

การทำให้เป็นของเหลวของซังข้าวโพดอิมเพรกเนตด้วยแอลคาไลในเอทานอล-น้ำภาวะเหนือวิกฤต



นายกอบโชค คำปวง

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

CHULALONGKORN UNIVERSITY

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต

สาขาวิชาเคมีเทคนิค ภาควิชาเคมีเทคนิค

คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ปีการศึกษา 2556

ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

บทคัดย่อและแฟ้มข้อมูลฉบับเต็มของวิทยานิพนธ์ตั้งแต่ปีการศึกษา 2554 ที่ให้บริการในคลังปัญญาจุฬาฯ (CUIR)

เป็นแฟ้มข้อมูลของนิสิตเจ้าของวิทยานิพนธ์ ที่ส่งผ่านทางบัณฑิตวิทยาลัย

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

LIQUEFACTION OF ALKALI IMPREGNATED CORNCOB IN SUPERCRITICAL ETHANOL-
WATER

Mr. Kobchok Khampuang

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

CHULALONGKORN UNIVERSITY

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 2013

Copyright of Chulalongkorn University

หัวข้อวิทยานิพนธ์

การทำให้เป็นของเหลวของซังข้าวโพดอิมเพรกเนตด้วย
แอลคาไลในเอทานอล-น้ำภาวะเหนือวิกฤต

โดย

นายกอบโชค คำปวง

สาขาวิชา

เคมีเทคนิค

อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก

ศาสตราจารย์ ดร. ภัทรพรรณ ประศาสน์สารกิจ

คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย อนุมัติให้หัวข้อวิทยานิพนธ์ฉบับนี้เป็นส่วนหนึ่ง
ของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรบัณฑิต

.....คณบดีคณะวิทยาศาสตร์

(ศาสตราจารย์ ดร. สุพจน์ ทารหนองบัว)

คณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์

.....ประธานกรรมการ

(รองศาสตราจารย์ ดร. เกียรติ พงษ์พานิช)

.....อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก

(ศาสตราจารย์ ดร. ภัทรพรรณ ประศาสน์สารกิจ)

.....กรรมการ

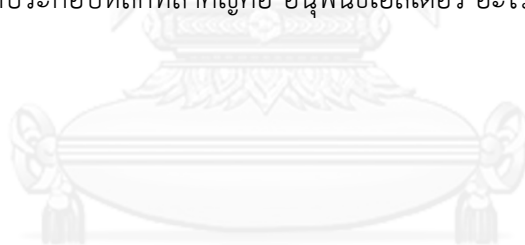
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. ชวลิต งามจรุสศิริวิชัย)

.....กรรมการภายนอกมหาวิทยาลัย

(ดร. อังคนา วงศ์ศิริวรรณ)

กอบโชค คำปวง : การทำให้เป็นของเหลวของซังข้าวโพดอิมเพรกเนตด้วยแอลคาไลในเอทานอล-น้ำภาวะเหนือวิกฤต. (LIQUEFACTION OF ALKALI IMPREGNATED CORNCOB IN SUPERCRITICAL ETHANOL-WATER) อ.ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก: ศ.ดร. ภัทรพรรณ ประศาสน์สารกิจ, 83 หน้า.

การแปรรูปซังข้าวโพดอิมเพรกเนตด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาแอลคาไลให้เป็นของเหลวด้วยเอทานอลและตัวทำละลายผสมเอทานอลและน้ำที่ภาวะเหนือวิกฤต โดยทำการทดลองในเครื่องปฏิกรณ์ที่ทนอุณหภูมิและความดันสูงแบบแบตช์ ขนาดความจุ 250 มิลลิลิตร เพื่อหาสภาวะที่เหมาะสมของการผลิตน้ำมันชีวภาพให้ได้ปริมาณมากที่สุด โดยศึกษาผลของอุณหภูมิ ตัวทำละลาย ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาและการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบวิธีเติมโดยตรงและแบบอิมเพรกเนต ต่อร้อยละการเปลี่ยนและผลได้ของน้ำมันชีวภาพ จากกรณีที่ไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาในการแปรรูปซังข้าวโพดให้เป็นของเหลวด้วยอัตราส่วนเอทานอลต่อน้ำที่ 5:5 โดยปริมาตร อุณหภูมิ 340 องศาเซลเซียส ความดันไฮโดรเจนเริ่มต้น 4.0 เมกะพาสคัล ได้ร้อยละผลได้น้ำมันสูงสุดคือ 49.0 และร้อยละการเปลี่ยนคือ 93.4 และกรณีการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาพบว่า กรณีการใช้โพแทสเซียมไฮดรอกไซด์และโซเดียมไฮดรอกไซด์แบบเติมโดยตรงที่ให้ร้อยละผลได้ของน้ำมันชีวภาพ (57.5 และ 56.4 ตามลำดับ) มากกว่ากรณีแบบอิมเพรกเนตด้วยโพแทสเซียม (43.3) และโซเดียม (45.2) สำหรับค่าความร้อนของผลิตภัณฑ์น้ำมันชีวภาพที่ได้จากการใช้แอลคาไลแบบเติมโดยตรง (32.2-35.3 MJ/kg) มีค่าสูงกว่าซังข้าวโพด (19.1 MJ/kg) จากการวิเคราะห์หาองค์ประกอบของน้ำมันด้วย GC/MS พบว่ามีองค์ประกอบหลักที่สำคัญคือ อนุพันธ์เอสเทอร์ อะโรมาติกและไซลอคเซน



จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
CHULALONGKORN UNIVERSITY

ภาควิชา เคมีเทคนิค

ลายมือชื่อนิสิต

สาขาวิชา เคมีเทคนิค

ลายมือชื่อ อ.ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก

ปีการศึกษา 2556

5571915823 : MAJOR CHEMICAL TECHNOLOGY

KEYWORDS: ALKALI / CORNCOB / IMPREGNATED / LIQUEFACTION / SUPERCRITICAL

KOBCHOK KHAMPUANG: LIQUEFACTION OF ALKALI IMPREGNATED CORNCOB IN SUPERCRITICAL ETHANOL-WATER. ADVISOR: PROF. PATTARAPAN PRASASSARAKICH, Ph.D., 83 pp.

The liquefaction of alkali impregnated corncob in supercritical ethanol/water was performed in a 250 mL batch reactor to find the optimum condition for bio-oil production. The effect of temperature, solvent, catalyst amount direct alkali addition and impregnated corncob on conversion and bio-oil yield were investigated. For non-catalytic liquefaction using ethanol/water ratio of 5:5 as a solvent, a maximum oil yield of 49.0% and conversion of 93.4% were obtained at 340 °C, initial H₂ pressure of 4.0 MPa. For catalytic liquefaction with alkali addition compared with impregnated corncob at the same condition, the oil yield of corncob liquefaction with KOH addition (57.5%) and NaOH addition (56.4%) was higher than that of impregnated corncob liquefaction (43.3% and 45.2% for impregnated K and Na, respectively). The bio-oil from liquefaction with direct alkali addition had higher heating value (32.2-35.3 MJ/kg) than the original corncob (19.1 MJ/kg). From GC/MS analysis of the oil products, the dominant components were found to be ester, aromatic and siloxane.



Department: Chemical Technology Student's Signature

Field of Study: Chemical Technology Advisor's Signature

Academic Year: 2013

กิตติกรรมประกาศ

วิทยานิพนธ์ฉบับนี้สำเร็จลุล่วงได้ด้วยดีด้วยความช่วยเหลืออย่างดียิ่งของ ศาสตราจารย์ ดร. ภัทรพรรณ ประศาสน์สารกิจ อาจารย์ที่ปรึกษา ซึ่งท่านได้ให้คำแนะนำและข้อคิดเห็นต่างๆ ด้วยดี ตลอดจนรวมทั้งคณาจารย์ทุกท่านในภาควิชาเคมีเทคนิคที่ได้ให้คำแนะนำในงานวิจัยนี้

งานวิจัยนี้ สำเร็จลุล่วงได้ด้วยดีโดยได้รับการสนับสนุนเงินทุนจากภาควิชาเคมีเทคนิค คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ผู้วิจัยจึงขอขอบพระคุณมา ณ ที่นี้

ขอกราบขอบพระคุณ รองศาสตราจารย์ ดร. เก็จวลี พุกษาทร ประธานกรรมการสอบวิทยานิพนธ์ ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. ชวลิต งามจรัสศรีวิชัย และ ดร.อังคณา วงศ์ศิริวรรณ กรรมการสอบวิทยานิพนธ์ ที่กรุณาให้คำแนะนำในการจัดทำวิทยานิพนธ์ให้มีความสมบูรณ์

ขอขอบพระคุณเจ้าหน้าที่ทุกท่านของภาควิชาเคมีเทคนิค คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ที่ให้ความช่วยเหลือในการอำนวยความสะดวกการใช้เครื่องมือในการทดลองและห้องปฏิบัติการ

สุดท้ายนี้กราบขอบพระคุณบิดา มารดา ญาติพี่น้อง ที่ให้ความช่วยเหลือ เป็นกำลังใจอย่างดี และให้การสนับสนุนจนสำเร็จการศึกษา รวมทั้งขอขอบคุณพี่ๆ เพื่อนๆ ทุกคนที่ให้กำลังใจช่วยเหลือและให้คำแนะนำด้วยดีเสมอมา

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
CHULALONGKORN UNIVERSITY

สารบัญ

หน้า

บทคัดย่อภาษาไทย.....	ง
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ	จ
กิตติกรรมประกาศ	ฉ
สารบัญ.....	ช
สารบัญตาราง.....	ญ
สารบัญภาพ.....	ฎ
บทที่ 1 บทนำ.....	1
1.1 ความเป็นมาและความสำคัญ.....	1
1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย	2
1.3 ขอบเขตของงานวิจัย	2
1.4 ขั้นตอนการดำเนินงานวิจัย.....	2
1.5 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับจากงานวิจัย.....	3
บทที่ 2 ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง	4
2.1 ชีวมวล.....	4
2.2 ศักยภาพชีวมวลในประเทศไทย.....	5
2.3 องค์ประกอบของชีวมวล	7
2.3.1 องค์ประกอบทั่วไปของสารชีวมวล.....	7
2.4 ชั่งข้าวโพด.....	9
2.4.1 ศักยภาพพลังงานชีวมวลคงเหลือจากข้าวโพด	10
2.5 การแปรรูปชีวมวลเป็นพลังงาน	11
2.5.1 กระบวนการทางชีวเคมี.....	11
2.5.2 กระบวนการทางเคมีความร้อน	12
2.6 น้ำมันชีวภาพ.....	18
2.7 ของไหลภาวะเหนือวิกฤต	20
2.8 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	23
บทที่ 3 เครื่องมือและวิธีการทดลอง.....	27
3.1 เครื่องมือและอุปกรณ์ที่ใช้ในงานวิจัย	27

3.2 สารตั้งต้นและสารเคมี	28
3.3 การดำเนินการวิจัย	29
3.3.1 การเตรียมตัวอย่างซังข้าวโพด	29
3.3.2 การกำจัดสารอนินทรีย์ก่อนการอิมเพรกเนต.....	29
3.3.3 การอิมเพรกเนตซังข้าวโพดด้วยโลหะแอลคาไล	29
3.3.4 การวิเคราะห์สมบัติของซังข้าวโพด	30
3.3.5 ศึกษาผลของอุณหภูมิ.....	30
3.3.6 ศึกษาผลของตัวทำละลายผสม.....	30
3.3.7 ศึกษาวิธีการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา.....	31
3.4 ขั้นตอนการดำเนินงานวิจัย.....	31
3.4.1 การแปรรูปซังข้าวโพดให้เป็นของเหลว	32
3.4.2 การวิเคราะห์สมบัติของผลิตภัณฑ์ของเหลว	33
3.4.3 การคำนวณผลลัพธ์จากการทดลอง.....	33
บทที่ 4 ผลการทดลองและการวิเคราะห์ผลการทดลอง.....	34
4.1 การวิเคราะห์สมบัติของซังข้าวโพด.....	34
4.2 การแปรรูปซังข้าวโพดโดยไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา.....	35
4.2.1 ผลของอุณหภูมิ (Effect of temperature)	35
4.2.2 ผลของตัวทำละลาย (Effect of solvent).....	38
4.3 การแปรรูปซังข้าวโพดโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบวิธีเดิมโดยตรง	41
4.4 การแปรรูปซังข้าวโพดโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบวิธีอิมเพรกเนต	47
4.4.1 การวิเคราะห์หาปริมาณสารอนินทรีย์ในซังข้าวโพด	47
4.4.2 การแปรรูปซังข้าวโพดโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบวิธีอิมเพรกเนต	48
4.5 การวิเคราะห์องค์ประกอบของน้ำมันชีวภาพด้วย GC/MS	56
4.5.1 น้ำมันชีวภาพจากการแปรรูปซังข้าวโพดโดยไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา.....	56
4.5.2 น้ำมันชีวภาพจากการแปรรูปซังข้าวโพดโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา.....	58
บทที่ 5 สรุปผลการทดลอง และข้อเสนอแนะ	61
5.1 สรุปผลวิจัย.....	61

5.2 ข้อเสนอแนะ.....	62
รายการอ้างอิง.....	63
ภาคผนวก ก.....	68
ภาคผนวก ข.....	76
ภาคผนวก ค.....	78
ประวัติผู้เขียนวิทยานิพนธ์.....	83



จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
CHULALONGKORN UNIVERSITY

สารบัญตาราง

	หน้า
ตารางที่ 2.1 ปริมาณชีวมวลชนิดต่างๆ (ยกเว้นไม้พืน) ที่ผลิตได้ในประเทศไทย ปีเพาะปลูก 2540/41	6
ตารางที่ 2.2 สมบัติของน้ำมันที่ได้จากลิกวิแฟคชัน	16
ตารางที่ 2.3 ความแตกต่างของปฏิกิริยา catalytic และ thermal cracking	17
ตารางที่ 2.4 สมบัติเชื้อเพลิงของน้ำมันชีวภาพที่ได้จากไพโรไลซิสที่อุณหภูมิ 700 °C	20
ตารางที่ 2.5 เปรียบเทียบสมบัติกายภาพของก๊าซ คาร์บอนไดออกไซด์ที่ภาวะเหนือวิกฤต และของเหลว	21
ตารางที่ 3.1 อุณหภูมิวิกฤต และความดันวิกฤตของตัวทำละลายภาวะเหนือวิกฤต	30
ตารางที่ 4.1 การวิเคราะห์แบบประมาณ แบบแยกธาตุ และองค์ประกอบของซังข้าวโพด	34
ตารางที่ 4.2 ผลของอุณหภูมิต่อร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์ ค่าความร้อน และการวิเคราะห์แบบแยกธาตุของน้ำมันชีวภาพ	37
ตารางที่ 4.3 ผลของอุณหภูมิต่อการวิเคราะห์แบบแยกธาตุ และค่าความร้อนของกากของแข็ง	38
ตารางที่ 4.4 ผลของอัตราส่วนตัวทำละลายต่อร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์ ค่าความร้อน และการวิเคราะห์แบบแยกธาตุของน้ำมันชีวภาพ	40
ตารางที่ 4.5 ผลของอัตราส่วนตัวทำละลายต่อการวิเคราะห์แบบแยกธาตุ และค่าความร้อนของกากของแข็ง	40
ตารางที่ 4.6 ผลของชนิดและปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาแบบวิธีเติมโดยตรงต่อร้อยละผลได้ผลิตภัณฑ์ ค่าความร้อน และการวิเคราะห์แบบแยกธาตุของน้ำมันชีวภาพ	45
ตารางที่ 4.7 ผลของชนิดและปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาแบบวิธีเติมโดยตรงต่อการวิเคราะห์แบบแยกธาตุ และค่าความร้อนของกากของแข็ง	46
ตารางที่ 4.8 ผลของการวิเคราะห์หาปริมาณสารอินทรีย์ในตัวอย่างซังข้าวโพด	48
ตารางที่ 4.9 ผลของชนิดและปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาแบบวิธีอิมเพกเนตต่อร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์ ค่าความร้อน และการวิเคราะห์แบบแยกธาตุของน้ำมันชีวภาพ	52
ตารางที่ 4.10 การเปรียบเทียบร้อยละการเปลี่ยนของชีวมวล ร้อยละผลได้ของเหลวของงานวิจัยที่ผ่านมากับงานวิจัยนี้	55
ตารางที่ 4.11 ผลของอุณหภูมิต่อองค์ประกอบผลิตภัณฑ์น้ำมันจากการแปรรูปซังข้าวโพดที่อัตราส่วนเอทานอลต่อน้ำ 10:0 โดยปริมาตร ความดันไฮโดรเจนเริ่มต้น 4.0 เมกะพาสคัล	57

ตารางที่ 4.12	ผลของอุณหภูมิและอัตราเอทานอลต่อน้ำตองค์ประกอบผลิตภัณฑ์น้ำมันจากการแปรรูปซังข้าวโพดที่แยกตามประเภทของสารประกอบ	58
ตารางที่ 4.13	ผลของตัวเร่งปฏิกิริยาตองค์ประกอบผลิตภัณฑ์น้ำมันจากการแปรรูปซังข้าวโพด	59
ตารางที่ 4.14	ผลของตัวเร่งปฏิกิริยาตองค์ประกอบผลิตภัณฑ์น้ำมันจากการแปรรูปซังข้าวโพดที่แยกตามประเภทของสารประกอบ	60



สารบัญภาพ

	หน้า
ภาพที่ 2.1 เปรียบเทียบวัฏจักรคาร์บอนระหว่างสารชีวมวลและฟอสซิล	4
ภาพที่ 2.2 โครงสร้างของเซลลูโลส	7
ภาพที่ 2.3 โครงสร้างของเฮมิเซลลูโลส	8
ภาพที่ 2.4 โครงสร้างเคมีของลิกนิน	8
ภาพที่ 2.7 สถิติการปลูกข้าวโพดในไทย	10
ภาพที่ 2.8 แผนภาพแสดงการวิเคราะห์ศักยภาพพลังงานชีวมวลคงเหลือจากข้าวโพด	10
ภาพที่ 2.9 การเปลี่ยนแปลงองค์ประกอบระหว่างเกิดปฏิกิริยาไพโรไลซิส	14
ภาพที่ 2.10 ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นในน้ำที่ความดันและอุณหภูมิสูง	15
ภาพที่ 2.11 FTIR สเปกตรัมจากน้ำมันชีวภาพทั้ง 3 ชนิด	19
ภาพที่ 2.12 เฟสไดอะแกรมของของไหลภาวะเหนือวิกฤต	21
ภาพที่ 3.1 เครื่องปฏิกรณ์ Parr Reactor Model 4843	27
ภาพที่ 3.2 ขั้นตอนการแปรรูปซังข้าวโพดให้เป็นของเหลว	31
ภาพที่ 4.1 ผลของอุณหภูมิต่อร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์จากกระบวนการแปรรูปซังข้าวโพด	36
ภาพที่ 4.2 เทอร์โมแกรม (TG/DTG) ของซังข้าวโพดที่อัตราการให้ความร้อน 10 °C/min.	36
ภาพที่ 4.3 ผลของอัตราส่วนตัวทำละลายต่อร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์จากกระบวนการแปรรูปซังข้าวโพด	39
ภาพที่ 4.4 ผลของชนิดและปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยาโซเดียมไฮดรอกไซด์แบบเติมโดยตรง (Direct addition) ต่อการแปรรูปซังข้าวโพด	43
ภาพที่ 4.5 ผลของชนิดและปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยาโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์แบบเติมโดยตรง (Direct addition) ต่อการแปรรูปซังข้าวโพด	44
ภาพที่ 4.6 ผลการวิเคราะห์หาปริมาณสารอินทรีย์ในตัวอย่างซังข้าวโพด	47
ภาพที่ 4.7 ผลของชนิดและปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยาโซเดียมแบบอิมเพรกเนต (Impregnation) ต่อการแปรรูปซังข้าวโพด	50
ภาพที่ 4.8 ผลของชนิดและปริมาณของโพแทสเซียมแบบอิมเพรกเนต (Impregnation) ต่อการแปรรูปซังข้าวโพด	51
ภาพที่ 4.9 การสลายตัวทางความร้อนของซังข้าวโพดที่ถูกอิมเพรกเนตด้วยโซเดียมไฮดรอกไซด์	53

ภาพที่ 4.10 การสลายตัวทางความร้อนของซังข้าวโพดที่ถูกอิมเพรกเนตด้วยโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์	54
ภาพที่ ค1 โครมาโทกราฟของผลิตภัณฑ์น้ำมัน ภาวะการทดลอง 300 องศาเซลเซียส อัตราส่วนตัวทำละลายเอทานอลต่อน้ำที่ 10:0 โดยปริมาตร	78
ภาพที่ ค2 โครมาโทกราฟของผลิตภัณฑ์น้ำมัน ภาวะการทดลอง 340 องศาเซลเซียส อัตราส่วนตัวทำละลายเอทานอลต่อน้ำที่ 10:0 โดยปริมาตร	79
ภาพที่ ค3 โครมาโทกราฟของผลิตภัณฑ์น้ำมัน ภาวะการทดลอง 340 องศาเซลเซียส อัตราส่วนตัวทำละลายเอทานอลต่อน้ำที่ 9:1 โดยปริมาตร	79
ภาพที่ ค4 โครมาโทกราฟของผลิตภัณฑ์น้ำมัน ภาวะการทดลอง 340 องศาเซลเซียส อัตราส่วนตัวทำละลายเอทานอลต่อน้ำที่ 7:3 โดยปริมาตร	80
ภาพที่ ค5 โครมาโทกราฟของผลิตภัณฑ์น้ำมัน ภาวะการทดลอง 340 องศาเซลเซียส อัตราส่วนตัวทำละลายเอทานอลต่อน้ำที่ 5:5 โดยปริมาตร	80
ภาพที่ ค6 โครมาโทกราฟของผลิตภัณฑ์น้ำมัน ภาวะการทดลอง 340 องศาเซลเซียส อัตราส่วนตัวทำละลายเอทานอลต่อน้ำที่ 5:5 โดยปริมาตร ตัวเร่งปฏิกิริยา โซเดียมไฮดรอกไซด์ ร้อยละ 5 โดยน้ำหนัก แบบวิธีเติมโดยตรง	81
ภาพที่ ค7 โครมาโทกราฟของผลิตภัณฑ์น้ำมัน ภาวะการทดลอง 340 องศาเซลเซียส อัตราส่วนตัวทำละลายเอทานอลต่อน้ำที่ 5:5 โดยปริมาตร ตัวเร่งปฏิกิริยา โซเดียมไฮดรอกไซด์ ร้อยละ 5 โดยน้ำหนัก แบบวิธีอิมเพรกเนต	81
ภาพที่ ค8 โครมาโทกราฟของผลิตภัณฑ์น้ำมัน ภาวะการทดลอง 340 องศาเซลเซียส อัตราส่วนตัวทำละลายเอทานอลต่อน้ำที่ 5:5 โดยปริมาตร ตัวเร่งปฏิกิริยา โพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ ร้อยละ 5 โดยน้ำหนัก แบบวิธีเติมโดยตรง	82
ภาพที่ ค9 โครมาโทกราฟของผลิตภัณฑ์น้ำมัน ภาวะการทดลอง 340 องศาเซลเซียส อัตราส่วนตัวทำละลายเอทานอลต่อน้ำที่ 5:5 โดยปริมาตร ตัวเร่งปฏิกิริยา โพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ ร้อยละ 5 โดยน้ำหนัก แบบวิธีอิมเพรกเนต	82

บทที่ 1

บทนำ

1.1 ความเป็นมาและความสำคัญ

ในปัจจุบันความต้องการใช้พลังงานได้เพิ่มสูงขึ้น และภาวะการขาดแคลนของพลังงาน โดยเฉพาะอย่างยิ่งพลังงานปิโตรเลียมซึ่งเป็นแหล่งพลังงานหลักที่ใช้ในปัจจุบัน ส่งผลให้ราคาเชื้อเพลิงมีราคาที่สูงขึ้น ดังนั้นจึงมีการค้นคว้าและวิจัยแหล่งพลังงานใหม่ โดยแหล่งพลังงานทางเลือกที่น่าสนใจ คือ แหล่งพลังงานจากการแปรรูปชีวมวล ซึ่งเป็นสารอินทรีย์ที่กักเก็บพลังงานจากธรรมชาติ สามารถนำมาใช้ผลิตพลังงานได้ การใช้ชีวมวลช่วยลดการปล่อยแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ อีกทั้งยังมีสารประกอบกำมะถันและไนโตรเจนซึ่งเป็นแก๊สพิษในปริมาณน้อย เป็นผลให้การใช้ชีวมวลช่วยรักษาสีสิ่งแวดล้อม ในประเทศไทยซึ่งเป็นประเทศเกษตรกรรม พบว่ามีวัสดุเหลือทิ้งทางการเกษตรเกิดขึ้นเป็นจำนวนมาก เช่น แกลบ ฟางข้าว ชังข้าวโพด และชานอ้อย เป็นต้น จึงมีการศึกษาการแปรรูปวัสดุเหลือทิ้งเหล่านี้ไปเป็นเชื้อเพลิงเหลว หรือน้ำมันชีวภาพ เพื่อเพิ่มมูลค่าและลดปัญหาสิ่งแวดล้อมที่เกิดขึ้น ชังข้าวโพดเป็นอีกหนึ่งในชีวมวลที่น่าสนใจ ส่วนใหญ่ได้จากการสีข้าวโพดเพื่อนำเมล็ดไปใช้งาน ชังข้าวโพดมีประโยชน์หลายอย่าง เช่น นำไปเป็นวัตถุดิบผลิตแอลกอฮอล์ เป็นอาหารผสมกับโมลาสเพื่อเลี้ยงสัตว์ ชังข้าวโพดนั้นมีค่าความร้อนสูงเมื่อเทียบกับชีวมวลอื่นๆ ดังนั้นชังข้าวโพดจึงเป็นชีวมวลที่น่าสนใจในการนำมาผลิตน้ำมันชีวภาพ

กระบวนการแปรรูปชีวมวลที่ได้รับความนิยมในปัจจุบันสามารถจำแนกได้ 2 เทคโนโลยีหลักๆ คือ กระบวนการทางชีวเคมี (Biochemical Conversion Process) และกระบวนการทางเคมีความร้อน (Thermochemical Conversion Process) โดยกระบวนการทางเคมีที่นิยมแปรรูปชีวมวลเพื่อผลิตพลังงานนั้นมีอยู่ 2 กระบวนการ คือ กระบวนการไพโรไลซิส (Pyrolysis) และกระบวนการทำให้เป็นของเหลว (Liquefaction) แต่เนื่องจากกระบวนการทำให้เป็นของเหลวมีข้อดีคือ ทำที่อุณหภูมิต่ำกว่า และไม่ต้องทำให้ชีวมวลแห้งก่อนใช้ในกระบวนการ รวมทั้งตัวทำละลายที่ใช้ อยู่ในภาวะเหนือวิกฤต ซึ่งมีสมบัติอยู่ระหว่างแก๊สและของเหลว ทำให้เกิดการละลายได้ดี และในขณะเดียวกันก็มีความหนืด และการแพร่กระจายใกล้เคียงกับก๊าซ นอกจากนี้ตัวทำละลายบางชนิดยังสามารถเป็นแหล่งไฮโดรเจนให้แก่ระบบอีกด้วย ดังนั้นในงานวิจัยนี้จึงมุ่งเน้นการศึกษากระบวนการแปรรูปชีวมวลให้เป็นน้ำมันชีวภาพด้วยตัวทำละลายผสมระหว่างเอทานอล-น้ำในภาวะเหนือวิกฤต หาภาวะที่เหมาะสมของกระบวนการ รวมทั้งศึกษาผลของการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาในระบบเพื่อให้ได้ผลิตภัณฑ์ที่มีปริมาณและคุณภาพสูงสุด

1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย

1. ศึกษาการทำให้เป็นของเหลวของซังข้าวโพดอิมเพรกเนตด้วยแอลคาไลให้เป็นน้ำมันชีวภาพในสารละลายของเอทานอล-น้ำภาวะเหนือวิกฤต
2. ศึกษาผลของอุณหภูมิ ตัวทำละลาย และการอิมเพรกเนตตัวเร่งปฏิกิริยาต่อผลได้และองค์ประกอบของน้ำมันชีวภาพที่ได้

1.3 ขอบเขตของงานวิจัย

1. ศึกษาสมบัติกายภาพของชีวมวล โดยการวิเคราะห์แบบประมาณและการแยกธาตุ
2. ศึกษากระบวนการอิมเพรกเนตซังข้าวโพดด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาแอลคาไล
3. ศึกษาผลของตัวแปรต่อร้อยละการเปลี่ยนและร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นในกระบวนการทำซังข้าวโพดให้เป็นของเหลวด้วยตัวทำละลายภาวะเหนือวิกฤต
4. วิเคราะห์องค์ประกอบแบบแยกธาตุ ค่าความร้อนของผลิตภัณฑ์จากการสลายตัวทางความร้อนของซังข้าวโพด และซังข้าวโพดอิมเพรกเนตด้วยแอลคาไล รวมถึงวิเคราะห์หาองค์ประกอบของผลิตภัณฑ์ของเหลวด้วยเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟกับแมสสเปกโทมิเตอร์

1.4 ขั้นตอนการดำเนินงานวิจัย

1. ค้นคว้าเอกสารและข้อมูลที่เกี่ยวข้องที่มีในอดีตทั้งในและต่างประเทศ
2. เตรียมชีวมวล ได้แก่ ซังข้าวโพด สารเคมี และเครื่องมืออุปกรณ์ที่ใช้ในการทดลอง
3. วิเคราะห์สมบัติของซังข้าวโพด
 - ค่าความร้อนของชีวมวล (Gross calorific value) ตาม ASTM D3177-02
 - องค์ประกอบชีวมวลโดยประมาณ (Proximate analysis): ความชื้น เถ้า สารระเหย และคาร์บอนคงตัวตาม ASTM D3172 – 3175
 - องค์ประกอบชีวมวลแบบแยกธาตุ ได้แก่ คาร์บอน ไฮโดรเจน และไนโตรเจน ตาม ASTM D5291-96
 - วิเคราะห์สมบัติการสลายตัวของชีวมวลด้วยเทคนิค Thermogravimetric analysis (TGA)

4. การทำให้เป็นของเหลวของซังข้าวโพดโดยไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาใน Parr reactor ขนาด 250 มิลลิลิตร โดยศึกษาผลของอุณหภูมิ (300-360 °C) และความเข้มข้นของตัวทำละลาย (อัตราส่วนเอทานอลต่อน้ำ = 5:5, 7:3, 9:1 และ 10:0 โดยปริมาตร) ต่อร้อยละการเปลี่ยนผลได้น้ำมันชีวภาพ กากของแข็ง และก๊าซ
5. นำผลิตภัณฑ์ของเหลวและกากของแข็งที่ได้ออกมา และทำการแยกทั้งสองส่วนจากกันด้วย แอซีโตนและน้ำ จากนั้นนำไปกรองและระเหยตัวทำละลายออกจากผลิตภัณฑ์ด้วยเครื่องระเหยแบบหมุน ชั่งน้ำหนักผลิตภัณฑ์ของเหลวและของแข็งที่ได้ เพื่อใช้ในการคำนวณร้อยละการเปลี่ยน ร้อยละผลได้ของกากของแข็ง ของเหลว และก๊าซ
6. นำซังข้าวโพดมาอิมเพรกเนตด้วย NaOH และ KOH โดยศึกษาผลของอุณหภูมิ (300-360 °C) ความเข้มข้นของตัวทำละลาย (อัตราส่วนเอทานอลต่อน้ำ = 5:5, 7:3, 9:1 และ 10:0 โดยปริมาตร) และปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา (2%, 5% และ 10% ต่อน้ำหนักของชีวมวลที่ใช้) ต่อร้อยละการเปลี่ยน ผลได้น้ำมันชีวภาพ กากของแข็ง และก๊าซ
7. วิเคราะห์องค์ประกอบของผลิตภัณฑ์ของเหลว
 - Gas Chromatography/Mass Spectroscopy (GC/MS)
 - ค่าความร้อนของน้ำมันชีวภาพตาม ASTM D2015
 - องค์ประกอบต่างๆ ได้แก่ คาร์บอน ไฮโดรเจน และไนโตรเจน
8. วิเคราะห์ข้อมูล สรุปผล และเขียนวิทยานิพนธ์

1.5 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับจากงานวิจัย

1. ได้ภาวะที่เหมาะสมในการแปรรูปซังข้าวโพดให้เป็นน้ำมันชีวภาพ และได้เชื้อเพลิงเหลวที่มีสมบัติดีขึ้น
2. ได้รู้ถึงผลได้ของผลิตภัณฑ์ที่ได้จากความแตกต่างระหว่างวิธีเติมตัวเร่งปฏิกิริยาโดยตรง และแบบอิมเพรกเนต

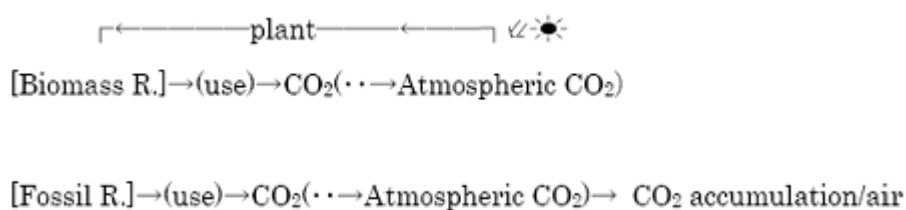
บทที่ 2

ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

2.1 ชีวมวล [1-3]

ชีวมวล (Biomass) เป็นสารอินทรีย์ที่เป็นแหล่งกักเก็บพลังงานจากธรรมชาติและสามารถนำมาใช้ผลิตพลังงานได้ เช่น เศษวัสดุเหลือใช้ทางการเกษตร หรือกากจากกระบวนการผลิตในอุตสาหกรรมเกษตร เช่น แกลบ ได้จากการสีข้าวเปลือก ชานอ้อย ได้จากการผลิตน้ำตาลทราย เศษไม้ ได้จากการแปรรูปไม้ยางพาราหรือไม้ยูคาลิปตัสเป็นส่วนใหญ่ กากปาล์ม ได้จากการสกัดน้ำมันปาล์มดิบออกจากผลปาล์มสด ซึ่งข้าวโพด ได้จากการสีข้าวโพดเพื่อเอาเมล็ดตอก เป็นต้น ชีวมวลสามารถเปลี่ยนเป็นพลังงานได้ เพราะขั้นตอนของการเจริญเติบโตนั้น พืชใช้คาร์บอนไดออกไซด์ และน้ำ แล้วเปลี่ยนพลังงานจากแสงอาทิตย์ผ่านกระบวนการสังเคราะห์แสงได้ออกมาเป็นแป้งและน้ำตาล แล้วกักเก็บไว้ตามส่วนต่างๆ ของพืช ดังนั้นเมื่อนำพืชมาเป็นเชื้อเพลิงก็จะได้พลังงานออกมา การใช้ประโยชน์จากพลังงานชีวมวล สามารถใช้ได้ทั้งในรูปของพลังงานความร้อน ไอน้ำ หรือผลิตเป็นกระแสไฟฟ้า โดยจะใช้เชื้อเพลิงชีวมวลชนิดใดชนิดหนึ่งที่กล่าวมาข้างต้น หรือหลายชนิดรวมกันก็ได้ นอกจากนี้ การผลิตพลังงานจากเชื้อเพลิงชีวมวลด้วยเทคโนโลยีที่เหมาะสม จะไม่ก่อให้เกิดมลภาวะและไม่สร้างสภาวะเรือนกระจก เนื่องจากการปลูกทดแทน ทำให้ก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์เกิดการหมุนเวียนและไม่มีการปลดปล่อยเพิ่ม โดยรวมแล้วชีวมวล ก็คือวัสดุที่มาจากสิ่งมีชีวิตที่เหลือจากการนำไปใช้ประโยชน์แล้ว และได้นำกลับมาใหม่ใช้ให้เกิดประโยชน์อีกครั้งนั่นเอง

แหล่งกำเนิดของสารชีวมวลสามารถใช้ได้ไม่มีวันหมด เพราะวงจรการผลิตชีวมวล คือวงจรของพืชที่มีระยะเวลาสั้น ต่างจากถ่านหินหรือน้ำมันที่ต้องอาศัยการทับถมเป็นเวลาหลายล้านปี ซึ่งมีอยู่อย่างจำกัดและไม่ยั่งยืน โดยการเผาไหม้ของเชื้อเพลิงฟอสซิลยังปล่อยก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ซึ่งส่งผลกระทบต่อสภาพภูมิอากาศของโลก ดังภาพที่ 2.1 โดยเงื่อนไขของระบบชีวมวล คือ การรักษาสมดุลของการเก็บเกี่ยวเกี่ยวกับความเร็วในการเจริญเติบโต และระบบรักษาสิ่งแวดล้อมของพืชที่เพาะปลูก ถ้าไม่สมดุล ความยั่งยืนของสารชีวมวลก็จะหายไป



ภาพที่ 2.1 เปรียบเทียบวัฏจักรคาร์บอนระหว่างสารชีวมวลและฟอสซิล [1]

องค์ประกอบของชีวมวลหรือสสารทั่วไปจะแบ่งออกเป็น 3 ส่วนหลัก คือ

ความชื้น (Moisture) หมายถึงปริมาณน้ำที่มีอยู่ ชีวมวลส่วนมากมีความชื้นค่อนข้างสูง เพราะเป็นผลผลิตทางการเกษตร ถ้าต้องการนำชีวมวลเป็นพลังงานโดยการเผาไหม้ ความชื้นไม่ควรเกิน 50 เปอร์เซ็นต์

ส่วนที่เผาไหม้ได้ (Combustible substance) แบ่งออกได้เป็น 2 ส่วน คือส่วนที่ระเหย ลุกเผาไหม้ได้ง่าย (Volatile matter) และส่วนที่เผาไหม้ยาก (Fixed carbon) ดังนั้นชีวมวลใดที่มีค่าระเหย (Volatile matter) สูง แสดงว่าติดไฟได้ง่าย

ส่วนที่เผาไหม้ไม่ได้ คือเถ้า (Ash) ชีวมวลส่วนใหญ่มีเถ้าประมาณ 1-3 เปอร์เซ็นต์ ยกเว้น แกลบและฟางข้าว จะมีเถ้าประมาณ 10-20 เปอร์เซ็นต์ ซึ่งจะมีปัญหาในการเผาไหม้และกำจัดพอสมควร

2.2 ศักยภาพชีวมวลในประเทศไทย [4, 5]

เนื่องจากประเทศไทยไม่ได้มีแหล่งพลังงานเชิงพาณิชย์ภายในประเทศที่มากพอต่อความต้องการ ทำให้ต้องพึ่งพลังงานจากต่างประเทศประมาณร้อยละ 60 ของความต้องการพลังงานเชิงพาณิชย์ทั้งหมด ดังนั้น เพื่อให้มั่นใจว่าในอนาคตเราจะมีพลังงานใช้กันอย่างพอเพียง แนวทางการพัฒนาพลังงานของประเทศ จึงต้องคำนึงถึงการใช้ทรัพยากรพลังงานที่มีอยู่อย่างจำกัด ให้มีการใช้อย่างมีประสิทธิภาพมากที่สุด และต้องพิจารณาเลือกใช้เชื้อเพลิงที่มีราคาถูก ที่มีปริมาณที่เพียงพอ และแน่นอน มีการกระจายแหล่งเชื้อเพลิงหลายชนิด เพื่อกระจายความเสี่ยง และต้องเป็นเชื้อเพลิงที่มีผลกระทบต่อสภาวะแวดล้อมน้อย

ประเทศไทยนับเป็นประเทศเกษตรกรรมที่สำคัญแห่งหนึ่งของโลก ประชาชนมากกว่าร้อยละ 50 ประกอบอาชีพเกษตรกรรม ผลพลอยได้ที่สำคัญนอกเหนือจากผลผลิตทางการเกษตรก็คือ วัสดุเหลือทิ้งทางการเกษตร เช่น ฟางข้าว แกลบ กากอ้อย กาก ใบ และทะลายปาล์ม เป็นต้น โดยชีวมวลเหล่านี้เป็นพลังงานที่ใช้ไม่หมด มีแหล่งพลังงานอยู่ภายในประเทศ และมีผลกระทบต่อสภาวะแวดล้อมน้อย จึงเป็นทางเลือกหนึ่งที่สำคัญในการพัฒนาศักยภาพของพลังงานจากชีวมวล

ปริมาณชีวมวลที่สามารถผลิตได้ภายในประเทศ แปรผันและขึ้นอยู่กับปริมาณผลผลิตทางการเกษตรของประเทศ จากสถิติการเกษตรของประเทศไทย สำนักงานเศรษฐกิจการเกษตรและสหกรณ์ ปริมาณชีวมวลที่ผลิตได้รวมทั้งประเทศ ในปี 2552 จะได้ปริมาณชีวมวลประมาณ 142 ล้านตัน หรือเทียบเท่าน้ำมันดิบ 17.6 ล้านตัน ดังปรากฏในตารางที่ 2.1 โดยชีวมวลที่สามารถผลิตได้ส่วนใหญ่คือ ชานอ้อยมีประมาณ 4.19 ล้านตัน หรือเทียบเท่าน้ำมันดิบ 1.43 ล้านตัน แกลบมีประมาณ 3.5 ล้านตัน หรือเทียบเท่าน้ำมันดิบ 1.19 ล้านตัน และชังข้าวโพดมีประมาณ 0.58 ล้านตัน หรือเทียบเท่าน้ำมันดิบ 0.25 ล้านตัน

ตารางที่ 2.1 ปริมาณชีวมวลชนิดต่างๆ (ยกเว้นไม้พืน) ที่ผลิตได้ในประเทศไทย ปีเพาะปลูก 2552 [4]

ชนิด	ผลผลิต ^{1/} 1,000 ตัน	ชีวมวล ประเภท	พลังงานทั้งหมด		
			1,000 ตัน	1,000 TJ	1,000 toe
อ้อย	66,816	ชานอ้อย	4,190	60,347	1,428
		ยอดและใบ	13,439	233,716	5,532
ข้าวเปลือก ^{2/}	31,508	แกลบ	3,510	50,096	1,185
		ฟางข้าว	25,646	262,620	6,216
มันสำปะหลัง	30,088	ลำต้นมันสำปะหลัง	2,439	44,930	1,063
ปาล์มน้ำมัน	8,162	ทะลายปาล์ม	1,024	18,304	433
		เส้นใยปาล์ม	162	2,817	67
		กะลาปาล์ม	38	719	17
มะพร้าว	1,380	กาบมะพร้าว	464	7,534	178
		กะลามะพร้าว	128	2,311	54
ข้าวโพด	4,616	ซังข้าวโพด	584	10,545	249
		ลำต้น	2,758	49,768	1,178
รวม	142,570		54,382	743,707	17,600

ที่มา: 1/ สถิติการเกษตรของประเทศไทย สำนักงานเศรษฐกิจการเกษตรและสหกรณ์

2/ รวมผลผลิตข้าวเปลือกจากนาปีและนาปรัง

ข้อดีของเชื้อเพลิงชีวมวล

- มีปริมาณกำมะถันต่ำ
- ราคาถูกกว่าพลังงานเชิงพาณิชย์อื่น ต่อหน่วยความร้อนที่เท่ากัน
- มีแหล่งผลิตอยู่ในประเทศ
- ไม่ก่อให้เกิดสภาวะเรือนกระจก และแทบจะไม่ทำให้เกิดมลภาวะทางอากาศหรืออากาศเป็นพิษเลยในกรณีที่มีการปลูกทดแทน

ปัญหาการใช้พลังงานชีวมวล

- ชีวมวลมีปริมาณที่ไม่แน่นอน
- ผลผลิตแต่ละชนิดขึ้นอยู่กับสภาพภูมิอากาศ และบางชนิดปลูกได้ตามฤดูกาลเท่านั้น
- พื้นที่เพาะปลูกลดลงเนื่องจากการเปลี่ยนแปลงสภาพไปสู่เมือง
- ชีวมวลมีอยู่มาก แต่อยู่แบบกระจุกกระจายทำให้รวบรวมยาก เช่น กะลามะพร้าว เศษไม้ ซังข้าวโพด ยอดอ้อยที่อยู่ตามท้องไร่ท้องนา และแกลบตามโรงสีเล็กๆ

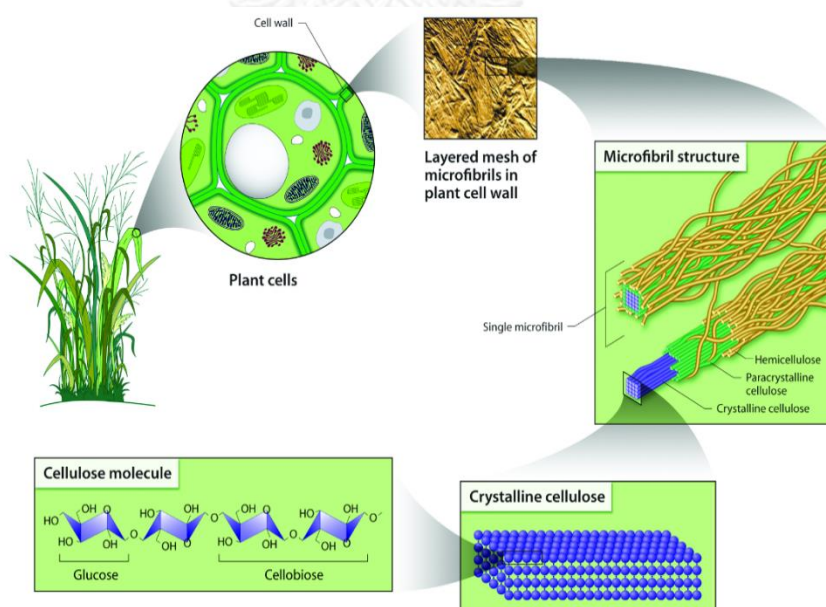
2.3 องค์ประกอบของชีวมวล [1, 6, 7]

สารชีวมวลมีความหลากหลาย แต่ละชนิดมีองค์ประกอบต่างกัน องค์ประกอบขั้นต้นได้แก่ เซลลูโลส ลิกนิน แป้ง และโปรตีน สารชีวมวลต่างชนิดกัน ย่อมมีองค์ประกอบที่ต่างกัน เช่น ธัญพืชมีแป้งมาก ในขณะที่ของเสียจากปศุสัตว์มีโปรตีนมาก เนื่องจากมีโครงสร้างทางเคมีที่แตกต่างกัน ชีวมวลที่ประกอบด้วย ลิกโนเซลลูโลส (Lignocellulose) จะประกอบไปด้วยเซลลูโลส (Cellulose) 25-50% เฮมิเซลลูโลส (Hemicellulose) 20-35% และลิกนิน (Lignin) 18-35% โครงสร้างส่วนใหญ่มีน้ำตาลและพอลิเมอร์ของน้ำตาลเป็นองค์ประกอบ ซึ่งเรียกว่า พอลิแซคคาไรด์ (Polysaccharides)

2.3.1 องค์ประกอบทั่วไปของสารชีวมวล

1. เซลลูโลส (Cellulose)

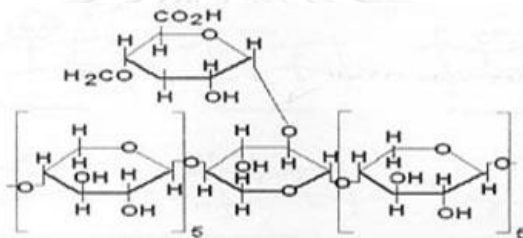
เซลลูโลสเป็นสารประกอบอินทรีย์ที่พบมากที่สุดประมาณ 45% ของสารอินทรีย์ทั้งหมดในธรรมชาติ ส่วนใหญ่สะสมอยู่ที่ผนังเซลล์ในพืชชั้นสูงทุกชนิด ซึ่งมีส่วนประกอบของเซลลูโลสมากกว่า 97-99% จัดว่าเป็นเซลลูโลสบริสุทธิ์ ประกอบด้วย polymer chain เรียงขนานกัน และยึดกันด้วย dispersion force และ hydrogen bond ภายในโมเลกุลเซลลูโลสจึงยึดติดกันแน่น ทำให้เซลลูโลสทำปฏิกิริยากับสารต่างๆ ได้ช้า โดยเฉพาะปฏิกิริยาไฮโดรไลซิส (Hydrolysis) แต่ก็มีบางส่วนที่อาจเรียงตัวไม่เป็นระเบียบ ซึ่งบริเวณส่วนนี้ทำให้เซลลูโลสสลายตัวและแยกออกจากกันได้โดยการเข้าทำปฏิกิริยาของเหลว เช่น กรดแก่ โดยโครงสร้างของเซลลูโลสแสดงดังภาพที่ 2.2



ภาพที่ 2.2 โครงสร้างของเซลลูโลส [6]

2. เฮมิเซลลูโลส (Hemicellulose)

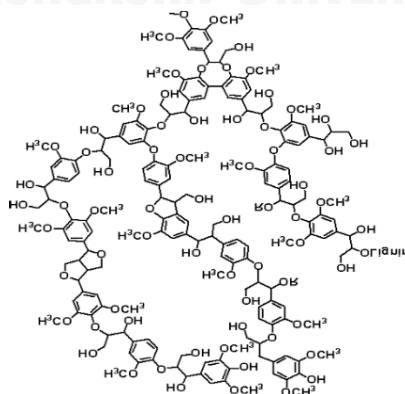
เฮมิเซลลูโลสเป็นคาร์โบไฮเดรต (Carbohydrate) ประเภทพอลิแซ็กคาไรด์ (Polysaccharide) ในโมเลกุลของเฮมิเซลลูโลส เป็น heteropolysaccharide ที่ประกอบด้วยน้ำตาลหลายชนิด มีน้ำตาลไซโลส (Xylose) เชื่อมต่อกันด้วยพันธะไกลโคไซด์ (Glycosidic bond) ที่ตำแหน่ง บีตา (1-4) เป็นโซ่หลัก อาจมีน้ำตาลแมนโนส (Mannose) กาแล็กโทส (Galactose) หรือกลูโคส (Glucose) มาต่อกันเป็นโซ่หลักและมีน้ำตาลชนิดอื่นมาต่อกันเป็นโซ่แขนง ได้แก่ น้ำตาลอะราบินโนส (Arabinose) กรดกลูคูโรนิก (Glucuronic acid) เฮมิเซลลูโลสสามารถย่อยสลายและสกัดออกจากผนังเซลล์พืชได้ในภาวะที่ไม่รุนแรง เนื่องจากโครงสร้างของเฮมิเซลลูโลสมีโซ่กิ่งเป็นจำนวนมากคล้ายกับโครงสร้างของเพกติน โมเลกุลของเฮมิเซลลูโลสจะชอบน้ำ ทำให้เกิดการรวมตัวกับน้ำ เกิดเป็นเจลได้ ขณะที่เป็นองค์ประกอบของผนังเซลล์จะไม่สามารถสกัดออกได้ด้วยน้ำ แต่สามารถละลายได้ในเบส



ภาพที่ 2.3 โครงสร้างของเฮมิเซลลูโลส [7]

3. ลิกนิน (Lignin)

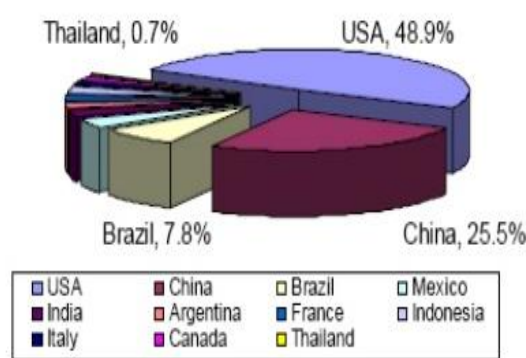
ลิกนินเป็นพอลิเมอร์ที่พบในผนังเซลล์พืชที่มีความสัมพันธ์เชิงโครงสร้างร่วมกับเซลลูโลสและพอลิแซ็กคาไรด์ชนิดอื่นๆ ลิกนินประกอบด้วยโมเลกุลที่เป็นวงแหวนที่ต่อกันแบบสุ่มเป็นโครงสร้าง 3 มิติ โดยภายในโครงสร้างเชื่อมกันด้วยพันธะอีเธอร์หรือคาร์บอนระหว่าง 2 โมเลกุล ทำให้ลิกนินทนทานต่อการย่อยสลายด้วยสารเคมีและเอนไซม์มากกว่าพอลิเมอร์ชนิดอื่นๆ ดังนั้นจึงต้องอาศัยสารเคมีในการแยกลิกนินออกจากพอลิแซ็กคาไรด์ ลิกนินมีสมบัติสำคัญคือ การละลายในตัวทำละลายโดยปกติลิกนินไม่ละลายน้ำและตัวทำละลายที่ไม่มีขั้ว ดังนั้นจึงสามารถสกัดลิกนินได้ด้วยตัวทำละลายอินทรีย์ที่มีขั้วสูง



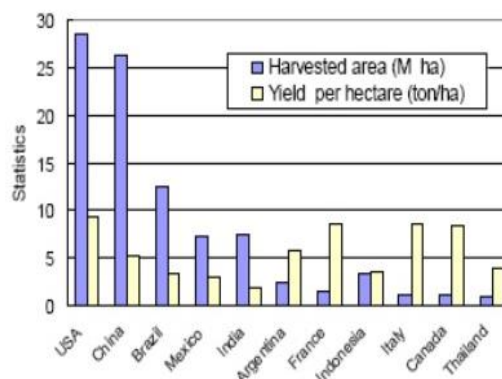
ภาพที่ 2.4 โครงสร้างเคมีของลิกนิน [8]

2.4 ชังข้าวโพด [1]

แม้ว่าข้าวโพด (Corn or Maize) ไม่ได้เป็นพืชเศรษฐกิจหลักของประเทศไทย แต่มีปริมาณการใช้ชังข้าวโพดในการผลิตกระแสไฟฟ้าเพิ่มขึ้น และใช้เป็นเชื้อเพลิงของแข็งเพื่อที่จะลดของเสียจากกระบวนการอุตสาหกรรมข้าวโพดตามหลักการให้เท่ากับศูนย์ จำนวนตัวเลขด้านล่างแสดงการผลิตข้าวโพดทั่วโลกในปี 2006 โดยสหรัฐอเมริกาเป็นผู้ผลิตเกือบครึ่งของปริมาณทั้งหมด และยังมีผลิตผลสูงสุดในโลกอีกด้วย จีนมีปริมาณพื้นที่เพาะปลูกข้าวโพดใกล้เคียงกับสหรัฐอเมริกา แม้ว่าผลิตผลของจีนเป็นอันดับสอง แต่ว่าปริมาณการผลิตนั้นมีปริมาณแค่ครึ่งหนึ่งของจำนวนตัวเลขของสหรัฐอเมริกา



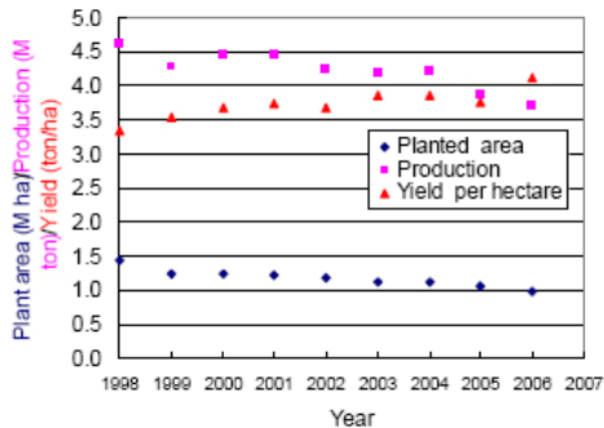
ภาพที่ 2.5 ผู้ผลิตรายหลักของโลกในการผลิตข้าวโพดปี 2006 [1]



ภาพที่ 2.6 พื้นที่เก็บเกี่ยวข้าวโพดและผลิตผลในปี 2006 [1]

สำหรับสิบปีที่ผ่านมา ผลผลิตนั้นค่อยๆ เพิ่มขึ้นแต่ไม่เร็วพอที่จะชดเชยกับปริมาณพื้นที่เพาะปลูกที่ลดลง ดังนั้นการผลิตข้าวโพดจึงลดลงดังที่แสดงในรูปที่ 2.7 ผลผลิตข้าวโพดในประเทศไทยถูกใช้ในอุตสาหกรรมอาหารและอาหารสัตว์ ซึ่งทั้งคู่มิใช่ข้าวโพดเป็นของเสีย ในปี 2006 มีปริมาณชังข้าวโพดเท่ากับ 0.33 เมกกะตัน โดยมาจากภาคเหนือตอนล่าง 0.2 เมกกะตัน โดยเฉพาะเพชรบูรณ์ 0.076 เมกกะตัน ตาก 0.035 เมกกะตัน และนครสวรรค์ 0.033 เมกกะตัน ชังข้าวโพดจะถูกอบแห้งก่อนที่จะไปใช้เป็นเชื้อเพลิงในบอยเลอร์ (Boiler) เพื่อผลิตไอน้ำสำหรับโรงไฟฟ้า เช่น โรงไฟฟ้า 10 เมกกะวัตต์ในโรงงานผลิตเอทานอล ในเครือกลุ่มบริษัททวิโลอินเตอร์เนชันแนล

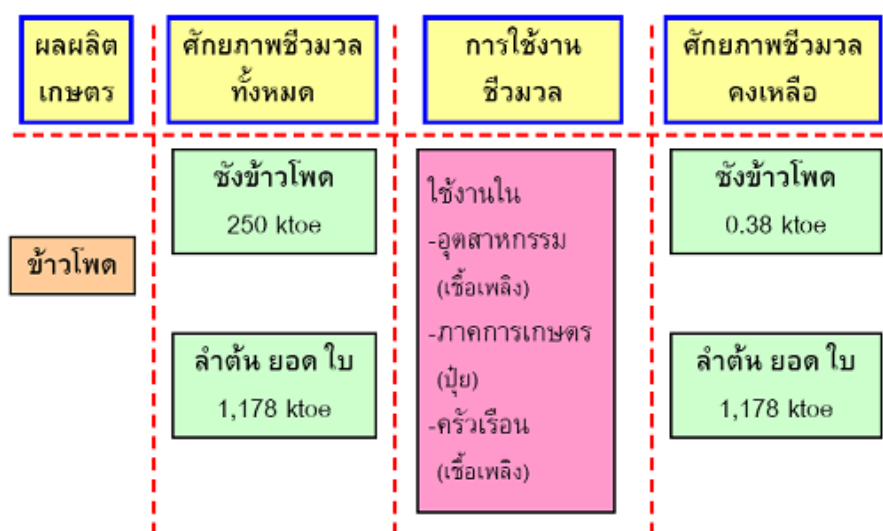
อีกทางหนึ่งที่จะเพิ่มมูลค่าของชังข้าวโพด คือ ถ่านชังข้าวโพด โดยนำชังข้าวโพดไปผ่าน carbonization อุณหภูมิ 900-1000 องศาเซลเซียส ก่อนที่จะถูกมัดและถูกทำให้เป็นลูกกลมๆ จากนั้นไปอบแห้งที่อุณหภูมิ 120 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 12 ชั่วโมง ในที่สุดจะได้ถ่านที่มีความชื้นน้อยกว่า 5%



ภาพที่ 2.5 สถิติการปลูกข้าวโพดในไทย [1]

2.4.1 ศักยภาพพลังงานชีวมวลคงเหลือจากข้าวโพด [9]

จากผลการศึกษาพบว่า ศักยภาพพลังงานชีวมวลทั้งหมดของชีวมวลจากข้าวโพด ประกอบไปด้วย ศักยภาพของซังข้าวโพด 250 ktoe (kilotons of oil equivalents) และศักยภาพพลังงานของลำต้น ยอด และใบของข้าวโพด 1,178 ktoe เมื่อพิจารณาถึงการใช้ในภาคอุตสาหกรรม ซึ่งใช้เป็นเชื้อเพลิงในโรงงานอุตสาหกรรม ในภาคการเกษตรใช้เป็นวัสดุการเกษตร และในครัวเรือนมีการใช้งาน เป็นเชื้อเพลิง เมื่อทำการวิเคราะห์ร่วมกับศักยภาพพลังงานเชิงปริมาณ พบว่า จะเหลือศักยภาพพลังงานชีวมวลคงเหลือ คือ ศักยภาพพลังงานคงเหลือจากซังข้าวโพด 0.38 ktoe และศักยภาพพลังงานคงเหลือจากลำต้น ยอด และใบของข้าวโพด 1,178 ktoe ดังแสดงแผนภาพการวิเคราะห์ ศักยภาพพลังงานคงเหลือจากข้าวโพดในภาพที่ 2.8



ภาพที่ 2.6 แผนภาพแสดงการวิเคราะห์ศักยภาพพลังงานชีวมวลคงเหลือจากข้าวโพด [9]

2.5 การแปรรูปชีวมวลเป็นพลังงาน [1, 10-15]

กระบวนการที่จะนำพลังงานจากชีวมวลมาใช้ประโยชน์นั้น ทำได้โดยการทำให้เกิดการแตกตัวของอินทรีย์สารที่อยู่ในชีวมวล และผลิตพลังงานออกมา โดยแบ่งเทคโนโลยีที่ใช้ในการแปรรูปชีวมวลเพื่อผลิตเป็นพลังงานได้ 2 กระบวนการ คือ

1. กระบวนการแปรรูปทางชีวเคมี (Biochemical conversion process) เกี่ยวข้องกับการใช้ แบคทีเรียจุลินทรีย์ และเอนไซม์ เพื่อเปลี่ยนสารชีวมวลให้เป็น แก๊ส หรือของเหลว เช่น ไบโอดีแก๊ส (Biogas) หรือ ไบโอเอทานอล (Bioethanol) กระบวนการทางชีวเคมีที่ได้รับความนิยมมาก คือ การย่อยสลายแบบไม่ใช้ออกซิเจน (Anaerobic digestion) และ กระบวนการหมัก (Fermentation)

2. กระบวนการแปรรูปทางเคมีความร้อน (Thermochemical conversion) เป็นกระบวนการใช้พลังงานความร้อนมาทำให้โครงสร้างทางเคมีของชีวมวลเปลี่ยนรูปไปเป็นพลังงานผลิตภัณฑ์ที่ได้ออกมาอาจอยู่ในรูปของแข็ง ของเหลว และแก๊ส สามารถแบ่งออกได้เป็น 4 วิธี คือ กระบวนการเผาไหม้ (Combustion) กระบวนการไพโรไลซิส (Pyrolysis) กระบวนการแก๊ซิฟิเคชัน (Gasification) และกระบวนการทำให้เป็นของเหลว (Liquefaction)

2.5.1 กระบวนการทางชีวเคมี

การเปลี่ยนชีวมวลไปเป็นพลังงานในรูปแบบต่างๆ โดยอาศัยกระบวนการทางชีวเคมี (Biochemical conversion) เป็นการใช้ประโยชน์จากกระบวนการย่อยสลายสารอินทรีย์ในสภาวะไม่ใช้ออกซิเจนหรือออกซิเจน กระบวนการนี้แบ่งออกเป็น 2 รูปแบบ คือ

ก. การย่อยสลายสารอินทรีย์ในสภาวะไม่ใช้ออกซิเจน

กระบวนการนี้อาศัยการย่อยสลายชีวมวลโดยแบคทีเรียจากธรรมชาติในสภาวะไร้ออกซิเจน (ไร้ออกซิเจน) โดยอาศัยอินทรีย์โมเลกุลใหญ่ เช่น คาร์โบไฮเดรต โปรตีน และไขมัน จะถูกย่อยสลายโดยจุลินทรีย์กลุ่มที่เปลี่ยนสารอินทรีย์โมเลกุลใหญ่ให้เป็นกรดอินทรีย์ขนาดเล็ก เช่น น้ำตาลโมเลกุลเดี่ยว กรดอะมิโน และกรดไขมัน เป็นต้น จากนั้นกลุ่มแบคทีเรียที่สร้างกรดอะซิติกจะเปลี่ยนกรดอินทรีย์ขนาดเล็กให้เป็น กรดอะซิติกและก๊าซไฮโดรเจน และขั้นตอนสุดท้ายกลุ่มแบคทีเรียจะสร้างมีเทน โดยเปลี่ยนกรดอะซิติกและไฮโดรเจนให้กลายเป็นก๊าซมีเทนและก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ (ก๊าซชีวภาพ) ซึ่งก๊าซดังกล่าวที่เกิดขึ้นจะลอยตัวขึ้นเหนือผิวน้ำ และจะถูกรวบรวมนำไปใช้ผลิตพลังงานต่อไป ก๊าซชีวภาพที่ผลิตได้จากกระบวนการที่ย่อยสลายอินทรีย์แบบไร้ออกซิเจน จะให้องค์ประกอบของก๊าซชีวภาพดังนี้ ก๊าซมีเทน (CH_4) ประมาณ 50-70% ก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ (CO_2) ประมาณ 30-50% และก๊าซไฮโดรเจน (H_2) ก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์ (H_2S) ก๊าซไนโตรเจน (N_2) และไอน้ำ ตัวอย่างของกระบวนการที่ใช้กันอยู่ เช่น ก๊าซที่ได้จากการฝังกลบขยะหรือก๊าซที่เกิดขึ้นจากบ่อเก็บมูลสัตว์ของฟาร์มเลี้ยงสัตว์ ก๊าซชีวภาพที่ได้จากแหล่งเหล่านี้จะประกอบด้วยก๊าซมีเทนประมาณร้อยละ 50-75 สามารถนำไปใช้กับเครื่องยนต์สันดาปภายใน (internal combustion engines) ขนาดใหญ่เพื่อขับเคลื่อนเครื่องกำเนิดไฟฟ้าให้ทำงานได้ ในขณะเดียวกันถ้าสามารถแยกเอา

คาร์บอนไดออกไซด์และไฮโดรเจนซัลไฟด์ออกจะทำให้ก๊าซชีวภาพนี้มีสมบัติเหมือนกับก๊าซธรรมชาติ และสามารถใช้กับยานยนต์ต่างๆ ได้

ข. การหมัก (Fermentation)

ในทางชีวเคมีการหมักหมายถึง การสร้างพลังงานจากกระบวนการย่อยสลายสารอินทรีย์ หรือการเปลี่ยนแปลงทางเคมีของสารประกอบอินทรีย์เนื่องจากเอนไซม์ โดยมีสารอินทรีย์เป็นทั้งตัวให้ และตัวรับอิเล็กตรอน ส่วนการหมักในทางจุลชีววิทยาอุตสาหกรรม หมายถึงกระบวนการผลิตผลผลิตใดๆ ก็ตามที่ได้จากการเพาะเลี้ยงจุลินทรีย์จำนวนมาก (Mass culture) ซึ่งครอบคลุมทั้งกระบวนการแบบใช้ และไม่ใช้ออกซิเจน ในขณะที่การหมักทางชีวเคมีหมายถึงเฉพาะกระบวนการที่ไม่ใช้ออกซิเจน เท่านั้น

2.5.2 กระบวนการทางเคมีความร้อน

ก. การเผาไหม้ (Combustion)

การเผาไหม้เป็นปฏิกิริยาคายความร้อน เป็นปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นอย่างต่อเนื่องโดยความร้อนที่เกิดจากปฏิกิริยา เมื่อใช้สารชีวมวลเป็นเชื้อเพลิง ปฏิกิริยาออกซิเดชันที่มีความร้อนเกิดขึ้นโดยคาร์บอน ไฮโดรเจน ออกซิเจน ซัลเฟอร์ที่เผาไหม้ได้ และไนโตรเจนซึ่งอยู่ในสารชีวมวลทำปฏิกิริยากับออกซิเจน เรียกว่าการเผาไหม้ กระบวนการเผาไหม้เกิดขึ้นโดยปฏิกิริยาในเฟสแก๊ส ปฏิกิริยาบนพื้นผิว หรือทั้งคู่ตามด้วยกระบวนการหลอมเหลว การระเหยและไพโรไลซิส ในปฏิกิริยาการเผาไหม้จริงเกิดปรากฏการณ์หลายอย่างที่ซับซ้อน เช่น การระเหย การแพร่ การผสม การนำความร้อน การพาความร้อน การแผ่รังสี และการเกิดเปลวไฟอุณหภูมิสูง

การเผาไหม้ของสารชีวมวลเป็นวิธีที่ง่ายที่สุดที่จะได้พลังงานออกมาและถูกใช้อย่างกว้างขวาง เพราะเทคโนโลยีของเชื้อเพลิงฟอสซิลสามารถใช้ประยุกต์ได้ เนื่องจากการเกิดขึ้นของ NO_x , SO_x , HCl และไดออกซินต่ำ ซึ่งเป็นข้อดีของการเผาไหม้สารชีวมวลและความสามารถในการเกิดเปลวไฟนั้นยอดเยี่ยม ความร้อนของการเผาไหม้จะถูกนำไปใช้สำหรับการผลิตกระแสไฟฟ้าและการผลิตความร้อนโดยกู้ความร้อนคืนผ่านการถ่ายเทความร้อนของตัวกลาง เช่น ใช้น้ำและน้ำร้อน โดยใช้บอยเลอร์และเครื่องแลกเปลี่ยนความร้อน

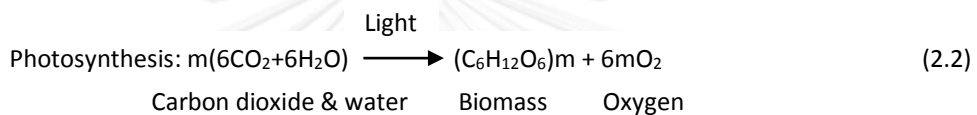
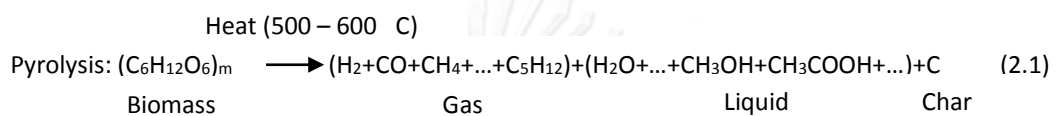
ข. กระบวนการทำให้เป็นก๊าซ (Gasification)

เป็นกระบวนการแปรรูปชีวมวลและสารอินทรีย์ ซึ่งมีธาตุคาร์บอนเป็นองค์ประกอบ (Carbonaceous materials) โดยอาศัยปฏิกิริยาการเผาไหม้ของชีวมวล หรือสารอินทรีย์ในปฏิกิริยาที่มีออกซิเจนเพียง 1 ใน 3 ของปริมาณออกซิเจนที่ต้องการสำหรับการเผาไหม้แบบปกติ ผลผลิตส่วนใหญ่ของกระบวนการแกซิฟิเคชันอยู่ในรูปของก๊าซเชื้อเพลิงสังเคราะห์หรือก๊าซชีวมวล (Synthesis gas หรือ Producer gas) ซึ่งประกอบด้วยก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ (CO) ก๊าซไฮโดรเจน (H_2) ก๊าซมีเทน (CH_4) และสารประกอบไฮโดรคาร์บอนที่ซับซ้อน (Complex hydrocarbons) เช่น C_2H_2 , C_2H_4 รวมกัน ประมาณร้อยละ 38 และก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ (CO_2) ร้อยละ 11 ส่วนที่เหลืออีกประมาณร้อยละ 51 เป็นก๊าซไนโตรเจน (N_2) ก๊าซเชื้อเพลิงสังเคราะห์ หรือก๊าซชีวมวล ซึ่งมีค่าความร้อนแตกต่างกันตามชนิดและสมบัติของวัตถุดิบตลอดจนประเภทปฏิกิริยาที่ใช้ การนำก๊าซชีวมวลจาก

แกซีพีเคชั่นไปใช้ ประสิทธิภาพจะสูงกว่าใช้ชีวมวลโดยตรง ผลการศึกษาพบว่า การเผาไหม้ชีวมวล โดยตรงให้ประสิทธิภาพร้อยละ 21 และกระบวนการแกซีพีเคชั่นของชีวมวลให้ประสิทธิภาพถึงร้อยละ 36

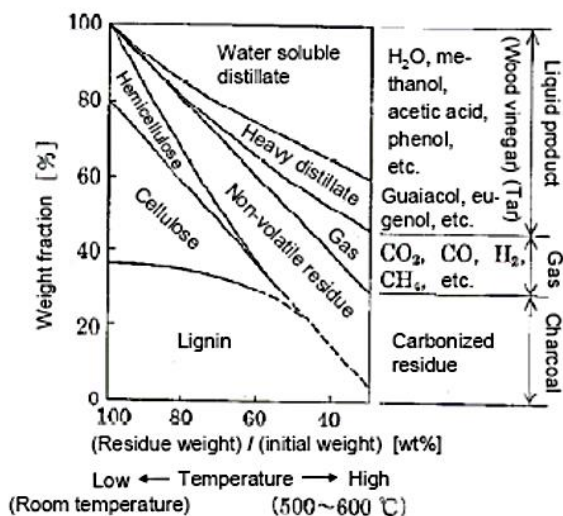
ค. กระบวนการแยกสลายด้วยความร้อน (Pyrolysis)

สารชีวมวลประกอบด้วยคาร์บอน ไฮโดรเจน และออกซิเจนเป็นหลัก กระบวนการสังเคราะห์ ด้วยแสงและไฟโรไลซิสสามารถอธิบายได้ตามสมการต่อไปนี้



องค์ประกอบหลักทางเคมีของสารชีวมวลได้แก่ เซลลูโลส เฮมิเซลลูโลส และลิกนิน จากภาพที่ 2.9 แสดงการเปลี่ยนแปลงองค์ประกอบระหว่างเกิดปฏิกิริยาไฟโรไลซิส โดยเซลลูโลส เฮมิเซลลูโลส และลิกนินจะทยอยสลายเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น ของแข็งที่เหลือคือ ชาร์ ซึ่งมีผลผลิตเท่ากับ 10-25%

ในระหว่างปฏิกิริยาไฮโดรไลซิส ความชื้นจะระเหยก่อนที่อุณหภูมิ 100-110 องศาเซลเซียส หลังจากนั้นเฮมิเซลลูโลสจะสลายตัวที่อุณหภูมิ 200-260 องศาเซลเซียส ตามด้วยเซลลูโลสที่อุณหภูมิ 240-340 องศาเซลเซียส และลิกนินที่อุณหภูมิ 280-500 องศาเซลเซียส ที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส ปฏิกิริยาไฟโรไลซิสจะสิ้นสุดลง ของเหลว ก๊าซ และชาร์ที่ได้จากไฟโรไลซิส ของเหลวนั้นมีความชื้นสูงจากความชื้นดั้งเดิม (8-40%) และน้ำที่เกิดขึ้น (14-17%) ซึ่งเป็นสารผสมระหว่างน้ำและสารอินทรีย์ที่มีชีวะ และมีค่าความร้อนที่ได้สูงประมาณ 12.5-13 เมกกะจูลต่อกิโลกรัม ก๊าซที่ได้จากกระบวนการไฟโรไลซิสนั้นประกอบไปด้วย คาร์บอนไดออกไซด์เป็นจำนวนมากและ คาร์บอนมอนอกไซด์ ไฮโดรเจน C1-C5 ไฮโดรคาร์บอนที่เป็นก๊าซเผาไหม้ได้ ชาร์ที่ได้มีค่าความร้อนสูงประมาณ 32 เมกกะจูลต่อกิโลกรัม และเหมาะสมเพื่อใช้เป็นวัตถุดิบตั้งต้นสำหรับการผลิต แอกติเวตคาร์บอน (Activated carbon) อย่างไรก็ตามปริมาณชาร์ทั้งหมดถูกใช้เป็นแหล่งความร้อนของระบบไฟโรไลซิส



ภาพที่ 2.7 การเปลี่ยนแปลงองค์ประกอบระหว่างเกิดปฏิกิริยาไพโรไลซิส [1]

ง. กระบวนการทำให้เป็นของเหลว (Liquefaction)

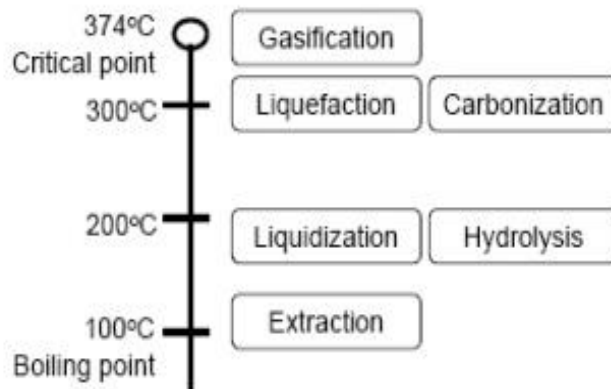
เป็นกระบวนการแปรรูปเชื้อเพลิงแข็งเป็นเชื้อเพลิงเหลว (Liquid fuel) การผลิตเชื้อเพลิงเหลวจากชีวมวลทำได้โดยการแยกคาร์บอนออกหรือเติมไฮโดรเจน (Hydrogenation) เรียกกระบวนการนี้ว่า Liquefaction เชื้อเพลิงเหลวที่ได้จากชีวมวลสามารถนำมากลั่นในกระบวนการกลั่นน้ำมันจะได้น้ำมันสำหรับรถยนต์ กระบวนการผลิตเชื้อเพลิงเหลวแบ่งได้ 2 วิธี คือ การผลิตเชื้อเพลิงเหลวโดยตรง (Direct liquefaction) เป็นการแปรรูปชีวมวลเป็นเชื้อเพลิงเหลวโดยใช้กระบวนการเดียว (Single process) และการผลิตเชื้อเพลิงเหลวโดยทางอ้อม (Indirect liquefaction) ซึ่งเป็นกระบวนการนำชีวมวลมาผ่านกระบวนการผลิตเชื้อเพลิงแก๊สก่อน ในการพัฒนาเทคโนโลยีการผลิตเชื้อเพลิงเหลวนี้นี้ปัจจัยที่เกี่ยวข้อง คือ เวลา อุณหภูมิ และความดันที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา รวมถึงอาจจะใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเพื่อให้เกิดกระบวนการเปลี่ยนแปลงเป็นของเหลวได้รวดเร็ว มีปริมาณมากขึ้น ภาวะที่ใช้ดำเนินการอยู่ที่ 350-500 องศาเซลเซียส ความดันที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยาอยู่ในช่วง 500-4000 ปอนด์ต่อตารางนิ้ว ตัวเร่งปฏิกิริยาส่วนใหญ่ที่ใช้ในกระบวนการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะ และต้องให้อัตราการเพิ่มความร้อนอย่างรวดเร็ว เพื่อป้องกันการรวมตัวของโมเลกุลที่แตกตัวจากการให้ความร้อนกลายเป็นพอลิเมอร์อีกครั้ง

ไฮโดรเทอร์มัลลิกวิแฟคชัน (Hydrothermal liquefaction)

เป็นไพโรไลซิส (Pyrolysis) ในน้ำที่มีความดันสูงประมาณ 10 เมกะปาสคาล และอุณหภูมิสูงประมาณ 300 องศาเซลเซียส สารชีวมวลจะถูกเปลี่ยนเป็นก๊าซ ของเหลว และของแข็ง คล้ายกับกระบวนการไพโรไลซิสในเฟสก๊าซ ทาร์ (Tar) ที่มีน้ำหนักเบา เช่น ไพโรลิกเนียส (Pyrolyigneous) นั้นจะละลายน้ำได้ ทาร์ที่มีน้ำหนักมากจะได้รับการผสมกับซาร์ ดังนั้นผลิตภัณฑ์จึงได้แก่ ก๊าซ สารละลายที่มีน้ำเป็นองค์ประกอบ และสารจำพวกน้ำมัน

ไฮโดรเทอร์มัลลิกวิแฟคชันนั้นทำปฏิกิริยาในน้ำ วัตถุประสงค์ตั้งต้นจึงไม่ต้องผ่านกระบวนการอบแห้ง จึงเหมาะสำหรับสารชีวมวลที่มีปริมาณความชื้นสูง เช่น สารชีวมวลน้ำ ขยะ กากอินทรีย์และ

อื่นๆ นอกจากนั้นปฏิกิริยาหลายชนิดสามารถเกิดได้ที่อุณหภูมิของปฏิกิริยาที่แตกต่าง ภาพที่ 2.10 แสดงปฏิกิริยาซึ่งเกิดขึ้นในน้ำที่มีความดันและอุณหภูมิสูงที่ประมาณ 100 องศาเซลเซียส สารที่ละลายได้จะละลายในน้ำและเหมาะกับการสกัดสารเหนืออุณหภูมิ 150 องศาเซลเซียสเกิดการไฮโดรไลซิส และสารชีวมวลจำพวก เซลลูโลส เฮมิเซลลูโลส โปรตีน และอื่นๆ จะถูกย่อยจากพอลิเมอร์เป็นมอนอเมอร์ และที่อุณหภูมิประมาณ 200 องศาเซลเซียสและความดัน 1 เมกะปาสคาลของแข็งจำพวกสารชีวมวลจะถูกเป็น slurry (การทำให้เป็นของเหลว) และสารจำพวกน้ำมันยังไม่เกิดขึ้น ที่อุณหภูมิประมาณ 300 องศาเซลเซียสและความดัน 10 เมกะปาสคาล ลิควิแฟคชันจะเกิดขึ้น และจะได้สารจำพวกน้ำมัน เมื่อเงื่อนไขของปฏิกิริยาเปลี่ยน เช่น เวลาในการทำปฏิกิริยาและตัวเร่งปฏิกิริยา ผลิตภัณฑ์หลักจะเกิดเป็นซาร์ (ไฮโดรเทอร์มัลคาร์บอนไนเซชัน) และที่จุดวิกฤตรวมกับการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา สารชีวมวลสามารถเปลี่ยนเป็นก๊าซได้



ภาพที่ 2.8 ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นในน้ำที่มีความดันและอุณหภูมิสูง [1]

น้ำมันจากไฮโดรเทอร์มัลลิควิแฟคชัน

น้ำมันที่เกิดขึ้นโดยปฏิกิริยาลิควิแฟคชันแสดงในตารางที่ 2.2 ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นไม่มีรีดิวิงก๊าซ เช่น ไฮโดรเจน และคาร์บอนมอนอกไซด์ และมีตัวเร่งปฏิกิริยาจำพวกแอลคาไลสำหรับไม้ แต่ไม่มีตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับกากสิ่งปฏิกูล น้ำมันที่เกิดขึ้นมีปริมาณออกซิเจนสะสมประมาณ 20 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ดังนั้นค่าความร้อนต่ำกว่าค่าของน้ำมันจากปิโตรเลียม นอกจากนั้นความหนืดยังมีค่าสูง น้ำมันที่ได้จากไม้จะมีปริมาณกรดมากกว่าซึ่งสามารถกัดกร่อนและเกิดพอลิเมอร์ไฮโดรคาร์บอนระหว่างการกักเก็บ ในทางกลับกันน้ำมันที่ได้จากกากสิ่งปฏิกูลมีไนโตรเจนซึ่งเกิดจากโปรตีนและการเผาไหม้ทำให้เกิด NO_x

ตารางที่ 2.2 สมบัติของน้ำมันที่ได้จากลิควิแฟคชัน [1]

สารชีวมวล	ไม้	กากสิ่งปฏิกูล
องค์ประกอบที่เป็นธาตุ (น้ำหนัก%)		
คาร์บอน	72	71
ไฮโดรเจน	6	9
ไนโตรเจน	-	6
ออกซิเจน	22	16
ไฮโดรเจนต่อคาร์บอน	1.00	1.52
ค่าความร้อนที่ได้จากการเผาไหม้สูงสุด (เมกะจูลต่อกิโลกรัม)	29-30	33-34
ความหนืด (มิลลิพาสคัลวินาที)	$>10^6$	10^3-10^4

จ. กระบวนการแตกโมเลกุลด้วยความร้อน (Thermal cracking)

เป็นการเปลี่ยนโมเลกุลใหญ่ให้เป็นโมเลกุลเล็กๆ โดยใช้อุณหภูมิสูง การแตกตัวนี้ถ้าเป็นไปได้ควรแตกให้พอดี จึงเรียกว่ามีการเลือกเกิดผลิตภัณฑ์เหมาะสม เพราะถ้าแตกเป็นโมเลกุลเล็กเกินไป เช่น เป็น C1-C4 จะเป็นก๊าซซึ่งทำให้สูญหายไป การแตกตัวด้วยความร้อนจะได้ผลิตภัณฑ์ที่ไวต่อปฏิกิริยา โดยเฉพาะส่วนที่มีแชนโอเลฟิน (Olefin) และไดโอเลฟิน (DiOlefin) ทำให้ผลิตภัณฑ์เหล่านี้ทำปฏิกิริยากันเองต่อไป โดยเกิดพอลิเมอร์เซชัน (Polymerization) และคอนเดนเซชัน (Condensation) กากน้ำมันจากกระบวนการนี้ จึงไม่ค่อยอยู่ตัวอาจเกิดตะกอนน้ำมันได้ง่าย และมีความหนืดเพิ่มขึ้น นอกจากนั้นการทำปฏิกิริยานี้ทำให้เกิดโค้ก (Coke) ขึ้น

ปฏิกิริยา Thermal cracking จัดเป็นปฏิกิริยา free radical แบบห่วงโซ่ ประกอบด้วยปฏิกิริยา 3 ขั้นตอนคือ

1. การเริ่มต้น (Initiation) กล่าวคือ การเกิดอนุมูลอิสระขึ้น ซึ่งปฏิกิริยานี้จะทำให้แชนยัดระหว่างอะตอมคาร์บอนแตกออกจากกัน และเกิดเป็นอนุมูลอิสระ อันเป็นต้นกำเนิดของปฏิกิริยาอื่นๆต่อไป

2. การเกิดปฏิกิริยาต่อเนื่องแบบลูกโซ่ (Chain-carrying) อนุมูลอิสระที่เกิดขึ้นจะทำปฏิกิริยาต่อเนื่อง คือ เกิดการเปลี่ยนรูปไอโซเมอร์ และแตกตัวออกเป็นโมเลกุลย่อยต่อไป พร้อมกับเกิดอนุมูลอิสระตัวใหม่ขึ้น เช่นเดียวกัน อนุมูลอิสระอาจทำปฏิกิริยากับไฮโดรคาร์บอนตัวอื่น เกิดเป็นอนุมูลอิสระตัวใหม่อีก และได้ไฮโดรคาร์บอนตัวที่ย่อยลง ปฏิกิริยาเหล่านี้จะต่อเนื่องไปเรื่อยๆ

3. การหยุดปฏิกิริยา (Termination) อนุมูลอิสระจะหยุดปฏิกิริยาต่อเนื่อง โดยการทำปฏิกิริยากันเอง รวมเป็นไฮโดรคาร์บอนโมเลกุลใหญ่ขึ้น ซึ่งอาจเกิดเป็นโมเลกุลใหญ่โมเลกุลเดียว หรือเป็นโมเลกุลย่อย 2 โมเลกุล

จ. กระบวนการแตกโมเลกุลด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา (Catalytic cracking)

การค้นพบตัวเร่งปฏิกิริยาที่ช่วยในการแตกโมเลกุลน้ำมันขนาดใหญ่เป็นขนาดที่ต้องการ นับเป็นความก้าวหน้าที่สำคัญมากในอุตสาหกรรมน้ำมัน ทั้งนี้เพราะตัวเร่งปฏิกิริยาจะทำหน้าที่ปรับปรุงการแตกโมเลกุลของน้ำมันให้เป็นไปแนวทางที่ต้องการ สามารถควบคุมและปรับแต่งให้โมเลกุลที่ได้มีรูปร่างและขนาดเหมาะกับการใช้งาน โดยเฉพาะในการผลิตน้ำมันเบนซินเป็นหลัก กระบวนการนี้มีความยืดหยุ่นสูงในการปฏิบัติงานและจัดเป็นความสำคัญอย่างยิ่งในการใช้วิชาวิศวกรรมเคมีมาพัฒนากระบวนการ กล่าวคือการใช้ fluidization technique ในการเคลื่อนไหวของ คตะลิสต์จากเครื่องปฏิกรณ์มายังเครื่องปรับคุณภาพคตะลิสต์ให้คืนสู่สภาพเดิมแล้วส่งย้อนกลับไปใช้ในเครื่องปฏิกรณ์ใหม่ซึ่งทำได้เหมาะสมมาก ทำให้กระบวนการมีประสิทธิภาพสูง นอกจากนี้ยังมีการพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยาให้ว่องไวขึ้นและมีประสิทธิภาพดีขึ้นเรื่อยๆ ผลผลิตที่ได้จากกระบวนการนี้คือ ก๊าซที่มีโอเลฟินอยู่มาก องค์กรประกอบเบนซินที่มีค่าออกเทนสูง เพราะมีสารอะโรมาติกและโอเลฟินในน้ำมันนี้มาก องค์กรประกอบน้ำมันดีเซลซึ่งมักมีค่าซีเทนต่ำ กากน้ำมันชนิดใส และโค้ก

Catalytic cracking เกิดจากปฏิกิริยาของคาร์บอนเนียมไอออน (Carbonium ion) ของกระบวนการแตกตัวโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเข้ากับเคมีด้านที่มีการเติมไฮโดรเจน ผลคือเกิดผลิตภัณฑ์ที่มีแขนแตกแขนงมากมาย ปฏิกิริยา catalytic cracking ตรงข้ามกับปฏิกิริยาที่เกิดใน thermal cracking ซึ่งอาศัยอนุมูลอิสระ (Free radical) โดยอนุมูลอิสระของไฮโดรคาร์บอนเกิดจากการที่ไฮโดรคาร์บอนสูญเสียไฮโดรเจนอะตอมไป แต่ตัวมันมีสภาพเป็นกลางทางไฟฟ้า ส่วนคาร์บอนเนียมไอออนเกิดจากการที่ไฮโดรคาร์บอนสูญเสียไฮโดรเจนที่มีประจุลบไป ตัวมันเองจึงมีสภาพเป็นบวกทางไฟฟ้า ความแตกต่างของ catalytic และ thermal cracking แสดงดังตารางที่ 2.3

ตารางที่ 2.3 ความแตกต่างของปฏิกิริยา catalytic และ thermal cracking [15]

Thermal cracking (Free radical)	Catalytic cracking (Carbonium ion)
1. ได้ก๊าซเบาๆ เป็นส่วนมาก ซึ่งมีคาร์บอนอะตอมต่ำกว่า 3 อะตอม	1. ได้ก๊าซ ซึ่งส่วนมากมีคาร์บอนอะตอม 3-6 อะตอม
2. โอเลฟินมักเป็นแอลฟาโอเลฟินมาก	2. ไม่ค่อยมีแอลฟาโอเลฟิน
3. พาราฟินส์เป็นแกนตรง	3. พาราฟินส์เป็นแกนแยกแบบไอโซพาราฟินส์
4. แนพทีนไม่ไวต่อปฏิกิริยาไม่เกิดปฏิกิริยา	4. แนพทีนที่ได้ไวต่อปฏิกิริยาและเกิดปฏิกิริยาขั้นที่สอง
5. การแตกแขนงของอะโรเมติกเหลือคาร์บอนอะตอมติดอยู่กับวงแหวนอีก 1-2 อะตอม	5. การแตกแขนงไม่เหลือคาร์บอนอะตอมติดกับวงแหวนเลย
6. วงแหวนอะโรเมติกไม่ค่อยเปลี่ยน	6. วงแหวนอะโรเมติกไม่เปลี่ยน

ข. กระบวนการแตกโมเลกุลโดยใช้ไฮโดรเจนร่วม (Hydrocracking)

กระบวนการนี้เป็นการรวมเคมีเกี่ยวกับคาร์โบเนียมไอออนของกระบวนการ catalytic cracking กับ เคมีของการเติมไฮโดรเจน เกิดผลิตภัณฑ์ที่มีแขนแตกแขนงมากมาย สามารถแบ่งได้ 3 ประเภทคือ

1. Non-catalyst Hydrocracking (Hydropyrolysis) เป็นปฏิกิริยาที่ไม่เติมตัวเร่งปฏิกิริยา เติมเพียงความร้อนกับก๊าซไฮโดรเจน ซึ่งไปช่วยในการแตกของพันธะ C-C ได้เป็นอนุโมลอิสระของไฮโดรคาร์บอน

2. Monofunctional Hydrocracking (Hydrogenolysis) เป็นการแตกพันธะ C-C โดยก๊าซไฮโดรเจนที่เติมตัวเร่งปฏิกิริยาโดยเกิดปฏิกิริยาไฮโดรจีเนชันบนพื้นที่ผิวของโลหะ ออกไซด์ของโลหะหรือซัลไฟด์

3. Bifunctional Hydrocracking (Hydrocracking) เป็นการแตกพันธะ C-C โดยตัวเร่งปฏิกิริยากับก๊าซไฮโดรเจนที่เติมเข้าไป โดยปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นประกอบไปด้วยการแตกตัวที่เกิดบริเวณตัวรองรับที่มีความเป็นกรด และเกิดปฏิกิริยาไฮโดรจีเนชันบนโลหะที่กระจายบนตัวรองรับ

2.6 น้ำมันชีวภาพ [16]

ปัจจุบันความต้องการใช้พลังงานในด้านต่างๆ มีสูงขึ้นอย่างต่อเนื่อง ทำให้มีความพยายามในการหาแหล่งพลังงานทดแทนอื่นๆ ซึ่งเชื้อเพลิงที่ได้รับความสนใจคือ พลังงานจากชีวมวล (Biomass) โดยที่การผลิตน้ำมันชีวภาพจากการสลายชีวมวลด้วยกระบวนการไพโรไลซิส จัดเป็นพลังงานทางเลือกอีกประเภทหนึ่งที่มีศักยภาพในการนำมาใช้เป็นพลังงานทดแทนได้ น้ำมันชีวภาพที่ได้นั้นมีลักษณะเป็นของเหลวสีน้ำตาลเข้มและมีกลิ่นเฉพาะตัว จากงานวิจัยที่ศึกษาคุณลักษณะของน้ำมันชีวภาพจากการสลายชีวมวลด้วยกระบวนการไพโรไลซิส ซึ่งจากตาราง 2.4 แสดงลักษณะทางกายภาพและสมบัติเชื้อเพลิงของน้ำมันชีวภาพที่ได้จากชีวมวล 3 ชนิด คือ เนื้อในเมล็ดปาล์ม กะลาปาล์ม และกากมันสำปะหลัง โดยเปรียบเทียบกับน้ำมันดีเซลและน้ำมันเตาซึ่งมีสมบัติตามประกาศของกระทรวงพาณิชย์ โดยพบว่า น้ำมันที่ได้จากไพโรไลซิสกากมันสำปะหลังมีสีน้ำตาลแดงใส ความหนืดประมาณ 1.46 cSt (centistroke) น้ำมันชีวภาพที่ได้จากกะลาปาล์มจะมีสีดำ เป็นเนื้อเดียวกัน ความหนืดประมาณ 1.76 cSt ส่วนน้ำมันที่ได้จากเนื้อในเมล็ดปาล์มที่บีบน้ำมันออกแล้วเกิดการแยกชั้นของชั้นน้ำมัน (Oil phase) และชั้นน้ำ (Aqueous phase) โดยน้ำมันที่ได้มีสีดำและมีค่าความหนืดสูงประมาณ 58.72 cSt สำหรับสมบัติทางเชื้อเพลิงโดยรวมของน้ำมันชีวภาพเป็นดังนี้

- ค่าความหนาแน่นประมาณ 1.1 กรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตร
- ค่า pH อยู่ในช่วง 2-3
- กากคาร์บอนตกค้างประมาณ 2.6-3.0 %wt
- ปริมาณเถ้า 0.07-0.08 %wt
- ความดันไอ 0.6-0.9 psi

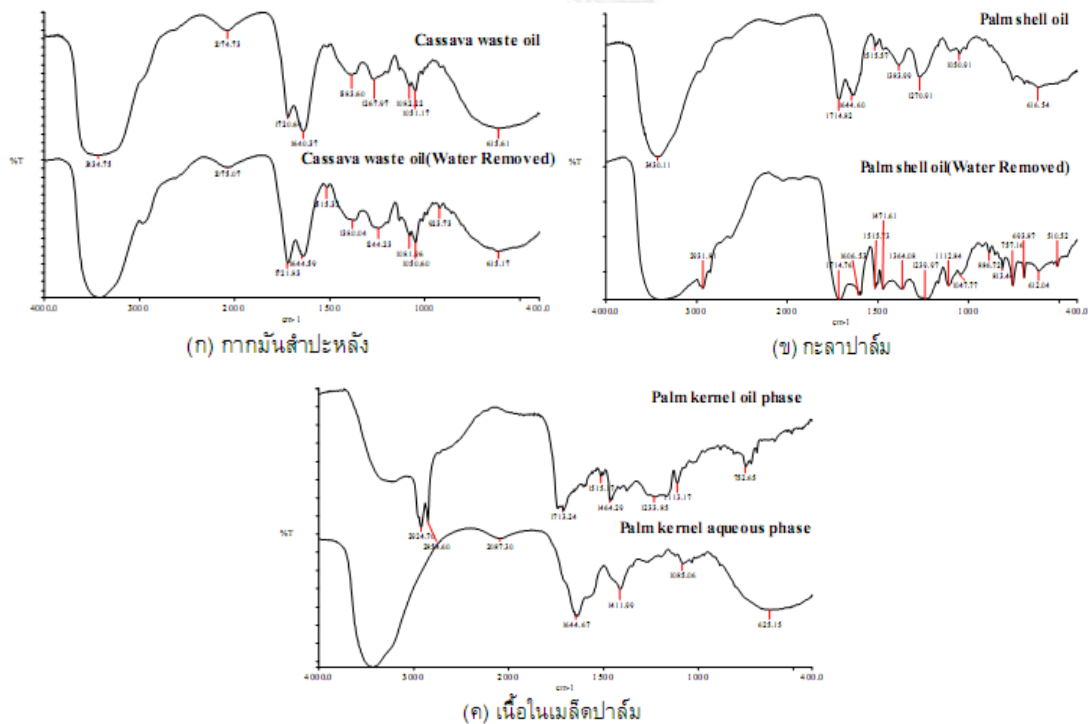
- ปริมาณน้ำในน้ำมันชีวภาพ 48.78-56.41 %wt

- สำหรับค่าความร้อนของน้ำมันชีวภาพชนิดต่างๆ พบว่าเมื่อแยกน้ำออก น้ำมันชีวภาพจากไพโรไลซิสเนื้อในเมล็ดปาล์มให้ค่าความร้อนสูงสุด 40.0 เมกกะจูลต่อกิโลกรัมซึ่งให้ค่าความร้อนใกล้เคียงกับน้ำมันเตา และค่าความร้อนของน้ำมันชีวภาพจากกะลาปาล์มและเนื้อในเมล็ดปาล์มที่วัดได้คือ 26.93 และ 14.92 เมกกะจูลต่อกิโลกรัม ตามลำดับ

จากการแยกน้ำทำให้สมบัติเชิงเพลิงเปลี่ยนแปลงไป เช่น จุดเทโหลลดลง จุดวาบไฟ ความหนาแน่น ความหนืด กากคาร์บอนตกค้าง และปริมาณเถ้ามีค่าเพิ่มขึ้น นอกจากนี้การแยกน้ำทำให้ช่วงของอุณหภูมิการกลั่นมีแนวโน้มใกล้เคียงกับน้ำมันดีเซลมากขึ้น โดยเฉพาะน้ำมันชีวภาพที่ได้จากไพโรไลซิสของเนื้อในเมล็ดปาล์มมีแนวโน้มใกล้เคียงน้ำมันดีเซลมากที่สุด

จากการวิเคราะห์สมบัติทางเคมีด้วยเทคนิค FTIR พบว่า หมู่ฟังก์ชันของน้ำมันชีวภาพที่ได้จากกระบวนการไพโรไลซิสชีวมวลทั้ง 3 ชนิดดังแสดงในภาพที่ 2.11 พบว่า น้ำมันทั้ง 3 ชนิดมีองค์ประกอบของทั้งสารประกอบของหมู่ออกซิเจน (Oxygen-containing compounds) ได้แก่ แอลกอฮอล์ แอลดีไฮด์ คีโตน และเอสเทอร์ ซึ่งเห็นได้จากพีคของ O-H vibration ระหว่าง 3550 และ 3500 cm^{-1} , C=O stretching vibrations ระหว่าง 3000 และ 2800 cm^{-1} , C-O stretching vibrations ระหว่าง 1310 และ 1100 cm^{-1} ตามลำดับ

สำหรับกลุ่มไฮโดรคาร์บอน ซึ่งได้แก่ อะโรมาติก แอลเคน แอลคีน ซึ่งเห็นได้จากอินฟราเรดสเปกตรัมของ C-H stretching vibrations ระหว่าง 3000 และ 2800 cm^{-1} และ C-H deformation vibrations ระหว่าง 1475 และ 1350 cm^{-1} , C=C stretching vibrations ระหว่าง 1680 และ 1600 cm^{-1} , out of plane C-H ระหว่าง 900 และ 690 cm^{-1} เป็นต้น



ภาพที่ 2.9 FTIR สเปกตรัมจากน้ำมันชีวภาพทั้ง 3 ชนิด [16]

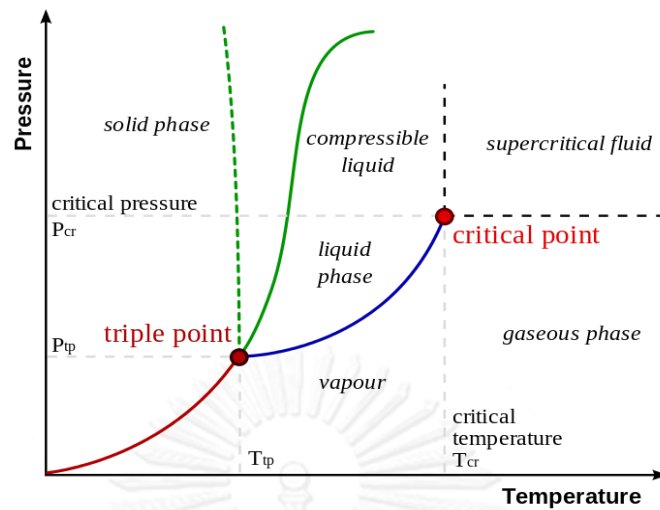
ตารางที่ 2.4 สมบัติเชิงฟิสิกส์ของน้ำมันชีวภาพที่ได้จากไพโรไลซิสที่อุณหภูมิ 700 °C [16]

คุณสมบัติ	ดีเซล หมุนเร็ว ^(a)	น้ำมันเตา (ชนิดที่ 2) ^(a)	น้ำมันชีวภาพ				
			เนื้อไหมสีดปาล์ม		กะลาปาล์ม		กากมันสำหรับ
			แยกน้ำ	น้ำมันดิบ	แยกน้ำ	น้ำมันดิบ	แยกน้ำ
ค่าความร้อน (MJ/kg)	46.00 ⁽¹⁰⁾	41.48 ⁽¹⁰⁾	40.00	*	26.93	*	14.92
จุดวาบไฟ (°C)	> 52	> 60	74	99	108	98	110
จุดไหลเท (°C)	< 10	< 24	1	-10	-14	-6	-17
ค่า pH	-	-	5.62	2.98	2.77	2.95	2.82
ความหนาแน่น (g/cm ³) ที่ 30°C	> 0.81 ⁿ	< 0.990 ⁿ	1.01	1.11	1.18	1.10	1.16
ความหนืด (cSt) ที่ 40°C	1.8-4.1	81-180 ^b	58.72	1.75	20.38	1.46	28.30
กากคาร์บอนตกค้าง (%wt.)	< 0.05	-	5.39	2.93	6.98	2.57	4.43
ปริมาณเถ้า (%wt.)	< 0.04	< 0.1	0.041	0.071	0.171	0.081	0.167
ความสามารถในการกัดกร่อน	< 1	-	1a	1a	1a	1a	1a
ความดันไอ (psi) ที่ 37.8°C	1.45-2.90 ⁽¹⁰⁾	0.015-0.15 ⁽¹⁰⁾	1.30	0.60	1.15	0.85	1.30
ปริมาณน้ำ (%wt.)	< 0.05 ⁿ	< 1 ⁿ	-	48.78	-	56.41	-

n = ค่าความถ่วงจำเพาะ ที่ 15.6/15.6 °C, ข=ความหนืด (cSt) ที่ 50 °C, ค = น้ำและตะกอน (%vol), * = ไม่สามารถหาค่าได้

2.7 ของไหลภาวะเหนือวิกฤต [17-19]

ของไหลภาวะเหนือวิกฤต (Supercritical fluid) หมายถึง สารใดๆ ที่มีสมบัติที่จำแนกไม่ได้ว่าเป็นก๊าซหรือของเหลว โดยมีสมบัติระหว่างของเหลวและก๊าซ จากภาพที่ 2.12 แสดงแผนภูมิวัฏภาคความดัน-อุณหภูมิ (Pressure-temperature phase diagram) ของสารบริสุทธิ์ใดๆ พบว่าเส้นการระเหิด (Sublimation Line) จะอยู่ระหว่างสถานะของแข็งกับก๊าซ เส้นการระเหย (Vapor pressure line) อยู่ระหว่างก๊าซกับของเหลว ส่วนเส้นการหลอมละลาย (Melting line) อยู่ระหว่างสถานะของแข็งกับของเหลว โดยจุดที่อยู่ระหว่างทั้ง 3 สถานะเรียกว่า Triple point (TP) สำหรับจุดวิกฤต (Critical point) เป็นบริเวณที่มีอุณหภูมิและความดันสูงสุดที่ก๊าซยังสามารถควบแน่นเป็นของเหลวได้ เรียกอุณหภูมิที่จุดนี้ว่า อุณหภูมิวิกฤต (Critical temperature, T_c) และความดันที่จุดนี้ว่า ความดันวิกฤต (Critical pressure, P_c) เมื่อพิจารณาถึงก๊าซซึ่งสามารถเปลี่ยนสถานะเป็นของเหลวได้ 2 วิธีโดยการเพิ่มความดันหรือลดอุณหภูมิเพื่อลดพลังงานจลน์ ทำให้ระยะทางระหว่างโมเลกุลลดลง เกิดแรงดึงดูดระหว่างกันทำให้ควบแน่นเป็นของเหลว แต่ที่อุณหภูมิสูงกว่าจุดๆ นี้ โมเลกุลของก๊าซมีพลังงานจลน์มากแม้จะให้ความดันเท่าใดก็ไม่สามารถทำให้ก๊าซเกิดการควบแน่นเป็นของเหลวได้ และที่อุณหภูมิและความดันมากกว่าจุดวิกฤต สารจะอยู่ในภาวะที่มีสมบัติจำแนกไม่ได้ว่าเป็นก๊าซหรือของเหลว เรียกสารที่อยู่ในภาวะนี้ว่า ของไหลภาวะเหนือวิกฤต ซึ่งมีสมบัติอยู่ระหว่างก๊าซและของเหลวคือ มีความหนาแน่นใกล้เคียงกับของเหลว ดังแสดงในตารางที่ 2.4 เมื่อนำมาใช้เป็นตัวทำละลาย โมเลกุลของสารที่ต้องการละลายจะถูกล้อมรอบด้วยโมเลกุลของของไหลภาวะเหนือวิกฤต เกิดอันตรกิริยา (Interaction) ต่อกัน ลดพลังงานเอนทัลปี เกิดการละลายได้ดี และขณะเดียวกันของไหลภาวะเหนือวิกฤตมีความหนืดและการแพร่กระจายใกล้เคียงกับก๊าซ ทำให้สามารถแทรกเข้าไปในโครงสร้างภายในของตัวถูกละลาย (Solute matrix) ได้ดี



ภาพที่ 2.10 เฟสไดอะแกรมของของไหลสถานะเหนือวิกฤต [20]

ตารางที่ 2.5 เปรียบเทียบสมบัติกายภาพของก๊าซ คาร์บอนไดออกไซด์ที่ภาวะเหนือวิกฤต และของเหลว [17]

Phases	Density (g/cm ³)	Viscosity (g/cm.s)	Diffusion coefficient (cm ² /s)
Gases	0.0001-0.002	0.0001-0.0003	0.1-0.4
Supercritical CO ₂	0.47	0.0003	0.0007
Liquids	0.6-1.6	0.002-0.03	0.000002-0.00002

สมบัติของของไหลสถานะเหนือวิกฤต

1. สมบัติการถ่ายเท (Transport properties)

เนื่องจากของไหลสถานะเหนือวิกฤตมีความหนืดต่ำ มีค่าสัมประสิทธิ์การแพร่สูง จึงทำให้มันมีความสามารถกระจายตัวได้อย่างทั่วถึง สามารถแทรกซึม (Penetrate) เข้าไปในโครงสร้างภายในของตัวถูกละลายได้ดี ทำให้ตัวถูกละลายกระจายออกจากบริเวณที่เกิดการสกัด ส่งผลให้มันมีอัตราการถ่ายโอนมวลดี ของไหลสถานะเหนือวิกฤตจึงเป็นตัวทำละลายที่ดี แต่เนื่องจากความหนืดและสัมประสิทธิ์การแพร่ของของไหลสถานะเหนือวิกฤตขึ้นอยู่กับ อุณหภูมิ ความดัน และชนิดของของไหลสถานะเหนือวิกฤต จึงต้องมีการปรับภาวะให้เหมาะสมเพื่อให้สกัดสารได้ดีที่สุด

2. ความสามารถในการละลายของตัวทำละลาย (Solvent power)

Solvent power เป็นสมบัติเด่นประการหนึ่งของของไหลภาวะเหนือวิกฤต เพื่อให้สามารถทำละลายกับสารที่ต้องการสกัดให้มีการสกัดมากที่สุด จึงต้องมีการปรับสภาวะ หรือตัวแปร โดยตัวแปรตัวแรกคือ อุณหภูมิ การเพิ่มอุณหภูมิก่อให้เกิดผล 2 ประการที่ขัดแย้งกัน คือ

- เพิ่มการละลายของตัวถูกละลาย
- ลดความหนาแน่น ทำให้โมเลกุลของของไหลภาวะเหนือวิกฤต กับตัวถูกละลายอยู่ห่างกัน การละลายของตัวถูกละลายจึงลดลง ซึ่งสามารถแก้ไขได้โดยการใช้ความดัน เพื่อคงสภาพความหนาแน่นให้ใกล้เคียงกับสภาวะเดิมก่อนที่จะมีการเพิ่มอุณหภูมิ ซึ่งกล่าวโดยสรุปคือ ตัวแปรที่มีผลต่อ solvent power คือ อุณหภูมิ และความหนาแน่น

3. สมบัติในการเลือกสกัด (Selectivity properties)

Selectivity เป็นสมบัติของของไหลภาวะเหนือวิกฤตที่สามารถปรับอุณหภูมิและความดัน เพื่อให้มีความสามารถในการละลายที่เหมาะสมเฉพาะกับสารที่ต้องการสกัดให้มากที่สุด โดยมีสารที่ไม่ต้องการปนออกมาน้อยที่สุด ตัวอย่างที่เห็นได้ชัดคือ การสกัดสารจากผลิตภัณฑ์ธรรมชาติ (Natural products) หากต้องการให้ supercritical CO₂ มีสมบัติคล้าย Steam distillation คือต้องการสกัดเฉพาะสารที่ระเหยง่าย ก็ใช้ low solvent power คือ ปรับให้สภาวะอยู่ในบริเวณของจุดวิกฤต เช่น 870 psi/60 °C ซึ่งในภาวะเช่นนี้ยังสามารถนำมาใช้จัดกลั่นจาก natural products ได้อีกด้วย หากต้องการสกัดสารทุกชนิดให้ใช้ความดันสูงๆ เช่น ที่ความดัน 4,350 psi/60 °C ซึ่งมักจะได้ผลิตภัณฑ์ที่มี pigments ติดมา ทำให้มีสีคล้ำ การลด solvent power ลงเล็กน้อย ก็จะได้ผลิตภัณฑ์ที่มีสีเจือจาง เช่น การสกัด hop หากใช้ความดัน 300 bar จะได้สารสีเขียว แต่ที่ 140 bar จะได้สารสีเหลือง

ประโยชน์ของของไหลภาวะเหนือวิกฤต

1. ใช้เป็นตัวทำละลายในการสกัด (Supercritical fluid extraction) ทั้งการสกัดเพื่อให้ได้ผลิตภัณฑ์มากๆ และที่ได้รับการพัฒนาค่อนข้างมากคือ การสกัดในปริมาณน้อยๆ เพื่อนำสารที่สกัดได้ไปวิเคราะห์ต่อไป
2. ใช้เป็นตัวกลางในการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน เป็นสารตั้งต้นในปฏิกิริยา
3. ใช้เป็นเฟสเคลื่อนที่ในการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคโครมาโทกราฟี (Supercritical Fluid Chromatography)

2.8 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

Yu และคณะ [21] ศึกษาลิกวิแพคชันซังข้าวโพดด้วยน้ำที่ภาวะเหนือวิกฤตในเครื่องปฏิกรณ์ ทนความดันสูง จากการศึกษาผลของอุณหภูมิ เวลา ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ และปริมาณของซังข้าวโพด พบว่าเมื่ออุณหภูมิเพิ่มสูงขึ้น ผลได้ของแก๊สและของเหลวเพิ่มขึ้น ในขณะที่ของแข็งที่เหลือลดลง เมื่อพิจารณาเวลาของการทำปฏิกิริยา พบว่าเมื่อเวลาเพิ่มจาก 5 ถึง 20 นาทีผลได้รวมค่อยๆ เพิ่มขึ้น และจากการเติมโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ พบว่าผลได้ของของเหลวเพิ่มขึ้น นอกจากนี้ยังพบว่าเมื่อเติมปริมาณซังข้าวโพดเพิ่ม ผลได้รวมมีค่าลดลง จากการหาองค์ประกอบของก๊าซด้วยเทคนิค Gas chromatography (GC) พบว่าประกอบด้วย ไฮโดรเจน คาร์บอนไดออกไซด์ คาร์บอนมอนอกไซด์ มีเทน ซึ่งสามารถเอาไปใช้ในการผลิตก๊าซสังเคราะห์ (Syngas) ส่วนองค์ประกอบของของเหลวที่หาจากเทคนิค Gas chromatography/mass spectrometer (GC/MS) พบสารประกอบ แอโรแมติก เช่น ฟูแรน ฟีนอล และเบนซีน ซึ่งสามารถใช้เป็นเชื้อเพลิงโดยตรง หรือเป็นสารตั้งต้นในอุตสาหกรรมปิโตรเคมี

Daniel และคณะ [22] ศึกษาผลของตัวเร่งปฏิกิริยาโพแทสเซียมต่อกระบวนการไพโรไลซิสของผงวิลโลว์และชีวมวลสังเคราะห์ (ผงวิลโลว์ที่ผ่านการกำจัดเกลือและโลหะด้วยกรดไฮโดรคลอริก และอิมเพรกเนตด้วยโพแทสเซียม) จากการศึกษาด้วยเทคนิค Thermogravimetric analysis (TGA) พบว่า โพแทสเซียมมีส่วนช่วยในการสลายตัวของทั้งสองตัวอย่างโดยเกิดการสลายตัวทางความร้อนสองขั้น และยังไปลดพลังงานกระตุ้นของปฏิกิริยาอันดับหนึ่ง โพแทสเซียมยังไปเพิ่มการเกิดซาร์ในชีวมวลสังเคราะห์มากกว่าในผงวิลโลว์ และเพิ่มปริมาณของแก๊สมีเทน และยังพบความหลากหลายของผลิตภัณฑ์จากไพโรไลซิสชีวมวลสังเคราะห์ นอกจากนี้ผลจากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค Gas chromatography/ mass spectrometer (GC/MS) พบว่าตัวอย่างทั้งสองชนิดที่มีโพแทสเซียมมีส่วนสำคัญในการสลายตัวของเซลลูโลส และยังมีสารเลโวกลูโคแซน (Levogluconan) ในน้ำมันชีวภาพปริมาณน้อย

Xu และคณะ [23] ศึกษาลิกวิแพคชันชีวมวลไม้ด้วยน้ำที่ภาวะต่ำกว่าวิกฤต/เหนือกว่าวิกฤต ในช่วงอุณหภูมิ 80-380 องศาเซลเซียส น้ำมันหนักที่ได้มีค่าความร้อนสูงถึง 30-35 MJ/Kg (มากกว่าไม้ตัวอย่างเริ่มต้น) และน้ำมันที่ละลายน้ำ (Water soluble oil) มีค่าความร้อน 19-25 MJ/kg ในส่วนของลิกวิแพคชันโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา ได้แก่ แคลเซียมไฮดรอกไซด์ แบเรียมไฮดรอกไซด์ และ ไอร์ออน(II)ซัลเฟต พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยามีประสิทธิภาพในการช่วยให้เกิดผลิตภัณฑ์น้ำมันหนักจากลิกวิแพคชันที่อุณหภูมิ 280-340 องศาเซลเซียสและช่วยส่งเสริมการเกิดก๊าซและน้ำที่อุณหภูมิสูงเกินกว่า 340 องศาเซลเซียส สำหรับลิกวิแพคชันชีวมวลไม้โดยไม้ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาผลได้ผลิตภัณฑ์น้ำมันรวมมีค่าเท่ากับร้อยละ 51 และเพิ่มสูงขึ้นถึงร้อยละ 65 เมื่อใช้แคลเซียมไฮดรอกไซด์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา นอกจากนี้ยังพบว่าการใช้แบเรียมไฮดรอกไซด์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาทำให้ได้น้ำมันหนักถึงร้อยละ 45 และจากการวิเคราะห์ผลิตภัณฑ์ที่ได้ด้วยเทคนิค Gas chromatography/mass spectrometer (GC/MS) แสดงให้เห็นว่าน้ำมันหนักประกอบด้วย กรดคาร์บอกซิลิก สารประกอบฟีนอล และอนุพันธ์เป็นองค์ประกอบหลัก

Cheng และคณะ [24] ศึกษาลิควิแพคชันชีวมวลไม้ด้วยตัวทำละลายผสมแอลกอฮอล์และน้ำ ภายใต้ความร้อนและความดันให้มีประสิทธิภาพสูงสุด จากการศึกษาพบว่า 50 เปอร์เซ็นต์แอลกอฮอล์ โดยน้ำหนัก ให้ประสิทธิภาพสูงสุดลิควิแพคชันชีวมวลไม้ โดยที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส และเวลา ในการทำปฏิกิริยา 15 นาที ให้ร้อยละผลได้ของน้ำมันชีวภาพที่สูงสุดเท่ากับ 65 และร้อยละการ เปลี่ยนของชีวมวลมากกว่า 95 เมื่ออุณหภูมิเพิ่มสูงมากกว่า 300 องศาเซลเซียส น้ำมันชีวภาพเกิดการ แปรรูปไปเป็นถ่านชาร์โดยเกิดการผันกลับของปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชัน จากเทคนิค Gas chromatography/mass spectrometer (GC/MS) พบว่า น้ำมันชีวภาพ ประกอบด้วย สารประกอบฟีนอลิก และอนุพันธ์ เช่น เบนซีน เป็นหลัก และจากเทคนิค Gas permeable chromatography (GPC) พบว่า เอทานอล-น้ำที่ภาวะต่ำกว่าวิกฤตเกิดการสลายตัวของลิกนินไปเป็น โมโนเมอร์ฟีนอล นอกจากนี้ผลจาก X-ray diffraction (XRD) ยังพบว่าโครงสร้างของเซลลูโลส เปลี่ยนไปเป็นคาร์บอนอสัณฐานที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส และเปลี่ยนไปเป็นผลึกคาร์บอนที่ อุณหภูมิ 350 องศาเซลเซียส

Mazaheri และคณะ [25] ศึกษาการแปรรูปเส้นใยปาล์มน้ำมันให้เป็นน้ำมันชีวภาพที่ภาวะ ต่ำและเหนือวิกฤต โดยศึกษาผลของตัวทำละลาย คือ เมทานอล เอทานอล อะซิโตน และ 1,4-ไดออก เซน ในเครื่องปฏิกรณ์แรงดันสูง (Autoclave) พบว่าเกิดการสลายตัวของเส้นใยปาล์มน้ำมันใน เมทานอล เอทานอล และ อะซิโตน ที่อุณหภูมิ 483 ถึง 603 เคลวิน โดยมีร้อยละการเปลี่ยนที่ 81.5% 77.8% และ 67.9% ตามลำดับ ในขณะที่ผลได้ของของเหลวสูงสุดที่ได้คือ 38.0% 36.9% และ 38.5% ตามลำดับ ขณะที่ตัวทำละลาย 1,4-ไดออกเซน พบว่ามีร้อยละการเปลี่ยนเพิ่มขึ้นเป็น 80.0% และมีผลได้ของของเหลวเพิ่มขึ้นเป็น 50.9% (ประกอบด้วยน้ำมันชีวภาพถึง 42.3%) ที่ 563 เคลวิน เมื่อเปรียบเทียบตัวทำละลายทุกตัว พบว่าที่ภาวะต่ำกว่าวิกฤต 1,4-ไดออกเซน มีประสิทธิภาพสูงสุด ในการสลายเส้นใยปาล์มน้ำมันไปเป็นน้ำมันชีวภาพ

Blasi และคณะ [26] ศึกษากระบวนการไพโรไลซิสของผงไม้ที่อิมเพรกเนตด้วย โฟแทสเซียมไฮดรอกไซด์ พบว่า เมื่อมีการให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 800 เคลวิน จะเกิดการเปลี่ยนแปลง ของสมบัติมากที่สุดที่ความเข้มข้นของโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ที่ต่ำกว่า 1 เปอร์เซ็นต์ โดยอุณหภูมิ การสลายตัวลดลง (35-70 เคลวิน) และเวลาในการเปลี่ยนของชีวมวลลดลงอย่างรวดเร็วมากกว่า ครั้งหนึ่ง ผลิตภัณฑ์ (ถ่านชาร์ น้ำ และ แก๊ส) ที่ได้เพิ่มขึ้น โดยโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ปริมาณน้อย (0.2-0.6 เปอร์เซ็นต์) จะไปเพิ่มผลได้ของ เฟอร์ฟูริลแอลกอฮอล์ คาร์โบไฮเดรตบางชนิด และฟีนอล 8 ความเข้มข้นของโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ที่มากเกินไปทำให้เกิดถ่านชาร์และคาร์บอนไดออกไซด์ที่ เพิ่มขึ้น นอกจากนี้การเพิ่มความร้อนจาก 600 ถึง 900 เคลวิน จะไปกำจัดสารระเหยออกและ เกิดการแตกออกของผลิตภัณฑ์ที่เป็นก๊าซ

Chumpoo และคณะ [12] ศึกษาลิควิแพคชันของชานอ้อยด้วยเอทานอลและตัวทำละลาย ผสมเอทานอลและน้ำที่ภาวะเหนือวิกฤต โดยศึกษาผลของอุณหภูมิ เวลา ความดันไฮโดรเจนเริ่มต้น และชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยาได้แก่ ไอร์ออน (III) ซัลไฟด์บนถ่านกัมมันต์ ไอร์ออน (II) ซัลไฟด์ และไอร์ ออน (II) ซัลเฟต อัตราส่วนตัวทำละลายต่อชานอ้อย และร้อยละน้ำโดยปริมาตรใน เอทานอลต่อร้อยละ ของการเปลี่ยนชานอ้อย และร้อยละผลได้น้ำมันชีวภาพ ในการแปรรูปชานอ้อยให้เป็นน้ำมัน

ชีวภาพโดยใช้ไอร์ออน (II) ซัลเฟต เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 330 องศาเซลเซียส ความดันไฮโดรเจนเริ่มต้น 4.93 เมกะพาสคัล และเวลา 40 นาที ให้อ้อยละผลได้ของน้ำมันชีวภาพเท่ากับ 73.8 (daf) และมีร้อยละการเปลี่ยนแปลง 99.9 นอกจากนี้ยังพบว่าผลิตภัณฑ์น้ำมันที่ได้ (26.8 MJ/kg) มีค่าความร้อนสูงกว่าชานอ้อย (14.8 MJ/kg) จากการวิเคราะห์หาองค์ประกอบของน้ำมันด้วยเทคนิค Gas chromatography/mass spectrometer (GC/MS) ทำให้ทราบว่าองค์ประกอบน้ำมันมีสารประกอบฟีนอล แอลดีไฮด์ และเอสเทอร์

Jongariyagul [27] ศึกษาลิควิแฟคชันกะลาปาล์มน้ำมันในของผสมเอทานอล-น้ำภาวะเหนือวิกฤต โดยศึกษาผลของตัวทำละลาย อุณหภูมิ และตัวเร่งปฏิกิริยาต่อร้อยละการเปลี่ยนแปลงและผลได้ของน้ำมันชีวภาพพบว่า เมื่อเพิ่มอุณหภูมิจาก 300 ถึง 360 องศาเซลเซียส น้ำมันชีวภาพและค่าความร้อนมีค่าเพิ่มขึ้น สำหรับลิควิแฟคชันที่ไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา ผลได้น้ำมันชีวภาพสูงสุดเท่ากับ 40.9 เปอร์เซ็นต์ที่อุณหภูมิ 340 องศาเซลเซียส ความดันไฮโดรเจนเริ่มต้นที่ 4.0 เมกะพาสคัล และใช้เอทานอล 99.9 เปอร์เซ็นต์โดยปริมาตร ส่วนลิควิแฟคชันที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 10 เปอร์เซ็นต์ของโพแทสเซียมคาร์บอเนต และภาวะเดียวกัน ได้น้ำมันชีวภาพถึง 66.5 เปอร์เซ็นต์ จากการวิเคราะห์น้ำมันชีวภาพด้วยเทคนิค Gas chromatography/mass spectrometer (GC/MS) พบองค์ประกอบหลักเป็นพวกสารประกอบฟีนอลิก แอลกอฮอล์ และเอสเทอร์

Kucuk และคณะ [28] ศึกษาลิควิแฟคชันของ *Prangmites australis* ในตัวทำละลาย (เมทานอลและเอทานอล) ร่วมกับตัวเร่งปฏิกิริยา (10% NaOH) และไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา ในเครื่องปฏิกรณ์ทนความดันสูงที่อุณหภูมิ 523 และ 563 เคลวิน ผลิตภัณฑ์ของเหลวที่ได้ถูกสกัดด้วยตัวทำละลาย (เบนซีนและไดเอทิลอีเทอร์) โดยร้อยละการเปลี่ยนแปลงที่ได้จากการใช้เมทานอลและเอทานอลภาวะเหนือวิกฤต และที่อุณหภูมิ 563 เคลวินคือ 44.2 และ 57.6 ตามลำดับ สำหรับกรณีใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาร่วมกับตัวทำละลายเมทานอลและเพิ่มอุณหภูมิจาก 523-563 เคลวิน พบว่าได้อ้อยละการเปลี่ยนแปลงคือ 37.3 และ 44.2 ตามลำดับ

Qu และคณะ [29] ศึกษาลิควิแฟคชันของ *Cunninghamia lanceolata* ในน้ำด้วยเครื่องปฏิกรณ์ทนความดันสูงในช่วงอุณหภูมิ 280-360 องศาเซลเซียส และเวลา 10-30 นาที ตามลำดับ จากการทดลองพบว่าผลได้ของน้ำมันชีวภาพมีค่าสูงสุดอยู่ระหว่างช่วงอุณหภูมิ 320 และ 340 องศาเซลเซียส จากการใช้สารชีวมวล 8 กรัม อุณหภูมิ 320 องศาเซลเซียส น้ำกลั่น 100 มิลลิลิตร และเวลา 10 นาที ได้ผลได้ของน้ำมันชีวภาพสูงสุดคือร้อยละ 24 โดยน้ำหนัก

Yu และคณะ [30] ศึกษาลิควิแฟคชันของสาหร่าย *Dunaliella tertillecta* ในตัวทำละลายผสมเอทานอล-น้ำด้วยเครื่องปฏิกรณ์ทนความดันและอุณหภูมิสูง จากผลการทดลองแสดงให้เห็นว่าเอทานอลและน้ำแสดงผลร่วมกัน โดยตัวทำละลายผสมเอทานอล-น้ำที่ภาวะต่ำกว่า/เหนือจุดวิกฤตที่อัตราส่วน 40 เปอร์เซ็นต์โดยปริมาตร อุณหภูมิ 593 เคลวิน เวลา 30 นาที ให้อ้อยละการเปลี่ยนแปลงสูงสุดคือ 98.24 และน้ำมันชีวภาพเท่ากับ 64.68

Caglar และ Demirbas [31] ศึกษากระบวนการเปลี่ยน Cotton cocoon shell ให้เป็นของเหลวในตัวทำละลายอะซิโตนและน้ำที่ภาวะเหนือวิกฤตร่วมกับตัวเร่งปฏิกิริยา (NaOH, Na₂CO₃, KOH และ K₂CO₃) ที่อุณหภูมิ 508, 523, 543, 563, 583, 623 และ 650 เคลวิน ร้อยละผลได้จาก

การใช้น้ำร่วมกับตัวเร่งปฏิกิริยา NaOH และ KOH ที่อุณหภูมิ 573 เคลวิน เวลา 30 นาที คือ 80.2 และ 86.2 ตามลำดับ ปริมาณออกซิเจนที่ได้คือร้อยละ 22.9 และ 28.9 ตามลำดับ

Mazaheri, Lee และ Mohamed [32] ศึกษาการเปลี่ยน Oil palm shell (OPS) ให้เป็นของเหลวในน้ำที่ภาวะเหนือวิกฤตในเครื่องปฏิกรณ์ทนความดันสูง ร่วมกับการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา K_2CO_3 , Na_2CO_3 หรือ NaOH ที่ช่วงอุณหภูมิ 483-603 เคลวิน ผลผลิตของเหลวที่ได้แบ่งออกเป็นน้ำมันชีวภาพและของเหลวที่ละลายได้ในน้ำ ในกรณีไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา เมื่อเพิ่มอุณหภูมิจาก 483 เป็น 603 เคลวิน ร้อยละการเปลี่ยนของ OPS เพิ่มจาก 44.5 เป็น 65.8 เมื่อมีการเพิ่มตัวเร่งปฏิกิริยา แอลคาไล พบว่ามีการเพิ่มขึ้นของกากของแข็งและผลผลิตของเหลว เมื่อใช้ 10% ของ K_2CO_3 และ Na_2CO_3 ให้ผลที่คล้ายกัน แต่ใน 10% ของ NaOH ให้ปริมาณของผลผลิตกากของแข็งและของเหลวคือ 84 และ 53.4 ตามลำดับ

Liu และคณะ [33] ศึกษาลิควิแพคชันของต้นข้าวโพดในตัวทำละลายแทนอลที่ภาวะต่ำกว่าจุดวิกฤตทั้งกรณีไม่ใช้และใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา (K_2CO_3 , Na_2CO_3 และ $ZnCl_2$) อุณหภูมิ 200-300 องศาเซลเซียส ผลผลิตที่ได้จากการสลายตัวของต้นข้าวโพดแบ่งได้เป็น ก๊าซ สารอินทรีย์ที่ละลาย น้ำมันชีวภาพ สารระเหยอินทรีย์ และกากของแข็ง โดยศึกษาผลของอุณหภูมิและปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาต่อผลผลิตที่ได้ น้ำมันชีวภาพที่เกิดขึ้นถูกนำไปวิเคราะห์หาองค์ประกอบด้วย GC/MS จากผลการทดลองพบว่าเมื่อเพิ่มอุณหภูมิและปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยามีผลต่อผลผลิตเมื่อเทียบกับกรณีไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา และการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาต่างชนิดมีผลต่อผลผลิตและองค์ประกอบที่ได้ การเติมตัวเร่งปฏิกิริยายังช่วยเพิ่มผลได้ของก๊าซ และอัตราการเปลี่ยนโดยรวม ที่อุณหภูมิสูง การใช้ Na_2CO_3 ปริมาณที่น้อย K_2CO_3 ปริมาณปานกลาง และ $ZnCl_2$ ปริมาณมาก ช่วยเพิ่มร้อยละผลได้ของน้ำมันชีวภาพ

บทที่ 3

เครื่องมือและวิธีการทดลอง

งานวิจัยนี้ศึกษาผลของตัวแปรที่มีต่อกระบวนการแปรรูปซังข้าวโพดให้เป็นของเหลวด้วยตัวทำละลายภาวะเหนือวิกฤต เพื่อหาภาวะที่เหมาะสม โดยดำเนินการทดลองที่อุณหภูมิ 300-360 องศาเซลเซียส ความดันไฮโดรเจนเริ่มต้นที่ 4.0 เมกะพาสคัล ผลิตภัณฑ์ที่ได้จากกระบวนการแปรรูปคือของเหลว ก๊าซ และกากของแข็ง จากนั้นทำการวิเคราะห์ผลิตภัณฑ์ที่ได้

3.1 เครื่องมือและอุปกรณ์ที่ใช้ในงานวิจัย

1. เครื่องบดซังข้าวโพดชนิดละเอียด บริษัท Retsch
2. เครื่องร่อนแยกขนาดและตะแกรงร่อนขนาด 500 ไมโครเมตร
3. เครื่องปฏิกรณ์ (Reactor) ผลิตโดย Parr Instrument Company Model 4843 แสดงในภาพที่ 3.1 ปริมาตร 250 มิลลิลิตร ทำจากเหล็กกล้าเหนียวไร้สนิม SUS 316 อุปกรณ์วัดอุณหภูมิประกอบไปด้วยเทอร์โมคัปเปิลพร้อมชุดควบคุมอุณหภูมิ (Temperature controller) อุปกรณ์วัดความดันประกอบด้วยมาตรวัดความดันและอุปกรณ์วัดความดันแบบดิจิตอล (Pressure transducer) อุปกรณ์การกวนประกอบด้วยใบกวนพร้อมชุดกำหนดและวัดความเร็วรอบของใบกวน เครื่องปฏิกรณ์สามารถทำงานที่อุณหภูมิสูงสุดไม่เกิน 500 องศาเซลเซียส และความดันสูงสุดไม่เกิน 34 เมกะพาสคัล



ภาพที่ 3.1 เครื่องปฏิกรณ์ Parr Reactor Model 4843

- เตาอบ (Oven) WTB Binder Model ED-115i
- ชุดอุปกรณ์การกรองประกอบด้วยกรวยบุชเชอร์ (Buchner funnel) เครื่องดูดอากาศ (Aspirator) ขวดกรอง (Suction or filter flask) และกระดาษกรอง Whatman No. 4
- เดซิเคเตอร์ ภายในบรรจุซิลิกาเจล (Silica gel) ดูดความชื้น
- เครื่องระเหยแบบหมุน (Rotary Evaporator) รุ่น Buchi Rotavapor R-200
- เครื่องวิเคราะห์แบบแยกธาตุ (CHN Analyzer) รุ่น CHN-2000 ผลิตโดยบริษัท LECO
- เครื่องแคลอริมิเตอร์ (Oxygen Bomb Calorimeter) รุ่น 1341EE ผลิตโดยบริษัท Parr Instrument Company
- เครื่องอะตอมมิกแอบซอร์พชันสเปกโทรสโกปี (Atomic Absorption Spectroscopy) Varian รุ่น AA280FS
- เครื่องเทอร์โมกราวิเมตริกแอนาไลเซอร์ (Thermogravimetric Analyzer) METTLER รุ่น 850e
- เครื่องก๊าซโครมาโทกราฟี (Gas Chromatograph) รุ่น Agilent 6890N คอลัมน์ HP-5MS ที่ ประกอบกับเครื่องแมสสเปกโทมิเตอร์ (Mass spectroscopy)

3.2 สารตั้งต้นและสารเคมี

- ซังข้าวโพดบดผ่านตะแกรงร่อนขนาด 500 ไมครอน จาก จังหวัดเพชรบูรณ์
- ก๊าซไฮโดรเจน 99.99% จากบริษัท ไทยอินดัสเตเรียลแก๊ส จำกัด (มหาชน)
- เอทานอล (Ethanol) 99.8% จากบริษัท QReC
- แอซีโตน (Acetone) จากบริษัท QReC
- เอทิลแอซีเตต (Ethyl acetate) จากบริษัท QReC
- กรดไฮโดรฟลูออริก (Hydrofluoric acid) จากบริษัท QReC
- โพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ (KOH) จากบริษัท QReC
- โซเดียมไฮดรอกไซด์ (NaOH) จากบริษัท QReC
- ซิลิกาเจล จาก บริษัท วิทยาศาสตร์ จำกัด
- น้ำกลั่น

3.3 การดำเนินการวิจัย

3.3.1 การเตรียมตัวอย่างซังข้าวโพด

1. บดซังข้าวโพดโดยใช้เครื่องบดละเอียด
2. คัดขนาดซังข้าวโพดด้วยตะแกรงให้มีขนาดเล็กกว่า 500 ไมครอน
3. นำซังข้าวโพดที่ได้อบไล่ความชื้นด้วยเตาอบที่อุณหภูมิ 110 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 24 ชั่วโมง
4. นำซังข้าวโพดที่ได้มาวิเคราะห์เบื้องต้น หรือเก็บไว้ในเดซิเคเตอร์ป้องกันความชื้นในการดำเนินการทดลองต่อไป

3.3.2 การกำจัดสารอินทรีย์ก่อนการอิมเพรกเนต

1. นำซังข้าวโพดที่บดแล้วปริมาณ 50 กรัมใส่ลงในบีกเกอร์ขนาด 500 มิลลิลิตร เติมสารละลายกรดไฮโดรฟลูออริก 3 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก
2. ปั่นกวนที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 1 ชั่วโมง จากนั้นชะล้างด้วยน้ำกลั่นปริมาตร 1 ลิตร
3. นำตัวอย่างที่ได้ไปอบแห้งที่อุณหภูมิ 110 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 1 คืน แล้วเก็บไว้ในโถดูดความชื้น

3.3.3 การอิมเพรกเนตซังข้าวโพดด้วยโลหะแอลคาไล

1. นำตัวอย่างที่ผ่านการกำจัดสารอินทรีย์พร้อมอบไล่ความชื้นแล้วปริมาณ 40 กรัมใส่ลงในบีกเกอร์ขนาด 500 มิลลิลิตร
2. เตรียมสารละลายของโลหะแอลคาไล โดยใช้ น้ำกลั่น 500 มิลลิลิตร ซังข้าวโพด 50 กรัม และปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาแอลคาไลที่ 2, 5 และ 10 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก จากนั้นเทลงในบีกเกอร์ที่มีตัวอย่างที่เตรียมไว้แล้ว
3. ปั่นกวนให้เข้ากันโดยใช้ความเร็ว 400 รอบต่อนาที ที่อุณหภูมิห้อง เป็นเวลา 48 ชั่วโมง
4. หลังจากปั่นกวนแล้ว นำตัวอย่างที่ได้มากรอง แล้วอบแห้งที่อุณหภูมิ 110 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 1 คืน แล้วเก็บไว้ในโถดูดความชื้น

3.3.4 การวิเคราะห์สมบัติของซังข้าวโพด

- ก. การวิเคราะห์แบบประมาณ (Proximate analysis) วิเคราะห์ตามมาตรฐาน ASTM D3172-3175 ได้แก่ ปริมาณความชื้น ปริมาณสารระเหยได้ ปริมาณเถ้า และปริมาณคาร์บอนคงตัว
- ข. การวิเคราะห์แบบแยกธาตุ (Ultimate analysis) วิเคราะห์ปริมาณขององค์ประกอบต่างๆ ได้แก่ คาร์บอน ไฮโดรเจน ออกซิเจน และไนโตรเจน ด้วยเครื่อง CHN analyser
- ค. การวิเคราะห์ค่าความร้อนของซังข้าวโพด (Gross calorific value) ด้วยเครื่องแคลอริมิเตอร์ (Oxygen Bomb Calorimeter)
- ง. การวิเคราะห์การสลายตัวทางความร้อนของซังข้าวโพด และซังข้าวโพดที่ถูกอิมเพรกเนตด้วยเครื่อง Thermogravimetric analyzer
- จ. การวิเคราะห์หาปริมาณของโลหะแอลคาไลที่ถูกอิมเพรกเนตในซังข้าวโพดด้วยเครื่อง Atomic absorption spectroscopy

3.3.5 ศึกษาผลของอุณหภูมิ

ทำการทดลองที่อุณหภูมิ 300, 320, 340 และ 360 องศาเซลเซียส ความดันไฮโดรเจนเริ่มต้น 4.0 เมกะพาสคัล เป็นเวลา 60 นาที ด้วยตัวทำละลายเอทานอล 100 มิลลิลิตร

3.3.6 ศึกษาผลของตัวทำละลายผสม

ทำการทดลองที่อุณหภูมิ 340 องศาเซลเซียส ความดันไฮโดรเจนเริ่มต้น 4.0 เมกะพาสคัล เป็นเวลา 60 นาที โดยใช้ตัวทำละลายผสมที่อัตราส่วนเอทานอลต่อน้ำ 10:0, 9:1, 7:3 และ 5:5 โดยปริมาตร ซึ่งอุณหภูมิวิกฤตของตัวทำละลายเหล่านี้ แสดงได้ดังตารางที่ 3.1 โดยอุณหภูมิและความดันวิกฤตคำนวณโดยใช้โปรแกรม HYSIS ver.3.2 ของบริษัท Hyprotech สำหรับการคำนวณใช้สมการสถานะของ Peng-Robinson ในการหาอุณหภูมิ และความดันวิกฤต

ตารางที่ 3.1 อุณหภูมิวิกฤต และความดันวิกฤตของตัวทำละลายภาวะเหนือวิกฤต

ตัวทำละลาย	เอทานอล (% โดยปริมาตร)	อุณหภูมิวิกฤต (องศาเซลเซียส)	ความดันวิกฤต (เมกะพาสคัล)
เอทานอล	100	243.3	6.38
	90	251.2	10.34
	70	278.6	10.69
	50	310.7	14.45

3.3.7 ศึกษาวิธีการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา

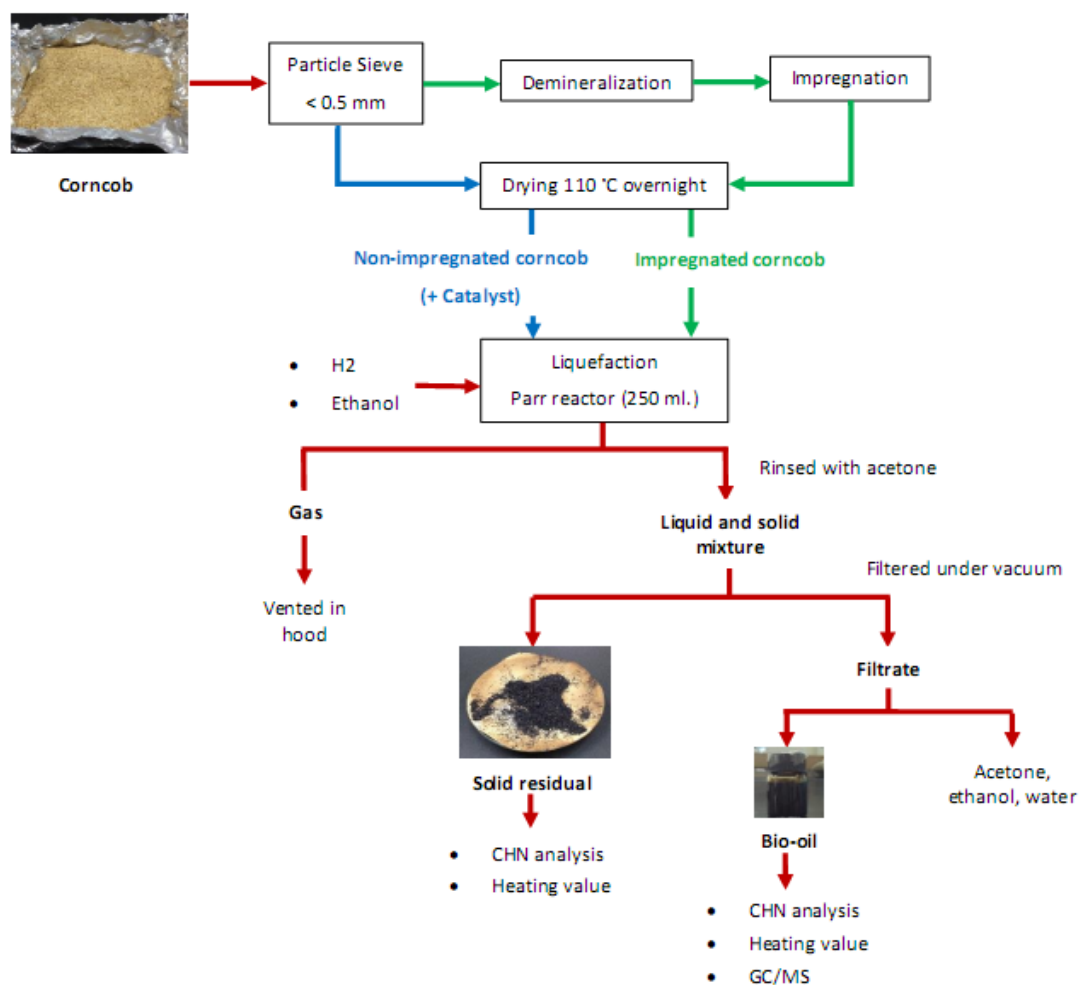
ก. แบบวิธีเติมโดยตรง (Direct addition)

ทำการทดลองด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาแอลคาไลคือ NaOH และ KOH ที่ร้อยละ 2, 5 และ 10 โดยน้ำหนักของชีวมวล ที่อุณหภูมิ 340 องศาเซลเซียส ความดันไฮโดรเจนเริ่มต้น 4.0 เมกะพาสคัล เป็นเวลา 60 นาที ด้วยตัวทำละลายผสมของเอทานอลต่อน้ำที่ 10:0 และ 5:5 โดยปริมาตร

ข. แบบวิธีอิมเพรกเนต (Impregnation)

ทำการทดลองด้วยซังข้าวโพดที่อิมเพรกเนตด้วยโลหะแอลคาไลที่อัตราส่วนร้อยละ 2, 5 และ 10 โดยน้ำหนักของชีวมวล ที่อุณหภูมิ 340 องศาเซลเซียส ความดันไฮโดรเจนเริ่มต้น 4.0 เมกะพาสคัล เป็นเวลา 60 นาที ด้วยตัวทำละลายผสมของเอทานอลต่อน้ำที่ 10:0 และ 5:5 โดยปริมาตร

3.4 ขั้นตอนการดำเนินงานวิจัย



ภาพที่ 3.2 ขั้นตอนการแปรรูปซังข้าวโพดให้เป็นของเหลว [27, 45]

3.4.1 การแปรรูปซังข้าวโพดให้เป็นของเหลว

1. ซังซังข้าวโพด 10 กรัมลงในเครื่องปฏิกรณ์ เติมตัวทำละลายผสม 100 มิลลิลิตร และเติมตัวเร่งปฏิกิริยาในกรณีที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา
2. ประกอบเครื่องปฏิกรณ์ ใส่อากาศภายในเครื่องด้วยก๊าซไฮโดรเจน และอัดก๊าซไฮโดรเจนตามความดันไฮโดรเจนเริ่มต้น 4.0 เมกะพาสคัล
3. ประกอบเครื่องปฏิกรณ์กับเครื่องให้ความร้อน ตั้งค่าอุณหภูมิ โดยให้อัตราการให้ความร้อน 10 องศาเซลเซียสต่อนาที ตั้งค่าความเร็วรอบของใบกวน 100 รอบต่อนาที เมื่ออุณหภูมิขึ้นถึงค่าที่ตั้งไว้ จับเวลา 60 นาที
4. เมื่อครบระยะเวลาในการทำปฏิกิริยา ลดอุณหภูมิเครื่องปฏิกรณ์ลงจนถึงประมาณ 60 องศาเซลเซียส จากนั้นยกเครื่องปฏิกรณ์ออกจากอุปกรณ์ให้ความร้อน เป่าเครื่องปฏิกรณ์ด้วยพัดลมไฟฟ้าจนอุณหภูมิลดลงถึงอุณหภูมิห้อง จากนั้นปล่อยก๊าซภายในเครื่องปฏิกรณ์ในตู้ดูดควัน
5. เก็บผลิตภัณฑ์ของเหลวและของแข็งใส่ในบีกเกอร์ ชะล้างผลิตภัณฑ์ที่เหลืออยู่ในเครื่องปฏิกรณ์ด้วยแอสีโตนปริมาตร 10 มิลลิลิตร จากนั้นเทส่วนชะล้างผสมลงกับผลิตภัณฑ์ในบีกเกอร์
6. กรองผลิตภัณฑ์ของเหลวออกจากของแข็งด้วยอุปกรณ์การกรองสุญญากาศ และล้างของแข็งด้วยแอสีโตน นำน้ำล้างรวมกับส่วนของเหลวที่กรองได้
7. นำสารละลายของเหลวที่กรองได้ไประเหยเพื่อแยกตัวทำละลายออกจากผลิตภัณฑ์ของเหลวด้วยเครื่องระเหยแบบหมุน
 - แยกตัวทำละลายแอสีโตนและเอทานอลออกที่อุณหภูมิ 50 องศาเซลเซียส ความดัน 400 มิลลิบาร์เป็นเวลา 30 นาที
 - แยกน้ำที่เหลืออยู่ในผลิตภัณฑ์ให้หมดที่อุณหภูมิ 90 องศาเซลเซียส ความดัน 300 มิลลิบาร์เป็นเวลา 1 ชั่วโมง 30 นาที
 - ซังน้ำหนักผลิตภัณฑ์ของเหลวที่ได้ เพื่อนำไปคำนวณและรอการวิเคราะห์ต่อไป
8. นำของแข็งที่กรองได้พร้อมกระจกนาฬิกา ไปอบแห้งที่อุณหภูมิ 110 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 24 ชั่วโมงแล้วทิ้งไว้ให้เย็นในเดซิเคเตอร์
9. ซังน้ำหนักของแข็งที่แยกได้ เพื่อนำไปคำนวณและรอการวิเคราะห์ต่อไป

3.4.2 การวิเคราะห์สมบัติของผลิตภัณฑ์ของเหลว

- ก. การวิเคราะห์แบบแยกธาตุ (Ultimate analysis) ด้วยเครื่องมือ CHN Analyser
- ข. การวิเคราะห์ค่าความร้อนของค่าความร้อนของน้ำมันชีวภาพ (Heating value) ตามมาตรฐาน ASTM D 2015 ด้วยเครื่องแคลอริมิเตอร์ (Oxygen Bomb Calorimeter)
- ค. การวิเคราะห์ผลิตภัณฑ์ของเหลวด้วยเครื่องก๊าซโครมาโทกราฟี (Gas Chromatograph) Agilent 6890 N คอลัมน์ HP-5MS นำน้ำมันชีวภาพเหลวมาละลายในเอทิลอะซีเตต จนมีความเข้มข้นประมาณ 1000 ppm อุณหภูมิเตาอบเริ่มจาก 50 องศาเซลเซียส คงที่ 1 นาที สิ้นสุดที่ 250 องศาเซลเซียส คงที่เป็นเวลา 10 นาที ด้วยอัตราการเพิ่มอุณหภูมิ 10 องศาเซลเซียสต่อนาที โดยมีก๊าซฮีเลียมเป็นแก๊สพาด้วยอัตราเร็ว 1 มิลลิลิตรต่อนาที ฉีดสารละลายนี้เข้าเครื่องที่ตำแหน่งฉีดสารที่มีอุณหภูมิ 250 องศาเซลเซียส สัดส่วนการแบ่งฉีดเท่ากับ 50:1 ที่ประกอบเครื่อง แมสเปกโทมิเตอร์ รุ่น Agilent อุณหภูมิส่วนถ่ายไอออน 280 องศาเซลเซียส MS Source อุณหภูมิ 230 องศาเซลเซียส Solvent delay 3 นาที

3.4.3 การคำนวณผลลัพธ์จากการทดลอง

$$\text{ร้อยละผลได้น้ำมัน} = [W_{oil}/W_{\text{sample,daf.}}] \times 100$$

$$\text{ร้อยละผลได้กากของแข็ง} = [W_{SR}/W_{\text{sample,daf.}}] \times 100$$

$$\text{ร้อยละผลได้แก๊สและน้ำ} = 100 - \text{ร้อยละผลได้น้ำมัน} - \text{ร้อยละผลได้กากของแข็ง}$$

$$\text{ร้อยละการเปลี่ยนของซังข้าวโพด} = 100 - \text{ร้อยละผลได้กากของแข็ง}$$

$$\text{โดย } W_{oil} = \text{น้ำหนักของผลิตภัณฑ์น้ำมัน}$$

$$W_{SR} = \text{น้ำหนักของกากของแข็ง}$$

$$W_{\text{sample,daf}} = \text{น้ำหนักของซังข้าวโพดที่ปราศจากความชื้นและเถ้า}$$

บทที่ 4

ผลการทดลองและการวิเคราะห์ผลการทดลอง

งานวิจัยนี้ศึกษากระบวนการแปรรูปซังข้าวโพดให้เป็นของเหลวด้วยตัวทำละลายภาวะเหนือวิกฤต โดยศึกษาผลของปัจจัยคือ อุณหภูมิ อัตราส่วนของตัวทำละลาย ชนิดและปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยา ทั้งวิธีแบบเติมตัวเร่งปฏิกิริยาโดยตรง และ แบบอิมเพกเนตตัวเร่งปฏิกิริยาเข้าไปในชีวมวล โดยเปรียบเทียบร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์น้ำมันชีวภาพ กากของแข็ง (ก๊าซ+น้ำ) และร้อยละการเปลี่ยนของซังข้าวโพด รวมถึงศึกษาองค์ประกอบของผลิตภัณฑ์น้ำมัน

4.1 การวิเคราะห์สมบัติของซังข้าวโพด

ผลการวิเคราะห์แบบประมาณ (Proximate analysis) ตามมาตรฐาน ASTM D 3173-3175 (ภาคผนวก ก) ความชื้น เถ้า สารระเหย และคาร์บอนคงตัว และการวิเคราะห์แบบแยกธาตุ (Ultimate analysis) ด้วยเครื่องวิเคราะห์ธาตุ (CHN Elemental Analyzer) แสดงองค์ประกอบของซังข้าวโพด ดังตารางที่ 4.1 ซังข้าวโพดมีปริมาณสารระเหยสูงถึงร้อยละ 77.1 และมีปริมาณเถ้าต่ำ คือประมาณร้อยละ 1.7 การที่ชีวมวลมีปริมาณเถ้าต่ำนั้นมีข้อดี เนื่องจากเถ้าเป็นส่วนที่เผาไหม้ไม่ได้ หากมีปริมาณที่มากจะมีปัญหาต่อการเผาไหม้และการกำจัดออก จากการหาค่าความร้อน พบว่าซังข้าวโพดมีค่าความร้อนประมาณ 19.1 เมกะจูลต่อกิโลกรัม และเมื่อพิจารณาองค์ประกอบของซังข้าวโพดพบว่า มีปริมาณของเฮมิเซลลูโลส (43.79) มากกว่าเซลลูโลส (34.79) และมีปริมาณลิกนินเพียงร้อยละ 6.46 เนื่องจากชีวมวลที่เป็นเศษวัสดุการเกษตรนั้น มีองค์ประกอบแตกต่างจากชีวมวลประเภทไม้ ชีวมวลการเกษตรมีสารประกอบเซลลูโลสเป็นส่วนใหญ่ มีลิกนินน้อยมากหรือแทบไม่มีเลย จึงพบองค์ประกอบอะโรมาติกน้อยกว่าชีวมวลประเภทไม้ [1]

ตารางที่ 4.1 การวิเคราะห์แบบประมาณ แบบแยกธาตุ และองค์ประกอบของซังข้าวโพด

การวิเคราะห์แบบประมาณ	ร้อยละ	การวิเคราะห์แบบแยกธาตุ (daf)	ร้อยละ	
สารระเหย (Volatile matter)	77.1	คาร์บอน (C)	46.2	
เถ้า (Ash)	1.7	ไฮโดรเจน (H)	6.9	
ความชื้น (Moisture)	4.8	ไนโตรเจน (N)	0.8	
คาร์บอนคงตัว (Fixed carbon)*	16.4	ออกซิเจน (O)*	44.5	
ค่าความร้อน (MJ/kg)	19.1			
	Cellulose	Hemicellulose	Lignin	อื่นๆ
ซังข้าวโพด	34.8	43.8	6.5	14.9

คาร์บอนคงตัว* = 100 - (ความชื้น + เถ้า + สารระเหย)

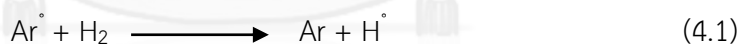
ออกซิเจน* = 100 - (C + H + N + เถ้า)

4.2 การแปรรูปซังข้าวโพดโดยไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา

4.2.1 ผลของอุณหภูมิ (Effect of temperature)

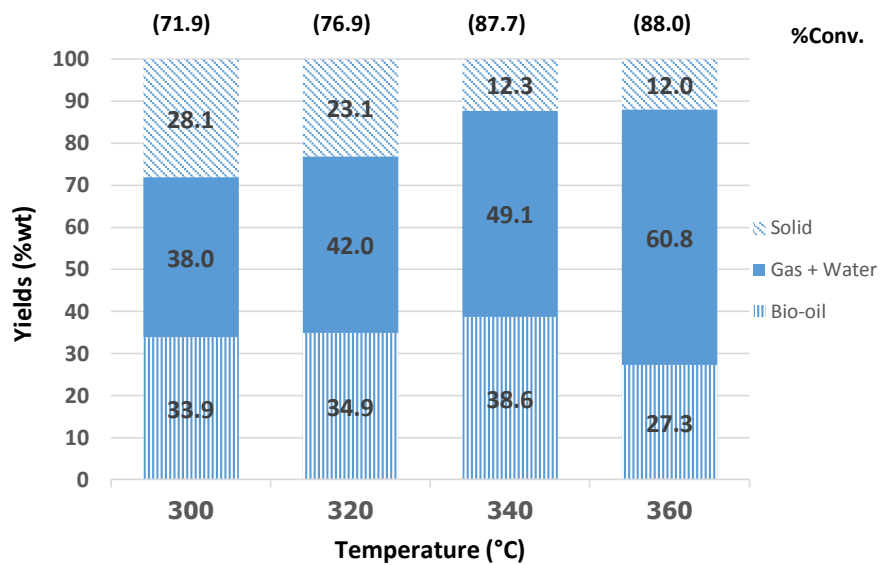
ภาพที่ 4.1 แสดงผลของอุณหภูมิต่อกระบวนการทำซังข้าวโพดให้เป็นของเหลวด้วยเอทานอล โดยทำการทดลองในช่วงอุณหภูมิ 300-360 องศาเซลเซียส ความดันไฮโดรเจนเริ่มต้น 4.0 เมกะพาสคัล และเวลาในการทำปฏิกิริยา 60 นาที ผลการทดลองพบว่า เมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้นจาก 300 ถึง 340 องศาเซลเซียส ร้อยละผลได้ของน้ำมันเพิ่มขึ้นจาก 33.9 ถึง 38.6 โดยความร้อนทำให้เกิดการสลายตัวขององค์ประกอบ นั่นก็คือ เซลลูโลส เฮมิเซลลูโลส และลิกนิน ได้เป็นสารผลิตภัณฑ์ระหว่างปฏิกิริยา (intermediate) และอนุมูลอิสระและเกิดเป็นน้ำมันขึ้น ซึ่งสอดคล้องกับการวิเคราะห์การสลายตัวทางความร้อนของซังข้าวโพด (ภาพที่ 4.2) พบว่า ในช่วงแรกของการให้ความร้อน กราฟ TG มีร้อยละของน้ำหนักที่ลดลงเล็กน้อย ซึ่งเกิดจากการสูญเสียน้ำ (dehydration) และสารประกอบที่ระเหยง่าย [34, 35] จากนั้นซังข้าวโพดจะเริ่มสลายตัวที่อุณหภูมิ 265 องศาเซลเซียส โดยสอดคล้องกับงานวิจัยของ Tsai และคณะ ที่พบว่าสารระเหยในซังข้าวโพดจะเริ่มสลายตัวที่อุณหภูมิตั้งแต่ 220 องศาเซลเซียสขึ้นไป [36] จากกราฟ TG ยังพบว่ามี การสลายตัวสูงสุดที่อุณหภูมิ 345 องศาเซลเซียส ซึ่งสอดคล้องกับร้อยละผลได้สูงสุดของน้ำมันที่อุณหภูมิ 340 องศาเซลเซียส (ภาพที่ 4.1) จากกราฟ DTG ยังพบว่าในช่วงอุณหภูมิระหว่าง 265-365 องศาเซลเซียส เกิดการสลายตัวทางความร้อน 2 ช่วง โดยมีการสลายตัวสูงสุดที่อุณหภูมิ 305 และ 345 องศาเซลเซียส ซึ่งอุณหภูมิสูงสุดในการสลายตัวในแต่ละช่วง เกิดจากปริมาณการสลายตัวสูงสุดของ เฮมิเซลลูโลส และ เซลลูโลส ตามลำดับ ส่วนสารประกอบลิกนินนั้นเกิดการสลายตัวสูงสุดอยู่ในระหว่างช่วงอุณหภูมินี้ด้วย [37]

จากงานวิจัยของ Demirbas [38] พบว่า สารผลิตภัณฑ์ระหว่างปฏิกิริยา (intermediate) และอนุมูลอิสระ เช่น aromatic free radical ที่เกิดจากการแตกตัวของพันธะในระหว่างกระบวนการนั้นสามารถทำให้เสถียรได้ด้วยการเติมไฮโดรเจน เกิดเป็นผลิตภัณฑ์น้ำมันที่เสถียรโดยผ่านกลไกดังนี้

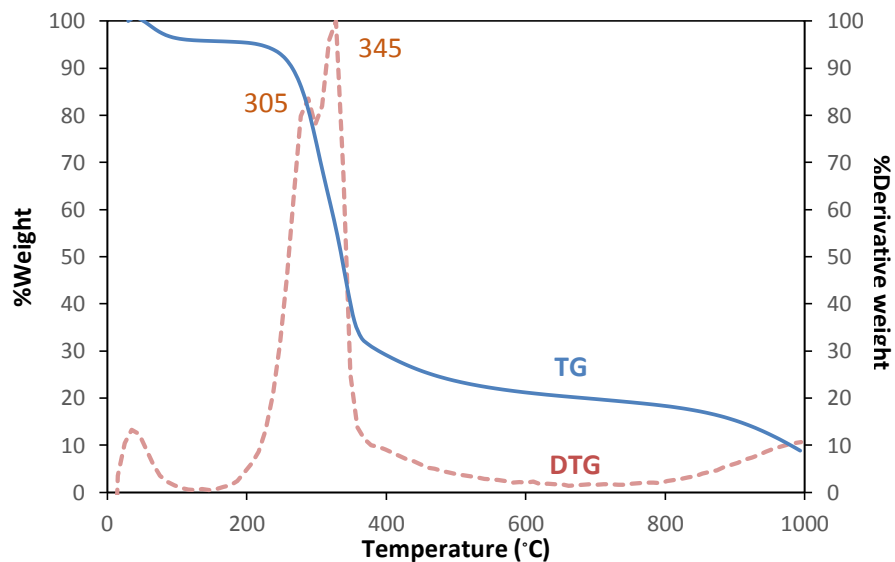


นอกจากนี้จากงานวิจัยของ Kucuk และ Agirtas [28] พบว่า ไฮโดรเจนช่วยให้อนุมูลอิสระเกิดความเสถียรและยังช่วยป้องกันการเกิดปฏิกิริยาการควบแน่น (condensation) และลดการรวมตัวกันของอนุมูลอิสระ ซึ่งมักเกิดขึ้นในขณะการสลายตัวของเซลลูโลสและลิกนินที่อุณหภูมิสูง ทำให้เกิดการกักของแข็งลดลง

อย่างไรก็ตามเมื่อเพิ่มอุณหภูมิสูงขึ้นที่ 360 องศาเซลเซียส พบว่าร้อยละผลได้ของน้ำมันลดลง (27.3) แต่ร้อยละผลได้ของก๊าซเพิ่มขึ้น (60.8) เนื่องจากอุณหภูมิที่สูงขึ้นส่งผลให้เกิดการเพิ่มปฏิกิริยาการแตกตัว (cracking) ของน้ำมัน จึงกล่าวได้ว่า อุณหภูมิที่เหมาะสมในกระบวนการแปรรูปซังข้าวโพดให้เป็นของเหลวโดยใช้ตัวทำละลายเอทานอลในภาวะเหนือวิกฤต โดยไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา คือ ที่อุณหภูมิ 340 องศาเซลเซียส ซึ่งสามารถผลิตน้ำมันชีวภาพได้ปริมาณสูงสุดร้อยละ 38.6 โดยน้ำหนัก



ภาพที่ 4.1 ผลของอุณหภูมิต่อร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์จากกระบวนการแปรรูปซังข้าวโพดในตัวทำละลายเอทานอล ภาวะการทดลองคือ ความดันไฮโดรเจน 4.0 เมกะพาสคัล เวลา 60 นาที (ในวงเล็บ แสดงร้อยละการเปลี่ยนของซังข้าวโพด)



ภาพที่ 4.2 การสลายตัวทางความร้อนของซังข้าวโพดที่อัตราการให้ความร้อน 10 °C/min.

ผลของอุณหภูมิต่อสมบัติของน้ำมันชีวภาพและกากของแข็ง

จากตารางที่ 4.2 พบว่า เมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น น้ำมันชีวภาพที่ได้มีค่าความร้อนสูงขึ้น คือที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส น้ำมันชีวภาพมีค่าความร้อนประมาณ 28.6 เมกะจูลต่อกิโลกรัม เมื่อเพิ่มอุณหภูมิเป็น 360 องศาเซลเซียส ได้น้ำมันชีวภาพที่มีค่าความร้อน 33.8 เมกะจูลต่อกิโลกรัม ผลจากการวิเคราะห์น้ำมันชีวภาพแบบแยกธาตุ พบว่าที่อุณหภูมิสูงขึ้นน้ำมันชีวภาพที่ได้มีองค์ประกอบของคาร์บอนสูงขึ้น และองค์ประกอบของออกซิเจนน้อยลง ซึ่งให้ผลในทิศทางเดียวกับงานวิจัยของ Zhong และคณะ [29] ที่ทำการศึกษาผลของอุณหภูมิในกระบวนการแปรรูปสนหนาม (*Cunninghamia lanceolata*) ให้เป็นของเหลว พบว่า ปริมาณคาร์บอนในน้ำมันชีวภาพเพิ่มขึ้น ปริมาณไฮโดรเจนไม่เปลี่ยนแปลง และปริมาณออกซิเจนลดลงตามการเพิ่มขึ้นของอุณหภูมิ ซึ่งออกซิเจนที่หายไปถูกกำจัดออกไปในรูปของคาร์บอนไดออกไซด์ และคาร์บอนมอนอกไซด์ ผ่านปฏิกิริยา decarboxylation และ decarbonylation ตามลำดับ จึงส่งผลให้ปริมาณก๊าซเพิ่มมากขึ้น

ตารางที่ 4.3 พบว่า อุณหภูมิที่สูงขึ้น (300-360 °C) กากของแข็งที่ได้มีค่าความร้อนไม่แตกต่างกันมากนัก (28.7-30.3 MJ/kg) และเมื่อพิจารณาปริมาณคาร์บอนมีค่าเพิ่มขึ้นตามการเพิ่มขึ้นของอุณหภูมิ ในขณะที่ปริมาณออกซิเจนลดลง เนื่องจากอุณหภูมิสูงทำให้เกิดการแตกออกของพันธะที่อ่อน (weaker bond) เช่น พันธะ C-O ของหมู่ methoxyl ซึ่งง่ายต่อการแตกออกที่อุณหภูมิสูงในโครงสร้างของกากของแข็ง [39] และยังสอดคล้องกับงานวิจัยของ Shaaban และ คณะ [40] ศึกษาผลของอุณหภูมิและเวลาต่อไบโอชาร์ที่ได้จากชี้เลื่อยผ่านกระบวนการไพโรไลซิส จากการวิเคราะห์หาปริมาณธาตุด้วย EDX ที่อุณหภูมิต่ำพบปริมาณของออกซิเจนมากกว่าที่อุณหภูมิสูง แสดงให้เห็นว่าอุณหภูมิต่ำพื้นผิวของไบโอชาร์ประกอบด้วยหมู่ฟังก์ชันของออกซิเจนที่มากกว่า และออกซิเจนจะหลุดออกผ่านปฏิกิริยาแกซิฟิเคชันเมื่อมีการเพิ่มอุณหภูมิที่สูงขึ้น ทำให้ปริมาณออกซิเจนที่พื้นผิวของไบโอชาร์ลดลง

ตารางที่ 4.2 ผลของอุณหภูมิต่อร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์ ค่าความร้อน และการวิเคราะห์แบบแยกธาตุของน้ำมันชีวภาพ

อุณหภูมิ (องศาเซลเซียส)	300	320	340	360
ร้อยละการเปลี่ยน	71.9	76.9	87.7	88.0
ร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์ (เทียบกับน้ำหนักของซังข้าวโพด)				
น้ำมันชีวภาพ	33.9	34.9	38.6	27.3
ก๊าซ + น้ำ	38.0	42.0	49.1	60.8
กากของแข็ง	28.1	23.1	12.3	12.0
ค่าความร้อน (เมกะจูลต่อกิโลกรัม)				
น้ำมันชีวภาพ	28.6	30.3	32.5	33.8
วิเคราะห์น้ำมันแบบแยกธาตุ (ร้อยละโดยน้ำหนัก, daf)				
คาร์บอน (C)	59.90	67.32	68.08	70.83
ไฮโดรเจน (H)	7.55	8.02	8.15	8.26
ไนโตรเจน (N)	0.57	0.54	0.56	0.49
ออกซิเจน (O)	31.99	24.12	23.22	20.41

* ภาวะการทดลองคือ เอทานอล 99.8% ความดันไฮโดรเจนเริ่มต้น 4.0 เมกะพาสคัล เวลา 60 นาที

ตารางที่ 4.3 ผลของอุณหภูมิต่อการวิเคราะห์แบบแยกธาตุ และค่าความร้อนของกากของแข็ง

อุณหภูมิ (องศาเซลเซียส)	300	320	340	360
วิเคราะห์แบบแยกธาตุ (ร้อยละโดยน้ำหนัก, daf)				
เถ้า (Ash)	15.92	14.52	10.51	12.29
คาร์บอน (C)	60.30	62.21	66.81	72.51
ไฮโดรเจน (H)	8.10	7.84	7.31	7.01
ไนโตรเจน (N)	0.52	0.51	0.55	0.50
ออกซิเจน (O)*	15.16	14.92	14.82	7.69
ค่าความร้อน (เมกะจูลต่อกิโลกรัม)				
กากของแข็ง	28.7	29.5	30.1	30.3

* ภาวะการทดลองคือ เอทานอล 99.8% ความดันไฮโดรเจนเริ่มต้น 4.0 เมกะพาสคัล เวลา 60 นาที

ออกซิเจน* = $100 - (C + H + N + \text{เถ้า})$

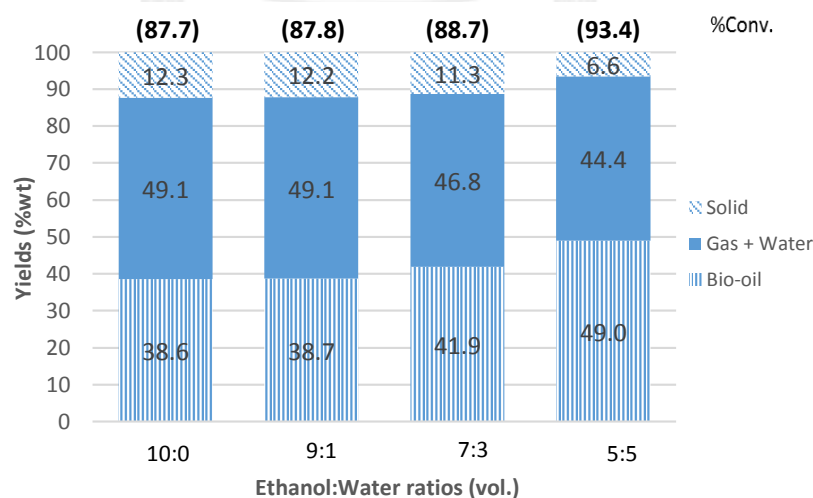
4.2.2 ผลของตัวทำละลาย (Effect of solvent)

ในการศึกษาผลของตัวทำละลายต่อการแปรรูปซังข้าวโพดให้เป็นของเหลว โดยทำการทดลองที่อุณหภูมิ 340 องศาเซลเซียส ความดันไฮโดรเจนเริ่มต้น 4.0 เมกะพาสคัล เวลา 60 นาที ตัวทำละลายที่ใช้ คือ เอทานอลบริสุทธิ์ (ร้อยละ 99.8 โดยปริมาตร) และอัตราส่วนผสมระหว่างเอทานอลต่อน้ำที่ 9:1, 7:3 และ 5:5 โดยปริมาตร ผลการทดลองแสดงดังภาพที่ 4.3 พบว่า ร้อยละผลได้ของน้ำมันชีวภาพเพิ่มขึ้นตามอัตราส่วนของน้ำที่มากขึ้น อัตราส่วนของเอทานอลต่อน้ำที่ 5:5 โดยปริมาตร พบว่าให้น้ำมันชีวภาพมากที่สุดคือร้อยละ 49 ทั้งนี้ผลการทดลองดังกล่าวยังสอดคล้องกับงานวิจัยของ Cheng และคณะ [24] ซึ่งศึกษากระบวนการทำให้เป็นของเหลวของขี้เลื่อยจากต้นสนในตัวทำละลายผสมระหว่างแอลกอฮอล์และน้ำ พบว่าการใช้ตัวทำละลายผสมของเอทานอล 50% โดยปริมาตร ใ้ร้อยละผลได้ของน้ำมันชีวภาพที่มากกว่าการใช้น้ำหรือเอทานอลเพียงอย่างเดียว ทั้งนี้เนื่องจากผลร่วมกันของเอทานอลกับน้ำใ้ร้อยละผลได้ของน้ำมันที่มากกว่า โดยเอทานอลที่ภาวะเหนือวิกฤตมีความสามารถในการลดแรงตึงผิวของผลิตภัณฑ์ที่เกิดจากกระบวนการ และช่วยเพิ่มการแพร่ของตัวทำละลายเข้าไปในโครงสร้างของลิกนิน อีกทั้งเอทานอลมี dielectric constant ที่ต่ำกว่าน้ำ ส่งผลให้เกิดการละลายองค์ประกอบของชีวมวลนั้นก็คือ เซลลูโลส เฮมิเซลลูโลส และ ลิกนินได้ดี สำหรับน้ำที่ภาวะเหนือวิกฤตมีสมบัติที่ต่างจากที่ภาวะบรรยากาศ คือ มี dielectric constant ต่ำลง เป็นผลใ้มี H-bond อ่อนลง เกิดการละลายได้ดีขึ้น จึงช่วยใ้เกิดการสลายโครงสร้างพอลิเมอร์ของสารชีวมวลผ่านปฏิกิริยา hydrolysis แต่เมื่อมีการเพิ่มปริมาณเอทานอลพบว่าน้ำมันชีวภาพที่ได้น้อยลง เช่นเดียวกับงานวิจัยของ Yu และคณะ [30] ที่ศึกษากระบวนการทำให้เป็นของเหลวของสาหร่าย (*Dunaliella tertiolecta*) ในตัวทำละลายผสมระหว่างเอทานอลกับน้ำที่ภาวะต่ำกว่าและเหนือกว่าจุดวิกฤต พบว่าน้ำที่ภาวะต่ำกว่าหรือเหนือกว่าจุดวิกฤตช่วยเร่งการเกิดอนุมูลอิสระ (free radical) ซึ่งเป็นตัวกลางในกระบวนการเกิดเป็นน้ำมันชีวภาพผ่านปฏิกิริยา ionization และเอทานอลมีความเป็นกรดที่น้อยกว่าน้ำ การเพิ่มปริมาณเอทานอลจะไปลดการเกิดอนุมูลอิสระที่เกิดจากน้ำ ส่งผลใ้ได้ปริมาณของน้ำมันชีวภาพที่ลดลง

เมื่อพิจารณาผลได้ของกากของแข็ง พบว่ามีปริมาณที่ลดลงตามอัตราส่วนของน้ำที่เพิ่มขึ้น จากงานวิจัยของ John [41] ศึกษากระบวนการแปรรูปถ่านหินเป็นของเหลว พบว่าเมื่อถ่านหินถูกทำให้เป็นของเหลวด้วยตัวทำละลายคือน้ำที่สามารถทำหน้าที่เป็นตัวให้ไฮโดรเจนในระหว่างการเกิดปฏิกิริยา เป็นผลให้สารอนุมูลอิสระที่เกิดขึ้นเกิดความเสถียร ซึ่งช่วยป้องกันการเกิดปฏิกิริยา repolymerization, condensation และ cyclization ทำให้ได้ปริมาณของน้ำมันชีวภาพเพิ่มขึ้น กากของแข็งจึงลดลง จากการเพิ่มขึ้นของปริมาณน้ำมันชีวภาพและการลดลงของกากของแข็งเป็นผลให้ปริมาณของก๊าซที่ได้ลดลง

ผลของอัตราส่วนตัวทำละลายต่อสมบัติของน้ำมันชีวภาพและกากของแข็ง

จากตารางที่ 4.4 พบว่า ค่าความร้อนของน้ำมันชีวภาพที่ได้มีค่าลดลงตามอัตราส่วนเอทานอลที่ลดลง โดยพบว่าที่อัตราส่วนเอทานอลต่อน้ำ 5:5 โดยปริมาตร น้ำมันชีวภาพมีค่าความร้อนที่น้อยที่สุด (28.6 MJ/kg) ในขณะที่อัตราส่วนของเอทานอลต่อน้ำที่ 10:0 โดยปริมาตร น้ำมันชีวภาพมีค่าความร้อนมากที่สุด (32 MJ/kg) ค่าความร้อนที่เพิ่มขึ้นนี้สอดคล้องกับปริมาณออกซิเจนที่ลดลงในน้ำมันชีวภาพ จากงานวิจัยของ Hui และคณะ [42] ศึกษาการเกิดน้ำมันชีวภาพจาก sludge โดยผ่านกระบวนการทำให้เป็นของเหลวในตัวทำละลายเอทานอลภาวะเหนือวิกฤต ให้ผลที่สอดคล้องกัน พบว่า ออกซิเจนที่ลดลงเกิดจากกระบวนการ deoxygenation ซึ่งจะเกิดได้ดีในอัตราส่วนของเอทานอลที่มากกว่า เนื่องจากออกซิเจนที่ถูกดึงออกจะเกิดการรวมตัวกับคาร์บอนที่เกิดจากการแตกตัวของเซลลูโลสและไฮโดรเจนที่เกิดจากเอทานอล เกิดเป็นคาร์บอนมอนอกไซด์ คาร์บอนไดออกไซด์ และน้ำ เป็นผลให้น้ำมันชีวภาพที่เกิดจากการใช้อัตราส่วนเอทานอลที่มากกว่ามีปริมาณออกซิเจนที่ลดลง นอกจากนี้จากตารางที่ 4.5 พบว่า ค่าความร้อนของกากของแข็งมีค่าลดลงตามปริมาณการเพิ่มขึ้นของน้ำ ซึ่งสัมพันธ์กับปริมาณออกซิเจนที่เพิ่มขึ้น จากการทดลองแสดงให้เห็นว่าอัตราส่วนของเอทานอลต่อน้ำที่ 5:5 โดยปริมาตร ให้ร้อยละผลได้ของน้ำมันชีวภาพมากที่สุด แต่มีข้อเสียคือ ค่าความร้อนของทั้งน้ำมันชีวภาพและกากของแข็งที่ได้มีค่าน้อย



ภาพที่ 4.3 ผลของอัตราส่วนตัวทำละลายต่อร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์จากกระบวนการแปรรูปซังข้าวโพดในตัวทำละลายเอทานอล ภาวะการทดลองคือ อุณหภูมิ 340 องศาเซลเซียส ความดันไฮโดรเจนเริ่มต้น 4.0 เมกะพาสคัล เวลา 60 นาที (ในวงเล็บแสดง ร้อยละการเปลี่ยนของซังข้าวโพด)

ตารางที่ 4.4 ผลของอัตราส่วนตัวทำละลายต่อร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์ ค่าความร้อน และการวิเคราะห์แบบแยกธาตุของน้ำมันชีวภาพ

อัตราส่วนเอทานอล:น้ำ (โดยปริมาตร)	10:0	9:1	7:3	5:5
ร้อยละการเปลี่ยน	87.7	87.8	88.7	93.4
ร้อยละผลได้ (ร้อยละโดยน้ำหนัก)				
น้ำมันชีวภาพ	38.6	38.7	41.9	49.8
ก๊าซ + น้ำ	49.1	49.1	46.8	44.4
กากของแข็ง	12.3	12.2	11.3	6.6
ค่าความร้อน (เมกะจูลต่อกิโลกรัม)				
น้ำมันชีวภาพ	32.5	30.5	30.0	28.6
วิเคราะห์น้ำมันแบบแยกธาตุ (ร้อยละโดยน้ำหนัก, daf)				
คาร์บอน (C)	68.08	67.76	68.62	56.20
ไฮโดรเจน (H)	8.15	7.30	7.11	6.92
ไนโตรเจน (N)	0.56	0.67	0.76	0.75
ออกซิเจน (O)	23.22	24.27	23.51	36.14

* ภาวะการทดลองคือ อุณหภูมิ 340 องศาเซลเซียส ความดันไฮโดรเจนเริ่มต้น 4.0 เมกะพาสคัล เวลา 60 นาที

ตารางที่ 4.5 ผลของอัตราส่วนตัวทำละลายต่อการวิเคราะห์แบบแยกธาตุ และค่าความร้อนของกากของแข็ง

อัตราส่วนเอทานอล:น้ำ (โดยปริมาตร)	10:0	9:1	7:3	5:5
วิเคราะห์น้ำมันแบบแยกธาตุ (ร้อยละโดยน้ำหนัก, daf)				
เถ้า (Ash)	10.51	10.73	9.16	15.99
คาร์บอน (C)	66.81	69.63	67.69	59.73
ไฮโดรเจน (H)	7.31	4.24	4.00	3.79
ไนโตรเจน (N)	0.55	1.07	1.08	0.96
ออกซิเจน (O)*	14.82	14.33	18.07	19.53
ค่าความร้อน (เมกะจูลต่อกิโลกรัม)				
กากของแข็ง	30.1	30.8	30.2	26.9

* ภาวะการทดลองคือ เอทานอล 99.8% ความดันไฮโดรเจนเริ่มต้น 4.0 เมกะพาสคัล เวลา 60 นาที

ออกซิเจน* = 100 - (C + H + N + เถ้า)

4.3 การแปรรูปซังข้าวโพดโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบวิธีเติมโดยตรง

ก. ผลของตัวเร่งปฏิกิริยาต่อร้อยละการเปลี่ยนและผลได้ของผลิตภัณฑ์

ในการศึกษาผลของชนิดและปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีต่อกระบวนการทำให้เป็นของเหลว โดยทำการทดลองที่อุณหภูมิ 340 องศาเซลเซียส ความดันไฮโดรเจนเริ่มต้น 4.0 เมกะพาสคัล เวลา 60 นาที โดยใช้ตัวทำละลายเอทานอลต่อน้ำที่อัตราส่วน 5:5 โดยปริมาตร ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ได้แก่ โลหะแอลคาไล 2 ชนิด คือ โซเดียมไฮดรอกไซด์ (NaOH) และ โพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ (KOH) ดังแสดงในภาพที่ 4.4 ก) และ 4.5 ก) พบว่าเมื่อมีการเติมตัวเร่งปฏิกิริยาลงไปโดยตรง ร้อยละผลได้ของน้ำมันเพิ่มขึ้น (50.2-57.5) เมื่อเทียบกับกรณีที่ไม่ได้เติมตัวเร่งปฏิกิริยา (49.0) โดยโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ให้ร้อยละผลได้ของน้ำมันชีวภาพ (51.9-57.5) ที่มากกว่าโซเดียมไฮดรอกไซด์ (50.2-56.4) ที่อัตราส่วนร้อยละ 10 โดยน้ำหนักของโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ ให้ร้อยละผลได้ของน้ำมันที่มากที่สุดคือ 57.5 ทั้งนี้โซเดียมและโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์จะหลอมเหลวที่อุณหภูมิประมาณ 322 และ 360 องศาเซลเซียสตามลำดับ ซึ่งเฟสหลอมเหลวนี้จะช่วยให้สารชีวมวลสัมผัสกับตัวเร่งปฏิกิริยาได้ดีขึ้น [43] อีกทั้งโลหะแอลคาไลมีขนาดเล็ก สามารถแทรกเข้าไปในโครงสร้างของสารชีวมวล โดยไปทำให้เกิดการแตกออก (cleavage) ของพันธะระหว่างคาร์บอนและพันธะไฮโดรเจน ทำให้พลังงานกระตุ้นลดลง นอกจากนี้โลหะแอลคาไลที่แทรกเข้าไปยังทำให้เกิดการบวมตัว (swelling) ของสารชีวมวล ไปเพิ่มพื้นที่ผิวภายใน ส่งผลให้เกิดการแยกโครงสร้างที่เชื่อมต่อกันระหว่างเซลล์ลูโลสและลิกนิน เกิดการแตกออกเป็นสายโซ่เล็กๆ ปริมาณน้ำมันชีวภาพจึงเพิ่มขึ้น และโลหะแอลคาไลยังไปช่วยเหนี่ยวนำให้เกิดการควบแน่น (condensation) ส่งผลให้ปริมาณของก๊าซที่เกิดขึ้นลดลง [31, 32]

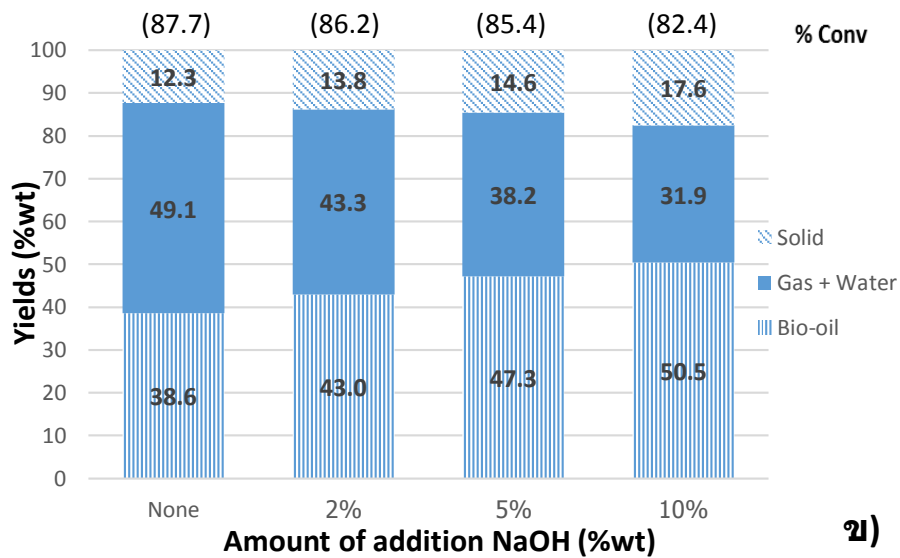
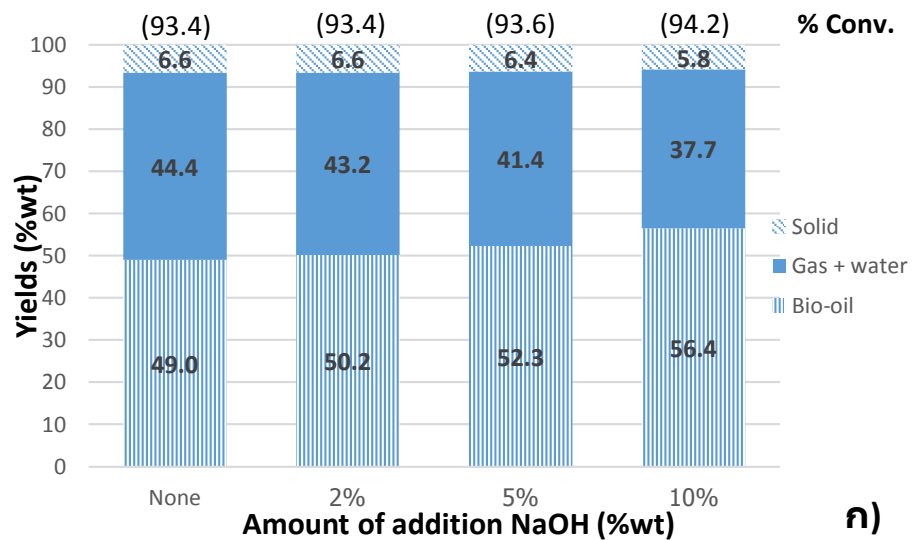
สำหรับการใช้ตัวทำละลายเอทานอลต่อน้ำที่อัตราส่วน 10:0 โดยปริมาตร ดังแสดงในภาพที่ 4.4 ข) และ 4.5 ข) พบว่าผลได้ของน้ำมันชีวภาพเพิ่มขึ้นเมื่อมีการเพิ่มปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา โดยพบว่าที่อัตราส่วนร้อยละ 10 โดยน้ำหนักของโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ ให้ร้อยละผลได้ของน้ำมันที่มากที่สุดคือ 55.6 เมื่อเปรียบเทียบกับอัตราส่วนของตัวทำละลายรวมกับการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาพบว่า ที่อัตราส่วน 5:5 โดยปริมาตรของเอทานอลต่อน้ำให้ร้อยละผลได้ของน้ำมัน (49.0-57.5) ที่มากกว่าที่อัตราส่วน 10:0 โดยปริมาตร (38.6-55.6) แสดงให้เห็นว่าการใช้ตัวทำละลายผสมช่วยให้เกิดร้อยละผลได้ของน้ำมันที่มากกว่าการใช้ตัวทำละลายเพียงชนิดเดียว นอกจากนี้ยังพบว่า ปริมาณกากของแข็งที่เกิดขึ้นจากการใช้ตัวทำละลายเอทานอลต่อน้ำที่ 5:5 โดยปริมาตรร่วมกับตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งโซเดียมและโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ มีค่าลดลงเป็นครึ่งหนึ่งของปริมาณกากของแข็งที่เกิดจากการใช้ตัวทำละลายเอทานอลต่อน้ำที่ 10:0 โดยปริมาตร จึงทำให้ที่อัตราส่วนตัวทำละลาย 5:5 โดยปริมาตรของเอทานอลต่อน้ำ มีร้อยละการเปลี่ยน (conversion) ที่สูงกว่า

ข. สมบัติของน้ำมันชีวภาพและกากของแข็ง

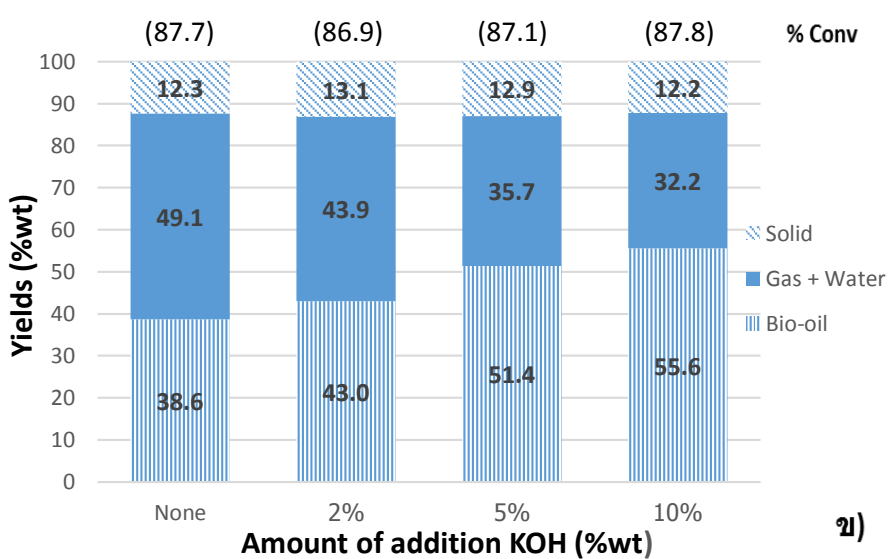
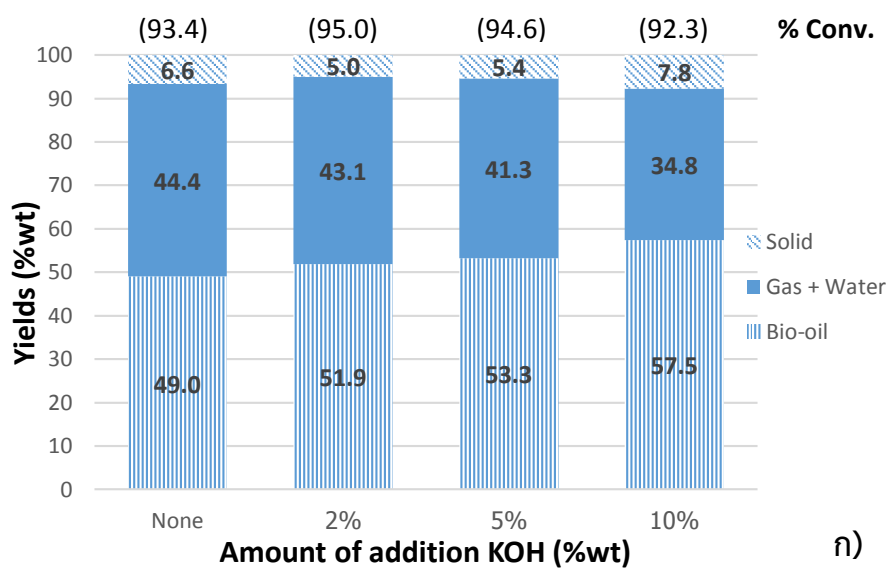
จากตารางที่ 4.6 แสดงผลการวิเคราะห์ค่าความร้อนของผลิตภัณฑ์น้ำมันจากกระบวนการแปรรูปซังข้าวโพดให้เป็นของเหลวที่อัตราส่วนเอทานอลต่อน้ำที่ 5:5 และ 10:0 โดยปริมาตร ในกรณีไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาพบว่าน้ำมันชีวภาพมีค่าความร้อน 28.6 และ 32.5 เมกะจูลต่อกิโลกรัมตามลำดับ เนื่องจากอัตราส่วนของน้ำในตัวทำละลายที่เพิ่มขึ้นส่งผลให้ค่าความร้อนที่ได้ลดลง ซึ่งสอดคล้องกับปริมาณออกซิเจนที่มากขึ้นจากการวิเคราะห์แบบแยกธาตุ สำหรับกรณีการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาทั้ง

โซเดียมและโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์รวมกับการใช้ตัวทำละลายเอทานอลต่อน้ำที่ 5:5 โดยปริมาตร พบว่าค่าความร้อนของน้ำมันชีวภาพมีค่าอยู่ในช่วงประมาณ 25.3-29.3 เมกะจูลต่อกิโลกรัม ซึ่งไม่แตกต่างจากกรณีไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา (28.6 MJ/kg) แสดงให้เห็นว่าอัตราส่วนตัวทำละลายผสมมีผลมากกว่าการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาต่อค่าความร้อนที่ได้ นอกจากนี้จากการหาค่าความร้อนของกากของแข็งในตารางที่ 4.7 พบว่ามีค่าเพิ่มขึ้น (27.7-32.7 MJ/kg) เมื่อเปรียบเทียบกับกรณีไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา (26.9 MJ/kg) ซึ่งสัมพันธ์กับปริมาณคาร์บอนที่เพิ่มขึ้นและออกซิเจนที่ลดลง และยังพบปริมาณของเถ้าที่ได้จากการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ (0.45%-5.37%) น้อยกว่าเถ้าที่ได้จากการใช้โซเดียมไฮดรอกไซด์ (16.97%-22.59%)

สำหรับกรณีใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งโซเดียมและโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ร่วมกับตัวทำละลายผสมเอทานอลต่อน้ำที่ 10:0 โดยปริมาตร พบว่าค่าความร้อนของน้ำมันชีวภาพมีค่าใกล้เคียงกันอยู่ในช่วง 32.2-35.3 เมกะจูลต่อกิโลกรัมและไม่ค่อยแตกต่างจากกรณีไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา (32.5 MJ/kg) ที่ร้อยละ 10 โดยน้ำหนักของโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ พบว่าได้น้ำมันชีวภาพที่มีค่าความร้อนสูงสุดเท่ากับ 35.3 เมกะจูลต่อกิโลกรัม จากการวิเคราะห์แบบแยกธาตุ พบว่ากรณีใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาปริมาณคาร์บอนในน้ำมันชีวภาพเพิ่มขึ้นและปริมาณออกซิเจนลดลงเมื่อเทียบกับกรณีไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา การที่ผลิตภัณฑ์น้ำมันชีวภาพที่ได้จากการแปรรูปรวมกับการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยามีปริมาณออกซิเจนลดลง เนื่องจากการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาก่อให้เกิดปฏิกิริยาร่วมกันหลายชนิดเช่น การดูดซับทางเคมี (chemisorption) การให้โปรตอน (proton donation) และ การคาย (desorption) ส่วนความว่องไวของปฏิกิริยาที่เกิด ขึ้นอยู่กับจำนวนและความแรงของบริเวณที่รับและให้ของคู่อิเล็กตรอน (Lewis acid and Brønsted acid site) บนตัวเร่งปฏิกิริยา ทั้งนี้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้คือ โซเดียมไฮดรอกไซด์และโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ ซึ่งอะตอมของทั้งคู่จัดเป็น hard Lewis acid เมื่อมีการแตกออกของพันธะระหว่างคาร์บอน-ออกซิเจน อะตอมของโลหะแอลคาไลและไฮโดรเจนที่ใช้ในปฏิกิริยาจะช่วยให้ผลิตภัณฑ์เกิดความเสถียร โดยออกซิเจนที่เกิดจากการแตกออกจะไปเกิดเป็นคาร์บอนไดออกไซด์และน้ำ ปริมาณออกซิเจนจึงลดลง [44] จากการวิเคราะห์หาค่าความร้อนของกากของแข็งดังแสดงในตารางที่ 4.7 พบว่าค่าความร้อนของกากของแข็งที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาโซเดียมไฮดรอกไซด์ลดลงตามปริมาณการเพิ่มขึ้นของปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งสัมพันธ์กับปริมาณออกซิเจนที่เพิ่มขึ้นและคาร์บอนที่ลดลง ในขณะที่ค่าความร้อนของกากของแข็งที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ พบว่ามีค่าความร้อนไม่แตกต่างกันมากนัก อีกทั้งปริมาณคาร์บอนและออกซิเจนต่างก็มีค่าใกล้เคียงกันเมื่อเทียบกับปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ต่างกัน นอกจากนี้ยังพบปริมาณของเถ้าที่เกิดขึ้นจากการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ (7.15%-7.26%) น้อยกว่าที่ใช้โซเดียมไฮดรอกไซด์ (14.59%-35.91%)



ภาพที่ 4.4 ผลของชนิดและปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยาโซเดียมไฮดรอกไซด์แบบเติมโดยตรง (Direct addition) ต่อการแปรรูปซังข้าวโพด ก) EtOH:H₂O = 5:5 (vol.) ข) EtOH:H₂O = 10:0 (vol.) ที่ภาวะ อุณหภูมิ 340 องศาเซลเซียส ความดันไฮโดรเจนเริ่มต้น 4.0 เมกะพาสคัล และเวลา 60 นาที



ภาพที่ 4.5 ผลของชนิดและปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยาโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์แบบเติมโดยตรง (Direct addition) ต่อการแปรรูปซังข้าวโพด ก) EtOH:H₂O = 5:5 (vol.) ข) EtOH:H₂O = 10:0 (vol.) ที่ภาวะ อุณหภูมิ 340 องศาเซลเซียส ความดันไฮโดรเจนเริ่มต้น 4.0 เมกะพาสคัล และเวลา 60 นาที

ตารางที่ 4.6 ผลของชนิดและปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาแบบวิธีเติมโดยตรงต่อร้อยละผลได้ผลิตภัณฑ์ ค่าความร้อน และการวิเคราะห์แบบแยกธาตุของน้ำมันชีวภาพ

ตัวเร่งปฏิกิริยา	None		NaOH						KOH					
	5:5	10:0	5:5			10:0			5:5			10:0		
อัตราส่วนเอทานอล:น้ำ (โดยปริมาตร)			2	5	10	2	5	10	2	5	10	2	5	10
ปริมาณ (ร้อยละโดยน้ำหนัก)														
ร้อยละการเปลี่ยนแปลง	93.4	87.7	93.4	93.6	94.2	86.2	85.4	82.4	95.0	94.6	92.3	86.9	87.1	87.8
ร้อยละผลได้ (ร้อยละโดยน้ำหนัก)														
น้ำมันชีวภาพ	49.0	38.6	50.2	52.3	56.4	42.9	47.3	50.5	51.9	53.3	57.5	43.0	51.4	55.6
ก๊าซ + น้ำ	44.4	49.1	43.2	41.4	37.7	43.3	38.1	31.9	43.1	41.3	34.8	43.9	35.7	32.2
กากของแข็ง	6.6	12.3	6.6	6.4	5.8	13.8	14.6	17.6	5.0	5.4	7.7	13.1	12.9	12.2
ค่าความร้อน (เมกะจูลต่อกิโลกรัม)														
น้ำมันชีวภาพ	28.6	32.5	29.3	28.3	25.3	34.0	32.2	33.0	27.3	27.0	26.7	34.4	34.8	35.3
วิเคราะห์น้ำมันแบบแยกธาตุ (ร้อยละโดยน้ำหนัก, daf)														
คาร์บอน (C)	56.20	68.08	61.39	54.13	53.09	69.43	70.89	66.84	54.75	55.14	52.96	72.19	72.10	72.24
ไฮโดรเจน (H)	6.92	8.15	7.56	7.83	7.16	8.40	8.56	8.45	7.52	7.15	7.47	10.56	10.53	10.75
ไนโตรเจน (N)	0.75	0.56	0.89	0.96	0.43	0.51	0.47	0.39	0.85	0.63	0.78	0.37	0.29	0.22
ออกซิเจน (O)	36.13	23.21	30.16	37.08	39.32	21.66	20.08	24.32	36.88	37.08	38.79	16.88	17.08	16.79

* ภาวะการทดลองคือ อุณหภูมิ 340 องศาเซลเซียส ความดันไฮโดรเจน 4.0 เมกะพาสคัล เวลา 60 นาที อัตราส่วนเอทานอลต่อ น้ำที่ 5:5 และ 10:0 โดยปริมาตร ตามลำดับ

ตารางที่ 4.7 ผลของชนิดและปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาแบบวิธีเติมโดยตรงต่อการวิเคราะห์แบบแยกธาตุ และค่าความร้อนของกากของแข็ง

ตัวเร่งปฏิกิริยา	None		NaOH						KOH					
	5:5	10:0	5:5			10:0			5:5			10:0		
อัตราส่วนเอทานอล:น้ำ (โดยปริมาตร)														
ปริมาณ (ร้อยละโดยน้ำหนัก)			2	5	10	2	5	10	2	5	10	2	5	10
วิเคราะห์น้ำมันแบบแยกธาตุ (ร้อยละโดยน้ำหนัก, daf)														
เถ้า (Ash)	15.99	10.51	18.53	16.97	22.59	14.59	25.39	35.91	5.37	3.47	0.45	7.26	7.21	7.15
คาร์บอน (C)	59.73	66.81	63.43	70.62	66.59	62.39	42.71	28.56	68.00	70.99	74.81	71.21	71.19	70.30
ไฮโดรเจน (H)	3.79	7.31	3.80	4.15	3.92	4.34	3.56	2.94	4.49	4.13	4.29	4.55	4.13	5.68
ไนโตรเจน (N)	0.96	0.55	0.92	1.04	0.85	0.81	0.45	0.15	0.79	0.68	0.66	0.81	0.64	0.73
ออกซิเจน (O)*	19.53	14.82	13.32	7.22	6.05	17.87	27.89	32.44	21.35	20.73	19.79	16.17	16.83	16.14
ค่าความร้อน (เมกะจูลต่อกิโลกรัม)														
กากของแข็ง	26.9	30.1	27.7	30.7	31.0	27.8	19.2	11.1	29.2	30.8	32.7	31.4	32.6	34.4

* ภาวะการทดลองคือ อุณหภูมิ 340 องศาเซลเซียส ความดันไฮโดรเจนเริ่มต้น 4.0 เมกะพาสคัล เวลา 60 นาที อัตราส่วนเอทานอลต่อน้ำที่ 5:5 และ 10:0 โดยปริมาตร ตามลำดับ

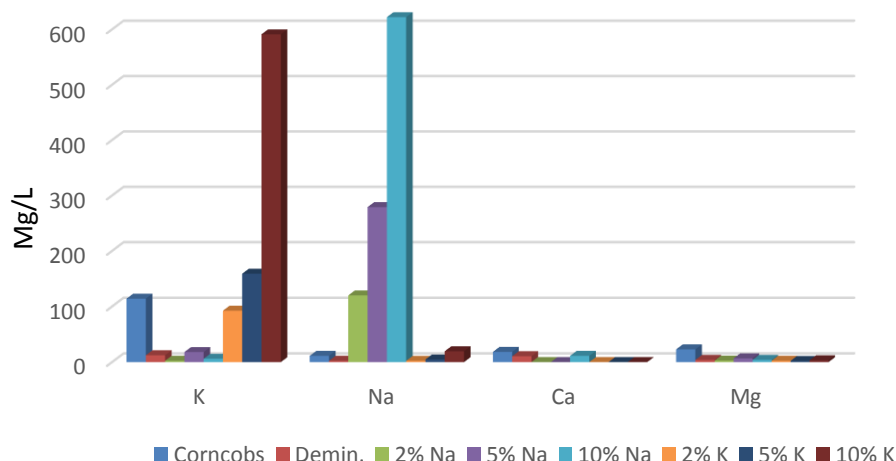
ออกซิเจน* = 100 - (C + H + N + เถ้า)

4.4 การแปรรูปซังข้าวโพดโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบวิธีอิมเพรกเนต

4.4.1 การวิเคราะห์หาปริมาณสารอนินทรีย์ในซังข้าวโพด

จากภาพที่ 4.6 และตารางที่ 4.9 แสดงปริมาณสารอนินทรีย์ในซังข้าวโพดทั้งก่อนและหลังอิมเพรกเนตตัวเร่งปฏิกิริยาที่ปริมาณร้อยละ 2, 5 และ 10 โดยน้ำหนักของซังข้าวโพด สารอนินทรีย์ที่ทำกรวิเคราะห์หาปริมาณคือ โซเดียม โพแทสเซียม แมกนีเซียม และแคลเซียม พบว่า เมื่อพิจารณาสารอนินทรีย์ที่ถูกกำจัดโดยกรดไฮโดรฟลูออริกและชะล้างด้วยน้ำกลั่น พบว่า ทั้งปริมาณโซเดียมและโพแทสเซียมลดลงอย่างเห็นได้ชัด แสดงให้เห็นว่าสามารถกำจัดโลหะแอลคาไลออกได้ ยกเว้นแคลเซียมที่สามารถกำจัดออกได้ไม่มาก จึงเป็นตัวชี้ว่าแคลเซียมยากที่จะกำจัดออกที่อุณหภูมิห้องและในสารละลายกรดอ่อน

หลังจากอิมเพรกเนตตัวเร่งปฏิกิริยาแล้วพบว่า มีปริมาณของโซเดียมและโพแทสเซียมอิมเพรกเนตในซังข้าวโพดเพิ่มขึ้นตามปริมาณการเพิ่มขึ้นของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ โดยเมื่อคำนวณเป็นร้อยละของปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาที่ถูกอิมเพรกเนตเข้าไปในซังข้าวโพดจริงๆ พบว่าที่ 2% ของทั้งโซเดียมและโพแทสเซียม สารอนินทรีย์ทั้งสองชนิดสามารถอิมเพรกได้เพียงร้อยละ 0.6 และ 0.5 ตามลำดับ ที่ 5% ของตัวเร่งปฏิกิริยาสามารถอิมเพรกได้เพียงร้อยละ 1.4 และ 0.8 ตามลำดับ และที่ 10% ของตัวเร่งปฏิกิริยาสามารถอิมเพรกได้เพียงร้อยละ 3.1 และ 3.0 ตามลำดับ และเมื่อเทียบกับงานวิจัยอื่นๆ พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่ปริมาณเท่ากันนี้ (2, 5 และ 10%) สามารถอิมเพรกเนตเข้าไปในสารชีวมวลได้น้อยกว่า [26, 43] แสดงให้เห็นว่าวิธีการอิมเพรกเนตที่ใช้ในการทดลองนี้มีประสิทธิภาพในการอิมเพรกเนตโลหะแอลคาไลเข้าไปในซังข้าวโพด ทั้งนี้ประสิทธิภาพในการอิมเพรกเนตขึ้นอยู่กับโครงสร้างของสารชีวมวล ชนิดและปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้



ภาพที่ 4.6 ผลการวิเคราะห์หาปริมาณสารอนินทรีย์ในตัวอย่างซังข้าวโพด

ตารางที่ 4.8 ผลของการวิเคราะห์หาปริมาณสารอนินทรีย์ในตัวอย่างซังข้าวโพด

ตัวอย่างวิเคราะห์	ปริมาณแร่ธาตุ (mg/l)				ร้อยละของปริมาณ ตัวเร่งปฏิกิริยา
	Na	K	Mg	Ca	
ซังข้าวโพดเริ่มต้น	11.3	114.0	23.0	18.4	
ซังข้าวโพดที่ถูกกำจัดสารอนินทรีย์ (Demineralized)	2.4	12.3	3.9	10.6	
ซังข้าวโพดที่ถูกอิมเพรกเนตด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา (Impregnated Corncob)					
2% NaOH	120.0	2.5	2.8	0.08	0.6*
5% NaOH	279.0	18.1	6.7	0.05	1.4*
10% NaOH	622.0	6.0	4.1	11.3	3.1*
2% KOH	2.3	92.5	2.38	0.14	0.5**
5% KOH	4.7	159	2.14	0.17	0.8**
10% KOH	19.5	591	3.29	0.19	3.0**

* ร้อยละของปริมาณโซเดียม (Na) ที่ถูกอิมเพรกเนตเข้าไปในซังข้าวโพด

** ร้อยละของปริมาณโพแทสเซียม (K) ที่ถูกอิมเพรกเนตเข้าไปในซังข้าวโพด

4.4.2 การแปรรูปซังข้าวโพดโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบวิธีอิมเพรกเนต

ก. ผลของตัวเร่งปฏิกิริยาต่อร้อยละการเปลี่ยนและผลได้ของผลิตภัณฑ์

จากการศึกษาผลของชนิดและปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยวิธีอิมเพรกเนตเข้าไปในซังข้าวโพดต่อการแปรรูปซังข้าวโพดที่อุณหภูมิ 340 องศาเซลเซียส ความดันไฮโดรเจนเริ่มต้น 4.0 เมกะพาสคัล เวลา 60 นาที และตัวทำละลายเอทานอลต่อน้ำที่อัตราส่วน 5:5 โดยปริมาตร ดังแสดงในภาพที่ 4.7 ก) และ 4.8 ก) พบว่าปริมาณร้อยละของน้ำมันชีวภาพเพิ่มขึ้นตามปริมาณการเพิ่มของปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา (โซเดียมและโพแทสเซียม) ที่อิมเพรกเนตในซังข้าวโพด โดยพบว่าปริมาณของโซเดียมอิมเพรกเนตที่ 3.1 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก และโพแทสเซียมอิมเพรกเนตที่ 3.0 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักให้ร้อยละของน้ำมันชีวภาพมากที่สุดคือ 45.2 และ 43.3 ตามลำดับ และยังพบปริมาณกากของแข็งอยู่ในช่วงร้อยละ 1.6-3.2 ซึ่งน้อยกว่าการใช้ตัวทำละลายที่อัตราส่วนเอทานอลต่อน้ำ 10:0 โดยปริมาตร (8.4-15.8) จากงานวิจัยของ Blasi และคณะ [26] พบว่าการมีอยู่ของแอลคาไลในไม้ชีวมวลช่วยเร่งปฏิกิริยา dehydration, carboxylation และการเกิดกากของแข็งที่อุณหภูมิต่ำ ส่งผลให้เกิดปริมาณกากของแข็งเพิ่มมากขึ้น แต่จากการทดลองพบว่ากากของแข็งที่ได้มีค่าลดลง แสดงให้เห็นว่าตัวทำละลายผสมมีผลช่วยลดการเกิดกากของแข็งเช่นเดียวกับร้อยละกากของแข็งที่ได้จากการเปรียบเทียบระหว่างอัตราส่วนตัวทำละลายเอทานอลต่อน้ำในภาพที่ 4.3 นอกจากนี้ยังพบปริมาณ

ของก๊าซลดลงเมื่อมีการเพิ่มปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา โดยโลหะแอลคาไลไปช่วยเหนี่ยวนำให้เกิดการควบแน่น (condensation) เป็นของเหลวส่งผลให้ปริมาณของก๊าซที่เกิดขึ้นลดลง [31, 32]

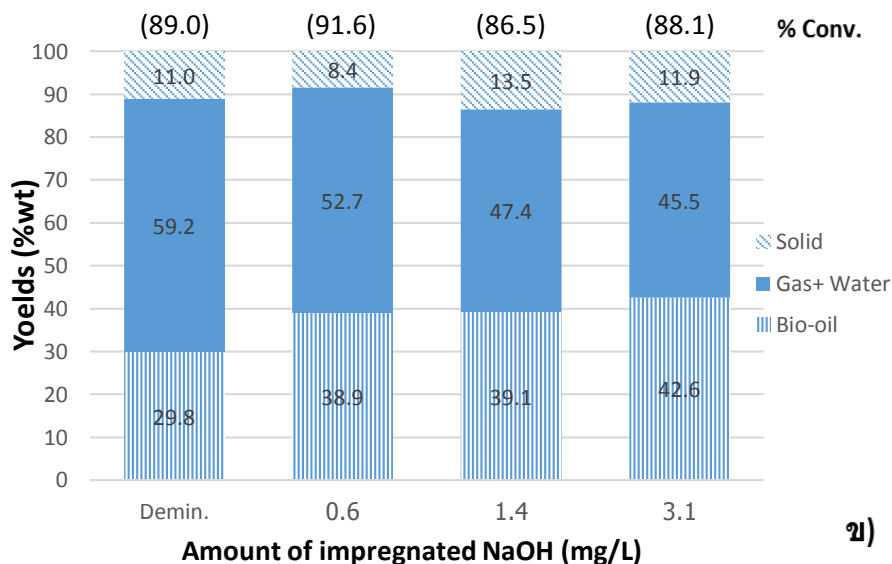
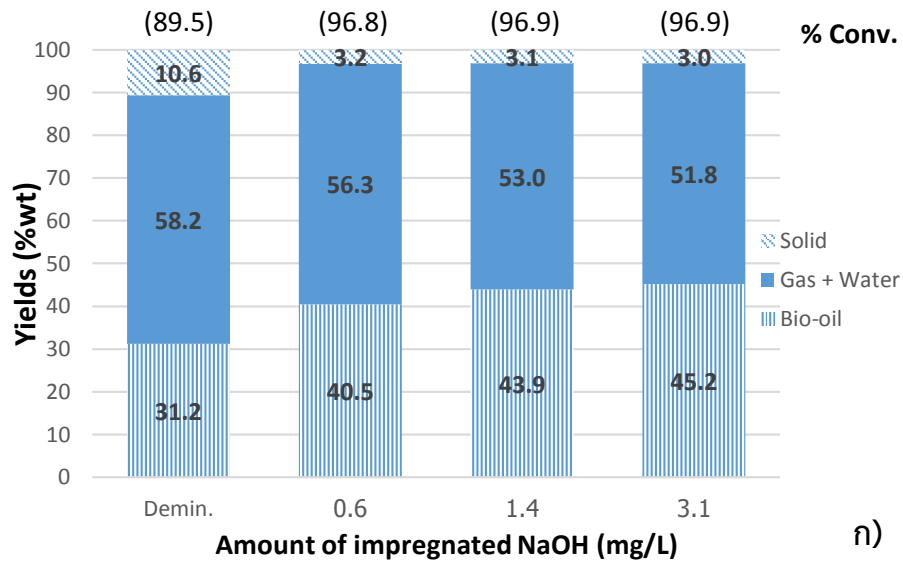
จากภาพที่ 4.7 ข) และ 4.8 ข) แสดงผลของชนิดและปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยวิธีอิมเพรกเนตเข้าไปในซังข้าวโพดต่อการแปรรูปซังข้าวโพดที่อุณหภูมิ 340 องศาเซลเซียส ความดันไฮโดรเจนเริ่มต้น 4.0 เมกะพาสคัล เวลา 60 นาที และตัวทำละลายเอทานอลต่อน้ำที่อัตราส่วน 10:0 โดยปริมาตร พบว่าปริมาณร้อยละของน้ำมันชีวภาพเพิ่มขึ้นตามปริมาณการเพิ่มขึ้นของปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา (โซเดียมและโพแทสเซียม) เช่นเดียวกับกรณีใช้อัตราส่วนเอทานอลต่อน้ำที่ 5:5 โดยปริมาตร โดยพบว่าปริมาณของโซเดียมอิมเพรกเนตที่ 3.1 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก และโพแทสเซียมอิมเพรกเนตที่ 3.0 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ให้อัตราของน้ำมันชีวภาพมากที่สุดคือ 42.6 และ 40.5 ตามลำดับ จากการทดลองยังพบว่าปริมาณกากของแข็งที่ได้มีค่าอยู่ในช่วง 8.4-15.8 ซึ่งมากกว่ากรณีใช้ตัวทำละลายอัตราส่วนเอทานอลต่อน้ำที่ 5:5 โดยปริมาตร

จากการวิเคราะห์การสลายตัวทางความร้อนของซังข้าวโพดที่ถูกอิมเพรกเนตด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาโซเดียมและโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ดังภาพที่ 4.8 และ 4.9 ตามลำดับ พบว่าจากกราฟ TGA ความชันของกราฟที่ได้เป็นเส้นตรง และมีการสูญเสียน้ำหนักน้อยลงตามปริมาณการเพิ่มขึ้นของตัวเร่งปฏิกิริยา โดยแอลคาไลช่วยในการชะลอการสลายตัวทางความร้อนของซังข้าวโพด ซึ่งแสดงให้เห็นว่าเกิดความเสถียรทางความร้อน โดยระหว่างขั้นตอนของการอิมเพรกเนต ทั้งโพแทสเซียมหรือโซเดียม อาจไปแทนที่อะตอมของไฮโดรเจนในหมู่ไฮดรอกซิล โดยเฉพาะอะตอมไฮโดรเจนบนตำแหน่ง C6 ซึ่งเป็นตำแหน่งที่มีความว่องไว ส่งผลให้เกิดความเสถียร นอกจากนี้ แอลคาไลยังไปทำให้เกิดปฏิกิริยาการควบแน่นที่อุณหภูมิต่ำ ส่งผลให้เกิดการสลายตัวที่ช้าลง [45] จากงานวิจัยของ Blasi และคณะ [26] ก็ให้ผลที่สอดคล้องเช่นกัน โดยพบว่าการกระจายตัวของผลิตภัณฑ์ (น้ำมันชีวภาพ ก๊าซและกากของแข็ง) ที่เกิดจากการอิมเพรกเนตด้วยโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์เป็นผลมาจาก 2 ปัจจัยคือ ผลทางความร้อน (Thermal effect) โดยจากการศึกษาการสลายตัวทางความร้อน (TGA) ของชีวมวลที่ถูกอิมเพรกเนตด้วยแอลคาไล พบว่ามีกราฟของการสูญเสียน้ำหนักที่เคลื่อนไปทางอุณหภูมิที่ต่ำกว่า ส่งผลให้ไปเพิ่มการสลายตัวที่อุณหภูมิต่ำ และอีกปัจจัยหนึ่งคือ ผลทางเคมี (Chemical effect) พบว่าประกอบไปด้วยการสลายตัวของ ลิกนิน เฮมิเซลลูโลส และเซลลูโลส และการไปเพิ่มความว่องไวของปฏิกิริยาขั้นที่สองเกิดเป็นก๊าซมากขึ้น แต่จากผลการทดลองพบว่าแก๊สที่ได้จากกรณีใช้ตัวทำละลายเอทานอลต่อน้ำที่อัตราส่วน 5:5 โดยปริมาตรมีปริมาณลดลงเป็นผลเนื่องมาจากผลของตัวทำละลายผสม

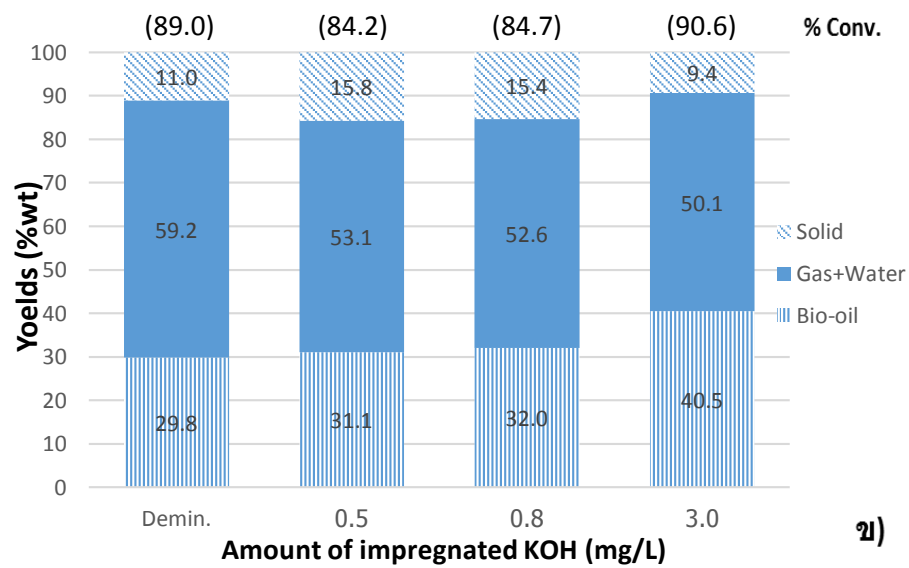
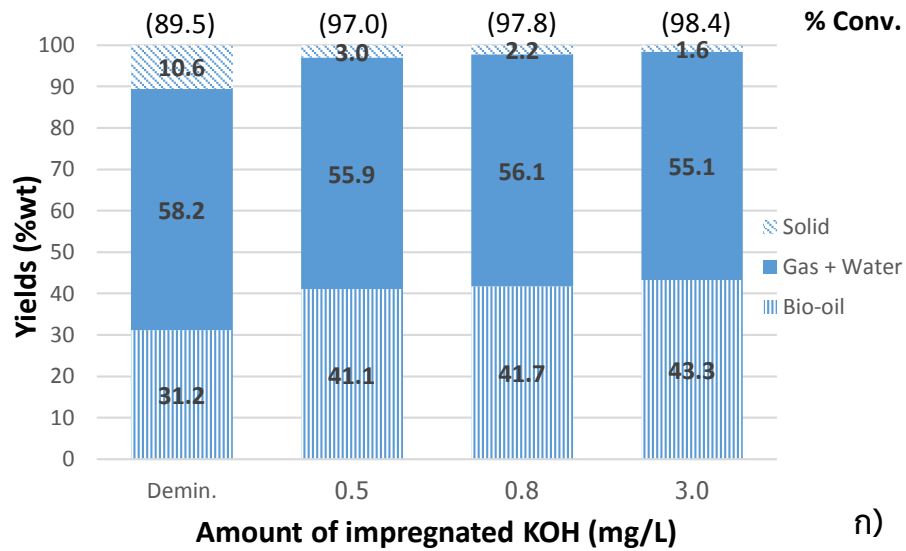
ข. สมบัติของน้ำมันชีวภาพและกากของแข็ง

ตารางที่ 4.9 แสดงผลค่าความร้อนของน้ำมันชีวภาพที่ได้จากการแปรรูปซังข้าวโพดอิมเพรกเนตด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาแอลคาไลพบว่า ค่าความร้อนของน้ำมันชีวภาพที่ได้อยู่ในช่วง 24.3-30.0 เมกะจูลต่อกิโลกรัม ซึ่งน้อยกว่าค่าความร้อนของซังข้าวโพดที่ถูกกำจัดสารอินทรีย์ออก โดยค่าความร้อนที่ได้มีค่าสัมพันธ์กับปริมาณออกซิเจนที่ลดลง จากงานวิจัยของ Hwang และคณะ [46] พบว่าโพแทสเซียมทำให้เกิดปฏิกิริยาดีไฮเดรชัน (Dehydration) ของหมู่ไฮดรอกซิลและหมู่คาร์บอกซิลิกในคาร์โบไฮเดรต จึงทำให้ปริมาณน้ำในน้ำมันชีวภาพเพิ่มขึ้นตามปริมาณการเพิ่มขึ้นของโพแทสเซียม

ในชีวมวล โดยไอออนของโลหะแอลคาไลจะไปทำหน้าที่เป็นตัวเชื่อมระหว่างหมู่ฟังก์ชันเหล่านั้นให้เกิดเป็นโครงสร้างที่ซับซ้อนของไอออนโลหะแอลคาไลกับน้ำ ($H_2O \cdot M^+$, M=โลหะแอลคาไล) นอกจากนี้โพแทสเซียมยังทำให้เกิดคาร์บอนมอนอกไซด์ โดยเกิดปฏิกิริยาระหว่างผลึกคาร์บอนกับออกซิเจนจากกากของแข็ง จึงทำให้ปริมาณออกซิเจนในกากของแข็งลดลง



ภาพที่ 4.7 ผลของชนิดและปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยาโซเดียมแบบอิมเพกเนต (Impregnation) ต่อการแปรรูปซังข้าวโพด ก) EtOH:H₂O = 5:5 (vol.) ข) EtOH:H₂O = 10:0 (vol.) ที่ภาวะ อุณหภูมิ 340 องศาเซลเซียส ความดันไฮโดรเจนเริ่มต้น 4.0 เมกะพาสคัล และเวลา 60 นาที

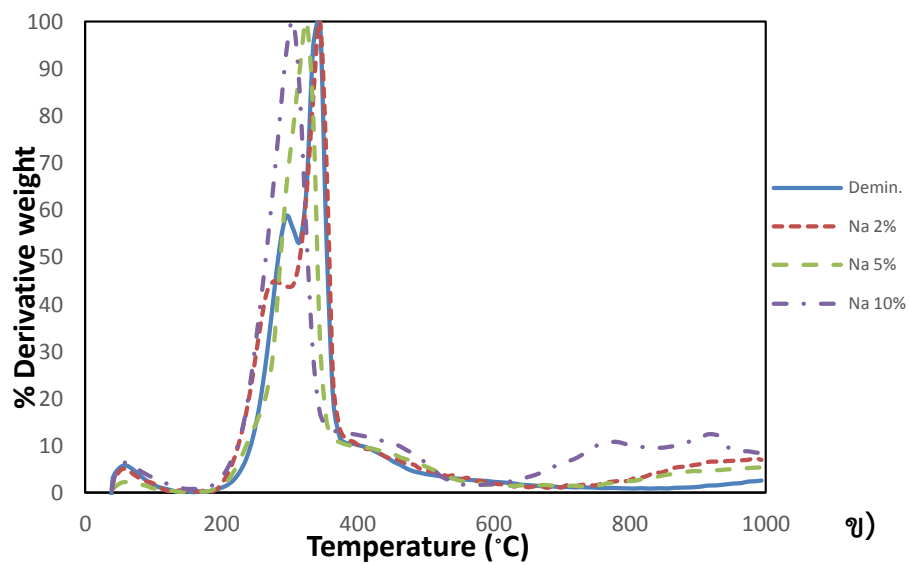
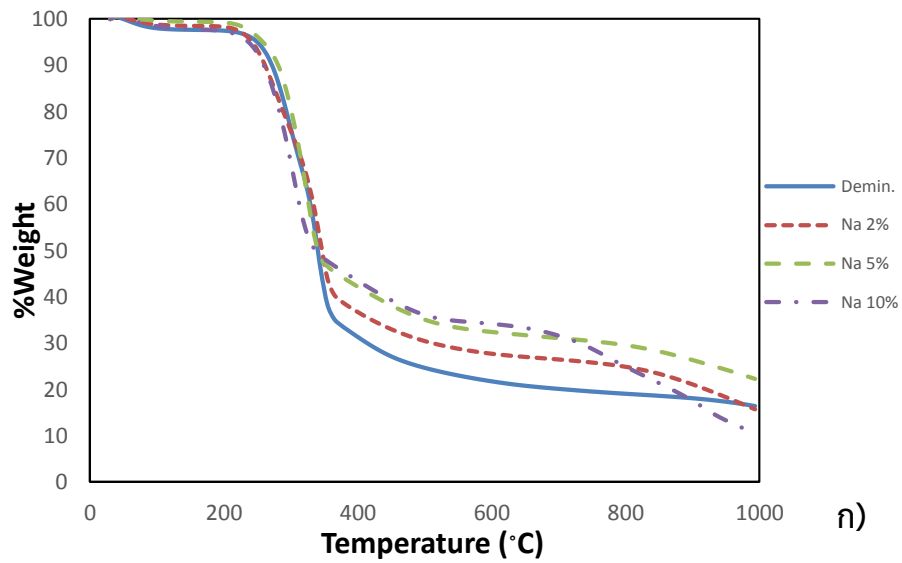


ภาพที่ 4.8 ผลของชนิดและปริมาณของโพแทสเซียมแบบอิมเพรเกนต (Impregnation) ต่อการแปรรูปซังข้าวโพด ก) EtOH:H₂O = 5:5 (vol.) ข) EtOH:H₂O = 10:0 (vol.) ที่ภาวะ อุณหภูมิ 340 องศาเซลเซียส ความดันไฮโดรเจนเริ่มต้น 4.0 เมกะพาสคัล และเวลา 60 นาที

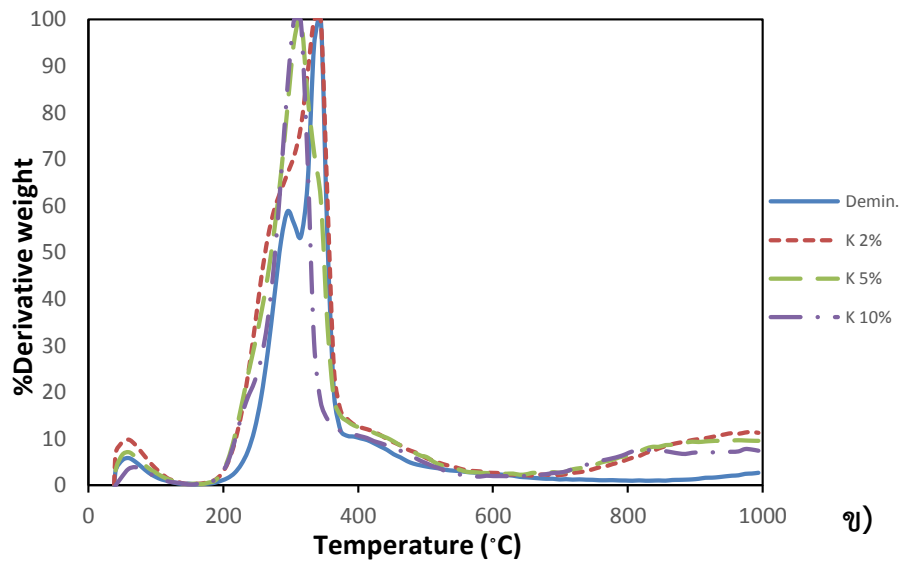
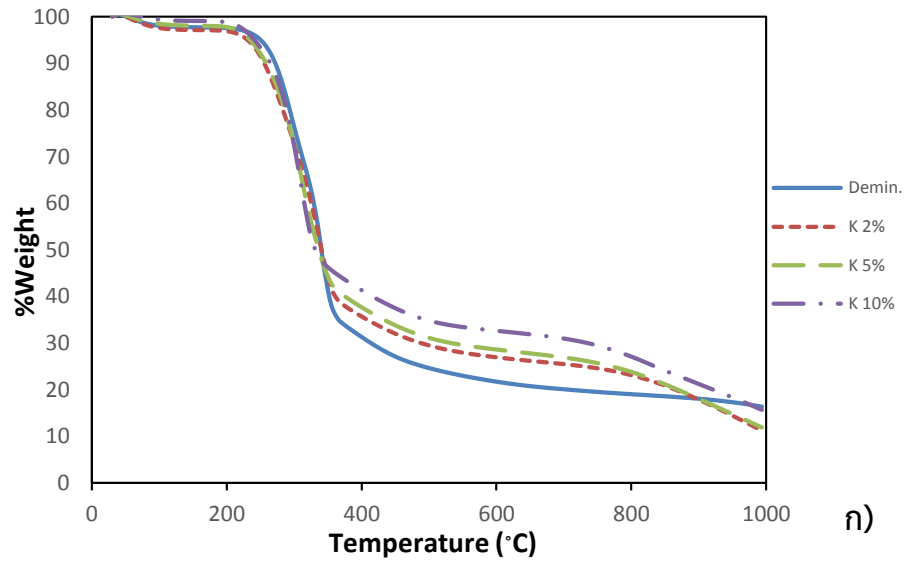
ตารางที่ 4.9 ผลของชนิดและปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาแบบวิธีอิมเพรกเนตต่อร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์ ค่าความร้อน และการวิเคราะห์แบบแยกธาตุของน้ำมันชีวภาพ

ตัวเร่งปฏิกิริยา	Demin.		NaOH						KOH					
	5:5	10:0	5:5		10:0		5:5			10:0				
อัตราส่วนเอทานอล:น้ำ (โดยปริมาตร)	5:5	10:0	5:5		10:0		5:5			10:0				
ปริมาณ (ร้อยละโดยน้ำหนัก)			0.6	1.4	3.1	0.6	1.4	3.1	0.5	0.8	3.0	0.5	0.8	3.0
ปริมาณ (mg/L)			120	279	622	120	279	622	92.5	159	591	92.5	159	591
ร้อยละการเปลี่ยน	89.5	89.0	96.8	96.9	96.9	91.6	86.5	88.1	97.0	97.8	98.4	84.2	84.7	90.6
ร้อยละผลได้ (ร้อยละโดยน้ำหนัก)														
น้ำมันชีวภาพ	31.2	29.8	40.5	43.9	45.2	38.9	39.1	42.6	41.1	41.7	43.3	31.1	32.0	40.5
ก๊าซ + น้ำ	58.2	59.2	56.3	53.0	51.8	52.7	47.4	45.5	55.9	56.1	55.1	53.1	52.6	50.1
กากของแข็ง	10.6	11.0	3.2	3.1	3.0	8.4	13.5	11.9	3.0	2.2	1.6	15.8	15.4	9.4
ค่าความร้อน (เมกะจูลต่ออีกิโลกรัม)														
น้ำมันชีวภาพ	32.5	33.4	30.0	28.5	24.3	31.5	32.2	34.1	29.7	29.0	27.4	31.7	32.0	32.7
วิเคราะห์น้ำมันแบบแยกธาตุ (ร้อยละโดยน้ำหนัก, daf)														
คาร์บอน (C)	69.21	71.37	66.93	64.01	61.50	70.40	72.12	70.66	67.22	65.45	64.44	69.27	67.55	69.36
ไฮโดรเจน (H)	6.91	7.48	7.27	7.31	7.32	8.38	8.61	9.14	7.16	7.18	7.14	8.33	8.71	9.15
ไนโตรเจน (N)	0.84	0.51	0.67	0.62	0.57	0.48	0.30	0.41	0.65	0.68	0.62	0.49	0.47	0.37
ออกซิเจน (O)	23.04	20.64	25.13	28.06	30.56	20.74	18.97	19.79	24.97	26.69	27.80	21.91	23.27	21.12

* ภาวะการทดลองคือ อุณหภูมิ 340 องศาเซลเซียส ความดันไฮโดรเจน 4.0 เมกะพาสคัล เวลา 60 นาที อัตราส่วนเอทานอลต่อน้ำที่ 5:5 และ 10:0 โดยปริมาตร ตามลำดับ



ภาพที่ 4.9 การสลายตัวทางความร้อนของซังข้าวโพดที่ถูกอิมเพรกเนตด้วยโซเดียมไฮดรอกไซด์
 ก) TGA curve ข) Derivative weight loss curve



ภาพที่ 4.10 การสลายตัวทางความร้อนของซังข้าวโพดที่ถูกอิมเพรกเนตด้วยโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์
 ก) TGA curve ข) Derivative weight loss curve

ตารางที่ 4.10 การเปรียบเทียบร้อยละการเปลี่ยนของชีวมวล ร้อยละผลได้ของเหลวของงานวิจัยที่ผ่านมากับงานวิจัยนี้

ผู้วิจัย	ชนิดของชีวมวล	ตัวทำละลาย	ตัวเร่งปฏิกิริยา	ภาวะการทดลอง	ร้อยละการเปลี่ยนของชีวมวล	ร้อยละผลได้ของเหลว
Kucuk and Agirtas (1999)	Prangmites australis	Ethanol	NaOH	563 K, 75 min.	57.6	NA
Caglar and Demirbas (2001)	Cotton cocoon shell	Water	KOH	573 K, 30 min.	NA	86.2
Qu et al. (2003)	Cunninghamia lanceolata	Water	-	320 °C, 10 min.	NA	37.0
Yu et al. (2007)	Corn cob	Water	KOH	375 °C, 10 min.	90.0	68.8
Xu et al. (2008)	Jack pine sawdust	Water	Ca(OH) ₂	300 °C, 30 min., 2.0 MPa of N ₂	93.0	65.0
Cheng et al. (2010)	White pine sawdust	Ethanol-Water	-	300 °C, 15 min., 2.0 MPa of N ₂	95.0	65.0
Mazaheri et al. (2010)	Palm fruit press fiber	1,4-dioxane	-	563 K, 10 bar of N ₂	80.0	50.9
Liu et al. (2011)	Cornstalk	Ethanol	K ₂ CO ₃	300 °C, 2.0 MPa of N ₂	NA	32.9
Yu et al. (2012)	Microalgae (Dunaliella tertiolecta)	Ethanol-Water	-	593 K, 30 min.	98.2	64.7
Mazaheri et al. (2013)	Oil palm shell	Water	NaOH	603 K, 45 min.	83.8	47.9
งานวิจัยนี้ (Direct addition)	Corn cob	Ethanol-Water	KOH	340 °C, 60 min.	92.3	57.5
(Impregnation)	Corn cob	Ethanol-Water	KOH	4.0 MPa of H ₂	96.9	45.2

4.5 การวิเคราะห์องค์ประกอบของน้ำมันชีวภาพด้วย GC/MS

4.5.1 น้ำมันชีวภาพจากการแปรรูปซังข้าวโพดโดยไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา

จากการวิเคราะห์ผลิตภัณฑ์น้ำมันชีวภาพด้วย GC/MS ที่ได้จากกระบวนการแปรรูปซังข้าวโพดให้เป็นของเหลวในตัวทำละลายผสมเอทานอลต่อน้ำที่ 10:0 โดยปริมาตร ความดันไฮโดรเจนเริ่มต้น 4.0 เมกะพาสคัล จากตารางที่ 4.13 และ 4.14 เมื่อพิจารณาผลของอุณหภูมิต่อองค์ประกอบของน้ำมันชีวภาพจากการแปรรูปซังข้าวโพดที่อุณหภูมิ 300 และ 340 องศาเซลเซียส พบว่าเกิดสารประกอบเอสเทอร์ และอะโรมาติกในปริมาณมาก แต่เกิดสารประกอบฟีนอลิกน้อย จากงานวิจัยของ Karagoz และคณะ [47] พบว่าสารประกอบฟีนอลิกเกิดจากการสลายตัวของอนุพันธ์ฟูลแลนที่ได้จากองค์ประกอบลิกนิน โดยผลที่ได้สอดคล้องกับการวิเคราะห์หาองค์ประกอบของซังข้าวโพดในตารางที่ 4.1 พบสารประกอบลิกนินเพียงร้อยละ 6.5 ซึ่งน้อยมากเมื่อเทียบกับปริมาณขององค์ประกอบเซลลูโลสและเฮมิเซลลูโลส นอกจากนี้ยังพบองค์ประกอบซิลอกเซน (Si-O-Si) ปริมาณมาก โดยจากงานวิจัยของ Charles และคณะ [48] ได้ทำการหาปริมาณสารอนินทรีย์ของซังข้าวโพด พบว่ามี Si ประมาณ 5.33 gkg^{-1} ซึ่งมีมากกว่าปริมาณของ K (10.38 gkg^{-1}) จึงทำให้พบหมู่ซิลอกเซนในปริมาณที่มาก เมื่อพิจารณาการแปรรูปซังข้าวโพดที่อุณหภูมิที่ต่างกันพบว่าเกิดสารประกอบในปริมาณที่ต่างกัน โดยพบว่าการแปรรูปซังข้าวโพดที่อุณหภูมิ 340 องศาเซลเซียสเกิดสารประกอบที่มีกิ่งและอะโรมาติกมากกว่าที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส เนื่องจากเกิดปฏิกิริยาขั้นที่สอง (secondary reaction), aromatization และ cyclization ที่อุณหภูมิสูง [21, 24] แสดงให้เห็นว่าอุณหภูมิมีผลต่อการเกิดองค์ประกอบในปริมาณที่ต่างกัน

จากการวิเคราะห์ผลิตภัณฑ์น้ำมันชีวภาพด้วย GC/MS ที่ได้จากกระบวนการแปรรูปซังข้าวโพดให้เป็นของเหลวในตัวทำละลายผสมเอทานอล-น้ำที่อัตราส่วนต่างๆ พบว่าที่อัตราส่วนของตัวทำละลายผสม พบปริมาณของสารประกอบฟีนอลิกลดลงตามปริมาณการเพิ่มขึ้นของน้ำ จากงานวิจัยของ Cheng และคณะ [24] พบว่าน้ำมันชีวภาพที่ได้จากการใช้ตัวทำละลายเอทานอลเพียงอย่างเดียว มีปริมาณสารประกอบฟีนอลิกที่มากกว่าน้ำมันชีวภาพได้จากที่ใช้ตัวทำละลายผสม เนื่องจากแอลกอฮอล์ที่ภาวะเหนียววิกฤตช่วยให้เกิดการสลายตัวของลิกนินได้ง่าย ทำให้เกิดสารประกอบฟีนอลิกปริมาณมาก นอกจากนี้ยังพบปริมาณของอนุพันธ์เอสเทอร์ลดลงเมื่อปริมาณน้ำเพิ่มขึ้น จากตารางที่ 4.15 ยังพบอนุพันธ์ของ Hexadecanoic acid โดยจากงานวิจัยของ Yu และคณะ [30] ได้พบองค์ประกอบนี้ในน้ำมันชีวภาพจากสาหร่าย *D. tertiolecta* ซึ่งเป็นองค์ประกอบหนึ่งที่สำคัญที่ได้จากกระบวนการลิควิแฟคชันโดยตรง โดยปริมาณของ Hexadecanoic acid, ethyl ester ลดลงตามอัตราส่วนการเพิ่มขึ้นของน้ำ เนื่องจากเอทานอลสามารถทำปฏิกิริยากับเอไมด์และกรดเกิดเป็นเอทิลเอสเทอร์ จึงทำให้ไม่พบปริมาณของเอไมด์ที่อัตราส่วนเอทานอลต่อน้ำที่ 10:0 โดยปริมาตร และเมื่ออัตราส่วนของน้ำเพิ่มขึ้น ปริมาณของเอไมด์เพิ่มขึ้นตามลำดับ

ตารางที่ 4.11 ผลของอุณหภูมิต่อองค์ประกอบผลิตภัณฑ์น้ำมันจากการแปรรูปซังข้าวโพดที่อัตราส่วนเอทานอลต่อน้ำ 10:0 โดยปริมาตร ความดันไฮโดรเจนเริ่มต้น 4.0 เมกะพาสคัล

สารประกอบ	อุณหภูมิ				
	300°C	340°C			
อัตราส่วนเอทานอล:น้ำ	10:0	10:0	9:1	7:3	5:5
Relative intensity					
Anhydride					
Propanoic acid, 2-methyl-, anhydride	7.49	5.08	5.52	0	0
Amine/Amide					
1-Octanamine, N-methyl-	0	0	8.02	0	0.90
1-Alanine ethylamide, (S)-	0	0	8.12	8.48	8.28
Phenolic compound					
Phenol, 4-ethyl-	5.67	5.01	7.20	6.62	5.88
Phenol, 4-ethyl-2-methoxy-	5.32	0	5.56	0	0
Aromatic and heterocyclics					
Toluene	54.62	76.45	76.43	92.78	94.12
Ethylbenzene	7.16	8.14	9.28	9.41	11.39
Xylene	9.34	10.31	12.01	11.93	15.13
Styrene	43.96	43.56	52.19	55.74	74.31
Siloxane					
Hexasiloxane, tetradecamethyl-	119.97	34.79	12.41	17.78	7.76
Silane, [1,2-bis[(trimethylsilyl)oxy]ethyl]	8.32	9.84	10.10	15.23	28.44
Ester					
Acetic acid, butyl ester	7.66	9.41	9.88	10.41	11.59
Heptadecanoic acid, methyl ester	10.79	11.37	11.38	19.48	22.35
Hexadecanoic acid, ethyl ester	75.22	28.58	27.81	19.38	12.65
Triacetin	15.05	6.75	8.53	0	0
Ethyl 9-hexadecenoate	6.03	11.76	0	0	0
Ethyl Oleate	100	50.59	29.99	26.03	16.41
Benzoic acid, 2,6-bis[(trimethylsilyl)oxy]-, trimethylsilyl ester	20.54	15.45	22.04	66.48	35.40
Octadecanoic acid, methyl ester	0	7.41	0	0	0
Di-n-octyl phthalate	0	9.56	0	9.07	10.42

ตารางที่ 4.12 ผลของอุณหภูมิและอัตราเอทานอลต่อน้ำที่องค์ประกอบผลิตภัณฑ์น้ำมันจากการแปรรูปซังข้าวโพดที่แยกตามประเภทของสารประกอบ

สารประกอบ	อุณหภูมิ				
	300°C		340°C		
อัตราส่วนเอทานอล:น้ำ	10:0	10:0	9:1	7:3	5:5
	Relative intensity				
Anhydride	7.49	5.08	5.52	0	0
Amine/Amide	0	0	8.14	8.48	9.18
Phenolic compound	10.99	5.01	12.76	6.62	5.88
Aromatic and heterocyclics	115.08	138.46	149.91	169.86	194.95
Siloxane	128.29	44.63	22.51	33.01	36.20
Ester	235.29	144.17	109.63	150.85	108.82

4.5.2 น้ำมันชีวภาพจากการแปรรูปซังข้าวโพดโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา

จากการวิเคราะห์ผลิตภัณฑ์น้ำมันชีวภาพด้วย GC/MS ที่ได้จากการแปรรูปซังข้าวโพดให้เป็นของเหลวร่วมกับตัวเร่งปฏิกิริยาแบบวิธีเติมโดยตรงและอิมเพรกเนต ที่ความดันไฮโดรเจนเริ่มต้น 4.0 เมกะพาสคัล อุณหภูมิ 340 องศาเซลเซียส และอัตราส่วนเอทานอลต่อน้ำที่ 5:5 โดยปริมาตร จากตารางที่ 4.15 และ 4.16 พบว่า เมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาโซเดียมและโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ทั้งวิธีแบบเติมโดยตรงและอิมเพรกเนต พบองค์ประกอบหลักในน้ำมันชีวภาพได้แก่ อนุพันธ์เอสเทอร์ และอะโรมาติก แต่ไม่พบองค์ประกอบของฟีนอลิกในน้ำมันชีวภาพที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแอลคาไล โดยพบองค์ประกอบเอสเทอร์มากขึ้นเมื่อมีการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา โดยองค์ประกอบเอสเทอร์ที่สำคัญที่พบได้แก่ Heptadecanoic acid, methyl ester และ Benzoic acid, 2,6-bis[(trimethylsilyl)oxy]-, trimethylsilyl ester ซึ่งจากงานวิจัยของ Liu และคณะ [33] ได้ทำการแปรรูปต้นข้าวโพด (Corn stalk) ในเอทานอลที่ภาวะต่ำกว่าจุดวิกฤตรวมกับการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา (K_2CO_3 และ Na_2CO_3) พบองค์ประกอบที่สำคัญคือสารประกอบ fatty acid ethyl/dimethyl ester ซึ่งสอดคล้องกับองค์ประกอบที่วิเคราะห์ได้ นอกจากนี้ยังพบองค์ประกอบอะโรมาติกที่สำคัญที่พบได้แก่ โทลูอีน เอทิลเบนซีน ไซลีน และ สไตรีน จากงานวิจัยของ Hwang และคณะ [46] พบว่าองค์ประกอบ BTEXS (benzene, toluene, ethylbenzene, xylenes และ styrene) เกิดจากการแตกออกของ side chain และปฏิกิริยา demethoxylation ในองค์ประกอบลิกนิน อีกทั้งองค์ประกอบเหล่านี้ก็ยังขึ้นอยู่กับโครงสร้างของชีวมวลอีกด้วย

ตารางที่ 4.13 ผลของตัวเร่งปฏิกิริยาต่อองค์ประกอบผลิตภัณฑ์น้ำมันจากการแปรรูปซังข้าวโพดที่อุณหภูมิ 340 องศาเซลเซียสความดันไฮโดรเจนเริ่มต้น 4.0 เมกะพาสคัลที่อัตราส่วนเอทานอลต่อน้ำที่ 5:5 โดยปริมาตร

สารประกอบ	ตัวเร่งปฏิกิริยา				
	None	Na (5%)	Na Imp. (1.4)	K (5%)	K Imp. (0.8)
Relative intensity					
Amine/Amide					
Acetamide, 2-cyano-	0	0.76	6.13	0	0
1-Octanamine, N-methyl-	0.90	0	0	0	0
1-Alanine ethylamide, (S)-	8.28	0	0	0	0
Phenolic compound					
Phenol, 4-ethyl-	5.88	0	0	0	0
Phenol, 4-ethyl-2-methoxy-	0	0	0	0	0
Siloxane					
Hexasiloxane, tetradecamethyl-	7.76	22.80	15.16	29.45	21.42
Tetrakis(trimethylsiloxy)silane	0	5.66	0	5.12	0
Silane, [1,2-bis[(trimethylsilyl)oxy]ethyl]	28.44	19.61	14.06	17.63	12.11
Aromatic and heterocyclics					
Toluene	94.12	48.27	28.33	54.10	74.06
Ethylbenzene	11.39	5.78	6.84	6.70	2.64
Xylene	15.13	6.99	11.26	8.57	10.48
Styrene	74.31	27.26	62.02	34.76	49.52
Ethylene oxide	0	7.32	0	0.52	0
Ester					
Acetic acid, butyl ester	11.59	6.33	6.29	7.36	3.19
Heptadecanoic acid, methyl ester	22.35	21.85	9.42	14.62	18.53
Ethyl Oleate	16.41	21.94	11.00	12.61	18.86
Di-n-octyl phthalate	10.42	8.94	7.58	7.76	8.33
Benzoic acid, 2,6-bis[(trimethylsilyl)oxy]-, trimethylsilyl ester	35.40	77.02	43.10	63.95	73.26

ตารางที่ 4.14 ผลของตัวเร่งปฏิกิริยาต่อองค์ประกอบผลิตภัณฑ์น้ำมันจากการแปรรูปซังข้าวโพดที่แยกตามประเภทของสารประกอบ

สารประกอบ	ตัวเร่งปฏิกิริยา				
	None	NaOH (5%)	Na Imp. (1.4)	KOH (5%)	K Imp. (0.8)
Relative intensity					
Amine/Amide	9.18	0.76	6.13	0	0
Phenolic compound	5.88	0	0	0	0
Siloxane	36.20	48.07	29.22	52.20	33.53
Aromatic and heterocyclics	194.95	95.62	108.45	104.65	136.7
Ester	96.17	136.08	77.39	106.3	122.17

บทที่ 5

สรุปผลการทดลอง และข้อเสนอแนะ

5.1 สรุปผลวิจัย

จากการศึกษากระบวนการแปรรูปซังข้าวโพดเป็นของเหลวด้วยเอทานอล-น้ำที่ภาวะเหนือวิกฤต ในช่วงอุณหภูมิ 300-340 องศาเซลเซียส ความดันไฮโดรเจนเริ่มต้น 4.0 เมกะพาสคัล โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแอลคาไลแบบวิธีเติมโดยตรงและแบบอิมเพรกเนตที่ปริมาณร้อยละ 2, 5 และ 10 โดยน้ำหนักของซังมวล ดังสรุปได้ตามขั้นตอนการทดลองดังต่อไปนี้

1. การแปรรูปซังข้าวโพดโดยไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา

การเพิ่มอุณหภูมิทำให้ร้อยละการเปลี่ยนของซังข้าวโพด และร้อยละผลได้ของน้ำมันเพิ่มขึ้น จนถึงอุณหภูมิ 360 องศาเซลเซียส ร้อยละผลได้ของน้ำมันลดลง ขณะที่ร้อยละการเปลี่ยนยังคงสูงขึ้น โดยอุณหภูมิที่เหมาะสมที่ทำให้ได้ปริมาณน้ำมันชีวภาพสูงสุดคือ 340 องศาเซลเซียส และจากการเพิ่มอุณหภูมิทำให้น้ำมันชีวภาพที่ได้ มีค่าความร้อนสูงขึ้นซึ่งสัมพันธ์กับปริมาณออกซิเจนที่ลดลง

ในตัวทำละลายผสมระหว่างเอทานอลกับน้ำ เมื่อเพิ่มอัตราส่วนของน้ำ ร้อยละผลได้ของน้ำมันเพิ่มขึ้น และปริมาณกากของแข็งลดลง ในขณะที่ร้อยละการเปลี่ยนยังคงสูงขึ้น โดยอัตราส่วนของเอทานอลต่อน้ำที่เหมาะสมที่ทำให้ได้น้ำมันชีวภาพสูงสุดคือ 5:5 โดยปริมาตร จากการเพิ่มอัตราส่วนของน้ำทำให้น้ำมันชีวภาพที่ได้มีค่าความร้อนลดลง

สำหรับกรณีไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาพบภาวะการทดลองที่เหมาะสมคือ อุณหภูมิ 340 องศาเซลเซียสและอัตราส่วนเอทานอลต่อน้ำที่ 5:5 โดยปริมาตร

2. การแปรรูปซังข้าวโพดโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบวิธีเติมโดยตรง

ที่อัตราส่วนเอทานอลต่อน้ำ 10:0 และ 5:5 โดยปริมาตร การเติมตัวเร่งปฏิกิริยาโซเดียมและโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ ช่วยเพิ่มร้อยละผลได้ของน้ำมันชีวภาพ โดยตัวเร่งปฏิกิริยาโพแทสเซียมร้อยละ 10 โดยน้ำหนัก ทำให้ได้ปริมาณน้ำมันชีวภาพสูงสุด ที่อัตราส่วนเอทานอลต่อน้ำ 10:0 โดยปริมาตร พบกากของแข็งที่ได้มีปริมาณไม่แตกต่างเมื่อเทียบกับกรณีไม่เติมตัวเร่งปฏิกิริยา และค่าความร้อนของน้ำมันชีวภาพมีค่าใกล้เคียงกัน แต่ในอัตราส่วนเอทานอลต่อน้ำที่ 5:5 โดยปริมาตร ช่วยลดปริมาณกากของแข็ง นอกจากนี้กากของแข็งที่เกิดจากการใช้โซเดียมไฮดรอกไซด์เกิดปริมาณเถ้าที่มากกว่ากรณีใช้โพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ โดยกากของแข็งที่เกิดจากการใช้โซเดียมไฮดรอกไซด์รวมกับการใช้ตัวทำละลายเอทานอลต่อน้ำที่อัตราส่วน 10:0 ปริมาตรพบค่าความร้อนลดลงอย่างมาก

3. การแปรรูปซังข้าวโพดโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบวิธีอิมเพรกเนต

เมื่อปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาโซเดียมและโพแทสเซียมอิมเพรกเนตในซังมวลเพิ่มขึ้น ทำให้อัตราส่วนน้ำมันชีวภาพเพิ่มขึ้น และน้ำมันชีวภาพที่ได้จากการใช้ตัวทำละลายเอทานอลต่อน้ำที่ 5:5 โดย

ปริมาตรมีค่าความร้อนลดลง ในขณะที่อัตราส่วนเอทานอลต่อน้ำที่ 10:0 โดยปริมาตร ค่าความร้อนของน้ำมันชีวภาพไม่แตกต่างกันมากนัก นอกจากนี้ที่อัตราส่วนเอทานอลต่อน้ำ 5:5 โดยปริมาตรเกิดปริมาณกากของแข็งที่ลดลงอย่างมาก

สำหรับทั้งกรณีใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบวิธีเติมโดยตรงและแบบวิธีอิมเพรกเนต พบปริมาณการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแอลคาไล 5% โดยน้ำหนัก ให้อะไร่ผลได้ของน้ำมันและค่าความร้อนที่เหมาะสมที่สุด

4. องค์ประกอบของน้ำมันชีวภาพ

จากการวิเคราะห์องค์ประกอบน้ำมันชีวภาพพบว่าอุณหภูมิ อัตราส่วนเอทานอลต่อน้ำ ชนิด และวิธีการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ต่างกันมีผลต่อองค์ประกอบของน้ำมันชีวภาพที่ได้ โดยองค์ประกอบหลักในน้ำมันชีวภาพที่พบได้แก่ อนุพันธ์เอสเทอร์ ไสลอคเซน และอะโรมาติก

5.2 ข้อเสนอแนะ

1. ศึกษากระบวนการแปรรูปซังข้าวโพดอิมเพรกเนตด้วยโพแทสเซียมและโซเดียมในอัตราส่วนเอทานอลต่อน้ำที่ 7:3 โดยปริมาตร และศึกษาผลของปริมาณอิมเพรกเนตที่เหมาะสมเพื่อให้ได้น้ำมันชีวภาพที่มีค่าความร้อนเพิ่มขึ้น และลดปริมาณออกซิเจน
2. ศึกษากลไกการเกิดปฏิกิริยาในกระบวนการทำให้เป็นของเหลวของซังข้าวโพดด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาแอลคาไล
3. ศึกษาการผลิตเชื้อเพลิงเหลวสังเคราะห์โดยการขยายขนาดการทดลองให้ใหญ่ขึ้น

รายการอ้างอิง

- [1] โครงการสนับสนุนการสร้างเอเชียพันธุมาตรเพื่อการเกษตรใส่ใจสิ่งแวดล้อม. คู่มือสารชีวมวลเอเชีย แนวทางสำหรับการผลิตและการใช้สารชีวมวล. กระทรวงเกษตร ป่าไม้ และประมง, 2551.
- [2] ความหมายของชีวมวล. [ออนไลน์]. แหล่งที่มา: <http://www.espthailand.com>. [24 กุมภาพันธ์ 2557].
- [3] สุพรชัย มั่งมีสิทธิ์, การสร้างเตาหุงต้มเชื้อเพลิงชีวมวลสำหรับชุมชน. 2554, สถาบันวิจัย และพัฒนา มหาวิทยาลัยศิลปากร.
- [4] ศักยภาพชีวมวลในประเทศไทย. [ออนไลน์]. แหล่งที่มา: <http://www.dede.go.th>. [25 กุมภาพันธ์ 2557].
- [5] การส่งเสริมการใช้พลังงานจากชีวมวลของประเทศไทย. [ออนไลน์]. แหล่งที่มา: <http://www.eppo.go.th> [25 กุมภาพันธ์ 2557].
- [6] Cellulose. [Online]. Available from: <http://www.treehugger.com> [27 February 2014].
- [7] Hemicellulose. [Online]. Available from: <http://www.buranapagroup.com> 27 February 2557].
- [8] Lignin structure. [Online]. Available from: <http://www.lignoworks.com> [28 February 2014].
- [9] บริษัท เทคนิคคอล เอ็นเนอร์จี คอนซัลแท้นท์ จำกัด. โครงการศึกษากำหนดแนวทางส่งเสริมการใช้ชีวมวลแบบผลิตพลังงานความร้อนตามแผนพัฒนาพลังงานทดแทน 15 ปี. รายงานฉบับสุดท้าย เล่มที่ 1. 2554.
- [10] Biochemical conversion of biomass. [Online]. Available from: <http://www.bioenergyconsult.com> [28 February 2014].
- [11] แก๊สซิฟิเคชัน. [ออนไลน์]. แหล่งที่มา: Available from: <http://www.thaigasifier.com> [1 มีนาคม 2557].
- [12] การย่อยสลายสารอินทรีย์ สภาวะไม่ใช้ออกาศ. [ออนไลน์]. แหล่งที่มา: <http://www.eppo.go.th> [2 มีนาคม 2557].
- [13] การหมัก. [ออนไลน์]. แหล่งที่มา: <http://app.eng.ubu.ac.th/~e-thesis/upload/c2/864ch2.pdf>. [2 มีนาคม 2557].
- [14] ดร.อรุณี ศุภสินสาธิต, พลังงานจากชีวมวลที่มีลิกโนเซลลูโลสสูง. วารสารสิ่งแวดล้อม. 16(2).
- [15] ปราโมทย์ ไชยเวช, ปิโตรเลียมเทคโนโลยี. กรุงเทพฯ: จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย. 2550.

- [16] ปิยรัตน์ วีระชาญชัย, ชัยยศ ตั้งสฤติย์กุลชัย และ มาลี ตั้งสฤติย์กุลชัย, คุณลักษณะของน้ำมันชีวภาพจากการสลายมวลชีวภาพด้วยกระบวนการไพโรไลซิส. 2549.
- [17] Sairam, P., Ghosh, S., Jena, S., Dr. K.N.V Rao. and Dr. David Banji. Supercritical Fluid Extraction (SFE)-An Overview. Asian J. Res. Pharm. Sci., 2(3) (2012): 112-120.
- [18] Supercritical Fluids (SCF) & Supercritical Fluid Extraction (SFE). [Online]. Available from: <http://tiger.uic.edu> [5 March 2014].
- [19] พัชรพร มิณูชรัตน์. เทคนิคการสกัดสารด้วยของไหลวิกฤตยิ่งยวด. [ออนไลน์]. แหล่งที่มา: <http://www.l3nr.org/posts/535711>.
- [20] Supercritical fluid. [Online]. Available from: <http://physics.stackexchange.com> [5 March 2014].
- [21] Yu, F., Ruan, R., Chen, P., Deng, S., Liu, Y. and Lin, X. Liquefaction corn cobs with supercritical water treatment. American Society of Agricultural and Biological Engineers 50 (2007): 175-180.
- [22] Nowakowski, D.J., Jones, J.M., Brydson, M.D. and Ross, A.B. Potassium catalysis in the pyrolysis behaviour of short rotation willow coppice. Fuel 86 (2007): 2389-2402.
- [23] Xu, C. and Lad, N. Production of heavy oils with high caloric values by direct liquefaction of woody biomass in sub/Near-critical. Energy & Fuels 22 (2008): 635-642.
- [24] Cheng, S., D'cruz, I., Wang, M., Leitch, M. and Xu, C. Highly efficient liquefaction of woody biomass in hot-compressed alcohol-water co-solvent. Energy Fuels 24 (2010): 4659-4667.
- [25] Mazaheri, H., Lee, K.T., Bhatia, S. and Mohamed, A.R. Sub/supercritical liquefaction of oil palm fruit press fiber for the production of bio-oil: Effect of solvents. Bioresource Technology 101 (2010): 7641-7647.
- [26] Blasi, C.D., Galgano, A. and Branca, C. Effects of potassium hydroxide impregnation on Wood pyrolysis. Energy & Fuels 23 (2009): 1045-1054.
- [27] Jongariyagul, R. Liquefaction of oil palm shell in supercritical ethanol-water mixture: effects of catalysts. Chemical Technology, Chulalongkorn University. 2011.
- [28] Kucuk, M.M. and Agirtas, s., Liquefaction of Prangmites australis by supercritical gas extraction. Bioresource Technology 69 (1999): 141-143.
- [29] Yixin, Q., Wei, X., and Zhong, C. Experimental study on the direct liquefaction of Cunninghamia lanceolata in water. Energy 28 (2003): 597-606.

- [30] Yu, C., Yulong, W., Peiling, Z., Mingde, Y., Chun, Li., Zhen, C. and Ji, L. Direct liquefaction of *Dunaliella tertiolecta* for bio-oil in sub/supercritical ethanol–water.
- [31] Caglar, A. and Demirbas, A. Conversion of cotton cocoon shell to liquid products by supercritical fluid extraction and low pressure pyrolysis in the presence of alkalis. *Energy Conversion and Management* 42 (2001): 1095-1104..
- [32] Mazaheri, H., Lee, K.T. and Mohamed, A.R., Influence of temperature on liquid products yield of oil palm shell via subcritical water liquefaction in the presence of alkali catalyst. *Fuel Processing Technology* 110 (2013): 197-205.
- [33] Liu, H-M., Xie, X-A., Feng, B. and Sun, R-C. Effect of catalysts on 5-Lump distribution of cornstalk liquefaction in sub-critical ethanol. *Bioresources*, 6 (2011): 2592-2604..
- [34] Kumar, A., Wang, L., Dzenis, Y.A., Jone, D.D. and Hanna, M.A. Thermogravimetric characterization of corn stover as gasification and pyrolysis feedstock. *Biomass and Bioenergy* 32 (2008): 460-467.
- [35] Koos, M., Repas, M., Kosik, M., Reiser, V., Mihalov, V. and Ciha, M. Thermal degradation of corncobs and straw (1982): 399-408.
- [36] Tsai, W.T., Chang, C.Y., Lee, S.L., Wang, S.Y. Thermogravimetric analysis of corn cob impregnated with Zinc chloride for preparation of activated carbon. *Thermal Analysis and Calorimetry* 63 (2001): 351-357.
- [37] Gasparovic, L., Korenova, Z. and Jelemensky, L. Kinetic study of wood chips decomposition by TGA. *36th International Conference of SSCHE* 2009.
- [38] Demirbas, A. Mechanisms of liquefaction and pyrolysis reactions of biomass. *Energy Conversion and Management* 41 (2000): 633-646.
- [39] Demirbas, A. Effects of temperature and particle size on bio-char yield from pyrolysis of agricultural residues. *Pyrolysis* 72 (2004): 243-248.
- [40] Shaaban, A., Se, S-M, Dimin, M.F., Juoi, J.M., Mohd Husin, M.H. and Mitan, N.M.M. Influence of heating temperature and holding time on biochars derived from rubber wood sawdust via slow pyrolysis. *Analytical and applied pyrolysis* (2014).
- [41] Kershaw, J.R. Comments on the role of the solvent in supercritical fluid extraction of coal. *Fuel* 76(5) (1997): 453-454.
- [42] Hui, L., Xingzhong, Y., Guangming, Z., Danlian, H., Huajun, H., Jingyi, T., Qiao, Y., Jiazhao, Z. and Ming, Z. The formation of bio-oil from sludge by deoxy liquefaction in supercritical ethanol. *Bioresource Technology* 101 (2010): 2860-2866.

- [43] Blasi, C.D. and Galgano, A. Influence of the chemical state of alkaline compounds and the nature of alkali metal on wood pyrolysis. American Chemical Society 48 (2009): 3359-3369.
- [44] Dickerson, T. and Soria, J. Catalytic fast pyrolysis: A review. Energies, 6 (2013): 514-538.
- [45] Oh, G.H., Yun, C.H. and Park, R.C. Role of KOH in the One-Stage KOH Activation of Cellulosic Biomass. Carbon Science, 4 (2003): 180-184.
- [46] Hwang, H., Oh, S., Cho, T-S. and Choi, W. Fast pyrolysis of potassium impregnated poplar wood and characterization of its influence on the formation as well as properties of pyrolytic products. Bioresource Technology
- [47] Karagoz, S., Bhaskar, T., Muto, A. and Sakata, Y. Comparative studies of oil compositions produced from sawdust, ricehusk, lignin and cellulose by hydrothermal treatment. Fuel 84 (2005): 875-884.
- [48] Mullen, C.A. Boateng, A.A., Goldberg, N.M., Lima, I.M., Laird, D.A. and Hicks, K.B. Bio-oil and bio-char production from corncobs and stover by fast pyrolysis. Biomass and Bioenergy, 34 (2010): 67-74.



ภาคผนวก

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
CHULALONGKORN UNIVERSITY

ภาคผนวก ก

วิธีวิเคราะห์คุณสมบัติทางกายภาพของซังข้าวโพด

1. การวิเคราะห์แบบประมาณ (Proximate Analysis): ASTM D3172

1.1 ความชื้น (Moisture): ASTM D3173

วิธีการทดลอง

- 1) อบถาดอลูมิเนียมพร้อมฝาในเตาอบ (drying oven) 104-110 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 30 นาที จากนั้นนำเข้าเดซิเคเตอร์ (desicator) ที่ทิ้งไว้ประมาณ 15 นาที นำไปชั่งแล้วบันทึกน้ำหนัก
- 2) ชั่งตัวอย่างประมาณ 1 กรัม ลงในอลูมิเนียมพร้อมฝาที่ทราบน้ำหนักแล้ว บันทึกน้ำหนักตัวอย่าง
- 3) นำไปเข้าเตาอบที่อุณหภูมิ 104-110 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมงหรือจนน้ำหนักตัวอย่างคงที่
- 4) นำถาดอลูมิเนียมออกมาทิ้งไว้ให้เย็นลง แล้วนำเข้าเดซิเคเตอร์ประมาณ 15 นาที แล้วชั่งถาดอลูมิเนียมพร้อมฝาที่มีตัวอย่างอบแล้วอยู่ภายในบันทึกผล

สูตรการคำนวณ

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

เมื่อ

M = ร้อยละของความชื้น

W₁ = น้ำหนักของถาดอลูมิเนียมพร้อมฝารวมกับน้ำหนักตัวอย่างเริ่มต้นก่อนอบ (กรัม)W₂ = น้ำหนักของถาดอลูมิเนียมพร้อมฝารวมกับน้ำหนักตัวอย่างเริ่มต้นหลังอบ (กรัม)

W = น้ำหนักของตัวอย่าง (กรัม)

1.2 เถ้า (Ash): ASTM D3174

วิธีการทดลอง

- 1) เผาครุชชีเบลพร้อมฝาในเตาเผา (Muffle Furnace) ที่อุณหภูมิ 750 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง นำออกมาทำให้เย็นในเดซิกเคเตอร์ ชั่งน้ำหนักครุชชีเบลพร้อมฝา
- 2) ชั่งน้ำหนักตัวอย่างใส่ครุชชีเบลประมาณ 1 กรัม
- 3) นำไปเผาตะเกียงบนเซนจนควันระเหยออกหมด
- 4) ใส่ครุชชีเบลพร้อมฝาในเตาเผาที่อุณหภูมิประมาณ 750 องศาเซลเซียส เป็นเวลาประมาณ 2 ชั่วโมงหรือจนน้ำหนักคงที่
- 5) นำครุชชีเบลออกจากเตาเผาวางทิ้งไว้ให้เย็น แล้วนำไปใส่ในเดซิกเคเตอร์ ชั่งน้ำหนักพร้อมบันทึกผล

สูตรการคำนวณ

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

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

1.3 ปริมาณสารระเหย (Volatile Matter): ASTM D3175

วิธีการทดลอง

- 1) เผาครุชชีเบลพร้อมฝาในเตาเผาอุณหภูมิ 950 องศาเซลเซียส ประมาณ 30 นาที นำออกจกเตาเผา ทำให้เย็นในเดซิกเคเตอร์ แล้วชั่งน้ำหนักครุชชีเบลพร้อมฝา บันทึกผล
- 2) ชั่งตัวอย่างใส่ในครุชชีเบลประมาณ 1 กรัม แล้วปิดฝาให้เรียบร้อย
- 3) นำไปให้ความร้อนโดยอยู่เหนือปากเตา (Turbular Furnace) อุณหภูมิประมาณ 300 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 3 นาที
- 4) หย่อนครุชชีเบลให้อยู่บริเวณปากเตา ที่อุณหภูมิประมาณ 600 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 6 นาที
- 5) หย่อนครุชชีเบลให้อยู่กึ่งกลางเตา อุณหภูมิ 950 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 6 นาที
- 6) นำครุชชีเบลออกมาทิ้งไว้ให้เย็นแล้วนำไปใส่ในโถดูดความชื้นประมาณ 15 นาที นำไปชั่งแล้วบันทึกผล

สูตรการคำนวณ

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

เมื่อ V = ร้อยละของสารระเหย

W_5 = น้ำหนักของครุชชีเบลพร้อมฝารวมกับน้ำหนักตัวอย่างก่อนเผา (กรัม)

W_6 = น้ำหนักของครุชชีเบลพร้อมฝารวมกับน้ำหนักตัวอย่างหลังเผา (กรัม)

W = น้ำหนักของตัวอย่าง (กรัม)

1.4 ปริมาณคาร์บอนคงตัว (Fixed Carbon)

สูตรการคำนวณ

ร้อยละของคาร์บอนคงตัว = 100 - ร้อยละความชื้น - ร้อยละเถ้า - ร้อยละสารระเหย

2. การวิเคราะห์ค่าความร้อน (Gross Calorific value): ASTM D 2015

วิเคราะห์ด้วยเครื่องแคลอริมิเตอร์ (Oxygen Bomb Calorimeter)

วิธีการทดลอง

- 1) ชั่งกรดเบนโซอิกประมาณ 1 กรัม ให้มีความละเอียด 0.0001 กรัม ใส่ในถ้วยตัวอย่างเครื่อง
- 2) ตัดลวด (Fuse Wire) ความยาวประมาณ 10 เซนติเมตร ผูกที่ปลายทั้งสองข้างของส่วนจุดระเบิด ให้ลวดแตะผิวตัวอย่างของแข็งในถ้วย
- 3) ล้างภายในบอมบ์ให้สะอาดด้วยน้ำกลั่น และเติมน้ำกลั่นลงในบอมบ์ 1 มิลลิลิตร
- 4) ประกอบบอมบ์ ปิดฝาให้แน่น อัดแก๊สออกซิเจนความดัน 30 บรรยากาศ และต้องเท่ากันทุกครั้ง ระวังอย่าให้ตัวอย่างกระจายจากถ้วยใส่ตัวอย่าง
- 5) นำบอมบ์ที่อัดแก๊สออกซิเจนแล้ววางลงในถังน้ำที่ปรับอุณหภูมิ ต่อขั้วไฟฟ้าสำหรับจุดระเบิด
- 6) เติมน้ำกลั่นลงในถังที่ปรับอุณหภูมิประมาณ 2000 มิลลิลิตร ปรับอุณหภูมิของน้ำโดยการกวนให้อุณหภูมิคงที่และต่ำกว่าอุณหภูมิของห้องประมาณ 1-2 องศาเซลเซียส
- 7) ทิ้งไว้ 5 นาที เพื่อให้อุณหภูมิคงที่
- 8) เมื่ออุณหภูมิคงที่ บันทึกเป็นอุณหภูมิเริ่มต้น (T_i) กดปุ่มจุดระเบิด
- 9) จับเวลาทุกๆ 1 นาทีจนกระทั่งอุณหภูมิคงที่ บันทึกเป็นอุณหภูมิสุดท้าย (T_f)
- 10) ปิดเครื่องและนำบอมบ์ออกจากเครื่อง ค่อยๆ ลดความดัน ถ้าภายในมีเขม่าหรือเผาไหม้ไม่หมดให้ทำใหม่
- 11) ล้างภายในบอมบ์ทุกส่วนด้วยน้ำล้างบอมบ์ที่เตรียมไว้ จนหมดความเป็นกรดและมีปริมาตรประมาณ 250 มิลลิลิตร ไตเตรตน้ำล้างด้วยสารละลายมาตรฐานโซเดียมคาร์บอเนต บันทึกปริมาตรที่ใช้
- 12) วัดความยาวลวดที่เหลือ บันทึกผล

สูตรการคำนวณ

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

เมื่อ	E	= ค่าความจุความร้อนของเครื่องแคลอริมิเตอร์ (จุลต่อองศาเซลเซียส)
	H	= ความร้อนของการเผาไหม้ของกรดเบนโซอิก (จุลต่อกรัม)
	G	= น้ำหนักกรดเบนโซอิกที่ใช้ (กรัม)
	e ₁	= ปริมาตรของการละลายที่ใช้ในเตา (มิลลิลิตร) โดย 1 มิลลิลิตรเท่ากับ 10 บีทียู
	e ₂	= ความยาวหลอดที่ถูกเผาไหม้ (บีทียูต่อเซนติเมตร)
	T	= T _i - T _f ผลต่างอุณหภูมิ (องศาเซลเซียส)

ทำการทดลองเหมือนที่กล่าวมาทุกประการตั้งแต่ข้อ 1-12 โดยเปลี่ยนจากกรดเบนโซอิกเป็นสารตัวอย่างแล้วคำนวณค่าความร้อนได้จากสมการต่อไปนี้

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

เมื่อ	Q _r (gross)	= ค่าความร้อนของสารตัวอย่าง (จุลต่อกรัม)
	T	= T _f - T _i (องศาเซลเซียส)
	e ₁	= ปริมาตรของสารละลายที่ใช้ในเตา (มิลลิลิตร) โดย 1 มิลลิลิตรเท่ากับ 10 จูล
	e ₂	= ความยาวหลอดที่ถูกเผาไหม้ (เซนติเมตร) x ค่าความยาวของหลอด (จุลต่อเซนติเมตร)
	e ₃	= 25x10 ³ (จูล) x ร้อยละกำมะถัน x น้ำหนักของสารตัวอย่างที่ใช้ (กรัม)

3. การวิเคราะห์หาปริมาณองค์ประกอบของชีวมวลพืช (Goering and Van Soest, 1970)

3.1 การสกัดด้วยสารละลาย Neutral detergent

วิธีการทดลอง

- 1) นำ sintered glass crucible เบอร์ 1 ขนาด 50 มิลลิลิตร ไปอบในตู้อบแห้งที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง แล้วนำมาใส่ใน desiccator ทิ้งให้เย็นแล้วชั่งน้ำหนัก
- 2) ชั่งตัวอย่างที่แห้งและบดละเอียดขนาด 20-30 mesh หรือ 1 มิลลิเมตร ประมาณ 1 กรัม ใส่ในบีกเกอร์ทรงสูงขนาด 600 มิลลิลิตร
- 3) เติมสารละลาย Neutral detergent 100 มิลลิลิตร sodium sulfite 0.5 กรัม และ decahydronaphthalene 2 มิลลิลิตร นำไป reflux เป็นเวลา 1 ชั่วโมง โดยนับเวลาตั้งแต่เริ่มเดือด
- 4) ถ่ายส่วนผสมที่ reflux เสร็จแล้วลงใน sintered glass crucible ที่วางอยู่บนชุดกรอง ล้างตัวอย่างใน crucible ด้วยน้ำร้อน (90-100 องศาเซลเซียส) 3-4 ครั้ง แล้วล้างด้วยแอสिटอน 2 ครั้ง ดูดสารละลายออกด้วยเครื่อง vacuum pump จนแห้ง จากนั้นนำ crucible ไปอบที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 12 ชั่วโมง
- 5) นำ crucible ออกมาทิ้งให้เย็นใน desiccator แล้วชั่งน้ำหนัก น้ำหนักที่เพิ่มขึ้นคือ ปริมาณ neutral detergent fiber (NDF)

สูตรการคำนวณ

$$\%NDF = \frac{[(\text{น้ำหนัก crucible} + \text{น้ำหนัก NDF}) - \text{น้ำหนัก crucible}] \times 100}{\text{น้ำหนักตัวอย่างพืช}}$$

3.2 การสกัดด้วยสารละลาย Acid detergent

วิธีการทดลอง

- 1) นำตัวอย่างพืชที่ผ่านการสกัดด้วย neutral detergent มาถ่ายใส่ในบีกเกอร์เพื่อทำการ reflux ด้วย acid detergent โดยเติม decahydronaphthalene 2 มิลลิลิตร และ acid detergent 10 มิลลิลิตร เป็นเวลา 1 ชั่วโมง นับตั้งแต่เวลาเริ่มเดือด
- 2) กรองตัวอย่างพืชใน crucible ใบเดิม เพื่อลดการสูญเสียตัวอย่างให้น้อยที่สุด แล้วล้างด้วย น้ำร้อน (90-100 องศาเซลเซียส) 3-4 ครั้ง แล้วล้างด้วย 80% ethanol 2 ครั้ง
- 3) นำ crucible ไปอบที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 12 ชั่วโมง จากนั้นนำมาปล่อยให้เย็นใน desiccator แล้วชั่งน้ำหนัก น้ำหนักที่ได้คือ น้ำหนักของ acid detergent fiber (ADF) น้ำหนักที่แตกต่างระหว่าง NDF และ ADF คือ น้ำหนักของเฮมิเซลลูโลส

สูตรการคำนวณ

$$\%ADF = \frac{[(\text{น้ำหนัก crucible} + \text{น้ำหนัก ADF}) - \text{น้ำหนัก crucible}] \times 100}{\text{น้ำหนักตัวอย่างพืช}}$$

$$\%Hemicellulose = \%ND - \%ADF$$

3.3 การวิเคราะห์หา Permanganate lignin (PML)

วิธีการทดลอง

- 1) เติมสารละลาย combined permanganate 25 มิลลิลิตร ลงใน crucible ที่มี ตัวอย่างซึ่งผ่านการสกัดด้วย acid detergent แล้วแช่ crucible ลงในภาชนะที่มีน้ำเย็นสูงประมาณ 2 เซนติเมตร คนด้วยแท่งแก้วเพื่อไม่ให้ตัวอย่างจับเป็นก้อน ทิ้งไว้ 45 นาที โดยคนเป็นบางครั้ง จากนั้นดูดสารละลายออกให้หมดโดยใช้ vacuum pump
- 2) เติมสารละลาย combined permanganate 25 มิลลิลิตร ลงใน crucible อีกครั้ง ทิ้งไว้ 45 นาทีแล้วดูดสารละลายออกให้หมดโดยใช้ vacuum pump
- 3) เติมสารละลาย demineralizing ลงใน crucible แต่ละถ้วย แช่ไว้ 5 นาที แล้วดูดสารละลายออกให้หมดโดยใช้ vacuum pump ทำซ้ำจนตัวอย่างพืชเป็นสีขาวภายใน 20 นาทีจากนั้นล้างด้วย 80% ethanol และ acetone แล้วดูดให้แห้งโดยใช้ vacuum pump

- 4) นำ crucible ไปอบที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 12 ชั่วโมง จากนั้นนำไปปล่อยให้เย็นใน desiccator แล้วชั่งน้ำหนัก น้ำหนักที่แตกต่างกันระหว่าง acid detergent fiber (ADF) และน้ำหนักตัวอย่างพืชที่ผ่านการสกัดลิกนินออก คือ น้ำหนักของลิกนิน

สูตรการคำนวณ

$$\% \text{Lignin} = \frac{(A - B) \times 100}{C}$$

โดยที่	A	=	น้ำหนัก crucible + น้ำหนัก ADF
	B	=	น้ำหนัก crucible + น้ำหนักตัวอย่างพืชที่ผ่านการสกัดลิกนินออก
	C	=	น้ำหนักตัวอย่างพืช

3.4 การวิเคราะห์หาปริมาณเซลลูโลสด้วยการเผาเถ้า

นำ crucible ที่มีตัวอย่างพืชซึ่งผ่านการสกัดลิกนินออกแล้วในข้อ 3.3 ไปเผาในเครื่องเผาเถ้าที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 3 ชั่วโมง จากนั้นนำออกมาปล่อยให้เย็นใน desiccator แล้วชั่งน้ำหนัก น้ำหนักที่แตกต่างกันระหว่างน้ำหนักตัวอย่างพืชหลังสกัด ลิกนินออก และน้ำหนักหลังการเผาเถ้า คือ น้ำหนักเซลลูโลส ส่วนน้ำหนักเถ้าก็คือ ผลต่างระหว่างน้ำหนักหลังการเผาเถ้าและน้ำหนัก crucible

สูตรการคำนวณ

$$\% \text{cellulose} = \frac{(B - D) \times 100}{C}$$

ภาคผนวก ข

การคำนวณและข้อมูลการทดลอง

การคำนวณ

- 1) การคำนวณร้อยละผลได้น้ำมัน

$$\text{ร้อยละผลได้น้ำมัน} = [W_{\text{oil}} / W_{\text{sample,daf}}] \times 100$$

- 2) การคำนวณร้อยละผลได้กากของแข็ง

$$\text{ร้อยละผลได้กากของแข็ง} = [W_{\text{SR}} / W_{\text{sample,daf}}] \times 100$$

- 3) การคำนวณร้อยละผลได้แก๊สและน้ำ

$$\text{ร้อยละผลได้แก๊สและน้ำ} = 100 - \text{ร้อยละผลได้น้ำมัน} - \text{ร้อยละผลได้กากของแข็ง}$$

- 4) การคำนวณร้อยละการเปลี่ยน

$$\text{ร้อยละการเปลี่ยนของซังข้าวโพด} = 100 - \text{ร้อยละผลได้กากของแข็ง}$$

โดย $W_{\text{oil}} =$ น้ำหนักของน้ำมัน

$W_{\text{SR}} =$ น้ำหนักของกากของแข็ง

$W_{\text{sample,daf}} =$ น้ำหนักของชานอ้อยที่ปราศจากความชื้นและเถ้า

ตัวอย่างการคำนวณ

ภาวะการทดลอง

อุณหภูมิ 340 องศาเซลเซียส
 ความดันไฮโดรเจนเริ่มต้น 4.0 เมกะพาสคัล
 ตัวทำละลายที่ใช้ เอทานอล 100 มิลลิลิตร
 เวลา 60 นาที

การคำนวณ

น้ำหนักของซังข้าวโพดเริ่มต้น = 10.0192 กรัม
 น้ำหนักของซังข้าวโพดที่ปราศจากความชื้นและเถ้า (Dry ash free basis) = 9.8489 กรัม
 น้ำหนักของน้ำมัน = 3.8047 กรัม
 น้ำหนักของกากของแข็ง = 1.2134 กรัม
 ร้อยละผลได้ของน้ำมัน = $[3.8047/9.8489] \times 100 = 38.63$
 ร้อยละผลได้ของกากของแข็ง = $[1.2134/9.8489] \times 100 = 12.28$
 ร้อยละผลได้ของแก๊สและน้ำ = $100 - 38.63 - 12.28 = 49.09$
 ร้อยละการเปลี่ยนของซังข้าวโพด = $100 - 12.28 = 87.72$

การคำนวณร้อยละปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยาอิมเพรกเนตในซังข้าวโพด

ในการวิเคราะห์หาปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาอิมเพรกเนตในซังข้าวโพด โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 2, 5 และ 10 โดยน้ำหนักของซังข้าวโพด มีวิธีการเตรียมสารละลายดังนี้

1. นำซังข้าวโพด 1 กรัม ไปทำการเผาในตู้อบที่อุณหภูมิ 750 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง 30 นาที จากนั้นนำไปใส่ในเตชเคเตอร์ให้เย็นถึงอุณหภูมิห้อง
2. นำของแข็งที่เหลือจากการเผามาละลายในสารละลายกรด HCl ความเข้มข้น 0.1 เปอร์เซ็นต์ ในน้ำกลั่น 50 มิลลิลิตร พร้อมให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส จนได้สารละลายใส
3. กรองสารละลายที่ได้ด้วยกระดาษกรอง Whatman No. 4 จะได้สารละลายแอลคาไลเริ่มต้น

การคำนวณ

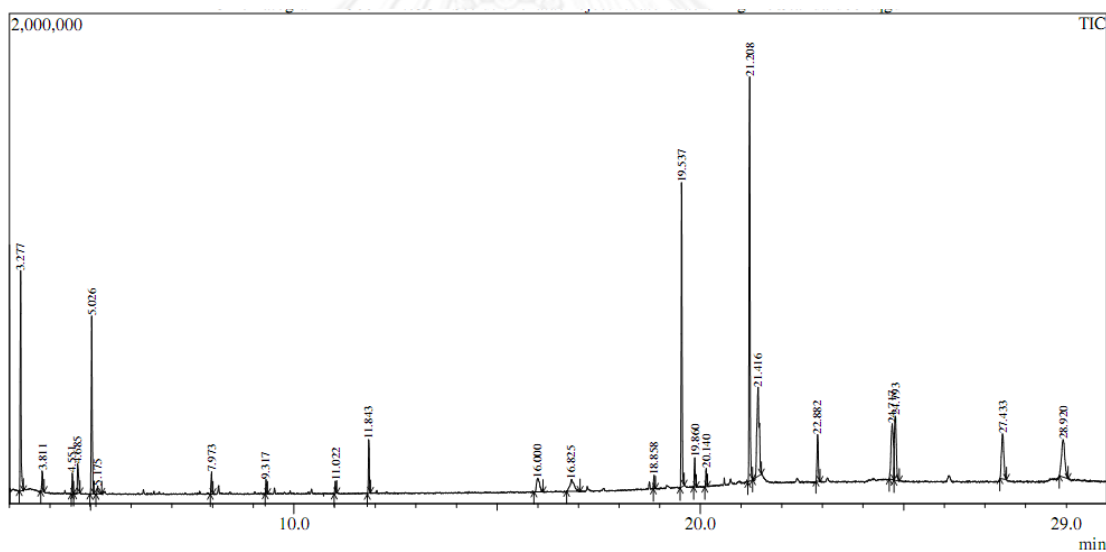
สารละลายแอลคาไลที่เตรียมเริ่มต้น = 50 mL
 ปริมาณ Na ที่ได้จากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค AAS = 622 mg/L
 ดังนั้นในสารละลาย 50 mL จะมีปริมาณ Na = $[622 \times 50]/1000 = 0.0311 \text{ g}/50 \text{ mL}$
 ดังนั้นในสารชีวมวล 1 g จะมีปริมาณ Na = $[0.0311 \times 100]/1 = 3.11\%$

ภาคผนวก ค

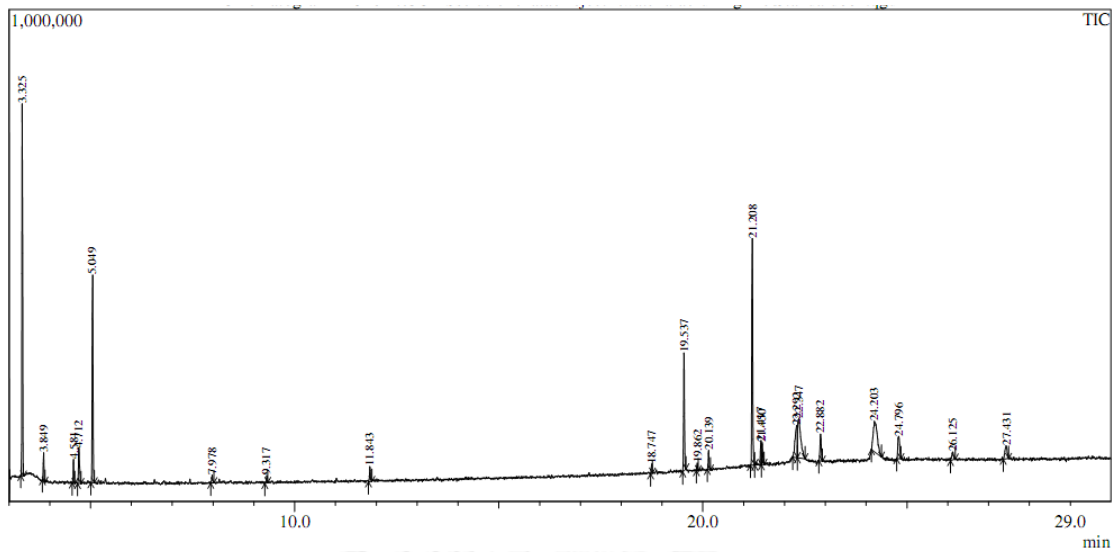
การวิเคราะห์ผลิตภัณฑ์ของเหลว

1. โครมาโทแกรมแสดงผลการแยกผลิตภัณฑ์ของเหลว

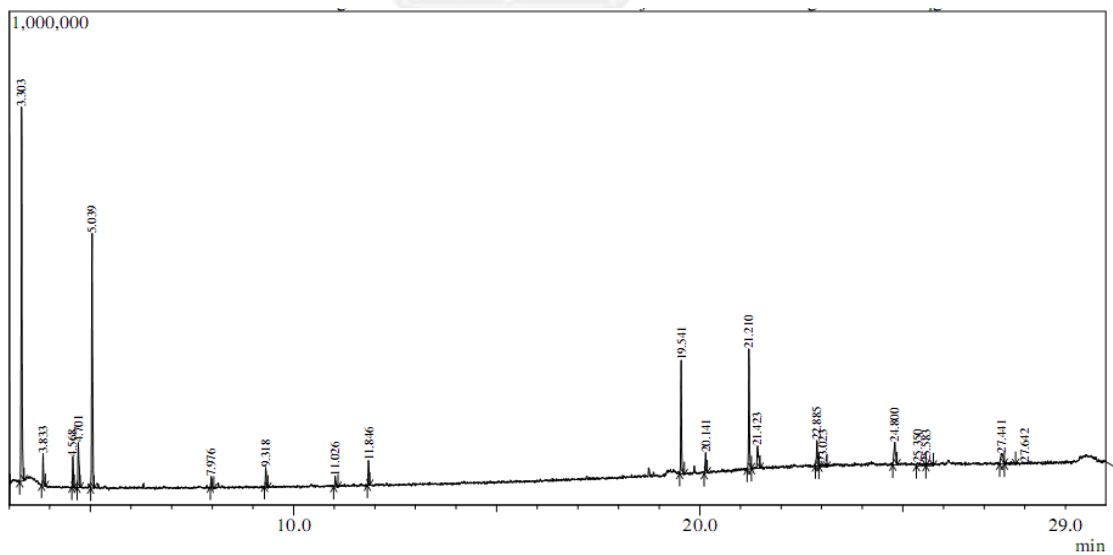
ผลิตภัณฑ์ของเหลวถูกละลายด้วยเอทิลอะซิเตต 1000 ppm วิเคราะห์ห้องค์ประกอบด้วยเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟ Agilent 6890N และ เครื่องสเปกโทมิเตอร์ Agilent 5973N ได้โครมาโทแกรมดังแสดงในภาพที่ ค1-ค9



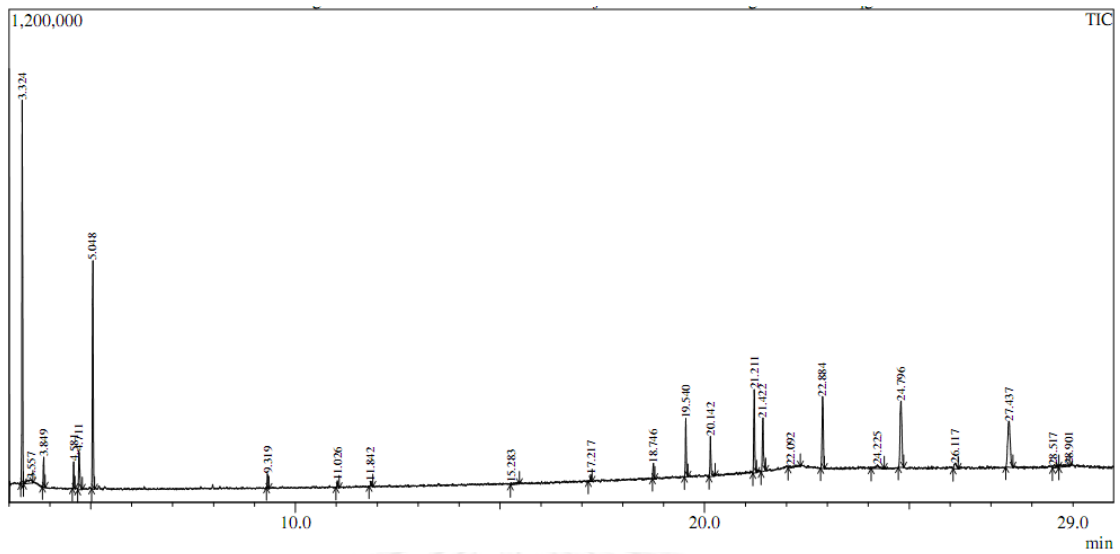
ภาพที่ ค1 โครมาโทกราฟของผลิตภัณฑ์น้ำมัน ภาวะการทดลอง 300 องศาเซลเซียส ความดันไฮโดรเจนเริ่มต้น 4.0 เมกะพาสคัล เวลา 60 นาที และอัตราส่วนตัวทำละลายเอทานอลต่อน้ำที่ 10:0 โดยปริมาตร



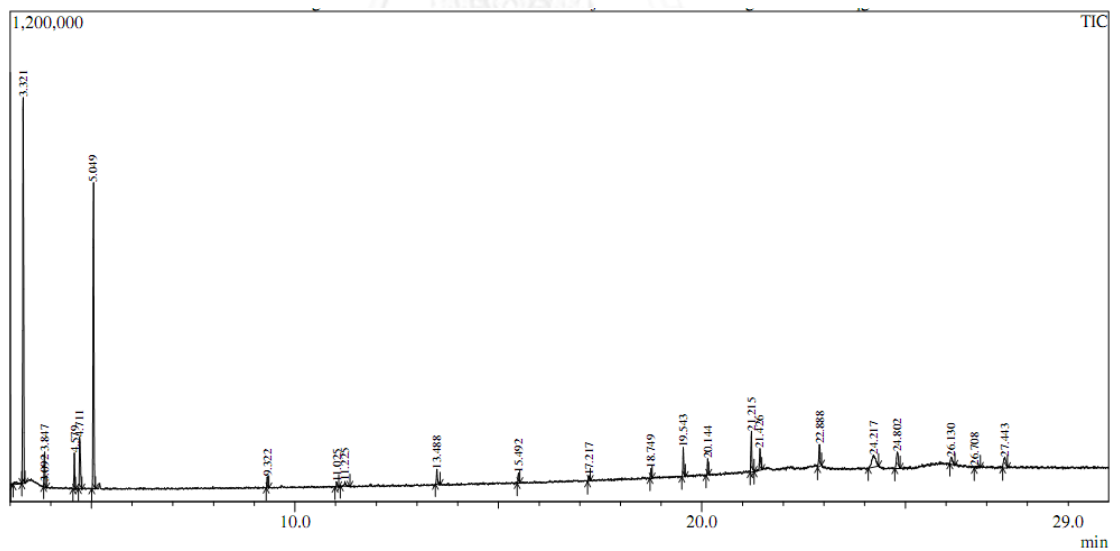
ภาพที่ ค2 โครมาโทกราฟของผลิตภัณฑ์น้ำมัน ภาวะการทดลอง 340 องศาเซลเซียส ความดันไฮโดรเจนเริ่มต้น 4.0 เมกะพาสคัล เวลา 60 นาที และอัตราส่วนตัวทำละลายเอทานอลต่อน้ำที่ 10:0 โดยปริมาตร



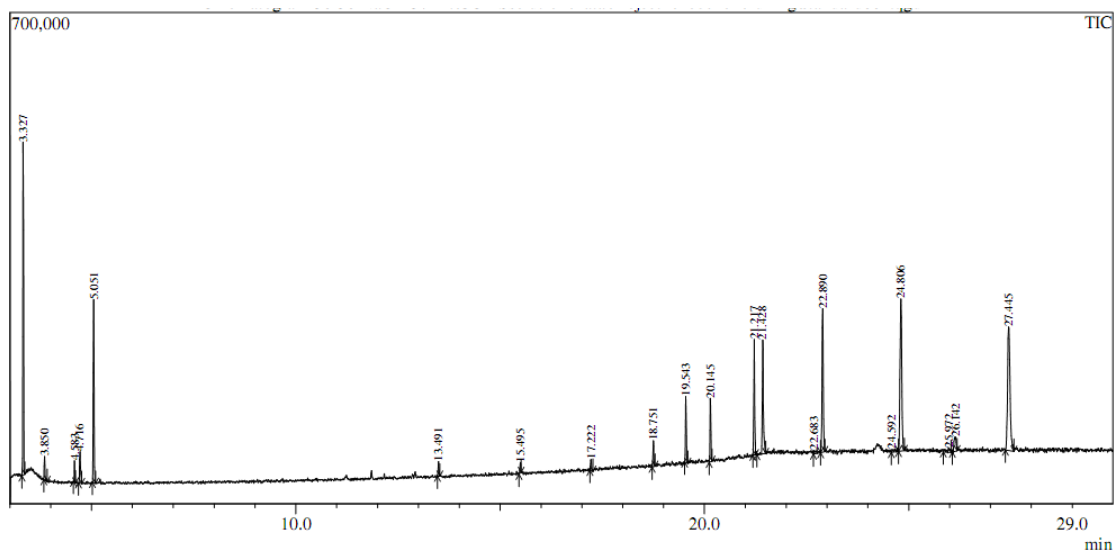
ภาพที่ ค3 โครมาโทกราฟของผลิตภัณฑ์น้ำมัน ภาวะการทดลอง 340 องศาเซลเซียส ความดันไฮโดรเจนเริ่มต้น 4.0 เมกะพาสคัล เวลา 60 นาที และอัตราส่วนตัวทำละลายเอทานอลต่อน้ำที่ 9:1 โดยปริมาตร



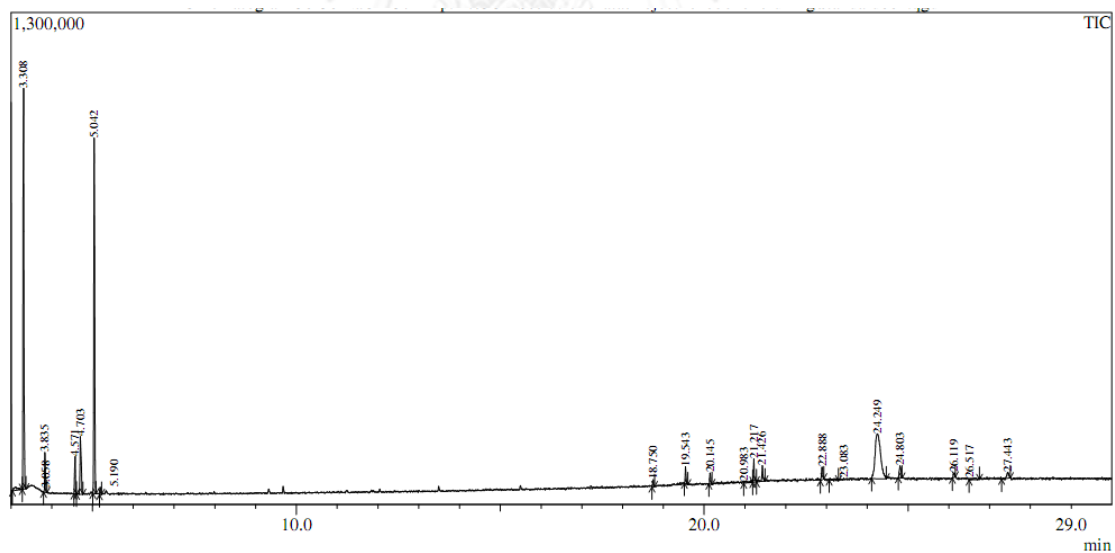
ภาพที่ ค4 โครมาโทกราฟของผลิตภัณฑ์น้ำมัน ภาวะการทดลอง 340 องศาเซลเซียส ความดันไฮโดรเจนเริ่มต้น 4.0 เมกะพาสคัล เวลา 60 นาที และอัตราส่วนตัวทำละลายเอทานอลต่อน้ำที่ 7:3 โดยปริมาตร



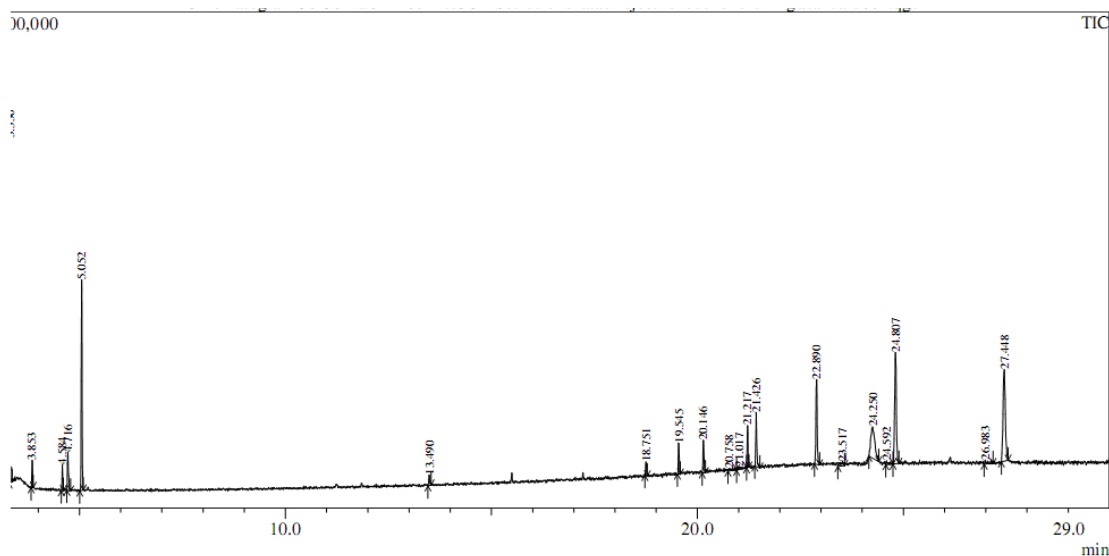
ภาพที่ ค5 โครมาโทกราฟของผลิตภัณฑ์น้ำมัน ภาวะการทดลอง 340 องศาเซลเซียส ความดันไฮโดรเจนเริ่มต้น 4.0 เมกะพาสคัล เวลา 60 นาที และอัตราส่วนตัวทำละลายเอทานอลต่อน้ำที่ 5:5 โดยปริมาตร



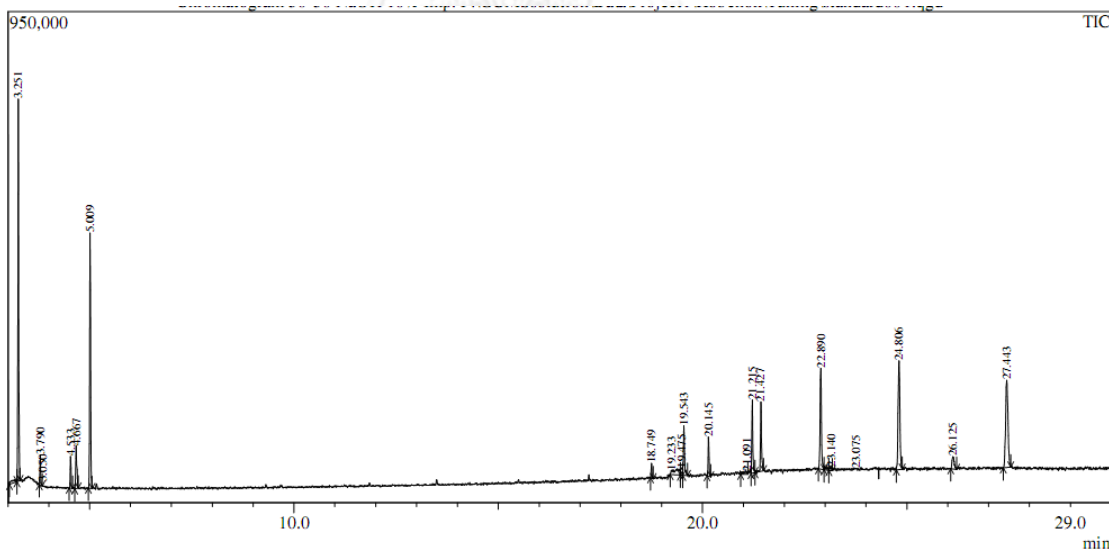
ภาพที่ ๑๖ โครมาโทกราฟของผลิตภัณฑ์น้ำมัน ภาวะการทดลอง 340 องศาเซลเซียส ความดันไฮโดรเจนเริ่มต้น 4.0 เมกะพาสคัล เวลา 60 นาที และอัตราส่วนตัวทำละลายเอทานอลต่อน้ำที่ 5:5 โดยปริมาตร ตัวเร่งปฏิกิริยาโซเดียมไฮดรอกไซด์ ร้อยละ 5 โดยน้ำหนัก แบบวิถีเต็มโดยตรง



ภาพที่ ๑๗ โครมาโทกราฟของผลิตภัณฑ์น้ำมัน ภาวะการทดลอง 340 องศาเซลเซียส ความดันไฮโดรเจนเริ่มต้น 4.0 เมกะพาสคัล เวลา 60 นาที และอัตราส่วนตัวทำละลายเอทานอลต่อน้ำที่ 5:5 โดยปริมาตร ตัวเร่งปฏิกิริยาโซเดียมไฮดรอกไซด์ ร้อยละ 5 โดยน้ำหนัก แบบวิถีอิมเพรกเนต



ภาพที่ ๘ โครมาโทกราฟของผลิตภัณฑ์น้ำมัน ภาวะการทดลอง 340 องศาเซลเซียส ความดันไฮโดรเจนเริ่มต้น 4.0 เมกะพาสคัล เวลา 60 นาที และอัตราส่วนตัวทำละลายเอทานอลต่อน้ำที่ 5:5 โดยปริมาตร ตัวเร่งปฏิกิริยาโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ ร้อยละ 5 โดยน้ำหนัก แบบวิธีเติมโดยตรง



ภาพที่ ๙ โครมาโทกราฟของผลิตภัณฑ์น้ำมัน ภาวะการทดลอง 340 องศาเซลเซียส ความดันไฮโดรเจนเริ่มต้น 4.0 เมกะพาสคัล เวลา 60 นาที และอัตราส่วนตัวทำละลายเอทานอลต่อน้ำที่ 5:5 โดยปริมาตร ตัวเร่งปฏิกิริยาโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ ร้อยละ 5 โดยน้ำหนัก แบบวิธีอิมเพกเนต

ประวัติผู้เขียนวิทยานิพนธ์

นายกอบโชค คำปวง เกิดวันที่ 2 พฤษภาคม พ.ศ. 2533 สำเร็จการศึกษาปริญญาตรี วิศวกรรมศาสตรบัณฑิต สาขาวิชาวิทยาการและวิศวกรรมวัสดุ คณะวิศวกรรมศาสตร์และเทคโนโลยี อุตสาหกรรม มหาวิทยาลัยศิลปากร ในปีการศึกษา 2554 และเข้าศึกษาต่อในหลักสูตรวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิชาเคมีเทคนิค คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย เมื่อ พ.ศ. 2555



จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
CHULALONGKORN UNIVERSITY



จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
CHULALONGKORN UNIVERSITY