ามีก็จะสามารถวัดได้ว่ามีปริมาณเท่าใดได้ด้วย ดังนั้นเครื่องตรวจวัดจึงต้องเป็นเครื่องที่มีลักษณะเฉพาะ สามารถให้สัญญาณกับสารต่าง ๆ ได้ ให้สภาพ

ไวที่สูงพอ มีการตอบสนองที่ดีในช่วงความเข้มข้นของสารที่กว้างพอ และมีหลากหลายชนิด ตามความเหมาะสมของงานก็ได้

ลักษณะเฉพาะที่ต้องการของดีเทคเตอร์นั้น ควรจะมีลักษณะเฉพาะในการตอบสนองต่อสารเคมีที่ต้องการวิเคราะห์ดังต่อไปนี้

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

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

- ดีเทคเตอร์แบบ TCD

วิเคราะห์สารที่ออกมาที่แก๊สพา โดยใช้หลักการทำงานดังนี้ แก๊สพาบริสุทธิ์ (Reference gas) กับแก๊สพาที่มีสารตัวอย่างอยู่ด้วยจะมีคุณสมบัติในการนำความร้อน (Thermal conductivity) ที่ต่างกัน เมื่อสารตัวอย่างที่ถูกแยกจากคอลัมน์พร้อมด้วยแก๊สพาผ่านเข้าไปในเครื่องตรวจวัดและผ่านขดลวด (Filament) ซึ่งทำให้ร้อนด้วยกระแสไฟฟ้าปริมาณหนึ่งขดลวดจะเสียความร้อนให้กับแก๊สพาที่มีสารตัวอย่างที่เข้ามาในดีเทคเตอร์แล้ว ดีเทคเตอร์ก็จะทำการปรับกระแสไฟฟ้าเพื่อให้ขดลวดมีความร้อนเท่าเดิม กระแสไฟฟ้าที่ใช้ในการปรับความร้อนนี้จะเป็นสัญญาณส่งเข้าเครื่องบันทึกออกมาเป็นโครมาโทแกรม

### 3.1.5 เครื่อง Pyris Diamond TG/DTA, Thermogravimetric/Differential Thermal Analyzer

เครื่อง TG/DTA เป็นเครื่องมือที่ใช้ในการศึกษาการสลายตัวทางความร้อนหรือพฤติกรรมทางความร้อนของซังข้าวโพด ถ่านหิน และของผสมของซังข้าวโพดและถ่านหิน ดังรูปที่ 3.4





รูปที่ 3.5 เครื่อง Thermogravimetric/Differential Thermal Analyzer

### 3.2 สารตั้งต้นและสารเคมี

- 1) ซังข้าวโพดขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 250 ไมโครเมตร และ 1.18 - 2.00 มิลลิเมตร (จากศูนย์วิจัยข้าวโพดข้าวฟ่างแห่งชาติ จังหวัดนครราชสีมา)
- 2) ถ่านหินขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 250 ไมโครเมตร และ 0.85 - 1.18 มิลลิเมตร (จากอำเภอแม่ทะ จังหวัดลำปาง)
- 3) ททรายขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 250-500 ไมโครเมตร
- 4) นิกเกิลไนเตรต ( $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ ) จาก บริษัท แบน เทรตติ้ง 1992 จำกัด
- 5) แกมมา-อะลูมินา ( $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) ขนาดอนุภาค 250 – 500 ไมโครเมตร
- 6) ซิลิกาเจล จาก บริษัท วิทยาศาสตร์ จำกัด
- 7) แก๊สไฮโดรเจน 99.99% จาก บริษัท แพรกแอร์ (ประเทศไทย) จำกัด
- 8) แก๊สไนโตรเจน 99.5% จาก บริษัท แพรกแอร์ (ประเทศไทย) จำกัด

### 3.3 การออกแบบการทดลองไฟโรไลซิสของชีวมวล

ศึกษาปัจจัยต่าง ๆ ที่มีผลต่อกระบวนการไฟโรไลซิสของชีวมวลในเครื่องปฏิกรณ์ฟลูอิดไอดีแบบหมุนเวียน พร้อมทั้งหาภาวะที่เหมาะสมในการทดลอง และศึกษาผลและปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เหมาะสมในการผลิตแก๊สเชื้อเพลิง

งานวิจัยนี้ได้ออกแบบการทดลองโดยการออกแบบเชิงแฟกทอเรียล (Factorial Design) หมายถึง การทดลองที่พิจารณาถึงผลที่เกิดจากการรวมกันของระดับ (Level) ของปัจจัยทั้งหมดที่เป็นไปได้ในการทดลองนั้น ซึ่งเป็นวิธีการทดลองที่มีประสิทธิภาพสูงสุด โดยแต่ละตัวแปร มี 2 ระดับ และทำการทดลองครบทุกการทดลอง ตัวแปรที่ทำการศึกษามี 4 ตัวแปร คือ อุณหภูมิ ร้อยละของซังข้าวโพดในเชื้อเพลิงผสม ร้อยละของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ และร้อยละของนิกเกิลในตัวเร่งปฏิกิริยา ตามตารางที่ 3.1

ตารางที่ 3.1 ตัวแปรและระดับของตัวแปรที่ทำการศึกษา

ตัวแปร	ระดับต่ำ (-)	ระดับสูง (+)
1. อุณหภูมิ (องศาเซลเซียส), A	650	850
2. ร้อยละของซังข้าวโพดในเชื้อเพลิงผสม, B	0	100
3. ร้อยละของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้, C	1	5
4. ร้อยละของนิกเกิลในตัวเร่งปฏิกิริยา, D	5	9

เนื่องจากตัวแปรที่ทำการศึกษามี 4 ตัวแปร และแต่ละตัวแปร มี 2 ระดับ จำนวนการทดลองคือ  $2^4 = 16$  การทดลอง พร้อมทั้งการทดลองค่ากลางของระดับตัวแปร 4 การทดลอง จำนวนการทดลองทั้งหมดเท่ากับ 20 การทดลอง เพื่อตรวจสอบดูอิทธิพลของตัวแปรแต่ละตัวแปรต่อปริมาณขององค์ประกอบของแก๊สสังเคราะห์ที่ผลิตได้ ได้แก่ แก๊สไฮโดรเจน แก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ แก๊สมีเทน และแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ ดังแสดงในตารางที่ 3.2

ตารางที่ 3.2 การออกแบบการทดลองแบบแฟกทอเรียล 4 ตัวแปร

การทดลอง	อุณหภูมิ (องศาเซลเซียส)	ร้อยละของซังข้าวโพด ในเชื้อเพลิงผสม (%)	ร้อยละของตัวเร่ง ปฏิกิริยาที่ใช้ (%)	ร้อยละของนิกเกิล ในตัวเร่งปฏิกิริยา (%)
1	750	50	3	7
2	650	100	1	5
3	850	0	5	9
4	650	0	5	5
5	650	100	5	9
6	650	0	5	9
7	750	50	3	7
8	850	0	1	9
9	650	0	1	9
10	850	100	1	9
11	650	0	1	5
12	850	100	5	9
13	850	100	5	5
14	750	50	3	7
15	650	100	1	9
16	650	100	5	5
17	850	0	1	5
18	750	50	3	7
19	850	0	5	5
20	850	100	1	5

### 3.4 วิธีการทดลอง

#### 3.4.1 การวิเคราะห์สมบัติของชีวมวลและถ่านหิน

##### 3.4.1.1 การวิเคราะห์แบบประมาณ (Proximate Analysis)

วิเคราะห์ตามวิธีมาตรฐานของ ASTM ได้แก่ ปริมาณความชื้น, ปริมาณเถ้า, ปริมาณสารระเหยได้ และค่าความร้อน

##### 3.4.1.2 การวิเคราะห์แบบแยกธาตุ (Ultimate Analysis)

วิเคราะห์ปริมาณขององค์ประกอบต่าง ๆ ได้แก่ คาร์บอน ไฮโดรเจน และไนโตรเจน ด้วยเครื่องมือ CHNS/O Analyser

#### 3.4.2 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิล-อะลูมินาโดยวิธีอิมเพรกเนชัน

1. เตรียมสารละลายอิมเพรกแนนต์ (Impregnant) โดยทำการละลายนิกเกิลไนเตรตในน้ำกลั่น โดยชั่งน้ำหนักนิกเกิลไนเตรตตามร้อยละของนิกเกิลในตัวเร่งปฏิกิริยาที่ต้องการ (นิกเกิลร้อยละ 5, 7 และ 9)

2. นำเม็ดตัวพวยแกมมา-อะลูมินา ที่ผ่านการอบที่อุณหภูมิ 105 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 คืน และทิ้งให้เย็นที่อุณหภูมิห้องในเดซิเคเตอร์แล้ว มาแช่ในสารละลายอิมเพรกแนนต์

3. ให้ความร้อนโดยการแช่ในอ่างน้ำร้อนที่อุณหภูมิประมาณ 70 องศาเซลเซียส พร้อมทั้งคนตลอดเวลาจนกระทั่งมีลักษณะขุ่น

4. นำไปอบให้แห้งที่อุณหภูมิ 120 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 คืน ในเตาอบ (Oven) โดยตัวเร่งปฏิกิริยาจะเปลี่ยนเป็นสีเขียว

5. แคลไซด์ตัวเร่งปฏิกิริยาในเตาเผาความร้อนสูง (Muffle furnace) ที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 5 ชั่วโมง ตัวเร่งปฏิกิริยาจะเปลี่ยนเป็นสีเขียวเข้ม

6. นำตัวเร่งปฏิกิริยาไปรีดักชันที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ในบรรยากาศแก๊สไฮโดรเจน จะได้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีสีดำ แล้วจึงนำไปวิเคราะห์ปริมาณพื้นที่ผิว BET (BET Surface Area) และลักษณะพื้นที่ผิว (SEM)

### 3.4.3 ศึกษาการสลายตัวทางความร้อนระหว่างไพโรไลซิส

โดยศึกษาจากการวัดการสูญเสียน้ำหนักของตัวอย่างซึ่งเป็นฟังก์ชันกับเวลาและอุณหภูมิ ภาวะที่ใช้ในการทดลองคือ

ซังข้าวโพดและถ่านหิน ขนาดอนุภาค 250 ไมโครเมตร

น้ำหนักตัวอย่างประมาณ 20 มิลลิกรัม

อุณหภูมิ 30 – 850 องศาเซลเซียส

อัตราการให้ความร้อน 20 องศาเซลเซียสต่อนาที

แก๊สพา ไนโตรเจน ด้วยอัตราการไหล 50 มิลลิลิตรต่อนาที

### 3.4.4 การไพโรไลซิสของชีวมวลโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา

1. เตรียมเชื้อเพลิงผสมของซังข้าวโพดและถ่านหินที่มีค่าร้อยละของซังข้าวโพดที่ต้องการศึกษาคือ 0, 50 และ 100 น้ำหนักรวม 15 กรัม โดยใช้ซังข้าวโพดขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 1.18 – 2.00 มิลลิเมตร และถ่านหินขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 0.85 – 1.18 มิลลิเมตร

2. นำเชื้อเพลิงผสมที่เตรียมได้มาผสมกับตัวเร่งปฏิกิริยาให้มีค่าร้อยละของตัวเร่งปฏิกิริยา คือ 1, 3 และ 5 โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 3 ชนิดคือ ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิล-อะลูมินาที่มีนิกเกิลร้อยละ 5, 7 และ 9

3. ซังทรายหนัก 200 กรัม ใส่ลงในฟลูอิดไธด์เบดแบบหมุนเวียนทางด้านบนของไรเซอร์ แล้วปิดวาล์ว

4. เปิดแก๊สไนโตรเจนเข้าสู่ระบบด้วยอัตราการไหล 1.5 ลิตรต่อนาที เพื่อให้ได้อากาศที่อยู่ภายในออกและให้ทรายเกิดการหมุนเวียน พร้อมทั้งเปิดสวิตช์ลดอุณหภูมิ

5. เมื่ออุณหภูมิในไรเซอร์ถึง 500 องศาเซลเซียส ทำการป้อนเชื้อเพลิงผสมที่มีค่าร้อยละของซังข้าวโพดคือ 0, 50 และ 100 ปริมาณ 15 กรัม ทางด้านบนของไรเซอร์

6. เพิ่มอุณหภูมิจนถึงอุณหภูมิที่ต้องการศึกษาคือ 650, 750 และ 850 องศาเซลเซียส จึงเริ่มทำการเก็บตัวอย่างแก๊สทุก 3 นาทีโดยใช้ถุงเก็บแก๊ส แล้วนำไปวิเคราะห์หาปริมาณของแก๊สผลิตภัณฑ์ที่ได้ด้วยเครื่องแก๊สโครมาโตกราฟี

7. ทำการปิดสวิตช์ลดอุณหภูมิและแก๊สไนโตรเจน

8. เมื่ออุณหภูมิกายในลดลงจนถึงอุณหภูมิห้อง จึงทำการเก็บตัวอย่างผลิตภัณฑ์ของแข็งที่ได้จากทางด้านล่างของไรเซอร์ แล้วนำไปวิเคราะห์สมบัติด้วยการวิเคราะห์แบบประมาณ

## บทที่ 4

### ผลการทดลองและการวิเคราะห์ผลการทดลอง

งานวิจัยนี้ศึกษาถึงกระบวนการไฟโรไลซิสของชีวมวลในเครื่องฟลูอิดไดซ์เบดแบบหมุนเวียนชีวมวลที่นำมาศึกษาคือ ชังข้าวโพด ซึ่งเหมาะสมในการนำมาใช้เป็นแหล่งพลังงาน ในการทดลองได้ศึกษาปัจจัยต่าง ๆ ที่มีผลต่อกระบวนการไฟโรไลซิสของชีวมวล ได้แก่ อุณหภูมิ และปริมาณของชังข้าวโพดในเชื้อเพลิงผสม นอกจากนี้ยังมีการประยุกต์ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิล-อะลูมินา พร้อมทั้งศึกษาผลของปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้และร้อยละของนิกเกิลในตัวเร่งปฏิกิริยาที่เหมาะสมต่อการเกิดแก๊สผลิตภัณฑ์

โดยผลการทดลองและการวิเคราะห์ผลการทดลองแบ่งออกเป็น 4 ส่วนด้วยกัน ส่วนที่ 1 คือผลการวิเคราะห์สมบัติของชังข้าวโพดและถ่านหิน ได้แก่ การวิเคราะห์แบบประมาณและแบบแยกธาตุ ส่วนที่ 2 คือผลการวิเคราะห์สมบัติทางกายภาพของตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิล-อะลูมินา ส่วนที่ 3 คือผลการศึกษาการสลายตัวทางความร้อนระหว่างการไฟโรไลซิสของชังข้าวโพด ถ่านหินและของผสม และส่วนที่ 4 คือผลการศึกษาการไฟโรไลซิสของชีวมวลในเครื่องฟลูอิดไดซ์เบดแบบหมุนเวียน ได้แก่ การวิเคราะห์ร้อยละขององค์ประกอบของแก๊สผลิตภัณฑ์ และการวิเคราะห์แบบประมาณของผลิตภัณฑ์ของแข็งหรือชาร์

#### 4.1 องค์ประกอบทางเคมีของชังข้าวโพดและถ่านหิน

ตาราง 4.1 ผลการวิเคราะห์แบบประมาณ (Proximate analysis) ของชังข้าวโพดและถ่านหิน (ชังข้าวโพดจาก ศูนย์วิจัยข้าวโพดข้าวฟ่างแห่งชาติ จ.นครราชสีมา, ถ่านหิน อ.แม่ทะ จ.ลำปาง)

ชนิดของเชื้อเพลิง	องค์ประกอบ (ร้อยละโดยน้ำหนัก)			
	ความชื้น	เถ้า	สารระเหย	คาร์บอนคงตัว
ชังข้าวโพด	9.61	2.06	75.18	13.15
ถ่านหิน	17.38	25.70	37.68	19.24



ตาราง 4.2 ผลการวิเคราะห์แบบแยกธาตุ (Ultimate analysis) ของซังข้าวโพดและถ่านหิน

ชนิดของเชื้อเพลิง	ธาตุ (ร้อยละโดยน้ำหนักแห้ง)				
	คาร์บอน	ไฮโดรเจน	ไนโตรเจน	ออกซิเจน	ซัลเฟอร์
ซังข้าวโพด	45.043	5.795	0.643	48.519	-
ถ่านหิน	58.437	5.161	0.685	33.845	1.872

จากการวิเคราะห์แบบประมาณและแบบแยกธาตุของซังข้าวโพดและถ่านหินพบว่า ซังข้าวโพดและถ่านหินสามารถให้ผลิตภัณฑ์เป็นแก๊สสังเคราะห์ที่มีแก๊สไฮโดรเจนและแก๊สคาร์บอนมอนนอกไซด์เป็นองค์ประกอบ

#### 4.2 สมบัติทางกายภาพของตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิล-อะลูมินา

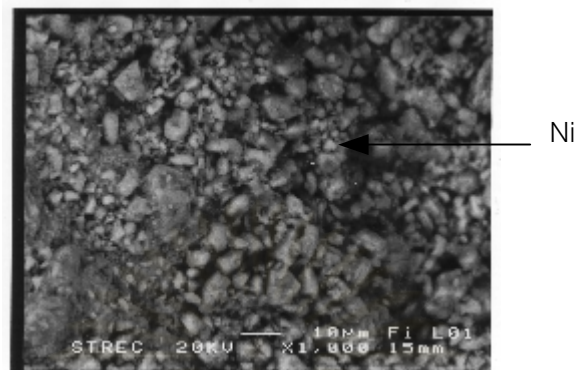
ศึกษาสมบัติทางกายภาพของตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิล-อะลูมินาโดยเทคนิคการวิเคราะห์พื้นที่ผิว BET (BET Surface Area) และศึกษาลักษณะพื้นที่ผิวด้วยเครื่อง Scanning Electron Microscope (SEM)

ตารางที่ 4.3 ผลการวิเคราะห์พื้นที่ผิว BET

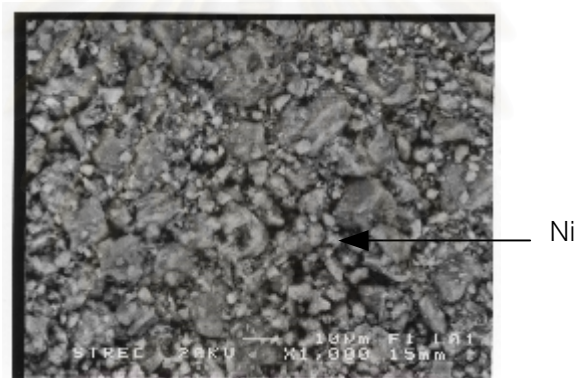
สารตัวอย่าง	พื้นที่ผิว BET (ตร.ม./กรัม)
$\text{Al}_2\text{O}_3$	325.00
$\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Ni } 5\%$	178.55
$\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Ni } 7\%$	177.19
$\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Ni } 9\%$	175.86

จากตารางที่ 4.3 พบว่าอะลูมินามีค่าพื้นที่ผิว BET สูง เนื่องจากอะลูมินาที่ศึกษาอยู่ในรูปของแกมมา-อะลูมินา ซึ่งเป็นรูปที่มีความเป็นรูพรุนสูง เมื่ออะลูมินาผ่านการฝังตัว (Impregnation) ด้วยนิกเกิลแล้วพบว่า มีค่าพื้นที่ผิว BET ลดลง ทั้งนี้เนื่องจากนิกเกิลจะไปเกาะหรือฝังตัวที่บริเวณ

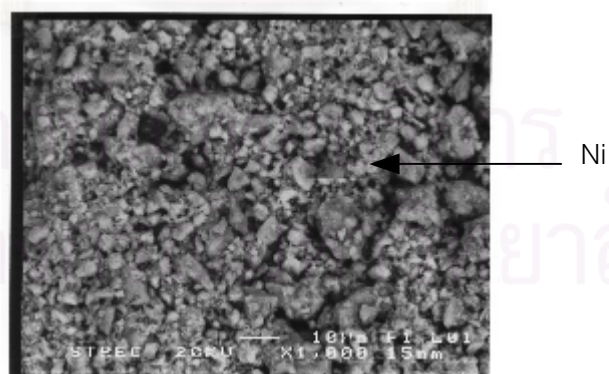
ผิวและปากของรูพรุนของอะลูมินา เมื่อปริมาณของนิกเกิลเพิ่มขึ้น พื้นที่ผิว BET ของตัวเร่งปฏิกิริยาจะยังมีค่าลดลง เนื่องจากมีปริมาณของนิกเกิลไปเกาะที่บริเวณปากของรูพรุนเพิ่มขึ้น



(a)



(b)



(c)

รูปที่ 4.1 ภาพถ่ายลักษณะพื้นที่ผิว SEM ด้วยเครื่อง Scanning Electron Microscope ที่กำลังขยาย 1000 เท่า (a) Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – Ni 5% (b) Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – Ni 7% และ (c) Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – Ni 9%

เมื่อวิเคราะห์ลักษณะพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิล-อะลูมินาด้วยเครื่อง Scanning Electron Microscope หรือ SEM ดังรูปที่ 4.1 พบว่าลักษณะพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาทั้ง 3 ชนิด มีลักษณะพื้นผิวที่ขรุขระและเป็นรูพรุน มีการเกาะตัวของนิกเกิลเป็นเม็ดเล็ก ๆ ที่พื้นผิว โดยเมื่อร้อยละของนิกเกิลในตัวเร่งปฏิกิริยาเพิ่มขึ้น การกระจายตัวของนิกเกิลในตัวเร่งปฏิกิริยาจะเพิ่มขึ้น

#### 4.3 การสลายตัวทางความร้อนระหว่างกาโรไฟโรไลซิส

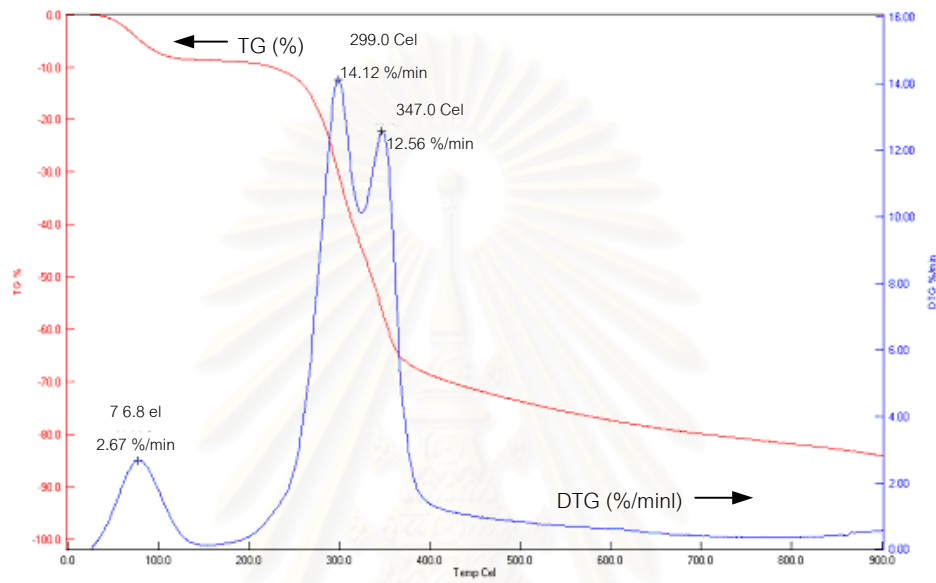
การสลายตัวทางความร้อนระหว่างกาโรไฟโรไลซิสของซังข้าวโพด ถ่านหิน และเชื้อเพลิงผสมในอัตราส่วนต่าง ๆ (ซังข้าวโพด:ถ่านหิน) คือ 20:80 50:50 และ 80:20 ศึกษาโดยวัดจากการสูญเสียน้ำหนักของตัวอย่าง เมื่อเวลา (หรืออุณหภูมิ) ระหว่างกาโรไฟโรไลซิสเพิ่มขึ้น โดยการทดลองเริ่มต้นจากอุณหภูมิห้องจนถึงอุณหภูมิสุดท้ายคือ 950 องศาเซลเซียส ขนาดของอนุภาค 250 ไมโครเมตร อัตราการไหลของแก๊สไนโตรเจน 50 มิลลิลิตรต่อนาที ด้วยอัตราการให้ความร้อน 20 และ 100 องศาเซลเซียสต่อนาที เพื่อศึกษาผลของอัตราการให้ความร้อนต่อพฤติกรรมการสลายตัวของเชื้อเพลิง ผลการวิเคราะห์แสดงดังรูปที่ 4.2 ถึง 4.9

##### 4.3.1 การสลายตัวทางความร้อนของซังข้าวโพดและถ่านหิน

จากรูปที่ 4.2 กราฟ TG และ DTG ของซังข้าวโพด ที่อัตราการให้ความร้อน 20 องศาเซลเซียสต่อนาที พบว่า ที่อุณหภูมิ 76.8 องศาเซลเซียส เกิดพีคของการสูญเสียน้ำหนัก ขององค์ประกอบในชีวมวลโดยเกิดการระเหยของ ความชื้น ในช่วง 200-400 องศาเซลเซียส เกิดพีคของการสูญเสียน้ำหนัก 2 พีค และในช่วงอุณหภูมิประมาณ 500 องศาเซลเซียส พบว่ามีการสูญเสียน้ำหนักอย่างช้า ๆ จนถึงอุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียส ซึ่งสอดคล้องกับการทดลองของ Vamvuka D. (2003) และ Shiguang Li et al. (2004)

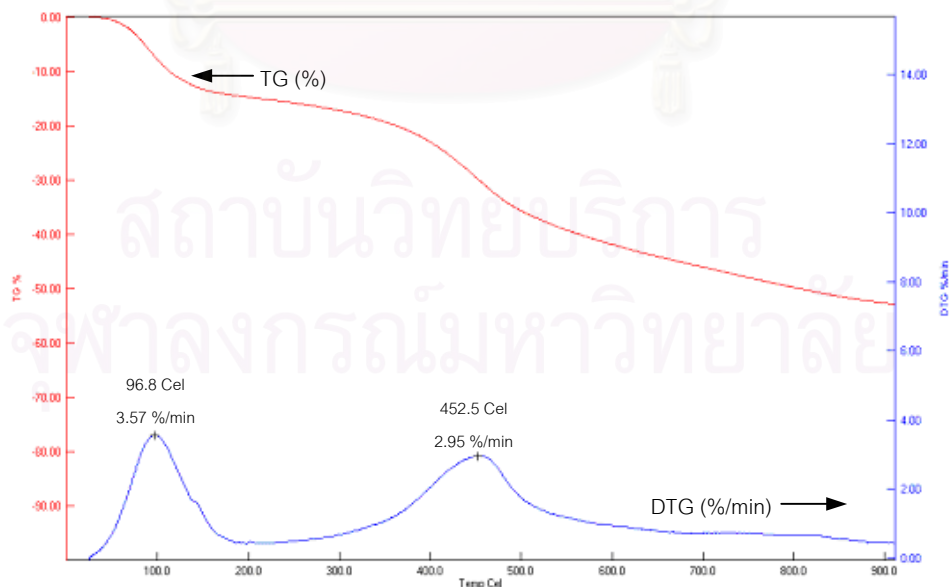
การเกิดพีคการสลายตัวของชีวมวลจะสัมพันธ์กับองค์ประกอบของชีวมวล ซึ่งชีวมวลทุกชนิดจะประกอบด้วยเซลลูโลส เฮมิเซลลูโลส และลิกนินเป็นองค์ประกอบสำคัญ ภายใต้อัตราการให้ความร้อนเดียวกัน เฮมิเซลลูโลสจะเกิดการสลายตัวอย่างสมบูรณ์ที่อุณหภูมิต่ำกว่า 350 องศาเซลเซียส การสลายตัวของเซลลูโลสจะเกิดในช่วง 250-500 องศาเซลเซียส และการสลายตัวของลิกนินจะเกิดขึ้นอย่างช้า ๆ เป็นช่วงกว้าง โดยไม่ปรากฏพีคของการสูญเสียน้ำหนัก เนื่องจากลิกนินเป็นองค์ประกอบที่เสถียรต่อความร้อนมากที่สุด

ดังนั้นการสลายตัวของซังข้าวโพดในช่วงอุณหภูมิ 200-400 องศาเซลเซียส พีกแรกเป็นการสลายตัวของเอมิเซลลูโลส และพีกที่ 2 เป็นการสลายตัวของเซลลูโลส โดยผลิตภัณฑ์ที่มีการปลดปล่อยออกมาในช่วงนี้คือ สารระเหยได้ และแก๊ส ( $H_2O$   $CO_2$  และ  $CO$ ) ในช่วงท้ายของการสลายตัว คืออุณหภูมิตั้งแต่ 400 องศาเซลเซียสเป็นการสลายตัวอย่างช้า ๆ ของลิกนิน โดยผลิตภัณฑ์ที่ได้คือ ชาร์ (Shiguang Li et al., 2004)



รูปที่ 4.2 TG และ DTG ของซังข้าวโพด

(TG – กราฟการสูญเสียน้ำหนัก (%), DTG – กราฟอัตราการสลายตัว (%/min))



รูปที่ 4.3 TG และ DTG ของต๋านหิน

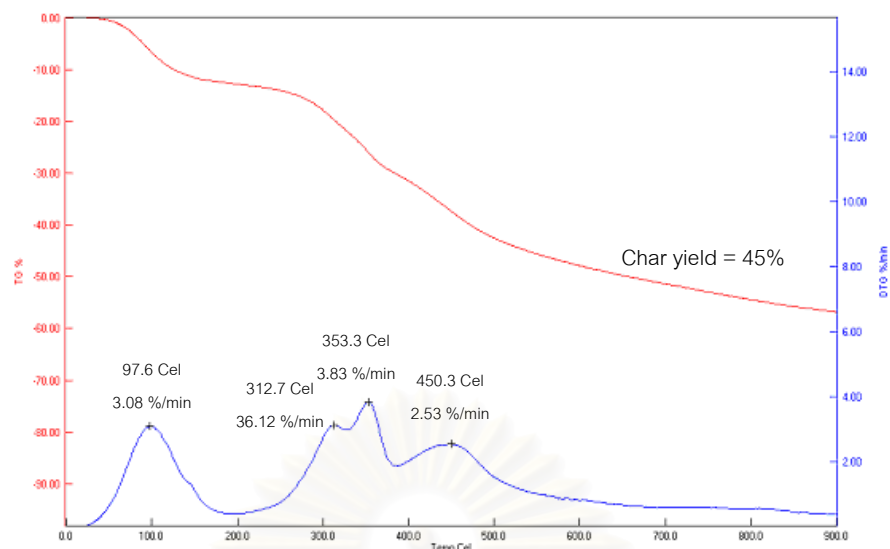
กราฟ TG และ DTG ของถ่านหิน แสดงดังรูปที่ 4.3 ที่อัตราการให้ความร้อน 20 องศาเซลเซียสต่อนาที โดยผลการทดลองสอดคล้องกับการทดลองของ Vamvuka D. (2003) การสูญเสียน้ำหนักของถ่านหินปรากฏพีค 2 พีคที่ชัดเจน โดยพีคแรกที่อุณหภูมิ 96.8 องศาเซลเซียส องค์ประกอบหลักของถ่านหินที่เกิดการระเหยคือ ความชื้น ส่วนพีคที่ 2 แบ่งออกเป็น 2 ช่วงอุณหภูมิ โดยสารระเหยจะถูกปลดปล่อยออกมาในขั้นแรกของการเกิดไพโรไลซิส ในช่วงอุณหภูมิ 250-490 องศาเซลเซียส ส่วนทาร์ สารประกอบไฮโดรคาร์บอนและแก๊สจะถูกปลดปล่อยในช่วง 490-640 องศาเซลเซียส ขณะที่แก๊สที่ไม่ควบแน่น (Noncondensable gases) เช่น  $H_2$  จะถูกปลดปล่อยออกมาที่อุณหภูมิสูงกว่า 640 องศาเซลเซียส ซึ่งเป็นผลมาจากการเกิด Ring Condensation ซึ่งเป็นผลทำให้เกิด Coke

#### 4.3.3 การสลายตัวทางความร้อนของของผสมระหว่างซังข้าวโพดและถ่านหิน

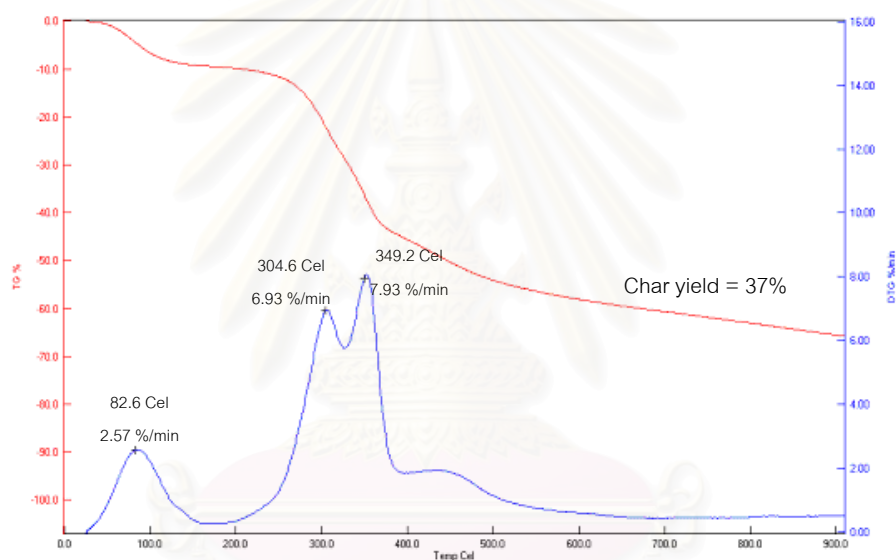
จากกราฟ TG และ DTG ของของผสมระหว่างซังข้าวโพดและถ่านหิน ซึ่งศึกษาภายใต้ภาวะเดียวกัน ที่อัตราการให้ความร้อน 20 องศาเซลเซียสต่อนาที ในอัตราส่วน 3 ค่า คือ ซังข้าวโพด:ถ่านหิน เท่ากับ 20:80 50:50 และ 80:20 ดังรูปที่ 4.4-4.6 พบว่า ความสูงของพีคของการสูญเสียน้ำหนักเพิ่มขึ้นอย่างชัดเจนเมื่อปริมาณของซังข้าวโพดเพิ่มขึ้น และพบว่าตำแหน่งสูงสุดของพีคของการสูญเสียน้ำหนักจะเลื่อนไปทางด้านที่อุณหภูมิต่ำลงตามปริมาณของซังข้าวโพดที่เพิ่มขึ้น โดยความสูงของพีคจะเป็นสัดส่วนโดยตรงกับ reactivity ของการสลายตัวของเชื้อเพลิง ขณะที่อุณหภูมิเป็นสัดส่วนแบบผกผันกับ reactivity ของการสลายตัวของเชื้อเพลิง (Vamvuka D., 2003) ดังนั้นเมื่อปริมาณของซังข้าวโพดเพิ่มขึ้น จะมีการปลดปล่อยสารระเหยเพิ่มมากขึ้นและ reactivity ของของผสมจะเพิ่มขึ้น และเมื่อพิจารณาการเกิดการสลายตัวของของผสม พบว่าส่วนของผสมของซังข้าวโพดเพิ่มขึ้น ลักษณะของการสลายตัวของของผสมจะมีลักษณะการสลายตัวเช่นเดียวกับการสลายตัวของซังข้าวโพด

นอกจากนี้ เมื่อปริมาณของซังข้าวโพดในของผสมเพิ่มขึ้น ปริมาณของชาร์ที่ได้จะลดลงคือจาก 45% เป็น 21% เมื่อสร้างกราฟความสัมพันธ์ระหว่างอัตราส่วนของซังข้าวโพดในของผสมและปริมาณชาร์ที่ได้ ดังรูปที่ 4.7 พบว่า เมื่อปริมาณของซังข้าวโพดเพิ่มขึ้น ปริมาณของชาร์ที่ได้จะลดลง โดยกราฟที่ได้มีลักษณะเป็นเส้นตรง

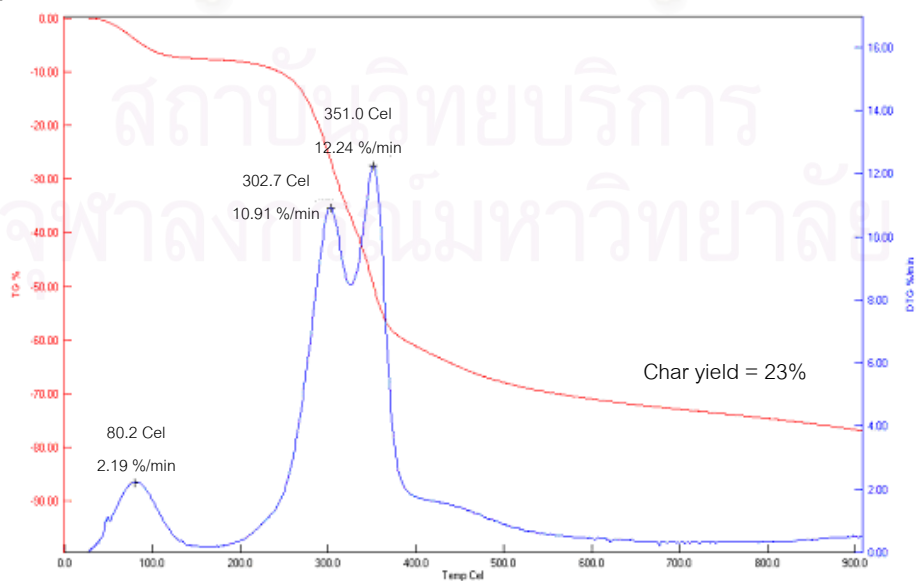




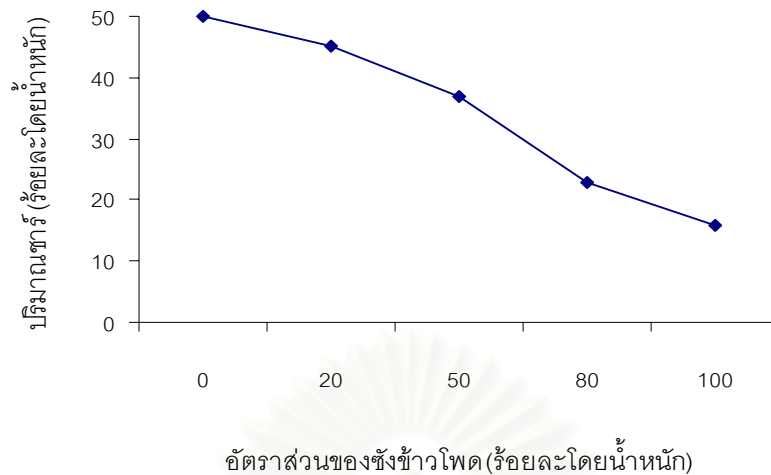
รูปที่ 4.4 TG และ DTG ของของผสมอัตราส่วนขี้ข้าวโพดต่อถ่านหินเท่ากับ 20:80



รูปที่ 4.5 TG และ DTG ของของผสมอัตราส่วนขี้ข้าวโพดต่อถ่านหินเท่ากับ 50:50



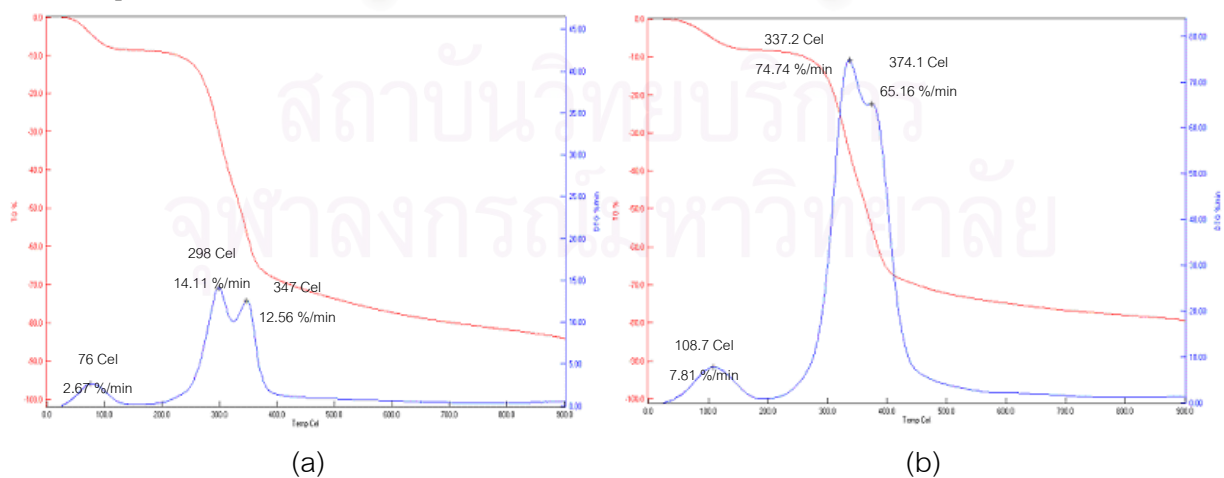
รูปที่ 4.6 TG และ DTG ของของผสมอัตราส่วนขี้ข้าวโพดต่อถ่านหินเท่ากับ 80:20



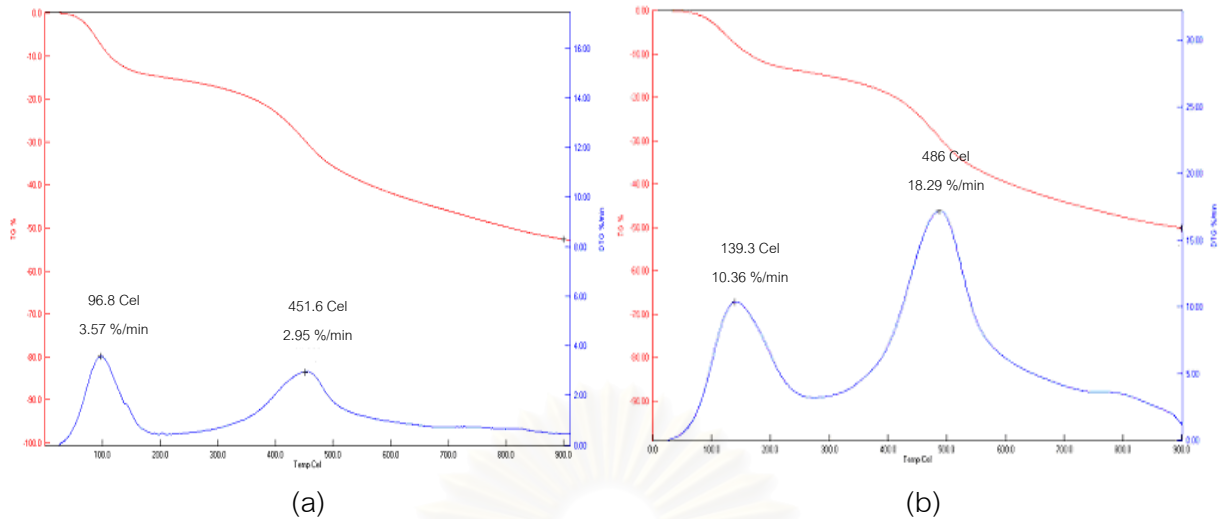
รูปที่ 4.7 ความสัมพันธ์ระหว่างอัตราส่วนของซังข้าวโพดกับปริมาณชาร์ที่ได้

#### 4.3.4 ผลของอัตราการให้ความร้อน

เมื่อพิจารณาผลของอัตราการให้ความร้อนต่อการสลายตัวของซังข้าวโพดและถ่านหิน โดยศึกษาที่อัตราการให้ความร้อน 20 และ 100 องศาเซลเซียสต่อนาที พบว่า อัตราการให้ความร้อนสูงกว่าทำให้อุณหภูมิที่เกิดการสูญเสียน้ำหนักที่สำคัญสูงกว่าและเกิดการสูญเสียน้ำหนักมากกว่า ดังรูปที่ 4.8 และ 4.9 ทั้งนี้เนื่องจากผลของการถ่ายเทความร้อน (Heat transfer) โดยที่อัตราการให้ความร้อนต่ำ เวลาที่ใช้ในการเพิ่มความร้อนเข้าระบบช้าเพียงพอที่ทำให้ปฏิกิริยาการสลายตัวบางส่วนเกิดสมดุลระหว่างช่วงอุณหภูมิ ทำให้อุณหภูมิที่เกิดการสูญเสียน้ำหนักต่ำกว่าและเกิดการสูญเสียน้ำหนักน้อยกว่า (Probstein and Hicks, 1982)



รูปที่ 4.8 TG และ DTG ของซังข้าวโพด (a) อัตราการให้ความร้อน 20 องศาเซลเซียสต่อ นาที (b) อัตราการให้ความร้อน 100 องศาเซลเซียสต่อนาที



รูปที่ 4.9 TG และ DTG ของถ่านหิน (a) อัตราการให้ความร้อน 20 องศาเซลเซียสต่อนาที (b) อัตราการให้ความร้อน 100 องศาเซลเซียสต่อนาที

#### 4.4 ไพโรไลซิสของชีวมวลโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาในฟลูอิด์เบดแบบหมุนเวียน

การออกแบบการทดลองเพื่อศึกษาปัจจัยที่มีผลต่อการไพโรไลซิสของชีวมวล โดยทำการทดลองเชิงแฟกทอเรียลแบบ  $2^k$  มีตัวแปรทั้งหมด 4 ตัวแปร คือ อุณหภูมิ ร้อยละของซังข้าวโพดในเชื้อเพลิงผสม ร้อยละของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ และร้อยละของนิกเกิลในตัวเร่งปฏิกิริยา โดยตัวแปรทั้งหมดแบ่งเป็น 2 ระดับ และทำการทดลองครบทุกการทดลอง (Montgomery, 1997) โดยผลการทดลองได้จากโปรแกรม Design-Expert 6.0.10 Trial โดยทำการทดลองทำการบ้อนเชื้อเพลิง 15 กรัม ทราาย 200 กรัม อัตราการไหลของแก๊สไนโตรเจน 1.5 ลิตรต่อนาที ทดลองที่ความดัน 1 บรรยากาศ ผลการทดลองแสดงดังตารางที่ 4.4

ตารางที่ 4.4 ผลการออกแบบการทดลองและร้อยละขององค์ประกอบของแก๊สผลิตภัณฑ์

การทดลอง	ตัวแปร				องค์ประกอบของแก๊สผลิตภัณฑ์				
	A	B	C	D	Gas yield (%)	H <sub>2</sub> (%)	CO (%)	CH <sub>4</sub> (%)	CO <sub>2</sub> (%)
1	750	50	3	7	68.8	41.9	14.6	41.8	1.7
2	650	100	1	5	67.7	37.1	13.3	47.9	1.7
3	850	0	5	9	70.7	45.9	17.4	34.6	2.1
4	650	0	5	5	62.3	36.0	13.5	48.8	1.7
5	650	100	5	9	67.1	38.9	14.3	44.9	1.9
6	650	0	5	9	63.0	38.2	14.4	45.6	1.8
7	750	50	3	7	67.9	42.4	15.6	40.2	1.8
8	850	0	1	9	70.2	45.3	16.9	35.8	2.0
9	650	0	1	9	63.4	37.9	13.7	46.6	1.8
10	850	100	1	9	72.9	49.2	17.0	31.9	1.9
11	650	0	1	5	63.2	35.1	12.1	51.0	1.8
12	850	100	5	9	73.1	52.0	18.0	28.2	1.8
13	850	100	5	5	73.4	44.9	15.9	37.4	1.8
14	750	50	3	7	68.3	41.6	15.2	41.3	1.9
15	650	100	1	9	67.5	38.6	13.8	45.7	1.9
16	650	100	5	5	67.0	37.9	13.6	46.8	1.7
17	850	0	1	5	71.1	40.8	14.7	42.6	1.9
18	750	50	3	7	69.0	42.2	15.7	40.1	2.0
19	850	0	5	5	70.3	42.7	15.7	39.6	2.0
20	850	100	1	5	72.5	44.6	15.0	38.7	1.7

เมื่อ

A คือ อุณหภูมิ

B คือ ร้อยละของซังข้าวโพดในเชื้อเพลิงผสม

C คือ ร้อยละของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้

D คือ ร้อยละของนิกเกิลในตัวเร่งปฏิกิริยา

#### 4.4.1 ผลของปัจจัยที่มีต่อร้อยละขององค์ประกอบของแก๊สผลิตภัณฑ์

##### 4.4.1.1 ไฮโดรเจน (Hydrogen)

จากผลการทดลอง นำมาวิเคราะห์ความแปรปรวนได้ผลดังแสดงในตารางที่ 4.5 โดยใช้ค่า F (Test statistic value) หรือตัวสถิติทดสอบ (ตัวบ่งชี้ว่าปัจจัยนั้นมีผลต่อการทดลองหรือไม่) คือ  $F_{0.05,1,11} = 4.84$  (พารามิเตอร์สุติมา, 2545) จากตารางถ้า  $F_o > F_c$  แสดงว่า ปัจจัยนั้นมีผลต่อร้อยละของไฮโดรเจน ที่ช่วงความเชื่อมั่นร้อยละ 95

ตารางที่ 4.5 การวิเคราะห์ความแปรปรวนร้อยละของไฮโดรเจน

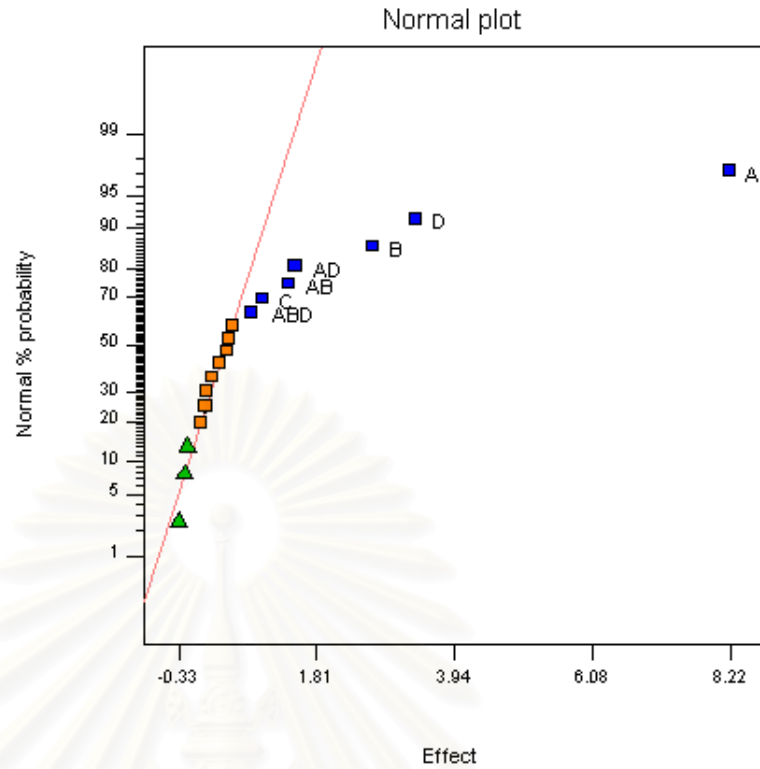
ตัวแปร	SS	DF	MS	$F_o$	P-value	$F_c$
A	270.19	1	270.19	859.02	<0.0001	4.84
B	28.49	1	28.49	90.57	<0.0001	
C	3.79	1	3.79	12.06	0.0052	
D	44.52	1	44.52	141.55	<0.0001	
AB	7.52	1	7.52	23.91	0.0005	
AD	8.75	1	8.75	27.81	0.0003	
ABD	2.60	1	2.60	8.27	0.0151	
Curvature	0.68	1	0.68	2.17	0.1687	
Error	3.46	11	0.31			
Total	370.01	19				

จากรูปที่ 4.10 แสดงผลของตัวแปรหลักต่อร้อยละของไฮโดรเจน ตัวแปรทั้งหมดที่อยู่บนเส้นตรงจะสามารถตัดทิ้งได้ ตัวแปรที่เบี่ยงเบนออกจากแนวเส้นตรงถือเป็นตัวแปรที่มีความสำคัญ คือ อุณหภูมิ (A) ร้อยละของซังข้าวโพดในเชื้อเพลิงผสม (B) ร้อยละของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ (C) ร้อยละของนิกเกิลในตัวเร่งปฏิกิริยา (D) อันตรกิริยาของ AB AD และ ABD โดยตัวแปรทุกตัวมีค่าเป็นบวกและผลของอุณหภูมิมีค่าสูงสุด ดังนั้นการปรับตัวแปรเหล่านี้ให้เหมาะสมในช่วงที่ศึกษา จะทำให้ได้ร้อยละของไฮโดรเจนสูง โดยจากการทดลองภาวะที่ได้ร้อยละของไฮโดรเจนสูงสุดคือ อุณหภูมิ 850 องศาเซลเซียส ร้อยละของซังข้าวโพดในเชื้อเพลิงผสม 100 ร้อยละของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ 5 และร้อยละของนิกเกิลในตัวเร่งปฏิกิริยา 9 โดยได้ความเข้มข้นไฮโดรเจนเท่ากับ ร้อยละ 52.03



DESIGN-EXPERT Plot  
Hydrogen

A: Temp.  
B: Corn cob content of feed  
C: Catalyst content of feed  
D: Ni load on catalyst



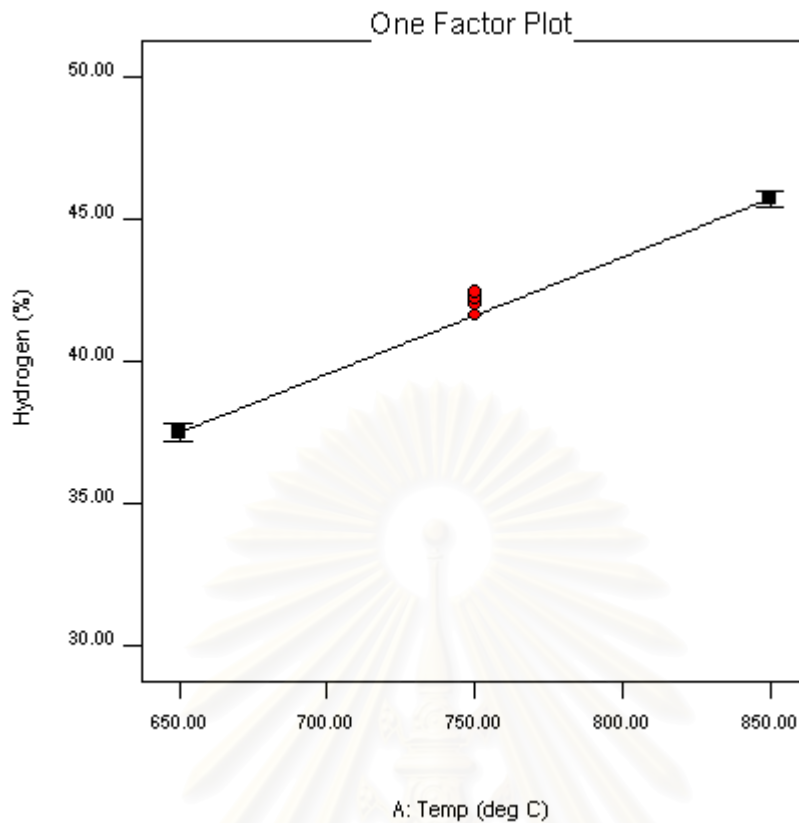
รูปที่ 4.10 Normal Probability Plot ของร้อยละของไฮโดรเจน

#### ผลของอุณหภูมิ

จากรูปที่ 4.11 พบว่าเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้นจาก 650 องศาเซลเซียส จนถึงอุณหภูมิ 850 องศาเซลเซียส ความเข้มข้นของไฮโดรเจนเพิ่มขึ้นจากร้อยละ 37.30 เป็นร้อยละ 45.55 โดยค่าร้อยละของไฮโดรเจนที่เพิ่มขึ้นนี้ สามารถอธิบายได้ดังปฏิกิริยาต่อไปนี้



จากสมการ 4.1 และ 4.2 ทั้ง 2 ปฏิกิริยาเป็นปฏิกิริยาดูดความร้อน (Endothermic reaction) ดังนั้นที่อุณหภูมิสูง อัตราการเกิดปฏิกิริยาไปข้างหน้าของทั้ง 2 ปฏิกิริยาจะเพิ่มขึ้น เป็นผลให้ไฮโดรเจนมีปริมาณเพิ่มขึ้นเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น

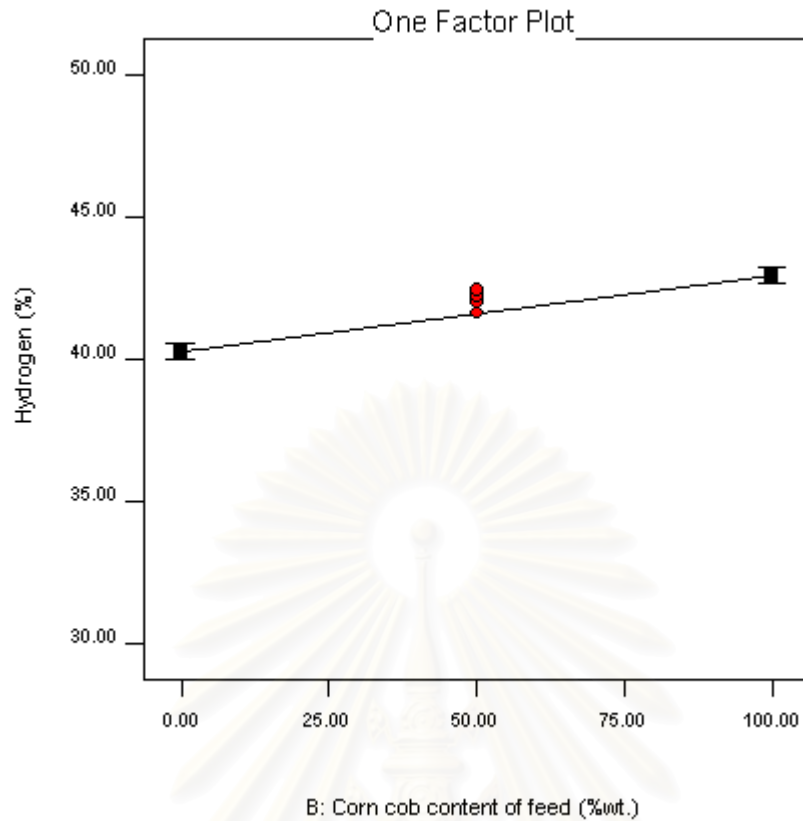


รูปที่ 4.11 ผลของอุณหภูมิต่อร้อยละของไฮโดรเจน

#### ผลของร้อยละของซังข้าวโพดในเชื้อเพลิงผสม

เมื่อร้อยละของซังข้าวโพดในเชื้อเพลิงผสมมีค่าเพิ่มขึ้น จากร้อยละ 0 เป็น 100 พบว่าร้อยละของไฮโดรเจนเพิ่มขึ้นจากร้อยละ 40.30 เป็น 42.65 ดังรูปที่ 4.12 จากผลการทดลองสามารถอธิบายได้ดังนี้

ซังข้าวโพดมีโครงสร้างเป็นสายโซ่อะลิฟาติก (Aliphatic) ที่มีการเชื่อมต่อกันพันธะส่วนใหญ่เป็นพันธะเดี่ยวคือ C-C ซึ่งมีพลังงานในการแตกพันธะต่ำ ส่วนถ่านหินมีโครงสร้างส่วนใหญ่เป็นวงแหวนอะโรมาติก (Aromatic) เชื่อมต่อกันด้วยสายโซ่อะลิฟาติก พันธะส่วนใหญ่เป็นพันธะคู่คือ C=C ซึ่งต้องการพลังงานในการแตกพันธะสูง ดังนั้นซังข้าวโพดจะเกิดการเผาไหม้หรือการสลายตัวได้ดีกว่าถ่านหิน นอกจากนี้ ซังข้าวโพดยังมีไฮโดรเจนเป็นองค์ประกอบสูงกว่าคือ ร้อยละ 5.795 ส่วนถ่านหินมีไฮโดรเจนเป็นองค์ประกอบร้อยละ 5.161 ดังนั้นซังข้าวโพดจึงให้ผลิตภัณฑ์ไฮโดรเจนปริมาณที่มากกว่าถ่านหิน



รูปที่ 4.12 ผลของร้อยละของซังข้าวโพดในเชื้อเพลิงผสมต่อร้อยละของไฮโดรเจน

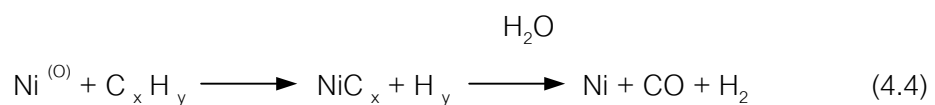
#### ผลของร้อยละของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้

จากรูปที่ 4.13 พบว่า เมื่อร้อยละของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้เพิ่มขึ้นจาก 1 เป็น 5 ร้อยละของไฮโดรเจนเพิ่มขึ้นจาก 40.95 เป็น 41.95 จากผลการทดลองสามารถอธิบายได้ดังนี้

นิกเกิลจะช่วยเร่งปฏิกิริยา Methane reforming และ Tar cracking ดังสมการ 4.2 และ 4.3 ทำให้ได้ผลิตภัณฑ์ไฮโดรเจนปริมาณสูงขึ้น

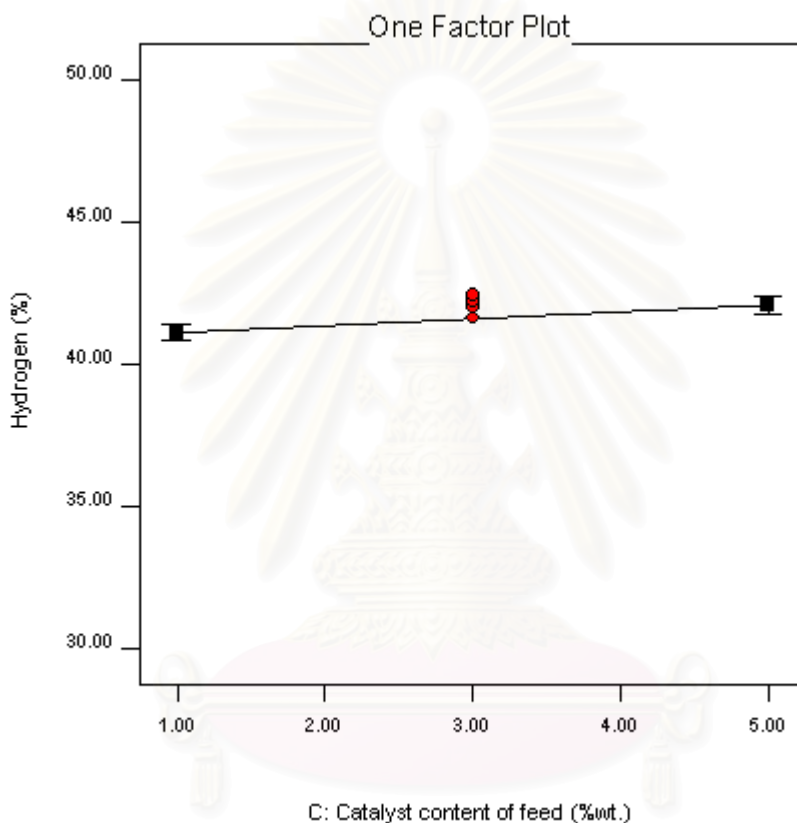


โดยกลไกการเกิดปฏิกิริยาอธิบายได้ดังสมการ 4.4



จากสมการ 4.4 นิกเกิลจะช่วยให้เกิดปฏิกิริยาการแตกตัวสารประกอบไฮโดรคาร์บอน ได้เป็นนิกเกิลคาร์ไบด์ (NiC<sub>x</sub>) และไฮโดรเจน จากนั้นนิกเกิลคาร์ไบด์จะทำปฏิกิริยากับไอน้ำ ได้คาร์บอนมอนอกไซด์และไฮโดรเจนเป็นแก๊สผลิตภัณฑ์

เมื่อมีการเพิ่มร้อยละของตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิล-อะลูมินาที่ใช้ ทำให้ปริมาณของไฮโดรเจนที่ได้เพิ่มขึ้น ทั้งนี้เนื่องจากปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เพิ่มขึ้น ทำให้สัดส่วนของตัวเร่งปฏิกิริยาต่อปริมาณของสารประกอบไฮโดรคาร์บอนมีความเหมาะสมและเพียงพอในการเร่งปฏิกิริยามากขึ้น



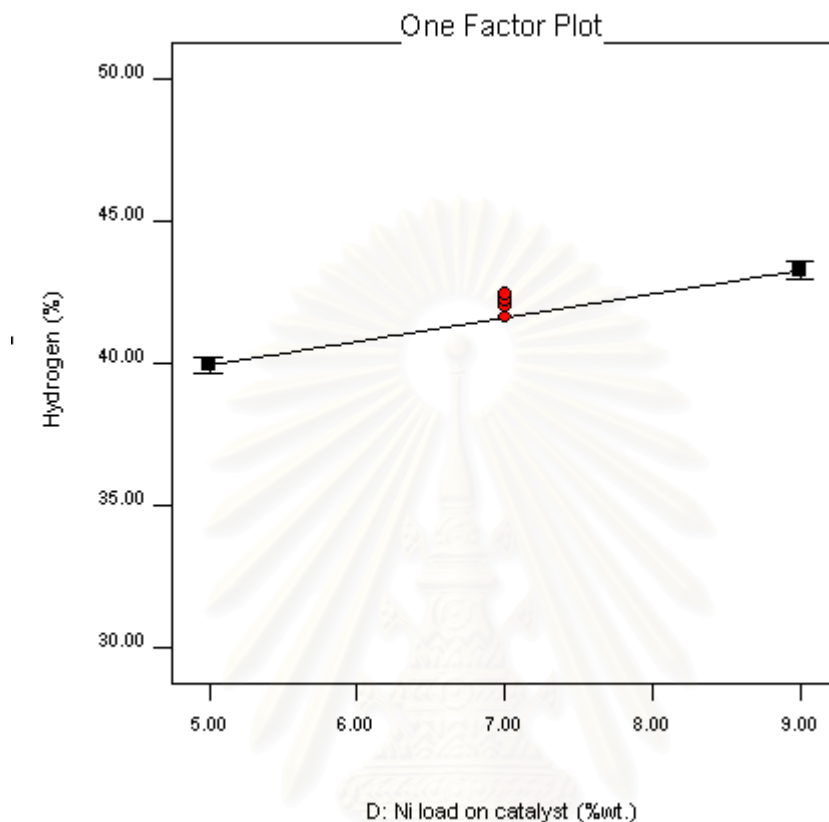
รูปที่ 4.13 ผลของร้อยละของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ต่อร้อยละของไฮโดรเจน

#### ผลของร้อยละของนิกเกิลในตัวเร่งปฏิกิริยา

เมื่อศึกษาผลของร้อยละของนิกเกิลในตัวเร่งปฏิกิริยาพบว่า เมื่อร้อยละของนิกเกิลเพิ่มขึ้นจากร้อยละ 5 เป็น 9 ร้อยละของไฮโดรเจนเพิ่มขึ้นจาก 39.89 เป็น 42.00 ดังรูปที่ 4.14

ปริมาณของไฮโดรเจนที่เพิ่มขึ้นเมื่อมีการเพิ่มร้อยละของนิกเกิล เนื่องจากการเพิ่มปริมาณของนิกเกิลซึ่งเป็นโลหะว่องไวจะทำให้ตำแหน่งที่ถูกกระตุ้น (Active site) เพิ่มมากขึ้น โดยตำแหน่งที่ถูกกระตุ้นนี้คือตำแหน่งที่ตัวเร่งปฏิกิริยาจับกับสารตั้งต้น ดังนั้นอัตราการเกิดปฏิกิริยา

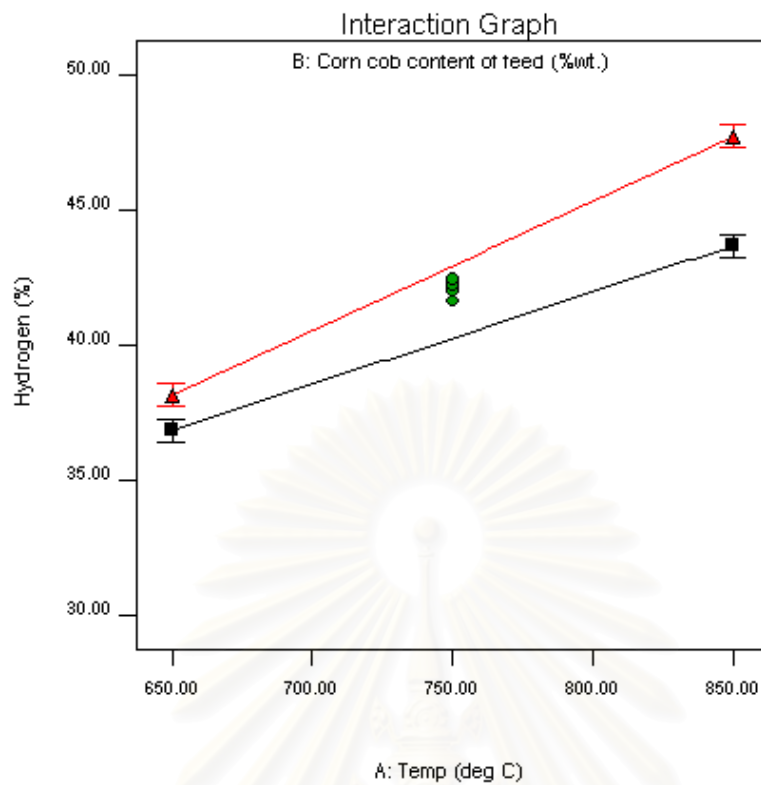
Methane reforming และ Tar cracking จะเพิ่มขึ้นทำให้ได้ผลิตภัณฑ์ที่เป็นไฮโดรเจนเพิ่มมากขึ้นด้วย (อธิบายได้จากสมการ 4.2, 4.3 และ 4.4)



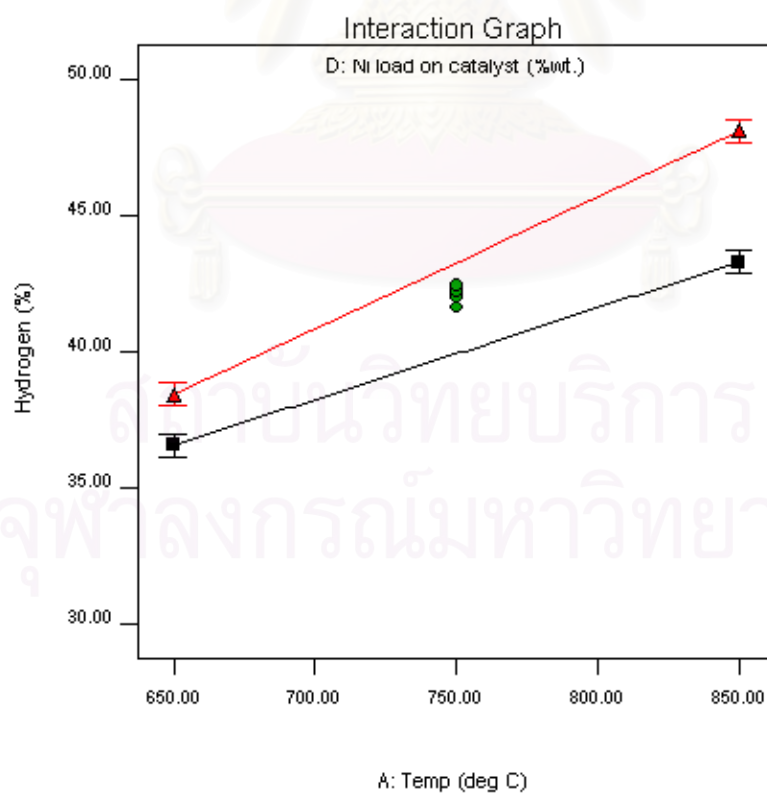
รูปที่ 4.14 ผลของร้อยละของนิกเกิลในตัวเร่งปฏิกิริยาต่อร้อยละของไฮโดรเจน

#### ผลของอันตรกิริยา

กราฟของอันตรกิริยาระหว่างอุณหภูมิและร้อยละของซังข้าวโพด (AB) และอันตรกิริยาระหว่างอุณหภูมิและร้อยละของนิกเกิลในตัวเร่งปฏิกิริยา (AD) แสดงดังรูปที่ 4.15 และ 4.16 จากอันตรกิริยาระหว่างอุณหภูมิและร้อยละของซังข้าวโพดในเชื้อเพลิงผสม พบว่าที่อุณหภูมิต่ำ ร้อยละของซังข้าวโพดจะมีผลน้อย แต่มีผลแบบบวกมากที่อุณหภูมิสูง และจากอันตรกิริยาอุณหภูมิและร้อยละของนิกเกิลในตัวเร่งปฏิกิริยา พบว่าที่อุณหภูมิต่ำ ร้อยละของนิกเกิลในตัวเร่งปฏิกิริยาจะมีผลน้อย แต่มีผลแบบบวกมากที่อุณหภูมิสูงเช่นเดียวกัน ดังนั้นร้อยละของไฮโดรเจนที่มากที่สุดจะเกิดขึ้นเมื่ออุณหภูมิ ร้อยละของซังข้าวโพดในเชื้อเพลิงผสม และร้อยละของนิกเกิลในตัวเร่งปฏิกิริยาอยู่ที่ระดับสูง



รูปที่ 4.15 ผลของอันตรกิริยาระหว่างอุณหภูมิและร้อยละของซังข้าวโพดต่อร้อยละของไฮโดรเจน



รูปที่ 4.16 ผลของอันตรกิริยาระหว่างอุณหภูมิและร้อยละของนิกเกิลในตัวเร่งปฏิกิริยาต่อร้อยละของไฮโดรเจน



#### 4.4.1.2 คาร์บอนมอนอกไซด์ (Carbon monoxide)

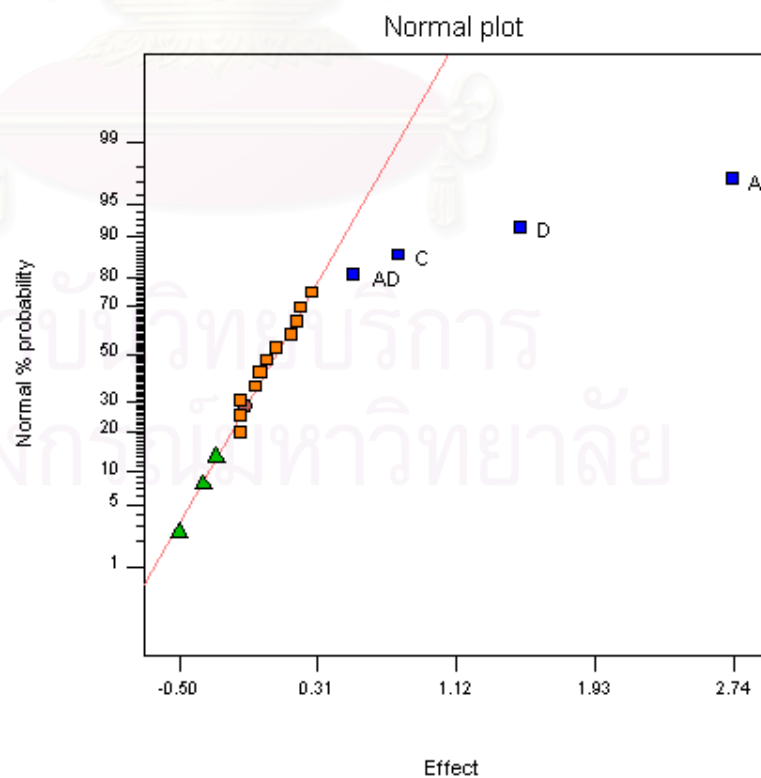
ตารางที่ 4.6 แสดงการวิเคราะห์ความแปรปรวนร้อยละของคาร์บอนมอนอกไซด์ โดยใช้ค่า  $F_{0.05,1,14} = 4.60$  (พารามิเตอร์ ชูติมา, 2545) จากตารางถ้า  $F_o > F_c$  แสดงว่า ปัจจัยนั้นมีผลต่อร้อยละของคาร์บอนมอนอกไซด์ ที่ช่วงความเชื่อมั่นร้อยละ 95

ตารางที่ 4.6 การวิเคราะห์ความแปรปรวนร้อยละของคาร์บอนมอนอกไซด์

ตัวแปร	SS	DF	MS	$F_o$	P-value	$F_c$
A	29.92	1	29.92	230.74	<0.0001	4.60
C	2.48	1	2.48	19.13	0.0006	
D	8.94	1	8.94	68.94	<0.0001	
AD	1.09	1	1.09	8.42	0.0116	
Curvature	0.41	1	0.41	3.13	0.0985	
Error	1.82	14	0.13			
Total	44.66	19				

DESIGN-EXPERT Plot  
Carbonmonoxide

A: Temp.  
B: Corn cob content of feed  
C: Catalyst content of feed  
D: Ni load on catalyst

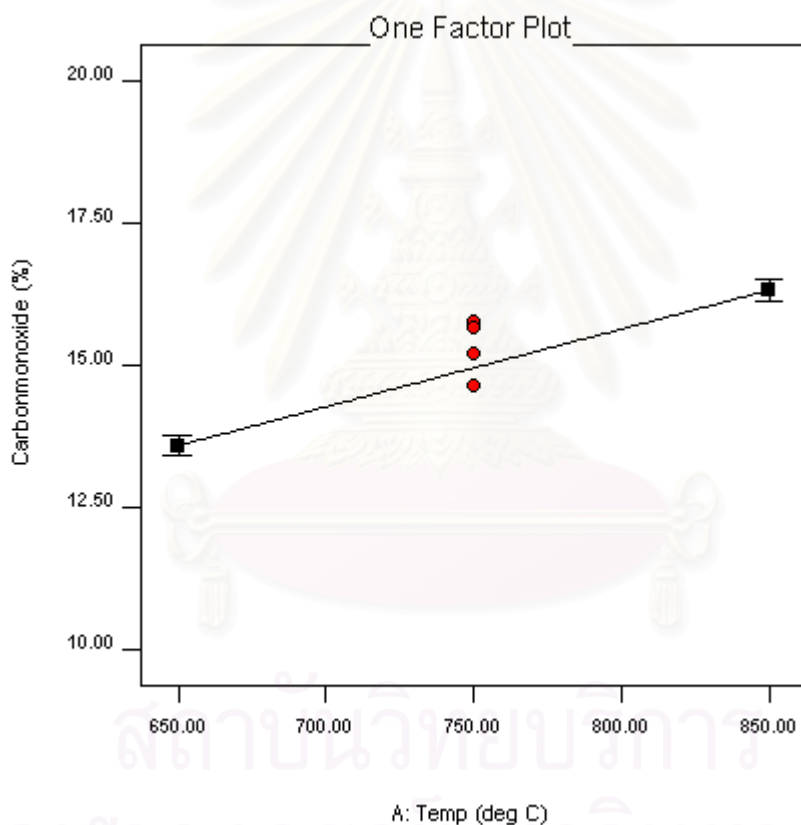


รูปที่ 4.17 Normal Probability Plot ของร้อยละของคาร์บอนมอนอกไซด์

จากรูปที่ 4.17 แสดงผลของตัวแปรหลักต่อร้อยละของคาร์บอนมอนนอกไซด์ ตัวแปรทั้งหมดที่อยู่บนเส้นตรงจะสามารถตัดทิ้งได้ ตัวแปรที่เบี่ยงเบนออกจากแนวเส้นตรงถือเป็นตัวแปรที่มีความสำคัญ คือ อุณหภูมิ (A) ร้อยละของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ (C) ร้อยละของนิกเกิลในตัวเร่งปฏิกิริยา (D) และอันตรกิริยาของ AD โดยตัวแปรทุกตัวมีค่าเป็นบวกและผลของอุณหภูมิมีค่าสูงสุด เมื่อปัจจัยมีค่าเพิ่มขึ้น ร้อยละของคาร์บอนมอนนอกไซด์จะมีค่าเพิ่มขึ้น

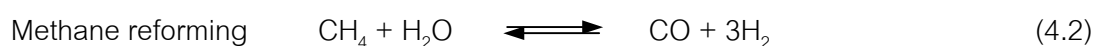
#### ผลของอุณหภูมิ

จากรูปที่ 4.18 ค่าร้อยละของคาร์บอนมอนนอกไซด์เพิ่มขึ้นจาก 13.70 เป็น 16.25 เมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้นจาก 650 เป็น 850 องศาเซลเซียส

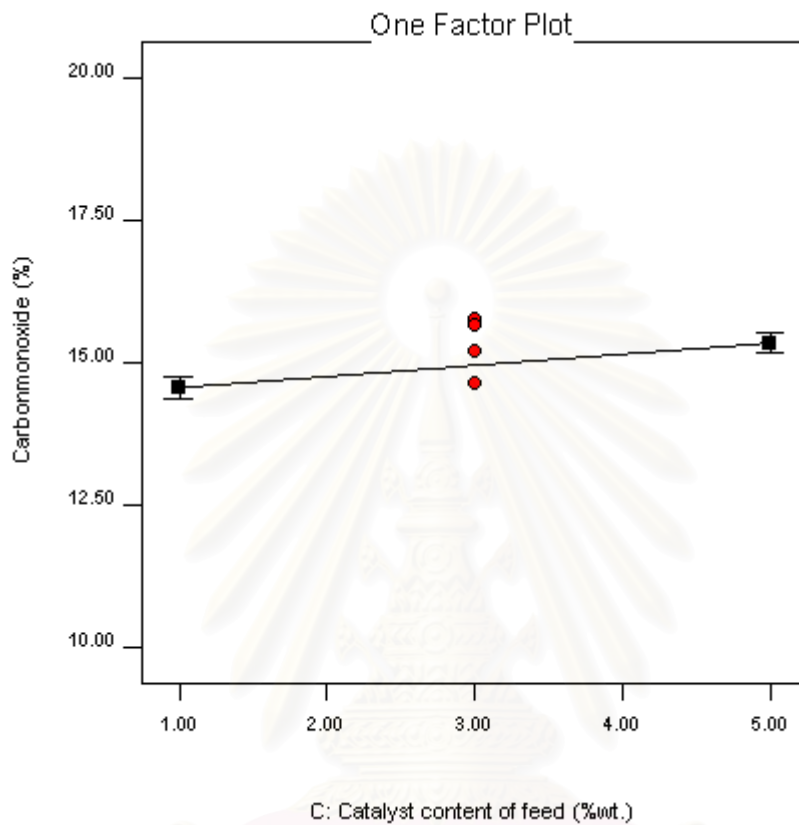


รูปที่ 4.18 ผลของอุณหภูมิต่อร้อยละของคาร์บอนมอนนอกไซด์

จากผลการทดลองสามารถอธิบายได้ดังปฏิกิริยาต่อไปนี้



จากสมการ 4.1 และ 4.2 ทั้ง 2 ปฏิกิริยาเป็นปฏิกิริยาดูดความร้อน (Endothermic reaction) ดังนั้นที่อุณหภูมิสูง อัตราการเกิดปฏิกิริยาไปข้างหน้าของทั้ง 2 ปฏิกิริยาจะเพิ่มขึ้น เป็นผลให้คาร์บอนมอนอกไซด์มีปริมาณเพิ่มขึ้นเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น

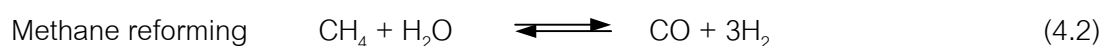


รูปที่ 4.19 ผลของร้อยละของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ต่อร้อยละของคาร์บอนมอนอกไซด์

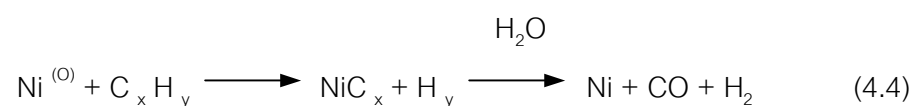
#### ผลของร้อยละของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้

จากรูปที่ 4.19 พบว่า เมื่อร้อยละของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้เพิ่มขึ้นจาก 1 เป็น 5 ร้อยละของคาร์บอนมอนอกไซด์เพิ่มขึ้นจาก 14.50 เป็น 15.52 จากผลการทดลองสามารถอธิบายได้ดังนี้

นิกเกิลจะช่วยเร่งปฏิกิริยา Methane reforming ดังสมการ 4.2 ทำให้ได้ผลิตภัณฑ์คาร์บอนมอนอกไซด์ปริมาณสูงขึ้น



โดยกลไกการเกิดปฏิกิริยาอธิบายได้ดังสมการ 4.4

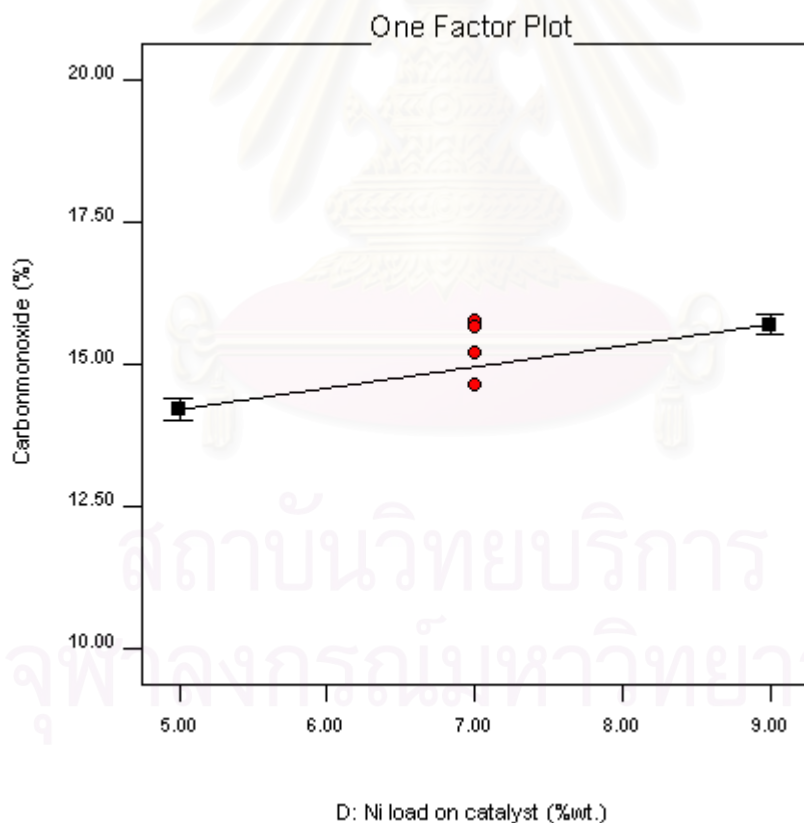


จากสมการ 4.4 นิกเกิลจะทำปฏิกิริยาแตกตัวสารประกอบไฮโดรคาร์บอน ได้เป็น นิกเกิลคาร์ไบด์ ( $\text{NiC}_x$ ) และไฮโดรเจน จากนั้นนิกเกิลคาร์ไบด์จะทำปฏิกิริยากับไอน้ำ ได้ คาร์บอนมอนอกไซด์และไฮโดรเจนเป็นแก๊สผลิตภัณฑ์

เมื่อมีการเพิ่มร้อยละของตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิล-อะลูมินาที่ใช้ ทำให้ปริมาณของ คาร์บอนมอนอกไซด์ที่ได้เพิ่มขึ้น ทั้งนี้เนื่องจากปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เพิ่มขึ้น ทำให้สัดส่วน ของตัวเร่งปฏิกิริยาต่อปริมาณของสารประกอบไฮโดรคาร์บอนมีความเหมาะสมและเพียงพอใน การเร่งปฏิกิริยามากขึ้น

#### ผลของร้อยละของนิกเกิลในตัวเร่งปฏิกิริยา

เมื่อศึกษาผลของร้อยละของนิกเกิลในตัวเร่งปฏิกิริยาพบว่า เมื่อร้อยละของ นิกเกิลเพิ่มขึ้นจากร้อยละ 5 เป็น 9 ร้อยละของคาร์บอนมอนอกไซด์เพิ่มขึ้นจาก 14.38 เป็น 15.60 ดังรูปที่ 4.20



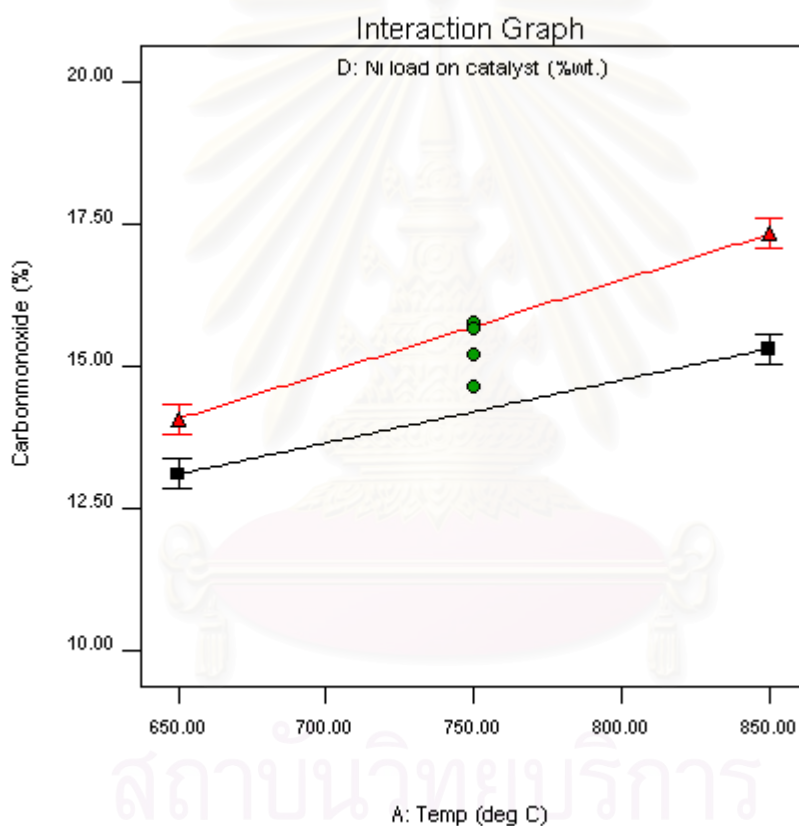
รูปที่ 4.20 ผลของร้อยละนิกเกิลในตัวเร่งปฏิกิริยาต่อร้อยละของคาร์บอนมอนอกไซด์

ปริมาณของคาร์บอนมอนอกไซด์ที่เพิ่มขึ้น เมื่อมีการเพิ่มร้อยละของนิกเกิล เนื่องจากการเพิ่มปริมาณของนิกเกิลซึ่งเป็นโลหะว่องไวจะทำให้ตำแหน่งที่ถูกกระตุ้น (Active site)

เพิ่มมากขึ้น โดยตำแหน่งที่ถูกกระตุ้นนี้คือตำแหน่งที่ตัวเร่งปฏิกิริยาเข้าทำปฏิกิริยากับสารตั้งต้น ดังนั้นอัตราการเกิดปฏิกิริยา Methane reforming จะเพิ่มขึ้นทำให้ได้ผลิตภัณฑ์ที่เป็นคาร์บอนมอนอกไซด์เพิ่มมากขึ้นด้วย (อธิบายได้จากสมการ 4.2 และ 4.4)

#### ผลของอันตรกิริยา

กราฟของอันตรกิริยาระหว่างอุณหภูมิและร้อยละของนิกเกิลในตัวเร่งปฏิกิริยา (AD) แสดงดังรูปที่ 4.21 พบว่าที่อุณหภูมิต่ำ ร้อยละของนิกเกิลในตัวเร่งปฏิกิริยาจะมีผลน้อย แต่มีผลแบบบวกมากที่อุณหภูมิสูงเช่นเดียวกัน ดังนั้นร้อยละของคาร์บอนมอนอกไซด์ที่มากที่สุดจะเกิดขึ้นเมื่ออุณหภูมิและร้อยละของนิกเกิลในตัวเร่งปฏิกิริยาอยู่ที่ระดับสูง



รูปที่ 4.21 ผลของอันตรกิริยาระหว่างอุณหภูมิและร้อยละของนิกเกิลในตัวเร่งปฏิกิริยาต่อร้อยละของคาร์บอนมอนอกไซด์

#### 4.4.1.3 มีเทน (Methane)

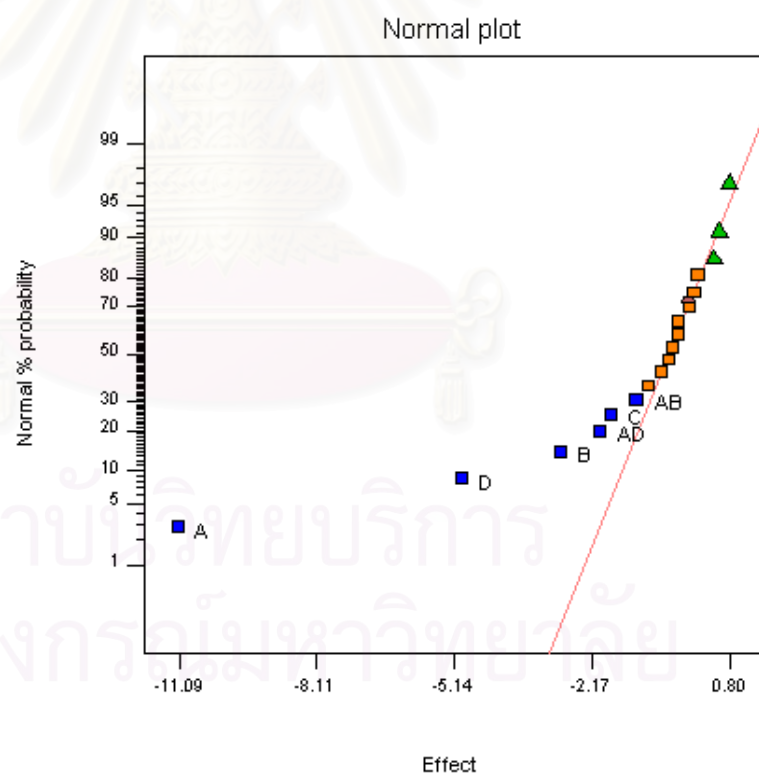
ตารางที่ 4.7 แสดงการวิเคราะห์ความแปรปรวนร้อยละของมีเทน โดยใช้ค่า  $F_{0.05,1,12} = 4.75$  (พารามิเตอร์ ชูติมา, 2545) จากตารางถ้า  $F_o > F_c$  แสดงว่า ปัจจัยนั้นมีผลต่อร้อยละของมีเทน ที่ช่วงความเชื่อมั่นร้อยละ 95

ตารางที่ 4.7 การวิเคราะห์ความแปรปรวนร้อยละของมีเทน

ตัวแปร	SS	DF	MS	F <sub>o</sub>	P-value	F <sub>c</sub>
A	491.51	1	491.51	594.94	<0.0001	4.75
B	32.32	1	32.32	39.12	<0.0001	
C	12.29	1	12.29	14.87	0.0023	
D	98.01	1	98.01	118.63	<0.0001	
AB	5.76	1	5.76	6.97	0.0216	
AD	15.096	1	15.096	19.32	0.0009	
Curvature	2.03	1	2.03	2.46	0.1431	
Error	9.91	12	0.83			
Total	667.79	19				

DESIGN-EXPERT Plot  
Methane

A: Temp.  
B: Corn cob content of feed  
C: Catalyst content of feed  
D: Ni load on catalyst

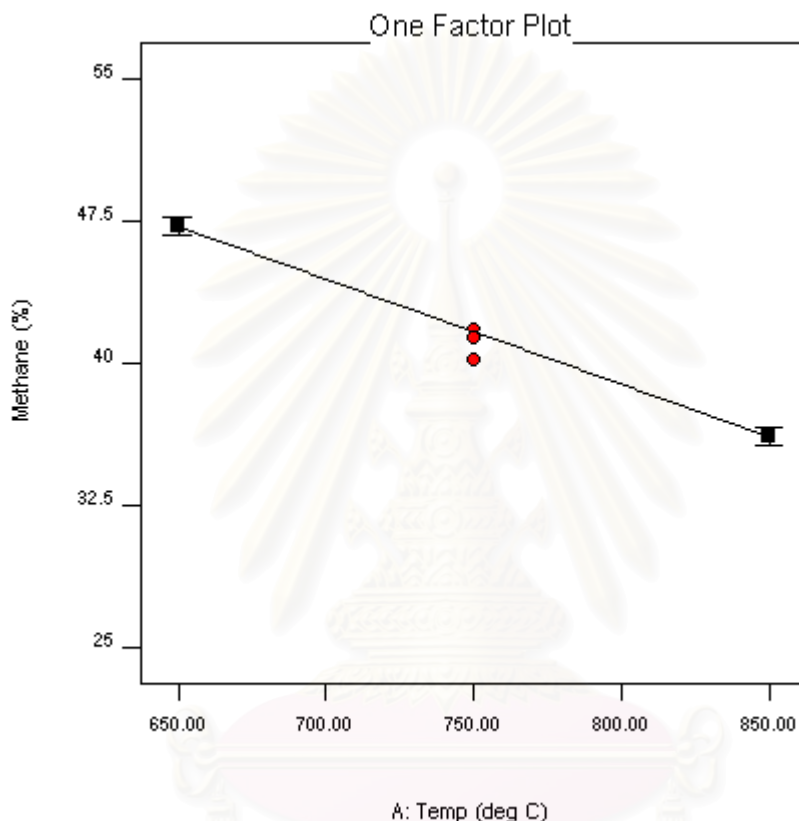


รูปที่ 4.22 Normal Probability Plot ของร้อยละของมีเทน

จากรูปที่ 4.22 แสดงผลของตัวแปรหลักต่อร้อยละของมีเทน ตัวแปรทั้งหมดที่อยู่บนเส้นตรงจะสามารถตัดทิ้งได้ ตัวแปรที่เบี่ยงเบนออกจากแนวเส้นตรงถือเป็นตัวแปรที่มีความ



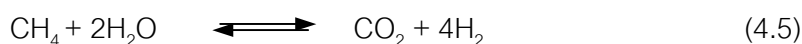
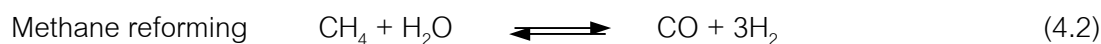
สำคัญ คือ อุณหภูมิ (A) ร้อยละของซังข้าวโพดในเชื้อเพลิงผสม (B) ร้อยละของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ (C) ร้อยละของนิกเกิลในตัวเร่งปฏิกิริยา (D) อันตรกิริยาของ AB และ AD โดยตัวแปรทุกตัวมีค่าเป็นลบและผลของอุณหภูมิมีค่าสูงสุด ดังนั้นการปรับตัวแปรเหล่านี้ให้เหมาะสมในช่วงที่ศึกษา จะทำให้ได้ร้อยละของมีเทนต่ำ โดยจากการทดลองภาวะที่ได้ร้อยละของมีเทนต่ำสุดคือ อุณหภูมิ 850 องศาเซลเซียส ร้อยละของซังข้าวโพดในเชื้อเพลิงผสม 100 ร้อยละของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ 5 และ ร้อยละของนิกเกิลในตัวเร่งปฏิกิริยา 9 โดยได้ความเข้มข้นมีเทนเท่ากับร้อยละ 28.22



รูปที่ 4.23 ผลของอุณหภูมิต่อร้อยละของมีเทน

#### ผลของอุณหภูมิ

เมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้นจาก 650 เป็น 850 องศาเซลเซียส พบว่าร้อยละของมีเทนลดลงจาก 47.50 เป็น 36.25 ดังรูปที่ 4.23 ซึ่งสามารถอธิบายผลการทดลองได้ดังนี้

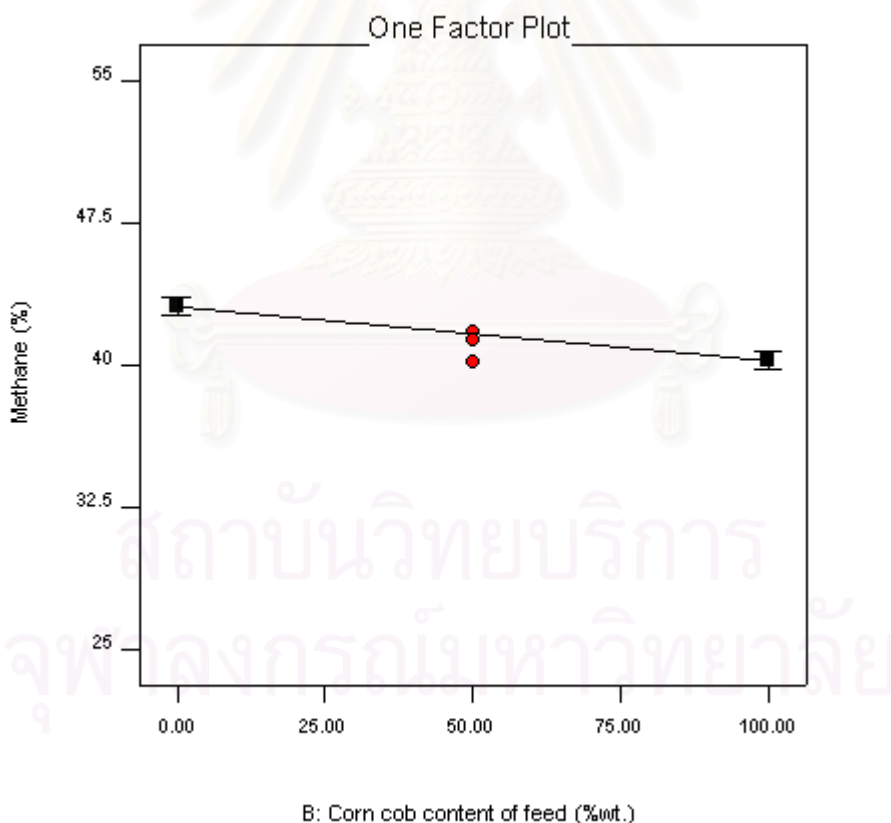


จากสมการ 4.2 และ 4.5 ทั้ง 2 ปฏิกริยาเป็นปฏิกริยาดูดความร้อน (Endothermic reaction) ดังนั้นที่อุณหภูมิสูง อัตราการเกิดปฏิกริยาไปข้างหน้าของทั้ง 2 ปฏิกริยาจะเพิ่มขึ้น เป็นผลให้มีเทนมีปริมาณลดลงเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น

#### ผลของร้อยละของขังข้าวโพดในเชื้อเพลิงผสม

จากรูปที่ 4.24 เมื่อร้อยละของขังข้าวโพดในเชื้อเพลิงผสมเพิ่มขึ้นจากร้อยละ 0 เป็น 100 พบว่าร้อยละของมีเทนลดลงจาก 43.55 เป็น 40.00 จากผลการทดลองสามารถอธิบายได้ดังนี้

จากโครงสร้างของถ่านหินที่ประกอบด้วยพวกอะโรมาติก (Aromatic) เป็นส่วนใหญ่และมีโครงสร้างซับซ้อน เมื่อเกิดการแตกตัวหรือการสลายตัวจากการเผาไหม้ จะได้ผลิตภัณฑ์ที่เป็นทาร์และสารประกอบไฮโดรคาร์บอนที่มีขนาดใหญ่ มวลโมเลกุลสูง เมื่อทาร์และสารประกอบไฮโดรคาร์บอนเกิดการแตกตัวและสลายตัวต่อไป จะทำให้ได้สารประกอบไฮโดรคาร์บอนที่มีมวลโมเลกุลต่ำ เช่น  $\text{CH}_4$   $\text{C}_2\text{H}_5$  ปริมาณมาก



รูปที่ 4.24 ผลของร้อยละของขังข้าวโพดในเชื้อเพลิงผสมต่อร้อยละของมีเทน

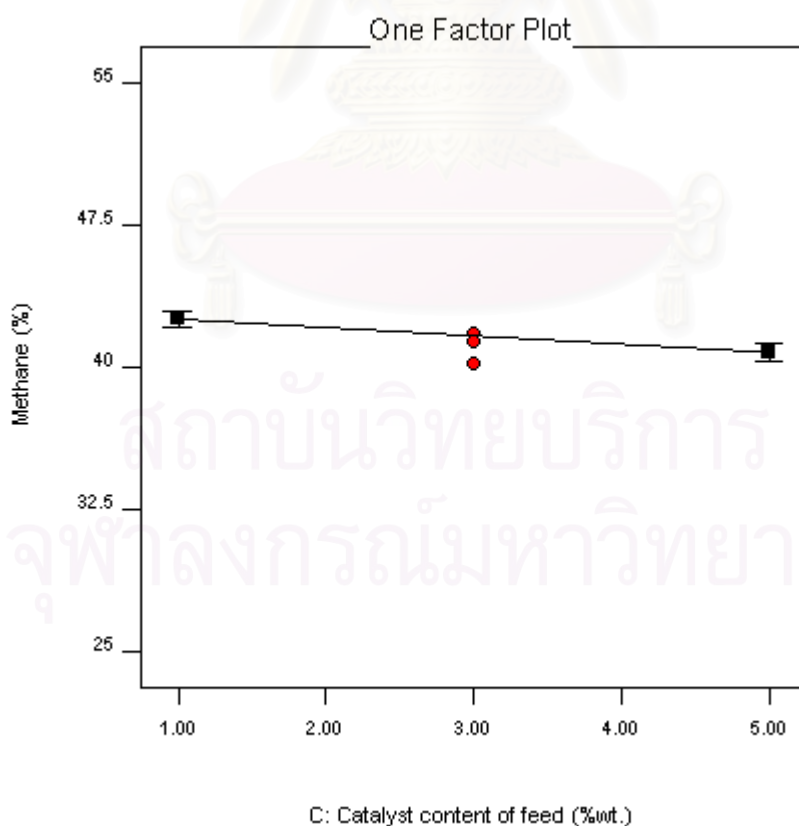
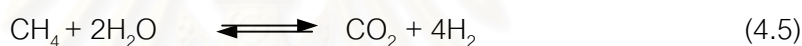
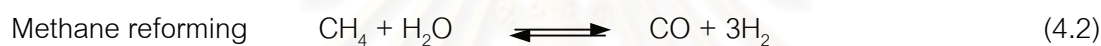
ส่วนขังข้าวโพดซึ่งเป็นสารประกอบคาร์โบไฮเดรตจะมีการแตกตัวและสลายตัวได้ง่ายกว่า เนื่องจากมีโครงสร้างเป็นร่างแหของสายโซ่อะลิฟาติก เมื่อเกิดการแตกตัวหรือสลายตัว

จากความร้อน จะทำให้ได้ทาร์และสารประกอบไฮโดรคาร์บอนที่มีมวลโมเลกุลไม่สูงมาก เมื่อเกิดการสลายตัวต่อไปจะได้สารประกอบไฮโดรคาร์บอนที่มีมวลโมเลกุลต่ำ เช่น  $\text{CH}_4$   $\text{C}_2\text{H}_6$  ปริมาณต่ำกว่าถ่านหิน ดังนั้นเมื่อร้อยละของซังข้าวโพดในเชื้อเพลิงผสมเพิ่มขึ้น ร้อยละของมีเทนที่ได้จึงมีค่าลดลง

#### ผลของร้อยละของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้

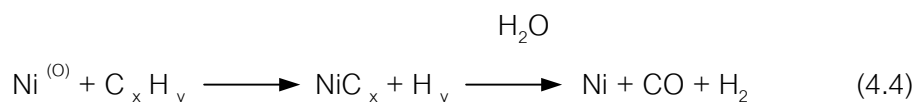
จากการศึกษาผลของตัวเร่งปฏิกิริยาต่อร้อยละของมีเทนที่ได้ พบว่าเมื่อร้อยละของตัวเร่งปฏิกิริยาเพิ่มขึ้นจากร้อยละ 1 เป็น 5 ร้อยละของมีเทนมีค่าลดลงจาก 42.75 เป็น 40.94 ดังรูปที่ 4.25

จากผลการทดลองสามารถอธิบายได้ดังนี้ นิกเกิลจะช่วยเร่งปฏิกิริยา Methane reforming ดังสมการ 4.2 และ 4.5 ทำให้มีเทนมีปริมาณลดลง



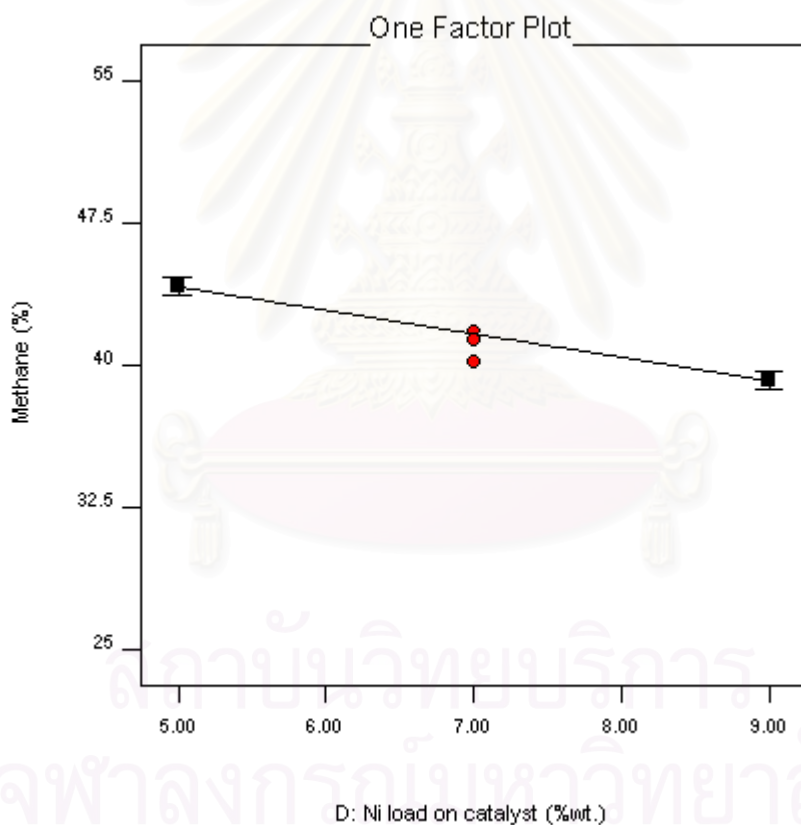
รูปที่ 4.25 ผลของร้อยละของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ต่อร้อยละของมีเทน

โดยกลไกการเกิดปฏิกิริยาอธิบายได้ดังสมการ 4.4



จากสมการ 4.4 นิกเกิลจะทำปฏิกิริยาแตกตัวสารประกอบไฮโดรคาร์บอน ได้เป็น นิกเกิลคาร์ไบด์ ( $\text{NiC}_x$ ) และไฮโดรเจน จากนั้นนิกเกิลคาร์ไบด์จะทำปฏิกิริยาต่อกับไอน้ำ ได้ คาร์บอนมอนอกไซด์และไฮโดรเจนเป็นแก๊สผลิตภัณฑ์

เมื่อมีการเพิ่มร้อยละของตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิล-อะลูมินาที่ใช้ ทำให้ปริมาณของ มีเทนลดลง ทั้งนี้เนื่องจากปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เพิ่มขึ้น ทำให้สัดส่วนของตัวเร่งปฏิกิริยาต่อ ปริมาณของสารประกอบไฮโดรคาร์บอนมีความเหมาะสมและเพียงพอในการเร่งปฏิกิริยามากขึ้น



รูปที่ 4.26 ผลของร้อยละของนิกเกิลในตัวเร่งปฏิกิริยาต่อร้อยละของมีเทน

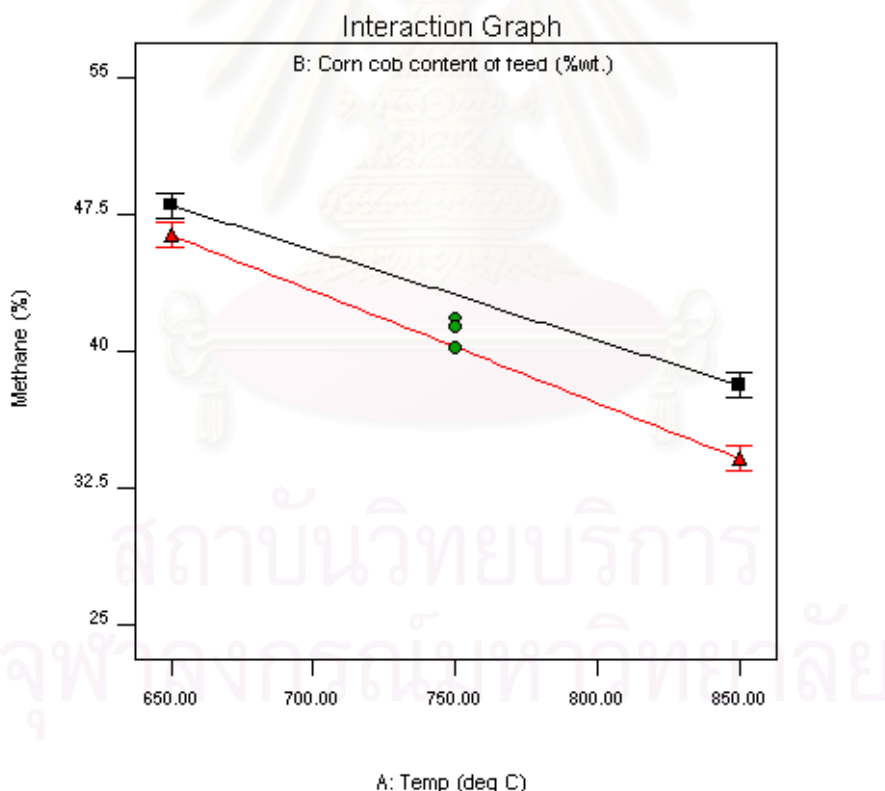
#### ผลของร้อยละนิกเกิลในตัวเร่งปฏิกิริยา

จากรูปที่ 4.26 เมื่อร้อยละของนิกเกิลเพิ่มขึ้นจากร้อยละ 1 เป็น 5 พบว่าร้อยละของมีเทนลดลงจาก 43.80 เป็น 39.06 ซึ่งสามารถอธิบายผลการทดลองได้ว่า การเพิ่มปริมาณของ นิกเกิลซึ่งเป็นโลหะว่องไวจะทำให้ตำแหน่งที่ถูกกระตุ้น (Active site) เพิ่มมากขึ้น โดยตำแหน่งที่

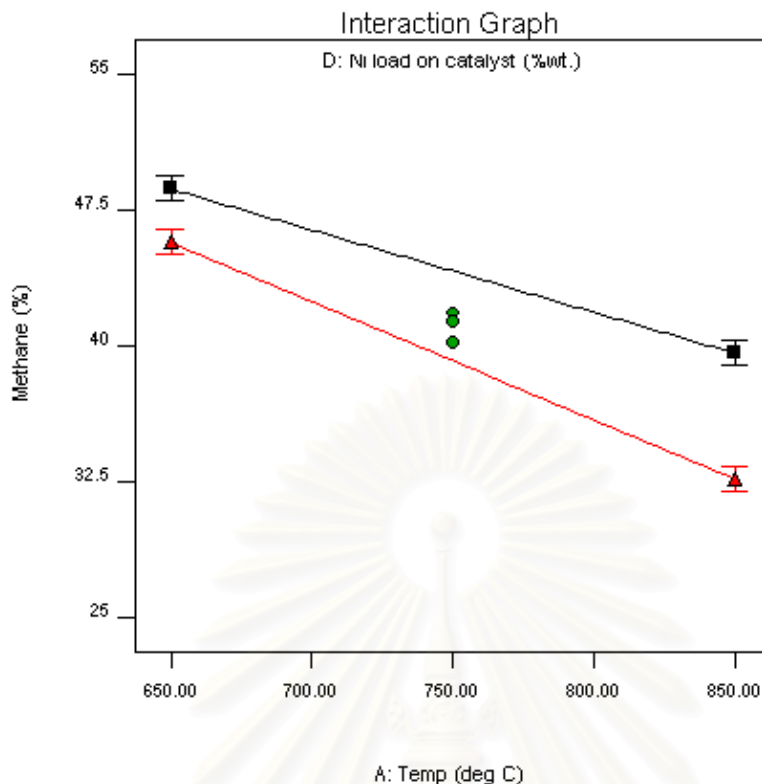
ถูกกระตุ้นนี้คือตำแหน่งที่ตัวเร่งปฏิกิริยาเข้าทำปฏิกิริยากับสารตั้งต้น ดังนั้นอัตราการเกิดปฏิกิริยา Methane reforming จะเพิ่มขึ้นทำให้ปริมาณของมีเทนซึ่งเป็นสารตั้งต้นที่เข้าทำปฏิกิริยาลดลง (อธิบายได้จากสมการ 4.2, 4.4 และ 4.5)

#### ผลของอันตรกิริยา

กราฟของอันตรกิริยาระหว่างอุณหภูมิและร้อยละของซังข้าวโพด (AB) และอันตรกิริยาระหว่างอุณหภูมิและร้อยละของนิกเกิล (AD) แสดงดังรูปที่ 4.27 และ 4.28 จากอันตรกิริยาระหว่างอุณหภูมิและร้อยละของซังข้าวโพดในเชื้อเพลิงผสม พบว่าที่อุณหภูมิต่ำ ร้อยละของซังข้าวโพดจะมีผลน้อย แต่มีผลแบบลบมากที่อุณหภูมิสูง และจากอันตรกิริยาอุณหภูมิและร้อยละของนิกเกิลในตัวเร่งปฏิกิริยา พบว่าที่อุณหภูมิต่ำ ร้อยละของนิกเกิลในตัวเร่งปฏิกิริยาจะมีผลน้อย แต่มีผลแบบลบมากที่อุณหภูมิสูงเช่นเดียวกัน ดังนั้นร้อยละของมีเทนที่ต่ำที่สุดจะเกิดขึ้นเมื่ออุณหภูมิร้อยละของซังข้าวโพดที่ใช้ และร้อยละของนิกเกิลในตัวเร่งปฏิกิริยาอยู่ที่ระดับต่ำ



รูปที่ 4.27 ผลของอันตรกิริยาระหว่างอุณหภูมิและร้อยละของซังข้าวโพดต่อร้อยละของมีเทน



รูปที่ 4.28 ผลของอันตรกิริยาระหว่างอุณหภูมิและร้อยละของนิกเกิลในตัวเร่งปฏิกิริยาต่อร้อยละของมีเทน

#### 4.4.1.4 คาร์บอนไดออกไซด์ (Carbon dioxide)

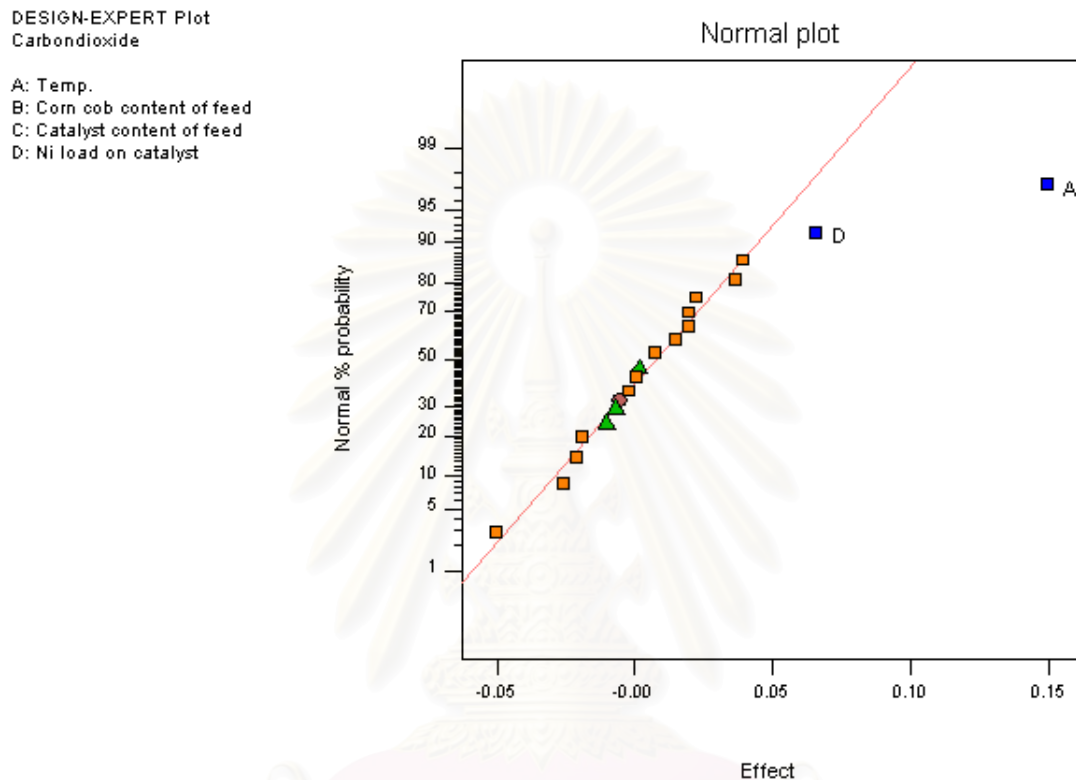
ตารางที่ 4.8 แสดงการวิเคราะห์ความแปรปรวนร้อยละของคาร์บอนไดออกไซด์ โดยใช้ค่า  $F_{0.05,1,16} = 4.49$  (ปารเมศ ชูติมา, 2545) จากตารางถ้า  $F_o > F_c$  แสดงว่า ปัจจัยนั้นมีผลต่อร้อยละของคาร์บอนไดออกไซด์ ที่ช่วงความเชื่อมั่นร้อยละ 95

ตารางที่ 4.8 การวิเคราะห์ความแปรปรวนร้อยละของคาร์บอนไดออกไซด์

ตัวแปร	SS	DF	MS	$F_o$	P-value	$F_c$
A	0.093	1	0.093	36.71	<0.001	4.49
D	0.017	1	0.017	6.67	0.0200	
Curvature	0.002	1	0.002	0.87	0.3648	
Error	0.041	16	0.002			
Total	0.15	19				



จากรูปที่ 4.29 แสดงผลของตัวแปรหลักต่อร้อยละของคาร์บอนไดออกไซด์ ตัวแปรทั้งหมดที่อยู่บนเส้นตรงจะสามารถตัดทิ้งได้ ตัวแปรที่เบี่ยงเบนออกจากแนวเส้นตรงถือเป็นตัวแปรที่มีความสำคัญ คือ อุณหภูมิ (A) และร้อยละของนิกเกิลในตัวเร่งปฏิกิริยา (D) โดยตัวแปรทุกตัวมีค่าเป็นบวกและผลของอุณหภูมิมีค่าสูงสุด



รูปที่ 4.29 Normal Probability Plot ของร้อยละของคาร์บอนไดออกไซด์

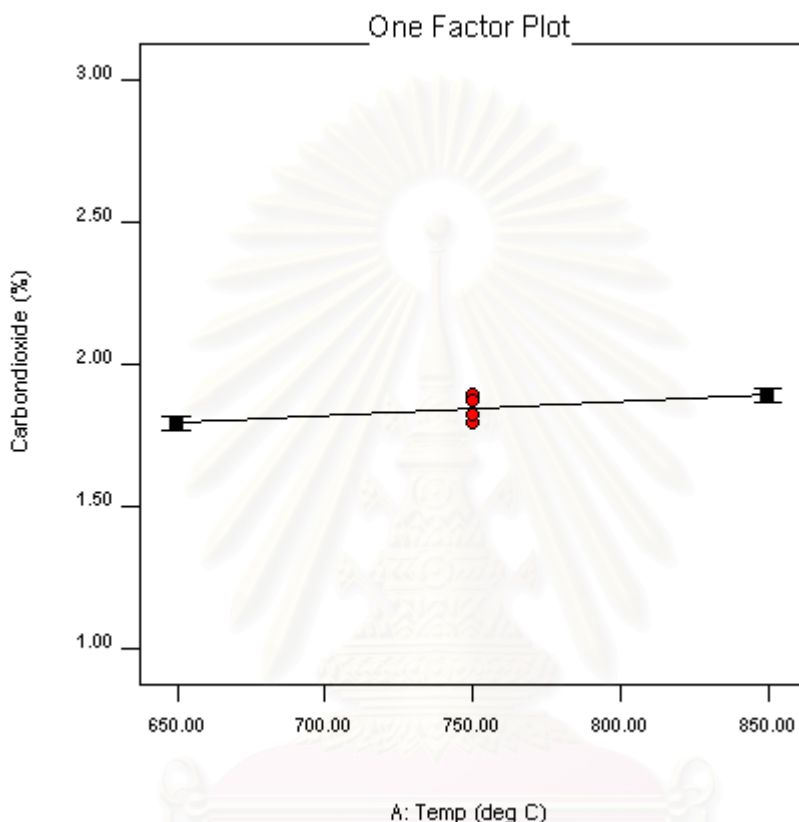
#### ผลของอุณหภูมิ

จากการศึกษาผลของอุณหภูมิต่อร้อยละของคาร์บอนไดออกไซด์ที่ได้ พบว่า เมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้นจาก 650 เป็น 850 องศาเซลเซียส ร้อยละของคาร์บอนไดออกไซด์เพิ่มขึ้นเล็กน้อย จาก 1.80 เป็น 1.94 ดังรูปที่ 4.30

โดยสามารถอธิบายผลการทดลองได้ดังสมการต่อไปนี้



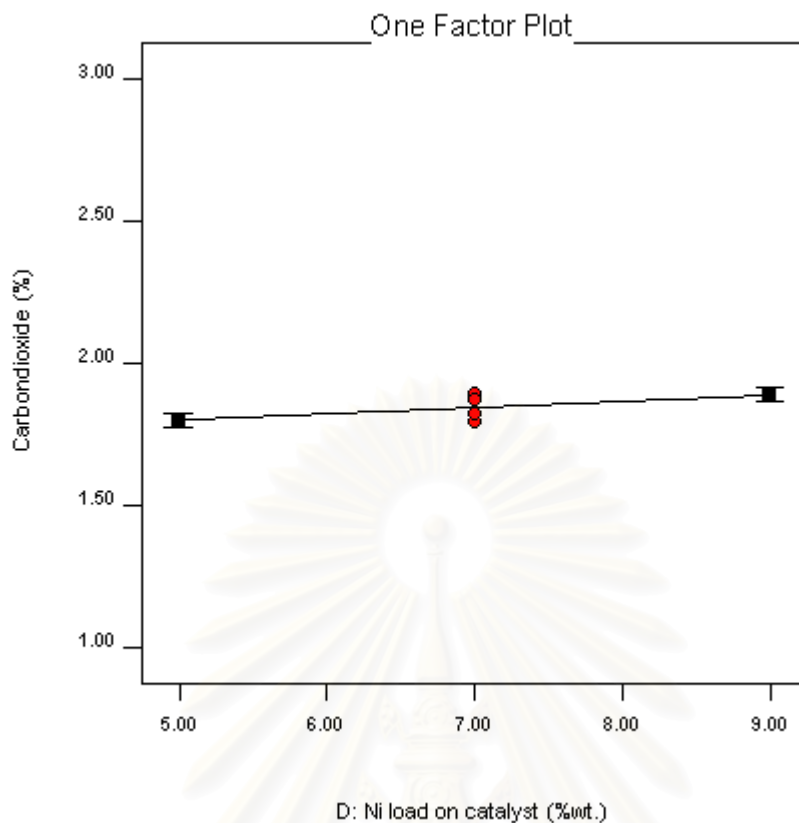
ทั้ง 2 สมการเป็นปฏิกิริยาคูดความร้อน (Endothermic reaction) เมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้นสมการทั้ง 2 สมการจะเกิดไปข้างหน้า จากสมการ 4.6 คาร์บอนไดออกไซด์เป็นผลิตภัณฑ์ที่ได้จากปฏิกิริยานี้ แล้วเปลี่ยนเป็นสารตั้งต้นในสมการ 4.7 ดังนั้นปริมาณของคาร์บอนไดออกไซด์ที่ได้จึงมีค่าเพิ่มขึ้นเล็กน้อยเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้น



รูปที่ 4.30 ผลของอุณหภูมิต่อร้อยละของคาร์บอนไดออกไซด์

#### ผลของร้อยละนิกเกิลในตัวเร่งปฏิกิริยา

จากรูปที่ 4.31 เมื่อร้อยละของนิกเกิลในตัวเร่งปฏิกิริยาเพิ่มขึ้นจากร้อยละ 5 เป็น 9 พบว่าร้อยละของคาร์บอนไดออกไซด์จะเพิ่มขึ้นเล็กน้อยจาก 1.81 เป็น 1.91 โดยสามารถอธิบายผลการทดลองได้ว่าการเพิ่มปริมาณของนิกเกิลซึ่งเป็นโลหะว่องไวจะทำให้ตำแหน่งที่ถูกกระตุ้น (Active site) เพิ่มมากขึ้น โดยตำแหน่งที่ถูกกระตุ้นนี้คือตำแหน่งที่ตัวเร่งปฏิกิริยาเข้าทำปฏิกิริยากับสารตั้งต้น ดังนั้นอัตราการเกิดปฏิกิริยา Methane reforming จะเพิ่มขึ้นทำให้ได้ปริมาณของคาร์บอนไดออกไซด์เพิ่มขึ้นเพียงเล็กน้อย (อธิบายได้จากสมการ 4.4 และ 4.5)



รูปที่ 4.31 ผลของร้อยละของนิกเกิลในตัวเร่งปฏิกิริยาต่อร้อยละของคาร์บอนไดออกไซด์

#### 4.4.2 ผลของปัจจัยที่มีต่อองค์ประกอบของซาร์

ผลิตภัณฑ์ซาร์ที่ได้จากกระบวนการไพโรไลซิสของชีวมวล ได้นำมาศึกษาสมบัติโดยการวิเคราะห์แบบประมาณ (Proximate analysis) เพื่อศึกษาร้อยละขององค์ประกอบ คือ สารระเหย เถ้า และคาร์บอนคงตัว แสดงผลดังตารางที่ 4.9

สถาบันวิทยบริการ  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ตารางที่ 4.9 ผลการออกแบบการทดลองและร้อยละขององค์ประกอบของชาร์

การทดลอง	ตัวแปร				องค์ประกอบของแก๊สผลิตภัณฑ์			
	A	B	C	D	Char yield (%)	สารระเหย (%)	คาร์บอนคงตัว (%)	เถ้า (%)
1	750	50	3	7	31.4	23.0	66.0	11.0
2	650	100	1	5	32.3	17.7	77.9	3.4
3	850	0	5	9	29.3	15.8	67.4	16.8
4	650	0	5	5	37.7	29.7	53.2	19.1
5	650	100	5	9	32.9	18.5	78.2	3.3
6	650	0	5	9	37.0	29.0	55.3	15.7
7	750	50	3	7	32.1	22.7	66.6	10.6
8	850	0	1	9	29.8	15.8	68.5	15.7
9	650	0	1	9	36.6	29.7	53.8	16.5
10	850	100	1	9	27.1	9.8	86.6	4.6
11	650	0	1	5	36.8	30.0	54.0	16.0
12	850	100	5	9	26.9	8.7	87.1	4.2
13	850	100	5	5	26.6	8.6	87.0	4.4
14	750	50	3	7	31.7	22.3	66.2	11.5
15	650	100	1	9	32.5	18.9	77.9	3.2
16	650	100	5	5	33.0	18.3	78.1	3.6
17	850	0	1	5	28.9	16.2	66.6	17.2
18	750	50	3	7	31.0	22.5	66.1	11.4
19	850	0	5	5	29.7	16.8	65.8	17.4
20	850	100	1	5	27.5	8.8	86.9	4.3

เมื่อ

A คือ อุณหภูมิ

B คือ ร้อยละของซังข้าวโพดในเชื้อเพลิงผสม

C คือ ร้อยละของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้

D คือ ร้อยละของนิกเกิลในตัวเร่งปฏิกิริยา

#### 4.4.2.1 สารระเหย (Volatile matter)

ตารางที่ 4.10 แสดงการวิเคราะห์ความแปรปรวนร้อยละของสารระเหย โดยใช้ค่า  $F_{0.05,1,15} = 4.54$  (พารามิเตอร์สุติมา, 2545) จากตารางถ้า  $F_o > F_c$  แสดงว่า ปัจจัยนั้นมีผลต่อร้อยละสารระเหย ที่ช่วงความเชื่อมั่นร้อยละ 95 และจากค่า Curvature พบว่ามีค่า  $F_o > F_c$  แสดงว่าปัจจัยมีผลต่อการเปลี่ยนแปลงร้อยละสารระเหยแบบไม่เป็นเชิงเส้น (Non linear)

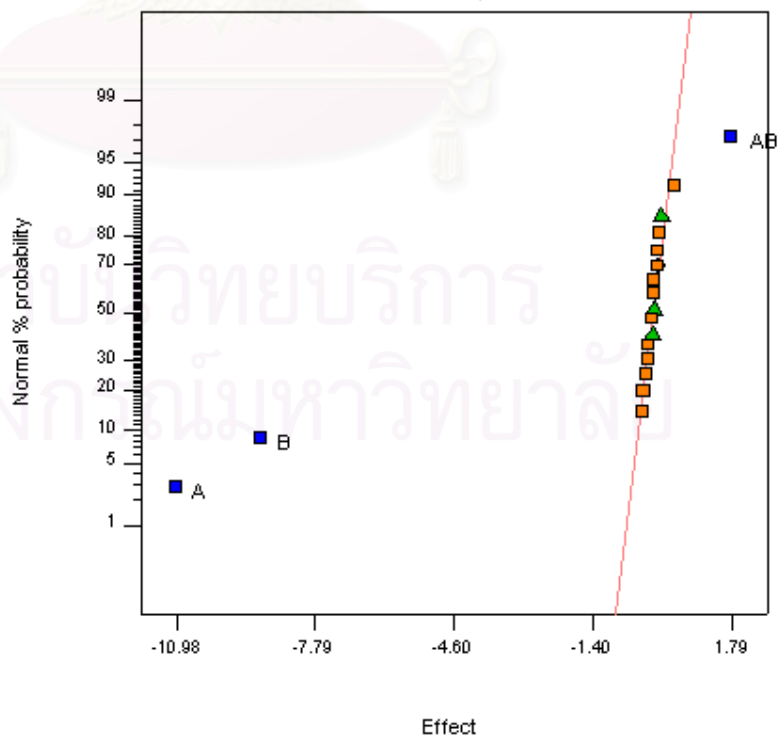
ตารางที่ 4.10 การวิเคราะห์ความแปรปรวนของร้อยละของสารระเหย

ตัวแปร	SS	DF	MS	$F_o$	P-value	$F_c$
A	520.98	1	520.98	1389.96	<0.0001	4.54
B	339.48	1	339.48	2476.93	<0.0001	
AB	16.61	1	16.61	1614.01	<0.0001	
Curvature	60.73	1	60.73	78.95	<0.0001	
Error	3.16	15	0.21			
Total	940.95	19				

DESIGN-EXPERT Plot  
Volatile matter

A: Temp.  
B: Corn cob content of feed  
C: Catalyst content of feed  
D: Ni load on catalyst

Normal plot

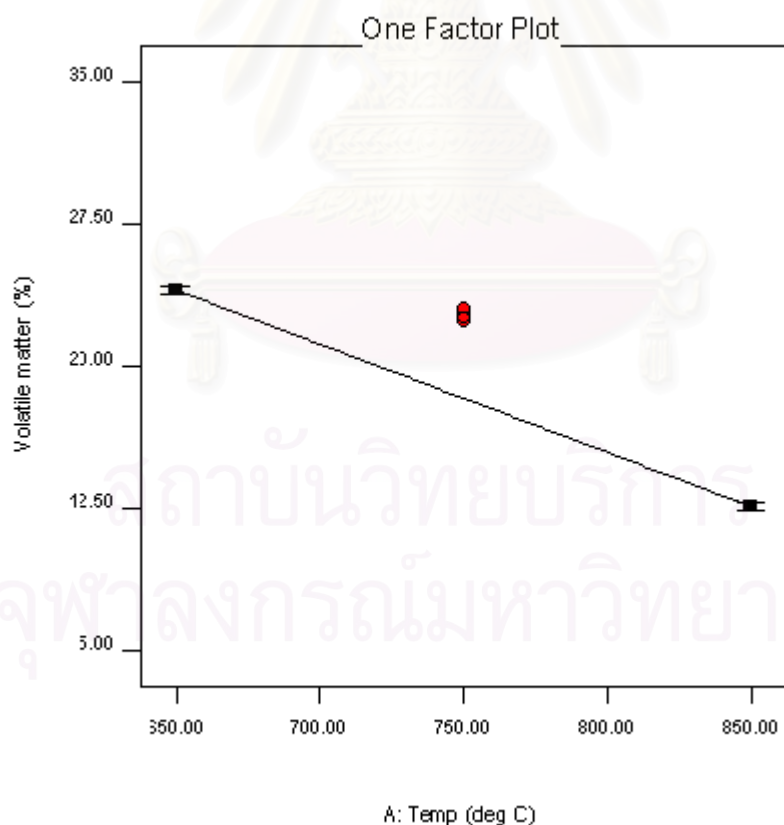


รูปที่ 4.32 Normal Probability Plot ของร้อยละสารระเหย

จากรูปที่ 4.32 แสดงผลของตัวแปรหลักต่อร้อยละสารระเหย ตัวแปรทั้งหมดที่อยู่บนเส้นตรงจะสามารถตัดทิ้งได้ ตัวแปรที่เบี่ยงเบนออกจากแนวเส้นตรงถือเป็นตัวแปรที่มีความสำคัญ คือ อุณหภูมิ (A) และร้อยละของซังข้าวโพดในเชื้อเพลิงผสม (B) และอันตรกิริยาระหว่างอุณหภูมิและร้อยละของซังข้าวโพดในเชื้อเพลิงผสม (AB) โดยอุณหภูมิและร้อยละของซังข้าวโพดมีผลแบบลบ คือเมื่อปัจจัยมีค่าเพิ่มขึ้น ร้อยละสารระเหยจะลดลง ส่วนอันตรกิริยา AB มีผลแบบบวก คือเมื่อปัจจัยมีค่าเพิ่มขึ้น ร้อยละสารระเหยจะเพิ่มขึ้น

#### ผลของอุณหภูมิ

จากรูปที่ 4.33 พบว่า เมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้น ร้อยละของสารระเหยจะมีแนวโน้มลดลงแบบไม่เป็นเชิงเส้น (Non linear) และจากตารางที่ 4.10 พบว่าค่า Curvature มีค่า  $F_0 > F_c$  โดยเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้นจาก 650 เป็น 850 องศาเซลเซียส พบว่าร้อยละสารระเหยลดลงจาก 25.30 เป็น 12.50 เนื่องจากสารระเหยในซังข้าวโพดและถ่านหินจะสลายตัวหรือถูกปลดปล่อยออกมาได้มากที่อุณหภูมิสูง โดยที่อุณหภูมิต่ำ สารระเหยเพียงบางส่วนจะถูกปลดปล่อยออกมา

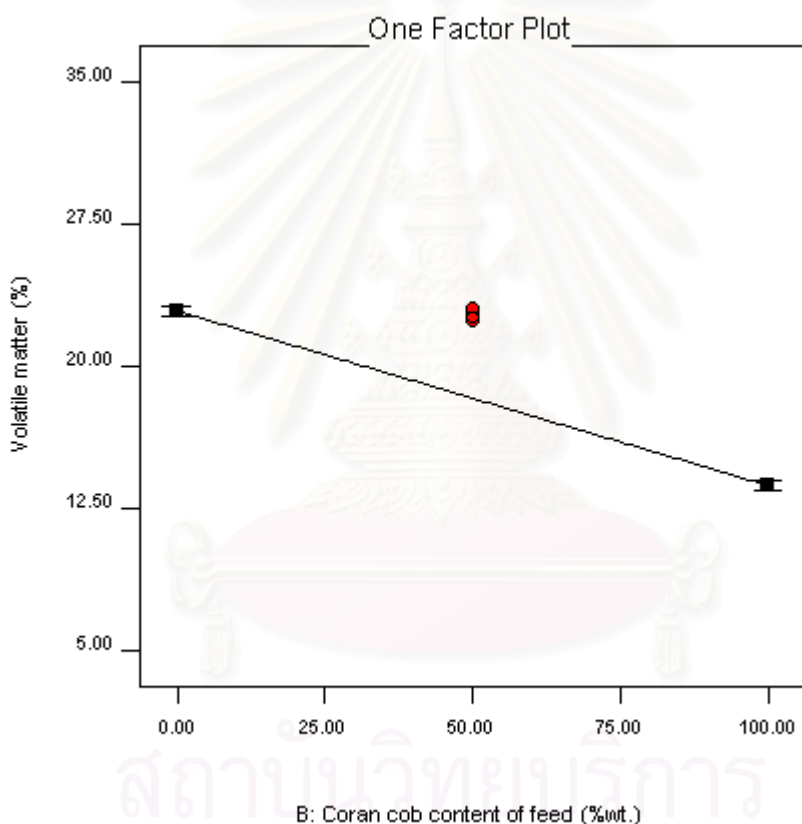


รูปที่ 4.33 ผลของอุณหภูมิต่อร้อยละสารระเหย



### ผลของร้อยละของซังข้าวโพดในเชื้อเพลิงผสม

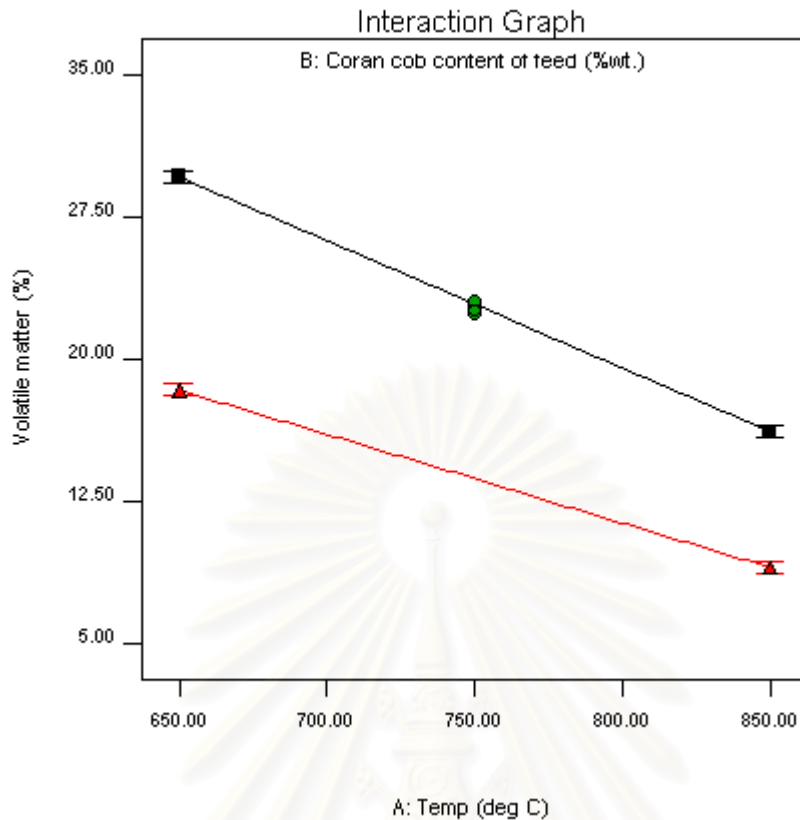
จากรูปที่ 4.34 พบว่า เมื่อร้อยละของซังข้าวโพดในเชื้อเพลิงผสมเพิ่มขึ้น ร้อยละของสารระเหยจะมีแนวโน้มลดลงแบบไม่เป็นเชิงเส้น (Non linear) และจากตารางที่ 4.10 พบว่าค่า Curvature มีค่า  $F_0 > F_c$  โดยเมื่อร้อยละของซังข้าวโพดในเชื้อเพลิงผสมเพิ่มขึ้นจากร้อยละ 0 เป็น 100 พบว่าร้อยละสารระเหยลดลงจาก 23.50 เป็น 12.65 เนื่องจากสารระเหยในซังข้าวโพดมีปริมาณสูงและสลายตัวได้ดีกว่าถ่านหินที่อุณหภูมิเดียวกัน ดังนั้นเมื่อปริมาณของซังข้าวโพดในเชื้อเพลิงเพิ่มขึ้น ปริมาณของสารระเหยจะเพิ่มขึ้นและเกิดการสลายตัวได้มาก ทำให้สารระเหยในผลิตภัณฑ์คาร์มีปริมาณต่ำ



รูปที่ 4.34 ผลของร้อยละของซังข้าวโพดในเชื้อเพลิงผสมต่อร้อยละสารระเหย

### ผลของอันตรกิริยา

กราฟของอันตรกิริยาระหว่างอุณหภูมิและร้อยละของซังข้าวโพดในเชื้อเพลิงผสม (AB) แสดงดังรูปที่ 4.35 พบว่า ร้อยละของซังข้าวโพดจะมีผลแบบลบมากที่อุณหภูมิต่ำ แต่มีผลน้อยที่อุณหภูมิสูง



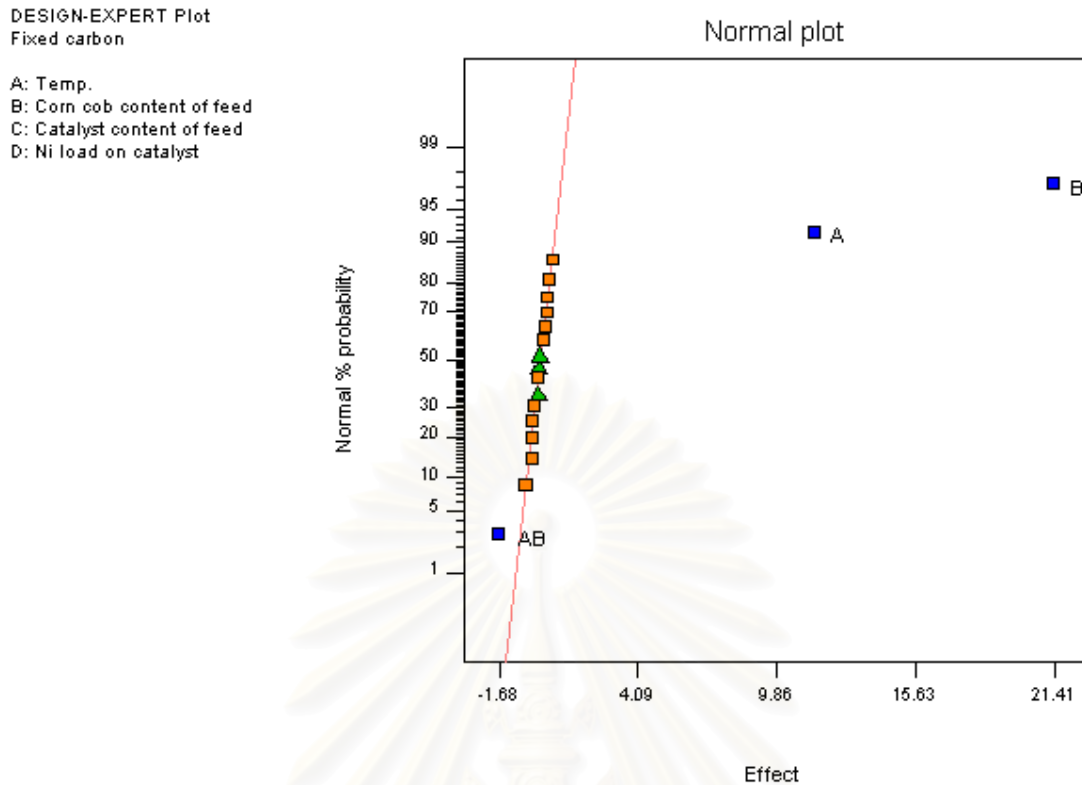
รูปที่ 4.35 ผลของอันตรกิริยาระหว่างอุณหภูมิและร้อยละของซังข้าวโพดต่อร้อยละสารระเหย

#### 4.4.2.3 คาร์บอนคงตัว (Fixed carbon)

ตารางที่ 4.11 แสดงการวิเคราะห์ความแปรปรวนร้อยละของคาร์บอนคงตัว โดยใช้ค่า  $F_{0.05,1,15} = 4.54$  (พารามิเตอร์ ชูติมา, 2545) จากตารางถ้า  $F_o > F_c$  แสดงว่า ปัจจัยนั้นมีผลต่อร้อยละสารระเหย ที่ช่วงความชื้นร้อยละ 95 และจากค่า Curvature พบว่ามีค่า  $F_o > F_c$  แสดงว่าปัจจัยมีผลต่อการเปลี่ยนแปลงร้อยละคาร์บอนคงตัวแบบไม่เป็นเชิงเส้น (Non linear)

ตารางที่ 4.11 การวิเคราะห์ความแปรปรวนของร้อยละของคาร์บอนคงตัว

ตัวแปร	SS	DF	MS	$F_o$	P-value	$F_c$
A	478.52	1	478.52	1063.37	<0.0001	4.54
B	1916.25	1	1916.25	4258.33	<0.0001	
AB	17.02	1	17.02	37.81	<0.0001	
Curvature	89.68	1	89.68	199.28	<0.0001	
Error	6.75	15	0.45			
Total	2508.21	19				

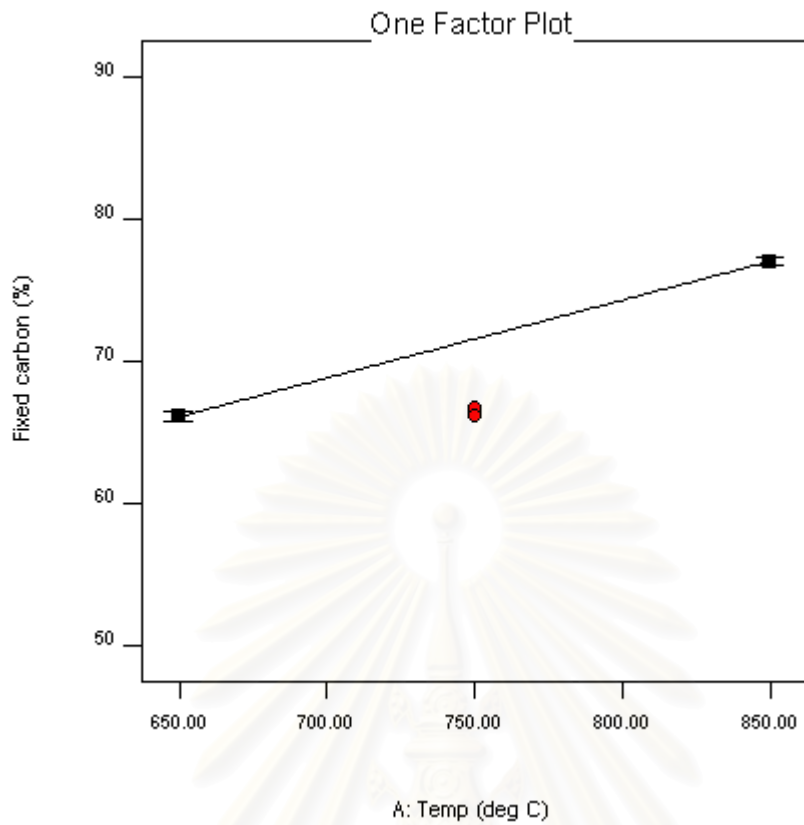


รูปที่ 4.36 Normal Probability Plot ของร้อยละคาร์บอนคงตัว

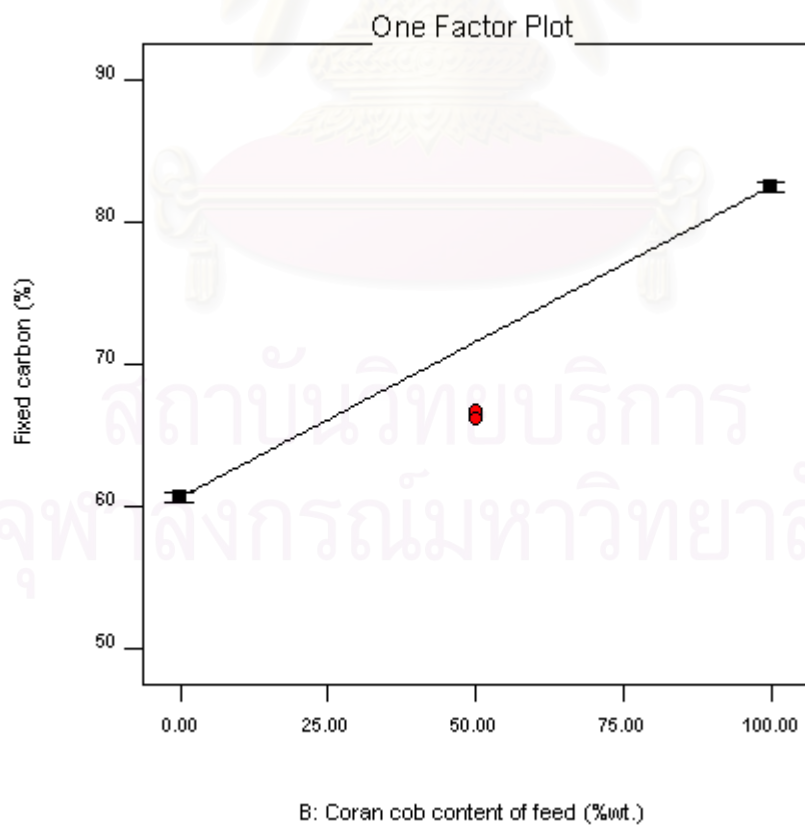
จากรูปที่ 4.36 แสดงผลของตัวแปรหลักต่อร้อยละคาร์บอนคงตัว ตัวแปรทั้งหมดที่อยู่บนเส้นตรงจะสามารถตัดทิ้งได้ ตัวแปรที่เบี่ยงเบนออกจากแนวเส้นตรงถือเป็นตัวแปรที่มีความสำคัญ คือ อุณหภูมิ (A) ร้อยละของซังข้าวโพดในเชื้อเพลิงผสม (B) และอันตรกิริยาระหว่างอุณหภูมิและร้อยละของซังข้าวโพดในเชื้อเพลิงผสม (AB) โดยตัวแปร อุณหภูมิและร้อยละของซังข้าวโพดในเชื้อเพลิงผสมมีผลแบบบวก คือเมื่อปัจจัยมีค่าเพิ่มขึ้น ร้อยละคาร์บอนคงตัวจะเพิ่มขึ้น ส่วนอันตรกิริยา AB มีผลแบบลบ คือเมื่อปัจจัยมีค่าเพิ่มขึ้น ร้อยละคาร์บอนคงตัวจะมีค่าลดลง

#### ผลของอุณหภูมิ

จากรูปที่ 4.37 พบว่าเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้น ร้อยละของคาร์บอนคงตัวจะมีแนวโน้มเพิ่มขึ้นแบบไม่เป็นเชิงเส้น (Non linear) และจากตารางที่ 4.11 พบว่าค่า Curvature มีค่า  $F_o > F_c$  โดยเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้นจาก 650 เป็น 850 องศาเซลเซียส พบว่าร้อยละคาร์บอนคงตัวเพิ่มขึ้นจาก 66.50 เป็น 77.75 เนื่องจากคาร์บอนในซังข้าวโพดและถ่านหินจะอยู่ในรูปของโครงสร้างของสารอินทรีย์ที่เป็นองค์ประกอบหลักของซังข้าวโพดและถ่านหิน ดังนั้นเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้น สารอินทรีย์จะเกิดการสลายตัวได้มากขึ้น ทำให้เหลือโครงสร้างที่เป็นคาร์บอนคงตัวเป็นส่วนใหญ่



รูปที่ 4.37 ผลของอุณหภูมิต่อร้อยละคาร์บอนคงตัว



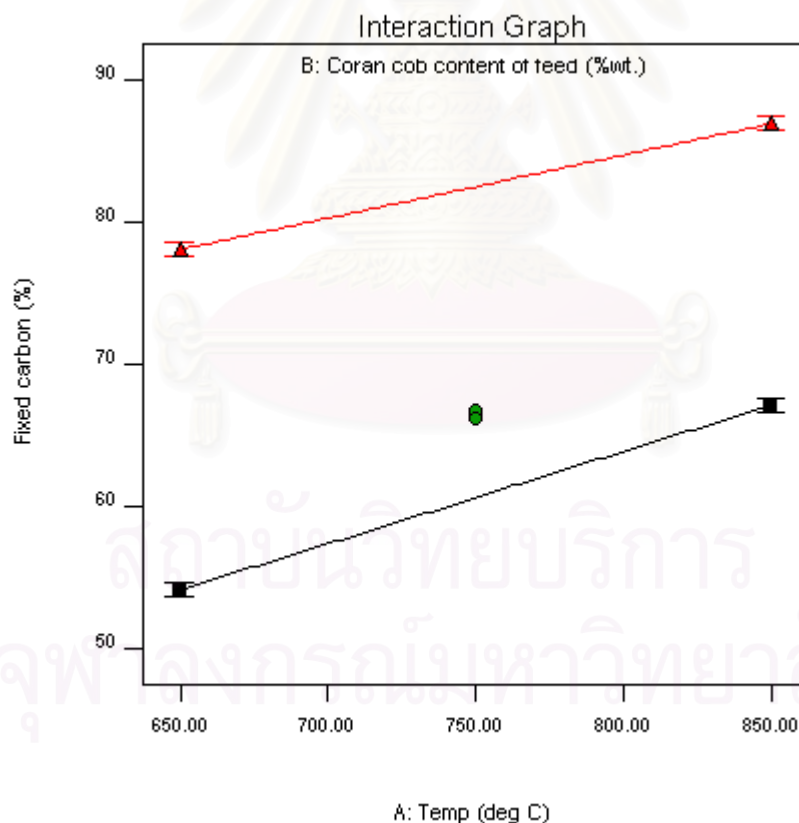
รูปที่ 4.38 ผลของร้อยละของซึ่งข้าวโพดในเชื้อเพลิงผสมต่อร้อยละคาร์บอนคงตัว

### ผลของร้อยละของซังข้าวโพดในเชื้อเพลิงผสม

จากรูปที่ 4.38 พบว่าอุณหภูมิเพิ่มขึ้น ร้อยละคาร์บอนคงตัวจะมีแนวโน้มเพิ่มขึ้นแบบไม่เป็นเชิงเส้น (Non linear) และจากตารางที่ 4.9 พบว่าค่า Curvature มีค่า  $F_o > F_c$  โดยเมื่อร้อยละของซังข้าวโพดในเชื้อเพลิงผสมเพิ่มขึ้น ร้อยละคาร์บอนคงตัวเพิ่มขึ้นจากร้อยละ 60.50 เป็น 83.50 จากผลการทดลองที่ได้เนื่องจากซังข้าวโพดมีองค์ประกอบของสารระเหยและโครงสร้างที่เป็นสารอินทรีย์สูงกว่าถ่านหิน ซึ่งสารระเหยและสารอินทรีย์นี้จะถูกปลดปล่อยหรือสลายตัวได้มาก ทำให้สัดส่วนของคาร์บอนคงตัวในผลิตภัณฑ์ที่ได้มีค่าสูงขึ้นเมื่อร้อยละของซังข้าวโพดเพิ่มขึ้น

### ผลของอันตรกิริยา

กราฟของอันตรกิริยาระหว่างอุณหภูมิและร้อยละของซังข้าวโพดในเชื้อเพลิงผสม (AB) แสดงดังรูปที่ 4.39 พบว่าอุณหภูมิต่ำ ร้อยละของซังข้าวโพดจะมีผลแบบบวกใกล้เคียงกับที่อุณหภูมิสูง



รูปที่ 4.39 ผลของอันตรกิริยาระหว่างอุณหภูมิและร้อยละของซังข้าวโพดต่อร้อยละคาร์บอนคงตัว

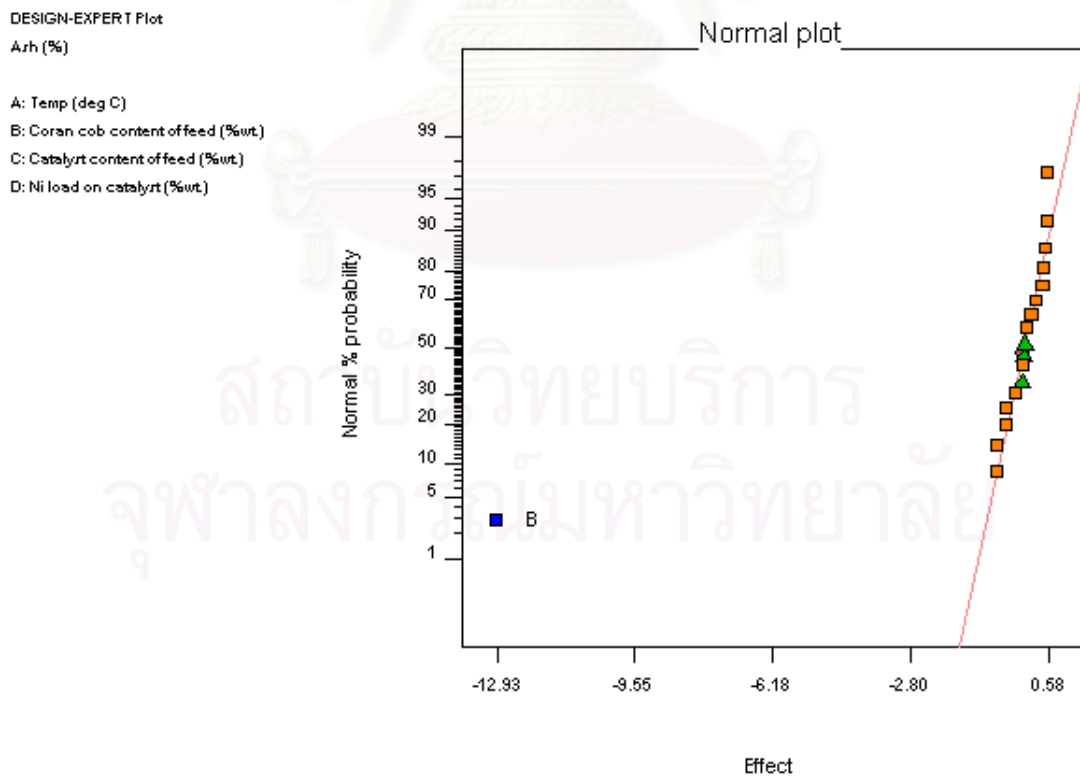
#### 4.4.2.4 เถ้า (Ash)

ตารางที่ 4.12 แสดงการวิเคราะห์ความแปรปรวนร้อยละเถ้า โดยใช้ค่า  $F_{0.05,1,17} = 4.4$  (พารามิเตอร์ ชูติมา, 2545) จากตารางถ้า  $F_o > F_c$  แสดงว่า ปัจจัยนั้นมีผลต่อร้อยละสารระเหยในช่วงความเชื่อมั่นร้อยละ 95

จากรูปที่ 4.40 แสดงผลของตัวแปรหลักต่อร้อยละเถ้า ตัวแปรทั้งหมดที่อยู่บนเส้นตรงจะสามารถตัดทิ้งได้ ตัวแปรที่เบี่ยงเบนออกจากแนวเส้นตรงถือเป็นตัวแปรที่มีความสำคัญ คือ ร้อยละของซังข้าวโพดในเชื้อเพลิงผสม (B) โดยตัวแปรร้อยละของซังข้าวโพดในเชื้อเพลิงผสมมีผลแบบลบ คือเมื่อร้อยละของซังข้าวโพดในเชื้อเพลิงผสมมีค่าเพิ่มขึ้น ร้อยละของเถ้าจะลดลง

ตารางที่ 4.12 การวิเคราะห์ความแปรปรวนของร้อยละของเถ้า

ตัวแปร	SS	DF	MS	$F_o$	P-value	$F_c$
B	668.22	1	668.22	975.72	<0.0001	4.45
Curvature	1.98	1	1.98	2.90	0.1069	
Error	11.64	17	11.64			
Total	681.85	19				

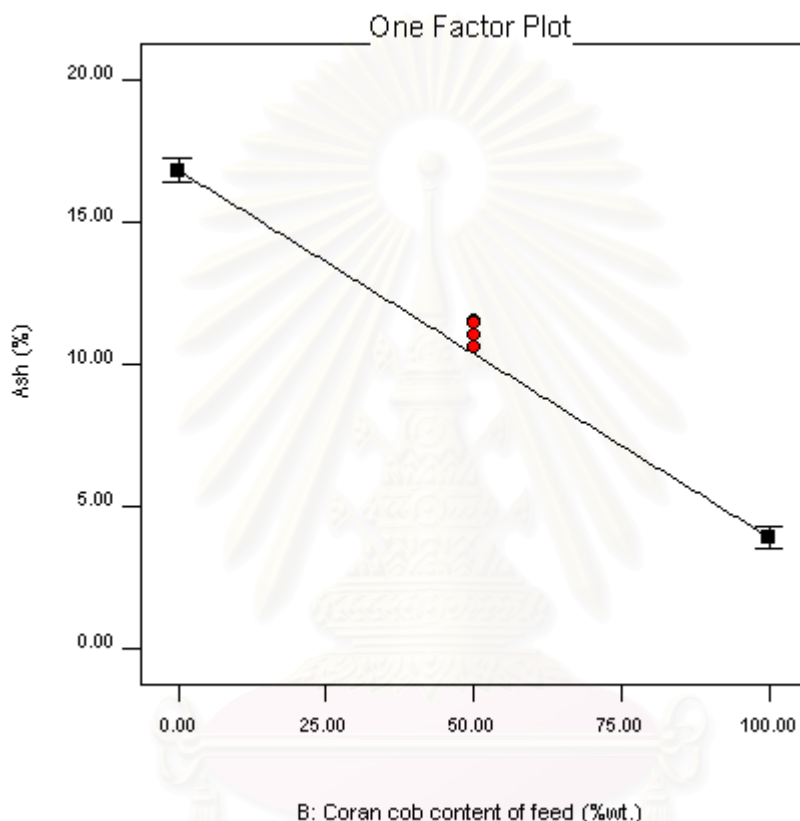


รูปที่ 4.40 Normal Probability Plot ของร้อยละเถ้า

ผลของร้อยละของซังข้าวโพดในเชื้อเพลิงผสม



เมื่อร้อยละของซังข้าวโพดในเชื้อเพลิงผสมเพิ่มขึ้นจาก 0 เป็น 100 พบว่าร้อยละของเถ้าลดลงอย่างมากจาก 17.15 เป็น 3.50 ดังรูปที่ 4.43 เนื่องจากซังข้าวโพดมีองค์ประกอบของเถ้าร้อยละ 2.06 ส่วนถ่านหินมีเถ้าเป็นองค์ประกอบสูงกว่าคือร้อยละ 25.70 เมื่อร้อยละของซังข้าวโพดในเชื้อเพลิงผสมเพิ่มขึ้น จึงทำให้ผลิตภัณฑ์ที่ได้มีเถ้าเป็นองค์ประกอบลดลง



รูปที่ 4.41 ผลของร้อยละของซังข้าวโพดในเชื้อเพลิงผสมต่อร้อยละเถ้า

สถาบันวิทยบริการ  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

## บทที่ 5

### สรุปผลการทดลอง และข้อเสนอแนะ

#### 5.1 สรุปผลการทดลอง

จากการวิจัยไพโรไลซิสของชีวมวลโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาในฟลูอิดไดซ์เบดแบบหมุนเวียน สามารถสรุปผลการทดลองได้ดังนี้

##### 5.1.1 ผลของการศึกษาสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิล-อะลูมินา

ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิล-อะลูมินา เมื่อมีร้อยละของนิกเกิลเพิ่มขึ้นพบว่ามีความพื้นที่ผิว BET ลดลง เนื่องจากนิกเกิลจะไปเกาะหรือฝังตัวที่บริเวณผิวและปากของรูพรุนของอะลูมินา ดังนั้นเมื่อปริมาณของนิกเกิลเพิ่มมากขึ้นจะทำให้พื้นที่ผิว BET ยิ่งมีค่าลดลง และเมื่อวิเคราะห์ลักษณะพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิล-อะลูมินาด้วยเครื่อง Scanning Electron Microscope หรือ SEM พบว่าลักษณะพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลบนแกมมาอะลูมินามีลักษณะพื้นผิวขรุขระและเป็นรูพรุน มีการเกาะตัวของนิกเกิลเป็นเม็ดเล็ก ๆ ที่พื้นผิว โดยเมื่อร้อยละของนิกเกิลในตัวเร่งปฏิกิริยาเพิ่มขึ้น การกระจายตัวของนิกเกิลในตัวเร่งปฏิกิริยาจะเพิ่มขึ้น

##### 5.1.2 การสลายตัวทางความร้อนของซังข้าวโพดและถ่านหิน

ผลการวิเคราะห์การสลายตัวระหว่างการไพโรไลซิสพบว่า ระหว่างการไพโรไลซิสซังข้าวโพดเกิดการเปลี่ยนแปลงน้ำหนักที่สำคัญแบ่งออกเป็น 3 ช่วงคือ ช่วงที่ 1 เกิดขึ้นสูงสุดที่อุณหภูมิประมาณ 76.8 องศาเซลเซียส เป็นการสูญเสียน้ำหนักของความชื้น ช่วงที่ 2 เกิดการสลายตัวของเฮมิเซลลูโลสและเซลลูโลสในช่วงอุณหภูมิ 200-400 องศาเซลเซียส และช่วงที่ 3 เกิดการสลายตัวของลิกนินเป็นช่วงกว้าง ตั้งแต่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส

ส่วนการสลายตัวทางความร้อนของถ่านหิน พบว่าการสูญเสียน้ำหนักของถ่านหินปรากฏที่ 2 พีคที่ชัดเจน โดยพีคแรกที่อุณหภูมิ 96.8 องศาเซลเซียส เป็นการสูญเสียความชื้น ส่วนพีคที่ 2 แบ่งออกเป็น 2 ช่วงอุณหภูมิ โดยสารระเหยจะถูกปล่อยในช่วงอุณหภูมิ 250-490 องศาเซลเซียส ส่วนทาร์ สารประกอบไฮโดรคาร์บอนและแก๊สจะถูกปลดปล่อยในช่วง 490-640 องศาเซลเซียส

ขณะที่แก๊สที่ไม่ควบแน่น (Noncondensable gas) จะถูกปล่อยออกมาที่อุณหภูมิสูงกว่า 640 องศาเซลเซียส ซึ่งเป็นผลมาจากการเกิด Ring Condensation ซึ่งเป็นผลทำให้เกิด Coke

เมื่อศึกษาการสลายตัวของของผสมระหว่างซังข้าวโพดและถ่านหินพบว่า เมื่อปริมาณของซังข้าวโพดในของผสมเพิ่มขึ้น ปริมาณคาร์ที่ได้จะลดลง และเมื่อส่วนผสมของซังข้าวโพดเพิ่มขึ้น ลักษณะของการสลายตัวของของผสมจะมีแนวโน้มกลับสู่สภาพเดิมของการสลายตัวของซังข้าวโพด

นอกจากนี้ ที่อัตราการให้ความร้อนสูงจะทำให้อุณหภูมิที่เกิดการสูญเสียไอน้ำหนักที่สำคัญสูงกว่าและเกิดการสูญเสียไอน้ำหนักมากกว่าที่อัตราการให้ความร้อนต่ำ เนื่องจากที่อัตราการให้ความร้อนต่ำ เวลาที่ใช้ในการเพิ่มความร้อนระบบช้าเพียงพอที่ทำให้ปฏิกิริยาการสลายตัวบางส่วนเกิดสมดุลระหว่างช่วงอุณหภูมิ ทำให้อุณหภูมิที่เกิดการสูญเสียไอน้ำหนักต่ำกว่าและเกิดการสูญเสียไอน้ำหนักน้อยกว่า

### 5.1.3 ไพโรไลซิสของชีวมวลโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาในฟลูอิด์เบดแบบหมุนเวียน

จากการทดลองภาวะที่เหมาะสมต่อการทดลอง โดยได้แก๊สสังเคราะห์ปริมาณสูงสุดคือที่อุณหภูมิ 850 องศาเซลเซียส ร้อยละของซังข้าวโพดในเชื้อเพลิงผสมเท่ากับ 100 โดยประยุกต์ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาร้อยละ 5 และร้อยละของนิกเกิลในตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิล-อะลูมินาเท่ากับ 9 โดยได้แก๊สไฮโดรเจน และแก๊สคาร์บอนมอนนอกไซด์เท่ากับร้อยละ 52.0 และ 18.0 ตามลำดับ เมื่อคิดเป็นอัตราส่วนไฮโดรเจนต่อคาร์บอนมอนนอกไซด์ ( $H_2/CO$ ) เท่ากับ 2.89

#### 5.1.3.1 ผลของปัจจัยต่อองค์ประกอบของแก๊สผลิตภัณฑ์

##### อุณหภูมิ

เมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้น ร้อยละความเข้มข้นของไฮโดรเจน คาร์บอนมอนนอกไซด์ และคาร์บอนไดออกไซด์มีค่าเพิ่มขึ้น ส่วนมีเทนมีร้อยละความเข้มข้นลดลง เนื่องจากการเกิดปฏิกิริยา Hydrolysis และ Methane reforming

##### ร้อยละของซังข้าวโพดในเชื้อเพลิงผสม

เมื่อร้อยละของซังข้าวโพดเพิ่มขึ้น ร้อยละความเข้มข้นของไฮโดรเจนเพิ่มขึ้น ส่วนร้อยละความเข้มข้นของมีเทนลดลง โดยร้อยละความเข้มข้นของไฮโดรเจนที่เพิ่มขึ้น เนื่องจากซังข้าวโพดมีโครงสร้างเป็นร่างแหของสายโซ่อะลิฟาติก พันธะส่วนใหญ่เป็นพันธะเดี่ยวคือ C-C ซึ่งมีพลังงานในการแตกพันธะต่ำ ส่วนถ่านหินมีโครงสร้างส่วนใหญ่เป็นวงแหวนอะโรมาติก

(Aromatic) เชื่อมต่อกันด้วยสายโซ่อะลิฟาติก พันธะส่วนใหญ่เป็นพันธะคู่คือ C=C ซึ่งต้องการพลังงานในการแตกพันธะสูง ดังนั้นซังข้าวโพดจะเกิดการเผาไหม้ได้ดีกว่าถ่านหิน นอกจากนี้ ซังข้าวโพดยังมีไฮโดรเจนเป็นองค์ประกอบสูงกว่าคือร้อยละ 5.795 ส่วนถ่านหินมีไฮโดรเจนเป็นองค์ประกอบร้อยละ 5.161 ดังนั้นซังข้าวโพดจึงให้ผลิตภัณฑ์ไฮโดรเจนปริมาณที่มากกว่าถ่านหิน

ร้อยละความเข้มข้นของมีเทนที่ลดลง เนื่องจากโครงสร้างของถ่านหินเป็นอะโรมาติกเป็นส่วนใหญ่และมีโครงสร้างซับซ้อน เมื่อเกิดการสลายตัวจากการเผาไหม้ จะได้ผลิตภัณฑ์ที่เป็นทาร์และสารประกอบไฮโดรคาร์บอนที่มีมวลโมเลกุลสูง เมื่อเกิดการแตกตัวและสลายตัวต่อไปจะได้สารประกอบไฮโดรคาร์บอนที่มีมวลโมเลกุลต่ำ เช่น  $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5$  ปริมาณมาก ส่วนซังข้าวโพดเป็นสารประกอบคาร์โบไฮเดรต มีโครงสร้างเป็นร่างแหของสายโซ่อะลิฟาติก เมื่อเกิดการสลายตัวจากความร้อนจะทำให้ได้ทาร์และสารประกอบไฮโดรคาร์บอนที่มีมวลโมเลกุลไม่สูงมากเมื่อเกิดการสลายตัวต่อไปจะได้สารประกอบไฮโดรคาร์บอนที่มีมวลโมเลกุลต่ำ เช่น  $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5$  ปริมาณต่ำกว่าถ่านหิน ดังนั้นเมื่อร้อยละของซังข้าวโพดในเชื้อเพลิงผสมเพิ่มขึ้น ร้อยละความเข้มข้นของมีเทนที่ได้จึงมีค่าลดลง

#### ร้อยละของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้

เมื่อร้อยละของตัวเร่งปฏิกิริยามีค่าเพิ่มขึ้น ทำให้ร้อยละความเข้มข้นของไฮโดรเจน และคาร์บอนมอนอกไซด์มีค่าเพิ่มขึ้น ส่วนมีเทนมีค่าร้อยละความเข้มข้นลดลง เนื่องจากตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิล-อะลูมินาจะช่วยเร่งปฏิกิริยา Methane reforming และ Tar cracking เมื่อปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้เพิ่มขึ้น ทำให้สัดส่วนของตัวเร่งปฏิกิริยาต่อปริมาณของสารประกอบไฮโดรคาร์บอนมีความเหมาะสมและเพียงพอต่อการเข้าทำปฏิกิริยา

#### ร้อยละนิกเกิลในตัวเร่งปฏิกิริยา

เมื่อร้อยละของนิกเกิลในตัวเร่งปฏิกิริยามีค่าเพิ่มขึ้น ทำให้ร้อยละความเข้มข้นของไฮโดรเจน คาร์บอนมอนอกไซด์และคาร์บอนไดออกไซด์มีค่าเพิ่มขึ้น ส่วนมีเทนมีค่าร้อยละความเข้มข้นลดลง จากผลการทดลองอธิบายได้ว่า เนื่องจากการเพิ่มปริมาณของนิกเกิลซึ่งเป็นโลหะว่องไวจะทำให้ตำแหน่งที่ถูกกระตุ้นเพิ่มมากขึ้น โดยตำแหน่งที่ถูกกระตุ้นนี้คือตำแหน่งที่ตัวเร่งปฏิกิริยาเข้าทำปฏิกิริยากับสารตั้งต้น ดังนั้นอัตราการเกิดปฏิกิริยา Methane reforming และ Tar cracking จะเพิ่มขึ้นทำให้ได้ผลิตภัณฑ์ที่เป็นไฮโดรเจน คาร์บอนมอนอกไซด์ และคาร์บอนไดออกไซด์เพิ่มมากขึ้น ส่วนมีเทนซึ่งเป็นสารตั้งต้นมีค่าลดลง

### 5.1.3.2 ผลของปัจจัยต่อองค์ประกอบของผลิตภัณฑ์ซาร์

จากการทดลองพบว่าปัจจัยที่มีผลต่อองค์ประกอบของผลิตภัณฑ์ซาร์คือ อุณหภูมิ และร้อยละของซังข้าวโพดในเชื้อเพลิงผสม

#### อุณหภูมิ

ที่อุณหภูมิสูง สารระเหยและสารอินทรีย์ที่เป็นองค์ประกอบในซังข้าวโพดและถ่านหินจะถูกปลดปล่อยและเกิดการสลายตัวได้ดี ทำให้ร้อยละขององค์ประกอบของซาร์เปลี่ยนแปลงอย่างเห็นได้ชัด โดยเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้น ร้อยละสารระเหยมีค่าลดลง ส่วนคาร์บอนคงตัวมีค่าเพิ่มขึ้น

#### ร้อยละของซังข้าวโพดในเชื้อเพลิงผสม

เมื่อร้อยละของซังข้าวโพดในเชื้อเพลิงผสมมีค่าเพิ่มขึ้น ร้อยละสารระเหยและถ่านมีค่าลดลง ส่วนคาร์บอนคงตัวมีค่าเพิ่มขึ้น เนื่องจากซังข้าวโพดมีองค์ประกอบของสารระเหยและโครงสร้างที่เป็นสารอินทรีย์สูงกว่าถ่านหิน ซึ่งสารระเหยและสารอินทรีย์นี้จะถูกปลดปล่อยหรือสลายตัวได้มาก ทำให้ผลิตภัณฑ์ที่ได้มีส่วนของสารระเหยมีค่าลดลง ส่วนคาร์บอนคงตัวในมีค่าสูงขึ้นเมื่อร้อยละของซังข้าวโพดเพิ่มขึ้น นอกจากนี้ซังข้าวโพดมีองค์ประกอบของถ่านร้อยละ 2.06 ส่วนถ่านหินมีถ่านเป็นองค์ประกอบสูงกว่าคือร้อยละ 25.70 ดังนั้นเมื่อร้อยละของซังข้าวโพดในเชื้อเพลิงผสมเพิ่มขึ้น จึงทำให้ผลิตภัณฑ์ที่ได้มีถ่านเป็นองค์ประกอบลดลง

## 5.2 การเปรียบเทียบงานวิจัย

จากการศึกษาการผลิตแก๊สสังเคราะห์ เมื่อเปรียบเทียบงานวิจัยนี้กับงานวิจัยอื่น พบว่าการผลิตกระบวนการไพโรไลซิสของชีวมวลในฟลูอิดไบล์แบบหมุนเวียนสามารถผลิตแก๊สสังเคราะห์ได้อย่างมีประสิทธิภาพ โดยได้อัตราส่วนของแก๊สไฮโดรเจนต่อแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์สูง

ตารางที่ 5.1 การเปรียบเทียบผลการทดลองกับงานวิจัยอื่น

ผู้วิจัย	ภาวะในการทดลอง	ผลการทดลอง
Xiu Li Yin และคณะ (2002)	กระบวนการแกซีฟิเคชันของแกลบในเครื่องฟลูอิโดซ์เบดแบบหมุนเวียน ที่ความดันบรรยากาศ อุณหภูมิ 830 องศาเซลเซียส อัตราการป้อน 1500 กิโลกรัมต่อชั่วโมง	$H_2/CO = 0.48$ $H_2 + CO = 55.1 \%$
Chen และคณะ (2003)	กระบวนการไพโรไลซิสของฟางข้าวในเครื่อง fixed bed ที่ความดันบรรยากาศ อุณหภูมิ 750 องศาเซลเซียส ปริมาณชีวมวล 70 กรัม ตัวเร่งปฏิกิริยา $Na_2CO_3$ (40%)	$H_2/CO = 1.94$ $H_2 + CO = 35.3 \%$
Shiguang และคณะ (2004)	กระบวนการไพโรไลซิสของ Legume straw และเมล็ดแอปปริคอต ในเครื่อง Free-fall reactor ที่ความดันบรรยากาศ อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส	- Legume straw $H_2/CO = 0.76$ $H_2 + CO = 65.4 \text{ mol } \%$ - เมล็ดแอปปริคอต $H_2/CO = 0.47$ $H_2 + CO = 55.6 \text{ mol } \%$
Chen และคณะ (2004)	กระบวนการแกซีฟิเคชัน-ไพโรไลซิสของเมล็ด miscanthus ในเครื่องฟลูอิโดซ์เบดแบบหมุนเวียน ที่ความดันบรรยากาศ อุณหภูมิ 753 องศาเซลเซียส อัตราการป้อน 16.8 กิโลกรัมต่อชั่วโมง	$H_2/CO = 0.48$ $H_2 + CO = 50.2 \text{ mol } \%$
งานวิจัยนี้ (2005)	กระบวนการไพโรไลซิสของซังข้าวโพด ในเครื่องฟลูอิโดซ์เบดแบบหมุนเวียน ที่ความดันบรรยากาศ อุณหภูมิ 850 องศาเซลเซียส ปริมาณชีวมวล 15 กรัม ร้อยละ $Ni/Al_2O_3$ เท่ากับ 5 ร้อยละของ Ni ใน $Ni/Al_2O_3$ เท่ากับ 9	$H_2/CO = 2.89$ $H_2 + CO = 68.0 \text{ mol } \%$



## 5.2 ข้อเสนอแนะ

1. ศึกษาไพโรไลซิสของชีวมวลชนิดอื่น ๆ ในประเทศที่สำคัญ เช่น ชานอ้อย เหง้ามันสำปะหลัง เพื่อเป็นการเพิ่มมูลค่าให้แก่วัสดุเหลือทิ้งจากการเกษตร อีกทั้งยังเป็นการเพิ่มแหล่งเชื้อเพลิงที่เป็นพลังงานหมุนเวียน
2. ศึกษาไพโรไลซิสของชีวมวลโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดอื่น ๆ เช่น Dolomite,  $K_2CO_3$  และ  $Na_2CO_3$  เพื่อเปรียบเทียบประสิทธิภาพและผลิตภัณฑ์ที่ได้
3. นำผลิตภัณฑ์ชาร์ที่ได้จากการไพโรไลซิสมาศึกษาต่อ โดยใช้เป็นเชื้อเพลิงในการแกซีฟิเคชันหรือไพโรไลซิส
4. ศึกษาองค์ประกอบที่สำคัญของชีวมวล ได้แก่ เซลลูโลส เฮมิเซลลูโลส และลิกนิน ในเชิงปริมาณ
5. ศึกษาสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยาเพิ่มเติมโดยวิธี Thermogravimetric analysis, X-ray diffraction (XRD) หรือ Temperature-programmed reduction (TPR)
6. ศึกษาเพิ่มเติมเกี่ยวกับปัจจัยที่มีผลในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโดยวิธีอิมเพกเนชัน เช่น อุณหภูมิในการแคลซิเนชัน อุณหภูมิและเวลาในการรีดักชัน แล้วเปรียบเทียบสมบัติและลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้
7. ศึกษาจลนพลศาสตร์ของกระบวนการไพโรไลซิสของชีวมวลและ Selectivity ของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้

## รายการอ้างอิง

### ภาษาไทย

กรมพัฒนาและส่งเสริมพลังงาน. การศึกษานวัตกรรมและรูปแบบการใช้พลังงานในการเพาะปลูก. กระทรวงวิทยาศาสตร์เทคโนโลยี และสิ่งแวดล้อม, 2535.

กรมพัฒนาและส่งเสริมพลังงาน. รายงานผลการสำรวจวัสดุเหลือใช้จากปาล์มน้ำมัน. กระทรวงวิทยาศาสตร์เทคโนโลยี และสิ่งแวดล้อม, 2538.

กรมพัฒนาและส่งเสริมพลังงาน. รายงานผลการสำรวจวัสดุเหลือใช้จากมะพร้าว. กระทรวงวิทยาศาสตร์เทคโนโลยี และสิ่งแวดล้อม, 2537.

กรมพัฒนาและส่งเสริมพลังงาน. รายงานพลังงานของประเทศไทย. กระทรวงวิทยาศาสตร์เทคโนโลยี และสิ่งแวดล้อม, 2544.

ฉัตรชัย ธนศรีสุข. การกำจัดกัมมะถันจากถ่านหินโดยไพโรไลซิสที่อุณหภูมิต่ำ วิทยานิพนธ์ปริญญาโทมหาบัณฑิต ภาควิชาเคมีเทคนิค คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย, 2541.

ชูศักดิ์ โภคะนุทรานนท์. การคาร์บอนไนซ์แกลบในฟลูอิดไบนด์ วิทยานิพนธ์ปริญญาโทมหาบัณฑิต ภาควิชาเคมีเทคนิค คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย, 2536.

ปารเมศ ชูติมา. การออกแบบการทดลองทางวิศวกรรม. กรุงเทพมหานคร : สำนักพิมพ์แห่งจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย, 2545.

สมศักดิ์ ดำรงค์เลิศ. ฟลูอิดไดเซชัน. กรุงเทพมหานคร: สำนักพิมพ์แห่งจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย, 2528.

### ภาษาอังกฤษ

Antal, Jr. M.J. Biomass Pyrolysis: A Review of the Literature Part 1-Carbohydrate Pyrolysis. Part 2-Lignocellulose Pyrolysis. Advances in Solar Energy. New York, American Solar Energy Society : 1982.

Chen G., Andries J., Luo Z. and Spliethoff H. Biomass pyrolysis/gasification for product gas production: the overall investigation of parametric effects. Energy Conversion and Management 44(2003) : 1875-1884.

Chen G., Andries J. and Spliethoff H. Catalytic pyrolysis of biomass for hydrogen rich fuel gas production. Energy Conversion and Management 44(2003) : 2289-2296.

- Chen G. et al. Biomass gasification integrated with pyrolysis in a circulating fluidized bed. Solar Energy 76(2004) : 345-349.
- Dai Xianwen, Wu Chuangzhi, Li Haibin and Chen Yong. The Fast Pyrolysis of Biomass in CFB Reactor. Energy & Fuels 14(1999) : 552-557.
- Garcia-Ibanez P., Cabanillas A. and Sanchez J.M. Gasification of leached (olive oil waste) in a pilot plant circulating fluidized bed reactor. Preliminary results. Biomass and Bioenergy 27(2004) : 183-194.
- Garcia L., Salvador M. L., Bilbao R. and Arauzo J. Influence of Calcination and Reductions on the Catalyst Performance in the Pyrolysis Process of Biomass. Energy & Fuels 12(1998) : 139-143.
- Grace J. R., Avedan A. A., and Knowlton T. M. Circulating Fluidized Beds London: Chapman & Hall, 1997.
- Jones J.L. Converting Solid Wastes and Residues to Fuel. Chemical Engineering. 2 (January 1978)
- Kohan S.M. and Barkhordor P.M. Mission Analysis for Federal fuels from Biomass program. Vol.4 Thermochemical Conversion of Biomass to Fuels and Chemistry. Production of Oil and Char Pyrolysis of Wood, January 1979.
- Kunii D., and Levenspiel O. Fluidization engineering, New York: John Wiley and Sons : 1969.
- Kunii D. and Levenspiel O. Circulating fluidized-bed reactors. Chemical Engineering Science 52 (1997) : 2471-2482.
- Li X.T. et al. Biomass gasification in a circulating fluidized bed. Biomass and Bioenergy 26(2004) : 171-193.
- Montgomery D.C. Design and Analysis of Experiments. 5<sup>th</sup> ed. New York : John Wiley & Sons, 1997.
- Probstein and Hicks, Synthetic Fuels. McGraw Hill : 1982.
- Rabou L.P.L.M. Biomass tar recycling and destruction in a CFB gasifier. Fuel 84(2005) : 557-581.
- Shiguang Li et al. Fast pyrolysis of biomass in free-fall reactor for hydrogen-rich gas. Fuel Processing Technology 85(2004) : 1201-1211.

Vamvuka D. et al. Pyrolysis characteristics and kinetics of biomass residuals mixtures with lignite. Fuel. 82(2003) : 1949-1960.

Xiu Li Yin, Chuang Zhi Wu, Shun Peng Zheng and Yong Chen. Design and operation of CFB gasification and power generation system for rice husk. Biomass and Bioenergy 23(2002) : 181-187.



สถาบันวิทยบริการ  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



ภาคผนวก

สถาบันวิทยบริการ  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

## ภาคผนวก ก วิธีวิเคราะห์สมบัติ

### 1. การวิเคราะห์แบบประมาณ (Proximate Analysis): ASTM D3172

#### 1.1 ความชื้น (Moisture): ASTM D3173

##### วิธีการทดลอง

1) อบถาดอลูมิเนียมพร้อมฝาในเตาอบ (Drying Oven) 104-110 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 30 นาที จากนั้นนำเข้าเดสิเคเตอร์ (Desiccator) ที่ว่างประมาณ 15 นาที นำไปชั่งแล้วบันทึกน้ำหนัก

2) ชั่งตัวอย่างประมาณ 1 กรัม ลงในถาดอลูมิเนียมพร้อมฝาที่ทราบน้ำหนักแล้ว บันทึกน้ำหนักตัวอย่างแกลบ

3) นำไปเข้าเตาอบที่อุณหภูมิ 104-110 องศาเซลเซียส เป็นเวลาประมาณ 1 ชั่วโมง หรือจนน้ำหนักตัวอย่างคงที่

4) นำถาดอลูมิเนียมออกมาทิ้งไว้ให้เย็นลง แล้วนำเข้าเดสิเคเตอร์ประมาณ 15 นาที แล้วชั่งถาดอลูมิเนียมพร้อมฝาที่มีตัวอย่างอบแล้วอยู่ภายใน บันทึกผล

##### สูตรที่ใช้ในการคำนวณ

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

เมื่อ	M	=	ร้อยละของความชื้น
	$W_1$	=	น้ำหนักของถาดอลูมิเนียมพร้อมฝารวมกับน้ำหนักตัวอย่างเริ่มต้นก่อนอบ (กรัม)
	$W_2$	=	น้ำหนักของถาดอลูมิเนียมพร้อมฝารวมกับน้ำหนักตัวอย่างเริ่มต้นหลังอบ (กรัม)
	W	=	น้ำหนักของตัวอย่าง (กรัม)



## 1.2 เถ้า (Ash): ASTM D3174

วิธีการทดลอง

- 1) เผาครุชชีเบลพร้อมฝานในเตาเผา (Muffle Furnace) ที่อุณหภูมิ 750 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง นำออกมาทำให้เย็นในเดสิเคเตอร์ ซึ่งน้ำหนักครุชชีเบลพร้อมฝาน
- 2) ชั่งน้ำหนักตัวอย่างใส่ครุชชีเบล ประมาณ 1 กรัม
- 3) นำไปเผาบนตะเกียงบนเซนจนควันระเหยหมด
- 4) ใส่ครุชชีเบลพร้อมฝานในเตาเผาที่อุณหภูมิประมาณ 750 องศาเซลเซียส เป็นเวลา ประมาณ 2 ชั่วโมงหรือจนน้ำหนักคงที่
- 5) นำครุชชีเบลออกจากเตาเผาวางทิ้งไว้ให้เย็น แล้วนำไปใส่ในเดสิเคเตอร์ ซึ่งน้ำหนักพร้อมบันทึกผล

สูตรที่ใช้ในการคำนวณ

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

- เมื่อ A = ร้อยละของเถ้า
- $W_3$  = น้ำหนักของครุชชีเบลพร้อมฝานที่มีเถ้า (กรัม)
- $W_4$  = น้ำหนักของครุชชีเบลพร้อมฝาน (กรัม)
- W = น้ำหนักของตัวอย่าง (กรัม)

## 1.3 ปริมาณสารระเหย (Volatile Matter): ASTM D3175

วิธีการทดลอง

- 1) เผาครุชชีเบลพร้อมฝานในเตาเผาอุณหภูมิ 950 องศาเซลเซียส ประมาณ 30 นาที นำออกจากเตาเผา ทำให้เย็นในเดสิเคเตอร์ แล้วชั่งน้ำหนักครุชชีเบลพร้อมฝาน บันทึกผล
- 2) ชั่งตัวอย่างใส่ในครุชชีเบลประมาณ 1 กรัม แล้วปิดฝาให้เรียบร้อย
- 3) นำไปให้ความร้อนโดยอยู่เหนือปากเตาเผา (Tubular Furnace) อุณหภูมิประมาณ 300 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 3 นาที
- 4) หย่อนครุชชีเบลให้อยู่บริเวณปากเตา ที่อุณหภูมิประมาณ 600 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 3 นาที

- 5) หย่อนครุชีเบิลให้อยู่กึ่งกลางเตา อุณหภูมิประมาณ 950 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 6 นาที
- 6) นำครุชีเบิลออกมาทิ้งไว้ให้เย็น แล้วนำไปใส่ในแคลิเคเตอร์ประมาณ 15 นาที นำไปชั่งและบันทึกผล

สูตรที่ใช้ในการคำนวณ

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

เมื่อ	V	=	ร้อยละของสารระเหย
	$W_3$	=	น้ำหนักของครุชีเบิลพร้อมฝาพร้อมกับน้ำหนักตัวอย่างก่อนเผา (กรัม)
	$W_4$	=	น้ำหนักของครุชีเบิลพร้อมฝาพร้อมกับน้ำหนักตัวอย่างหลังเผา (กรัม)
	W	=	น้ำหนักของตัวอย่าง (กรัม)
	M	=	ร้อยละของความชื้น

#### 1.4 ปริมาณคาร์บอนคงตัว (Fixed Carbon)

สูตรที่ใช้ในการคำนวณ

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

## 2. การหาค่าความร้อนของถ่านหิน (Gross Heating Value) : ASTM D3286

หลักการ การทำงานภายในเครื่องบอมบ์แคลอริมิเตอร์ คือปรับอุณหภูมิของน้ำในถังให้เท่ากับเครื่องแช่บอมบ์ เพื่อกันการสูญเสียความร้อนและวัดอุณหภูมิของน้ำที่เพิ่มขึ้นเมื่อได้รับความร้อนจากตัวอย่างที่ถูกเผาไหม้ แล้วนำมาคำนวณหาค่าความร้อนของการเผาไหม้ของตัวอย่างและค่าน้ำหนักสมมูลของเครื่องบอมบ์แคลอริมิเตอร์คำนวณได้จากค่าความร้อนของการเผาไหม้กรดเบนโซอิก

### 2.1 การหาค่าน้ำหนักสมมูล (Water equivalent) ของเครื่องบอมบ์แคลอริมิเตอร์

เครื่องมือ Oxygen bomb calorimeter

### สารเคมี

- 1) กรดเบนโซอิก (Benzoic acid)
- 2) 0.072 N ของ  $\text{Na}_2\text{CO}_3$
- 3) Methyl orange
- 4) แก๊สออกซิเจน
- 5) น้ำกลั่น

### วิธีการทดลอง

- 1) ชั่งกรดเบนโซอิกหนัก 0.9 ถึง 1.0 กรัม อัดเป็นเม็ดโดยใช้เครื่องอัดแล้วนำกรดเบนโซอิกอัดก้อนนี้มาซึ่งน้ำหนักอีกครึ่ง บันทึกลง
- 2) ตัดหลอดยาว 10 เซนติเมตร มาผูกระหว่างปลายทั้งสองของหัวบอมบ์
- 3) นำกรดเบนโซอิกอัดก้อนมาวางไว้ในครุชชีเบล นำครุชชีเบลไปวางในตำแหน่งด้านบนของบอมบ์ จัดให้หลอดที่ผูกไว้โค้งจนแตะผิวหน้าของเม็ดกรดเบนโซอิก
- 4) เติมน้ำกลั่นลงในออกซิเจนบอมบ์ 1 มิลลิลิตร โดยใช้ปิเปต
- 5) ประกอบหัวบอมบ์กับออกซิเจนบอมบ์เข้าด้วยกัน ชันเกลียวให้แน่นแล้วนำไปอัดแก๊สออกซิเจนให้มีความดัน 20-25 บรรยากาศ
- 6) เติมน้ำลงในถังบอมบ์ 1 ลิตร นำออกซิเจนบอมบ์ที่อัดแก๊สเรียบร้อยแล้ววางในถังบอมบ์ เติมน้ำลงไปในถังอีก 1 ลิตร เสียบสายจุดระเบิด 2 เส้นกับบอมบ์ แล้วปิดฝาของเครื่อง
- 7) เปิดสวิทช์ให้เครื่องกวนทำงาน ทุก ๆ นาทีบันทึกค่าอุณหภูมิของน้ำ เมื่อผ่านไป 5 นาที กดปุ่มจุดระเบิดพร้อมทั้งบันทึกค่าอุณหภูมิที่จุดระเบิดนี้ อ่านค่าอุณหภูมิที่เพิ่มขึ้นทุก ๆ ครึ่งนาที จนกระทั่งถึงอุณหภูมิสูงสุด แล้วลดลงหรือคงที่ในที่สุด
- 8) ปิดสวิทช์ของเครื่อง นำออกซิเจนบอมบ์ออกมาจากเครื่อง ปล่อยแก๊สจากบอมบ์อย่างช้า ๆ ออกให้หมด
- 9) ล้างหัวบอมบ์และออกซิเจนบอมบ์ รวมทั้งครุชชีเบลด้วยน้ำกลั่นที่เติม Methyl orange จนหมดกรด (น้ำที่ล้างไม่เป็นสีชมพู)
- 10) นำน้ำล้างที่ได้ไปไทเทรตกับ 0.072 N ของ  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  บันทึกปริมาตรของ  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  ที่ใช้
- 11) วัดความยาวของหลอดที่เหลือจากการเผาไหม้

### สูตรที่ใช้ในการคำนวณ

$$W = (Hg + e_1) + e_3 / t$$

เมื่อ  $W$  = ค่าน้ำหนักสมมูลของเครื่องบอมบ์คาลอรีมิเตอร์, คาลอรีต่อองศาเซลเซียส

$H$  = ค่าความร้อนของการเผาไหม้กรดเบนโซอิก = 6318 คาลอรีต่อกรัม

$g$  = น้ำหนักของกรดเบนโซอิก, กรัม

$e_1$  = การแก้ค่าความร้อนของการเกิดกรดไนตริก, คาลอรี

= จำนวนมิลลิลิตรของ 0.072 N ของ  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  ที่ใช้ไทเทรต

$e_3$  = การแก้ค่าความร้อนของลาวด, คาลอรี

=  $2.3 \times$  ความยาวของลาวดที่ใช้, เซนติเมตร

$t$  = อุณหภูมิที่เพิ่มสูงขึ้น, องศาเซลเซียส

## 2.2 การหาค่าความร้อนของถ่านหิน

### วิธีการทดลอง

- 1) วางใยแก้วลงในครุชชีเบล แล้วชั่งน้ำหนักตัวอย่างใส่ลงไปประมาณ 1 กรัม
- 2) ทำการทดลองเช่นเดียวกับกรณีของกรดเบนโซอิก

### สูตรที่ใช้ในการคำนวณ

$$H = (tw - e_1 - e_2 - e_3) / g$$

เมื่อ  $H$  = ค่าความร้อนของการเผาไหม้ของตัวอย่าง, คาลอรีต่อกรัม

$t$  = อุณหภูมิที่เพิ่มขึ้นซึ่งได้แก้ค่าจากเทอร์โมมิเตอร์แล้ว, องศาเซลเซียส

$$= t_c - t_a$$

$t_c$  = อุณหภูมิสูงสุดของการเผาไหม้, องศาเซลเซียส

$t_a$  = อุณหภูมิเริ่มจุดระเบิด, องศาเซลเซียส

$W$  = ค่าน้ำหนักสมมูล, คาลอรีต่อองศาเซลเซียส

$e_1$  = การแก้ค่าความร้อนของการเกิดกรดซัลฟูริก

$$= 14 \times (\% \text{ กำมะถัน})$$

$e_2$  = การแก้ค่าความร้อนของการเผาไหม้ลวด  
 =  $2.3 \times$  ความยาวของลวดที่ใช้, เซนติเมตร  
 $g$  = น้ำหนักของตัวอย่างถ่านหิน, กรัม

### 2.3 การหาปริมาณกำมะถันในถ่านหิน

#### เครื่องมือ

- 1) เตาเผา (Muffle furnace)
- 2) Procelain crucible
- 3) ปีกเกอร์
- 4) ตะเกียงเบนเซน
- 5) กรวยกรองและกระดาษกรอง

#### สารเคมี

- 1) น้ำโบรมีนอิ่มตัว
- 2) สารละลายกรดไฮโดรคลอริก (1:9)
- 3) สารละลายแบเรียมคลอไรด์ 100 กรัมต่อลิตร
- 4) น้ำกลั่น

#### วิธีการทดลอง

- 1) นำน้ำล้างบอมบ์ภายหลังการไทเทรตกับ  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  แล้วมาต้มจนเดือด กรองขณะร้อนด้วยกระดาษกรองเบอร์ 1 ล้างตะกอนด้วยน้ำร้อนหลาย ๆ ครั้ง
- 2) นำสารละลายที่ได้มาเติมน้ำโบรมีน 1 มิลลิลิตร
- 3) ทำให้เป็นกรดด้วยสารละลายกรดไฮโดรคลอริก แล้วนำไปต้มจนเดือด
- 4) ค่อย ๆ เติมสารละลายแบเรียมคลอไรด์ 10 มิลลิลิตร แล้วต้มต่อไปอีกประมาณ 15 นาที จนเกิดตะกอนสีขาวของแบเรียมซัลเฟต ตั้งทิ้งไว้ค้างคืนที่อุณหภูมิห้องหรืออย่างน้อย 2 ชั่วโมง
- 5) กรองตะกอนด้วยกระดาษกรองเบอร์ 42 ล้างตะกอนด้วยน้ำร้อนหลาย ๆ ครั้งจนหมดคลอไรด์ไอออน โดยทดสอบด้วยกระดาษลิตมัส
- 6) นำกระดาษกรองพร้อมตะกอนแบเรียมซัลเฟตที่กรองได้มาใส่ในครุชีเบลที่ทราบน้ำหนักแล้ว นำไปเผาจนหมดควันด้วยตะเกียงเบนเซน แล้วนำเข้าเตาเผาที่อุณหภูมิ 850 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 3 ชั่วโมง หรือจนกระทั่งน้ำหนักตะกอนคงที่
- 7) ทิ้งให้เย็นในเดซิเคเตอร์ ชั่งน้ำหนักตะกอนแบเรียมซัลเฟต บันทึกผล

### สูตรที่ใช้ในการคำนวณ

$$\text{ร้อยละของกำมะถัน} = 13.738(A - B) / W$$

เมื่อ A = น้ำหนักตะกอนแบเรียมซัลเฟตจากตัวอย่าง, กรัม

B = น้ำหนักตะกอนแบเรียมซัลเฟตจากการทำ Blank correction, กรัม

W = น้ำหนักของตัวอย่างถ่านหิน, กรัม



สถาบันวิทยบริการ  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



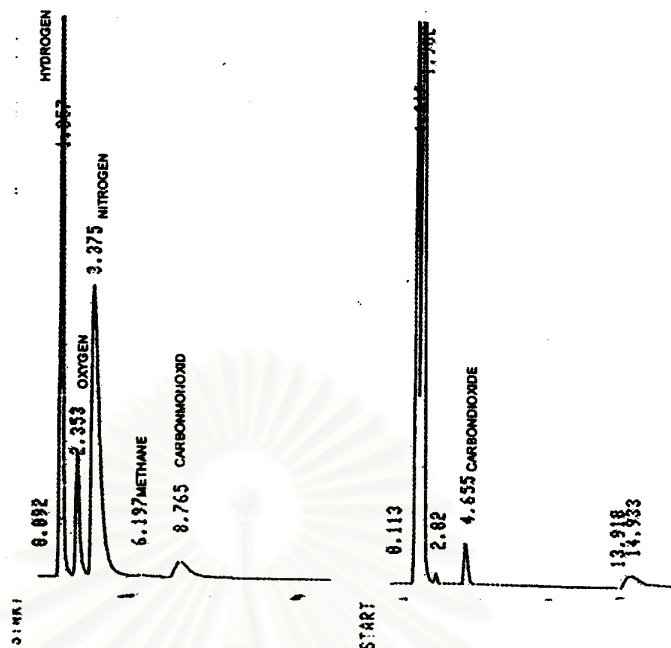
## ภาคผนวก ข วิธีการวิเคราะห์โดยเครื่องแก๊สโครมาโตกราฟ

ในงานวิจัยนี้ใช้เครื่องแก๊สโครมาโตกราฟ ยี่ห้อ Thermo Finnigan รุ่น Trace Gas chromatograph (GC) เป็นเทคนิคที่ใช้ในการแยกสารผสมที่ระเหยง่าย โดยสารผสมจะถูกฉีดเข้าไปในคอลัมน์ (Column) ที่บรรจุด้วยสารที่ทำหน้าที่เป็นตัวยึดจับที่เรียกว่า Stationary phase และมีแก๊สพา (Carrier gas) เป็นเฟสเคลื่อนที่ (Mobile phase) เคลื่อนที่ไปตามคอลัมน์เข้าสู่เครื่องวัด (Detector) สัญญาณที่เครื่องตรวจวัดได้รับนั้นจะถูกส่งไปบันทึกเป็นโครมาโตแกรม (Chromatogram) โดยเครื่องบันทึก (Recorder) โดยภาวะในการวิเคราะห์แก๊สในการทดลองแสดงดังตารางที่ ข1 และตัวอย่างการวิเคราะห์แก๊สแสดงดังรูปที่ ข1

ตารางที่ ข1 ภาวะการวิเคราะห์โดยเครื่องแก๊สโครมาโตกราฟ

แก๊สพา (Carrier Gas)	แก๊สฮีเลียม (He)
อัตราการไหลของแก๊สพา	21 มิลลิลิตรต่อนาที
ชนิดคอลัมน์	Shin carbon
อุณหภูมิการฉีด (Injector Temperature)	70 องศาเซลเซียส
อุณหภูมิคอลัมน์	200 องศาเซลเซียส
ระบบตรวจวัด (Detector)	ระบบวัดสภาพการนำความร้อน (TCD)
อุณหภูมิระบบตรวจวัด	150 องศาเซลเซียส

สถาบันวิทยบริการ  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



CHROMATOPAC C-R 6 A  
 SAMPLE NO 0  
 REPORT NO 3867

FILE 0  
 METHOD 41

PKNO	TIME	AREA	MK	IDNO	CONC	NAME
1	1.357	1,185,616			42.5862	HYDROGEN
2	2.353	247,650	V		8.8953	OXYGEN
3	3.375	1,216,998	SV		43.7134	NITROGEN
4	6.197	7,982	T		0.2867	METHANE
5	8.765	125,791	T		4.5183	CARBONMONOXIDE

CHROMATOPAC C-R 6 A  
 SAMPLE NO 0  
 REPORT NO 3868

FILE 0  
 METHOD 41

PKNO	TIME	AREA	MK	IDNO	CONC	NAME
1	1.612	1,120,389			39.0060	
2	1.982	1,546,872	SV		53.8546	
3	2.820	12,277	T		0.4274	
4	4.655	82,606	T		2.8670	CARBONDIOXIDE
5	13.918	3,342			0.1164	
6	14.933	106,826	V		3.7192	

รูปที่ ข1 ตัวอย่างโครมาโทแกรมของผลการทดลอง

สถาบันวิทยบริการ  
 จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

## ประวัติผู้เขียนวิทยานิพนธ์

นางสาวสินีนาง รอดจีน เกิดวันที่ 21 มีนาคม พ.ศ. 2523 ที่จังหวัดสุโขทัย สำเร็จการศึกษาปริญญาตรีวิทยาศาสตร์บัณฑิต ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยเชียงใหม่ ในปีการศึกษา 2544 และเข้าศึกษาต่อในหลักสูตรวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต ภาควิชาเคมีเทคนิค คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย เมื่อ พ.ศ. 2545



สถาบันวิทยบริการ  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย