การผลิตน้ำมันชีวภาพจากทะลายปาล์มเปล่าโดยไพโรไลซิสในบรรยากาศไนโตรเจนและไอน้ำ

นายพีรพล เรืองวิไลรัตน์

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต
สาขาวิชาเคมีเทคนิค ภาควิชาเคมีเทคนิค
คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
ปีการศึกษา 2554
ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

บทคัดย่อและแฟ้มข้อมูลฉบับเต็มของวิทยานิพนธ์ตั้งแต่ปีการศึกษา 2554 ที่ให้บริการในคลังปัญญาจุฬาฯ (CUIR)
เป็นแฟ้มข้อมูลของนิสิตเจ้าของวิทยานิพนธ์ที่ส่งผ่านทางบัณฑิตวิทยาลัย
The abstract and full text of theses from the academic year 2011 in Chulalongkorn University Intellectual Repository(CUIR)
are the thesis authors' files submitted through the Graduate School.

BIO-OIL PRODUCTION FROM OIL PALM EMPTY FRUIT BUNCH BY PYROLYSIS IN NITROGEN AND STEAM ATMOSPHERES

Mr. Peerapon Ruengvilairat

A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements
for the Degree of Master of Science Program in Chemical Technology
Department of Chemical Technology
Faculty of Science
Chulalongkorn University
Academic Year 2011
Copyright of Chulalongkorn University

หัวข้อวิทยานิพนธ์	การผลิตน้ำมันชีวภาพจากทะลายปาล์มเปล่าโดยไพโรไลซิส ในบรรยากาศไนโตรเจนและไอน้ำ
โดย	นายพีรพล เรืองวิไลรัตน์
สาขาวิชา	เคมีเทคนิค
อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก	รองศาสตราจารย์ ดร.ธราพงษ์ วิทิตศานต์

คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย อนุมัติให้นับวิทยานิพนธ์ฉบับนี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญามหาบัณฑิต

……………………………………………..... คณบดีคณะวิทยาศาสตร์

(ศาสตราจารย์ ดร. สุพจน์ หารหนองบัว)

คณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์

………………………………...………..……… ประธานกรรมการ

(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.ประเสริฐ เรียบร้อยเจริญ)

……………………………………………..... อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก

(รองศาสตราจารย์ ดร.ธราพงษ์ วิทิตศานต์)

………………………………………….……… กรรมการ

(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. ประพันธ์ คูชลธารา)

……………………………………………..… กรรมการภายนอกมหาวิทยาลัย

(อาจารย์ ดร.วิชชากร จารุศิริ)

พีรพล เรืองวิไลรัตน์ : การผลิตน้ำมันชีวภาพจากทะลายปาล์มเปล่าโดยไพโรไลซิสในบรรยากาศไนโตรเจนและไอน้ำ. (BIO-OIL PRODUCTION FROM OIL PALM EMPTY FRUIT BUNCH BY PYROLYSIS IN NITROGEN AND STEAM ATMOSPHERES) อ. ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก: รศ.ดร.ธราพงษ์ วิทิตศานต์, 99หน้า.

การศึกษาปัจจัยของกระบวนการไพโรไลซิสทะลายปาล์มเปล่าในบรรยากาศไนโตรเจนและไอน้ำ โดยตัวแปรขนาดอนุภาคสามระดับ คือ ขนาดเล็กกว่า 500 ไมโครเมตร ระหว่าง 500-1180 และ 1180-2230 ไมโครเมตร อัตราการป้อนสาร 150 350 และ 550 รอบต่อนาที โดยปัจจัยทั้งสองถูกนำมาวิเคราะห์ความแปรปรวนแบบปัจจัยเดียว พบว่าขนาดอนุภาคที่เหมาะสม คือ ขนาดเล็กกว่า 1180 ไมโครเมตรและอัตราการป้อนสาร 350 รอบต่อนาที การออกแบบการทดลองแบบบ๊อกซ์-เบนเคนสำหรับทดสอบตัวแปรอุณหภูมิ 350 475 และ 600 องศาเซลเซียส อัตราการป้อนแก๊สไนโตรเจน 0 100 และ 200 ลูกบาศก์เซนติเมตรต่อนาทีและ 0 9 และ 18 ลูกบาศก์เซนติเมตรต่อนาทีสำหรับไอน้ำ ได้สมการคณิตศาสตร์แสดงความสัมพันธ์ของตัวแปรกับปริมาณน้ำมันชีวภาพที่ผลิตขึ้น พบว่าภาวะที่เหมาะสมสำหรับการผลิตน้ำมันชีวภาพในบรรยากาศปกติ (ไม่มีแก๊สตัวพา) คือ อุณหภูมิ 475 องศาเซลเซียส อัตราการป้อนสาร 450 รอบต่อนาที ในบรรยากาศไนโตรเจนมีอัตราการป้อนแก๊ส 200 ลูกบาศก์เซนติเมตรต่อนาที อุณหภูมิ 530 องศาเซลเซียส และอัตราการป้อนสาร 450 รอบต่อนาที สำหรับบรรยากาศไอน้ำพบว่าส่งผลให้ความไม่แน่นอนในระบบสูงจึงไม่สามารถทำนายปริมาณน้ำมันชีวภาพอย่างถูกต้องได้ จากนั้นนำน้ำมันชีวภาพจากบรรยากาศปกติ ไนโตรเจน ไอน้ำ และบรรยากาศผสม มาทดสอบสมบัติทั่วไป การวิเคราะห์องค์ประกอบทางเคมีโดยเทคนิคโปรตอน-นิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์สเปกโตรสโกปีและแก๊สโครมาโทกราฟี-แมสสเปกโตรเมทรีพร้อมทั้งระบุความสัมพันธ์ระหว่างสมบัติทางกายภาพและเคมีของน้ำมันชีวภาพที่ได้รับ

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

52 726503 23 : MAJOR CHEMICAL TECHNOLOGY
KEYWORDS : OIL PALM EMPTY FRUIT BUNCH / BIO-OIL / PYROLYSIS

PEERAPON RUENGVILAIRAT : BIO-OIL PRODUCTION FROM OIL PALM EMPTY FRUIT BUNCH BY PYROLYSIS IN NITROGEN AND STEAM ATMOSPHERES. ADVISOR: ASSOC. PROF. THARAPONG VITIDSANT, Ph.D., 99 pp.

The work was carried out the bio-oil production from oil palm empty fruit bunch (EFB) by pyrolysis in nitrogen and steam atmospheres. The particle ranges were below 500 micrometers, between 500-1180, and 1180-2230 micrometers. Feed rates were 150, 350, and 550 rpm. Both factors were analyzed by single factor ANOVA. Additionally, Box-Behnken design was to investigate factors, including temperature (350-600 °C) under sweeping gas as the followings: 0, 100, and 200 cm^3/min of nitrogen and 0, 9, and 18 cm^3/min of steam. The particle size below 1180 μm was optimal for bio-oil production. The mathematical model from Box-Behnken design succeeded in predicting the optimal conditions for normal and nitrogen atmospheres. In the normal atmosphere or no sweeping gas, the condition was 475 °C and 450 rpm of feed rate. The optimal condition for nitrogen atmosphere was 530 °C, 450 rpm of feed rate, and 200 cm^3/min of nitrogen flow rate. However, steam caused high uncertainty and model was unable to predict yield accurately. The bio-oils from normal, nitrogen, steam, and mixed atmospheres were analyzed for general characteristics. NMR and GC-MS were to analyze chemical compositions in the bio-oils. Relationships between physical and chemical characteristics were determined and discussed.

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

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

Academic Year : 2011 ....

กิตติกรรมประกาศ

ขอขอบพระคุณ รองศาสตราจารย์ ดร. ธราพงษ์ วิทิตศานต์ อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ที่กรุณาให้คำปรึกษา คอยดูแลและคอยให้คำชี้แนะให้คำแนะนำที่มีประโยชน์กับงานวิจัยและ

ขอขอบคุณ บัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ที่สนับสนุนเงินทุนอุดหนุนงานวิจัย และขอบคุณศูนย์เครื่องมือวิจัยวิทยาศาสตร์จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ที่สนับสนุนเครื่องมือวิเคราะห์และค่าบริการในการวิเคราะห์ผลการวิจัย

ขอขอบคุณ ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.ประเสริฐ เรียบร้อยเจริญ ประธานกรรมการสอบวิทยานิพนธ์ ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. ประพันธ์ คูชลธารา และ อาจารย์ ดร.วิชชากร จารุศิริ กรรมการสอบวิทยานิพนธ์ที่กรุณามาสอบวิทยานิพนธ์ในครั้งนี้

ขอขอบพระคุณอาจารย์และเจ้าหน้าที่ ทุกท่านในภาควิชาเคมีเทคนิคที่ให้ความดูแลและคอยช่วยเหลือและอำนวยความสะดวกเป็นอย่างดีทั้งด้านงานวิจัยและการเรียน

ขอขอบคุณพี่ๆ เพื่อนๆ น้องๆ และในภาควิชาเคมีเทคนิคทุกคน ที่คอยให้ความช่วยเหลือให้คำปรึกษา และเป็นกำลังใจอยู่เสมอ

สุดท้ายขอขอบพระคุณบิดา-มารดาและทุกคนในครอบครัวที่คอยเป็นกำลังใจ คอยมอบความรักความเป็นห่วงเป็นใย ให้คำปรึกษาในทุกๆด้าน และสนับสนุนข้าพเจ้าด้วยดีเสมอมาจนข้าพเจ้าสำเร็จการศึกษา

สารบัญ

หน้า

บทคัดย่อภาษาไทย.. ง

บทคัดย่อภาษาอังกฤษ.. จ

กิตติกรรมประกาศ.. ฉ

สารบัญ.. ช

สารบัญตาราง.. ญ

สารบัญภาพ.. ฏ

บทที่

1 บทนำ.. 1

1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา... 1

1.2 วัตถุประสงค์ของการวิจัย.. 3

1.3 ขอบเขตของงานวิจัย... 3

1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ... 3

1.5 วิธีดำเนินการวิจัย.. 3

2 แนวคิดและทฤษฎี... 5

2.1 ชีวมวล... 5

2.1.1 เซลลูโลส ……………………………………………………....... 8

2.1.2 เฮมิเซลลูโลส ……………….…………………………………….. 9

2.1.3 ลิกนิน…………………………………………............................... 10

2.1.4 แร่ธาตุอนินทรีย์…………………………………………................. 11

2.1.5 สารอินทรีย์ที่สามารถสกัดได้………………………………………. 13

2.2 พลังงานกับชีวมวล…………………………………………..................... 13

2.3 ข้อดีและข้อเสียของชีวมวล………………………………………….......... 14

2.4 ชีวมวลในประเทศไทย…………………………………………................ 15

2.5 ปาล์มน้ำมันและทะลายปาล์มเปล่า………………………………………... 18

2.6 ไพโรไลซิส………..……………………………………………………. 19

2.6.1 น้ำมันชีวภาพ ………………………………….…………………. 21

2.6.2 สมบัติของน้ำมันชีวภาพ ………………………..………………… 25

บทที่		หน้า
	2.6.3 สมบัติทางเคมีของน้ำมันชีวภาพ ………………..…………………	27
	2.6.4 สมบัติทางกายภาพของน้ำมันชีวภาพ………………...…………….	29
	2.6.5 ตัวแปรต่างๆ ที่กระทบต่อการไพโรไลซิส……………...…………..	31
	2.6.6 ประเภทของเครื่องปฏิกรณ์………………………………………....	33
	2.7 สถิติที่เกี่ยวข้อง..……………………………..………………………	39
	2.7.1 หลักการพื้นฐานทางสถิติ……………………………............	39
	2.7.2 การออกแบบการทดลองแบบบ๊อกซ์-เบนเคน (Box-Behnken design)……	42
	2.8 เอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง……………………………………...........	44
3	เครื่องมือและวิธีการทดลอง.........……………………………………….........	46
	3.1 เครื่องมือและอุปกรณ์การทดลอง...……………………………….........	46
	3.2 สารตัวอย่างและสารเคมี…………………………………….............	50
	3.3 วิธีการทดลอง……….………………………...………………………..	50
	3.4 วิเคราะห์ผลการทดลองของผลิตภัณฑ์…………………………………...	51
4	ผลการทดลองและวิจารณ์ผลการทดลอง……………………………………………	
	4.1 การวิเคราะห์สมบัติและลักษณะเบื้องต้นของทะลายปาล์มเปล่า...………..	53
	4.1.1 การวิเคราะห์แบบประมาณ (Proximate analysis) และการวิเคราะห์แบบแยกธาตุ (Ultimate analysis) ของทะลายปาล์มเปล่า……………….………..	53
	4.1.2 การวิเคราะห์การสลายตัวทางความร้อนของทะลายปาล์มเปล่าด้วยเทคนิคเทอร์โมกราวิเมตริก (Thermo gravimetric analysis, TGA)…………………	54
	4.2 ผลของตัวแปรต่างๆ ที่มีผลต่อร้อยละผลได้ผลิตภัณฑ์ของกระบวนการไพโรไลซิส……………………………………..……………………….….....	55
	4.2.1 ผลของขนาดอนุภาคที่มีผลต่อร้อยละผลได้ผลิตภัณฑ์…………….…..	55
	4.2.2 ผลของอัตราการป้อนสารที่มีผลต่อร้อยละผลได้ผลิตภัณฑ์…………...	58
	4.2.3 ผลของอุณหภูมิ อัตราการป้อนไนโตรเจน และอัตราการป้อนไอน้ำ….	60
	4.2.4 ปริมาณของเหลวที่จุดเหมาะสมของภาวะบรรยากาศแบบต่างๆ……...	68
	4.3 ผลการวิเคราะห์น้ำมันชีวภาพที่จุดเหมาะสม……………….……………	69
	4.3.1 การทดสอบสมบัติทางกายภาพพื้นฐานของผลิตภัณฑ์ที่ได้จากกระบวนการไพโรไลซิส………………...…………………………………….	71
	4.3.2 การทดสอบองค์ประกอบทางด้านเคมี…….………………………...	73

บทที่ หน้า

4.3.2.1 การวิเคราะห์น้ำมันชีวภาพด้วยเทคนิคโปรตอน-
นิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์สเปกโตรสโครปี (H-NMR)………………………. 73

4.3.2.2 การวิเคราะห์น้ำมันชีวภาพด้วยแก๊สโครมาโตกราฟ-
แมสสเปกโตรเมทรี (Gas Chromatography - Mass Spectrometry)………………… 74

5 สรุปผลการวิจัย อภิปรายผล และข้อเสนอแนะ…………………………………….. 81

5.1 การวิเคราะห์สมบัติและลักษณะเบื้องต้นของทะลายปาล์มเปล่า……………... 81

5.2 ภาวะที่เหมาะสมต่อกระบวนการผลิตน้ำมันชีวภาพจากทะลายปาล์มเปล่า….. 81

5.3 สมบัติของน้ำมันชีวภาพที่ได้รับ……………………………………………... 82

5.4 ข้อเสนอแนะ..…………………….. 83

รายการอ้างอิง.. 84

ภาคผนวก.. 88

ภาคผนวก ก การวิเคราะห์สมบัติทางกายภาพของเชื้อเพลิง....................................... 89

ภาคผนวก ข การคำนวณ... 97

ภาคผนวก ค การวิเคราะห์น้ำมันชีวภาพ.. 98

ประวัติผู้เขียนวิทยานิพนธ์.. 99

สารบัญตาราง

ตารางที่		หน้า
1.1	ส่วนประกอบของสารชีวโมเลกุลหลักในทะลายปาล์มเปล่า....................................	1
1.2	ส่วนประกอบของธาตุองค์ประกอบหลักในทะลายปาล์มเปล่า................................	2
2.1	ส่วนประกอบสารชีวโมเลกุลของชีวมวลบางชนิด ....………………….	7
2.2	แร่ธาตุทั่วไปที่พบในชีวมวล ………………………………………………...	11
2.3	รายละเอียดพื้นที่ปลูก ผลผลิตพืชหลัก และไม้ยางพารา ปี 2549/2550 และ 2550/2551 ……………………. ……………………………………………….	15
2.4	ศักยภาพชีวมวลของประเทศไทยปี 2552 ………………………………………….	16
2.5	แสดงการใช้ชีวมวลในประเทศไทยระหว่างปี 2546 - 2552………………………..	17
2.6	ผลผลิตปาล์มน้ำมันของประเทศไทยและคู่แข่งทางการค้า ปี พ.ศ. 2547 -2550 …	18
2.7	พื้นที่ปลูก พื้นที่ให้ผลผลิต และผลผลิตปาล์มน้ำมันของประเทศไทย ปี พ.ศ. 2547 - 2550 ………………………………………………………………………	19
2.8	รูปแบบของไพโรไลซิส ………………………………………………………	20
2.9	สมบัติของน้ำมันชีวภาพ ………………………………………………………..	23
2.10	สมบัติของน้ำมันชีวภาพ และการดัดแปลง ………………………………………..	24
2.11	สมบัติของน้ำมันชีวภาพและน้ำมันหนัก (ฟอสซิล) ………………………………	26
2.12	สมบัติทางกายภาพของน้ำมันชีวภาพ กับน้ำมันปิโตรเลียมเบาและหนัก…………..	26
2.13	การวิเคราะห์น้ำมันชีวภาพ ……………………………………………………..	28
2.14	การทดลองแบบราวด์-โรบิน (round-robin) ………………………………………	30
2.15	คำอธิบายและเปรียบเทียบข้อดีข้อเสียของเครื่องปฏิกรณ์สำหรับไพโรไลซิสแบบเร็ว…………………………………………………………………………	36
2.16	การทดสอบโมเดลทางคณิตศาสตร์อื่นๆ…………………………………………..	42
2.17	ตัวอย่างการออกแบบการทดลองแบบบ๊อกซ์-เบนเคน 3 ตัวแปร………………….	43
3.1	ออกแบบการทดลองแบบ Box-Behnken ของปัจจัยอุณหภูมิ อัตราการป้อนแก๊สไนโตรเจน และไอน้ำ แบบสุ่ม…………………………………………………….	52
4.1	การวิเคราะห์แบบประมาณ (Proximate analysis) …………………………………	53
4.2	การวิเคราะห์แบบแยกธาตุ (Ultimate analysis) ……………………………………	54
4.3	ผลของขนาดอนุภาคต่อร้อยละผลได้ผลิตภัณฑ์…………………………………	56
4.4	ผลของอุณหภูมิต่อร้อยละผลได้ผลิตภัณฑ์………………………………………..	58

ตารางที่		หน้า
4.5	ผลการทดลองของปัจจัยอุณหภูมิ อัตราการป้อนแก๊สไนโตรเจนและไอน้ำ…….…	61
4.6	ผลของปริมาณน้ำมันชีวภาพจากภาวะบรรยากาศแบบต่างๆ……………………...	69
4.7	สรุปปริมาณผลิตภัณฑ์และการวิเคราะห์องค์ประกอบน้ำมันจากบรรยากาศต่างๆ…	70
4.8	สมบัติพื้นฐานของน้ำมันชีวภาพจากภาวะบรรยากาศต่างๆ……………………….	71
4.9	ผลการวิเคราะห์น้ำมันชีวภาพด้วยเทคนิคนิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์ สเปกโตรสโครปี (H-NMR)………………………………………………………..	73
4.10	องค์ประกอบน้ำมันชีวภาพภายใต้บรรยากาศปกติ…………………………………	75
4.11	องค์ประกอบน้ำมันชีวภาพภายใต้บรรยากาศไนโตรเจน………………………….	77
4.12	องค์ประกอบน้ำมันชีวภาพภายใต้บรรยากาศไอน้ำ………………………………..	78
4.13	องค์ประกอบน้ำมันชีวภาพภายใต้บรรยากาศผสม…………………………………	79

สารบัญภาพ

ภาพที่		หน้า
2.1	ผู้ผลิตชนิดต่างๆ	5
2.2	แสดงสารตั้งต้นและผลิตภัณฑ์ของกระบวนการสังเคราะห์ด้วยแสง	6
2.3	ส่วนประกอบชีวมวลพืชทั่วไป	7
2.4	โครงสร้างการจัดเรียงตัวของกลูโคสในเซลลูโลส...................................	8
2.5	หน่วยเซลโลไบโอส...	8
2.6	ชนิดของน้ำตาลโมเลกุลเดี่ยวที่เป็นส่วนประกอบของเฮมิเซลลูโลส	9
2.7	โครงสร้างของเฮมิเซลลูโลส (กลูโคแมนแนน)	10
2.8	โครงสร้างบางส่วนของลิกนินในไม้เนื้อแข็ง *Fagus sylvatica*	10
2.9	(ก) รูปผลปาล์มและทะลายปาล์ม (ข) สวนปาล์ม.......................................	19
2.10	แสดงเครื่องปฏิกรณ์ฟลูอิดไดซ์เบดแบบฟองอากาศ...................................	33
2.11	แสดงเครื่องปฏิกรณ์ฟลูอิดไดซ์เบดแบบหมุนเวียนและแบบถ่ายโอน..............	34
2.12	แสดงเครื่องปฏิกรณ์แบบสุญญากาศ...	35
2.13	แสดงเครื่องปฏิกรณ์แบบแอบลาทีฟ..	35
2.14	แสดงเครื่องปฏิกรณ์แบบสว่าน..	36
2.15	การออกแบบการทดลองแบบบ๊อกซ์-เบนเคน	43
3.1	เครื่องมือในการเตรียมสารตัวอย่าง	47
3.2	แผนภาพเครื่องปฏิกรณ์แบบต่อเนื่อง...	48
3.3	แสดงภาพถ่ายของเครื่องมือที่ใช้ในการทดลอง.......................................	48
3.4	เครื่อง Thermo gravimetric/Differential Thermal Analyzer..........................	49
3.5	เครื่องแก๊สโครมาโทกราฟกับแมสเปกโทรมิเตอร์....................................	49
4.1	ความสัมพันธ์ระหว่างการสูญเสียน้ำหนัก (TGA) และอัตราการสูญเสียน้ำหนัก (DTG) ของทะลายปาล์มเปล่า...	55
4.2	การทดสอบค่าความแปรปรวนจากปัจจัยขนาดอนุภาคโดย Bartlett's test..........	57
4.3	ผลของขนาดอนุภาคต่อร้อยละผลได้ของเหลว...	57
4.4	การทดสอบค่าความแปรปรวนจากปัจจัยอัตราการป้อนสารโดย Bartlett's test.....	59
4.5	ผลของอัตราการป้อนสารต่อร้อยละผลได้ของเหลว.................................	59

ภาพที่		หน้า
4.6	แสดงการพลอตส่วนที่ตกค้าง…………………………………………………..	65
4.7	การแปลงข้อมูลแบบบ๊อกซ์คอกซ์และของจอห์นสัน……………………………..	65
4.8	การทดสอบทางสถิติแบบต่างๆ สำหรับการตรวจสอบ outlier……………………	66
4.9	แสดงการพลอตแบบคอนทัวร์…………………………………………………	68
4.10	โครมาโตแกรมน้ำมันชีวภาพภายใต้บรรยากาศปกติ……………………………..	75
4.11	โครมาโตแกรมน้ำมันชีวภาพภายใต้บรรยากาศไนโตรเจน………………………	76
4.12	โครมาโตแกรมน้ำมันชีวภาพภายใต้บรรยากาศไอน้ำ…………………………….	78
4.13	โครมาโตแกรมน้ำมันชีวภาพภายใต้บรรยากาศผสม……………………………..	79
ค. 1	ภาพการวิเคราะห์น้ำมันชีวภาพโดยเทคนิคโปรตอน-นิวเคลียร์ แมกเนติกเรโซแนนซ์ สเปกโตรสโกปี..	98

บทที่ 1

บทนำ

1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา

ทะลายปาล์มเปล่าเป็นผลพลอยได้หรือของเหลือจากการเก็บเกี่ยวผลปาล์มสำหรับการนำไปใช้ในอุตสาหกรรมน้ำมันปาล์ม โดยปริมาณของทะลายปาล์มเปล่าเพิ่มสูงขึ้นอย่างต่อเนื่อง เพราะปาล์มน้ำมันเป็นพืชเศรษฐกิจที่มีความสำคัญลำดับต้นๆ ของประเทศ ซึ่งเป็นผลจากนโยบายของภาครัฐ ในการส่งเสริมให้มีการเพาะปลูกปาล์มน้ำมันตามยุทธศาสตร์อุตสาหกรรมปาล์มน้ำมัน [1] โดยเป็นแผนเพิ่มสัดส่วนน้ำมันปาล์มต่อการบริโภครวมของโลกเป็นร้อยละ 23 ในปี พ.ศ. 2553 และเป็นร้อยละ 25.39 ในปี พ.ศ. 2563 [2] ทั้งนี้ผลผลิตปาล์มสดในปี พ.ศ. 2552 สูงถึง 9.43 ล้านตัน ขณะที่ในปี พ.ศ. 2572 คาดว่าน่าจะมีพื้นที่ผลิตปาล์มสดเพิ่มสูงถึง 10 ล้านไร่ ดังนั้นการหาวิธีนำทะลายปาล์มเปล่ามาใช้ประโยชน์จึงเป็นสิ่งที่น่าสนใจ เพื่อให้เกิดการใช้ทรัพยากรอย่างคุ้มค่า

ทะลายปาล์มเปล่าประกอบด้วยสารชีวโมเลกุลหลักได้แก่ เซลลูโลส เฮมิเซลลูโลส และลิกนิน ซึ่งเมื่อผ่านกระบวนการวิเคราะห์ธาตุที่เป็นองค์ประกอบ พบว่ามีคาร์บอนเป็นส่วนประกอบหลัก ส่วนปริมาณของไนโตรเจนและกำมะถันมีเพียงเล็กน้อย โดยตารางที่ 1.1 และ 1.2 แสดงปริมาณสัดส่วนของสารชีวโมเลกุลและธาตุที่เป็นองค์ประกอบของทะลายปาล์มเปล่า

จากส่วนประกอบข้างต้นจึงมีการนำทะลายปาล์มเปล่ามาใช้ประโยชน์ในด้านต่างๆ มากมาย ตัวอย่างเช่น การนำมาทำเป็นไม้อัด [3] การใช้เป็นสารตั้งต้นสำหรับการผลิตสารอินทรีย์บริสุทธิ์ (เช่น เซลลูโลส [4] และไซโลส [5]) การใช้เป็นแหล่งพลังงาน สำหรับการเผาไหม้โดยตรงเพื่อผลิตกระแสไฟฟ้า การนำมาแปรรูปให้เป็นแก๊สชีวภาพโดยกระบวนการแกซิฟิเคชัน และการแปรรูปให้เป็นน้ำมันชีวภาพโดยกระบวนการไพโรไลซิส [6, 7] เป็นต้น

ตารางที่ 1.1 ส่วนประกอบของสารชีวโมเลกุลหลักในทะลายปาล์มเปล่า

ส่วนประกอบ	ร้อยละโดยมวล
เซลลูโลส	59.7, 38.1 – 42.0
เฮมิเซลลูโลส	22.1, 16.8 – 18.9
ลิกนิน	18.1, 10.5 – 11.7

ตารางที่ 1.2 ส่วนประกอบของธาตุองค์ประกอบหลักในทะลายปาล์มเปล่า [8, 9]

องค์ประกอบแบบแยกธาตุ	ร้อยละโดยมวล
คาร์บอน	49.07
ไฮโดรเจน	6.48
ไนโตรเจน	0.7
กำมะถัน	<0.10
ออกซิเจน	38.29

กระบวนการไพโรไลซิส คือ กระบวนการสลายสารชีวโมเลกุลด้วยความร้อน ตั้งแต่ 400 องศาเซลเซียสขึ้นไป ในเครื่องปฏิกรณ์ จนทำให้สายพันธะเคมีของสารชีวโมเลกุลสลายตัวภายใต้ในภาวะไร้อากาศ ในที่สุดจะได้ผลิตภัณฑ์ที่ประกอบด้วยแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ แก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ ชาร์ ทาร์ และของเหลว ซึ่งมีองค์ประกอบคือ สารประกอบคาร์บอน สารอินทรีย์ และสารไฮโดรคาร์บอนสายสั้น เป็นต้น [8] สามารถนำไปปรับปรุงคุณภาพเพื่อใช้เป็นน้ำมันสำหรับเครื่องยนต์ หรือนำมาคัดแยกสารเคมีที่มีมูลค่าสำหรับการใช้ประโยชน์อื่นๆ [10] ปัจจุบันมีงานวิจัยหลายชิ้นที่มีความเกี่ยวข้องกับการไพโรไลซิสทะลายปาล์มเปล่า [11] พบว่าน้ำมันที่ได้มีสมบัติที่สามารถนำไปปรับปรุงคุณภาพให้เหมาะสมกับการใช้งานในด้านต่างๆ ได้ แต่ก็ยังจำเป็นต้องมีการวิจัยและค้นคว้าต่อไปอีก เพื่อหาภาวะของกระบวนการไพโรไลซิสที่เหมาะสมต่อการผลิตน้ำมันชีวภาพที่มีคุณภาพดีและปริมาณมากยิ่งขึ้น ทั้งนี้การปรับปรุงค่าตัวแปรด้านอุณหภูมิ ความดัน ตัวเร่งปฏิกิริยา และอัตราการไหลแก๊สเฉื่อย ตลอดจนกระบวนการไพโรไลซิสด้วยไอน้ำร้อนยวดยิ่ง สามารถทำให้ผลผลิตน้ำมันชีวภาพที่ได้มีปริมาณมากขึ้น การใช้ไอน้ำร้อนยวดยิ่งในกระบวนการไพโรไลซิสนอกจากสามารถช่วยเพิ่มปริมาณน้ำมันแล้วยังลดปริมาณสารระเหยง่ายและลดปริมาณพาราฟินในผลิตภัณฑ์ ส่งผลให้ความหนืดของน้ำมันชีวภาพลดลง นอกจากนี้กระบวนการไพโรไลซิสด้วยไอน้ำร้อนยวดยิ่งยังสามารถนำมาใช้ผลิตถ่านกัมมันต์หรือสารเคมีอื่นที่มีมูลค่าสูง โดยสามารถพบการเกิดถ่านกัมมันต์ในกระบวนการไพโรไลซิสด้วยไอน้ำร้อนยวดยิ่งที่มีอุณหภูมิสูงในช่วง 600-800 องศาเซลเซียส ซึ่งเป็นผลจากจากการทำปฏิกิริยาระหว่างน้ำกับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์หรือสารอินทรีย์ [8, 9]

ตารางที่ 1.2 แสดงให้เห็นว่าทะลายปาล์มเปล่ามีส่วนประกอบที่เป็นคาร์บอนสูง จึงเป็นวัตถุดิบที่มีความเป็นไปได้สำหรับการนำมาพัฒนาเพื่อใช้ผลิตน้ำมัน และสารเคมีมูลค่าสูงอื่นๆ ในอนาคต [12] แต่อย่างไรก็ตามงานวิจัยเกี่ยวกับการใช้กระบวนการไพโรไลซิสด้วยไอน้ำร้อนยวดยิ่งกับชีวมวลยังไม่แพร่หลายมากนัก โดยมีการศึกษากับพืชและผลิตภัณฑ์จากพืชไม่กี่ชนิด เช่น เต้าหู้ถั่วเหลือง [13] และฟางข้าว [14] เป็นต้น แต่สำหรับทะลายปาล์มเปล่าพบว่ายังไม่ได้รับการศึกษา ดังนั้นงานวิจัยนี้จึงมี

แนวคิดที่จะทำการศึกษาการผลิตน้ำมันชีวภาพจากทะลายปาล์มเปล่าโดยไพโรไลซิสเพื่อหาภาวะของตัวแปรที่เหมาะสม มีผลต่อการผลิตน้ำมันชีวภาพ ทั้งด้านสมบัติทางกายภาพ สมบัติเคมี และปริมาณน้ำมันชีวภาพที่ได้ นำไปสู่การพัฒนาสำหรับการผลิตในเชิงการค้าต่อไป

1.2 วัตถุประสงค์ของการวิจัย

1. ศึกษาตัวแปรที่มีผลต่อการผลิตน้ำมันชีวภาพจากทะลายปาล์มเปล่า
2. ศึกษาองค์ประกอบทางเคมี สมบัติทางกายภาพของน้ำมันชีวภาพที่ได้จากกระบวนการไพโรไลซิสในบรรยากาศไนโตรเจนและไอน้ำร้อนยวดยิ่ง

1.3 ขอบเขตของการวิจัย

ตัวอย่างของชีวมวลที่ใช้ คือ ทะลายปาล์มเปล่า นำมาใช้เป็นสารตั้งต้นสำหรับการผลิตน้ำมันชีวภาพโดยไพโรไลซิสและกำหนดตัวแปรของการศึกษาดังนี้ ขนาดอนุภาคของทะลายปาล์มเปล่า อัตราการป้อนทะลายปาล์มเปล่า อุณหภูมิ อัตราการป้อนแก๊สไนโตรเจน และอัตราการป้อนไอน้ำ ตัวแปรตาม คือ ปริมาณน้ำมันชีวภาพที่ได้รับ จากนั้นจึงนำน้ำมันชีวภาพที่ได้มาวิเคราะห์องค์ประกอบ พร้อมทั้งสมบัติทางกายภาพและทางเคมี ได้แก่ การวิเคราะห์องค์ประกอบแบบแยกธาตุ และค่าพลังงานความร้อน เป็นต้น

1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

ทราบถึงบทบาทของตัวแปรต่างๆ ที่มีผลต่อกระบวนการไพโรไลซิสทะลายปาล์มเปล่าในบรรยากาศไนโตรเจนและไอน้ำ ต่อสมบัติทางกายภาพและเคมีของผลิตภัณฑ์ที่ได้ และสามารถนำข้อมูลดังกล่าวไปพัฒนาในการวิจัยเพิ่มเติมสำหรับการผลิตสารเคมีที่มีมูลค่า หรือน้ำมันจากชีวมวลต่อไป

1.5 วิธีดำเนินการวิจัย

1. ค้นคว้าเอกสารและข้อมูลของงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง
2. เตรียมทะลายปาล์มเปล่าแห้งบดละเอียด นำไปร่อนแยกขนาดในตะแกรงร่อนเพื่อแยกขนาดของอนุภาคทะลายปาล์มเปล่าให้อยู่ใน 3 ช่วง คือ เล็กกว่า 500 ไมโครเมตร ระหว่าง 500-1180 และ1180-2230 ไมโครเมตร เตรียมสารเคมีที่ใช้ในการทดลอง
3. วิเคราะห์สมบัติของทะลายปาล์มเปล่าก่อนทำการทดลอง
    - องค์ประกอบโดยประมาณ (Proximate Analysis) : ASTM D3172, D3173, D3174 และ D3175 เพื่อหาค่าความชื้น เถ้า สารระเหย คาร์บอนคงตัว
    - องค์ประกอบแบบแยกธาตุ (Ultimate Analysis) : ASTM D3176
    - ปริมาณค่าความร้อน (Gross Calorific Value) : ASTM D2015

- การสูญเสียน้ำหนักเมื่อให้ความร้อนด้วยเทอร์โมกราวิเมทริก/ดิฟเฟอร์เรนเชียลเทอร์มัลอนาไลเซอร์ (Thermogravimetric/Differential Thermal Analyzer: TGA)
- วิเคราะห์องค์ประกอบแบบแยกธาตุ (Ultimate Analysis) : ASTM D3176

4. ไพโรไลซิสทะลายปาล์มเปล่าในเครื่องปฏิกรณ์แบบต่อเนื่อง โดยมีตัวแปรดังนี้
   - ขนาดอนุภาคของสารตัวอย่าง (ทะลายปาล์มเปล่า)
   - อัตราการป้อนสารตัวอย่าง (ทะลายปาล์มเปล่า)
   - อุณหภูมิ
   - อัตราการป้อนแก๊สไนโตรเจน
   - อัตราการป้อนไอน้ำ
5. วิเคราะห์องค์ประกอบของผลิตภัณฑ์ที่ได้
   - วิเคราะห์องค์ประกอบทางเคมีโดยใช้เทคนิคแก๊สโครมาโทรกราฟี-แมสสเปกโทรเมทรี (Gas Chromatography-Mass spectrometry, GC-MS)
   - วิเคราะห์องค์ประกอบแบบแยกธาตุ (Ultimate Analysis) : ASTM D3176
   - วิเคราะห์ค่าความร้อน (Gross Calorific Value) : ASTM D2015
6. วิเคราะห์สมบัติพื้นฐานทางกายภาพ
   - จุดวาบไฟของน้ำมันชีวภาพตามมาตรฐาน ASTM D93
   - ความหนืดของน้ำมันชีวภาพด้วยมาตรฐาน ASTM D445
   - ค่าความเป็นกรด-เบสด้วย pH meter
7. วิเคราะห์ และ สรุปผลการทดลองและเขียนวิทยานิพนธ์

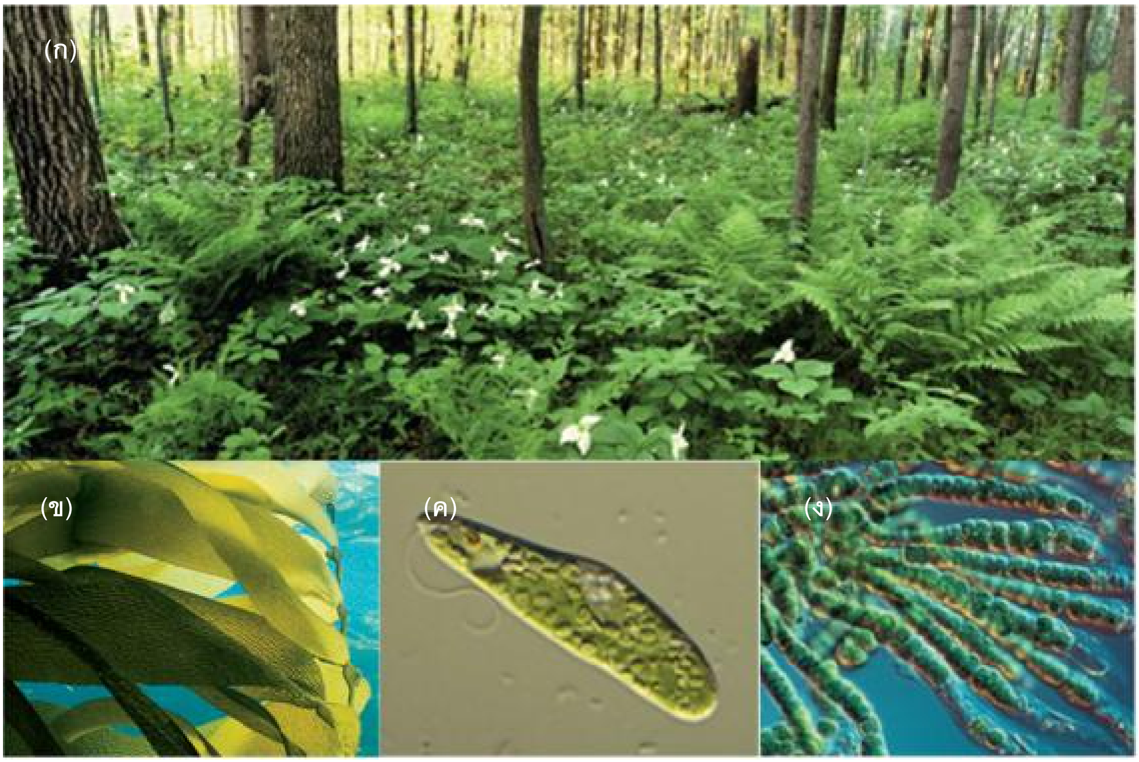
บทที่ 2

ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

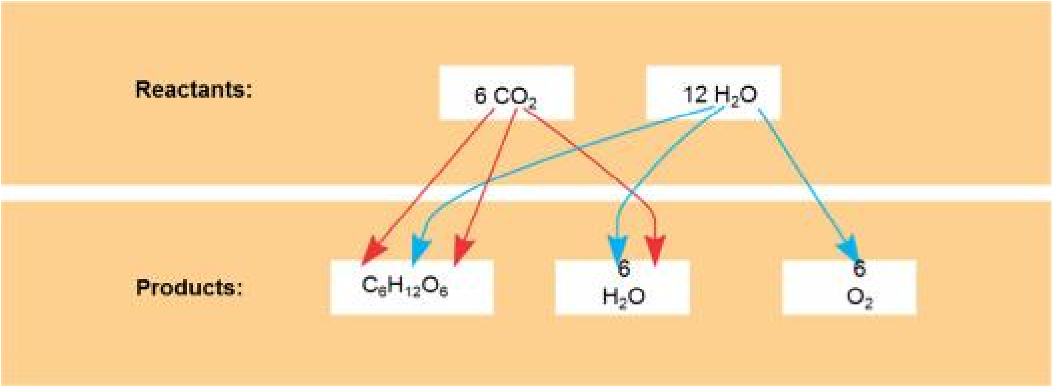
2.1 ชีวมวล

ชีวมวล คือ วัตถุอินทรีย์ที่มีพลังงานศักย์เคมี สามารถสลายพันธะและคายพลังงานออกมาอยู่ในรูปต่างๆ ได้ โดยการสร้างชีวมวลเริ่มจากผู้ผลิต (ภาพที่ 2.1) ในระบบนิเวศน์นำสารอนินทรีย์จากสิ่งแวดล้อมรวมกับพลังงานแสงสร้างสารอินทรีย์ซึ่งมีพลังงานศักย์เคมีสูงกว่าสารตั้งต้น โดยทั่วไป คือ พืช และสาหร่ายต่างๆ [15]

พืชดูดซับพลังงานแสงอาทิตย์ พร้อมสารตั้งต้น คือ แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ ผ่านเอนไซม์เร่งปฏิกิริยาและระบบที่ซับซ้อน ได้ผลิตภัณฑ์เป็น น้ำตาลกลูโคส เรียกว่ากระบวนการสังเคราะห์ด้วยแสง (รูปที่ 2.2) ซึ่งพืชสามารถเปลี่ยนเป็นสารประกอบคาร์โบไฮเดรตรูปแบบอื่น รวมทั้งสารชีวโมเลกุล เช่น โปรตีน และไขมัน



ภาพที่ 2.1 ผู้ผลิตชนิดต่างๆ (ก) พืช (ข) สาหร่ายหลายเซลล์ (ค) โพรติสต์เซลล์เดียว (ง) ไซยาโนแบคทีเรีย [15]



ภาพที่ 2.2 สารตั้งต้นและผลิตภัณฑ์ของกระบวนการสังเคราะห์ด้วยแสง [15]

ชีวมวลจึงเป็นสารที่มีค่าพลังงานความร้อนจึงมีการนำไปใช้เพื่อเป็นพลังงานในรูปแบบต่างๆ ซึ่งรูปแบบของชีวมวลดังกล่าว หากจำแนกตามที่มาได้ดังนี้

- ขยะอินทรีย์จากบ้านเรือน และอุตสาหรรมต่างๆ ขยะอาหารจากบ้านเรือนสามารถนำมาผลิตแก๊สชีวภาพสำหรับการเผาไหม้สำหรับใช้ตามบ้านเรือน

- ของเหลือใช้จากการกสิกรรม การเกษตร ตลอดจนอุตสาหกรรมการเกษตร เช่น ฟางข้าว กะลามะพร้าว ชาญอ้อย เป็นต้น

- พืชหรือผู้ผลิตอื่นๆ ที่เพาะเลี้ยงไว้สำหรับการใช้พลังงานโดยเฉพาะ เช่น สบู่ดำ ปาล์มน้ำมันสำหรับการผลิตไบโอดีเซล ยูคาลิปตัสสำหรับการเผาไหม้ในการผลิตกระแสไฟฟ้า

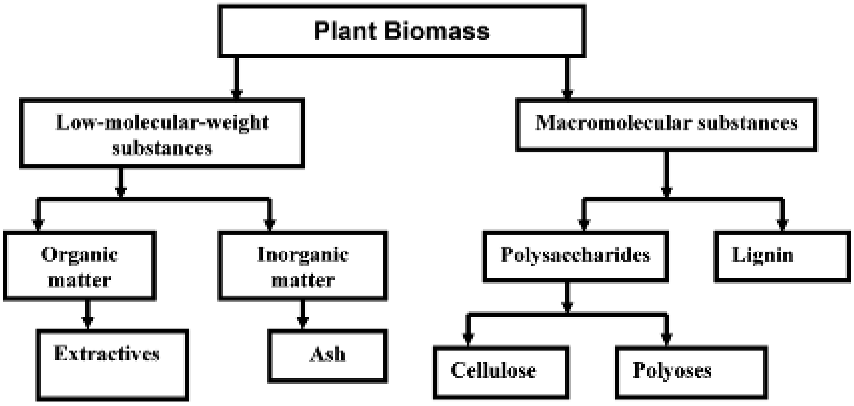
ซึ่งการนำชีวมวลมาใช้เป็นพลังงานนั้น แบ่งออกเป็นสองวิธีคือ

- กระบวนการทางชีวเคมี ใช้สิ่งมีชีวิตโดยเฉพาะจุลินทรีย์ในการเปลี่ยนชีวมวลให้อยู่ในรูปของเชื้อเพลิง เช่น การหมักในภาวะไร้ออกซิเจนกับจุลินทรีย์เพื่อผลิตแก๊สชีวภาพ

- กระบวนการด้วยความร้อน ทำให้สายพันธะเคมีสลายตัวได้ผลิตภัณฑ์เป็นเชื้อเพลิงที่สามารถใช้งานได้สะดวก เช่น น้ำมันชีวภาพ แก๊สเชื้อเพลิง ชาร์ เป็นต้น ตลอดจนเผาไหม้โดยตรงสำหรับผลิตกระแสไฟฟ้า

องค์ประกอบของชีวมวล

ส่วนประกอบทางเคมีของชีวมวลนั้นแตกต่างจากเชื้อเพลิงฟอสซิลอย่างสิ้นเชิง สารชีวโมเลกุลโพลีเมอร์คาร์โบไฮเดรตโครงสร้างเป็นส่วนประกอบหลัก (ร้อยละ 65-75) และลิกนิน (ร้อยละ 18-35) (ภาพที่ 2.3) นอกนั้นเป็นสารอินทรีย์ และแร่ธาตุอนินทรีย์อื่นๆ [16] ซึ่งปริมาณสารแต่ละชนิดขึ้นอยู่กับชนิดของพืชและภาวะการเจริญเติบโตของพืชนิดนั้นๆ โดยตารางที่ 2.1 แสดงองค์ประกอบสารชีวโมเลกุลจากชีวมวล



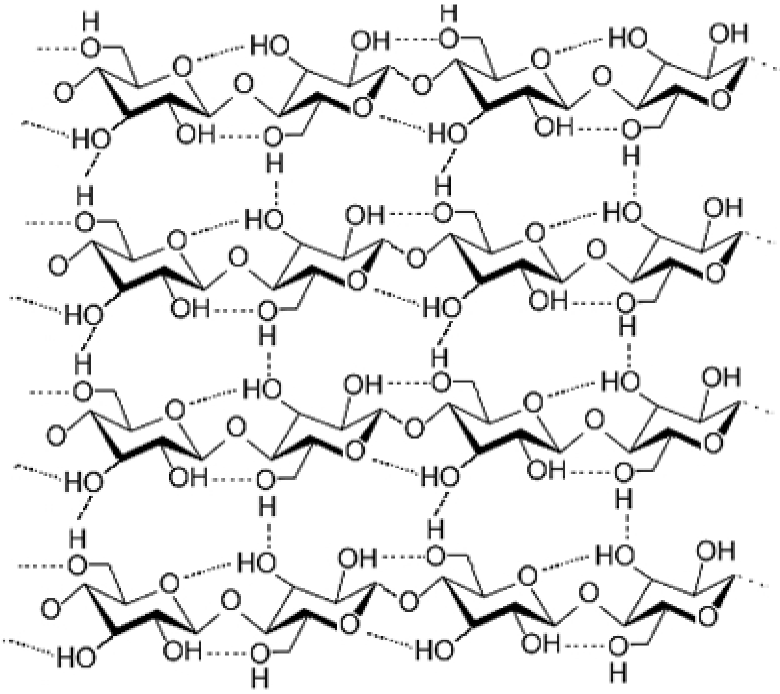
ภาพที่ 2.3 ส่วนประกอบชีวมวลพืชทั่วไป [17]

ตารางที่ 2.1 ส่วนประกอบสารชีวโมเลกุลของชีวมวลบางชนิด (พื้นฐานแห้ง)

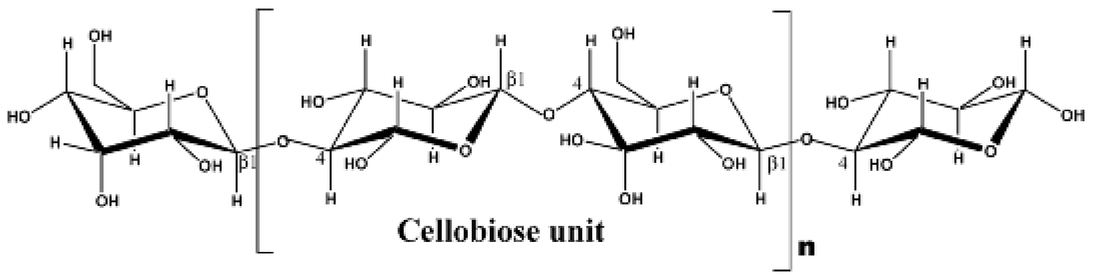
ชีวมวล	ส่วนประกอบ (ร้อยละโดยน้ำหนัก)			
	เซลลูโลส	เฮมิเซลลูโลส	ลิกนิน	อื่นๆ
ฟางข้าว	38	36	16	10
ต้นข้าวโพด	53	15	16	16
ซังข้าวโพด	32	44	13	11
ชานอ้อย	35	25	20	20
ไม้โตเร็ว	50	23	22	5
กระดาษ	76	13	11	0
ไม้ไผ่	41	26	27	7

2.1.1 เซลลูโลส (Cellulose)

เป็นไฟเบอร์ให้ความแข็งแรงมักมีปริมาณร้อยละ 40-50 [16] โดยมวล (น้ำหนักแห้ง) มวลโมเลกุลสูงประมาณหนึ่งล้านดาลตันหรือมากกว่า เป็นโพลีเมอร์สารโซ่ตรงของเบต้า-ดี-กลูโคไพราโนส (ß-D-glucopyranose) ต่อกันด้วย 1, 4-ไกลโคสิดิก (1, 4-glucosidicbond) ซึ่งการที่โครงสร้างคล้ายม้านั่งลดความยืดหยุ่นโครงสร้าง กลูโคสแอนไฮไดร์ดเกิดขึ้นโดยการกำจัดน้ำออกจากโมเลกุลของกลูโคสและเกิดปฏิกิริยาโพเมอร์ไรส์เป็นเซลลูโลส (ภาพที่ 2.4) มักประกอบด้วยกลูโคสตั้งแต่ 5,000-10,000 หน่วย โดยหนึ่งหน่วยประกอบด้วยสองกลูโคสแอนไฮไดร์ดสองโมเลกุลเรียกว่าเซลโลไบโอส (cellobiose) (ภาพที่ 2.5)



ภาพที่ 2.4 โครงสร้างการจัดเรียงตัวของกลูโคสในเซลลูโลส [18]

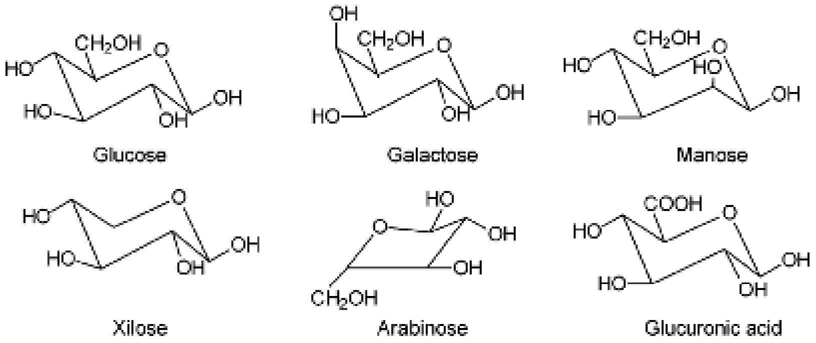


ภาพที่ 2.5 หน่วยเซลโลไบโอส [17]

การเรียงตัวของเซลลูโลสคล้ายริบบิ้นของแผ่นไมโครไฟบริล (microfibrill sheet) เป็นรูปทรงท่อขนาดเล็กเรียงตัวในแนวตั้งตลอดรัศมีของลำต้นไม้ เมื่อนำมาแยกจะพบว่าเป็นผลึกไม่ละลายน้ำ ซึ่งทนต่อการสลายตัวในความร้อนมากกว่าเฮมิเซลลูโลส การสลายตัวเกิดที่อุณหภูมิระหว่าง 240-350 องศาเซลเซียส เมื่อให้ความร้อนที่อัตรา 12 องศาเซลเซียสต่อนาที ในเครื่อง DTA พบว่าอัตราการสูญเสียมวลสูงสุดที่ 335 องศาเซลเซียส ปฏิกิริยาสมบูรณ์ที่อุณหภูมิประมาณ 360 องศาเซลเซียส [19]

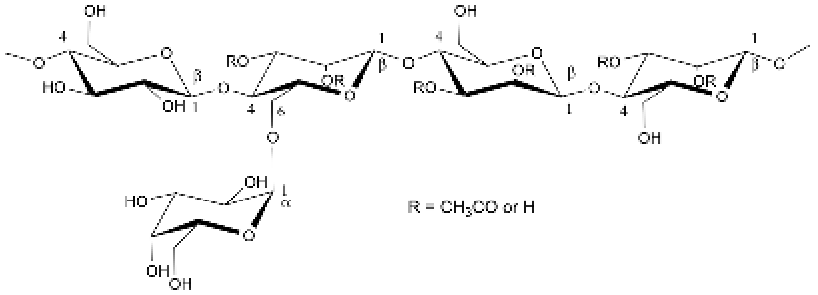
2.1.2 เฮมิเซลลูโลส (Hemicellulose)

มีปริมาณมากเป็นอันดับสองรองจากเซลลูโลสเรียกอีกชื่อหนึ่งว่า "โพลีโอส" โดยทั่วไปสำหรับไม้จะมีปริมาณร้อยละโดยน้ำหนักระหว่าง 25-35 [16] ประกอบด้วยโมโนแซคคาไรด์ผสมหลายชนิด เช่น กลูโคส แมนโนส กาแลกโตส ไซโลส อะราบิโนส กรด 4-โอ-เมทิล กลูตารอนนิค และกาแลคทูรอนนิคปริมาณเล็กน้อย (ภาพที่ 2.6) ดังนั้นจึงจัดเป็น hetero-polysaccharide ที่มีโซ่กิ่งสายสั้นๆ ประกอบอยู่ มีมวลโมเลกุลประมาณ 150 ดาลตัล ละลายน้ำได้ดีกว่าเมื่อเทียบกับเซลลูโลส นอกจากนี้สามารถย่อยด้วยสารละลายกรดเจือจางและละลายในโซเดียมไฮดรอกไซด์เข้มข้น



ภาพที่ 2.6 ชนิดของน้ำตาลโมเลกุลเดี่ยวที่เป็นส่วนประกอบของเฮมิเซลลูโลส [17]

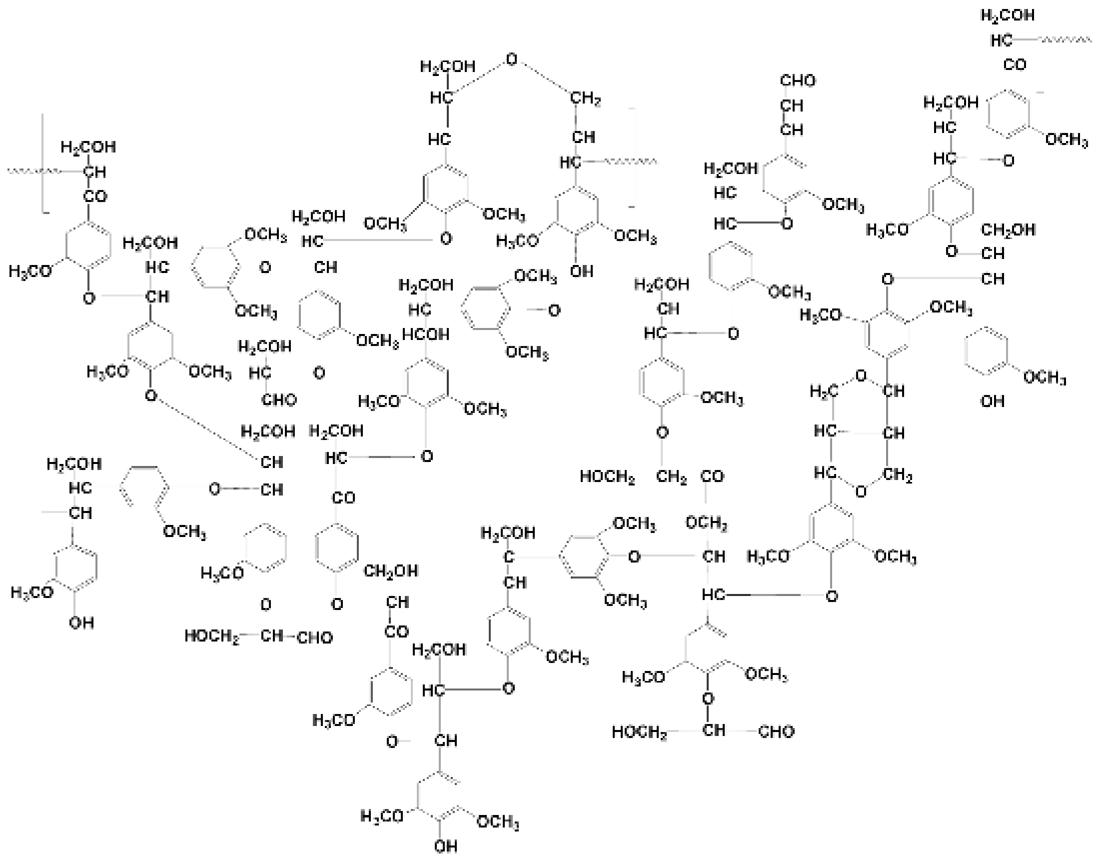
มีการสลายตัวที่อุณหภูมิระหว่าง 200-260 องศาเซลเซียส ทำให้เกิดสารระเหยมากกว่าแต่เกิดชาร์และทาร์น้อยกว่าเซลลูโลส โดยปริมาณผลิตภัณฑ์ลีโวกลูโคซานน้อยกว่า [20] ปริมาณกรดแอซิติกเกิดจากกระบวนการกำจัดหมู่อะซิทิล ซึ่งในไม้เนื้อแข็งจะมีปริมาณไซเลนและกลูโคแมนแนนน้อยแต่ไม้เนื้ออ่อนจะมีปริมาณไซเลนน้อยขณะที่กาแลกโตกลูโคแมนแนนมาก (ภาพที่ 2.7) การสลายตัวของเฮมิเซลลูโลสในกระบวนการไพโรไลซิสแบบช้าจะเกิดที่ช่วงอุณหภูมิส่วนใหญ่ที่ 180 องศาเซลเซียส [21] ขณะที่กระบวนการไพโรไลซิสแบบเร็วการสลายตัวระหว่างเฮมิเซลลูโลสกับเซลลูโลสจะแยกออกจากกันได้ยาก โดยปฏิกิริยาจะสิ้นสุดภายในเวลาไม่กี่วินาทีที่อัตราการให้ความร้อนสูงมาก



ภาพที่ 2.7 โครงสร้างของเฮมิเซลลูโลส (กลูโคแมนแนน) [22]

2.1.3 ลิกนิน (lignin)

ลิกนินส่วนประกอบสำคัญอันดับสามของไม้ ปริมาณระหว่างร้อยละ 23-33 โดยน้ำหนัก [23] โครงสร้างแบบอสัณฐานต่อกับเซลลูโลสทำหน้าที่ป้องกันการทำลายจากจุลินทรีย์ มีการแตกแขนงโครงสร้างสามมิติรูปแบบไม่แน่นอนของสายพันธะระหว่างสารประกอบฟีนอลกับหมู่ไฮดรอกซีและเมทอกซีในหน่วยเฟนิลโพรเพน [24] ซึ่งจะเป็นกลุ่มไดเมอร์เรดิคัลระหว่างการสร้างลิกนิน (ภาพที่ 2.8)



ภาพที่ 2.8 โครงสร้างบางส่วนของลิกนินในไม้เนื้อแข็ง *Fagus sylvatica* [25]

สมบัติทางกายภาพและเคมีของลิกนินแตกต่างกันจากเทคโนโลยีกระบวนการสกัด เนื่องจากโครงสร้างจะเปลี่ยนไปหรือมีการสลายตัวบางส่วนขณะเกิดการแยก จากการศึกษาการสลายตัวด้วยความร้อนในกระบวนการไพโรไลซิสพบว่าสลายตัวระหว่าง 280-500 องศาเซลเซียส ได้ฟีนอลโดยการสลายพันธะของอีเทอร์และระหว่างคาร์บอนกับคาร์บอน มีการสลายโมเลกุลยากกว่ากว่าเซลลูโลสและเฮมิเซลลูโลส ให้ปริมาณชาร์ที่มากกว่า ในการวิเคราะห์การสลายตัวด้วยความร้อนโดย DTA พบว่าที่อัตราการให้ความร้อนต่ำการเปลี่ยนแปลงมวลเกิดที่ระหว่าง 290-389 องศาเซลเซียส และมีการเปลี่ยนแปลงอีกครั้งที่ 420 จนไปถึงประมาณ 500 องศาเซลเซียส ขณะที่การสลายตัวของลิกนินในไม้จะเกิดขึ้นที่ระหว่าง 280 องศาเซลเซียส ต่อเนื่องไปจนถึง 450-500 องศาเซลเซียส โดยอัตราการสลายตัวจะมากในช่วงระหว่าง 350-450 องศาเซลเซียส [26]

ผลิตภัณฑ์เหลวเรียกว่า กรดไพโรลิกเนียส (pyloligneous acid) ประกอบด้วยสารละลายน้ำร้อยละ 20 และทาร์ร้อยละ 15 (น้ำหนักแห้ง) โดยในสารละลายประกอบด้วยเมทานอล กรดแอซิติก อะซีโตน และน้ำ สำหรับทาร์ประกอบด้วยสารประกอบฟีนอลเป็นส่วนใหญ่ ผลิตภัณฑ์เป็นแก๊สประมาณร้อยละ 10 โดยน้ำหนัก เป็นไอของลิกนิน มีเทน อีเทน และคาร์บอนมอนนอกไซด์

2.1.4 แร่ธาตุอนินทรีย์

ชีวมวลประกอบด้วยแร่ธาตุปริมาณเล็กน้อยทำให้ได้เถ้า ตารางที่ 2.2 แสดงปริมาณแร่ธาตุในเศษไม้เป็นร้อยละของน้ำหนักแห้ง (DM) [15]

ตารางที่ 2.2 แร่ธาตุทั่วไปที่พบในชีวมวล

Element	Form Available to Plants	% Mass in Dry Tissue	Major Functions
Macronutrients			
Carbon	CO_2	45%	Major component of planes organic compounds
Oxygen	CO_2	45%	Major component of planes organic compounds
Hydrogen	H_2O	6%	Major component of planes organic compounds
Nitrogen	NO_3^-, NH_4^+	1.5%	Component of nucleic acids, proteins, hormones, chlorophyll, coenzymes

ตารางที่ 2.2 แร่ธาตุทั่วไปที่พบในชีวมวล (ต่อ)

Element	Form Available to Plants	% Mass in Dry Tissue	Major Functions
Potassium	K^{+}	1.0%	Cofactor that functions in protein synthesis; major solute functioning in water balance; operation of stomata
Calcium	Ca^{2+}	0.5%	Important in formation and stability of cell walls and in maintenance of membrane structure and permeability; activates some enzymes; regulates many responses of cells to stimuli
Magnesium	Mg^{2+}	0.2%	Component of chlorophyll; activates many enzymes
Phosphorus	$H_2PO_4^{-}$, HPO_4^{2-}	0.2%	Component of nucleic acids, phospholipids, ATP, several coenzymes
Sulfur	SO_4^{2-}	0.1%	Component of proteins, coenzymes
Micronutrients			
Chlorine	Cl^{-}	0.01%	Required for water-splitting step of photosynthesis; functions in water balance
Iron	Fe^{2+}, Fe^{3+}	0.01%	Component of cytochromes; activates some *enzymes*
Manganese	Mn^{2+}	0.005%	Active in formation of amino acids; activates some enzymes; required for water-splitting step of photosynthesis
Boron	$H_2BO_3^{-}$	0.002%	Cofactor in chlorophyll synthesis; may be involved in carbohydrate transport and nucleic acid synthesis; role in cell wall function
Zinc	Zn^{2+}	0.002%	Active in formation of chlorophyll; activates some enzymes
Copper	Cu^{+}, Cu^{2+}	< 0.001%	Component of many redox and lignin-biosynthetic enzymes

ตารางที่ 2.2 แร่ธาตุทั่วไปที่พบในชีวมวล (ต่อ)

Element	Form Available to Plants	% Mass in Dry Tissue	Major Functions
Nickel	Ni^{2+}	< 0.001%	Cofactor for an enzyme functioning in nitrogen metabolism
Molybdenum	MoO_4^{2-}	< 0.0001%	Essential for symbiotic relationship with nitrogen-fixing bacteria; cofactor that functions in nitrate reduction

2.1.5 สารอินทรีย์ที่สามารถสกัดได้

สามารถสกัดได้โดยใช้สารมีขั้ว (เช่น น้ำ เมทิลลีนคลอไรด์ และแอลกอฮอล์) หรือไม่มีขั้ว (เช่น ทูโลอีนและเฮกเซน) สารที่สามารถสกัดได้ เช่น ไขมัน แว๊กซ์ อัลคาลอยด์ โปรตีน ฟีนอล น้ำตาลโมเลกุลเล็ก แพคติน กัม เรซิน แป้ง ไกลโคไซด์ ซาโปนิน (saponins) และน้ำมันหอมระเหย ซึ่งสารดังกล่าวมีบทบาทในพืชหลายประการ เช่น เป็นสารที่เกิดขึ้นระหว่างเมตาบอลิซึม การเก็บพลังงาน ตลอดจนต่อต้านแบคทีเรียและแมลง [17]

2.2 พลังงานกับชีวมวล

สารชีวโมเลกุลซึ่งมีรากฐานมาจากผลิตภัณฑ์ของการสังเคราะห์ด้วยแสงโดยพืช มีพลังงานศักย์เคมีซึ่งสามารถนำมาใช้เป็นเชื้อเพลิงได้ โดยสามารถจำแนกออกได้ 4 ประเภท ตามแหล่งที่มาได้ดังนี้

1. พืชผลทางด้านการเกษตร (Agricultural crops) เช่น อ้อย มันสำปะหลัง ข้าวฟ่าง ที่เป็นแหล่งของคาร์โบไฮเดรต แป้งและน้ำตาล รวมถึงพืชน้ำมันต่างๆที่สามารถนำน้ำมันมาใช้เป็นพลังงานได้ เช่น สบู่ดำ และปาล์มน้ำมัน
2. เศษวัสดุเหลือทิ้งการเกษตร (Agricultural residues) เช่น ฟางข้าว เศษลำต้นข้าวโพด ซังข้าวโพด และเหง้ามันสำปะหลัง
3. ไม้และเศษไม้ (Wood and wood residues) เช่น ไม้โตเร็ว ยูคาลิปตัส กระถินณรงค์ เศษไม้จากโรงงานผลิตเครื่องเรือน และโรงงานผลิตเยื่อกระดาษ
4. ของเหลือจากอุตสาหกรรมและชุมชน (Waste streams) เช่น กากน้ำตาล และชานอ้อยจากโรงงานน้ำตาล ขี้เลื่อย และกะลาปาล์ม

2.3 ข้อดีและข้อเสียของชีวมวล

ในประเทศพัฒนาแล้วมีการใช้พลังงานจากชีวมวลในอุตสาหกรรมขนาดใหญ่โดยเฉพาะที่เกี่ยวข้องกับผลิตผลทางการเกษตรหรือพืช เช่น อุตสาหกรรมกระดาษ เหล้า และน้ำตาล ขณะที่ประเทศกำลังพัฒนาเป็นระบบขนาดเล็กซึ่งด้อยประสิทธิภาพ ขาดการพัฒนา และอาจจะส่งผลกระทบต่อสิ่งแวดล้อม การพัฒนาทางด้านเทคโนโลยีอย่างรวดเร็วทำให้ระบบมีความเป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อมและประสิทธิภาพสูงขึ้นขณะที่ราคาที่ถูกลง ช่วยให้ประเทศเหล่านี้มีโอกาสเข้าถึงและได้รับประโยชน์จากพลังงานชีวมวลมากขึ้น โดยขยะชีวมวล วัสดุเหลือใช้ทางการเกษตร และพืชหลายชนิด มีศักยภาพในการขยายตัวอย่างมากเพื่อชดเชยพลังงานฟอสซิลที่กำลังหมดไป

สรุปข้อดีการใช้ชีวมวลเป็นพลังงาน

1. การเผาไหม้ของชีวมวลไม่คิดเป็นคาร์บอนเครดิตเนื่องจากเป็นแหล่งคาร์บอนจากพืชซึ่งหมุนเวียนในชั้นบรรยากาศปกติ
2. ลดปริมาณแก๊สเรือนกระจกมีเทนเนื่องจากการหมักหมมของเหลือใช้จากการเกษตร ทั้งพืชและมูลสัตว์ ปรับปรุงรูปแบบพลังงานให้อยู่ในรูปที่สามารถนำไปใช้ประโยชน์ได้ดีกว่า
3. เนื่องจากชีวมวลมีปริมาณสารประกอบซัลเฟอร์ต่ำมาก ดังนั้นการเผาไหม้จึงไม่ส่งผลต่อปริมาณแก๊สกลุ่มซัลเฟอร์ออกไซด์ในชั้นบรรยากาศ ขณะที่เชื้อเพลิงถ่านหินมีปริมาณซัลเฟอร์มากพอที่จะทำให้เกิดฝนกรดส่งผลกระทบต่อสิ่งแวดล้อม
4. เถ้าจากการเผาไหม้ชีวมวล มีส่วนประกอบของแร่ธาตุสูงและเป็นด่าง ไม่มีเชื้อโรคของพืชจึงสามารถนำไปเพาะปลูก ปรับสภาพดินที่เป็นกรด ตลอดจนนำไปใช้อุตสาหกรรมถลุงเหล็ก ปูนซีเมนต์ เป็นต้น
5. ไม่เสียค่าใช้จ่ายในการฝังกลบหรือกำจัด เนื่องจากนำไปใช้ประโยชน์เกือบทุกรูปแบบของผลิตภัณฑ์
6. ประหยัดเงินตราสำหรับพลังงานเชื้อเพลิงฟอสซิล เนื่องจากเป็นแหล่งพลังงานทางเลือก

สรุปข้อเสียการใช้ชีวมวลเป็นพลังงาน

1. ความหนาแน่นของพลังงานต่อปริมาตรน้อย ทำให้มีปัญหาในการขนส่งที่อาจจะไม่คุ้มค่าทางเศรษฐศาสตร์ อีกทั้งอาจจะไม่ปลอดภัย
2. ชีวมวลมักมีความชื้นสูงส่งผลให้ค่าพลังงานความร้อนต่ำ อีกทั้งยังต้องออกแบบระบบเพื่อรองรับไอน้ำที่เกิดขึ้น
3. เถ้าชีวมวลจุดหลอมเหลวต่ำ ซึ่งอาจจะติดในระบบที่ดำเนินในภาวะอุณหภูมิสูง
4. แร่ธาตุในชีวมวลอาจมีฤทธิ์กัดกร่อนโลหะหรือวัสดุอื่นๆ ในระบบ

แม้ว่าชีวมวลจะส่งผลเสียในทางเศรษฐศาสตร์เนื่องจากความคุ้มค่าในการนำพลังงานดังกล่าวมาใช้จริง อีกทั้งยังมีปัญหาทางด้านเทคโนโลยีที่ยังไม่พัฒนาเต็มที่ แต่ก็มีความพยายามหันมาใช้เนื่องจากเป็นพลังงานทางเลือกที่น่าจะมีความสำคัญในอนาคต ชดเชยปริมาณเชื้อเพลิงฟอสซิลที่มีปริมาณลดลงอีกทั้งรักษาสิ่งแวดล้อม ซึ่งหากสามารถนำมาจัดการและใช้อย่างจริงจังแล้วย่อมส่งผลดีต่อการเสริมความมั่นคงทางด้านพลังงานของประเทศอย่างยั่งยืน

2.4 ชีวมวลในประเทศไทย

เนื่องจากประเทศไทยอยู่ในแถบเส้นศูนย์สูตร ภูมิอากาศร้อนชื้นและได้รับลมมรสุมอยู่สม่ำเสมอ ทำให้เหมาะสมต่อการเจริญเติบโตของพืช ประเทศไทยจึงสามารถทำการเกษตรได้ในทุกภาคของประเทศ โดยอุตสาหกรรมการเกษตรของประเทศไทยได้หล่อเลี้ยงประชากรและส่งออกสินค้าการเกษตรและผลิตภัณฑ์แปรรูปมูลค่ามหาศาล เช่น ข้าว น้ำตาล น้ำมันปาล์ม และยางพาราเป็นต้น หากสามารถพัฒนาความสามารถในการผลิตก็จะส่งผลให้ประเทศไทยอาจจะเป็นครัวของโลกตามที่รัฐบาลประกาศไว้ก็เป็นได้ โดยการผลิตสินค้าทางการเกษตรเหล่านี้ย่อมมีของเหลือ และของเสียจากกระบวนการต่างๆ มักเป็นชีวมวลที่สามารถแปรรูปนำมาใช้ประโยชน์ได้อีก เช่น ปุ๋ย วัสดุเพาะปลูก ตลอดจนเป็นพลังงานทางเลือก ซึ่งจากการประมาณพบว่า ค่าพลังงานความร้อนของชีวมวลเทียบเท่ากับการใช้ถ่ายหินลิกไนต์ถึง 54 ล้านตัน

โดยปริมาณชีวมวลนั้นจะแปรผันตามปริมาณผลิตผลทางการเกษตรที่ผลิตได้ ขึ้นอยู่กับฤดูกาล และลมฟ้าอากาศ ดังตารางที่ 2.3

ตารางที่ 2.3 รายละเอียดพื้นที่ปลูก ผลผลิตพืชหลัก และไม้ยางพารา ปี 2549/2550 และ 2550/2551 (หน่วย: พันไร่ / พันตัน) [27]

ชนิด	2551		2552	
	พื้นที่เก็บเกี่ยว	ผลผลิต	พื้นที่เก็บเกี่ยว	ผลผลิต
อ้อย	6588	73502	6023	66816
ข้าว	66772	31651	68519	31508
ข้าวโพด	6518	4249	6905	4616
ปาล์มน้ำมัน	2885	9271	3189	8162
มันสำปะหลัง	7397	25156	8584	30088
ไม้ยางพารา	11372	3166	11600	3090

การประเมินศักยภาพของชีวมวลทำได้โดยคูณปริมาณผลผลิตทางการเกษตรแหล่งกำเนิดของชีวมวลนั้นๆ กับสัดส่วนของการเปลี่ยนแปลงปริมาณผลผลิต [27] (ตารางที่ 2.4) ซึ่งพบว่าในแต่ละปีพืชผลทางการเกษตรที่ผลิตได้มากขึ้นส่งผลให้ปริมาณชีวมวลเพิ่มขึ้น ซึ่งฟืนเป็นชีวมวลที่มีปริมาณการใช้มากที่สุด 3,300 พันตันเทียบเท่าน้ำมันดิบ รองลงมาคือของเหลือจากอ้อยซึ่งเป็นอุตสาหกรรมหนึ่งมีการใช้ชีวมวลอย่างคุ้มค่า และน้อยที่สุด คือ แกลบ ซึ่งอาจมีสาเหตุมาจากแกลบมีส่วนประกอบของเถ้ามากทำให้มีปัญหาในระบบการเผาไหม้หากนำมาใช้เป็นพลังงาน ศักยภาพของชีวมวลนั้นสูงถึง 158 ล้านตัน หากไม่รวมที่นำไปใช้ประโยชน์ในรูปอื่นนอกจากพลังงานแล้ว ก็พบว่ายังเหลืออีกมากที่สามารถนำมาใช้เป็นพลังงานทางเลือกได้ หากสามารถนำมาจัดการในระบบโรงงานหรือมีการรวบรวมจัดการชีวมวลเป็นอย่างดีแล้ว พลังงานชีวมวลอาจจะมีความคุ้มค่ามากขึ้น

ตารางที่ 2.4 ศักยภาพชีวมวลของประเทศไทยปี 2552

ชนิด	**ผลผลิต (ตัน)**	**ชีวมวล**	**ปริมาณชีวมวลเหลือ (ตัน)**	**ค่าความร้อน (MJ/kg)**	**ศักยภาพพลังงาน**	
					(TJ)	(ktoe)
อ้อย	66,816,446	ชานอ้อย	4,190,794.31	14.4	60,347.44	1,428.54
		ยอดและใบ	13,439,727.21	17.39	233,716.86	5,532.52
ข้าว	31,508,364	แกลบ	3,510,598.90	14.27	50,096.25	1,185.87
		ฟางข้าว	25,646,547.96	10.24	262,620.65	6,216.73
ถั่วเหลือง	190,480	ต้น/เปลือก/ใบ	170,383.17	19.44	3,312.35	78.41
ข้าวโพด	4,616,119	ซัง	584,539.15	18.04	10,545.09	249.62
		ลำต้น	2,758,777.36	18.04	49,768.34	1,178.11
ปาล์มน้ำมัน	8,162,379	ทะลายเปล่า	1,024,868.34	17.86	18,304.15	433.29
		ใย	162,970.06	17.62	2,871.53	67.97
		กะลา	38,959.04	18.46	719.18	17.02

ตารางที่ 2.4 ศักยภาพชีวมวลของประเทศไทยปี 2552 (ต่อ)

ชนิด	**ผลผลิต (ตัน)**	**ชีวมวล**	**ปริมาณชีวมวลเหลือ (ตัน)**	**ค่าความร้อน (MJ/kg)**	**ศักยภาพพลังงาน**	
					(TJ)	(ktoe)
		ก้าน	2,203,740	9.83	21,824.24	516.62
มันสำปะหลัง	30,088,025	ลำต้น	2,439,236.19	18.42	44,930.73	1,063.60
		เหง้า	1,834,466.88	18.42	33,790.88	799.89
มะพร้าว	1,380,980	ก้าน	628990.82	15.4	9686.46	229.3
		กาบ	464250.95	16.23	7534.79	178.36
		กะลา	128936.58	17.93	2311.83	54.73
ไม้ยางพารา	3,090,280	กิ่ง/ก้าน	312,118.28	14.98	4,675.53	110.68
รวม	145,853,073		59,539,905.20		504,339.4	11,938.67

ตารางที่ 2.5 การใช้ชีวมวลในประเทศไทยระหว่างปี 2546 – 2552 [27]
(หน่วย: พันตันเทียบเท่าน้ำมันดิบ)

ชนิด	**2546**	**2547**	**2548**	**2549**	**2550**	**2551**	**2552**
ฟืน	3,493	3,693	3,452	3,372	3,237	3,300	3138
ถ่าน	2,357	2,608	2,698	2,807	2,932	3,095	2996
แกลบ	996	1,073	1,084	998	1,043	1,184	1234
กากอ้อย	2,905	2,949	2,866	2,435	2,636	2,818	2829
วัสดุเหลือใช้	-	188	724	1,381	1,797	1,848	2261
รวม	9,751	10,511	10,100	10,993	11,645	12,245	12455

2.5 ปาล์มน้ำมันและทะลายปาล์มเปล่า

ในปัจจุบันพืชทางเศรษฐกิจที่มีความสำคัญอย่างหนึ่งของประเทศไทย คือ ปาล์มน้ำมัน เนื่องจากสามารถสกัดเป็นน้ำมันที่นิยมนำไปบริโภคเป็นอาหาร หรือสามารถนำไปผ่านกระบวนการทรานส์เอสเทอริฟิเคชันเพื่อผลิตไบโอดีเซล ซึ่งปัจจัยด้านความแตกต่างของราคาน้ำมันพืชสำหรับการบริโภคกับการใช้เป็นพลังงานส่งผลให้เกิดการขาดแคลนน้ำมันปาล์มในช่วงต้นปี 2554 ที่ผ่านมา

รัฐบาลได้มีความพยายามอย่างต่อเนื่องในการเพิ่มอัตราการผลิตปาล์มน้ำมันเพื่อลดปัญหาการขาดแคลน และตอบสนองความต้องการของผู้บริโภคที่สูงขึ้น อีกทั้งยังเป็นผลิตภัณฑ์ที่มีตลาดชัดเจน ความต้องการถือว่าไม่จำกัด และเนื่องจากบริเวณภาคต่างๆ ของไทยที่มีลักษณะทางกายภาพเหมาะสมต่อการปลูกปาล์ม จึงมีการหันมาปลูกกันอย่างมาก รวมถึงคู่แข่งในการส่งออกน้ำมันปาล์ม เช่น ประเทศมาเลเซีย และอินโดนีเซียต่างก็พยายามผลักดันการเพิ่มการผลิตให้สูงขึ้นในแต่ละปี (ตาราง 2.6)

การผลิตน้ำมันปาล์มจะมีของเหลือหลังจากการนำผลปาล์มไปสกัด คือ ทะลายปาล์มเปล่า ซึ่งมีปริมาณสูงมากขึ้นทุกปี (ตารางที่ 2.7) จากข้อมูลในปี 2550 ปริมาณทะลายปาล์มเปล่าคิดเป็นประมาณหนึ่งล้านตัน หากสามารถนำมาใช้ประโยชน์ก็จะเป็นการใช้ทรัพยากรอย่างคุ้มค่า

ทะลายปาล์มเปล่าเป็นส่วนของช่อดอกของปาล์มน้ำมัน เมื่อทำการสกัดผลออกแล้วส่วนใหญ่จะกำจัดโดยการฝังกลบ ทำเป็นปุ๋ยพืชสด ตลอดจนการใช้เป็นวัสดุปลูกเห็ดฟาง โดยส่วนประกอบของทะลายปาล์มเปล่าประกอบด้วยเซลลูโลส เฮมิเซลลูโลส และลิกนิน ดังนั้นในปัจจุบันจึงมีการทำไปใช้อยู่ในรูปของผลิตภัณฑ์จากไฟเบอร์ เช่น ไม้อัด กระดาษ ตลอดจนสามารถนำไปใช้เป็นแหล่งพลังงานเหมือนกับชีวมวลชนิดอื่นได้

ตารางที่ 2.6 ผลผลิตปาล์มน้ำมันของประเทศไทยและคู่แข่งทางการค้า ปี พ.ศ. 2547 -2550 [28]

ประเทศ	**ผลผลิตน้ำมันปาล์ม (ล้านตัน)**					
	2540	**2545**	**2547**	**2548**	**2549**	**2550**
มาเลเซีย	8.51	11.86	13.42	15.19	15.49	15.8
อินโดนีเซีย	5	9.2	11.5	14	15.4	15.9
ไนจีเรีย	0.5	0.76	0.78	0.79	0.8	0.81
ไทย	0.3	0.78	0.84	0.7	0.76	1
โคลัมเบีย	0.39	0.52	0.61	0.65	0.69	0.77
อื่นๆ	2.27	2.24	2.44	2.55	2.67	2.55
รวม	16.97	25.36	29.59	33.88	35.81	36.83

ตารางที่ 2.7 พื้นที่ปลูก พื้นที่ให้ผลผลิต และผลผลิตปาล์มน้ำมันของประเทศไทย ปี พ.ศ. 2547 – 2550 [28]

รายการ	**ปี 2547**	**ปี 2548**	**ปี 2549**	**ปี 2550**
พื้นที่ปลูก (ล้านไร่)	2.40	2.75	3.07	3.15
พื้นที่ให้ผลผลิต (ล้านไร่)	1.93	2.03	2.37	2.72
ผลผิต/ไร่ (ตัน)	2.68	2.47	2.63	2.67
- ทะลาย (ล้านตัน)	5.18	5.00	6.24	7.27
- น้ำมันปาล์มดิบ (ล้านตัน)	0.82	0.78	1.17	1.24

ภาพที่ 2.9 (ก) รูปผลปาล์มและทะลายปาล์ม (ข) สวนปาล์ม [29]

2.6 ไพโรไลซิส

กระบวนการไพโรไลซิส แบ่งได้เป็นสองรูปแบบใหญ่ๆ คือ "ไพโรไลซิสดั้งเดิมหรือแบบช้า" และ "ไพโรไลซิสแบบเร็ว" ขึ้นอยู่กับภาวะในการดำเนินระบบ [30] ซึ่งคำจำกัดความทั้งสองนั้นยังขาดความชัดเจน โดยบ่อยครั้งที่กระบวนการไพโรไลซิสไม่ได้ระบุว่าเป็นชนิดใด แต่อย่างไรก็ตามได้มีการระบุเทคโนโลยีของไพโรไลซิสรูปแบบต่างๆ แสดงดังตารางที่ 2.8

ไพโรไลซิสแบบช้า เป็นกระบวนการที่ทำมาหลายร้อยปีเพื่อใช้ในการผลิตถ่านชาร์จากไม้ โดยภาวะอยู่ที่อุณหภูมิประมาณ 500 องศาเซลเซียส สารจะได้รับพลังงานความร้อนอย่างช้าๆ และรักษาอุณหภูมิให้คงที่เมื่อถึงอุณหภูมิที่เหมาะสม ระยะเวลาระหว่าง 5 นาทีถึง 30 นาที โดยไอระเหยจะไม่ออกจากระบบโดยทันทีแต่จะทำปฏิกิริยาระหว่างกันทำให้เกิดผลิตภัณฑ์ชาร์และของเหลว [31]

ตารางที่ 2.8 รูปแบบของไพโรไลซิส [32]

Pyrolysis technology	**Residence time**	**Heating rate**	**Temperature (°C)**	**Products**
Carbonization	days	Very low	400	charcoal
Conventional	5-30min	low	600	oil, gas, char
Fast	0.5-5s	Very high	650	bio-oil
Flash-liquid	<1s	high	<650	bio-oil
Flash-gas	<1s	high	<650	chemicals, gas
Ultra	<0.5	Very high	1000	chemicals , gas
Vacuum	2-30s	medium	400	bio-oil
Hydro-pyrolysis	<10s	high	<500	bio-oil
Methano-pyrolysis	<10s	high	>700	chemicals

ไพโรไลซิสแบบเร็ว เป็นกระบวนการที่มีอัตราการให้ความร้อนและอุณหภูมิสูง ในบรรยากาศขาดออกซิเจน [33] ชีวมวลจะเกิดการสลายตัวอย่างรวดเร็วเกิดเป็นสารไอระเหย แอโรซอล และชาร์ เมื่อเย็นตัวลงไอระเหยและแอโรซอลจะกลั่นตัวเป็นของเหลวสีน้ำตาลเข้ม เรียกว่าน้ำมันชีวภาพ ซึ่งมีค่าพลังงานความร้อนประมาณครึ่งหนึ่งของน้ำมันฟอสซิล โดยกระบวนการไพโรไลซิสแบบเร็วอาจจะให้ผลิตภัณฑ์น้ำมันชีวภาพระหว่างร้อยละ 60-75 สำหรับชาร์ (ไบโอชาร์, biochar) ร้อยละ 15-25 และแก๊ส (ไพแก๊ส, pygas) ร้อยละ 10-20 โดยน้ำหนัก ไม่มีของเสียจากกระบวนการ เนื่องจากชาร์และน้ำมันชีวภาพที่ได้สามารถนำไปใช้เป็นเชื้อเพลิงได้ ขณะที่แก๊สสามารถรีไซเคิลกลับไปยังระบบใหม่และเนื่องจากกระบวนไพโรไลซิสแบบเร็วมีอัตราการให้ความร้อนที่สูงกว่าแบบดั้งเดิมหรือแบบช้า ซึ่งต้องใช้กระบวนการที่ก้าวหน้ากว่าในการควบคุมเพื่อให้ได้ปริมาณน้ำมันชีวภาพให้อยู่ในระดับสูง มักมีปัจจัยดังนี้ [34]

- อัตราการให้และถ่ายโอนความร้อนความร้อนสูง ดังนั้นนอกจากต้องมีระบบให้ความร้อนที่ดีแล้ว วัตถุดิบชีวมวลยังต้องมีการบดละเอียดอย่างดี
- การควบคุมอุณหภูมิให้คงที่ระหว่าง 425-500 องศาเซลเซียส
- ระยะเวลาไอระเหยในระบบต้องสั้น โดยทั่วไปน้อยกว่า 2 วินาที

ไอระเหยและแอโรซอลที่ได้จากกระบวนการต้องทำให้เย็นทันทีเพื่อให้ได้น้ำมันชีวภาพ โดยอัตราการให้ความร้อนอาจสูงถึง 1,000 องศาเซลเซียสต่อวินาที หรือสูงมากขนาด 10,000 องศาเซลเซียสต่อนาที อุณหภูมิต่ำกว่า 650 องศาเซลเซียส [34] เมื่ออัตราการให้ความร้อนสูงมากและนำเอาไอของเหลวที่เกิดขึ้นในระบบออกมาในทันทีก่อนที่จะเกิดปฏิกิริยาต่อเนื่อง โดยเฉพาะสลายตัวกลายเป็นแก๊ส ซึ่งอัตราการเกิดปฏิกิริยาที่สูงมากลดการเกิดชาร์ โดยพบว่าบางภาวะไม่เกิดผลิตภัณฑ์ชาร์เลย [32] เมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นผลิตภัณฑ์เป็นแก๊สมากขึ้น มีนักวิจัยพยายามทดลองภาวะต่างๆ มากมาย เพื่อให้ได้ผลิตภัณฑ์น้ำมันชีวภาพให้มากที่สุด

จากการศึกษาของ Emmons และ Atreys [35] ประมาณผลิตภัณฑ์ระหว่างกระบวนการไว้มากกว่า 200 ชนิด โดยเซลลูโลสเป็นส่วนประกอบหลักของไม้จะเกิดปฏิกิริยาต่อเนื่องตลอดช่วงอุณหภูมิระบบไพโรไลซิสทั่วไป การศึกษากระบวนการไพโรไลซิสเซลลูโลสบริสุทธิ์เพื่อปูทางในการสร้างความเข้าใจต่อกระบวนการสลายตัวของไม้โดยไพโรไลซิส จากบทวิจารณ์ของ DiBlasi [36] ได้อธิบายขั้นตอนกลไกการเกิดปฏิกิริยาของวัสดุที่ประกอบด้วยเซลลูโลส Bridgwater [37] ได้วิจารณ์ภาคหลักการและภาคปฏิบัติของกระบวนการไพโรไลซิสแบบเร็ว ภายใต้ตัวแปรและปัจจัยต่างๆ กัน โดยตัวแปรของกระบวนการได้แก่ ความชื้นของชีวมวล ขนาดอนุภาคชีวมวล การเตรียม การติดตั้งและเซตเครื่องปฏิกรณ์ การให้ความร้อน การถ่ายโอนความร้อน อัตราการให้ความร้อน อุณหภูมิ ระยะเวลาของไอระเหย การสลายตัวขั้นทุติยะภูมิ การแยกชาร์ การแยกเถ้า และการเก็บของเหลว

2.6.1 น้ำมันชีวภาพ (**bio-oil, pyrolysis liquid, pyrolytic tar, bio-crude oil (BCO), wood liquids, wood oil, liquid smoke, wood distillates, pyroligneous acid** และ **liquid wood)**

น้ำมันชีวภาพมีสีน้ำตาลประกอบด้วยสารอินทรีย์ที่มีออกซิเจนสูงเกิดจากการสลายตัวอย่างรวดเร็วของสารประกอบโพลีเมอร์และแยกตัวของเซลลูโลส เฮมิเซลลูโลส และลิกนินที่อัตราการให้อุณหภูมิสูง จากนั้นสารที่เกิดขึ้นระหว่างเกิดปฏิกิริยาจะถูกนำออกจากระบบและยับยั้งการเกิดปฏิกิริยาต่อเนื่องโดยลดอุณหภูมิให้ต่ำอย่างรวดเร็ว หากระยะเวลาในเครื่องปฏิกรณ์มากขึ้นอาจจะมีการเกิดปฏิกิริยาต่อเนื่องไปอีก เช่น การสลายตัว หรือควบแน่นร่วมกับโมเลกุลของสารอื่นๆ ทำให้เกิดผลิตภัณฑ์ชนิดใหม่ [38]

น้ำมันชีวภาพมีสารประกอบซึ่งไวต่อปฏิกิริยาหลายชนิดทำให้มีสมบัติที่แตกต่างจากน้ำมันฟอสซิล ซึ่งเป็นของผสมที่ซับซ้อนระหว่างน้ำ ไพโรน syringols vanilins ไฮโดรคีโตน ฟีนอล น้ำตาล กรดคาร์บอกซิลิกหลายชนิด เช่น แอซิติก ฟอร์มิก เป็นต้น สารโอลิโกเมอร์ออกจากชีวมวลอยู่ในรูปของแอโรซอลขณะเกิดการสลายตัว ซึ่งพบในน้ำมันชีวภาพอาจจะมีมวลโมเลกุลสูงถึง

5,000 หรือมากกว่านั้น น้ำอิสระที่แทรกในชีวมวลจะเดือดออกไปจากเนื้อสารอย่างรวดเร็ว ซึ่งการกระจายของมวลโมเลกุลของสารประกอบที่ได้ขึ้นอยู่กับอัตราการให้ความร้อน ระยะเวลา ขนาดอนุภาค อุณหภูมิ และชนิดของชีวมวล การศึกษาโครงสร้างหลายเฟสของน้ำมันชีวภาพโดย Roy และคณะ [39] ได้อธิบายลักษณะทางกายภาพของน้ำมันชีวภาพไว้ดังนี้ "โครงสร้างหลายเฟสของน้ำมันชีวภาพจากไพโรไลซิส พบอนุภาคชาร์ แว๊กซ์ อนุภาคของสารละลาย สารผสมอื่น และไมเซลของสารประกอบมวลโมเลกุลสูงซึ่งได้จากโฮโลเซลลูโลส และน้ำ" น้ำมันชีวภาพจะมีสมบัติที่เปลี่ยนไปหลังจากการเก็บไว้ เช่น ความหนืดสูงขึ้น อาจจะมีการแยกเฟสของสาร ความไม่เสถียรนี้เชื่อว่าเป็นเพราะการสลายตัวของของสารในไมโครอิมัลชันและปฏิกิริยาเคมีที่ดำเนินอย่างต่อเนื่องหลังเริ่มการเก็บรักษา ซึ่งเมื่อพิจารณาจากส่วนประกอบหลักของน้ำมันชีวภาพที่ประกอบด้วยสารประกอบอัลดีไฮด์ คีโตน และสารประกอบอื่นผ่านการกลั่นตัวอัลดอล (aldol condensation) ทำให้เกิดสารมวลโมเลกุลใหญ่ขึ้น ส่งผลให้เกิดสมบัติทางกายภาพที่ไม่พึงประสงค์ เช่น ความหนืดและปริมาณน้ำมากขึ้น ขณะที่สารระเหยง่ายลดลง การเสื่อมสภาพของน้ำมันซึ่งเกี่ยวข้องกับอุณหภูมิโดยตรง ปริมาณน้ำที่สูง อีกทั้งองค์ประกอบออกซิเจนที่สูงมากถึงร้อยละ 45-50 โดยน้ำหนัก แตกต่างจากน้ำมันปิโตรเลียมเป็นอย่างมาก น้ำมันชีวภาพจากไม้มีสูตรโดยประมาณคือ $CH_{1.4}O_{0.6}$ หรือออกซิเจน 42% โดยมวล จากสารประกอบกว่า 300 ชนิดในน้ำมัน ซึ่งส่วนใหญ่เป็นสารประกอบออกซิเจนเหล่านี้จึงมีบทบาทสำคัญต่อสมบัติของน้ำมันชีวภาพที่ผลิตขึ้นและสร้างความแตกต่างกับน้ำมันปิโตรเลียม แม้ว่าของเหลวจากไพโรไลซิสจะเรียกว่า "น้ำมันชีวภาพ" แต่ไม่สามารถรวมตัวกับสารประกอบปิโตรเลียมเหลวไม่มีขั้วได้เพราะว่ามีขั้วสูงและชอบน้ำ [40]

สมบัติของน้ำมันชีวภาพแสดงดังตารางที่ 2.9 ซึ่งจากสมบัติและลักษณะที่มีความหลากหลายจึงต้องพิจารณาการนำไปใช้อย่างเหมาะสม รวมทั้งการจัดเก็บรักษา ขนส่ง การปรับปรุงคุณภาพเพิ่มเติม แสดงดังตารางที่ 2.10

ตารางที่ 2.9 สมบัติของน้ำมันชีวภาพ [34]

property	characteristics
appearance	from almost black or dark red-brown to dark green, depending on the initial feedstock and the mode of fast pyrolysis.
miscibility	varying quantities of water exist, ranging from -15 wt % to an upper limit of - 30-50 wt % water, depending on production and collection. pyrolysis liquids can tolerate the addition of some water before phase separation occurs. bio-oil cannot be dissolved in water and miscible with polar solvents such as methanol, acetone, etc., but totally immiscible with petroleum-derived fuels.
density	bio-oil density is —1.2 kg/L, compared to —0.85 kg/L for light fuel oil
viscosity	viscosity (of as-produced bio-oil) varies from as low as 25 cSt to as high as 1000 cSt (measured at 40 °C) depending on the feedstock, the water content of the oil, the amount of light ends that have collected, the pyrolysis process used, and the extent to which the oil has been aged
distillation	it cannot be completely vaporized after initial condensation from the vapor phase at 100 °C or more, it rapidly reacts and eventually produces a solid residue from —50 wt % of the original liquid it is chemically unstable, and the instability increases with heating it is always preferable to store the liquid at or below room temperature; changes do occur at room temperature, but much more slowly and they can be accommodated in a commercial application
ageing of pyrolysis liquid	causes unusual time-dependent behavior properties such as viscosity increases, volatility decreases, phase separation, and deposition of gums change with time

ตารางที่ 2.10 สมบัติของน้ำมันชีวภาพ และการดัดแปลง [37]

characteristic	**effect**	**solution**
contains suspended char	Leads to erosion, equipment blockage, combustion problems due to slower rates of combustion; 'sparklers' can occur in combustion leading to potential deposits and high CO emissions	Hot vapor filtration; liquid filtration; modification of the char for example by size reduction so that its effect is reduced; modification of the application
contains alkali metals	Causes deposition of solids in combustion applications including boilers, engine and turbines; in turbines the damage potential is considerable, particularly in high performance	Hot vapor filtration; processing or upgrading of oil; modification of application; pretreat feedstock to remove ash
low pH	Corrosion of vessels and pipe work	Careful materials selection; stainless steel and some olefin polymers are acceptable
incompatibility with some polymers	Swelling of destruction of sealing rings and gaskets	Careful materials selection
high-temperature sensitivity	Liquid decomposition and polymerization on hot surfaces leading to decomposition and blockage; adhesion of droplets on surfaces below 400 °C	Recognition of problem and appropriate cooling facilities; avoidance of contact with hot surfaces > 500 °C
high viscosity	High-pressure drops in pipelines leading to higher cost equipment and/or possibilities of leakage or even pipe rupture. Higher pumping costs.	Careful low temperature heating, and/or addition of water, and/or addition of cosolvents, such as methanol or ethanol

ตารางที่ 2.10 สมบัติของน้ำมันชีวภาพ และการดัดแปลง (ต่อ)

characteristic	**effect**	**solution**
water content	Complex effect on viscosity, lowers heating value, density, stability, pH, homogeneity, etc. Can lead to phase separation.	Recognition of problem; optimization with respect to application
inhomogeneity	Layering or partial separation of phases; filtration problems	Blending with methanol or ethanol

2.6.2 สมบัติของน้ำมันชีวภาพ

น้ำมันชีวภาพประกอบด้วยสารโมเลกุลขนาดต่างกันจากกระบวนการสลายตัวของเซลลูโลส เฮมิเซลลูโลส และลิกนินดังที่กล่าวมาแล้ว แม้ว่าภาวะการผลิตน้ำมันชีวภาพจะเหมือนกัน แต่น้ำมันที่ผลิตได้ก็อาจจะมีความแตกต่างกันเนื่องจากวัตถุดิบที่ใช้ในการผลิต [38] ค่าพลังงานความร้อน (LHV) เพียงครึ่งหนึ่งของน้ำมันปิโตรเลียม เนื่องจากปริมาณน้ำ และสารประกอบออกซิเจนที่สูง โดยค่าพลังงานความร้อนทั่วไปของน้ำมันชีวภาพ คือ ประมาณ 17 MJ/kg สามารถละลายในเมทานอลและเอทานอลแต่ไม่ละลายในสารประกอบไฮโดรคาร์บอน น้ำมันชีวภาพสามารถเก็บ ปั๊ม และขนส่งในรูปแบบเดียวกันกับน้ำมันปิโตรเลียม สามารถเผาไหม้ได้โดยตรงกับกังหันแก๊ส และเครื่องยนต์ดีเซลกำลังต่ำและกลางได้ ข้อมูลพื้นฐานของน้ำมันชีวภาพและปิโตรเลียมแสดงดังตารางที่ 2.11 ขณะที่สมบัติของน้ำมันชีวภาพ น้ำมันเบา และน้ำมันหนักแสดงดังตารางที่ 2.12

ตารางที่ 2.11 สมบัติของน้ำมันชีวภาพและน้ำมันหนัก (ฟอสซิล) [38]

physical property	**Value**	
	bio-oil	**heavy fuel oil**
moisture content (wt%)	15—30	0.1
pH	2.5	
specific gravity	1.2	0.94
elemental composition(wt%)		
C	54—58	85
H	5.5—7.0	11
O	35—40	1
N	0—0.2	0.3
ash	0—0.2	0.1
HHV (MJ/kg)	16—19	40
viscosity , at 500 °C (cP)	40—100	180
solids (wt%)	0.2—1.0	1
distillation residue (wt%)	upto 50	1

ตารางที่ 2.12 สมบัติทางกายภาพของน้ำมันชีวภาพ กับน้ำมันปิโตรเลียมเบาและหนัก [17]

property	BioTherm bio-oil	light fuel oil	heavy fuel oil
heat of combustion			
BTU/lb	7100	18200	17600
MJ/L	19.5	36.9	39.4
viscosity (centistokes)			
at 50 °C	7	4	50
at 80°C	4	2	41
ash content (wt%)	<0.02	<0.01	0.03
sulfur content (wt%)	trace	0.15-0.5	0.5-3
nitrogen content (wt%)	trace	0	0.3
pour point (°C)	-33	-15	-18

2.6.3 สมบัติทางเคมีของน้ำมันชีวภาพ

การไพโรไลซิสไม้ทำให้เกิดการสลายพันธะเคมีและแตกออกของสารประกอบโพลีเมอร์ ซึ่งออกซิเจนจะอยู่ในน้ำมันชีวภาพที่เกิดขึ้น ขณะที่บางส่วนออกไปกับแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์และคาร์บอนไดออกไซด์เพียงเล็กน้อย น้ำมันชีวภาพมีออกซิเจนประมาณร้อยละ 45-50 โดยน้ำหนัก [41] ซึ่งขึ้นอยู่กับปริมาณน้ำเป็นส่วนใหญ่ จากการวิเคราะห์องค์ประกอบโดยประมาณพบสูตรทางเคมี $CH_{1.9}O_{0.7}$ ประกอบด้วยออกซิเจนร้อยละ 46 โดยมวล แต่แตกต่างกันขึ้นกับชนิดของวัตถุดิบและภาวะไพโรไลซิส ซึ่งสารประกอบออกซิเจนกว่า 300 ชนิดที่มีโอกาสพบในน้ำมันชีวภาพ สามารถแบ่งได้เป็น 5 กลุ่มใหญ่ๆ คือ ไฮดรอกซาลดีไฮด์ ไฮดรอกซีคีโตน น้ำตาลและน้ำตาลขาดไฮโดรเจน กรดคาร์บอกซีลิก และสารประกอบฟีนอล [40] สารประกอบฟีนอลอยู่ในรูปของหน่วยอิสระและโอลิโกเมอร์ซึ่งมาจากส่วนประกอบของลิกนิน มวลโมเลกุลเริ่มต้นประมาณหลักร้อยถึง 5,000 นอกจากนี้ยังมีการแยกส่วนประกอบดังกล่าวอย่างละเอียดกว่า คือ กรด แอลกอฮอล์ อัลดีไฮด์ เอสเทอร์ คีโตน ฟีนอล กรดแอซิติก กรดฟอร์มิก และไมเซลของสารประกอบออกซิเจน ซึ่งมีปริมาณมากที่สุดรองจากน้ำ ค่า pH ประมาณ 2-3

สมบัติทางเคมีของน้ำมันสามารถควบคุมโดยการเปลี่ยนการให้ความร้อนของไพโรไลซิส หรือใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา การเพิ่มปฏิกิริยาการแตกตัวทำให้ปริมาณน้ำมันลดลงแต่ผลิตภัณฑ์แก๊สสูงขึ้น เมื่ออุณหภูมิสูงมากจะมีการกำจัดไฮโดรเจนและสร้างอะโรมาติกทำให้เกิดโพลีอะโรมาติกและเกิดคาร์บอน Elliot [42] อธิบายความสัมพันธ์ระหว่างไอระเหยก่อนออกจากระบบไว้ดังนี้ คือ ขณะที่อุณหภูมิสูงขึ้นหมู่อัลคิลแยกตัวจากสารประกอบอะโรมาติกทำให้เกิดสารโพลีไซคลิกอะโรมาติก ไฮโดรคาร์บอน (PAHs) ซึ่งจะมีมากที่อุณหภูมิสูง

การจำแนกสมบัติทางเคมีของน้ำมันชีวภาพโดยสมบูรณ์แทบเป็นไปไม่ได้ เนื่องจากผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการสลายตัว ไม่สามารถตรวจสอบได้โดยวิธีการใดวิธีการหนึ่ง การตรวจสอบสารโดย GC กับคอลัมน์คุณภาพดีและอุณหภูมิสูงสามารถตรวจสอบสารบางประเภทเท่านั้น ดังนั้นการวิเคราะห์องค์ประกอบของน้ำมันชีวภาพควรทำหลายวิธีร่วมกัน สารระเหยง่ายสามารถตรวจสอบได้โดย GC-MS HPLC สำหรับสารที่ระเหยได้ยาก FTIR สำหรับหมู่ฟังก์ชันโดยเจลเพอร์มิเอชัน สเปกโตรสโกปี (gel permeation spectroscopy, GPC) ตรวจสอบการกระจายตัวของมวลโมเลกุลสาร และนิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์ (nuclear magnetic resonance) สำหรับโครงสร้าง หมู่โครงสร้าง และพันธะของสารประกอบไฮโดรเจนกับคาร์บอน [43]

การวิเคราะห์น้ำมันชีวภาพอย่างละเอียด ยุ่งยากและซับซ้อน เพราะสารประกอบฟีนอลจากลิกนินมีมวลโมเลกุลที่สูงถึง 5,000 ดาลตัน และสารประกอบโอลิโกเมอร์ของฟีนอล กรดคาร์บอกซีลิก

อัลดีไฮด์ แอลกอฮอล์ และอีเทอร์ อยู่ในรูปของผสมไมเซลล์ หยดอนุภาค เจล ในการวิเคราะห์ HPLC ก็ประสบปัญหาเนื่องจากเส้นกราฟมีการรวมกันเนื่องจากสารประกอบที่มีสภาพขั้วและมวลโมเลกุลที่มีความหลากหลายผสมกันอยู่

ตารางที่ 2.13 การวิเคราะห์น้ำมันชีวภาพ [44]

analysis	**method**	**Sample size**
water content (wt%)	ASTM203	1g
Solids content (wt%)	Ethanol insolubles	30g
	Methanol-dichloro methane insolubles	30g
particle size distribution	Microscopy + particle counter	1g
conradson carbon residue content (wt%)	ASTM D189	2—4g
ash content (wt%)	EN7	40mL
CHN content (wt%)	ASTMD5291	1mL
sulfur and chlorine content (wt%)	Capillary electrophoresis	2-10mL
alkali metals content (wt%)	AAS	50mL
metals content (wt%)	ICP, AAS	50mL
density, at 15 °C (kg/dm3)	ASTM D4052	4mL
viscosity, at 20 and 40 °C (cSt)	ASTM D445	80mL
viscosity (mPas)	rotational viscometry	40mL
pour point (°C)	ASTMD97	80mL
Heating value (MJ/kg)		
calorimetric value, HMV	DIN51900	1mL
effective value, LHV	DIN51900	1mL
flash point (°C)	ASTMD93	150mL
pH	pH meter	50mL
water in solubles content (wt%)	water addition	5mL
stability	80 °C for 24h	200mL
	40 °C for 1 week	200mL

2.6.4 สมบัติทางกายภาพของน้ำมันชีวภาพ

สมบัติทางกายภาพของน้ำมันชีวภาพได้รับการอธิบายเป็นอย่างดีในหลายการศึกษา ซึ่งสามารถสรุปได้ดังนี้

น้ำมันชีวภาพจะทำปฏิกิริยาต่อกันได้สารประกอบที่มีมวลโมเลกุลใหญ่ขึ้นภายใต้อุณหภูมิห้อง จากการศึกษาของ Oasmaa และ Peacocke [44] ได้วิจารณ์สมบัติทางกายภาพและเคมีพร้อมวิธีการวิเคราะห์

ต่อมา Oasmaa และ Meier ออกแบบการทดลองแบบราวด์-โรบิน (round-robin) [45] จาก 12 แล็บการทดลองที่ร่วมกันเปรียบเทียบความถูกต้องในการวิเคราะห์สมบัติทางกายภาพและเคมี สี่ห้องแล็บทำการวิเคราะห์สมบัติทางเคมี โดยใช้น้ำมันชีวภาพจากผู้ผลิตต่างกันสี่แหล่ง จากการวิเคราะห์แสดงผลดังตารางที่ 2.14 ซึ่งนำมาสู่ข้อแนะนำดังนี้

1. ความเป็นเนื้อเดียวกันของสารควรดูจากการกระจายตัวของน้ำหรือการส่องด้วยกล้อง

2. แนะนำคาล์-ฟิชเชอร์ ไตเตรชัน สำหรับการวิเคราะห์ปริมาณน้ำในน้ำมันชีวภาพ

3. การวัดค่า pH ควรระบุความละเอียดในระดับทศนิยมตำแหน่งที่หนึ่ง และเพื่อค่าที่ถูกต้องควรหมั่นปรับค่ามาตรฐาน

4. ความหนืดที่ 40 องศาเซลเซียส จะได้ค่าที่ถูกต้องสำหรับน้ำมันชีวภาพเนื้อเดียว การตรวจสอบพฤติกรรมการไหลนิวตันโดยใช้วิธี closed-cup rotaviscotester

5. ความเสถียรของน้ำมันนำมาเปรียบเทียบระหว่างกันได้เมื่อส่วนประกอบของน้ำและความหนืดต่างกันเพียงเล็กน้อยเท่านั้น

6. การวิเคราะห์องค์ประกอบธาตุควรใช้สารปริมาณมากเท่าที่สุดที่สามารถทำได้

7. เอทานอล (หรือเมทานอล) สามารถใช้ในการตรวจสอบของแข็งที่มีสีขาวได้ และตรวจสอบความสามารถในการละลายโดยใช้สารละลายที่มีสภาพขั้วแตกต่างกันในการทดสอบ

8. จำเป็นต้องให้ความหมายและวิธีการระบุ "สารที่ไม่ละลายน้ำ" และ "pyrolytic lignin"

9. อาจจะจำเป็นที่ต้องปรับระบบมาตรฐานของระบบลิควิดโครมาโตกราฟ โดยใช้สารมาตรฐานช่วยในการระบุและจำแนกสมบัติทางเคมี

ตารางที่ 2.14 การทดลองแบบราวด์-โรบิน (round-robin) [45]

property	**method**
water content	Karl-Fischer titration
viscosity	capillary or rotary viscosimeter, two temperatures (at 20 and 40 °C)
solids	insolubles in ethanol, filter pore size of <3 µm
pH	use pH meter
stability	store samples for (i) 6 h at 80 °C, (ii) 24 h at 80 °C, and (iii) 7 days at 50 °C viscosity at 20 and 40 °C and water by Karl-Fischer titration
elemental analysis	elemental analyzer (complete oxidation)
pyrolytic lignin	add 60 mL oil to 1 L of ice-cooled water under stirring, filter and dry precipitate at <60 °C
gas chromatography, GC	column type DB 1701, with dimensions of 60 m x 0.25 mm; film thickness: 0.25 ,um; injector: 250 °C, split 1:30; FID detector: 280 °C; oven program: 45 °C, 4 min constant, 3 °C/min to 280 °C, hold 20 min; sample concentrated: 6 wt %, solvent acetone

ข้อเสนอแนะสำหรับการศึกษาแบบ round-robin คือ

1. วัตถุดิบชีวมวลสำหรับไพโรไลซิสควรถูกระบุในการศึกษา
2. น้ำ ของแข็ง ความเป็นเนื้อเดียวกัน ความหนืด ความเสถียร สารที่ไม่ละลายน้ำ และมวลโมเลกุลเฉลี่ยควรรวมเข้าไปในการวิเคราะห์
3. รายละเอียดของวิธีการเตรียม จัดการ และวิเคราะห์ ควรเป็นไปอย่างละเอียด นอกจากนี้ควรมีตัวอย่างสำหรับการวิเคราะห์อ้างอิงเพื่อการเปรียบเทียบผลจากแต่ละห้องแล็บ

2.6.5 ตัวแปรต่างๆ ที่กระทบต่อการไพโรไลซิส

เนื่องจากการไพโรไลซิสมักมีวัตถุประสงค์เพื่อใช้ในการผลิตน้ำมันชีวภาพ ดังนั้นการปรับภาวะต่างๆ ให้มีความเหมาะสมต่อปริมาณของเหลวที่เกิดขึ้นจึงมีความสำคัญ จากรายละเอียดที่ผ่านมาได้กล่าวถึงบทบาทของปัจจัย ที่มีผลต่อกระบวนการซึ่งสรุปได้ดังนี้ [46]

องค์ประกอบของชีวมวล

ชีวมวลเป็นของผสมทำให้มีความไม่เป็นเนื้อเดียวกัน ซึ่งจะขัดขวางหรือทำให้เกิดความไม่สม่ำเสมอของการถ่ายโอนมวลสารและความร้อนขณะเกิดปฏิกิริยาการสลายตัว โดยหากชีวมวลมีส่วนประกอบของเซลลูโลสและเฮมิเซลลูโลสหรือน้ำตาลขาดน้ำมวลโมเลกุลต่ำ จะทำให้เกิดสารระเหยง่ายซึ่งในภายหลังจะกลั่นตัวเป็นน้ำมันชีวภาพได้มาก ขณะที่ลิกนินจะให้ผลิตภัณฑ์ชาร์สูงกว่า

ปริมาณแร่ธาตุก็ส่งผลต่อผลิตภัณฑ์จากการศึกษาพบว่า แร่ธาตุส่งผลให้ผลิตภัณฑ์แก๊สเพิ่มมากขึ้นเนื่องจากมีผลต่อการเร่งปฏิกิริยาการสลายตัว และนอกจากนี้พบว่าการนำชีวมวลไปล้างด้วยน้ำเพื่อลดปริมาณเถ้า พบว่าส่งผลให้ได้ผลิตภัณฑ์ของเหลวมากขึ้น [9]

อุณหภูมิในการไพโรไลซิส

อุณหภูมิของการไพโรไลซิสมีผลต่อปริมาณ และองค์ประกอบของผลิตภัณฑ์ในเฟสของแข็ง ของเหลวและแก๊ส เนื่องจากสารชีวโมเลกุลของชีวมวลจะเริ่มมีการสลายตัวที่ 200-300 องศาเซลเซียส ระหว่าง 300-500 องศาเซลเซียสจะมีการสลายตัวปล่อยสารระเหยออกมาประมาณร้อยละ 75 โดยน้ำหนักของสารระเหยทั้งหมด และสุดท้ายระหว่างอุณหภูมิ 500-800 องศาเซลเซียส ซึ่งผลิตภัณฑ์ในรูปแก๊สที่ไม่สามารถกลั่นตัวได้จะสูงขึ้น

การไพโรไลซิสสำหรับผลิตน้ำมันชีวภาพจะอยู่ที่อุณหภูมิประมาณ 420 องศาเซลเซียสเป็นต้นไปถึงอุณหภูมิไม่เกิน 500 องศาเซลเซียส ทั้งนี้เมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นผลิตภัณฑ์แก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ มีเทน และไฮโดรเจนจะมีมากขึ้น ขณะที่ของเหลวปริมาณลดลง

ขนาดของอนุภาค (Particle size)

ขนาดอนุภาคส่งผลทางด้านของพื้นที่ผิวในการเกิดปฏิกิริยา การถ่ายโอนมวลสารและความร้อน พบว่าอนุภาคที่มีขนาดเล็กกว่าการกระจายตัวของสารในเครื่องปฏิกรณ์จะเกิดขึ้นได้ดี เมื่อเกิดปฏิกิริยาการสลายตัวในอัตราสูง ไอระเหยจะถูกผลักออกจากระบบอย่างรวดเร็วก่อนที่จะเกิดการสลายตัวกลายเป็นแก๊ส พบว่าเมื่อขนาดอนุภาคเล็กจะให้ปริมาณน้ำมันชีวภาพมากกว่าขนาดอนุภาคที่ขนาดใหญ่

***ความดัน** (Pressure)*

การเกิดปฏิกิริยาในภาวะความดันสูงจะทำให้เกิดปฏิกิริยาการสลายตัวได้ดี และได้สารประกอบไฮโดรคาร์บอนโมเลกุลขนาดเล็ก แต่ในภาวะความดันต่ำโดยใช้เครื่องปั๊มสุญญากาศจะทำให้เกิดผลิตภัณฑ์สารระเหยได้ง่ายกว่า อีกทั้งยังช่วยพาไอออกไปจากบริเวณความร้อนสูงป้องกันการเกิดปฏิกิริยาต่อเนื่อง

***ภาวะบรรยากาศ** (Atmosphere)*

ภาวะบรรยากาศพบว่ามีผลต่อปริมาณน้ำมันชีวภาพ โดยเมื่อเทียบกับภาวะบรรยากาศปกติหรือไม่มีการใส่แก๊สเข้าไปในระบบ เทียบกับการใช้แก๊สตัวพาเฉื่อย เช่น ไนโตรเจน พบว่าช่วยเพิ่มปริมาณน้ำมันชีวภาพได้ เนื่องจากแก๊สตัวพาช่วยเหลือไอของสารระเหยขณะเกิดปฏิกิริยาออกจากระบบอย่างรวดเร็ว ทำให้ไม่เกิดการสลายตัวเป็นแก๊สหรือควบแน่นรวมตัวกลายเป็นสารมวลโมเลกุลใหญ่ภายในระบบ การใช้แก๊สไฮโดรเจนพบว่าช่วยเพิ่มปริมาณสารระเหยในระบบและลดปริมาณออกซิเจนของน้ำมันชีวภาพ

นอกจากนี้การใช้ไอน้ำร้อนยวดยิ่งเป็นแก๊สตัวพาก็ช่วยเพิ่มปริมาณน้ำมันชีวภาพเช่นกัน โดยพบว่าไอน้ำมีส่วนช่วยทำให้เกิดการถ่ายโอนมวลสารของไอระเหยออกไปจากระบบได้รวดเร็วขึ้น อีกทั้งค่าความจุความร้อนจำเพาะของน้ำที่สูงช่วยกั้นไอและดูดซับพลังงานความร้อนทำให้ไม่เกิดการสลายตัวเป็นผลิตภัณฑ์อื่น อีกทั้งยังพบว่าส่งผลต่อปริมาณผลิตภัณฑ์บางชนิด เช่น พาราฟินจะลดลง [13]

***เวลาที่ชีวมวลสัมผัสกับความร้อน** (Residence time)*

เวลาของสารที่สัมผัสความร้อนต้องนานเพียงพอที่จะทำให้เกิดการสลายตัวของชีวมวล ซึ่งหากระยะเวลาน้อยเกินไปปฏิกิริยาจะเกิดได้ไม่สมบูรณ์ขณะที่เมื่อระยะเวลายาวนานเกินไป ไอระเหยที่เกิดขึ้นจะเกิดปฏิกิริยาสลายตัวขั้นทุติยะภูมิกลายเป็นแก๊สมากขึ้น ดังนั้นการที่จะได้ปริมาณน้ำมันชีวภาพสูงจำเป็นต้องควบคุมระยะเวลาให้เหมาะสมอย่างระมัดระวัง

***อัตราการป้อนบรรยากาศ** (Flow rate of carrier gas)*

อัตราการป้อนบรรยากาศหรือแก๊สตัวพา มีผลสอดคล้องกับการป้อนบรรยากาศเข้าสู่ระบบไพโรไลซิส เนื่องจากไอระเหยของน้ำมันชีวภาพมีส่วนประกอบของออกซิเจนสูงจึงว่องไวต่อปฏิกิริยาจึงเกิดปฏิกิริยาต่อเนื่องได้ง่ายและรวดเร็วกลายเป็นผลิตภัณฑ์เฟสอื่น ส่งผลต่อปริมาณของเหลวผลิตภัณฑ์ลดลง โดยแก๊สตัวพาที่ปริมาณพอเหมาะจะช่วยนำพาไอระเหยออกไปจากมวล

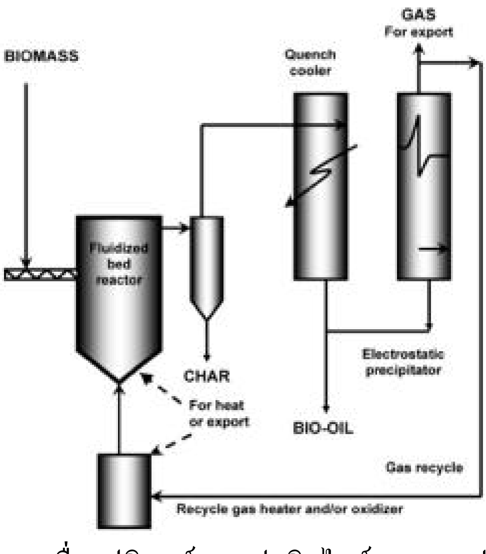
สารและระบบการให้ความร้อน และกลั่นตัวอย่างรวดเร็วที่ระบบกลั่น ส่งผลให้เวลาของไอระเหยลดลงจึงช่วยยับยั้งการเกิดปฏิกิริยาต่อเนื่อง ปริมาณน้ำมันชีวภาพจึงสูงขึ้น

2.6.6 ประเภทของเครื่องปฏิกรณ์ [17]

เครื่องปฏิกรณ์ที่นำมาใช้ในการผลิตน้ำมันชีวภาพมีหลายประเภทขึ้นอยู่กับลักษณะการเตรียมชีวมวล ต้นทุนการผลิต ผู้ปฏิบัติการ และเทคโนโลยีพื้นฐานภายในท้องถิ่นนั้นๆ จากระยะเวลากว่า 20 ปีที่ผ่านมาเทคโนโลยีของการไพโรไลซิสแบบเร็วถูกพัฒนา โดยต้องการให้ถ่ายโอนและอัตราการให้พลังงานความร้อนสูง ซึ่งในที่นี้จะระบุถึงเครื่องปฏิกรณ์ที่มีการใช้ในเชิงการค้าดังนี้

เครื่องปฏิกรณ์ฟลูอิไดซ์เบดแบบฟองอากาศ *(Bubbling fluidized-bed reactor)*

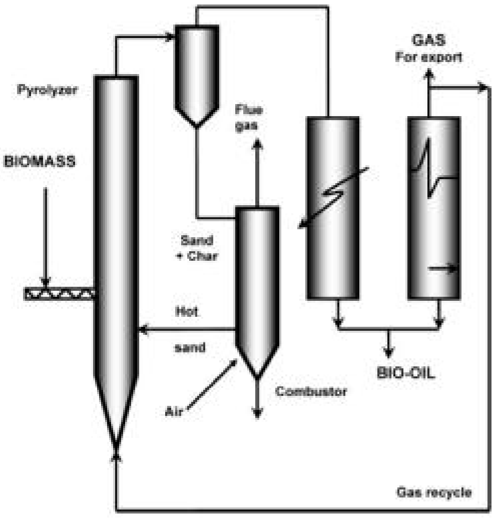
ใช้หลักการป้อนแก๊สตัวนำจากด้านล่างของเบด ทำให้เบดเกิดการขยายตัวและแขวนลอยกระจายอยู่ในบรรยากาศของระบบอย่างสม่ำเสมอ สามารถสร้างได้ง่ายและดำเนินระบบได้สะดวก นิยมใช้ทรายเป็นเฟสของแข็งในเบด มักให้น้ำมันชีวภาพคุณภาพดีและปริมาณมาก ชาร์จะไม่เกิดการสะสมในระบบแต่จะออกไปเก็บสะสมไว้ด้านนอกระบบให้ความร้อน ในระบบเบดตื้นสามารถนำไปต่อยอดในระบบขนาดใหญ่กว่าได้ แต่จากการศึกษาของ Scott และคณะ พบว่าสัดส่วนความสูงต่อเส้นผ่าศูนย์กลางของระบบที่น้อยจะมีการกระจายของความเข้มข้นสารไม่ทั่วในระบบขนาดใหญ่ การออกแบบพิเศษจำเป็นเพื่อที่จะป้องกันปัญหาดังกล่าวขณะการขยายขนาดของระบบ ระยะเวลาของของแข็งและไอนั้นถูกควบคุมโดยการปรับอัตราการป้อนแก๊สในระบบ ซึ่งชาร์จะมีระยะเวลาที่ยาวนานกว่าไอ โดยชาร์สามารถทำหน้าที่เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาการสลายตัวของน้ำมันชีวภาพในภาวะของไพโรไลซิสได้ ดังนั้นการแยกชาร์ออกจากไอระเหยจึงต้องทำอย่างระมัดระวัง



ภาพที่ 2.10 เครื่องปฏิกรณ์แบบฟลูอิดไดซ์เบดแบบฟองอากาศ

เครื่องปฏิกรณ์ฟลูอิไดซ์เบดแบบหมุนเวียนและเบดแบบถ่ายโอน (Circulating fluidized beds and transported bed)

มีการถ่ายโอนมวลสารของเบดคล้ายคลึงกับในระบบของ BFB ในหลายส่วน ยกเว้นระยะเวลาของชาร์ที่เทียบเท่ากับไอระเหย นอกจากนี้ชาร์ยังมีขนาดเล็กกว่าเนื่องจากอัตราการป้อนแก๊สที่สูงอาจจะส่งผลให้ชาร์ปะปนไปกับน้ำมันที่กลั่นตัว ปกติระบบประกอบด้วยเครื่องปฏิกรณ์คู่ โดยเครื่องที่สองจะมีการให้ความร้อนแก่ของแข็งที่หมุนวนอยู่ อาจจะย้อนไปสู่ระบบไพโรไลซิสได้ ข้อดีของระบบนี้คือสามารถให้ปริมาณผลิตภัณฑ์สูงเหมาะกับการผลิตปริมาณมาก ซึ่งเทคโนโลยีนี้ใช้กับอุตสาหกรรมปิโตรเลียมและปิโตรเคมีภัณฑ์



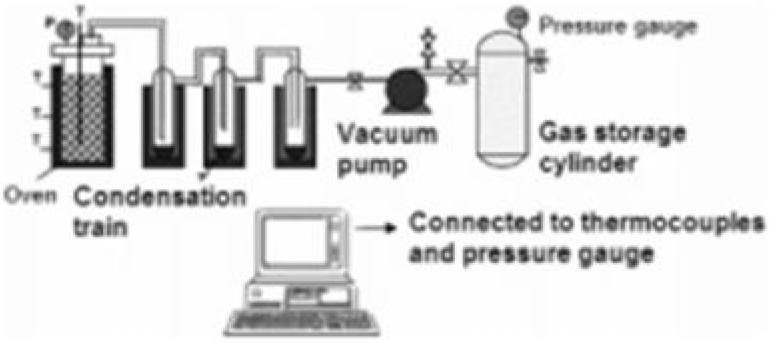
ภาพที่ 2.11 เครื่องปฏิกรณ์ฟลูอิดไดซ์เบดแบบหมุนเวียนและแบบถ่ายโอน

***เครื่องปฏิกรณ์ไพโรซิสแบบสุญญากาศ** (Vacuum pyrolysis reactor)*

อันที่จริงแล้วเครื่องปฏิกรณ์แบบนี้ไม่ใช่ระบบการไพโรไลซิสแบบเร็วที่แท้จริง เนื่องจากอัตราการถ่ายโอนความร้อนช้ากว่าระบบอื่นเป็นอย่างมาก แต่ว่าระยะเวลาของไอระเหยยาวนานเทียบเท่าการไพโรไลซิสระบบอื่น โดยการสลายตัวของชีวมวลเกิดขึ้นในที่ความดันต่ำ เมื่อได้รับความร้อนจะเกิดการสลายตัวอย่างรวดเร็วและไอระเหยจะถูกดูดออกจากระบบไปกลั่นตัวภายนอก ซึ่งสารประกอบที่ได้มักมีจุดเดือดที่สูงดังนั้นอาจจะต้องไปผ่านการสลายตัวให้ได้สารประกอบมวลโมเลกุลต่ำในภาวะไม่ใช้เครื่องปั๊มสุญญากาศ เนื่องจากวิธีนี้สารไอระเหยจะเกิดปฏิกิริยาน้อยมากทำให้มีโครงสร้างเคมีใกล้เคียงกับโครงสร้างพื้นฐานสารตั้งต้นดั้งเดิม

อุณหภูมิของระบบอยู่ที่ประมาณ 450 องศาเซลเซียส ความดันรวม 15 กิโลพาสคัล จุดเด่นของเครื่องปฏิกรณ์นี้ คือ ระยะเวลาของไอระเหยจะสั้นมาก และควบคุมได้ง่าย อีกทั้งออกจากเฟส

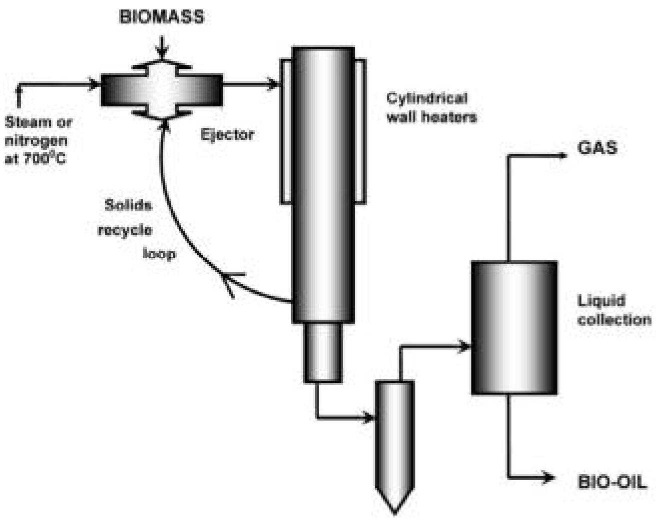
ของแข็งอย่างรวดเร็ว แต่ว่าระบบนี้มีปัญหาในการถ่ายโอนพลังงานความร้อนและมวลสาร ยากต่อการขยายเป็นระบบขนาดใหญ่



ภาพที่ 2.12 เครื่องปฏิกรณ์แบบสุญญากาศ

***เครื่องปฏิกรณ์ไพโรซิสแบบแอบลาทีฟ** (Ablative pyrolysis reactor)*

เป็นเครื่องปฏิกรณ์ที่อาศัยการถ่ายโอนความร้อนที่เกิดขึ้นในขณะที่อนุภาคชีวมวลกระทบหรือเคลื่อนที่ไปชนกับของแข็งซึ่งเป็นแหล่งให้ความร้อนที่หมุนที่อัตราเร็วสูงจึงเกิดแรงเฉือน ซึ่งแตกต่างจากไพโรไลซิสแบบเร็วด้วยวิธีอื่น ๆ โดยขนาดอนุภาคควรมีขนาดเล็กจำเป็นเพื่อให้เกิดการถ่ายโอนความร้อนได้ดี เมื่อชีวมวลกระทบกับวัสดุหมุนที่มีอัตราเร็วรอบจัด แรงเฉือนจะทำให้เกิดความร้อนสูง ร่วมกับภาวะความดันและความอุณหภูมิน้อยกว่า 600 องศาเซลเซียส จะเกิดการสลายตัวของชีวมวล โดยอนุภาคของไอระเหยจะหลุดออกจากชาร์ไปยังส่วนของเครื่องปฏิกรณ์ที่แยกไว้ให้มีการกลั่นตัวของน้ำมันชีวภาพ ส่งผลให้ระยะเวลาของไอระเหยน้อย ชาร์จะตกลงไปด้านล่างซึ่งง่ายต่อการแยก



ภาพที่ 2.13 เครื่องปฏิกรณ์แบบแอบลาทีฟ

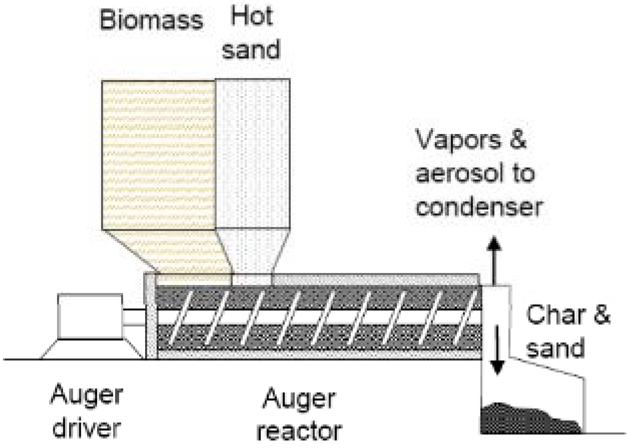
***เครื่องปฏิกรณ์แบบสว่าน** (Auger reactor)*

มหาวิทยาลัยรัฐมิสซิสซิปปีได้สร้างเครื่องปฏิกรณ์ไพโรไลซิสแบบสว่านซึ่งมีสมบัติดังนี้

1. มีขนาดเล็กและไม่จำเป็นต้องใช้แก๊สตัวพา
2. ใช้อุณหภูมิที่ต่ำกว่า (400 องศาเซลเซียส)
3. เป็นกระบวนการต่อเนื่อง

ใช้หลักการป้อนชีวมวลผ่านผนังท่อความร้อนสูงในภาวะขาดแก๊สออกซิเจนจึงเกิดไพโรไลซิสภายในเครื่องปฏิกรณ์ ไอระเหยจะกลั่นตัวที่หอกลั่นภายนอก ส่วนแก๊สซึ่งมีค่าพลังงานความร้อนสามารถเก็บไว้ ส่วนชาร์จะแยกเก็บไว้ด้านล่าง

การควบคุมระยะเวลาไอระเหยสามารถปรับได้โดยเพิ่มระยะพื้นที่การให้ความร้อน และปรับอัตราเร็วของแก๊สตัวพา ซึ่งระบบนี้มีข้อดีที่ใช้พลังงานต่ำ



ภาพที่ 2.14 เครื่องปฏิกรณ์แบบสว่าน

สรุปภาวะการดำเนินระบบของเครื่องปฏิกรณ์ไพโรไลซิสแบบต่างๆ พร้อมทั้งเปรียบเทียบข้อดีและข้อเสียดังตาราง 2.15 [47] และ [48]

ตารางที่ 2.15 คำอธิบายและเปรียบเทียบข้อดีข้อเสียของเครื่องปฏิกรณ์สำหรับไพโรไลซิสแบบเร็ว

yield (%)	method of heating	suggested mode of transfer	operational pyrolysis unit	strengths/ advantages	disadvantages/ challenges
Fluidized Bed Reactor					
75	heated recycle gas/hot inert gas	95% conduction, 4%	400 kg/h at Dynamotive, 250 kg/h at	•good temperature control	•small particle sized are needed •heat transfer to bed

ตารางที่ 2.15 คำอธิบายและเปรียบเทียบข้อดีข้อเสียของเครื่องปฏิกรณ์สำหรับไพโรไลซิสแบบเร็ว (ต่อ)

yield (%)	method of heating	suggested mode of transfer	operational pyrolysis unit	strengths/ advantages	disadvantages/ challenges
		conventional, I% radiation	Welman (U.K.), 20 kg/h at RTI	•easy scalability •well-understood technology	has yet to be proven at large scale
Circulating Fluidized Bed Reactor					
75	particle gasification/fire tubes	80% conduction, 19% conventional, 1% radiation	1000 kg/h at Red Arrow (Ensyn), 20 kg/h at VTT (Ensyn)	•good temperature control •large particle sizes may possibly be used •suitable for large throughputs •well-understood technology	•hydrodynamics more complex than others •char is finer due to more attrition at higher velocities requires attention •heat transfer to bed has yet to be proven at large scale
Rotating Cone Reactor					
65	gasification of char to heat sand	95% conduction, 9% conventional, 1% radiation	120 kg/h at BTG (Netherlands)	•centrifugal force moves heated sand and biomass	•heat transfer to bed has yet to be proven at large scale •small particle sizes needed

ตารางที่ 2.15 คำอธิบายและเปรียบเทียบข้อดีข้อเสียของเครื่องปฏิกรณ์สำหรับไพโรไลซิสแบบเร็ว (ต่อ)

yield (%)	method of heating	suggested mode of transfer	operational pyrolysis unit	strengths/ advantages	disadvantages/ challenges
Vacuum Reactor					
35-50	wall and sand heating	4% conduction, 95% conventional, 1% radiation	3500 kg/h at Pyrovac	•lower temperature required •can process larger particles than others •no carrier gas is required	•not a true fast pyrolysis as solids residence time is very high •liquid yields of 35%-50% on dry feed basis
Ablative Reactor					
75	direct contact with hot surface		350 kg/h at Fortum, Finland	•large particle sizes may possibly be used •inert gas is not required •system is more intensive •low temperature (<600 °C)	•reaction rates limited by heat ransfer to the reactor, not to the biomass •process is surface area controlled so scaling is costly •reactor is costly
Auger Reactor					
30-50	ablative	-	200 kg/h at ROI, 1 kg/h at MSU (USA)	•compact, does not required carrier gas •lower process temperature (400 °C)	•moving parts in the hot zone •heat transfer at large scale may be a problem

2.7 สถิติที่เกี่ยวข้อง [49]

2.7.1 หลักการพื้นฐานทางสถิติ

การวางแผนการทดลองเพื่อให้ได้ข้อมูลที่สามารถนำไปวิเคราะห์ผลทางสถิติสำหรับข้อสรุปทางวิทยาศาสตร์ที่สมเหตุสมผลได้ สิ่งที่ได้จากการทดลองเรียกว่าค่าที่ได้จากการสังเกต การทดลองแต่ละครั้งเรียกว่า รัน (run) ซึ่งแต่ละรันจะมีค่าแตกต่างกันแม้ว่าจะทดลองในภาวะเดียวกันจะแตกต่างกันเนื่องจากมีสิ่งรบกวน เรียกว่าความผิดพลาดจากการทดลอง ซึ่งความผิดพลาดดังกล่าวอาจจะเป็นสิ่งที่ไม่สามารถทราบ ควบคุม หรือหลีกเลี่ยงได้

การวิเคราะห์ความแปรปรวน *(Analysis of Variance, ANOVA)*

วิเคราะห์ความแปรปรวน (ANOVA) ถือได้ว่าเป็นเทคนิคหนึ่งที่มีความเหมาะสมอย่างมากในการหาข้อสรุปทางสถิติประเภทนี้ โดยการวิเคราะห์ความแปรปรวน มาจากความหมายของการแบ่งความแปรปรวนทั้งหมดออกเป็นส่วนประกอบย่อยๆ จะได้ว่า Total Corrected Sum of Square คือ

$$SS_T = \sum_{i=1}^{a}\sum_{j=1}^{n}(y_{ij} - \bar{y}_{..})^2$$

ใช้สำหรับวัดความแปรผันทั้งหมดของข้อมูล เป็นการเหมาะสมถ้าเราหาร SS_T ด้วยระดับขั้นความเสรีที่เหมาะสม คือ N-1 เมื่อ N คือจำนวนข้อมูลทั้งหมด เราจะได้ความแปรปรวนของตัวอย่าง y

$$SS_T = SS_{Treatment} + SS_E$$

ซึ่ง $SS_{Treatment}$ เรียกว่า ผลรวมกำลังสองที่เกิดเนื่องจากระดับ ซึ่งหาได้จาก

$$SS_{Treatment} = n\sum_{i=1}^{a}(\bar{y}_{i.} - \bar{y}_{..})^2$$

โดยจะมีระดับขั้นความเสรีเท่ากับ ระดับของค่าเฉลี่ย (a) - 1 และ SS_E เรียกว่า ผลรวมของกำลังสองที่เกิดเนื่องจากความผิดพลาด มีระดับขั้นความเสรีเท่ากับ N-a ซึ่งเมื่อทำการนำค่าของผลรวมกำลังสอง (Sum of Square) ของแต่ละตัวหารด้วยระดับขั้นความเสรีของตัวเองจะได้เป็น Mean Square (MS) ดังสมการ

$$MS_{Treatment} = \frac{SS_{Treatment}}{a-1}$$

และ

$$MS_E = \frac{SS_E}{a-1}$$

จากนั้นทำการหาอัตราส่วน F_0 เพื่อทำการทดสอบ F (F test) ซึ่งเป็นการทดสอบสมมุติฐานความเท่ากันของความแปรปรวนของประชากรแบบปกติสองกลุ่ม โดยมีวิธีการคำนวณ คือ

$$F_0 = \frac{MS_{Treatment}}{MS_E}$$

โดยเราจะทำการปฏิเสธ H_0 ก็ต่อเมื่อ $F_0 > F_{\alpha,a-1,N-a}$ และสรุปว่าข้อมูลมีความแตกต่างกันระหว่างค่าเฉลี่ยของตัวอย่างทั้งสอง ในทางตรงกันข้าม ถ้าค่า $F_0 < F_{\alpha,a-1,N-a}$ ผลสรุปที่ได้ก็จะกลับกัน คือ จะได้ว่าข้อมูลไม่มีความแตกต่างกันระหว่างค่าเฉลี่ยของตัวอย่างทั้งสอง

การเข้ารหัสให้ค่าสังเกต

เข้ารหัส คือ การหาค่าเฉลี่ยของข้อมูลทั้งหมด แล้วนำไปลบกันกับข้อมูลที่มีอยู่เพื่อให้ค่าข้อมูลที่ได้มีค่าน้อยลง ซึ่งถ้าค่านี้มีค่าอยู่ในช่วง 0 ถึง 1 ก็จะทำให้สามารถวิเคราะห์ และเปรียบเทียบผลการวิเคราะห์ต่างๆ ได้ง่ายขึ้น

การตรวจสอบความถูกต้องของแบบจำลอง

เราสามารถตรวจสอบสมมติฐานขั้นต้น และความถูกต้องของแบบจำลองได้โดยง่ายจากการตรวจสอบส่วนตกค้าง (Residual) สำหรับค่าสังเกต j ของระดับที่ i ส่วนตกค้างจะมีค่าเป็น

$$e_{ij} = y_{ij} - \hat{y}_{ij}$$

โดยที่ $\hat{y}_{ij}$ คือ ค่าประมาณของค่าสังเกต y_{ij} ซึ่งหาได้จาก

$$\begin{aligned} \hat{y}_{ij} &= \hat{m} + \hat{t}_{ij} \\ &= \bar{y}_{..} + (\bar{y}_{i.} - \bar{y}_{..}) \\ &= \bar{y}_{i.} \end{aligned}$$

ส่วนตกค้างที่ถูกต้องควรไม่มีรูปแบบใดๆ ของการพลอตส่วนที่ตกค้างในรูปแบบต่างๆ เช่น การแจกแจงปกติ ค่าที่ถูกฟิต อันดับการทำการทดลอง ตลอดจนระดับของแต่ละปัจจัย

สมมุติฐานความเป็นปกติ

โดยส่วนมากนิยมตรวจสอบโดยการทำ Normal Probability Plot เริ่มจากการเรียงข้อมูลจากน้อยไปมาก นั่นคือ $y_1, y_2, \ldots, y_n$ จะถูกนำมาเรียงเป็น $y_{(1)}, y_{(2)}, \ldots y_{(n)}$ โดยที่ $y_{(1)}$ น้อยสุด, $y_{(2)}$ เป็นค่าน้อยสุดเป็นอันดับสอง และค่าอื่นๆ ตามลำดับ จนถึง $y_{(n)}$ จากนั้น จึงนำลำดับของค่าสังเกต y(j) มาพลอตคู่กับความถี่สะสมของข้อมูล (j-0.5)/n บน Probability Paper แล้วอาศัยการมองด้วยตาเช่นเดิม ถ้าการแจกแจงเป็นไปตามที่สมมติไว้ เส้นที่พลอตจะออกมาในลักษณะเป็นเส้นตรง แต่ถ้าเส้นที่พลอตเบี่ยงเบนไปจากเส้นตรงแสดงว่าแบบจำลองนี้จะไม่เหมาะสม

การพลอตส่วนตกค้างกับค่าที่ถูกฟิต

หากแบบจำลองถูกต้องแล้ว ส่วนที่ตกค้างไม่ควรมีรูปแบบ หรือสัมพันธ์กับปัจจัยใดๆ ที่เป็นสิ่งบ่งบอกความไม่เท่ากันของความแปรปรวนจะส่งผลให้แบบจำลองนั้นไม่ถูกต้อง การแปลงข้อมูลสามารถจัดการกับข้อมูลที่มีแนวโน้มและความแปรปรวนไม่คงที่ได้ซึ่งโดยทั่วไปจะใช้ Box-cox transformation ซึ่งเป็นการตรวจสอบโดยนำค่าของการสังเกตยกกำลังด้วยค่าต่างๆ แล้วหาค่าที่ได้ค่าความผิดพลาดน้อยที่สุด จึงนำค่านั้นมายกกำลังสำหรับการแปลงข้อมูล

การเปรียบเทียบคู่ของค่าเฉลี่ยของตัวอย่าง

Fisher Least Significant Difference (LSD) เป็นวิธีหนึ่งซึ่งได้รับความนิยม โดยมีสูตรดังนี้

$$t_0 = \frac{\overline{y_{i.}} - \overline{y_{j.}}}{\sqrt{MS_E\left(\frac{1}{n_i} + \frac{1}{n_j}\right)}}, \quad LSD = t_{a/2,N-a}\sqrt{\frac{2MS_E}{n}}$$

ถ้า $\left|\overline{y_{i.}} - \overline{y_{j.}}\right| > LSD$ สรุปได้ว่า μ_i และ μ_j มีความแตกต่างกัน

การประมาณค่าพารามิเตอร์ในแบบจำลองการถดถอยแบบเชิงเส้น

วิธีกำลังสองน้อยสุด (Least Square) เป็นวิธีการที่ใช้มากในการประมาณค่าสัมประสิทธิ์การถดถอยสำหรับแบบจำลองการถดถอยแบบเชิงเส้นพหุคูณ แสดงดังสมการดังนี้

$$\hat{b} = (X'X)^{-1}X'y$$

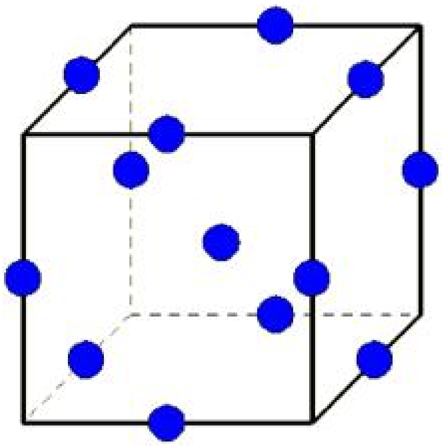
ตารางที่ 2.16 การทดสอบโมเดลทางคณิตศาสตร์อื่นๆ

การตรวจสอบว่าแบบจำลองมีตัวแปรสำคัญครบหรือไม่ $H_0 : B_j = 0$ $H_1 : B_j \neq 0$	$t_0 = \frac{\hat{B}_j}{\sqrt{\hat{s} C_{jj}}} = \frac{\hat{B}_j}{se(\hat{B}_j)}$
Prediction error sum of squares (PRESS)	$PRESS = \sum_{i=1}^{n} e^2 = \sum_{i=1}^{n} \left[y_i - \hat{y}_{(i)} \right]^2 = \sum_{i=1}^{n} \left(\frac{e_i}{1-h_{ii}} \right)^2$
$R^2_{\text{Prediction}}$	$R^2_{\text{Prediction}} = 1 - \frac{PRESS}{Syy}$
LACK OF FIT	$SS_E = SS_{PE} + SS_{LOF}$ $SS_{PE} = \sum_{i=1}^{m} \sum_{j=1}^{n_i} (y_{ij} - \bar{y}_i)^2$ $SS_{LOF} = \sum_{i=1}^{m} n_i (\bar{y}_i - \hat{y}_i)^2$ $F_0 = \frac{SS_{LOF} / (m-p)}{SS_{PE} / (n-m)} = \frac{MS_{LOF}}{MS_{PE}}$

2.7.2 การออกแบบการทดลองแบบบ๊อกซ์-เบนเคน (Box-Behnken design) [50]

เป็นการออกแบบการทดลองในรูปของสมการควอดราติก ประกอบไปด้วยปัจจัยในการทดลองที่จุดบริเวณกึ่งกลางขอบแต่ละด้าน (ภาพที่ 2.15) ซึ่งการออกแบบนี้สามารถ หมุนได้ "rotatble" ต้องการระดับในการทำการทดลอง 3 ระดับ ของแต่ละปัจจัยแสดงดังตารางที่ 2.17

ซึ่งข้อดีของการออกแบบการทดลองชนิดนี้คือ ทำการทดลองน้อยครั้งกว่าการออกแบบ Central composite ชนิดอื่นๆ เหมาะกับการทดลองที่ปริมาณสารเหลือน้อย และระบบมีข้อจำกัดไม่สามารถทำการทดลองในภาวะที่ทุกปัจจัยปรับค่าสูงสุดหรือต่ำสุดพร้อมกันได้ แต่อย่างไรก็ตาม เนื่องจากการที่ไม่ทำการทดลองที่ "จุดมุมขอบ" ส่งผลให้มีความสามารถในการทำนายบริเวณดังกล่าวลดลง



ภาพที่ 2.15 การออกแบบการทดลองแบบบ๊อกซ์-เบนเคน [50]

ตารางที่ 2.17 ตัวอย่างการออกแบบการทดลองแบบบ๊อกซ์-เบนเคน 3 ตัวแปร

Rep	X_1	X_2	X_3
1	-1	-1	0
1	1	-1	0
1	-1	1	0
1	1	1	0
1	-1	0	-1
1	1	0	-1
1	-1	0	1
1	1	0	1
1	0	-1	-1
1	0	1	-1
1	0	-1	1
1	0	1	1
3	0	0	0
Total Runs = 15			

2.8 เอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

Pütün, A.E., E. ApaydIn, และ E. Pütün [51] ได้ศึกษาการผลิตน้ำมันชีวภาพจากฟางข้าวโดยกระบวนการไพโรไลซิส และไพโรไลซิสด้วยไอน้ำร้อนยวดยิ่ง ผลการศึกษาพบว่าอุณหภูมิและบรรยากาศมีส่วนสำคัญต่อผลิตภัณฑ์ที่ได้ ในทางกลับกันขนาดของอนุภาคกลับมีผลเพียงเล็กน้อยเท่านั้น โดยอุณหภูมิที่ให้ปริมาณน้ำมันชีวภาพมากที่สุด (ร้อยละ 27.26) คือที่อุณหภูมิ 823 เคลวิน และมีอัตราการให้ความร้อน 5 เคลวินต่อนาที อีกทั้งยังพบอีกว่า เมื่อปล่อยให้มีการไหลของแก๊สเฉื่อยเพิ่มขึ้น ปริมาณน้ำมันก็จะเกิดเพิ่มขึ้นด้วย โดยมีปริมาณสูงสุดที่ร้อยละ 30.23 เมื่อใช้ไนโตรเจนที่อัตราการไหล 200 ลูกบาศก์เซนติเมตรต่อนาที สำหรับการใช้ไอน้ำร้อนยวดยิ่งร่วมกับกระบวนการไพโรไลซิส พบว่าระดับปริมาณน้ำมันสูงที่สุดอยู่ที่ร้อยละ 35.86 ที่ความเร็วการไหลไอน้ำร้อนยวดยิ่ง 2.7 เซนติเมตรต่อวินาที โดยน้ำมันชีวภาพที่ได้จากกระบวนการนี้พบว่ามีสัดส่วนที่เหมาะสมกับการใช้ในเครื่องยนต์

M.F. Parihar และคณะ [52] ได้ศึกษาการใช้กระบวนการไพโรไลซิสกับชานอ้อยในเครื่องปฏิกรณ์เบดนิ่งแบบท่อ ภายใต้ภาวะบรรยากาศแก๊สไนโตรเจน โดยกำหนดตัวแปรต้น คือ อุณหภูมิ ขนาดอนุภาค และอัตราการไหลแก๊สไนโตรเจน อุณหภูมิสุดท้ายของกระบวนการอยู่ระหว่าง 400 ถึง 500 องศาเซลเซียส และอัตราการไหลไนโตรเจน 50 ถึง 200 ลูกบาศก์เซนติเมตรต่อนาที ผลปรากฏว่าภาวะที่ได้ปริมาณน้ำมันสูงสุดคือ 450 องศาเซลเซียส และอัตราการไหลไนโตรเจน 50 ลูกบาศก์เซนติเมตรต่อนาที โดยมีขนาดอนุภาคจากเมชหมายเลข -8+12 ทั้งนี้น้ำมันที่ได้มีค่าความร้อนอยู่ที่ 37.01 เมกะจูลต่อกิโลกรัม มีสูตรเอมพริคัลคือ $CH_{1.434}O_{0.555}N_{0.004}$ และมีความหนืดสูงจำเป็นต้องนำไปปรับปรุงคุณภาพก่อนใช้งาน

Pütün, E., F. Ates, และ A.E. Pütün [13] ได้ศึกษาการใช้กระบวนการไพโรไลซิสกับต้น *Euphorbia rigida* ในภาวะบรรยากาศเฉื่อย (N_2) และไอน้ำร้อนยวดยิ่ง ร่วมกับตัวเร่งปฏิกิริยา ผลการศึกษาพบว่าภาวะสำหรับการผลิตน้ำมันชีวภาพปริมาณสูงที่สุด คือ ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาร้อยละ 10 อัตราการไหลของไอน้ำร้อนยวดยิ่งและไนโตรเจนที่ 25 และ 200 ลูกบาศก์เซนติเมตรต่อนาที ตามลำดับ โดยพบว่าบทบาทของไอน้ำร้อนยวดยิ่งมีส่วนช่วยในการเพิ่มปริมาณน้ำมันชีวภาพมากกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา นอกจากนี้ยังพบอีกว่าผลิตภัณฑ์มีปริมาณพาราฟินและฟีนอลน้อยลง ขณะที่ปริมาณของสารประกอบคีโตน กรดคาร์บอกซิลิก และ triterpenoid มีมากขึ้น การศึกษานี้ได้สรุปว่าปัจจัยที่มีผลต่อปริมาณและสมบัติของน้ำมันชีวภาพ คือ ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาและภาวะบรรยากาศซึ่งเป็นสิ่งสำคัญสำหรับการพัฒนากระบวนการไพโรไลซิสในอนาคต

V.R. Wiggers และคณะ [53] ได้ศึกษาการผลิตน้ำมันชีวภาพจากไพโรไลซิสต่อเนื่องแบบเร็วจากน้ำมันถั่วเหลืองโดยทำการศึกษาในโรงงานทดสอบ กำหนดแปรของอุณหภูมิระหว่าง 450–600 องศาเซลเซียส และกำหนดความเข้มข้นของน้ำอยู่ที่ช่วงร้อยละ 0–10 ผลการวิเคราะห์สมบัติ

ทางกายภาพและทางเคมี พบว่าน้ำมันชีวภาพดังกล่าวมีความคล้ายคลึงกับเชื้อเพลิงฟอสซิล ทั้งในด้านค่าพลังงานความร้อน และสัดส่วนของคาร์บอนอะตอม โดยพบว่าที่อุณหภูมิ 525 องศาเซลเซียส กระบวนการให้สัดส่วนของเหลวสูงที่สุด การดุลมวลสารและพลังงานเพื่อใช้ระบุความร้อนแฝงของการกลายเป็นไอและพลังงานของปฏิกิริยาเคมี แสดงถึงความเป็นไปได้ในการนำน้ำมันชีวภาพที่ได้เป็นแหล่งพลังงาน

Abdullah, N., H. Gerhauser, และ F. Sulaiman [9] ได้ศึกษาการใช้กระบวนการไพโรไลซิสกับทะลายปาล์มเปล่าแบบเร็วใน fluidized bed system โดยมีการกำหนดตัวแปร ได้แก่ อุณหภูมิและอัตราการไหล อีกทั้งมีการเปรียบเทียบน้ำมันที่ได้จากกระบวนการนี้กับน้ำมันปิโตรเลียม ผลการศึกษาพบว่า เมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น ผลิตภัณฑ์ที่เป็นแก๊สจะมีปริมาณมากขึ้น ส่วนปริมาณชาร์จะลดลง โดยสารประกอบอินทรีย์และของเหลวจะมีปริมาณเพิ่มขึ้นสูงสุดที่อุณหภูมิประมาณ 450 องศาเซลเซียส สำหรับปริมาณแก๊สที่เกิดขึ้นเมื่ออุณหภูมิสูงเกิน 550 องศาเซลเซียส อัตราการเพิ่มขึ้นของ CO_2 จะลดลง และเมื่ออุณหภูมิสูงกว่า 600 องศาเซลเซียส ปริมาณ CO ที่ได้จะมากกว่า CO_2 สำหรับผลของเวลา (residence time) ที่มีผลต่อการเกิดผลิตภัณฑ์ของเหลว พบว่าจะเกิดมากที่สุดที่เวลา 1.03 วินาที สำหรับน้ำมันที่ได้จากกระบวนการยังไม่เหมาะสมที่จะนำไปใช้งานจริงเนื่องจากปัญหาด้านความเสถียรเมื่อได้รับความร้อน

บทที่ 3

เครื่องมือและวิธีการทดลอง

3.1 เครื่องมือและอุปกรณ์การทดลอง

เครื่องบดชีวมวลชนิดหยาบ

เครื่องมือบดชีวมวลแบบหยาบ (Wood chipper) ยี่ห้อ KMAC รุ่น 3801 ของบริษัท เค.แมชชีน ขนาด 2 hp, 380 Volt, 50 Hz จะเป็นเครื่องมือที่ใช้ในการบดทะลายปาล์มเปล่าในช่วงแรกเพื่อให้ทะลายปาล์มเปล่ามีขนาดที่เล็กลง ดังภาพที่ 3.1 (ก) แต่ทะลายปาล์มเปล่าที่ผ่านเครื่องบดชีวมวลชนิดหยาบยังไม่สามารถนำมาใช้ในกระบวนการไพโรไลซิสได้

เครื่องบดชีวมวลชนิดละเอียด

เครื่องมือบดชีวมวลแบบละเอียด ของ Retsch GMBH wesa-Germany รุ่น 5657 HAAN Type SK1, 1100 watt, 220 volt, 50 HZ จะทำการบดทะลายปาล์มเปล่าที่ได้มาจากเครื่องบดชีวมวลชนิดหยาบโดยเครื่องบดชีวมวลละเอียด (ภาพที่ 3.1 (ข)) จะทำการบดทะลายปาล์มเปล่าให้มีขนาดอนุภาคน้อยกว่า 2230 ไมโครเมตร ซึ่งเป็นช่วงขนาดอนุภาคที่ใช้ในการทดลอง

เตาอบ

ในภาพที่ 3.1 (ค) แสดงภาพของเตาอบที่ใช้ในการอบทะลายปาล์มเปล่า เพื่อไล่ความชื้นออกจากทะลายปาล์มเปล่า โดยเตาอบที่ใช้มีการตั้งค่าอุณหภูมิที่ 105 องศาเซลเซียส เป็นระยะเวลาอย่างน้อย 6 ชั่วโมง

เครื่องคัดขนาดและตะแกรงร่อนขนาด

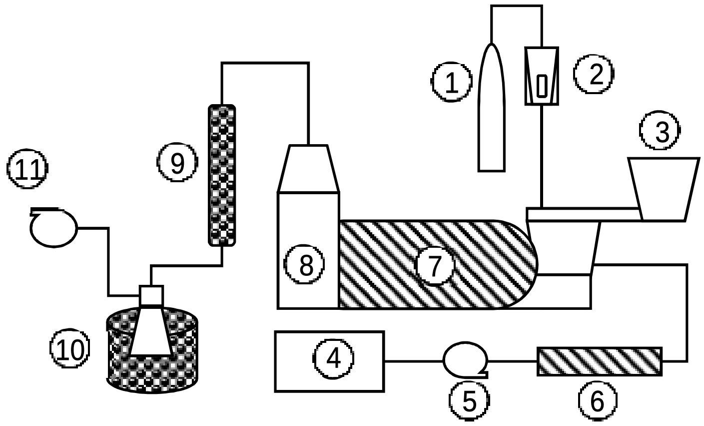
ในภาพที่ 3.1 (ง) แสดงภาพของเครื่องมือคัดขนาดและตะแกรงร่อนคัดขนาดของทะลายปาล์มเปล่าที่ใช้ในการทดลอง โดยขนาดของตะแกรงที่ใช้ในการคัดแยกขนาดอยู่ที่ 500 1180 และ 2230ไมโครเมตร ของ Endecott SHAKER EF.1-1M411, 220/240 Volt, 50 Hz

(ก) (ข)

(ค) (ง)

ภาพที่ 3.1 เครื่องมือในการเตรียมสารตัวอย่าง (ก) เครื่องบดชีวมวลชนิดหยาบ (ข) เครื่องบดชีวมวลชนิดละเอียด (ค) เตาอบ (ง) เครื่องคัดขนาดและตะแกรงร่อน

จากภาพที่ 3.2 เป็นแผนภาพเครื่องปฏิกรณ์สำหรับกระบวนการไพโรไลซิส โดยประกอบไปด้วยส่วนต่างๆ ตามหมายเลขดังนี้ หมายเลข: 1 ถังบรรจุแก๊สไนโตรเจน, 2 โรตามิเตอร์, 3 ช่องใส่สารชีวมวลพร้อมเกลียวป้อน, 4 กล่องเก็บน้ำปราศจากไอออน, 5 เพอริสเตติกปั๊ม, 6 กล่องขดลวดความร้อนพร้อมเกจควบคุมอุณหภูมิ, 7 เครื่องปฏิกรณ์ไพโรไลซิสแบบต่อเนื่องพร้อมระบบควบคุมอุณหภูมิ และอัตราเร็วของเกลียวป้อน, 8 แท่นเก็บถ่านชาร์, 9 ระบบกลั่น, 10 ขวดชมพู่ในอ่างน้ำแข็ง, 11 ปั๊มดูดสุญญากาศ



ภาพที่ 3.2 แผนภาพเครื่องปฏิกรณ์แบบต่อเนื่อง

ภาพที่ 3.3 เครื่องมือที่ใช้ในการทดลอง

เครื่องมือวิเคราะห์ค่าการสลายตัวทางความร้อน *(Thermo gravimetric/Differential Thermal Analyzer)*

เป็นเครื่องมือที่ใช้ในการศึกษาการสลายตัวทางความร้อนหรือพฤติกรรมทางความร้อนของทะลายปาล์มเปล่ายี่ห้อ PerkinElmer รุ่น Pyris 1 TGA ดำเนินภายใต้บรรยากาศแก๊สไนโตรเจนระหว่างอุณหภูมิ 0 ถึง 500 องศาเซลเซียส และแก๊สออกซิเจนสำหรับอุณหภูมิในช่วง 500 ถึง 600 องศาเซลเซียส อัตราการให้ความร้อน 10 องศาเซลเซียสต่อนาที ภาพที่ 3.4

ภาพที่ 3.4 เครื่อง Thermo gravimetric/Differential Thermal Analyzer

เครื่องมือหาค่าความหนืด (ASTM D 45)

เป็นเครื่องที่ศึกษาวัดความหนืดของน้ำมันชีวภาพที่ได้จากการไพโรไลซิสของบริษัท แอพพลายด์ ไซแอนทิฟิค อินสตูเมนท์ส จำกัด รุ่น D445-D20L, Capillary size No. 50

เครื่องแก๊สโครมาโทรกราฟีกับแมสสเปกโทรมิเตอร์ (Gas Chromatograph with Mass Spectrometer, GC-MS)

เครื่องแก๊สโครมาโทกราฟกับแมสเปกโทรมิเตอร์ ยี่ห้อ Shimadzu รุ่น GCMS-QP2010 (ภาพที่ 3.5) คอลัมน์ แบบ DB5 อุณหภูมิตัวฉีด 180 องศาเซลเซียส ภายใต้ที่อุณหภูมิเริ่มต้น 50 องศาเซลเซียสนาน 3 นาที ถึง 160 องศาเซลเซียสนาน 15 นาที อัตราการเพิ่มอุณหภูมิ 6 องศาเซลเซียสต่อนาที ความดัน 7.65 psi อัตราการป้อน 1 มิลลิลิตรต่อนาที ตัวทำละลายไอโซโพรพานอล

ภาพที่ 3.5 เครื่องแก๊สโครมาโทกราฟกับแมสเปกโทรมิเตอร์

(Gas Chromatograph with MassSpectrometer, GC-MS)

3.2 สารตัวอย่างและสารเคมี

1. ทะลายปาล์มเปล่าบดละเอียดมีขนาดอนุภาคอยู่ในช่วง น้อยกว่า 500 ไมโครเมตร ระหว่าง 500-1180 และ 1180-2230 ไมโครเมตร
2. แก๊สไนโตรเจนร้อยละ 99.90 จากบริษัท แพรกแอร์ (ประเทศไทย) จำกัด
3. เตตระไฮโดรฟลูราน (Tetra Hydro Furan, THF)

3.3 วิธีการทดลอง

การเตรียมชีวมวล

1. นำทะลายปาล์มเปล่ามาบดด้วยเครื่องบดชีวมวลแบบหยาบและแบบละเอียด
2. นำทะลายปาล์มเปล่าที่ผ่านการบด มาทำการคัดแยกขนาดด้วยตะแกรงร่อนขนาดให้มีขนาดของทะลายปาล์มเปล่าอยู่ในช่วง น้อยกว่า 500 ไมโครเมตร ระหว่าง 500-1180 และ 1180-2230 ไมโครเมตร
3. อบทะลายปาล์มเปล่าในเตาอบเป็นเวลา 6 ชั่วโมง
4. นำทะลายปาล์มเปล่าไปวิเคราะห์แบบประมาณ (Proximate analysis, ASTM D3173-D3175)
5. วิเคราะห์แบบแยกธาตุ (Ultimate analysis, ASTM D3176)
6. วิเคราะห์หาค่าความร้อนและปริมาณกำมะถันรวม (ASTM D2015 และ ASTM D3177 Method B)
7. วิเคราะห์ค่าการสูญเสียน้ำหนักของทะลายปาล์มเปล่าซึ่งเป็นฟังก์ชันกับเวลาและอุณหภูมิด้วยเครื่อง Thermo gravimetric/Differential Thermal Analyzer (TG/DTA)

ดำเนินการทดลอง

1. ทำการเปิดแก๊สไนโตรเจนเป็นเวลา 10-15 นาที ที่อัตรา 200 ลูกบาศก์เซนติเมตรต่อนาที เพื่อไล่อากาศออกจากระบบ
2. เปิดเตาเผาโดยทำการตั้งอุณหภูมิของเตาเผา ตามอุณหภูมิที่ต้องการศึกษาของกระบวนการไพโรไลซิสโดยเริ่มต้นที่ 450 องศาเซลเซียส
3. เมื่ออุณหภูมิของเตาเผามีค่าตามที่ทำการตั้งค่าไว้ นำเอาทะลายปาล์มเปล่าปริมาณ 100 กรัม ที่มีขนาดอนุภาคน้อยกว่า 500 ไมโครเมตร (หรือตามที่ได้ออกแบบการทดลองไว้ดังข้อ 8) ป้อนเข้าไปในตัวเก็บสาร (Hopper) ตามลำดับ
4. ปรับความเร็วสกรูเพื่อทำการป้อนสาร ที่อัตราการหมุน 350 รอบต่อนาที (ระยะเวลาสารในเครื่องประมาณ 22 วินาที)

5. เปิดปั๊มสุญญากาศเพื่อดูดแก๊สที่ได้จากกระบวนการไพโรไลซิส ผ่านเข้าสู่หน่วยควบแน่น
6. ทำการเก็บผลการทดลองของผลิตภัณฑ์ที่ได้จากกระบวนการไพโรไลซิส
7. คำนวณหาร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์และบันทึกผลการทดลอง
8. ขนาดอนุภาคที่ใช้ในกระบวนการไพโรไลซิส คือ น้อยกว่า 500 ไมโครเมตร ระหว่าง 500-1180 และ 1180-2230 ไมโครเมตร การทดลองแต่ละช่วงขนาดอนุภาคซ้ำ 2 ครั้ง แบบสุ่ม โดยอุณหภูมิที่ใช้จะเป็นอุณหภูมิ 450 องศาเซลเซียส อัตราการป้อนแก๊สไนโตรเจน 200 ลูกบาศก์เซนติเมตรต่อนาที เพื่อศึกษาตัวแปรขนาดอนุภาคที่มีผลต่อปริมาณผลิตภัณฑ์ของเหลว
9. สำหรับการทดสอบปัจจัยอัตราการป้อนสารทำการทดลองซ้ำตามข้อ 1-7 โดยมีการเปลี่ยนอัตราการป้อนสารเป็น 150 350 และ 550 รอบต่อนาที (ระยะเวลาสารอยู่ในเครื่อง 46 22 และ 14.5 วินาทีตามลำดับ) การทดลองแต่ละอัตราการป้อนสารซ้ำ 2 ครั้ง แบบสุ่ม เลือกใช้ขนาดอนุภาคน้อยกว่า 1180 ไมโครเมตร อัตราการป้อนแก๊สไนโตรเจน 200 ลูกบาศก์เซนติเมตรต่อนาที อุณหภูมิ 450 องศาเซลเซียส เพื่อทำการศึกษาถึงตัวแปรอัตราการป้อนสารที่มีผลต่อร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์ของเหลว
10. ศึกษาตัวแปรอุณหภูมิ และบรรยากาศสามประเภท คือ ปกติ (normal, ไม่ใช้แก๊สใส่เข้าระบบ) ไนโตรเจน (nitrogen, บรรยากาศเฉื่อย) ไอน้ำ (steam) โดยออกแบบการทดลองแบบบ๊อกซ์-เบนเคน (ตารางที่ 3.1) ทำการทดลองซ้ำตามข้อ 1-7 โดยปรับอุณหภูมิ อัตราการป้อนแก๊สไนโตรเจน และไอน้ำ ตามแผนการทดลอง สำหรับปัจจัยอัตราการป้อนสารปรับอัตรารอบสกรู 450 รอบต่อนาที (ระยะเวลาสารอยู่ในเครื่อง 17.5 วินาที) และขนาดอนุภาคน้อยกว่า 1180 ไมโครเมตร

3.4 วิเคราะห์ผลการทดลองของผลิตภัณฑ์

1. วิเคราะห์สมบัติทางด้านเคมี
2. วิเคราะห์ค่าความร้อนของน้ำมันชีวภาพและถ่านชาร์
3. วิเคราะห์องค์ประกอบแบบแยกธาตุของน้ำมันชีวภาพและถ่านชาร์
   ก. วิเคราะห์องค์ประกอบของธาตุในน้ำมันชีวภาพด้วยเทคนิคนิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์ สเปกโตรสโครปี (NMR)
   ข. วิเคราะห์องค์ประกอบโดยใช้เทคนิคแก๊สโครมาโทรกราฟี-แมสสเปกโทรเมตรี (Gas Chromatography-Mass Spectrometry, GC-MS)
4. วิเคราะห์สมบัติพื้นฐานทั่วไป
   ก. วิเคราะห์ค่าความหนืด (Viscosity) มาตรฐาน ASTM D445

ข. วิเคราะห์จุดวาบไฟ (Flash point) มาตรฐาน ASTM D93

ค. วิเคราะห์สภาพความเป็นกรด-ด่าง (pH) ด้วย pH meter

ง. วิเคราะห์สภาพการกัดกร่อน (Corrosivity) มาตรฐาน ASTM D1130

จ. วิเคราะห์ปริมาณเถ้าในน้ำมัน ASTM D482

ฉ. วิเคราะห์ปริมาณกากคาร์บอน ASTM D524

ตารางที่ 3.1 ออกแบบการทดลองแบบบ๊อกซ์-เบนเคนของปัจจัยอุณหภูมิ อัตราการป้อนแก๊สไนโตรเจน และไอน้ำ แบบสุ่ม

อันดับ	ลำดับทำการทดลอง	A: อุณหภูมิ (องศาเซลเซียส)	B: อัตราการป้อนแก๊สไนโตรเจน (ลูกบาศก์เซนติเมตรต่อนาที)	C: อัตราการป้อนไอน้ำ (ลูกบาศก์เซนติเมตรต่อนาที)
4	1	600	200	9
12	2	475	200	18
8	3	600	100	18
11	4	475	0	18
3	5	350	200	9
1	6	350	0	9
2	7	600	0	9
15	8	475	100	9
9	9	475	0	0
13	10	475	100	9
5	11	350	100	0
10	12	475	200	0
14	13	475	100	9
6	14	600	100	0
7	15	350	100	18

บทที่ 4

ผลการทดลองและวิจารณ์ผลการทดลอง

4.1 การวิเคราะห์สมบัติและลักษณะเบื้องต้นของทะลายปาล์มเปล่า

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

ตารางที่ 4.1 แสดงถึงผลวิเคราะห์แบบประมาณ (Proximate analysis) ของทะลายปาล์มเปล่าที่ใช้ในการศึกษา พบว่ามีปริมาณความชื้นร้อยละ 5.84 เถ้าร้อยละ 13.65 สารระเหยร้อยละ 70.03 และคาร์บอนคงตัวร้อยละ 10.48 ซึ่งปริมาณสารระเหยและคาร์บอนคงตัวบ่งบอกถึงปริมาณสารที่เกิดการไพโรไลซิสออกมาเป็นน้ำมันชีวภาพได้ ส่วนที่เหลือ คือ เถ้าไม่เกิดปฏิกิริยา

ตารางที่ 4.2 แสดงผลจากการวิเคราะห์แบบแยกธาตุ (Ultimate analysis) และค่าความร้อนของทะลายปาล์มเปล่าแห้งพบว่าในทะลายปาล์มเปล่าแห้งประกอบไปด้วยองค์ประกอบของคาร์บอนร้อยละ 53.22 ไฮโดรเจนร้อยละ 6.25 ไนโตรเจน 0.97 กำมะถันร้อยละ 0.48 และออกซิเจนร้อยละ 39.07 และค่าความร้อนของทะลายปาล์มเปล่ามีค่า 17.61 เมกกะจูลต่อกิโลกรัม จากการวิเคราะห์พบว่าปริมาณของกำมะถันที่มีอยู่ในทะลายปาล์มเปล่าเป็นมีค่าที่น้อยมากเมื่อเทียบกับธาตุอื่นๆ ซึ่งเป็นปัจจัยบ่งชี้ค่าการกัดกร่อนของน้ำมันชีวภาพ

ตารางที่ 4.1 การวิเคราะห์แบบประมาณ (Proximate analysis)

การวิเคราะห์แบบประมาณ*	ร้อยละโดยน้ำหนัก
ความชื้น (Moisture)	5.84
เถ้า (Ash)	13.65
สารระเหย (Volatiles)	70.03
คาร์บอนคงตัว (Fixed carbon)	10.48
รวมทั้งหมด	100

*พื้นฐานที่ได้รับ

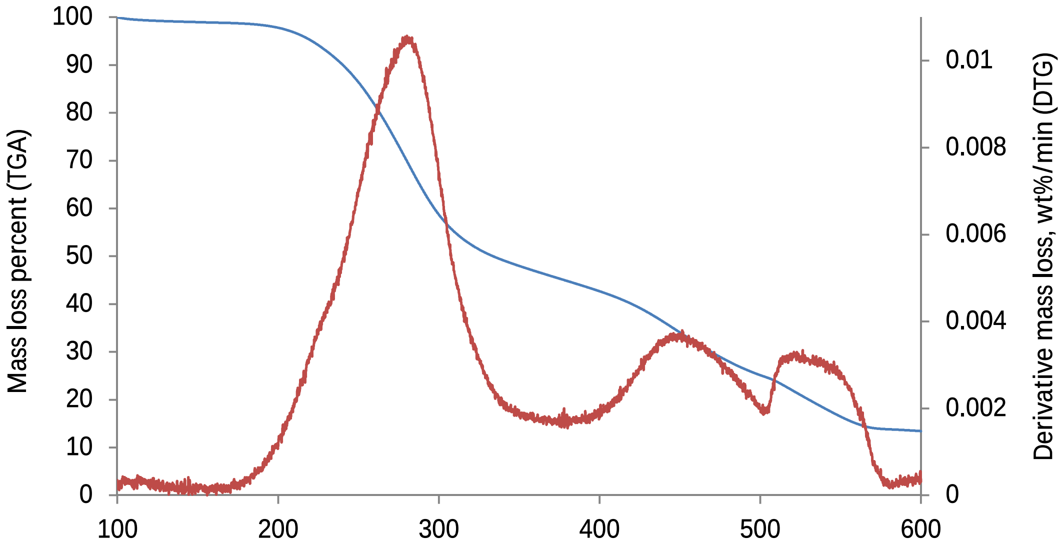
ตารางที่ 4.2 การวิเคราะห์แบบแยกธาตุ (Ultimate analysis)

การวิเคราะห์แบบแยกธาตุ*	**ร้อยละโดยน้ำหนัก**
คาร์บอน (C)	53.22
ไฮโดรเจน (H)	6.25
ไนโตรเจน (N)	0.97
กำมะถัน (S)	0.48
ออกซิเจน** (O)	39.08
ค่าความร้อน*** (MJ/kg)	17.61

* พื้นฐานปราศจากความชื้นและเถ้า, ** จากผลต่าง, ***พื้นฐานที่ได้รับ

4.1.2 การวิเคราะห์การสลายตัวทางความร้อนของทะลายปาล์มเปล่าด้วยเทคนิคเทอร์โมกราวิเมตริก (Thermo gravimetric analysis, TGA**)**

การศึกษาค่าการสลายตัวทางความร้อนของทะลายปาล์มเปล่า จะทำการศึกษาด้วยเทคนิคเทอร์โมกราวิเมตริก (TGA) เริ่มต้นภายใต้ภาวะบรรยากาศไนโตรเจน โดยพบว่าในช่วงอุณหภูมิเริ่มต้นถึง 150 องศาเซลเซียสจะมีการสูญเสียมวลของความชื้นในทะลายปาล์มเปล่า โดยประมาณค่าความชื้นที่ 5.74 เปอร์เซ็นต์ ต่อมาเมื่ออุณหภูมิประมาณ 190 องศาเซลเซียสจะเริ่มเกิดการสลายตัวของเฮมิเซลลูโลส ตามด้วยเซลลูโลส โดยอัตราการสูญเสียมวลสูงสุดอยู่ที่อุณหภูมิประมาณ 290 องศาเซลเซียส เมื่อถึงอุณหภูมิประมาณ 400 องศาเซลเซียส ลิกนินเริ่มเกิดการสลายตัว และจะสลายตัวมากที่สุดที่อุณหภูมิประมาณ 460 องศาเซลเซียส หลังจากอุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส ระบบจะเปลี่ยนเป็นแก๊สออกซิเจน เพื่อเผาไหม้คาร์บอนคงตัวจนเหลือเถ้าประมาณร้อยละ 12.72 ของทะลายปาล์มเปล่า ซึ่งพบว่าการวิเคราะห์สลายตัวของชีวมวลด้วยเทคนิคเทอร์โมกราวิเมตริกได้ผลที่ใกล้เคียงกับการวิเคราะห์องค์ประกอบโดยประมาณ



ภาพที่ 4.1 ความสัมพันธ์ระหว่างการสูญเสียน้ำหนัก (TGA) และอัตราการสูญเสียน้ำหนัก (DTG) ของทะลายปาล์มเปล่า

4.2 ผลของตัวแปรต่างๆ ที่มีผลต่อร้อยละผลได้ผลิตภัณฑ์ของกระบวนการไพโรไลซิส

การศึกษาผลของตัวแปรต่างๆที่มีผลต่อร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์ในกระบวนการไพโรไลซิสทะลายปาล์มเปล่า ประกอบด้วย 5 ตัวแปร ได้แก่

(1) ผลของขนาดอนุภาค 3 ขนาด คือ น้อยกว่า 500 ไมโครเมตร ระหว่าง 500-1180 และ 1180-2230 ไมโครเมตร

(2) อัตราการป้อนสารในเครื่องปฏิกรณ์ 150 350 และ 550 รอบต่อนาที

(3) อุณหภูมิ อัตราการป้อนแก๊สไนโตรเจน และไอน้ำ ออกแบบการทดลองแบบบ๊อกซ์-เบนเคน โดยตัวแปรควบคุมอื่น คือ ขนาดอนุภาคน้อยกว่า 1180 ไมโครเมตร

โดยข้อ (1) และ (2) จะทำการทดลองซ้ำสองครั้งแบบสุ่ม ผลการทดลองที่ได้สำหรับวิเคราะห์ข้อมูลแบบ ANOVA ปัจจัยเดียว และข้อ (3) สำหรับออกแบบการทดลองแบบบ๊อกซ์-เบนเคน

4.2.1 ผลของขนาดอนุภาคที่มีผลต่อร้อยละผลได้ผลิตภัณฑ์

ศึกษาผลของปัจจัยขนาดอนุภาค 3 ขนาด คือ น้อยกว่า 500 ไมโครเมตร ระหว่าง 500-1180 และ 1180-2230 ไมโครเมตร โดยตารางที่ 4.3 แสดงผลการทดลอง

ตารางที่ 4.3 ผลของขนาดอนุภาคต่อร้อยละผลได้ผลิตภัณฑ์

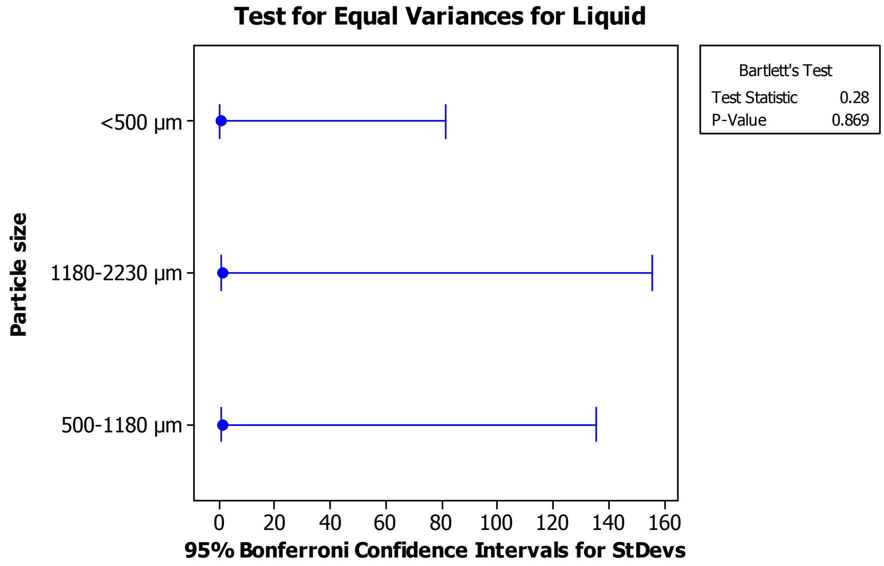
Particle size	Gas		Gas Average	Liquid		Liquid Average	Solid		Solid Average
	1	2		1	2		1	2	
<500 μm	20.7	19.9	20.3	54.2	55.4	54.8	25.1	24.7	24.9
500-1180 μm	22.2	21.8	22	50.2	52.2	51.2	27.6	26	26.8
1180-2230 μm	30.1	26.2	28.15	42.9	45.2	44.05	27.0	28.6	27.8

เมื่อนำไปวิเคราะห์ผลทางสถิติได้ดังนี้

Analysis of variance table [Classical sum of squares - Type II]

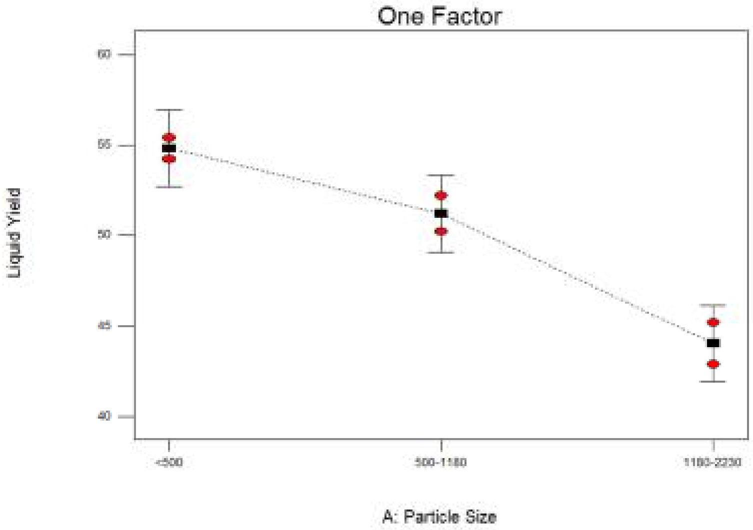
Source	SS	df	MS	F	p-value	
Model	119.76	2	59.88	33.48	0.0089	significant
A-Particle Size	119.76	2	59.88	33.48	0.0089	
Pure Error	5.36	3	1.79			
Cor Total	125.13	5				
PRESS	21.46					
R-Squared	0.9571					
Adj R-Squared	0.9285					
Pred R-Squared	0.8285					
Adeq Precision	11.368					

พบว่าปัจจัยขนาดอนุภาคมีผลต่อปริมาณผลิตภัณฑ์ของเหลว จากผลของค่า R-Squared ต่างๆ พบว่าข้อมูลมีความน่าเชื่อถือ และแม่นยำในทางสถิติ โดยภาพที่ 4.2 แสดงการวิเคราะห์ค่าความแปรปรวนโดยการทดสอบของ Bartlett พบว่าทั้งสามขนาดอนุภาคมีความแปรปรวนเท่ากัน



ภาพที่ 4.2 การทดสอบค่าความแปรปรวนจากปัจจัยขนาดอนุภาคโดย Bartlett's test

ข้อมูลที่ได้นำมาเปรียบเทียบค่าเฉลี่ยทั้งสามขนาดอนุภาค โดยวิธี LSD ที่ระดับความเชื่อมั่นร้อยละ 95 แสดงผลดังภาพที่ 4.3



ภาพที่ 4.3 ผลของขนาดอนุภาคต่อร้อยละผลได้ของเหลว

จากภาพที่ 4.3 พบว่าอนุภาคขนาดน้อยกว่า 500 ไมโครเมตรและระหว่าง 500-1180 ไมโครเมตร ให้ปริมาณของเหลวเท่ากัน แต่มากกว่าขนาดอนุภาคระหว่าง 1180-2230 ไมโครเมตร โดยขนาดอนุภาคที่เล็กกว่าจะสามารถกระจายตัวในระบบได้ดีกว่า ส่งผลให้การถ่ายโอนมวลสารและความร้อนเป็นไปอย่างทั่วถึงปริมาณผลิตภัณฑ์ของเหลวมีมากขึ้น ซึ่งเมื่ออนุภาคที่มีขนาดใหญ่มากขึ้นการถ่ายโอนมวลสารและความร้อนที่ไม่ทั่วถึงเข้าสู่ภายในเนื้อสารอาจทำให้การเกิดปฏิกิริยา

ไม่สมบูรณ์ทำให้เหลือผลิตภัณฑ์ของแข็ง ขณะที่พื้นผิวภายนอกจะได้รับความร้อนอย่างต่อเนื่องไอผลิตภัณฑ์ของเหลวที่เกิดขึ้นจะเกิดปฏิกิริยาต่อเนื่องสลายกลายเป็นผลิตภัณฑ์แก๊ส ซึ่งจากผลการทดลองขนาดอนุภาคระหว่าง 1180-2230 ไมโครเมตรให้ผลิตภัณฑ์เฉลี่ยของแข็งและแก๊สมากกว่าขนาดอนุภาคน้อยกว่า 500 ไมโครเมตร

จากผลการทดลองจึงเลือกขนาดอนุภาคน้อยกว่า 500 ไมโครเมตร และระหว่าง 500-1180 ไมโครเมตร โดยผสมกันในสัดส่วน 1:1 ได้ขนาดอนุภาคทะลายปาล์มเปล่าขนาดน้อยกว่า 1180 ไมโครเมตร สำหรับการศึกษาตัวแปรอื่นต่อไป

4.2.2 ผลของอัตราการป้อนสารที่มีผลต่อร้อยละผลได้ผลิตภัณฑ์

ผลของอัตราการป้อนสารที่อัตราเร็วรอบของสกรู 150 350 และ 550 รอบต่อนาทีแสดงผลการทดลองดังตาราง

ตารางที่ 4.4 ผลของอุณหภูมิต่อร้อยละผลได้ผลิตภัณฑ์

Feed rate (rpm)	Gas		Gas Average	Liquid		Liquid Average	Solid		Solid Average
	1	2		1	2		1	2	
150	46.1	45.1	45.6	28.9	30.2	29.55	25	24.7	24.85
350	20.0	16.1	18.05	53.4	55.8	54.60	26.6	28.1	27.35
550	28.3	28.2	28.25	47.2	45.7	46.45	24.5	26.1	25.30

เมื่อนำไปวิเคราะห์ผลทางสถิติได้ดังนี้

Source	SS	df	MS	F	p-value	
Model	653.02	2	326.51	201.97	0.0006	significant
A-Feed rate	653.02	2	326.51	201.97	0.0006	
Pure Error	4.85	3	1.62			
Cor Total	657.87	5				

PRESS 19.4

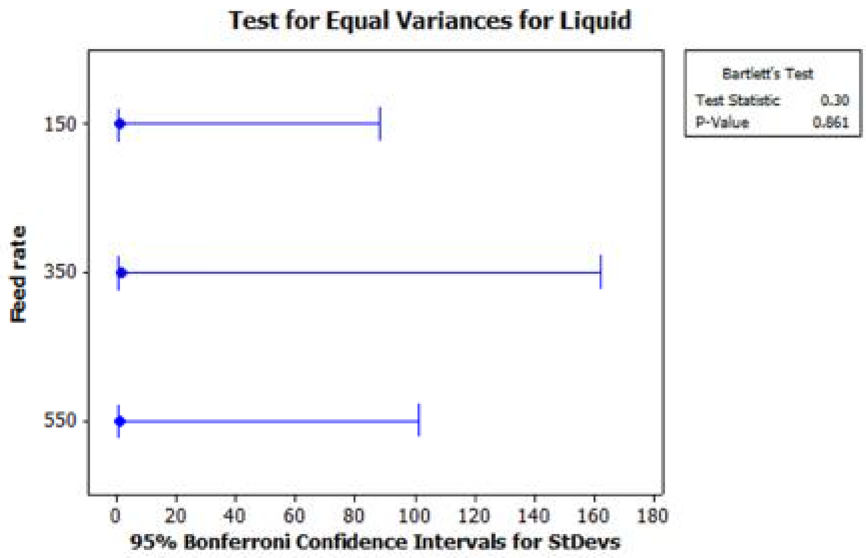
R-Squared 0.9926

Adj R-Squared 0.9877

Pred R-Squared 0.9705

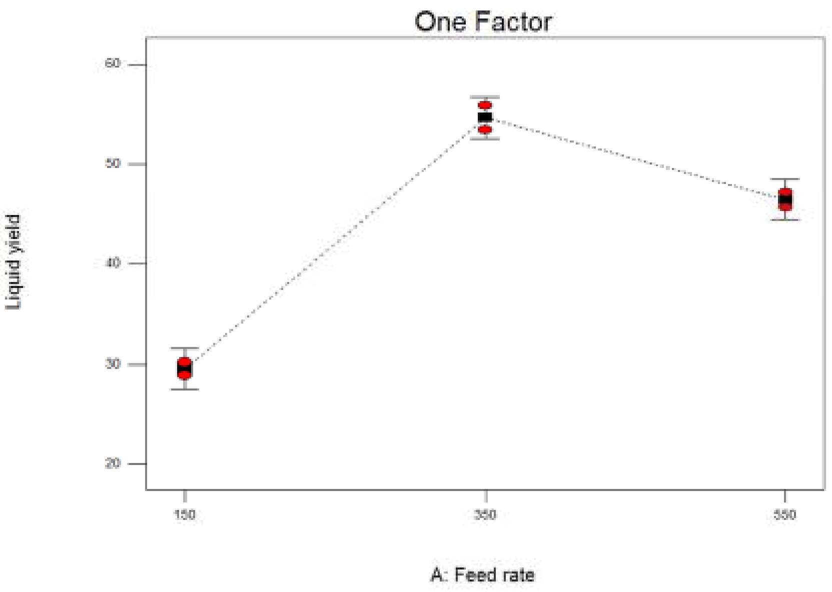
Adeq Precision 27.862

พบว่าปัจจัยขนาดอนุภาคมีผลต่อปริมาณผลิตภัณฑ์ของเหลว จากผลของค่า R-Squared ต่างๆ พบว่าข้อมูลมีความน่าเชื่อถือและแม่นยำในทางสถิติ โดยภาพที่ 4.4 แสดงการวิเคราะห์ค่าความแปรปรวนโดยการทดสอบของ Bartlett พบว่าทั้งสามขนาดอนุภาคมีความแปรปรวนเท่ากัน



ภาพที่ 4.4 การทดสอบค่าความแปรปรวนจากปัจจัยอัตราการป้อนสารโดย Bartlett's test

ข้อมูลที่ได้นำมาเปรียบเทียบค่าเฉลี่ยทั้งสามขนาดอนุภาค โดยวิธี LSD ที่ระดับความเชื่อมั่นร้อยละ 95 แสดงผลดังรูป



ภาพที่ 4.5 ผลของอัตราการป้อนสารต่อร้อยละผลได้ของเหลว

พบว่าที่อัตราการป้อนสารที่สกรู 350 รอบต่อนาทีให้ปริมาณของเหลวมากที่สุด รองลงมาคือ 550 และ 150 รอบต่อนาทีตามลำดับ โดยอัตราการป้อนสารที่สกรูของเครื่องปฏิกรณ์ส่งผลต่อระยะเวลาภายในเครื่อง โดยที่อัตราการป้อนสาร 150 รอบต่อนาที (ระยะเวลาเทียบเท่า 46 วินาที) นานเกินไปทำให้ปฏิกิริยาเกิดขึ้นต่อเนื่องสลายตัวเป็นผลิตภัณฑ์แก๊ส ขณะที่อัตราการป้อนสาร 550 รอบต่อนาที (ระยะเวลาเทียบเท่า 14.5 วินาที) เร็วเกินไปที่จะเกิดปฏิกิริยาจนได้ผลิตภัณฑ์เป็นของเหลว แต่จากการทดลองพบว่ามีปริมาณแก๊สที่มากกว่าอัตราการป้อนที่ 350 รอบต่อนาที ซึ่งมีอาจจะมีสาเหตุจากอัตราการป้อนสารที่เร็วเกินไปส่งผลให้การกระจายตัวของสารมีมากกว่าทำให้ไอของเหลวที่เกิดขึ้นได้รับพลังงานความร้อนสูงเกิดปฏิกิริยาต่อเนื่องกลายเป็นแก๊สเช่นกัน ซึ่งจากการทดลองพบว่าอัตราการป้อนสารที่ได้ปริมาณของเหลวมากที่สุด คือ อัตราสกรู 350 รอบต่อนาที

ในการศึกษาปัจจัยด้านอัตราการป้อนไอน้ำพบว่าที่อัตราการป้อนสารต่ำกว่า 450 รอบต่อนาทีช้าเกินไปทำให้เกิดการรั่วไหลของไอน้ำบริเวณที่ป้อนสาร ดังนั้นในการศึกษาปัจจัยที่เหลือจึงเลือกอัตราการป้อนสารที่ 450 รอบต่อนาทีแทน

4.2.3 ผลของอุณหภูมิ อัตราการป้อนไนโตรเจน และอัตราการป้อนไอน้ำ

จากการออกแบบการทดลองแบบบ๊อกซ์-เบนเคนได้ผลการทดลองตามภาวะดังตารางที่ 4.5 โดยปัจจัยควบคุมอื่นคือ ขนาดอนุภาคน้อยกว่า <1180 ไมโครเมตร อัตราการป้อนสาร 450 รอบต่อนาที ซึ่งการใช้ภาวะบรรยากาศไอน้ำทำให้ประสบปัญหาในการทำการทดลองหลายประการ โดยพบว่าไอน้ำมีการรั่วไหลออกมาจากบริเวณที่ใส่สารหากปรับอัตราการป้อนสารต่ำกว่า 450 รอบต่อนาที อีกทั้งระบบยังไม่สามารถควบคุมอุณหภูมิให้สูงคงที่ได้ เมื่อไอน้ำร้อนยวดยิ่งถูกส่งเข้าสู่เครื่องปฏิกรณ์ กระทบกับวัตถุดิบที่มีอุณหภูมิต่ำกว่ามากส่งผลทำให้เกิดการกลั่นตัวเป็นความชื้นและวัตถุดิบจับตัวเป็นก้อน สกรูป้อนสารเกิดการอุดตันในบางครั้ง หรือเกาะอยู่ผนังด้านในของเครื่องปฏิกรณ์บริเวณที่รับบรรยากาศ นอกจากนี้วัตถุดิบที่มีความชื้นสูงส่งผลให้ปฏิกิริยาเกิดขึ้นไม่สมบูรณ์ เมื่อตรวจสอบของแข็งที่ออกมาพบว่ามีบางส่วนเป็นวัตถุดิบที่ไม่เกิดการสลายตัว จากสาเหตุดังกล่าวปริมาณของเหลวจึงลดลงจากที่คาดการณ์เป็นอย่างมาก ส่งผลให้เกิดความไม่แน่นอนในระบบ ความแปรปรวนสูง ผลการวิเคราะห์ทางสถิติบ่งบอกความไม่น่าเชื่อถือของโมเดลที่ได้รับ

ดังนั้นจึงต้องใช้การวิเคราะห์ทางสถิติเพิ่มเติม เช่น การตรวจสอบแนวโน้มของข้อมูลโดย Box-Cox plot การแปลงข้อมูลของ Johnson การตรวจสอบ outlier โดย Cook distance และ Leverage เป็นต้น ผลการทดลองที่เป็น outlier จะถูกตัดทิ้งและทำซ้ำอย่างระมัดระวัง และบันทึกการทดลองอย่างละเอียดเพื่อระบุปัจจัยที่อาจส่งผลให้เกิด outlier ขึ้นได้

แต่อย่างไรก็ตามการตัด Outlier อาจจะเป็นการตัดผลการทดลองที่สะท้อนค่าที่แท้จริงของความแปรปรวนในระบบออกไป แม้รูปแบบโมเดลที่ได้จะได้รับการยอมรับทางสถิติ แต่เมื่อทำซ้ำก็จะได้ค่าที่มีความคลาดเคลื่อนออกจากค่าที่ทำนายไว้

นอกจากนี้ความคลาดเคลื่อนอาจเกิดจากการออกแบบการทดลองแบบ Box-Benhken มีความสามารถในการทำนายค่าการตอบสนองที่บริเวณมุมขอบภาวะในการศึกษาได้ไม่แม่นยำ และปัจจัยด้านไอน้ำโดยพบว่าเมื่อมีการป้อนไอน้ำสู่ระบบมากขึ้นส่งผลทำให้เกิดความไม่แน่นอนในระบบสูง นอกเหนือจากผลลัพธ์ของจากการวิเคราะห์ทางสถิติแล้วยังต้องพิจารณาความไม่แน่นอนอย่างระมัดระวัง ซึ่งหลังจากการตัด outlier และทดลองซ้ำได้ผลการทดลองแสดงดังตารางที่ 4.5

ตารางที่ 4.5 ผลการทดลองของปัจจัยอุณหภูมิ อัตราการป้อนแก๊สไนโตรเจนและไอน้ำ

อันดับ	ลำดับทำการทดลองจริง	A: อุณหภูมิ (°C)	B:อัตราการป้อนไนโตรเจน (cm^3/min)	C:อัตราการป้อนไอน้ำ (cm^3/min)	ร้อยละผลิตภัณฑ์ของเหลว	ร้อยละผลิตภัณฑ์ของแข็ง	ร้อยละผลิตภัณฑ์แก๊ส
4	1	600	200	9	41.5	27.3	31.2
12	2	475	200	18	35.8	48.0	16.2
8	3	600	100	18	23.7	25.2	51.1
11	4	475	0	18	46.9	44.0	9.1
3	5	350	200	9	18.7	37.0	44.3
1	6	350	0	9	47.5	42.0	10.5
2	7	600	0	9	14.3	25.8	59.9
15	8	475	100	9	28.4	51.3	20.3
9	9	475	0	0	52.4	25.3	22.3
13	10	475	100	9	29.5	50.6	19.9
5	11	350	100	0	44.1	31.2	24.7
10	12	475	200	0	60.2	27.3	12.5
14	13	475	100	9	30.3	48.5	21.2
6	14	600	100	0	38.5	27.7	33.8
7	15	350	100	18	30.0	62.3	7.7

โดยตารางที่ 4.5 แสดงผลการทดลองทดสอบปัจจัยอุณหภูมิ อัตราการป้อนแก๊สไนโตรเจนและไอน้ำ ที่มีผลต่อผลิตภัณฑ์จะได้ผลการวิเคราะห์ทางสถิติแสดงดังต่อไปนี้

Summary (detailed tables shown below)

Sequential	Lack of Fit		Adjusted	Predicted	
Source	p-value	p-value	R-Squared	R-Squared	
Linear	0.4249	0.0045	0.0022	-0.6195	
2FI	0.1326	0.0059	0.2932	-0.9009	
Quadratic	< 0.0001	0.8452	0.9969	0.9931	Suggested
Cubic	0.8452 0.9945	Aliased			

Sequential Model Sum of Squares [Type I]

	Sum of		Mean	F	p-value	
Source	Squares	df	Square	Value	Prob > F	
Mean vs Total	19574.87		1	19574.87		
Linear vs Mean	496.1	3	165.37	1.01	0.4249	
2FI vs Linear	873.04	3	291.01	2.51	0.1326	
Quadratic vs 2FI	925.1	3	308.37	602.97	< 0.0001	Suggested
Cubic vs Quadratic	0.74	3	0.25	0.27	0.8452	Aliased
Residual	1.82	2	0.91			
Total	21871.67		15	1458.11		

จากการวิเคราะห์ควรเลือกสมการแบบควอดราติกเนื่องจากบรรจุค่าตัวแปรมากที่สุดขณะที่ไม่มีการ aliased ของตัวแปร

Lack of Fit Tests

	Sum of	Mean	F	p-value		
Source	Squares	df	Square	Value	Prob > F	
Linear	1798.88	9	199.88	219.64	0.0045	
2FI	925.84	6	154.31	169.57	0.0059	
Quadratic	0.74	3	0.25	0.27	0.8452	Suggested
Cubic	0	0	Aliased			
Pure Error	1.82	2	0.91			

จากการทดสอบ Lack of Fit จากสมการควอดราติกมีความเหมาะสมที่จะนำสร้างเป็นโมเดลทางคณิตศาสตร์มากกว่าสมการรูปแบบอื่นๆ

Model Summary Statistics

	Std.	Adjusted	Predicted			
Source	Dev.	R-Squared	R-Squared	R-Squared	PRESS	
Linear	12.79	0.216	0.0022	-0.6195	3719.73	
2FI	10.77	0.5961	0.2932	-0.9009	4365.87	
Quadratic	0.72	0.9989	0.9969	0.9931	15.89	Suggested
Cubic	0.95	0.9992	0.9945	+		Aliased

จากค่า R-Squared บ่งบอกความเหมาะสม และความสามารถในการอธิบายความแม่นยำของโมเดลที่สร้างขึ้น ซึ่งค่าที่ยิ่งมากยิ่งส่งผลดี โดยพบว่าสมการควอดราติกมีความเหมาะสมมากที่สุดเช่นกัน

ANOVA for Response Surface Quadratic Model

Analysis of variance table [Partial sum of squares - Type III]

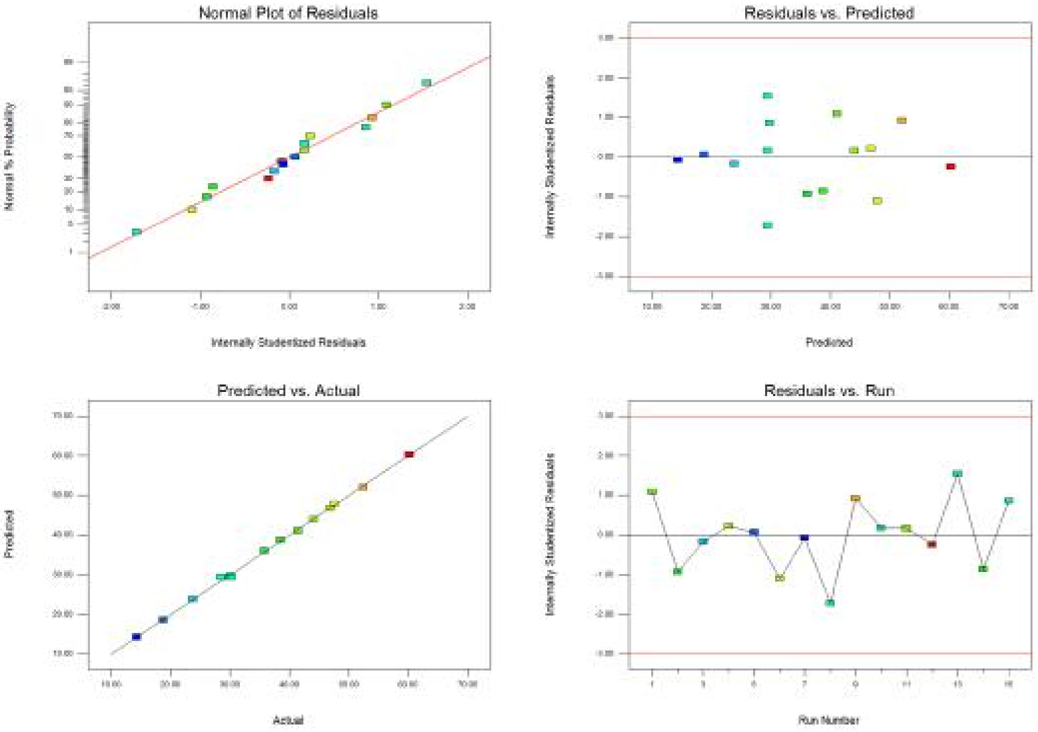
Source	Sum of Squares	df	Mean Square	F Value	p-value Prob > F	
Model	2294.24	9	254.92	498.45	< 0.0001	significant
A-Temperature	61.99	1	61.99	121.22	0.0001	
B-N2 flow rate	2.95	1	2.95	5.77	0.0614	
C-Steam flow rate	431.15	1	431.15	843.06	< 0.0001	
AB	784	1	784	1533	< 0.0001	
AC	0.11	1	0.11	0.22	0.6592	
BC	88.92	1	88.92	173.88	< 0.0001	
A^2	172.05	1	172.05	336.43	< 0.0001	
B^2	231.97	1	231.97	453.59	< 0.0001	
C^2	489.05	1	489.05	956.27	< 0.0001	
Residual	2.56	5	0.51			
Lack of Fit	0.74	3	0.25	0.27	0.8452	not significant
Pure Error	1.82	2	0.91			
Cor Total	2296.8	14				

จากโมเดลค่า F ที่ 498.45 แสดงว่าโมเดลหรือปัจจัยส่งผลต่อปริมาณของเหลว ซึ่งมีโอกาสเพียงร้อยละ 0.01 เท่านั้น ที่ค่า F ของโมเดลจะมากเนื่องจาก noise โดยกรณีนี้ความน่าจะเป็นที่ค่า F ของตัวแปรต่างๆ ที่มีค่าน้อยกว่า 0.05 แสดงว่าเป็นตัวแปรที่ส่งผลซึ่งจะนำมาสร้างเป็นโมเดลทางคณิตศาสตร์ต่อไป ดังนั้น A C AB BC A^2 B^2 และ C^2 จึงเป็นตัวแปรที่ส่งผล และค่า Lack of Fit ของโมเดล 0.27 บ่งบอกความไม่ส่งผล แสดงว่าโมเดลมีความน่าเชื่อถือ

Std. Dev.	0.72	R-Squared	0.9989
Mean	36.12	Adj R-Squared	0.9969
C.V. %	1.98	Pred R-Squared	0.9931
PRESS	15.89	Adeq Precision	78.712

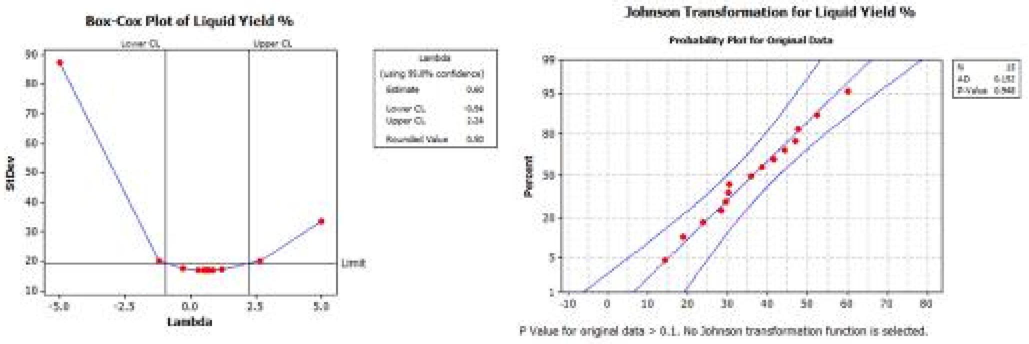
ค่า Predicted R-Squared 0.9931 ยอมรับค่า Adj R-Squared ที่ค่า 0.9969 แสดงว่าโมเดลที่สร้างขึ้นได้รวมตัวแปรที่มีบทบาทต่อผลลัพธ์ไว้ทั้งหมดแล้ว และสามารถอธิบายความไม่แน่นอน

จากการทำการทดลองในระดับที่ยอมรับได้ สำหรับค่า Adequacy Precision เป็นสัดส่วนระหว่างข้อมูลต่อ noise พบว่าค่า 78.712 หรือมากกว่า 4 เป็นค่าของข้อมูลที่มีความน่าเชื่อถือ



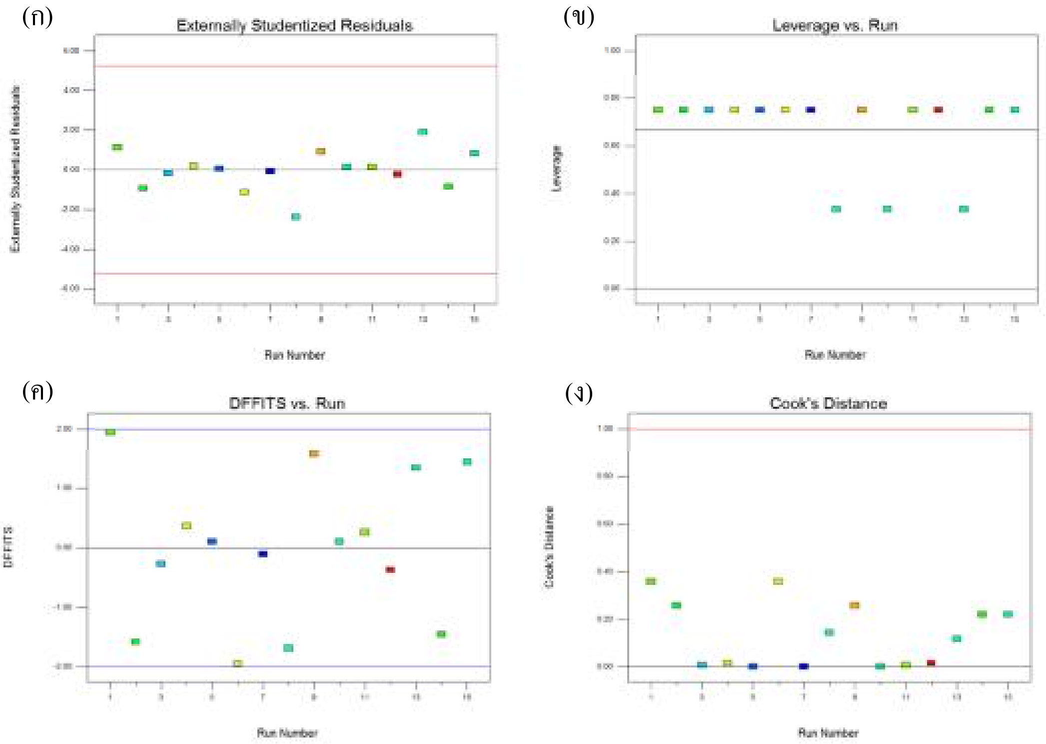
ภาพที่ 4.6 การพลอตส่วนที่ตกค้าง

การสร้างกราฟความสัมพันธ์ระหว่างส่วนที่ตกค้างรูปแบบต่างๆ พบว่าข้อมูลที่ได้ไม่มีแนวโน้ม



ภาพที่ 4.7 การแปลง (transform) ข้อมูล แบบบ๊อกซ์คอกซ์ (ซ้าย) และของจอห์นสัน (ขวา)

การตรวจสอบการมีแนวโน้มของข้อมูลโดยสร้างบ๊อกค๊อกซ์และการแปลงข้อมูลแบบจอห์นสันพบว่าข้อมูลไม่มีแนวโน้มหรือต้องแปลงเช่นกัน



ภาพที่ 4.8 การทดสอบทางสถิติแบบต่างๆ สำหรับการตรวจสอบ outlier

(ก) Studentized residual (ข) Leverage (ค) DFFIT และ (ง) Cook’s Distance

จากภาพที่ 4.8 ด้านบนแสดงการวิเคราะห์ทางสถิติเพื่อหา outlier โดยพบว่า รูป (ก) Studentized residual (ค) DFFIT และ (ง) Cook’s Distance พบว่าไม่มีการทดลองใดที่น่าจะเป็น outlier หลังจากการทำการทดลองซ้ำแล้ว แต่ว่าจากรูป (ข) แสดงค่า Leverage บ่งบอกว่าข้อมูลจากการทดลองมีค่าเข้าใกล้ 1 ซึ่งเป็นสัญญาณว่าข้อมูลอาจจะมีความผิดปกติ แต่เนื่องจากได้ทำการทดลองอย่างระมัดระวังและผลการวิเคราะห์อื่นเห็นพ้องกันว่าข้อมูลมีความน่าเชื่อถือได้แล้วแสดงว่าข้อมูลดังกล่าวสามารถนำไปสร้างโมเดลหรือสมการทางคณิตศาสตร์ได้

จากการวิเคราะห์ได้สัมประสิทธิ์ของสมการทางคณิตศาสตร์ที่อยู่ในรูปค่าเข้ารหัส พร้อมค่าความผิดพลาดดังนี้

Factor	Coefficient Estimate	df	Standard Error	95% CI Low	95% CI High	VIF
Intercept	29.4	1	0.41	28.34	30.46	
A-Temperature	-2.78	1	0.25	-3.43	-2.13	1
B-N_2 flow rate	-0.61	1	0.25	-1.26	0.042	1
C-Steam flow rate	-7.34	1	0.25	-7.99	-6.69	1
AB	14	1	0.36	13.08	14.92	1
AC	-0.17	1	0.36	-1.09	0.75	1
BC	-4.71	1	0.36	-5.63	-3.8	1
A^2	-6.83	1	0.37	-7.78	-5.87	1.01
B^2	7.93	1	0.37	6.97	8.88	1.01
C^2	11.51	1	0.37	10.55	12.47	1.01

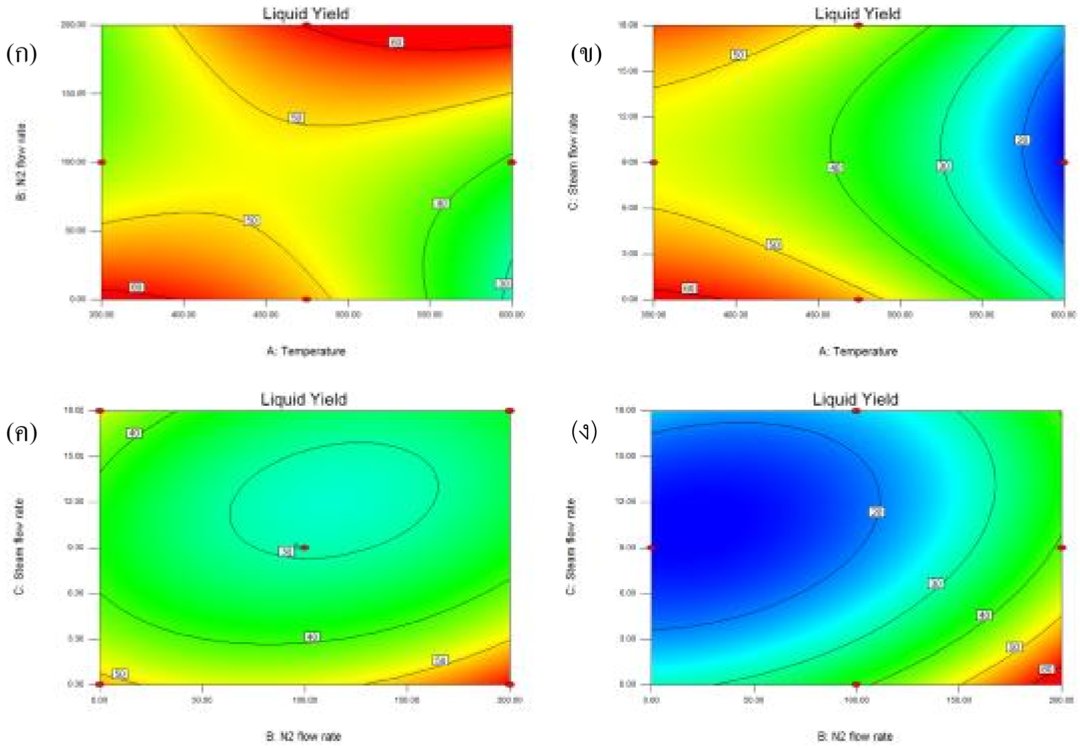
จะได้รูปสมการสำหรับค่าตัวแปรเข้ารหัส คือ

$$\text{ร้อยละของปริมาณน้ำมันชีวภาพ} = 29.4-2.78A-0.61B-7.34C+14AB-0.17AC-4.71BC-6.83A^2+7.93B^2+11.51C^2$$

และสมการสำหรับค่าตัวแปรจริง คือ

$$\text{ร้อยละของปริมาณน้ำมันชีวภาพ} = 16.63945+0.028211A-0.64945B-2.77858C+0.00112AB-0.000149AC-0.00524BC-0.000437A^2+0.000793B^2+0.14208C^2$$

จากสมการคณิตศาสตร์นำมาสร้างกราฟแบบ contour สำหรับปัจจัยต่างๆ โดยแสดงได้ดังภาพที่ 4.9



ภาพที่ 4.9 การพลอตแบบคอนทัวร์

(ก) อุณหภูมิกับอัตราการป้อนแก๊สไนโตรเจน (ข) อุณหภูมิกับอัตราการป้อนไอน้ำ

(ค) อัตราการป้อนแก๊สไนโตรเจนกับอัตราการป้อนไอน้ำ ที่ 475 องศาเซลเซียส

(ง) อัตราการป้อนแก๊สไนโตรเจนกับอัตราการป้อนไอน้ำ ที่ 600 องศาเซลเซียส

4.2.4 ปริมาณของเหลวที่จุดเหมาะสมของภาวะบรรยากาศแบบต่างๆ

เนื่องจากจุดอ่อนของความสามารถในการทำนายค่าการตอบสนองของภาวะมุมสุด จากการออกแบบการทดลองแบบบ๊อกซ์-เบนเคนและความไม่แน่นอนในระบบจากปัจจัยไอน้ำ ภาวะที่เป็นจุดที่เหมาะสมจึงอยู่บริเวณใกล้จุดสีแดงซึ่งเป็นภาวะที่ทำการทดลองจริงและได้นำมาสร้างเป็นโมเดล ซึ่งมีความน่าเชื่อถือมากกว่าบริเวณที่ห่างออกไป เพื่อลดความไม่แน่นอนด้านปัจจัยไอน้ำและข้อจำกัดของเพอริสเตติกปั๊มจึงได้เลือกอัตราการป้อนไอน้ำต่ำที่สุดที่สามารถปรับได้คือ 6 ลูกบาศก์เซนติเมตรต่อนาที

บรรยากาศที่ใช้ในการเปรียบเทียบ คือ แบบปกติ (normal) ไนโตรเจน (nitrogen) ไอน้ำ (steam) และบรรยากาศผสม (interaction) โดยแสดงภาวะของปัจจัยต่างๆ ในตารางต่อไปนี้

ตารางที่ 4.6 ผลของปริมาณน้ำมันชีวภาพจากภาวะบรรยากาศแบบต่างๆ

Atmosphere	Condition			Predicted liquid yield (%)			Actual yield (%)			Error
	Temp. °C	N_2 cm^3/min	Steam cm^3/min	Pred.	95% TI low	95% TI high	1st rep	2nd rep	Average	
Normal	475	0	0	54.07	46.97	57.17	49.3	50.2	49.75	7.99
Nitrogen	530	200	0	63.97	58.81	69.13	60.7	59.1	59.90	6.36
Steam	435	0	6	44.74	39.96	49.53	35.6	38.7	37.14	17.00
Interaction	435	100	6	33.30	28.66	37.94	20.6	24.3	22.45	32.58

สำหรับบรรยากาศปกติ จะใช้อุณหภูมิ 475 องศาเซลเซียสพบว่า ค่าที่ทำนายจากโมเดลอยู่ที่ 54.07 ซึ่งเมื่อทำการทดลองซ้ำสองครั้งและหาค่าเฉลี่ยได้ที่ 49.75 ต่างจากที่โมเดลทำนายร้อยละ 7.99 ซึ่งหากพิจาณาจากค่า TI low (Tolerance Interval Low) ซึ่งเป็นค่าต่ำสุดที่ยอมรับได้ ระดับความเชื่อมั่นร้อยละ 95 คือ 46.97 แสดงว่าผลจากการทำทดลองซ้ำเป็นค่าที่อยู่ในช่วงที่สามารถยอมรับได้ และเมื่อพิจารณาสำหรับบรรยากาศไนโตรเจนอัตราการป้อน 200 ลูกบาศก์เซนติเมตรต่อนาที อุณหภูมิ 530 องศาเซลเซียส ผลการทดลองซ้ำทั้งสองอยู่ช่วงที่ยอมรับได้ที่ระดับความเชื่อมั่นร้อยละ 95 เช่นกัน

ในภาวะบรรยากาศไอน้ำที่อุณหภูมิ 435 องศาเซลเซียส อัตราการป้อนไอน้ำ 6 มิลลิลิตรต่อนาที พบว่าค่าเฉลี่ยของการทำการทดลองซ้ำต่างจากค่าที่ทำนายถึงร้อยละ 17 และอยู่นอกช่วงที่ยอมรับได้แสดงว่าปัจจัยไอน้ำส่งผลต่อความไม่แน่นอนในระบบอย่างมากความสามารถในการทำนายของโมเดลจึงไม่แม่นยำ และเช่นเดียวกันสำหรับบรรยากาศผสม โดยค่าเฉลี่ยการทดลองซ้ำแตกต่างจากค่าทำนายถึงร้อยละ 32.58 นอกค่าที่ยอมรับได้เช่นกัน

4.3 ผลการวิเคราะห์น้ำมันชีวภาพที่จุดเหมาะสม

น้ำมันชีวภาพได้จะนำมาวิเคราะห์สมบัติทางกายภาพ และเคมีซึ่งแสดงดังตารางที่ 4.7

ตารางที่ 4.7 สรุปปริมาณผลิตภัณฑ์และการวิเคราะห์องค์ประกอบน้ำมันชีวภาพจากบรรยากาศต่างๆ

	ภาวะบรรยากาศ			
	ปกติ	ไนโตรเจน	ไอน้ำ	ผสม
ปริมาณผลิตภัณฑ์ (ร้อยละโดยเฉลี่ย)				
น้ำมันเบา	29.95	29.25	29.83	30.19
น้ำมันหนัก	20.21	21.54	21.34	20.60
น้ำ	49.84	49.21	48.83	49.21
*ค่าความร้อน** (MJ/kg)				
น้ำมันหนัก	27.64	24.57	24.12	23.91
ชาร์	14.03	16.30	15.05	14.66
*องค์ประกอบแยกธาตุ** (ร้อยละโดยเฉลี่ย)				
น้ำมันเบา				
C	4.23	2.65	3.73	2.14
H	9.71	10.11	9.91	10.50
N	0.42	0.47	0.37	0.03
O**	85.64	86.77	85.99	87.33
น้ำมันหนัก				
C	55.91	51.71	51.51	49.63
H	7.70	8.01	8.32	7.83
N	1.65	2.05	1.29	1.50
O**	34.74	38.23	38.88	41.04
ชาร์				
C	39.66	44.78	44.40	43.58
H	2.16	1.77	2.12	1.87
N	0.74	0.82	0.84	0.82
O**	57.44	52.63	52.64	53.73

*พื้นฐานที่ได้รับ ** ได้จากผลต่าง

4.3.1 การทดสอบสมบัติทางกายภาพพื้นฐานของผลิตภัณฑ์ที่ได้จากกระบวนการไพโรไลซิส

ค่าความร้อนของน้ำมันชีวภาพและถ่านชาร์

พบว่าค่าความร้อนเฉลี่ยของน้ำมันชีวภาพและถ่านชาร์แบบไม่ใช้บรรยากาศมีค่าสูงกว่าการใช้แก๊สตัวพาชนิดอื่นซึ่งสอดคล้องกับปริมาณธาตุคาร์บอนและไฮโดรเจนของน้ำมันในภาวะไม่ใช้บรรยากาศที่มากกว่าการใช้แก๊สตัวพาชนิดอื่นเช่นกัน สังเกตว่าปริมาณน้ำในน้ำมันจากภาวะบรรยากาศไนโตรเจนและไอน้ำมีปริมาณใกล้เคียงกัน แสดงว่าค่าพลังงานความร้อนของน้ำมันเกี่ยวข้องกับปริมาณธาตุคาร์บอนองค์ประกอบ

วิเคราะห์องค์ประกอบแบบแยกธาตุ** (Ultimate analysis) **ของน้ำมันชีวภาพและถ่านชาร์

ปริมาณของธาตุองค์ประกอบของน้ำมันชีวภาพและชาร์ส่งผลโดยตรงจากปัจจัยบรรยากาศ โดยพบว่าปริมาณคาร์บอนและไฮโดรเจนของน้ำมันในบรรยากาศปกติมีค่าสูงกว่าบรรยากาศอื่น ขณะที่ปริมาณคาร์บอนในชาร์สำหรับบรรยากาศปกติมีค่าต่ำกว่าเมื่อเทียบกับภาวะบรรยากาศอื่น

สมบัติพื้นฐานต่างๆของน้ำมันชีวภาพ

ตารางที่ 4.8 สมบัติพื้นฐานของน้ำมันชีวภาพจากภาวะบรรยากาศต่างๆ

สมบัติทั่วไปของน้ำมันหนัก	ปกติ	ไนโตรเจน	ไอน้ำ	ผสม	Narabia*
ความหนาแน่น 15 องศาเซลเซียส (kg/m^3)	1090	1058	1042	1052	880
ค่าความหนืด 40 องศาเซลเซียส (cSt)	0.82	0.76	0.72	0.73	n/a
กากคาร์บอน (ร้อยละโดยน้ำหนัก)	4.43	4.1	3.87	3.62	-
ขี้เถ้า (ร้อยละโดยน้ำหนัก)	12.3	11.86	11.28	11.51	0.04
ค่าความเป็นกรดเบส (pH)	3.42	3.61	3.21	3.2	5.2
จุดวาบไฟ (องศาเซลเซียส) **	74	72	79	78	35

* หมายเหตุ Narabia เป็นน้ำมันดิบจากบริษัท ปตท. จำกัด (มหาชน)

ความหนาแน่นและค่าความหนืดของน้ำมันชีวภาพ

ค่าความหนืดของน้ำมันชีวภาพจากบรรยากาศปกติมีค่าสูงกว่าบรรยากาศอื่นๆ เล็กน้อย ซึ่งอาจมีสาเหตุเพราะปริมาณองค์ประกอบคาร์บอนในน้ำมันสูงกว่าจากน้ำมันในบรรยากาศไนโตรเจนและไอน้ำ และมีค่าสูงเมื่อเทียบกับน้ำมันดิบ Narabia เนื่องจากสารประกอบมีขั้วในน้ำมันชีวภาพ หากนำไปใช้ในเครื่องยนต์ดีเซลรอบสูงอาจจะมีปัญหากับระบบหัวฉีดและลูกสูบเนื่องจากการถ่ายโอนมวลสารช้ากว่า

กากคาร์บอนและเถ้า

น้ำมันชีวภาพระหว่างภาวะบรรยากาศ ปริมาณของกากคาร์บอนมีค่าใกล้เคียงกัน เนื่องจากชีวมวลมีปริมาณแร่ธาตุสะสมสมอยู่ในโครงสร้างของพืช ทั้งนี้จะเห็นว่าปริมาณกากคาร์บอนหลังจากการเผาไหม้และขี้เถ้ายังอยู่ในปริมาณที่สูงเมื่อเปรียบเทียบกับน้ำมันดีเซลที่กระทรวงพาณิชย์กำหนดไว้ โดยกากคาร์บอนที่เหลือต้องมีปริมาณร้อยละ 0.05 และขี้เถ้าร้อยละ 0.01 เถ้าที่ปริมาณมากอาจจะสะสมในเครื่องยนต์ทำให้การดำเนินเครื่องไม่ราบเรียบ โดยเมื่อเทียบกับน้ำมัน Narabia พบว่ามีค่าต่ำกว่าน้ำมันชีวภาพมาก

ค่าความเป็นกรด-ด่าง (pH)

ค่าความเป็นกรด-ด่าง (pH) ของน้ำมันชีวภาพทั้งหมดมีค่าใกล้เคียงกัน คือ ค่าประมาณ 3 ซึ่งเป็นกรดอ่อน แต่ก็ยังมีความเป็นกรดที่มากกว่าน้ำมันดิบ Narabia เนื่องมาจากน้ำมันชีวภาพมักจะประกอบไปด้วยสารประกอบที่เป็นกรดมากกว่า (ฟีนอลและกรดคาร์บอกซิลิก) ส่งผลทำให้อาจจะเกิดปัญหาการกัดกร่อนโลหะ และเสื่อมสภาพของส่วนประกอบโพลีเมอร์ภายในเครื่องยนต์ต่างๆ

จุดวาบไฟ (Flash point)

เนื่องจากส่วนประกอบของน้ำมันชีวภาพที่เป็นสารประกอบมีขั้วทำให้มีจุดวาบไฟสูง โดยพบว่าอยู่ในช่วง 70-80 องศาเซลเซียส อยู่ในช่วงเดียวกันกับจุดวาบไฟของน้ำมันดีเซลซึ่งอยู่ในช่วง 52-96 องศาเซลเซียส

การกัดกร่อน (Corrosion)

การหาค่าการกัดกร่อน (Corrosion) เป็นการนำน้ำมันชีวภาพจากไพโรไลซิสทำการวัดค่าการกัดกร่อนตามมาตรฐาน ASTM D1130 โดยใช้วัสดุแผ่นทองแดงจุ่มลงไปในน้ำมันชีวภาพที่อุณหภูมิ 50 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 3 ชั่วโมง แล้วนำมาเทียบกับแถบสีมาตรฐาน พบว่าแผ่นทองแดงมีสีตามแถบมาตรฐาน 1b ซึ่งเป็นช่วงค่าการกัดกร่อนเล็กน้อย โดยความสามารถของการกัดกร่อนของน้ำมันชีวภาพเนื่องจากองค์ประกอบของกรดคาร์บอกซีลิกและสารประกอบฟีนอล โดยสำหรับน้ำมันฟอสซิลจะมีค่าการกัดกร่อนอยู่ที่ 1a หรือมีการกัดกร่อนน้อยมากซึ่งช่วยยืดอายุของเครื่องยนต์เนื่องจากทำให้อุปกรณ์ภายในการกัดกร่อนสึกหรอน้อย อีกทั้งบ่งบอกว่าในน้ำมันนั้นมีกำมะถันอยู่ปริมาณต่ำอีกด้วย

4.3.2 การทดสอบองค์ประกอบทางด้านเคมี

4.3.2.1 การวิเคราะห์น้ำมันชีวภาพด้วยเทคนิคโปรตอน-นิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์สเปกโตรสโครปี (H-NMR)

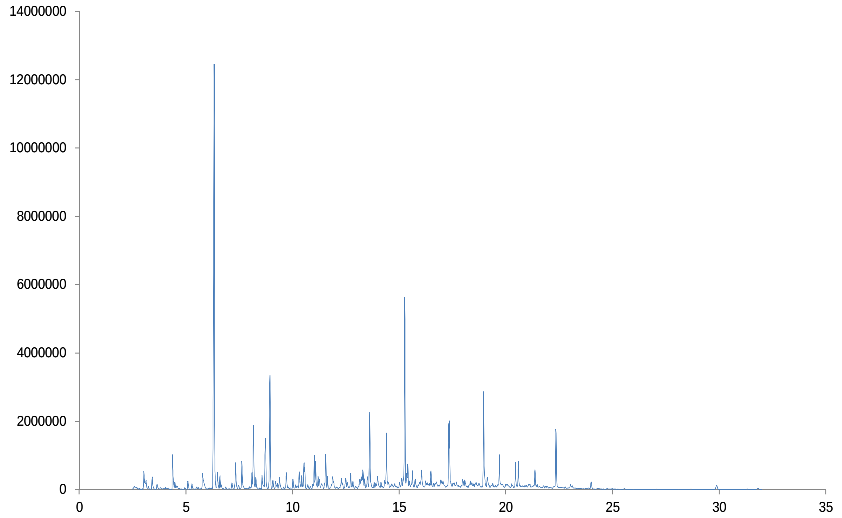
พบว่าบรรยากาศส่งผลต่อองค์ประกอบทางเคมีโดยเมื่อเทียบกับบรรยากาศปกติ พบว่าบรรยากาศไนโตรเจนให้ปริมาณสารประกอบอะโรมาติกและอะลิฟาติกที่ทำพันธะกับออกซิเจนต่ำกว่า อาจเป็นเพราะการใช้บรรยากาศไนโตรเจนส่งผลให้ปริมาณสารประกอบไฮโดรคาร์บอนอิ่มตัวมากกว่า สำหรับบรรยากาศไอน้ำส่งผลให้ปริมาณประกอบอะโรมาติกและอะลิฟาติกที่ทำพันธะกับออกซิเจนสูงกว่า ขณะที่อะลิฟาติกที่ทำพันธะกับอะโรมาติกหรือแอลคีนต่ำกว่า ซึ่งโดยทั่วไปแล้วการใช้ไอน้ำอาจจะทำให้เกิดสตรีมรีฟอร์มมิ่งทำให้สารประกอบไฮโดรคาร์บอนที่มีออกซิเจนเป็นองค์ประกอบเกิดการแตกตัวเป็นผลิตภัณฑ์แก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ ไฮโดรเจน และสารประกอบโอเลฟินที่มากขึ้น ซึ่งการที่จะทราบว่าสารประกอบในน้ำมันชีวภาพมีสารกระกอบโมเลกุลที่มีพันธะคู่เพิ่มเติมอาจจะต้องตรวจสอบโดยวิธีฟูเรียร์ทรานสฟอร์มอินฟราเรด-สเปกโตรโฟโทมิเตอร์ร่วมกับไฮเพอร์ฟอแมนซ์ลิควิดโครมาโตกราฟีช่วยในการวิเคราะห์ และแก๊สโครมาโทกราฟีในการตรวจสอบมวลโมเลกุลองค์ประกอบของน้ำมันชีวภาพจะให้เห็นผลชัดเจนยิ่งขึ้น

ตารางที่ 4.9 ผลการวิเคราะห์น้ำมันชีวภาพด้วยเทคนิคนิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์สเปกโตรสโครปี (H-NMR)

Type of hydrogen	Chemical shift (ppm)	Bio-oil mol (% of total hydrogen)			
		Normal	Nitrogen	Steam	Interaction
Aromatic	6.19-7.73	22.46	16.94	26.27	19.05
Aliphatic adjacent to oxygen	3.34-5.57	9.33	2.41	13.71	7.73
Aliphatic adjacent to aromatic/alkene group	1.98-2.67	44.06	41.86	35.40	41.00
Other aliphatic	0.81-1.87	24.15	38.79	24.62	32.23

4.3.2.2 การวิเคราะห์น้ำมันชีวภาพด้วยแก๊สโครมาโตกราฟ- แมสสเปกโตรเมทรี (Gas Chromatography - Mass Spectrometry)

การวิเคราะห์ส่วนประกอบของน้ำมันชีวภาพจากทะลายปาล์มเปล่า วิเคราะห์โดยใช้เทคนิคแก๊สโครมาโตกราฟี-แมสสเปกโทรสโกปี พบว่าในน้ำมันชีวภาพส่วนใหญ่ประกอบด้วยสารประกอบไฮโดรคาร์บอนที่มีหมู่ฟังก์ชันไฮดรอกซี และคาร์บอกซิล เช่น กลุ่มฟีนอล แอลกอฮอล์ และคีโตน โดยเฉพาะฟีนอลและอนุพันธ์ที่มีส่วนประกอบมากที่สุดจากการวิเคราะห์น้ำมันโดยวิธีการนี้ ส่งผลให้น้ำมันชีวภาพมีความเป็นกรดและความหนืดสูง ไม่เสถียรเมื่อได้รับความร้อน โดยปริมาณผลิตภัณฑ์ในบรรยากาศไอน้ำ อาจมีการสลายตัวของสารประกอบออกซิเจนกลายเป็นสารมวลโมเลกุลขนาดเล็กกว่า เมื่อเทียบกับบรรยากาศไนโตรเจนและปกติ ซึ่งในการตรวจสอบอย่างละเอียดจำเป็นต้องอาศัยเทคนิคเคมีวิเคราะห์เพิ่มเติมดังที่ยกตัวอย่างในหัวข้อ 4.3.2.1



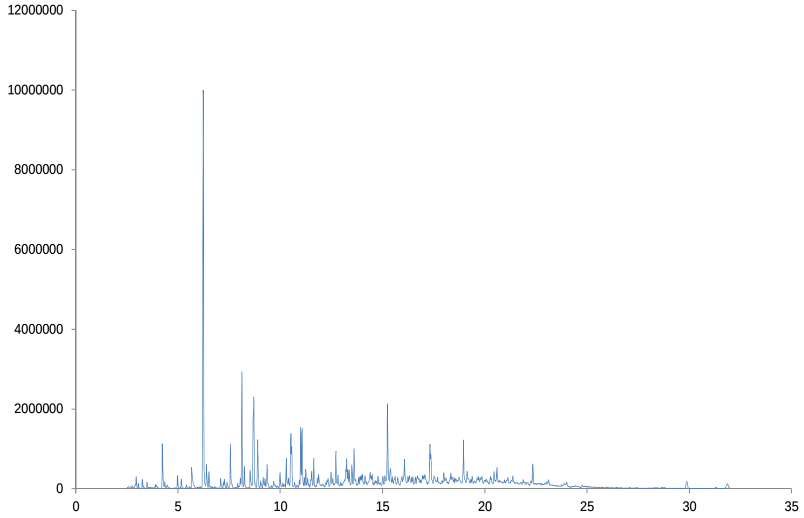
ภาพที่ 4.10 โครมาโตแกรมน้ำมันชีวภาพภายใต้บรรยากาศปกติ

ตารางที่ 4.10 องค์ประกอบน้ำมันชีวภาพภายใต้บรรยากาศปกติ

Peak#	Ret.Time	Conc.	Name
1	3.418	0.58	2-Furanmethanol
2	4.371	1.74	2-Cyclopenten-1-one
4	6.325	24.09	Phenol
5	6.478	0.85	3,4-Dimethyl-2-cyclopenten-1-one
6	6.599	0.45	2,3-Dimethyl-2-cyclopenten-1-one
7	7.33	1.34	1,2-Cyclopentanedione, 3-methyl-
8	7.624	1.19	2-Cyclopenten-1-one, 2,3-dimethyl-
10	8.171	2.91	Phenol, 2-methyl-
13	8.741	3.85	Phenol, 3-methyl
14	8.939	5.76	Phenol, 2-methoxy-
17	9.392	0.5	Phenol, 2,6-dimethyl-
18	9.71	0.75	2-Cyclopenten-1-one, 3-ethyl-2-hydroxy-
20	10.314	1.02	Phenol, 2-ethyl-
22	10.539	1.3	Phenol, 2,4-dimethyl-
23	10.574	0.79	Phenol, 2,5-dimethyl-
24	11.018	1.32	Phenol, 4-ethyl-
25	11.081	1.21	Phenol, 2,3-dimethyl-

ตารางที่ 4.10 องค์ประกอบน้ำมันชีวภาพภายใต้บรรยากาศปกติ (ต่อ)

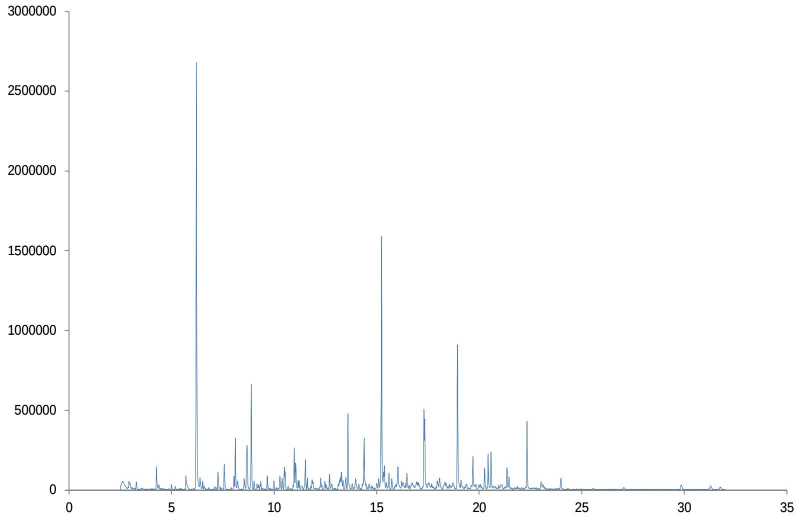
Peak#	Ret.Time	Conc.	Name
27	11.262	0.34	Phenol, 2,3-dimethyl-
28	11.556	1.2	Phenol, 2-methoxy-4-methyl-
29	11.647	0.47	Phenol, 3,4-dimethyl-
30	11.874	0.49	1,2-Benzenediol
31	12.726	0.59	Phenol, 3-(1-methylethyl)-
33	13.142	0.34	1,2-Benzenediol, 3-methoxy-
35	13.298	0.89	1,2-Benzenediol, 3-methyl-
38	13.619	3.58	Phenol, 4-ethyl-2-methoxy-
39	13.986	1.06	1,2-Benzenediol, 4-methyl-
44	15.26	8.7	Phenol, 2,6-dimethoxy-
47	15.617	0.66	Phenol, 2-methoxy-4-propyl-
50	16.49	0.63	Phenol, 2-methoxy-4-(1-propenyl)-, (E)-
52	17.365	2.73	Phenol, 2-methoxy-4-(1-propenyl)-, (E)-



ภาพที่ 4.11 โครมาโตแกรมน้ำมันชีวภาพภายใต้บรรยากาศไนโตรเจน

ตารางที่ 4.11 องค์ประกอบน้ำมันชีวภาพภายใต้บรรยากาศไนโตรเจน

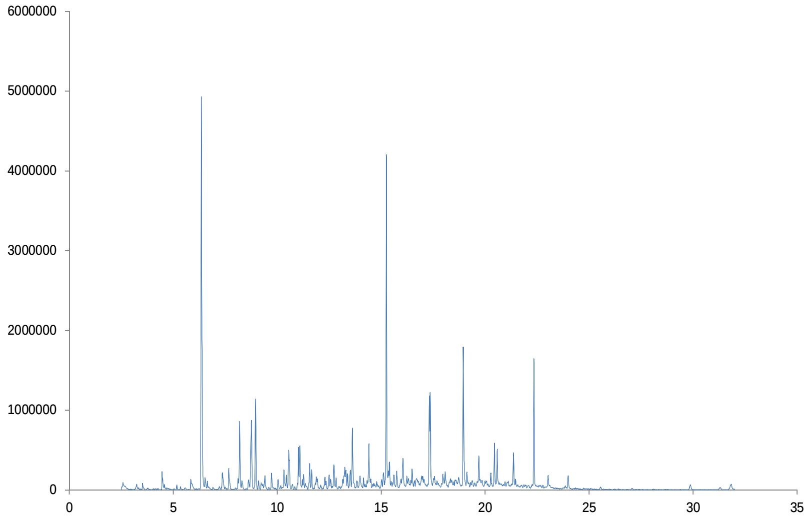
Peak#	Ret.Time	Conc.	Name
1	4.229	2.06	2-Cyclopenten-1-one
4	5.662	1.76	2-Cyclopenten-1-one, 3-methyl-
5	6.237	22.49	Phenol
7	6.512	0.67	2-Cyclopenten-1-one
9	7.558	1.82	2-Cyclopenten-1-one
10	8.123	5.44	Phenol, 2-methyl-
13	8.702	7.09	Phenol, 3-methyl-
14	8.894	3.13	Phenol, 2-methoxy-
16	9.357	0.99	Phenol, 2,6-dimethyl-
18	10.289	1.44	Phenol, 2-ethyl-
20	10.516	2.82	Phenol, 2,4-dimethyl-
21	10.558	1.4	Phenol, 2,5-dimethyl-
22	11.001	2.67	Phenol, 4-ethyl-
23	11.064	2.9	Phenol, 2,3-dimethyl-
24	11.245	0.82	Phenol, 2,3-dimethyl-
26	11.538	0.79	Phenol, 2-methoxy-4-methyl-
27	11.633	1.27	Phenol, 3,4-dimethyl-
30	12.717	1.67	Phenol, 2-ethyl-4-methyl-
33	13.247	1.06	Phenol, 3-ethyl-5-methyl-
35	13.375	0.46	Phenol, 2,3,5-trimethyl-
37	13.61	1.89	Phenol, 4-ethyl-2-methoxy-
43	15.245	4.33	Phenol, 2,6-dimethoxy-



ภาพที่ 4.12 โครมาโตแกรมน้ำมันชีวภาพภายใต้บรรยากาศไอน้ำ

ตารางที่ 4.12 องค์ประกอบน้ำมันชีวภาพภายใต้บรรยากาศไอน้ำ

Peak#	Ret.Time	Conc.	Name
2	4.268	0.91	2-Cyclopenten-1-one
3	6.218	20.85	Phenol
4	6.394	0.71	2-Cyclopenten-1-one
6	7.268	0.84	1,2-Cyclopentanedione, 3-methyl-
7	7.573	1.07	2-Cyclopenten-1-one, 2,3-dimethyl-
9	8.115	2.3	Phenol, 2-methyl-
12	8.687	3.27	Phenol, 3-methyl-
13	8.887	5.15	Phenol, 2-methoxy-
16	9.675	0.6	2-Cyclopenten-1-one, 3-ethyl-2-hydroxy-
22	10.991	1.66	Phenol, 4-ethyl-
23	11.053	1.07	Phenol, 2,3-dimethyl-
25	11.531	1.12	Phenol, 2-methoxy-4-methyl-
34	13.601	3.31	Phenol, 4-ethyl-2-methoxy-
35	13.973	0.4	1,2-Benzenediol, 4-methyl-
41	15.236	12.06	Phenol, 2,6-dimethoxy-
44	15.604	0.66	Phenol, 2-methoxy-4-propyl-
50	17.35	2.52	Phenol, 2-methoxy-4-(1-propenyl)-, (E)-
59	22.336	3.2	Phenol, 2,6-dimethoxy-4-(2-propenyl)-



ภาพที่ 4.13 โครมาโตแกรมน้ำมันชีวภาพภายใต้บรรยากาศผสม

ตารางที่ 4.13 องค์ประกอบน้ำมันชีวภาพภายใต้บรรยากาศผสม

Peak#	Ret.Time	Conc.	Name
1	4.47	0.63	2-Cyclopenten-1-one, 2-methyl-
2	6.35	19.78	Phenol
4	7.366	0.82	1,2-Cyclopentanedione, 3-methyl-
5	7.666	1.08	2-Cyclopenten-1-one, 2,3-dimethyl-
6	8.193	2.87	Phenol, 2-methyl-
7	8.608	0.43	2-Cyclopenten-1-one, 3-ethyl-
8	8.756	3.86	Phenol, 3-methyl-
9	8.958	3.81	Phenol, 2-methoxy-
11	9.41	0.42	Phenol, 2,5-dimethyl-
12	9.728	0.67	2-Cyclopenten-1-one, 3-ethyl-2-hydroxy-
13	10.325	0.85	Phenol, 2-ethyl-
15	10.55	1.41	Phenol, 2,4-dimethyl-
17	11.026	1.54	Phenol, 4-ethyl-
18	11.088	1.76	Phenol, 2,3-dimethyl-
19	11.268	0.47	Phenol, 2,3-dimethyl-
20	11.562	0.72	Phenol, 2-methoxy-4-methyl-
21	11.653	0.62	Phenol, 3,4-dimethyl-
22	11.879	0.5	1,2-Benzenediol

ตารางที่ 4.13 องค์ประกอบน้ำมันชีวภาพภายใต้บรรยากาศผสม (ต่อ)

Peak#	Ret.Time	Conc.	Name
24	12.727	0.79	Phenol, 2-ethyl-4-methyl-
27	13.252	0.75	Phenol, 3-ethyl-5-methyl-
31	13.619	2.23	Phenol, 4-ethyl-2-methoxy-
36	15.254	12.47	Phenol, 2,6-dimethoxy-
41	16.487	0.66	3-Allyl-6-methoxyphenol
45	17.358	3.34	Phenol, 2-methoxy-4-(1-propenyl)-, (E)-
55	20.448	1.44	Phenol, 2,6-dimethoxy-4-(2-propenyl)-

บทที่ 5

สรุปผลการวิจัยและข้อเสนอแนะ

จากงานวิจัยการศึกษาการผลิตน้ำมันชีวภาพของทะลายปาล์มเปล่าจากไพโรไลซิสในภาวะบรรยากาศเฉื่อยไนโตรเจนและไอน้ำ สามารถสรุปผลได้ดังนี้

5.1 การวิเคราะห์สมบัติและลักษณะเบื้องต้นของทะลายปาล์มเปล่า

จากการวิเคราะห์แบบประมาณ (Proximate analysis) ของทะลายปาล์มเปล่า พบว่าองค์ประกอบของทะลายปาล์มเปล่าประกอบไปด้วย ความชื้นมีปริมาณร้อยละ 5.84 เถ้าร้อยละ 13.65 สารระเหยร้อยละ 70.03 และคาร์บอนคงตัวร้อยละ 10.48 เมื่อวิเคราะห์แบบแยกธาตุ (Ultimate analysis) พบว่าทะลายปาล์มเปล่าจะประกอบไปด้วยคาร์บอนร้อยละ 53.22 ไฮโดรเจนร้อยละ 6.25 ไนโตรเจน 0.97 กำมะถันร้อยละ 0.48 และออกซิเจนร้อยละ 39.08 และค่าความร้อนของทะลายปาล์มเปล่ามีค่า 17.61 เมกกะจูลต่อกิโลกรัม

การวิเคราะห์การสลายตัวทางความร้อนของทะลายปาล์มเปล่า

การวิเคราะห์การสลายตัวทางความร้อนของทะลายปาล์มเปล่าด้วยเทคนิคเทอร์โมกราวิเมตริก (Thermo gravimetric analysis, TGA) พบว่าทะลายปาล์มเปล่ามีค่าการสลายตัวทางความร้อนตั้งแต่ช่วงอุณหภูมิที่ 190 องศาเซลเซียส โดยอุณหภูมิของการสลายตัวมากที่สุด คือ ประมาณ 290 องศาเซลเซียสสำหรับเฮมิเซลลูโลสและเซลลูโลส และ 460 องศาเซลเซียสสำหรับลิกนิน

5.2 ภาวะที่เหมาะสมต่อกระบวนการผลิตน้ำมันชีวภาพจากทะลายปาล์มเปล่า

การทดลองภาวะที่เหมาะสมสำหรับการไพโรไลซิส คือ ที่อุณหภูมิ 475 องศาเซลเซียส ขนาดอนุภาคน้อยกว่า 1180 ไมโครเมตร อัตราการป้อนสารที่อัตราเร็วรอบสกรู 450 รอบต่อนาที และอัตราการไหลของแก๊สไนโตรเจนที่ 200 มิลลิลิตรต่อนาที ให้ผลิตภัณฑ์ของเหลวประมาณร้อยละ 60

สำหรับบรรยากาศไอน้ำส่งผลให้ความไม่แน่นอนในระบบสูงขึ้น การทำนายปริมาณผลิตภัณฑ์ที่ได้จากโมเดลขาดความน่าเชื่อถือ ทำให้ควรหลีกเลี่ยงการใช้ไอน้ำในเครื่องปฏิกรณ์ระบบนี้ แต่อย่างไรก็ตามไอน้ำก็ยังเป็นบรรยากาศหรือแก๊สตัวพาที่มีความน่าสนใจเนื่องจากปัจจัยทางด้านราคา แต่ต้องพิจารณาการออกแบบระบบต้องมีความรัดกุมในการควบคุมการไหลของไอน้ำและให้ไอน้ำสัมผัสกับสารระหว่างการเกิดปฏิกิริยามากกว่าที่จะเข้าไปทางด้านเดียวกับวัตถุดิบ

5.3 สมบัติของน้ำมันชีวภาพที่ได้รับ

ค่าความร้อนของน้ำมันชีวภาพและถ่านชาร์

ค่าความร้อนของน้ำมันชีวภาพ มีค่าอยู่ในช่วงประมาณ 24-28 เมกกะจูลต่อกิโลกรัม เป็นที่น่าสังเกตว่าค่าพลังงานความร้อนน้ำมันชีวภาพในบรรยากาศปกติมีค่าสูงกว่าน้ำมันชีวภาพที่ใช้แก๊สตัวพาและการใช้บรรยากาศไอน้ำไม่ส่งผลต่อค่าพลังงานความร้อนของน้ำมันเมื่อเทียบกับบรรยากาศไนโตรเจน และค่าความร้อนของถ่านชาร์จากการทดลองอยู่ในช่วง 14-16 เมกกะจูลต่อกิโลกรัม โดยพบว่ากลุ่มของชาร์ที่ใช้แก๊สตัวพามีค่าพลังงานความร้อนสูงกว่าบรรยากาศปกติเล็กน้อย

องค์ประกอบแบบแยกธาตุของน้ำมันชีวภาพและถ่านชาร์

การวิเคราะห์หาองค์ประกอบแบบแยกธาตุของน้ำมันชีวภาพและถ่านชาร์พบว่าในน้ำมันชีวภาพและถ่านชาร์มีองค์ประกอบของคาร์บอน ไฮโดรเจน ไนโตรเจน และออกซิเจนเป็นองค์ประกอบ โดยองค์ประกอบของธาตุคาร์บอนในน้ำมันชีวภาพประมาณร้อยละ 56 สำหรับบรรยากาศปกติ และประมาณร้อยละ 50-52 ในบรรยากาศมีแก๊สตัวพา และในถ่านชาร์ที่มีแก๊สตัวพาอยู่ที่ประมาณร้อยละ 44 ขณะที่ชาร์จากบรรยากาศปกติอยู่ที่ร้อยละ 40 แสดงว่าบรรยากาศส่งผลต่อปริมาณองค์ประกอบคาร์บอนและค่าความร้อน

สมบัติพื้นฐานต่างๆ ของน้ำมันชีวภาพ

ความหนาแน่นของน้ำมันชีวภาพอยู่ในช่วง 1040-1090 กิโลกรัมต่อลูกบาศก์เมตร ความหนืดช่วง 0.7-0.8 เซนติสโตรก กากคาร์บอนที่ร้อยละ 3.6-4.4 เถ้าอยู่ที่ร้อยละ 11-12 ค่า pH ประมาณ 3-4 จุดวาบไฟที่ประมาณ 70-80 องศาเซลเซียส แสดงว่าระหว่างบรรยากาศปกติกับการใช้แก๊สตัวพาส่งผลต่อสมบัติพื้นฐานของน้ำมันชีวภาพ ขณะที่สมบัติระหว่างน้ำมันชีวภาพในแก๊สตัวพาต่างๆ ไม่ต่างกัน

การวิเคราะห์น้ำมันชีวภาพด้วยเทคนิคโปรตอน-นิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์สเปกโตร สโครปี (H-NMR)

ภาวะบรรยากาศส่งผลต่อสารประกอบไฮโดรคาร์บอนโดยเมื่อเทียบกับน้ำมันชีวภาพในบรรยากาศปกติ พบว่าบรรยากาศไนโตรเจนมีปริมาณอะโรมาติกและอะลิฟาติกที่ทำพันธะกับออกซิเจนต่ำกว่าขณะที่อะลิฟาติกอื่นๆ มีค่ามากกว่า สำหรับบรรยากาศไอน้ำให้ปริมาณสารประกอบอะโรมาติก และอะลิฟาติกที่ทำพันธะกับออกซิเจนสูงกว่า ขณะที่อะลิฟาติกที่ทำพันธะกับอะโรมาติกหรือแอลคีนต่ำกว่า

การวิเคราะห์น้ำมันชีวภาพด้วยแก๊สโครมาโตกราฟ-แมสสเปกโตรเมทรี (Gas Chromatography-Mass Spectroscopy)

พบว่าส่วนประกอบหลักของน้ำมันชีวภาพ ประกอบด้วยสารประกอบแอลกอฮอล์ คีโตน และกลุ่มฟีนอล โดยเฉพาะสารประกอบกลุ่มฟีนอลและอนุพันธ์มีมากที่สุด

5.4 ข้อเสนอแนะ

1) ส่วนที่เชื่อมต่อบริเวณปากทางเข้าเครื่องปฏิกรณ์ให้ความร้อนของระบบการไพโรไลซิส และส่วนที่เก็บกากชาร์มีอุณหภูมิต่ำกว่าทำให้ไอระเหยน้ำมันมักเกาะสะสมบริเวณดังกล่าว หากสามารถออกแบบให้ควบคุมให้มีอุณหภูมิสูง ก็จะสามารถทำให้กู้น้ำมันชีวภาพออกมาจากระบบได้มากขึ้น
2) น้ำมันชีวภาพที่ได้มีส่วนประกอบของน้ำปริมาณมาก ดังนั้นหากแยกส่วนกลั่นออกเป็นสองส่วน คือ ส่วนแรกเป็นส่วนที่อุณหภูมิสูงกว่า 100 องศาเซลเซียสสำหรับเก็บน้ำมันหนัก และส่วนอุณหภูมิต่ำประมาณ 0 องศาเซลเซียส เพื่อให้สามารถแยกน้ำมันหนักกับน้ำมันเบาออกจากกันได้ทันที ดังนั้นปริมาณน้ำในน้ำมันหนักจะลดลงการนำไปใช้ไม่จำเป็นต้องน้ำไปกลั่นแยกน้ำออกอีก สำหรับส่วนของน้ำมันเบาต้องนำไปแยกน้ำ หรือตรวจสอบสารที่ละลายได้ง่ายขึ้น
3) ส่วนประกอบของน้ำมันชีวภาพที่ได้ ส่วนใหญ่เป็นฟีนอล ส่งผลให้น้ำมันชีวภาพมีความเป็นกรดสูง เมื่อนำไปใช้ในเครื่องยนต์อาจจะส่งผลให้ยาง โพลีเมอร์ และโลหะ เกิดการเสื่อมสภาพหรือถูกกัดกร่อน ดังนั้นวัสดุที่ใช้ในระบบสำหรับเชื้อเพลิงโดยน้ำมันชีวภาพต้องมีการปรับปรุงเพื่อแก้ไขปัญหาดังกล่าว
4) ถ่านชาร์เป็นของแข็งที่มีค่าพลังงานความร้อน แม้ว่ามีความหนาแน่นต่ำ สามารถนำไปใช้เป็นเชื้อเพลิงอัดแท่ง อีกทั้งเถ้ามักมีปริมาณแร่ธาตุสูงสามารถนำไปประยุกต์ใช้เป็นวัสดุปลูกพืชได้
5) บรรยากาศไอน้ำเป็นแก๊สตัวพาที่มีความน่าสนใจสำหรับการออกแบบระบบไพโรไลซิสในอนาคต แต่ต้องมีการออกแบบให้ระบบการป้อนไอน้ำมีการควบคุมปริมาณ อุณหภูมิ และความดันเป็นอย่างดี และป้อนไอน้ำบริเวณที่เกิดปฏิกิริยาในเครื่องปฏิกรณ์ และแยกการป้อนวัตถุดิบออกจากกัน เพื่อป้องกันปัญหาความชื้นในวัตถุดิบ
6) หากจะนำน้ำมันชีวภาพที่ได้ไปใช้ในเครื่องยนต์จำเป็นต้องมีการปรับปรุงคุณภาพโดยระเหยน้ำออก ลดปริมาณเถ้าให้อยู่ในระดับเดียวกับน้ำมันดีเซล สามารถใช้น้ำมันกับเครื่องยนต์ดีเซลความเร็วรอบต่ำได้ แต่หากจะนำไปใช้ในเครื่องยนต์ดีเซลความเร็วรอบสูงจำเป็นต้องปรับปรุงโดยการดีออกซิเจนเนชัน และกลั่นลำดับส่วนให้ได้องค์ประกอบทางเคมีและสมบัติทางกายภาพใกล้เคียงน้ำมันดีเซลมากขึ้น
7) เนื่องจากส่วนประกอบของน้ำมันชีวภาพมีความซับซ้อนสูง หากต้องการตรวจสอบผลของบรรยากาศที่มีต่อองค์ประกอบทางเคมีของน้ำมันชีวภาพอย่างละเอียด ควรตรวจสอบโดยเทคนิคฟูเรียร์ทรานสฟอร์มอินฟราเรด-สเปกโตรโฟโทมิเตอร์ ร่วมกับไฮเพอร์ฟอแมนซ์ลิควิดโครมาโตกราฟีช่วยในการวิเคราะห์องค์ประกอบทางเคมี และแก๊สโครมาโทกราฟีในการตรวจสอบมวลโมเลกุลองค์ประกอบของน้ำมันชีวภาพให้เห็นผลชัดเจนยิ่งขึ้น พร้อมทั้งตรวจสอบแก๊สจากระบบโดยแก๊สโครมาโทรกราฟี-แมสสเปกโทรเมตรีซึ่งจะช่วยเชื่อมโยงความสัมพันธ์ระหว่างองค์ประกอบของสารในเฟสต่างๆ ได้ครบถ้วนยิ่งขึ้น

รายการอ้างอิง

[1] *บทสรุปสำหรับผู้บริหาร-ปาล์มน้ำมัน* (ออนไลน์). แหล่งที่มา: http://www.kasetcity.com/Thaibioenergy/Plam/QAview.asp?id=15 [2553, ตุลาคม 15];

[2] *กรมส่งเสริมการเกษตร. ปาล์มน้ำมัน* (ออนไลน์). แหล่งที่มา: http://www.doae.go.th/plant/palm.htm [2553, ตุลาคม 19]

[3] *สำนักข่าวกรมประชาสัมพันธ์. อาจารย์ มรส. คว้าสิทธิบัตรทำไม้อัดจากทะลายปาล์มหวังรักษ์สิ่งแวดล้อม ลดการตัดไม้ทำลายป่า* (ออนไลน์). แหล่งที่มา: http://media.thaigov.go.th/pageconfig/viewcontent/viewcontent1.asp?pageid=471&directory=1784&contents=1848 [2553, ตุลาคม 19]

[4] Umikalsom, M.S., et al., *The treatment of oil palm empty fruit bunch fibre for subsequent use as substrate for cellulase production by Chaetomium globosum Kunze.* Bioresource Technology, 1997. **62**(1-2): p. 1-9.

[5] Rahman, S.H.A., J.P. Choudhury, and A.L. Ahmad, *Production of xylose from oil palm empty fruit bunch fiber using sulfuric acid.* Biochemical Engineering Journal, 2006. **30**(1): p. 97-103.

[6] คมชัดลึก, *ทักษิณปาล์ม ลงทุนสร้างโรงไฟฟ้าทะลายปาล์มแห่งแรกของโลก*. 2007.

[7] Konsomboon, S., et al., *Effect of kaolin addition on ash characteristics of palm empty fruit bunch (EFB) upon combustion.* Applied Energy, 2010.

[8] Abdullah, N. and H. Gerhauser, *Bio-oil derived from empty fruit bunches.* Fuel, 2008. **87**(12): p. 2606-2613.

[9] Abdullah, N., H. Gerhauser, and F. Sulaiman, *Fast pyrolysis of empty fruit bunches.* Fuel, 2010. **89**(8): p. 2166-2169.

[10] Demirbas, A., *Mechanisms of liquefaction and pyrolysis reactions of biomass.* Energy Conversion and Management, 2000. **41**(6): p. 633-646.

[11] Bridgwater, A.V. and G.V.C. Peacocke, *Fast pyrolysis processes for biomass.* Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2000. **4**(1): p. 1-73.

[12] Sagehashi, M., et al., *Superheated steam pyrolysis of biomass elemental components and Sugi (Japanese cedar) for fuels and chemicals.* Bioresource Technology, 2006. **97**(11): p. 1272-1283.

[13] Pütün, E., F. Ates, and A.E. Pütün, *Catalytic pyrolysis of biomass in inert and steam atmospheres.* Fuel, 2008. **87**(6): p. 815-824.

[14] Pütün, A.E., E. Apaydin, and E. Pütün, *Bio-oil production from pyrolysis and steam pyrolysis*

of soybean-cake: product yields and composition. Energy, 2002. **27**(7): p. 703-713.

[15] Campbell, N.A.a.R.J.B., *Biology*. 6 ed. 2001: Benjamin Cummings.

[16] Finch, C.A., *The chemistry of solid wood. Edited by R. M. Rowell, ACS Advances in Chemistry Series No. 207, American Chemical Society, Washington D.C., 1984. pp. x + 614, price $79.95 (USA & Canada), $95.95 (rest of world). ISBN 0-8412-0796-8.* British Polymer Journal, 1986. **18**(5): p. 352-352.

[17] Mohan, D., C.U. Pittman, and P.H. Steele, *Pyrolysis of Wood/Biomass for Bio-oil: A Critical Review.* Energy & Fuels, 2006. **20**(3): p. 848-889.

[18] *Celluose* (ออนไลน์). แหล่งที่มา: http://en.wikipedia.org/wiki/Cellulose [2553, ตุลาคม 15];

[19] Tang, W.K. and W.K. Neill, *Effect of flame retardants on pyrolysis and combustion of α-cellulose.* Journal of Polymer Science Part C: Polymer Symposia, 1964. **6**(1): p. 65-81.

[20] Soltes, E.J.E., T. J., *Pyrolysis.* Organic Chemicals from Biomass; Goldstein, 1981.

[21] Fengel, D.W., G. Wood, *Wood: Chemistry, Ultrastructure, Reactions.* 1984.

[22] Laine, C., *Structures of Hemicelluloses and Pectins in Wood and Pulp.* 2005.

[23] Anthony, B., *Biomass fast pyrolysis.* 2004. **8**.

[24] McCarthy Joseph, L. and A. Islam, *Lignin Chemistry, Technology, and Utilization: A Brief History*, in *Lignin: Historical, Biological, and Materials Perspectives*. 1999, American Chemical Society. p. 2-99.

[25] Nimz, H., *Chemistry of potential chromophoric groups in beech lignin.* 1973.

[26] Kudo, K.Y., Eiichi, *Decomposition process of wood constituents in the course of carbonization. I. Decomposition of carbohydrate and lignin of Quercus crispula wood.* 1957.

[27] *สำนักงานเศรษฐกิจการเกษตร* (ออนไลน์). แหล่งที่มา: www.aoe.go.th. [2553, ตุลาคม 15];

[28] กระทรวงเกษตรและสหกรณ์, *แผนพัฒนาอุตสาหกรรมปาล์มน้ำมัน ปี 2551 - 2555.* 2006.

[29] *ปาล์มน้ำมัน* (ออนไลน์). แหล่งที่มา: http://www.kehakaset.com/ [2553, ตุลาคม 15];

[30] Maschio, G., C. Koufopanos, and A. Lucchesi, *Pyrolysis, a promising route for biomass utilization.* Bioresource Technology, 1992. **42**(3): p. 219-231.

[31] Bridgwater, A.V., *A survey of thermochemical biomass processing activities.* Biomass, 1990. **22**(1-4): p. 279-292.

[32] Ayhan, D., *Pyrolysis of ground beech wood in irregular heating rate conditions.* Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2005. **73**(1): p. 39-43.

[33] Bridgwater, A.V., *Catalysis in thermal biomass conversion.* Applied Catalysis A: General, 1994. **116**(1-2): p. 5-47.

[34] Bridgwater, A.V., *Renewable fuels and chemicals by thermal processing of biomass.* Chemical Engineering Journal, 2003. **91**(2-3): p. 87-102.

[35] Emmons, H.W.A., Arvind, *The science of wood combustion.* Indian Academy of Sciences, Engineering Sciences, 1982.

[36] DiBlasi, C., *Modeling and simulation of combustion processes of charring and non-charring solid fuels.* Progress in Energy and Combustion Science, 1993. **19**(1): p. 71-104.

[37] Bridgwater, A.V., *Principles and practice of biomass fast pyrolysis processes for liquids.* Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 1999. **51**(1-2): p. 3-22.

[38] Czernik, S. and A.V. Bridgwater, *Overview of Applications of Biomass Fast Pyrolysis Oil.* Energy & Fuels, 2004. **18**(2): p. 590-598.

[39] M Garcìa-Pérez, A.C., H Pakdel, D Kretschmer, D Rodrigue, C Roy, *Multiphase Structure of Bio-oils.* Energy & Fuels, 2006.

[40] Piskorz, J.S., D. S.; Radlien, *Pyrolysis Oils from Biomass: Producing Analyzing and Upgrading.* American Chemical Society, 1988.

[41] Oasmaa, A. and S. Czernik, *Fuel Oil Quality of Biomass Pyrolysis OilsState of the Art for the End Users.* Energy & Fuels, 1999. **13**(4): p. 914-921.

[42] Elliott, D.C., Analysis and comparison of biomass pyrolysis/gasification condensates. 1986.

[43] Gerdes, C., et al., *Design, Construction, and Operation of a Fast Pyrolysis Plant for Biomass.* Engineering in Life Sciences, 2002. **2**(6): p. 167-174.

[44] Oasmaa, A.P., *A Guide to Physical Property Characterization of Biomass Derived Fast Pyrolysis Liquids.* Technical Research Centre of Finland, 2001.

[45] Oasmaa, A. and D. Meier, *Norms and standards for fast pyrolysis liquids: 1. Round robin test.* Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2005. **73**(2): p. 323-334.

[46] Kokanutranont, C., *Carbonization Of Rice Husk In Fluidized.* 1992.

[47] Bridgwater, A.V., D. Meier, and D. Radlein, *An overview of fast pyrolysis of biomass.* Organic Geochemistry, 1999. **30**(12): p. 1479-1493.

[48] Meier, D. and O. Faix, *State of the art of applied fast pyrolysis of lignocellulosic materials — a review.* Bioresource Technology, 1999. **68**(1): p. 71-77.

[49] Montgomery, D.C., *Design and Analysis of Experiments*. 6 ed. 2004: John Wiley & Sons.

[50] Natrella, M., *NIST/SEMATECH e-Handbook of Statistical Methods*, P.T. Carroll Croarkin, Editor. 2006.

[51] Pütün, A.E., E. ApaydIn, and E. Pütün, *Rice straw as a bio-oil source via pyrolysis and steam pyrolysis.* Energy, 2004. **29**(12-15): p. 2171-2180.

[52] Parihar, M.F., et al., *An Experimental Study on Pyrolysis of Biomass.* Process Safety and Environmental Protection, 2007. **85**(5): p. 458-465.

[53] Wiggers, V.R., et al., *Biofuels from continuous fast pyrolysis of soybean oil: A pilot plant study.* Bioresource Technology, 2009. **100**(24): p. 6570-6577.

ภาคผนวก

ภาคผนวก ก
การวิเคราะห์สมบัติทางกายภาพของเชื้อเพลิง

1. การวิเคราะห์เชื้อเพลิงแบบประมาณ (Proximate Analysis): ASTM D3172-D3175

1.1 ปริมาณความชื้นในตัวอย่างเชื้อเพลิง (Standard Test Method for moisture in the Analysis Sample of Coal and Coke: ASTM D3173)

หลักการ

นำตัวอย่างเชื้อเพลิงที่ผ่านการร่อนตะแกรงขนาด 250 ไมโครเมตร มาให้ความร้อนในตู้อบที่อุณหภูมิ 105 องศาเซลเซียส เพื่อให้ไอน้ำระเหยออกไป

เครื่องมือ

1. เตาอบ
2. ครูซิเบิล
3. เดซิเคเตอร์

วิธีการทดลอง

1. อบครูซิเบิลในเตาอบที่อุณหภูมิ 105 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง นำออกมาทำให้เย็นในเดสิเคเตอร์ ชั่งน้ำหนักครูซิเบิล
2. ชั่งน้ำหนักตัวอย่างใส่ครูซิเบิล ประมาณ 1 กรัม
3. อบครูซิเบิลพร้อมตัวอย่างในเตาอบโดยไม่ต้องปิดฝา ที่อุณหภูมิ 105 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง นำออกมาทำให้เย็นในเดสิเคเตอร์ ชั่งน้ำหนักครูซิเบิลพร้อมตัวอย่าง

การคำนวณ

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

เมื่อ M = ร้อยละของความชื้น

W_2 = น้ำหนักของครูซิเบิล (กรัม)

W_1 = น้ำหนักของครูซิเบิลที่มีตัวอย่างผ่านการอบ 105 องศาเซลเซียส 2 ชั่วโมง (กรัม)

W = น้ำหนักของตัวอย่างแห้ง (กรัม)

1.2 ปริมาณเถ้าในตัวอย่างเชื้อเพลิง (Standard Test Method for Ash in the Analysis Sample of Coal and Coke: ASTM D3174)

หลักการ

นำตัวอย่างเชื้อเพลิงที่ผ่านการร่อนตะแกรงขนาด 250 ไมโครเมตร มาให้ความร้อนในเตาเผา (Muffle Furnace) ที่อุณหภูมิ 750 องศาเซลเซียสจนน้ำหนักคงที่

เครื่องมือ

1. เตาเผา
2. ครูซิเบิลพร้อมฝา
3. เดซิเคเตอร์

วิธีการทดลอง

1. เผาครูซิเบิลในเตาเผาที่อุณหภูมิ 750 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 1 ชั่วโมง นำออกมาทำให้เย็นในเดสิเคเตอร์ ชั่งน้ำหนักครูซิเบิลพร้อมฝา
2. ชั่งน้ำหนักตัวอย่างแห้งใส่ครูซิเบิล ประมาณ 1 กรัม
3. ใส่ครูซิเบิลในเตาเผาที่อุณหภูมิประมาณ 750 องศาเซลเซียส เป็นเวลาประมาณ 2 ชั่วโมง หรือจนน้ำหนักคงที่
4. นำครูซิเบิลออกจากเตาเผาวางทิ้งไว้ให้เย็น แล้วนำไปใส่ในเดสิเคเตอร์ ชั่งน้ำหนักพร้อมบันทึกผล

การคำนวณ

$$A = \frac{(W_3 - W_4)}{W} \times 100$$

เมื่อ A = ร้อยละของเถ้า

W_3 = น้ำหนักของครูซิเบิลที่มีเถ้า (กรัม)

W_4 = น้ำหนักของครูซิเบิล (กรัม)

W = น้ำหนักของตัวอย่างแห้ง (กรัม)

1.3 ปริมาณสารระเหยในตัวอย่างเชื้อเพลิง (Standard Test Method for Volatile Matter in the Analysis Sample of Coal and Coke: ASTM D3175)

หลักการ

นำตัวอย่างเชื้อเพลิงที่ผ่านการร่อนตะแกรงขนาด 250 ไมโครเมตร มาให้ความร้อนในเตาเผาแบบท่อ (Tubular Furnace) ที่อุณหภูมิ 950 องศาเซลเซียส

เครื่องมือ

1. เตาเผาแบบท่อ
2. ครูซิเบิลพร้อมฝา
3. เดซิเคเตอร์

วิธีการทดลอง

1. เผาครูซิเบิลพร้อมฝาในเตาเผาอุณหภูมิ 950 องศาเซลเซียส ประมาณ 30 นาที นำออกจากเตาเผา ทำให้เย็นในเดสิเคเตอร์ แล้วชั่งน้ำหนักครูซิเบิลพร้อมฝา บันทึกผล
2. ชั่งตัวอย่างแห้งใส่ในครูซิเบิลประมาณ 1 กรัม แล้วปิดฝาให้เรียบร้อย
3. นำไปให้ความร้อนโดยอยู่เหนือปากเตาเผา อุณหภูมิประมาณ 300 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 3 นาที
4. หย่อนครูซิเบิลให้อยู่บริเวณปากเตา ที่อุณหภูมิประมาณ 600 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 3 นาที
5. หย่อนครูซิเบิลให้อยู่กึ่งกลางเตา อุณหภูมิประมาณ 950 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 6 นาที
6. นำครูซิเบิลออกมาทิ้งไว้ให้เย็น แล้วนำไปใส่ในเดสิเคเตอร์ประมาณ 15 นาที นำไปชั่งและบันทึกผล

การคำนวณ

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

เมื่อ V = ร้อยละของสารระเหย

W_5 = น้ำหนักของครูซิเบิลพร้อมฝารวมกับน้ำหนักตัวอย่างก่อนเผา (กรัม)

W_6 = น้ำหนักของครูซิเบิลพร้อมฝารวมกับน้ำหนักตัวอย่างหลังเผา (กรัม)

W = น้ำหนักของตัวอย่างแห้ง (กรัม)

M = ร้อยละของความชื้น

1.4 ปริมาณคาร์บอนคงตัวในตัวอย่างเชื้อเพลิง

การคำนวณ

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

เมื่อ A = ร้อยละของเถ้า

V = ร้อยละของสารระเหย

M = ร้อยละของความชื้น

2. การหาค่าความร้อนของเชื้อเพลิง (Standard Test Method for Gross Calorific Value of Coal and Coke by Adiabatic Bomb Calorimeter: ASTM D2015)

หลักการ

เผาตัวอย่างที่ต้องการวิเคราะห์ภายใต้บรรยากาศแก๊สออกซิเจน ความร้อนที่เกิดขึ้นจากการเผาไหม้ภายในบอมบ์ จะถ่ายเทให้กับน้ำที่อยู่รอบๆ ค่าความร้อนคำนวณได้จากผลคูณของความแตกต่างของอุณหภูมิน้ำ (ก่อนและหลังจุดระเบิด) กับค่าความจุความร้อนของเครื่องแคลอริมิเตอร์ ซึ่งหาได้จากการเผากรดเบนโซอิก (Benzoic acid) ภายใต้ภาวะเดียวกัน

เครื่องมือ

1. Oxygen Bomb Calorimeter

สารเคมี

1. น้ำกลั่น
2. กรดเบนโซอิก (C_6H_5COOH) ควรได้รับมาตรฐานของ National Institute of Standard and Technology
3. เมทิลออเรนจ์ (Methyl Orange) เมทิลเรด (Methyl Red) หรือเมทิลเพอเพิล (Methyl Purple)
4. แก๊สออกซิเจน ความบริสุทธิ์ร้อยละ 99.5
5. สารละลายมาตรฐานโซเดียมคาร์บอเนต ความเข้มข้น 0.0709 นอร์มัล (3.76 กรัมต่อลิตร) สารละลายนี้ปริมาตร 1 มิลลิลิตรมีค่าเท่ากับ 1 แคลอรี
6. น้ำล้างบอมบ์ละลายสารละลายเมทิลออเรนจ์อิ่มตัว 1 มิลลิลิตรในน้ำกลั่น 1 ลิตร

การวิเคราะห์

การหาค่าความจุความร้อนมาตรฐานของบอมบ์แคลอริมิเตอร์

1. ชั่งกรดเบนโซอิกประมาณ 1 กรัม ให้มีความละเอียดถึง 0.0001 กรัม ใส่ในถ้วยใส่ตัวอย่างของเครื่อง
2. ตัดลวด (Fuse Wire) ความยาวประมาณ 10 เซนติเมตร ผูกที่ปลายทั้งสองข้างของส่วนจุดระเบิด ให้ลวดแตะผิวตัวอย่างในถ้วย
3. ล้างภายในบอมบ์ให้สะอาดด้วยน้ำกลั่น และเติมน้ำกลั่นลงในบอมบ์ 1 มิลลิลิตร
4. ประกอบบอมบ์ ปิดฝาให้แน่น อัดแก๊สออกซิเจนมีความดัน 30 บรรยากาศ และต้องเท่ากันทุกครั้ง ระวังอย่าให้ตัวอย่างกระจายจากถ้วยใส่ตัวอย่าง
5. นำบอมบ์ที่อัดแก๊สออกซิเจนแล้ววางลงในถังน้ำที่ปรับอุณหภูมิ ต่อขั้วไฟฟ้าสำหรับจุดระเบิด
6. เติมน้ำกลั่นลงในถังน้ำที่ปรับอุณหภูมิปริมาณ 2000 มิลลิลิตร ปรับอุณหภูมิของน้ำโดยการกวนให้อุณหภูมิคงที่และต่ำกว่าอุณหภูมิของห้องประมาณ 1-2 องศาเซลเซียส
7. ทิ้งไว้ 5 นาที เพื่อให้อุณหภูมิคงที่
8. เมื่ออุณหภูมิคงที่ บันทึกเป็นอุณหภูมิเริ่มต้น (T_i) กดปุ่มจุดระเบิด
9. จับเวลาทุกๆ 1 นาที จนกระทั่งอุณหภูมิคงที่ บันทึกเป็นอุณหภูมิสุดท้าย (T_f)
10. ปิดเครื่องและนำบอมบ์ออกจากเครื่อง ค่อยๆลดความดัน ถ้าภายในมีเขม่าหรือเผาไหม้ไม่หมดให้ทำใหม่
11. ล้างภายในบอมบ์ทุกส่วนด้วยน้ำล้างบอมบ์ที่เตรียมไว้ จนหมดความเป็นกรดและมีปริมาตรประมาณ 250 มิลลิลิตร ไตเตรตน้ำล้างด้วยสารละลายมาตรฐานโซเดียมคาร์บอเนต บันทึกปริมาตรที่ใช้
12. วัดความยาวลวดที่เหลือ บันทึกผล

การคำนวณ

$$E = \frac{[(Hg) + e_1 + e_2]}{T}$$

เมื่อ

E	=	ค่าความจุความร้อนของเครื่องแคลอริมิเตอร์ (จูลต่อองศาเซลเซียส)
H	=	ความร้อนของการเผาไหม้ของกรดเบนโซอิก (จูลต่อกรัม)
g	=	น้ำหนักกรัมเบนโซอิกที่ใช้ (กรัม)
e_1	=	ปริมาตรสารละลายที่ใช้ไตเตรต (มิลลิลิตร) โดย 1 มิลลิลิตรเทียบกับ

10550.56 จูล

e_2	=	ความยาวลวดที่ถูกเผาไหม้ (เซนติเมตร) x ค่าความร้อนของลวด (จูลต่อเซนติเมตร)
T	=	T_f-T_i ผลต่างอุณหภูมิ (องศาเซลเซียส)

ทำการทดลองเหมือนที่กล่าวมาทุกประการตั้งแต่ข้อ 1-12 โดยเปลี่ยนจากกรดเบนโซอิกเป็นตัวอย่างเชื้อเพลิงแล้วคำนวณค่าความร้อนได้จากสมการต่อไปนี้

$$Q_v(gross) = \frac{[(TE) - e_1 - e_2 - e_3]}{g}$$

เมื่อ	Q_v (gross)	=	ค่าความร้อนของเชื้อเพลิง (จูลต่อกรัม)
	T	=	T_f-T_i (องศาเซลเซียส)
	e_1	=	ปริมาตรสารละลายที่ใช้ไตเตรต (มิลลิลิตร) โดย 1 มิลลิลิตรเทียบกับ 10550.56 จูล
	e_2	=	ความยาวลวดที่ถูกเผาไหม้ (เซนติเมตร) x ค่าความร้อนของลวด (บีทียูต่อเซนติเมตร)
	e_3	=	25×10^3 (จูล) x ร้อยละกำมะถัน x น้ำหนักเชื้อเพลิงที่ใช้ (กรัม)

3. การวิเคราะห์ปริมาณกำมะถันรวม (Standard Test Method for Total Sulfur in the Analysis Sample of Coal and Coke: ASTM D3177 Method B: Bomb Washing Method)

หลักการ

กำมะถันจากน้ำที่ได้จากการล้างบอมบ์ จะถูกทำให้อยู่ในรูปตะกอนแบเรียมซัลเฟต ($BaSO_4$)

เครื่องมือ

1. เตาเผา (Muffle furnance)
2. ครูซิเบิล
3. เดซิเคเตอร์

สารเคมี

1. น้ำกลั่น
2. แอมโมเนียมไฮดรอกไซด์เข้มข้น (Conc. NH_4OH) ความถ่วงจำเพาะ 0.90
3. สารละลายแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์เจือจาง (1+10) โดยผสมแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์เข้มข้น 1 ส่วนกับน้ำกลั่น 10 ส่วนโดยปริมาตร
4. กรดไฮโดรคลอริก (1+1) โดยผสมกรดไฮโดรคลอริกเข้มข้น 1 ส่วนกับน้ำกลั่น 1 ส่วนโดยปริมาตร
5. สารละลายแบเรียมคลอไรด์ ($BaCl_2$) โดยละลายแบเรียมคลอไรด์ 100 กรัมในน้ำและเจือจางให้ได้ปริมาตร 1 ลิตร
6. สารละลายซิลเวอร์ไนเตรต ($AgNO_3$) โดยละลายซิลเวอร์ไนเตรต 0.43 กรัมในน้ำกลั่นและปรับปริมาตรสารละลายให้เป็น 100 มิลลิลิตร
7. กระดาษกรองเบอร์ 1 และเบอร์ 42

วิธีการทดลอง

1. นำน้ำที่ได้จากการล้างบอมบ์และไตเตรตแล้วมาปรับให้เป็นกลางด้วยสารละลายแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์เจือจาง (จาก pH = 5.5 เป็น pH =7.0)
2. นำไปต้มจนเดือดแล้วกรองด้วยกระดาษกรองเบอร์ 1 ล้างกระดาษกรองให้ทั่วด้วยน้ำร้อน 5-6 ครั้ง
3. เติมกรดไฮโดรคลอริกที่เตรียมไว้ 1 มิลลิลิตร นำไปต้มและเติมสารละลายแบเรียมคลอไรด์ 10 มิลลิลิตรทีละน้อยด้วยปิเปต คนให้ทั่วตลอดเวลา ต้มต่อให้เดือดอีก 15 นาที ตั้งทิ้งไว้ค้างคืนหรืออย่างน้อย 2 ชั่วโมง
4. กรองตะกอนแบเรียมซัลเฟตด้วยกระดาษกรองเบอร์ 42 ล้างด้วยน้ำร้อนจนหมดแบเรียมคลอไรด์ (ทดสอบได้ด้วยการหยดสารละลายซิลเวอร์ไนเตรตลงในน้ำล้างตะกอน 8-10 มิลลิลิตรแล้วน้ำไม่ขุ่น)
5. นำกระดาษกรองที่มีตะกอนแบเรียมซัลเฟตใส่ครูซิเบิลที่ทราบน้ำหนักแน่นอน ห่อกระดาษหลวมๆเพื่อป้องกันตะกอนกระเด็นออกจากถ้วย
6. เผาที่อุณหภูมิ 800-850 องศาเซลเซียสจนน้ำหนักคงที่ นำออกจากเตาเผา ปิดฝาและทิ้งให้เย็น
7. ชั่งน้ำหนักและบันทึกผล

การคำนวณ

$$\text{ร้อยละกำมะถันรวม} = 13.738 \times (A - B) / C$$

เมื่อ	A	=	น้ำหนักของครูซิเบิลรวมกับน้ำหนักตะกอนแบเรียมซัลเฟต ($BaSO_4$) (กรัม)
	B	=	น้ำหนักของครูซิเบิล (กรัม)
	C	=	น้ำหนักของเชื้อเพลิงเริ่มต้น (กรัม)

ภาคผนวก ข

การคำนวณ

การคำนวณ

1. **การคำนวณร้อยละผลได้ของเหลว**

ร้อยละผลได้ของเหลว (Daf) $= 100 \times \left[\dfrac{W_{Liq}}{W_{Daf}} \right]$

2. **การคำนวณร้อยละผลได้ของแข็ง**

ร้อยละผลได้ของแข็ง (Daf) $= 100 \times \left[\dfrac{W_{R}}{W_{Daf}} \right]$

3. **การคำนวณร้อยละผลได้ผลิตภัณฑ์แก๊ส**

ร้อยละผลได้ผลิตภัณฑ์แก๊ส (Daf) = 100 – ร้อยละผลิตภัณฑ์เหลว - ร้อยละผลิตภัณฑ์ของแข็ง

โดย

W_{Daf} = น้ำหนักเริ่มต้นที่ปราศจากความชื้น

W_{R} = น้ำหนักกากของแข็งที่ปราศจากความชื้น

W_{Liq} = น้ำหนักของผลิตภัณฑ์เหลว

4. **การคำนวณอัตราการไหลของแก๊สและเวลาที่ทำปฏิกิริยา**

อัตราการป้อน(Feed rate) = W_{EFB} / t (Kg/hr)

เวลาในการเกิดปฏิกิริยา (Residence time) = t/ W_{EFB} (sec)

โดย

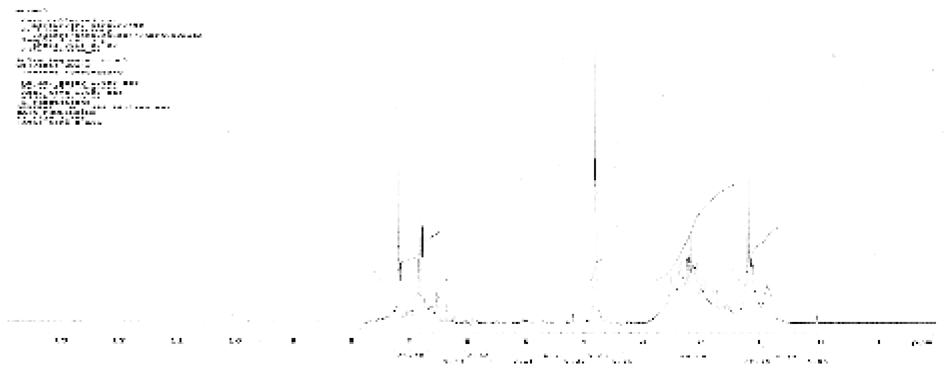
W_{EFB} = น้ำหนักของวัตถุดิบที่ได้ออกมาจากเตาปฏิกรณ์

t = เวลาทั้งหมดที่วัตถุดิบออกมาจากเตาปฏิกรณ์

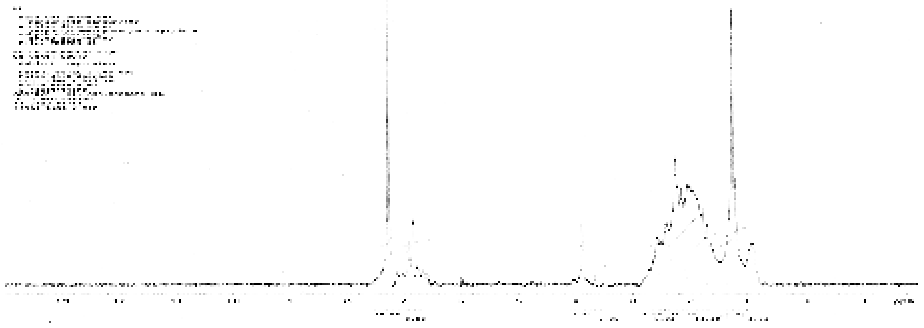
ภาคผนวก ค

การวิเคราะห์น้ำมันชีวภาพ

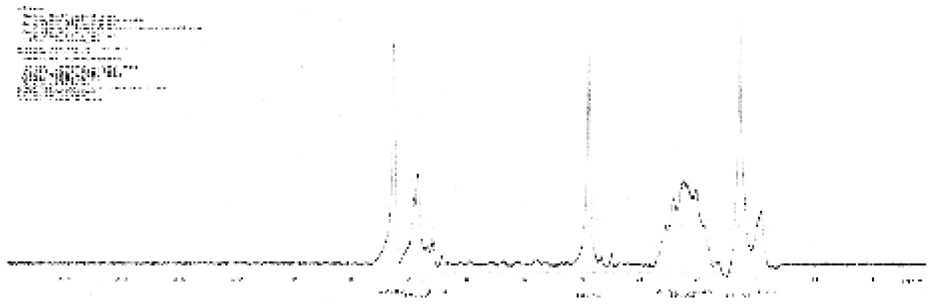
ค. 1 ภาพการวิเคราะห์น้ำมันชีวภาพโดยเทคนิคโปรตอน-นิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์ สเปกโตรสโกปี (ก) บรรยากาศปกติ (ข) บรรยากาศไนโตรเจน (ค) บรรยากาศไอน้ำ (ง) บรรยากาศผสม



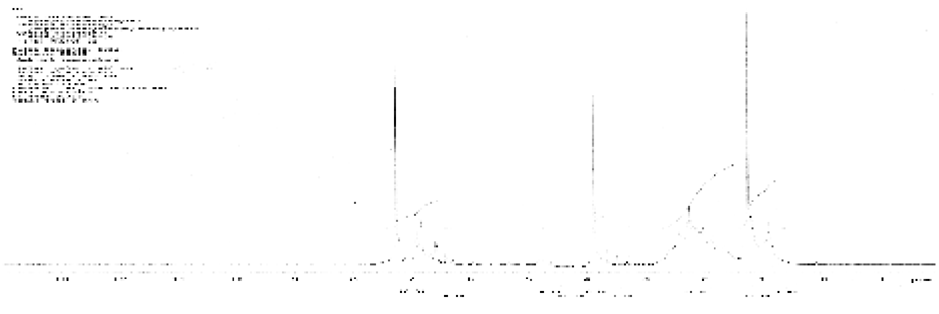
(ก)



(ข)



(ค)



(ง)

ประวัติผู้เขียนวิทยานิพนธ์

นายพีรพล เรืองวิไลรัตน์ เกิดเมื่อวันที่ 3 มกราคม 2527 ที่จังหวัดกรุงเทพมหานคร สำเร็จการศึกษาระดับมัธยมปลาย จากโรงเรียนมัธยมวัดดุสิตาราม จังหวัดกรุงเทพมหานคร สำเร็จการศึกษาระดับปริญญาตรีวิทยาศาสตร์บัณฑิต สาขาชีววิทยา คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยมหิดล ในปีการศึกษา 2549 และเข้าศึกษาต่อในหลักสูตรวิทยาศาสตร์มหาบัณฑิต สาขาเคมีเทคนิค ภาควิชาเคมีเทคนิค คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ปีการศึกษา 2552