

แกซีฟิเคชันแห่งน้ำมันต่ำปะหลังโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา
บนตัวรองรับอะลูมินา

นางสาว ปัญจลักษณ์ สอนเกตุ

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต
สาขาวิชาวิทยาศาสตร์สิ่งแวดล้อม (สหสาขาวิชา)
บัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
ปีการศึกษา 2553
ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

IN - SITU GASIFICATION OF CASSAVA RHIZOME
WITH CATALYSTS SUPPORTED ALUMINA

Miss Panchaluck Sornkade

A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements
for the Degree of Master of Science Program in Environmental Science
(Interdisciplinary Program)
Graduate School
Chulalongkorn University
Academic Year 2010
Copyright of Chulalongkorn University

หัวข้อวิทยานิพนธ์

แกซีพีเคชันแห่งน้ำมันสำปะหลังโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาบนตัว
รองรับอะลูมินา

โดย

นางสาว ปัญจลักษ์ณ์ สอนเกตู

สาขาวิชา

วิทยาศาสตร์สิ่งแวดล้อม

อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก

ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.วิบูลย์ ศรีเจริญชัยกุล

อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม

ดร.ดวงเดือน ออาจงค์

บัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย อนุมัติให้นักวิทยานิพนธ์ฉบับนี้เป็นส่วนหนึ่ง
ของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรบัณฑิต

..... คณบดีบัณฑิตวิทยาลัย

(รองศาสตราจารย์ ดร.พรพจน์ เปี่ยมสมบุญ)

คณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์

..... ประธานกรรมการ

(รองศาสตราจารย์ ดร.สมใจ เพ็งปรีชา)

..... อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก

(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.วิบูลย์ ศรีเจริญชัยกุล)

..... อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม

(ดร.ดวงเดือน ออาจงค์)

..... กรรมการ

(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. สุชนา นิติวฒนานนท์)

..... กรรมการภายนอกมหาวิทยาลัย

(ดร. เขาวนน์ นกอยู่)

กิตติกรรมประกาศ

วิทยานิพนธ์ฉบับนี้สำเร็จลุล่วงได้ด้วยดี ด้วยความช่วยเหลืออย่างดียิ่งของผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.วิบูลย์ ศรีเจริญชัยกุล อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ และ ดร.ดวงเดือน อัจฉรงค์ อาจารย์ที่ปรึกษาร่วม ซึ่งได้ให้คำแนะนำและข้อคิดเห็นที่เป็นประโยชน์ตลอดงานวิจัยนี้

ขอกราบขอบพระคุณ รองศาสตราจารย์ ดร. สมใจ เพ็งปรีชา ประธานกรรมการสอบวิทยานิพนธ์ ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. สุชญา นิตวิฒนานนท์ ดร. เขาวนัน กออยู่ กรรมการสอบวิทยานิพนธ์ที่กรุณาให้คำแนะนำในการจัดทำวิทยานิพนธ์ให้มีความสมบูรณ์

ขอขอบคุณ ภาควิชาวิศวกรรมสิ่งแวดล้อม คณะวิศวกรรมศาสตร์ และ สาขาวิชาวิทยาศาสตร์สิ่งแวดล้อม บัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ที่สร้างและซ่อมแซมเครื่องมือและอำนวยความสะดวกในการใช้เครื่องมือในการทดลองและห้องปฏิบัติการ

งานวิจัยนี้สำเร็จลุล่วงได้ด้วยดีโดยได้รับการสนับสนุนจาก ศูนย์เทคโนโลยีโลหะและวัสดุแห่งชาติ (MTEC) ภายใต้โครงการการผลิตแก๊สสังเคราะห์จากชีวมวลโดย ใช้เทคโนโลยีแก๊สซิเคชัน เจ้าหน้าที่ศูนย์เทคโนโลยีโลหะและวัสดุแห่งชาติ ผู้วิจัยต้องขอขอบพระคุณมา ณ ที่นี้

ขอบคุณมิตรภาพดีๆ จากพี่ๆ และเพื่อนๆ ลูกศิษย์ ดร. วิบูลย์ สำหรับคำแนะนำและให้ความช่วยเหลือตลอดจนให้กำลังใจในการทำวิทยานิพนธ์จนสำเร็จ

และท้ายที่สุดขอกราบขอบพระคุณพ่อ แม่และน้องๆ ที่เป็นกำลังใจอย่างดีและให้การสนับสนุนจนสำเร็จการศึกษา ขอขอบคุณเพื่อนมด พี่ๆ และเพื่อน ๆ ชาวสหสาขาที่ให้กำลังใจตลอดมา

สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย.....	ง
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ.....	จ
กิตติกรรมประกาศ.....	ฉ
สารบัญ.....	ช
สารบัญตาราง.....	ฌ
สารบัญภาพ.....	ญ
บทที่	
1 บทนำ.....	1
ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา.....	1
วัตถุประสงค์ของการวิจัย.....	2
ขอบเขตของการวิจัย.....	3
ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ.....	3
2 ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	4
2.1 ชีวมวล.....	4
2.2 มันสำปะหลัง.....	7
2.3 กระบวนการแปรรูปชีวมวลทางเคมีด้วยความร้อน.....	9
2.4 ทฤษฎีแก๊สซิเคชัน.....	12
2.5 ความสำคัญของสถานะสมดุลของปฏิกิริยา.....	17
2.6 ระบบการผลิตเชื้อเพลิงแก๊ส.....	24
2.7 การจำแนกประเภทของเตาปฏิกรณ์.....	25
2.8 การปรับปรุงคุณภาพแก๊สผลิตภัณฑ์.....	30
2.9 ตัวเร่งปฏิกิริยา.....	29
2.10 เอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	49
3 วิธีดำเนินงานวิจัย.....	54
3.1 เครื่องมือและอุปกรณ์.....	55
3.2 วิธีดำเนินการวิจัย.....	55

บทที่	หน้า
4 ผลการทดลองและวิจารณ์.....	62
4.1 คุณสมบัติทางกายภาพ ทางเคมี และทางความร้อนของเหง้ามันสำปะหลัง.....	62
4.2 การศึกษาผลของอุณหภูมิและค่าอัตราส่วนสมมูล.....	64
4.3 การศึกษาคุณสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยา Ni บนตัวรองรับ α - Al_2O_3	70
4.4 ผลการศึกษาการเติมตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{NiLa}_2\text{O}_3\text{MgO}$, Co, Ce, Fe บนตัวรองรับ α - Al_2O_3 และโคโลไมท์.....	72
4.5 การวิเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา.....	78
4.6 เปรียบเทียบงานวิจัย.....	89
5 สรุปผลการวิจัยและข้อเสนอแนะ.....	91
5.1 สรุปผลการวิจัย.....	91
5.2 ข้อเสนอแนะ.....	92
รายการอ้างอิง.....	93
ภาคผนวก.....	98
ภาคผนวก ก.....	99
ภาคผนวก ข.....	102
ภาคผนวก ค.....	105
ประวัติผู้เขียนวิทยานิพนธ์.....	108

สารบัญตาราง

ตารางที่	หน้า
2.1 ค่าความร้อนสูงสุดของแก๊สองค์ประกอบในแก๊สผลิตภัณฑ์.....	21
2.2 การแบ่งตัวรองรับตามจุดหลอมเหลวและความเป็นกรด – เบส.....	36
2.3 ตัวรองรับชนิดต่าง ๆ ตามพื้นที่ผิว.....	37
2.4 ความแตกต่างของการดูดซับทางเคมีและการดูดซับทางกายภาพ	42
4.1 ผลการวิเคราะห์คุณสมบัติทางกายภาพ และทางเคมีของแข็งมันสำปะหลัง.....	63
4.2 ตารางแสดงคุณสมบัติทางเคมีของชีวมวลแต่ละชนิด.....	64
4.3 แสดงค่าความร้อนของแก๊สผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการทดลอง.....	69
4.4 แสดงการเปรียบเทียบการเติมตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/α- Al ₂ O ₃ เพิ่มเข้าไปในระบบเดิม.....	71
4.5 เปรียบเทียบปริมาณและชนิดของแก๊สที่เพิ่มขึ้นเมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา.....	75
4.6 เปรียบเทียบปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นที่ได้เมื่อเปลี่ยนค่า ER จาก 0.4 เป็น 0.2.....	80
4.7 ร้อยละของโลหะว่องไวเมื่อวิเคราะห์ด้วยการทำ EDX.....	80
4.8 แสดงเฟสของตัวเร่งปฏิกิริยาก่อนนำไปใช้งาน.....	82
4.9 สัดส่วนฟีดของตัวเร่งปฏิกิริยา Ni-La-Mg/Al ₂ O ₃ ก่อนและหลังใช้งาน.....	84
4.8 เปรียบเทียบระหว่างงานวิจัยนี้และงานวิจัยอื่น.....	89
ข1 แสดงร้อยละของการแปรสภาพของคาร์บอน และไฮโดรเจนเป็น CO และ H ₂	103
ข2 แสดงร้อยละของการแปรสภาพของคาร์บอน และไฮโดรเจนเป็น CH ₄	103
ข3 แสดงค่าความร้อนของแก๊สผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการทดลอง.....	104
ข4 แสดงผลการทดลองเมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาในกระบวนการแกซิฟิเคชัน.....	104

สารบัญภาพ

ภาพที่	หน้า
2.1 โครงสร้างของเซลล์ลูโลส.....	5
2.2 โครงสร้างของเฮมิเซลล์ลูโลส.....	5
2.3 โครงสร้างของลิกนิน.....	6
2.4 ลำต้นมันสำปะหลัง.....	8
2.5 เหง้ามันสำปะหลัง.....	9
2.6 การเปลี่ยนแปลงความร้อนของชีวมวล.....	9
2.7 กระบวนการแกซซิฟิเคชัน.....	11
2.8 ปฏิกิริยาเคมีทั่วไปที่เกิดขึ้นในเครื่องปฏิกรณ์แกซซิฟิเคชัน.....	16
2.9 พลังงานทั้งหมดของระบบ.....	20
2.10 เส้นกราฟสมดุลของปฏิกิริยานูดยาร์ดที่ 1 บรรยากาศ.....	21
2.11 สัดส่วนแก๊ส CO ในแก๊สผลิตภัณฑ์ทางทฤษฎีที่ 1 บรรยากาศ.....	21
2.12 องค์ประกอบของแก๊สและไอน้ำจากปฏิกิริยา water gas และ water gas shift ที่ 1 บรรยากาศ.....	24
2.13 เตาปฏิกรณ์แบบไหลขึ้น.....	27
2.14 รูปแบบอนุหภูมิในเครื่องผลิตแก๊สแบบไหลขึ้น.....	27
2.15 เตาปฏิกรณ์แบบไหลลงและเตาปฏิกรณ์แบบไหลขวาง.....	29
2.16 ระบบการลดปริมาณของน้ำมันดิน.....	31
2.17 รูปแบบการกระจายตัวของโลหะบนตัวเร่งปฏิกิริยา.....	34
2.18 ธาตุที่สามารถนำมาใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ตัวรองรับและตัวส่งเสริม.....	38
2.19 การรวมตัวกันเนื่องจากความร้อนที่อะตอมที่ผิวของ โครงผลึก.....	40
2.20 การดูดซับทางกายภาพและทางเคมี.....	40
2.21 แบบจำลองการดูดซับที่พื้นผิว.....	43
2.22 กลไกการเกิดปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาวีธีพังก์.....	45
2.23 แสดงขั้นตอนการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดมีแกนรองรับ.....	45
2.24 การเกิดฟอร์ม์ต่าง ๆ ของอะลูมินา.....	48
3.1 แผนผังการเตรียมสารตั้งต้นและสารเคมีก่อนทำการทดลอง.....	55
3.2 ลักษณะของเหง้ามันสำปะหลังก่อนและหลังย่อยขนาด.....	56
3.3 เครื่อง Bomb calorimeter และเครื่อง TGA.....	57

ภาพที่	หน้า	
3.4	เตาปฏิกรณ์ เตาให้ความร้อนและเครื่องควบแน่น.....	57
3.5	ขั้นตอนการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา.....	58
3.6	แผนผังระบบการแกซีฟิเคชันในงานวิจัยนี้.....	60
3.7	แผนผังการทดลองการแกซีฟิเคชันเหง้ำมันสำปะหลัง.....	61
4.1	กราฟการสูญเสียน้ำหนักของเหง้ำมันสำปะหลังเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้น.....	63
4.2	ผลของอุณหภูมิและค่า ER ที่มีต่อปริมาณแก๊ส.....	66
4.3	ผลของอุณหภูมิและค่า ER ต่ออัตราส่วน H_2/CO	67
4.4	ค่าความร้อนของแก๊สและประสิทธิภาพของระบบ.....	68
4.5	ร้อยละของการแปรสภาพของคาร์บอนและไฮโดรเจน.....	70
4.6	เปรียบเทียบค่าความร้อนแก๊สผลิตภัณฑ์.....	72
4.7	แสดงร้อยละปริมาณถ่านชาร์ น้ำมันดินและแก๊สผลิตภัณฑ์.....	73
4.8	อัตราส่วนของแก๊สไฮโดรเจนต่อแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์.....	74
4.9	ร้อยละของการแปรสภาพของคาร์บอนและไฮโดรเจน.....	75
4.10	ค่าความร้อนของแก๊สผลิตภัณฑ์เมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา.....	75
4.11	ค่าความร้อนและประสิทธิภาพของระบบ.....	77
4.12	SEM ของตัวเร่งปฏิกิริยา.....	80
4.13	กราฟ EDX ของตัวเร่งปฏิกิริยาโคโลไมท์.....	82
4.14	กราฟ EDX ของตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/Al_2O_3	83
4.15	กราฟ EDX ของตัวเร่งปฏิกิริยา $Ni - La - Mg/Al_2O_3$	84
4.16	กราฟ EDX ของตัวเร่งปฏิกิริยา Co/Al_2O_3	85
4.17	กราฟ EDX ของตัวเร่งปฏิกิริยา Ce/Al_2O_3	86
4.18	กราฟ EDX ของตัวเร่งปฏิกิริยา Fe/Al_2O_3	87
ข1	องค์ประกอบของแก๊สผลิตภัณฑ์ที่ได้เมื่อทำการแกซีฟายที่ ER 0.2.....	102
ข2	องค์ประกอบของแก๊สผลิตภัณฑ์ที่ได้เมื่อทำการแกซีฟายที่ ER 0.4.....	102
ข3	องค์ประกอบของแก๊สผลิตภัณฑ์ที่ได้เมื่อทำการแกซีฟายที่ ER 0.6.....	103
ข4	องค์ประกอบของแก๊สผลิตภัณฑ์เมื่อทำการแกซีฟายกับตัวเร่งปฏิกิริยา.....	104
ค1	กราฟแสดงการสลายตัวด้วยการทำ TGA เหง้ำมันสำปะหลัง.....	105
ค2	กราฟการวิเคราะห์ EDX ของโคโลไมท์.....	105
ค3	กราฟการวิเคราะห์ EDX ของ Ni/Al_2O_3	106
ค4	กราฟการวิเคราะห์ EDX ของ $Ni - La - Mg/Al_2O_3$	106

ภาพที่	หน้า
ค5 กราฟการวิเคราะห์ EDX ของ Co/Al ₂ O ₃	106
ค6 กราฟการวิเคราะห์ EDX ของ Ce/Al ₂ O ₃	107
ค5 กราฟการวิเคราะห์ EDX ของ Fe/Al ₂ O ₃	107

บทที่ 1

บทนำ

1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา

จากปัญหาราคาน้ำมันและผลบังคับจากการลงนามพิธีสารเกียวโต (Kyoto Protocol) ในการลดปริมาณการปล่อยแก๊สเรือนกระจกหรือแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ ซึ่งเกิดจากการใช้น้ำมันปิโตรเลียมเป็นสาเหตุหลักที่ประเทศต่าง ๆ เริ่มพัฒนาเทคโนโลยีพลังงานจากนิวเคลียร์และพลังงานหมุนเวียนอื่น ๆ ซึ่งเจริญเติบโตต่อเนื่องแต่ค่อนข้างช้า เนื่องจากปริมาณที่ผลิตได้มีจำกัด และการลงทุนสูงจึงยังไม่เป็นที่นิยมนัก ประกอบกับในช่วง 10 ที่ผ่านมาประเทศในแถบทวีปยุโรป สหรัฐอเมริกาและออสเตรเลียมีการส่งเสริมแหล่งพลังงานอื่น ๆ ทดแทนน้ำมัน เช่น ไบโอดีเซล แก๊สโซฮอลล์ แก๊สเอ็นจีวี และพลังงานชีวมวล (biomass) ประกอบกับ ยุทธศาสตร์การพัฒนาพลังงานทดแทนของประเทศไทย พ.ศ. 2546 – 2554 ที่กำหนดให้มีการใช้พลังงานทดแทนเพิ่มขึ้นจากร้อยละ 0.5 ของพลังงานทั้งหมดในปัจจุบันเป็นร้อยละ 8 โดยเป้าหมาย พ.ศ. 2554 ประเทศไทยจะมีการผลิตไฟฟ้าจากพลังงานหมุนเวียนไม่ต่ำกว่า 1,700 เมกกะวัตต์ ซึ่งพลังงานชีวมวลนี้จัดว่าเป็นพลังงานทดแทนชนิดหนึ่งที่สามารถนำมาใช้ประโยชน์หรือแปรรูปให้มีการใช้อย่างต่อเนื่องในอนาคตซึ่งเป็นพลังงานทางเลือกอีกอย่างหนึ่งของประเทศไทย การผลิตพลังงานจากเชื้อเพลิงชีวมวลนั้นได้รับความสนใจอย่างกว้างขวาง และประเทศไทย มีการผลิตสินค้าเกษตรในปริมาณมาก จึงเกิดผลพลอยได้เป็นวัสดุเหลือใช้ทางการเกษตรมากด้วยเช่นกัน ซึ่งเศษวัสดุเหลือใช้ทางการเกษตรนี้เป็นหนึ่งในกลุ่มพลังงานชีวมวลด้วยส่วนใหญ่แล้วจะอยู่ในรูปของแข็งเช่น แกลบ ชานอ้อย ชังข้าวโพด ทะลายมะพร้าว และเห้งน้ำมันสำปะหลัง เป็นต้น ซึ่งมันสำปะหลังเป็นพืชเศรษฐกิจที่สำคัญของประเทศไทย เมื่อเกษตรกรเก็บเกี่ยวหัวมันสำปะหลังแล้ว เห้งน้ำมันเป็นส่วนที่ถูกตัดออกจากหัวมัน ด้านบนมีลักษณะเป็นลำต้นค่อนข้างกลม ขนาดเส้นผ่าศูนย์กลางไม่เกิน 15 มิลลิเมตร ยาวประมาณ 30 เซนติเมตร ส่วนอีกด้านหนึ่งมีรูปร่างไม่แน่นอน จะถูกตัดทิ้งไว้ตามไร่มันสำปะหลัง และปัจจุบันยังไม่ค่อยนำไปใช้งานจึงมักถูกเผาทิ้ง ซึ่งเห้งน้ำมันสำปะหลังมีค่าความร้อนสูงถึง 3,500 – 4,058 กิโลแคลอรีต่อน้ำหนักเห้งน้ำมันสำปะหลัง 1 กิโลกรัม (บัณฑิต เอื้ออาภรณ์ และวิษชากร จารุศิริ, 2546) จึงมีความเป็นไปได้ที่จะนำเห้งน้ำมันสำปะหลังนี้เข้ากระบวนการแปรรูปชีวมวลด้วยกระบวนการแกซิฟิเคชัน (Gasification) ให้เป็นพลังงานได้ ซึ่งกระบวนการแกซิฟิเคชันนี้เป็นเทคโนโลยีที่ได้รับการยอมรับและสามารถผลิตแก๊สเชื้อเพลิงที่สะอาดมีประสิทธิภาพรวมถึงผลิตไฟฟ้าได้อย่างต่อเนื่องอีกด้วย

การเผาไหม้ (combustion) คือการแปรรูป เชื้อเพลิง ด้วยความร้อนในสถานะที่มี ออกซิเจนเพียงพอ เพื่อให้เกิดการสันดาปอย่างสมบูรณ์ จะได้แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ น้ำ และ พลังงานออกมา เห็นได้ชัดเจนในรูปแบบการใช้ฟืนและถ่าน ไม้เป็นเชื้อเพลิงในการหุงต้ม ส่วนการ ไพโรไลซิส (Pyrolysis) เป็นการแยกสลายด้วยความร้อนภายใต้สภาวะไร้ออกซิเจน ชีวมวล เปลี่ยนเป็นเชื้อเพลิงในรูปแบบของแข็งเช่น ถ่าน จี๊ถั่ว (ash) รูปแบบของเหลว เช่น น้ำมันไพโรไล ซิส น้ำ น้ำมันดิน (tar) เป็นหลัก และสุดท้ายการแกซิฟิเคชัน (Gasification) เป็นกระบวนการ เปลี่ยนแปลงทางเคมีของชีวมวลให้เป็นแก๊สที่อุณหภูมิประมาณ 600 องศาเซลเซียส ขึ้นไป (วรรณช แจงสว่าง, 2551) ภายใต้บรรยากาศที่มีออกซิเจนจำกัด ซึ่งชีวมวลที่ถูกเผาแล้วจะสลายเป็นแก๊ส เชื้อเพลิง หรือแก๊สสังเคราะห์ (Syn gas) ซึ่งนำไปใช้เป็นเชื้อเพลิงของเครื่องยนต์สันดาปภายในหรือ เป็นเชื้อเพลิงอื่น ๆ ได้ ทั้งนี้แก๊สสังเคราะห์ที่ได้นั้นขึ้นอยู่กับองค์ประกอบต่าง ๆ เช่น ปฏิริยาเคมีที่ เกิดขึ้นในเตาเผา ชนิดของเตาเผา องค์ประกอบทางเคมีของชีวมวลและตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใส่เข้าไปใน กระบวนการ เป็นต้น ซึ่งตัวเร่งปฏิกิริยานี้สามารถปรับปรุงคุณภาพของแก๊สที่เกิดขึ้นได้

ตัวเร่งปฏิกิริยาเคมีมีหน้าที่เร่งอัตราเร็วของปฏิกิริยาโดยทำงานในการเลือกเร่งเฉพาะ ปฏิกิริยาที่ต้องการให้เกิด ในขณะที่เดียวกันก็ไม่ส่งเสริมปฏิกิริยาที่อาจเกิดขึ้นข้างเคียง (วิทยา เรือง พรวิสุทธิ, 2534) และมีการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาในกระบวนการแกซิฟิเคชันอย่างกว้างขวาง ซึ่งตัวเร่ง ปฏิกิริยานี้สามารถช่วยให้ใช้อุณหภูมิในกระบวนการแกซิฟิเคชันน้อยลงและช่วยลดการเกิดน้ำมัน ดินซึ่งเป็นของเหลวไฮโดรคาร์บอน โมเลกุลใหญ่ที่มีฤทธิ์กัดกร่อนและเป็นสารที่ไม่ต้องการให้เกิด ในกระบวนการแกซิฟิเคชันได้

ดังนั้นในงานวิจัยนี้จึงเป็นการศึกษาสภาวะที่เหมาะสมในการผลิตแก๊สสังเคราะห์จาก เหม่งมันสำปะหลังในเตาปฏิกรณ์แบบเบดนิ่ง (Fixed Bed) และผลของการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา บนตัว รองรับอะลูมินา

1.2 วัตถุประสงค์ของการวิจัย

1. ศึกษาสภาวะที่เหมาะสมในการแกซิฟิเคชัน โดยใช้เหม่งมันสำปะหลังในเตาปฏิกรณ์ แบบเบดนิ่ง
2. ศึกษาผลของการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาบนตัวรองรับอะลูมินา ที่เหมาะสมกับการผลิตแก๊ส เชื้อเพลิงในกระบวนการแกซิฟิเคชันแบบเบดนิ่ง

1.3 ขอบเขตของการวิจัย

1. ศึกษาลักษณะเบื้องต้นของเหง้ามันสำปะหลังโดยการวิเคราะห์แบบประมาณ (Proximate analysis) และวิเคราะห์แบบแยกธาตุ (Ultimate analysis)
2. ศึกษาช่วงอุณหภูมิ 600 – 900 องศาเซลเซียส ในการเกิดแก๊สสังเคราะห์ในกระบวนการแกซิฟิเคชันโดยใช้เหง้ามันสำปะหลัง
3. การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาบนตัวรองรับอะลูมินาด้วยวิธีอิมเพรกเนชัน (Impregnation)
4. ศึกษาสภาวะและผลของการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาในการแกซิฟายเหง้ามันสำปะหลัง

1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

1. เพิ่มคุณค่าและใช้ประโยชน์จากเหง้ามันสำปะหลังซึ่งเป็นวัสดุเหลือใช้จากการเกษตรที่นำมาแปรรูปเป็นพลังงานทดแทนในโรงไฟฟ้าชีวมวลได้ในอนาคต
2. สามารถหาสภาวะและผลของตัวเร่งปฏิกิริยาบนตัวรองรับอะลูมินา อย่างเหมาะสมในกระบวนการแกซิฟิเคชัน โดยใช้เหง้ามันสำปะหลัง
3. ผลการศึกษาที่ได้เป็นข้อมูลเบื้องต้นในการวิจัยขั้นต่อไป

1.5 วิธีดำเนินการวิจัย

1. ค้นคว้ารวบรวมทฤษฎีและข้อมูลที่เกี่ยวข้องกับการแกซิฟิเคชันและคุณสมบัติของชีวมวลเตรียมเหง้ามันสำปะหลังที่ใช้ในการแกซิฟิเคชัน
2. เตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาบนตัวรองรับอะลูมินาด้วยวิธีอิมเพรกเนชัน (Impregnation)
3. หาสภาวะที่เหมาะสมในการแกซิฟิเคชัน
4. ศึกษาแก๊สผลิตภัณฑ์ที่ได้ ปริมาณของเหลวและของแข็งที่ได้จากกระบวนการแกซิฟิเคชัน
5. วิเคราะห์ สรุปผลและเขียนวิทยานิพนธ์

บทที่ 2

ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

วัตถุประสงค์ของงานวิจัยนี้เพื่อศึกษาการแกซีฟิเคชันเหง้ามันสำปะหลังร่วมกับการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาบนตัวรองรับอะลูมินา และเหง้ามันนี้เป็นชีวมวลที่ เหลือทิ้งอยู่ในไร้หลังจากการเก็บเกี่ยว โดยมีทฤษฎีที่เกี่ยวข้องในงานวิจัยดังต่อไปนี้

2.1 ชีวมวล (Biomass)

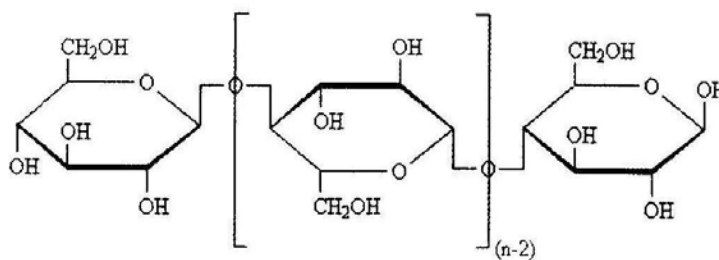
ชีวมวล คือสารอินทรีย์ที่เป็นแหล่งกักเก็บพลังงานจากธรรมชาติและสามารถนำมาผลิตพลังงานได้ เช่นเศษวัสดุเหลือใช้จากการแปรรูปสินค้าทางการเกษตรหรือจากการเก็บเกี่ยว ตัวอย่างเช่น เหง้ามันสำปะหลัง ฟางข้าว แกลบ ยอดอ้อย ชานอ้อย เปลือกยูคาลิปตัส เป็นต้น ดังนั้นพลังงานชีวมวล (Biomass energy) เป็นพลังงานหมุนเวียนประเภทหนึ่ง เพราะเป็นสารประกอบของคาร์บอน ไฮโดรเจนและออกซิเจน โดยสร้างจากคาร์บอนไดออกไซด์และน้ำด้วย กระบวนการสังเคราะห์แสง (Photosynthesis) ซึ่งเป็นกระบวนการสร้างพลังงานและสารอาหารขึ้นในพืช ชีวมวลส่วนใหญ่จะเป็นของแข็ง แต่รูปร่าง ขนาดและความชื้นจะแตกต่างกันไปขึ้น กับชนิดของชีวมวลว่าเป็นของพืชชนิดใด

2.1.1 องค์ประกอบของชีวมวล

องค์ประกอบที่สำคัญของชีวมวลคือ เซลลูโลส (Cellulose) เฮมิเซลลูโลส (Hemicellulose) และลิกนิน (Lignin) ซึ่งโครงสร้างส่วนใหญ่จะประกอบด้วยน้ำตาลและพอลิเมอร์ของน้ำตาลซึ่งเรียกว่าพอลิแซคคาไรด์ (Polysaccharides)

2.1.1.1 เซลลูโลส (Cellulose)

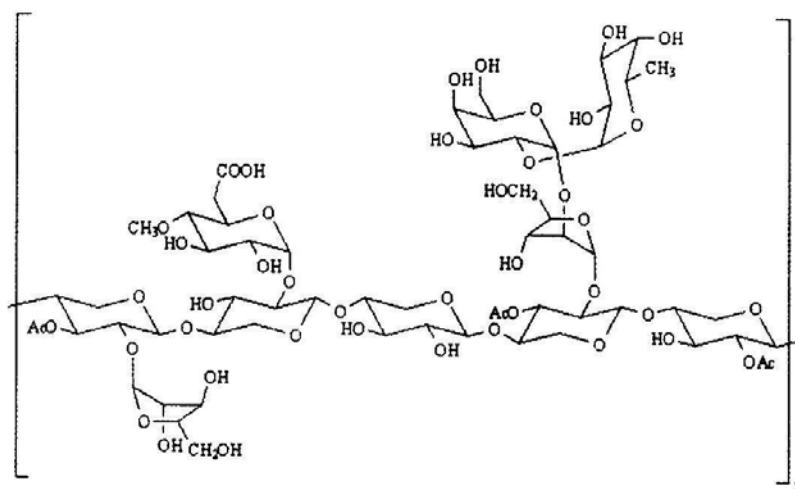
เซลลูโลสคือเส้นใยของพอลิแซคคาไรด์ที่เป็นส่วนประกอบหลักในผนังเซลล์ของพืชและเป็นสารอินทรีย์ที่เกิดขึ้นเองตามธรรมชาติมากที่สุด เซลลูโลสเป็นส่วนประกอบหลักในไม้ คุณสมบัติทางเคมีที่สำคัญของเซลลูโลสคือเป็นตัวที่ไม่ละลายและไม่ทำปฏิกิริยา โดยเฉพาะไฮโดรไลซิส (Hydrolysis) โครงสร้างของเซลลูโลสแสดงในรูปที่ 2.1



รูปที่ 2.1 โครงสร้างของเซลลูโลส (Gabriele, 2007)

2.1.1.2 เฮมิเซลลูโลส (Hemicellulose)

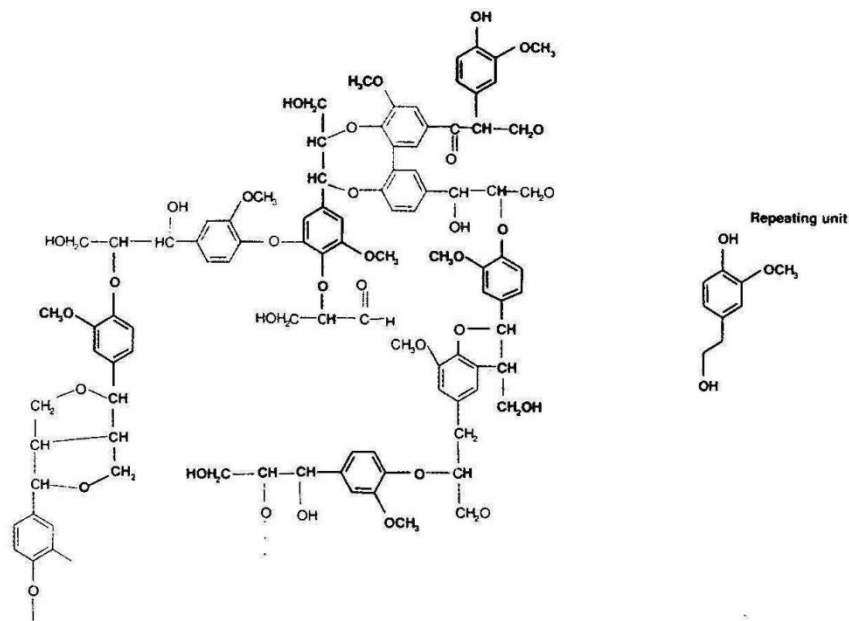
เฮมิเซลลูโลสเป็นพอลิแซคาไรด์ที่เกิดขึ้นร่วมกับพวกเซลลูโลส แต่จะอยู่ในรูปอสัณฐานที่มีลักษณะการจัดเรียงตัวของอะตอมทางเคมีต่างกับพวกเซลลูโลสและมีมวลต่ำกว่ามาก เซลลูโลสส่วนใหญ่เกิดจากน้ำตาลโมเลกุลเดี่ยวพวก ดี- กลูโคส ส่วนเฮมิเซลลูโลสมักจะประกอบด้วยน้ำตาลโมเลกุลเดี่ยวต่างชนิดหลาย ๆ ตัวมาต่อกันเป็นกลุ่มดังรูปที่ 2.2 ซึ่งมักจะเห็นว่าโครงสร้างส่วนใหญ่จะคล้ายกับพวกเซลลูโลส ยกเว้นพอลิเมอร์ของเฮมิเซลลูโลสที่ประกอบด้วยหน่วยย่อย 50-200 หน่วย และต่อกันแบบกิ่งก้านสาขามากกว่าแบบเส้นตรง



รูปที่ 2.2 โครงสร้างของเฮมิเซลลูโลส (Gabriele, 2007)

2.1.1.3 ลิกนิน (Lignin)

ลิกนินเป็นองค์ประกอบหลักที่สำคัญอีกชนิดหนึ่งในพืช ประกอบด้วยโครงสร้างอะโรแมติกของหน่วยฟีนิลโพรเพนที่เชื่อมต่อกันด้วยคาร์บอนสายตรง (Aliphatic chain) ดังแสดงในรูปที่ 2.3 ซึ่งจะเห็นว่าลิกนินมีคุณลักษณะที่เหมาะสมในการเป็นผนังเซลล์ของพืชที่เสมือนกาวยึดและเพิ่มความแข็งแรงของเซลล์พืช นอกจากนี้ลิกนินยังอยู่ในรูปอสัณฐานเช่นเดียวกับพวกเฮมิเซลลูโลส



รูปที่ 2.3 โครงสร้างของลิกนิน (Gabriele, 2007)

2.2.1 ส่วนประกอบของชีวมวล

ส่วนประกอบของชีวมวลหรือสสารทั่วไปแบ่งออกไปเป็น 4 ส่วนหลัก คือ

2.2.1.1. ความชื้น (Moisture)

ความชื้นหมายถึงปริมาณน้ำที่มีอยู่ ชีวมวลส่วนใหญ่จะมีความชื้นค่อนข้างสูง เพราะเป็นผลผลิตทางการเกษตร โดยเฉพาะชีวมวลในสภาพสด เช่น ไม้สดจะมีความชื้นประมาณ ร้อยละ 50-60 ใบอ้อย ยอดอ้อยมีความชื้นประมาณร้อยละ 10 เพราะอยู่ส่วนนอกของลำต้นและรับแสงแดดตลอดเวลา

2.2.1.2. ส่วนที่เผาไหม้ได้ (Combustible substance)

ส่วนที่เผาไหม้ได้จะมีส่วนที่เป็นสารระเหย (Volatile matter) เป็นส่วนที่เผาไหม้และสลายตัวง่ายเมื่อได้รับความร้อน และส่วนที่ให้ความร้อนหรือคาร์บอนคงตัว (Fixed carbon) คือ ส่วนที่ให้ความร้อน ยังมีค่าคาร์บอนคงตัวมากกว่าความร้อนยิ่งสูง

2.2.1.3. ขี้เถ้า (Ash)

ขี้เถ้าหรือส่วนที่เผาไหม้ไม่ได้ ชีวมวลส่วนใหญ่มีสัดส่วนขี้เถ้าเล็กน้อย ยกเว้นฟางข้าว และแกลบที่มีปริมาณขี้เถ้าค่อนข้างสูงถึงร้อยละ 10 – 16 โดยน้ำหนัก

2.2.1.4. สัดส่วนของธาตุ

สัดส่วนของธาตุประกอบด้วย 4 ธาตุหลัก คือ คาร์บอน (Carbon) ไฮโดรเจน (Hydrogen) ไนโตรเจน (Nitrogen) และออกซิเจน (Oxygen) ส่วนธาตุอื่น ๆ ที่มีสัดส่วนน้อย เช่น กำมะถัน (Sulfur) และคลอรีน (Chlorine) เป็นต้น (มูลนิธิพลังงานเพื่อสิ่งแวดล้อม, 2549)

2.2 มันทำปะหลัง

มันสำปะหลังจัดเป็นพืชล้มลุกชนิดหนึ่งมีชื่อวิทยาศาสตร์คือ *Manihot esculenta Crantz* มีชื่อสามัญเรียกหลายชื่อตามภาษาต่างๆ ที่ได้ยืมกันมากได้แก่ Cassava, Yuca, Mandioca, Manioc, Tapioca มันสำปะหลังมีแหล่งกำเนิดแถบที่ลุ่มเขตร้อน (Lowland tropics) มีหลักฐานแสดงว่าปลูกกันในโคลัมเบียและเวเนซุเอลา มานานกว่า 3,000 – 7,000 ปีมาแล้วสันนิษฐานว่าแหล่งกำเนิดมันสำปะหลังมี 4 แห่งด้วยกันคือ

1. แถบประเทศกัวเตมาลาและเม็กซิโก
2. ทางทิศตะวันตกเฉียงเหนือของทวีปอเมริกาใต้
3. ทางทิศตะวันออกของประเทศโบลิเวียและทางทิศตะวันตกเฉียงเหนือของประเทศอาร์เจนตินา
4. ทางทิศตะวันออกของประเทศบราซิล

ในทวีปเอเชีย มีการนำมันสำปะหลังมาปลูกครั้งแรกที่ประเทศฟิลิปปินส์ในคริสต์ศตวรรษที่ 17 โดยชาวสเปนได้นำมาจากเม็กซิโกและในเวลาต่อมาก็มีการปลูกที่อินโดนีเซีย และ เมื่อ พ.ศ.2337 ได้มีการนำมันสำปะหลังจาก แอฟริกามาปลูกที่อินเดียเพื่อใช้ในการทดลอง สำหรับประเทศไทยไม่มีหลักฐานที่แน่นอนว่ามีการนำมันสำปะหลังเข้ามาปลูกเมื่อใด คาดว่าคงเข้ามาในระยะเดียวกันกับการเข้าสู่ศรีลังกาและฟิลิปปินส์คือประมาณ พ.ศ.2329 – 2383 มันสำปะหลังเดิมเรียกกันว่ามันสำโรง มันไม้ ทางภาคตะวันออกเฉียงเหนือเรียกว่ามันต้นเตี้ย ทางภาคใต้เรียกว่ามันเทศ (แต่เรียกมันเทศว่ามันหลา)

มันสำปะหลังแบ่งออกเป็น 2 ชนิดคือชนิดขมและชนิดหวาน ชนิดขมนั้นไม่เหมาะกับการบริโภคเนื่องจากมีกรดไฮโดรไซยานิกสูง เป็นพิษต่อร่างกาย ต้องนำไปแปรรูปเป็นมันอัดเม็ด มันเส้นเพื่อเลี้ยงสัตว์ และแป้งมันเพื่อใช้ในอุตสาหกรรมอาหาร มันสำปะหลังชนิดนี้ประเทศไทยนิยมปลูกกันมาก ส่วนชนิดหวานส่วนใหญ่ปลูกในครัวเรือนเพื่อการบริโภค ไม่ได้ปลูกเพื่อการพาณิชย์ จึงมีสัดส่วนพื้นที่การปลูกน้อยมากเมื่อเทียบกับชนิดขม มันสำปะหลังเป็นพืชอาหารที่สำคัญเป็นอันดับ 5 ของโลกรองจากข้าวสาลี ข้าวโพด ข้าว และมันฝรั่ง เป็นพืชอาหารที่สำคัญของประเทศในเขตร้อนโดยเฉพาะประเทศต่างๆ ในทวีปแอฟริกาและทวีปอเมริกาใต้ ในทวีป

เอเชียตะวันออกเฉียงใต้มีคาร์โบไฮเดรตในแป้งมันสำปะหลังเป็นจำนวนมาก ปริมาณผลผลิตที่ได้ในแต่ละปีร้อยละ 60 ใช้เป็นอาหารของมนุษย์ ร้อยละ 27.5 ใช้ทำเป็นอาหารสัตว์และร้อยละ 12.5 ใช้ประโยชน์ในด้านอื่นๆ สำหรับประเทศไทยนั้น มันสำปะหลัง (*Manihot esculenta Crantz*) เป็นพืชเศรษฐกิจที่สำคัญ มีพื้นที่ปลูกประมาณ 7 ล้านไร่ มีผลผลิตประมาณ 25 ล้านตันต่อปี จังหวัดที่มีการปลูกมันสำปะหลังมากที่สุดของประเทศคือ จังหวัดนครราชสีมา 1,470,924 ไร่ รองลงมาคือ กำแพงเพชร 371,145 ไร่ สระแก้ว 356,914 ไร่ ชัยภูมิ 348,674 ไร่ ฉะเชิงเทรา 314,540 ไร่ ประเทศไทยส่งผลิตภัณฑ์มันสำปะหลังออกขายต่างประเทศมากเป็นอันดับหนึ่งของโลกตลอดระยะเวลา มากกว่า 30 ปี เฉลี่ยอยู่ที่ 21 - 23 ล้านตันต่อปี (Thai Tapioca Starch Association, 2554)

2.2.1 เหง้ามันสำปะหลัง

ในการเก็บ เหง้ามันสำปะหลัง นั้น ลำต้นที่สมบูรณ์จะถูกเก็บไว้เพื่อเป็นพันธุ์ เพาะปลูกต่อไปและพบว่ามีส่วนของลำต้นที่ติดกับหัวมันสดหรือส่วนที่เรียกว่าเหง้ามันสำปะหลัง เป็นส่วนที่แข็งคล้ายไม้ เกษตรกรจะตัดออกจากหัวมันสดซึ่งเหง้ามันนี้จะถูกทิ้งไว้ในไร่ปล่อยให้ย่อยสลายเองตามธรรมชาติ ดังแสดงในรูปที่ 2.4 และ 2.5 ซึ่งต้องใช้เวลาหลายเดือนหรือรวบรวมกองเหง้ามันแล้วเผาทิ้งซึ่งใช้เวลาหลายวันจึงจะไหม้ได้หมด เหง้ามันส่วนนี้มีความแข็งหรือความเป็นเนื้อไม้ไม่น้อยกว่าที่ติดกับหัวมันสด เมื่อนำมาเผาจึงให้ค่าความร้อนที่ต่ำกว่าเล็กน้อย แต่เหง้ามันส่วนนี้มีปริมาณมาก จากพื้นที่ปลูกมันสำปะหลังประมาณ 7 ล้านไร่ ประมาณการว่าจะมี เหง้ามันสำปะหลังส่วนนี้ประมาณ 2.3 ล้านตัน เหง้ามันสำปะหลังตากแห้งมีความร้อน 3,500 – 4,058 กิโลแคลอรีต่อน้ำหนัก 1 กิโลกรัม (ไม้ฟืน 3,800 กิโลแคลอรีต่อกิโลกรัม ลิกไนต์แม่เมาะ 2,500 กิโลแคลอรีต่อกิโลกรัม และน้ำมันเตา 9,500 กิโลแคลอรีต่อลิตร) (สุวรรณย์ แสงเพชร , 2542) ซึ่งหากมีการเก็บรวบรวมมาใช้ประโยชน์เป็นวัสดุเชื้อเพลิงก็สามารถประหยัดทรัพยากรป่าไม้ได้ มหาศาล รวมทั้งช่วยลดการใช้พลังงานไฟฟ้าและพลังงานจากน้ำมันเชื้อเพลิงที่ต้องนำเข้าอีกด้วย



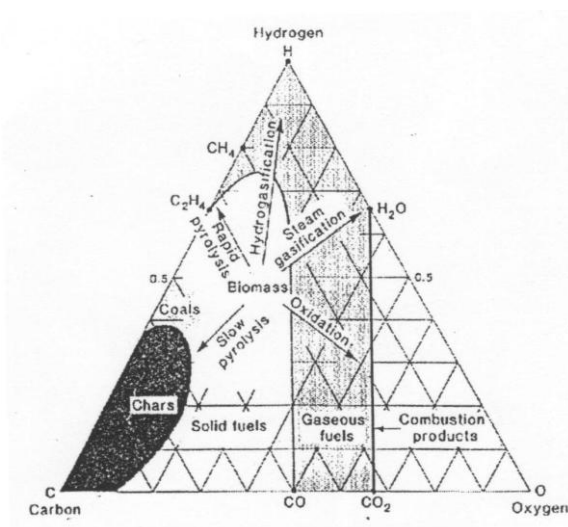
รูปที่ 2.4 ลำต้นมันสำปะหลังส่วนที่เก็บไว้เพื่อการเพาะพันธุ์



รูปที่ 2.5 เหง้ามันสำปะหลัง

2.3 กระบวนการแปรรูปชีวมวลทางเคมีความร้อน

การแปรรูปชีวมวลเพื่อผลิตพลังงานคือกระบวนการที่นำพลังงานจากชีวมวลมาใช้ประโยชน์ โดยทำให้เกิดการแตกตัวของอินทรีย์สารที่อยู่ในชีวมวลและพลังงานออกมา กระบวนการที่นำมาใช้คือ กระบวนการแปรรูปทางเคมีความร้อน (Thermochemical conversion) เป็นกระบวนการแปรรูปเพื่อให้ได้เชื้อเพลิงคุณภาพสูง วิธีแรกคือการเผาไหม้ (Combustion) การย่อยสลายด้วยความร้อน (Pyrolysis) และการแปรรูปเป็นแก๊สชีวมวล (Gasification) ซึ่งวิธีการที่แตกต่างกันนี้จะให้ผลิตภัณฑ์ที่แตกต่างกันซึ่งมีทั้งรูปของของแข็ง ของเหลวหรือแก๊ส โดยแผนภาพอธิบายกระบวนการเหล่านี้ไปเป็นผลิตภัณฑ์ต่างๆ แสดงดังสามเหลี่ยมในรูปที่ 2.6



รูปที่ 2.6 การเปลี่ยนแปลงความร้อนของชีวมวล (Probstein, 1985)

2.3.1 การเผาไหม้ (Combustion)

การเผาไหม้เป็นกระบวนการแปรรูปชีวมวลโดยใช้ความร้อนที่ ๆ ออกซิเจนเพียงพอเพื่อให้เกิดการสันดาปอย่างสมบูรณ์ สารอินทรีย์ในชีวมวลจะถูกเปลี่ยนเป็นแก๊ส คาร์บอนไดออกไซด์ น้ำและพลังงานความร้อน ประสิทธิภาพของการเผาไหม้ขึ้นอยู่กับองค์ประกอบต่าง ๆ เช่น ปริมาณความชื้นของชีวมวล เตาเผา ปริมาณอากาศที่ใช้ในการเผาไหม้ และอุณหภูมิที่ใช้เผาไหม้ เนื่องจาก ก๊าซเพลิงที่มีความชื้นสูงนั้นต้องใช้พลังงานส่วนหนึ่งในการระเหยน้ำทำให้ประสิทธิภาพ ในการเผาไหม้ต่ำ ในกระบวนการนี้สารระเหยมักสูญเสียไป โดยทั่วไปเชื้อเพลิงชีวมวลจะมีพลังงานอยู่ในสารระเหยถึง 3 ใน 4 ส่วนของพลังงานทั้งหมด ถ้าไม่มีการเก็บสารระเหยนี้กลับมาก็จะทำให้สูญเสียพลังงานไปในรูปของสารระเหยเหล่านี้

2.3.2 การย่อยสลายด้วยความร้อน (Pyrolysis)

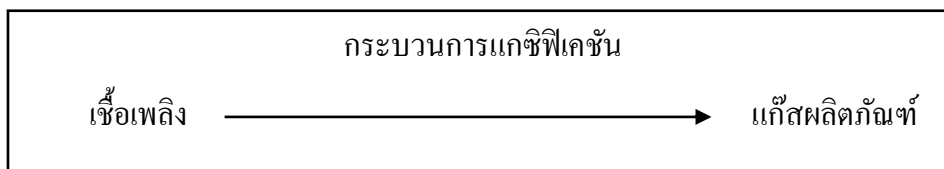
การย่อยสลายชีวมวลด้วยความร้อนหรือการกลั่นสลายเรียกว่า กระบวนการไพโรไลซิส (Pyrolysis) นั้นเป็นกระบวนการย่อยสลายชีวมวลโดยใช้ความร้อนที่ไม่สมบูรณ์ในสถานะที่ไม่มีออกซิเจน (ไม่มีการเติมไอน้ำ ไฮโดรเจนหรือคาร์บอนไดออกไซด์ในเครื่องปฏิกรณ์) ที่มีการถ่ายเทความร้อนโดยทางอ้อม โดยความร้อนที่ใช้มีอุณหภูมิตั้งแต่ 150 องศาเซลเซียส ขึ้นไป ทำให้ได้ผลิตภัณฑ์ในรูปของแก๊ส เช่น ไฮโดรเจน (H_2), คาร์บอนมอนอกไซด์ (CO), คาร์บอนไดออกไซด์ (CO_2), มีเทน (CH_4) และสารประกอบไฮโดรคาร์บอนอื่น ๆ อีกเล็กน้อย ของแข็งที่เหลือ อากาศ กระบวนการนี้ได้แก่ถ่านและขี้เถ้า และของเหลวได้แก่ น้ำมัน น้ำมันดิน (Tar) และน้ำ กระบวนการไพโรไลซิสและกระบวนการแกซิฟิเคชันนั้นมีความคล้ายคลึงกันมาก เมื่อพิจารณาแล้วกระบวนการไพโรไลซิสนั้นนับว่าเป็นกระบวนการเริ่มต้น ซึ่งโดยทั่วไปแล้วกระบวนการไพโรไลซิสจะ เกิดได้เร็วกว่ากระบวนการแกซิฟิเคชัน ขั้นตอนโดยรวมนั้นเริ่มจากการทำให้ชีวมวลซึ่งเป็นวัตถุดิบที่ประกอบไปด้วยเซลลูโลส เฮมิเซลลูโลส และลิกนิน ที่มีความชื้นประมาณร้อยละ 20 – 30 โดยน้ำหนักนั้นปราศจากน้ำโดยอาศัยกระบวนการทำแห้งที่อุณหภูมิประมาณ 120 – 150 องศาเซลเซียส หลังจากนั้นชีวมวลจะถูกให้ความร้อนจนมีอุณหภูมิประมาณ 500 – 600 องศาเซลเซียส เพื่อทำลายพันธะทางเคมีของโมเลกุลซึ่งเป็นขั้นตอนของกระบวนการไพโรไลซิสได้เป็นผลิตภัณฑ์จำพวกแก๊สต่างๆ ได้แก่ คาร์บอนมอนอกไซด์ แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ แก๊สมีเทน และแก๊สไฮโดรเจน ผลิตภัณฑ์ของเหลวที่สามารถกลั่นตัวได้ เช่น น้ำ กรดอะซิติก กรดฟอร์มิก อะซิโตน เมธานอล เมทิลอะซิเตท ฟีนอล เป็นต้น รวมทั้งพวกทาร์และชาร์ หลังจากนั้นเมื่อมีการให้ความร้อนเพิ่มขึ้นไปอีกจนมีอุณหภูมิประมาณ 900 – 1,100 องศาเซลเซียส ประกอบกับมีการเติมตัวออกซิไดส์ให้แก่ระบบจะทำให้ทาร์และถ่านชาร์เกิดการแตกตัวได้เป็นผลิตภัณฑ์แก๊สต่อไป ซึ่งขั้นตอนนี้นั้นเป็นขั้นตอนของกระบวนการแกซิฟิเคชันนั่นเอง

2.3.3 การแปรรูปเป็นแก๊สชีวมวล (Gasification)

กระบวนการแปรรูปชีวมวลเป็นแก๊สหรือแก๊สซิฟิเคชัน (Gasification) เป็นกระบวนการเปลี่ยนแปลงทางเคมีโดยการสลายคาร์บอนในชีวมวลให้เป็นแก๊ส โดยการเผาชีวมวลในเตาเผาที่ควบคุมปริมาณออกซิเจนที่ใช้ในการเผาที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส ขึ้นไป แก๊สที่ได้จากกระบวนการนี้เรียกว่า แก๊สชีวมวลหรือแก๊สผลิตภัณฑ์ (Producer gas) ซึ่งจะนำไปใช้เป็นเชื้อเพลิงของเครื่องยนต์สันดาปภายในหรือเป็นเชื้อเพลิงให้ความร้อน แก๊สที่ได้จะประกอบด้วยแก๊สไฮโดรเจน (H_2) และคาร์บอนมอนอกไซด์ (CO) เป็นส่วนใหญ่ นอกจากนี้ก็มีแก๊สมีเทน (CH_4), คาร์บอนไดออกไซด์ (CO_2) และไอน้ำ การผลิตแก๊สชีวมวลขึ้นอยู่กับองค์ประกอบต่าง ๆ ได้แก่ ปฏิกิริยาเคมีที่เกิดขึ้นในแต่ละชั้นของเตาเผา สารตั้งต้นและลักษณะของเครื่องผลิตแก๊สที่ใช้ในการผลิตแก๊สชีวมวล เป็นต้น

2.4 ทฤษฎีของแก๊สซิฟิเคชัน

แก๊สซิฟิเคชัน (Gasification) เป็นกระบวนการเปลี่ยนแปลงของสารเชื้อเพลิงแข็งให้กลายเป็นแก๊ส เรียกว่าแก๊สผลิตภัณฑ์ (Producer gas) ซึ่งยังคงคุณสมบัติเป็นเชื้อเพลิงอยู่และมีคุณค่าพลังงานความร้อนสูงพอที่จะนำไปใช้งานในขบวนการสลายตัวให้ได้แก๊สจะเกิดขึ้นในเครื่องผลิตแก๊ส (Gasifier หรือ Gas Producer) ดังแสดงในรูป 2.7



รูปที่ 2.7 แก๊สผลิตภัณฑ์เกิดจากกระบวนการแก๊สซิฟิเคชันในเครื่องผลิตแก๊ส

กระบวนการแก๊สซิฟิเคชันที่เกิดขึ้นในเครื่องผลิตแก๊สประกอบด้วย ปฏิกิริยาเคมีชนิดที่มีความร้อนเข้ามาเกี่ยวข้อง (Thermochemical reaction) ทำให้เชื้อเพลิงแข็งที่มีธาตุคาร์บอนเป็นองค์ประกอบหลักถูกเปลี่ยนเป็นของเหลวและแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์เหลือส่วนที่เป็นสารแร่ธาตุ (mineral) ของเชื้อเพลิงแข็งไว้ ปฏิกิริยาดังกล่าวมีทั้งการเผาไหม้สมบูรณ์โดยเชื้อเพลิงถูกสลายด้วยความร้อนในบรรยากาศที่มีออกซิเจนเพียงพอ ขณะที่ปฏิกิริยาที่ให้แก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ นั้นจะเกิดในภาวะธาตุคาร์บอนมีเกินพอ ปฏิกิริยาทั้งหมดเกิดภายในเครื่องผลิตแก๊สซึ่งเกิดอย่างมีลำดับและเป็นขั้น โดยมีการควบคุมความดันและปริมาณออกซิเจนภายในเครื่องผลิตแก๊สขณะที่มีการเผาไหม้จะและแก๊สที่ได้จะออกมา

2.4.1 ผลผลิตที่ได้จากกระบวนการแก๊สซิฟิเคชัน

กระบวนการแก๊สซิฟิเคชันประกอบด้วยกระบวนการไพโรไลซิส (Pyrolysis) และกระบวนการแก๊สซิฟิเคชัน (Gasification) ผลผลิตหลักที่ได้มี 3 ประเภทคือ

2.4.1.1 ผลผลิตที่เป็นของแข็ง

มีคาร์บอนเป็นองค์ประกอบหลักเรียกว่า ถ่านชาร์ (Char) สามารถนำมาใช้เป็นเชื้อเพลิงหรือผลิตสารเคมีอื่นได้อีก เช่น ถ่านกัมมันต์ แนฟทาลีน แอนทราซีน และสารประกอบไฮยาโนเจน เป็นต้น แต่ส่วนใหญ่จะนำมาเป็นวัสดุเชื้อเพลิงไร้ควัน เช่น ถ่านไร้ควันเพื่อใช้ใน บ้านเรือนและอุตสาหกรรมขนาดเล็กหรือกลางได้ดี เช่น เป็นเชื้อเพลิงให้หม้อไอน้ำ การเผาอิฐ การอบแห้งผลิตภัณฑ์ทางการเกษตร โรงงานผลิตหินปูนและซีเมนต์ หรือใช้ในโรงงานถลุงเหล็ก และทองแดง เพราะไม่ก่อให้เกิดปัญหามลภาวะต่อสภาพแวดล้อมจากกลิ่นหรือควันที่เกิดจากสารระเหย และสารประกอบไนโตรเจนและกำมะถัน

2.4.1.2 ผลผลิตที่เป็นของเหลว (เดชาวิทย์ พัวพิไล, 2551)

ประกอบด้วยน้ำและสารประกอบที่ละลายน้ำ อีกส่วนหนึ่งจะเป็นน้ำมันดิน (Tar) องค์ประกอบของน้ำมันดินเป็นสารประกอบที่ซับซ้อนของไฮโดรคาร์บอนที่มีโครงสร้างส่วนมากเป็นวงแหวนแนฟทาลีนเชื่อมด้วยหมู่เอทิลีน โมเลกุลของน้ำมันดินมีองค์ประกอบของธาตุคาร์บอนตั้งแต่ $C_5 - C_6$ ประกอบเป็นโครงสร้างของสารเคมีต่าง ๆ ซึ่งอาจมีมากกว่า 200 ชนิด โดยอาจแบ่งออกได้ตามอุณหภูมิที่ใช้ในการกลั่น 5 ส่วน คือ

- น้ำมันเบา (Light oil) ช่วงอุณหภูมิน้อยกว่า 200 องศาเซลเซียส ได้แก่ เบนซิน เบนโทลูอิน เอทิลเบนซีน ไซลีน
- น้ำมันช่วงกลาง (Middle oil) ช่วงอุณหภูมิ 200 – 250 องศาเซลเซียส ได้แก่ ฟีนอล ไพรีดีน
- น้ำมันช่วงหนัก (Heavy oil) ช่วงอุณหภูมิ 250 – 300 องศาเซลเซียส ได้แก่ ไดเมทิล แนฟทาลีน
- น้ำมันแทนทราซีน (Anthracence) ช่วงอุณหภูมิ 300 – 350 องศาเซลเซียส ได้แก่ ฟลูออรีน ฟิแนฟทิน

- พีทช์ (Pitch) ช่วงอุณหภูมิมากกว่า 350 องศาเซลเซียส ได้แก่ น้ำมันหนักบางประเภทพวกไข (Red wax) ซึ่งเป็นส่วนที่เหลือจากการกลั่น

สมบัติทางเคมีของน้ำมันดิน (Tar) คือเมื่อมีการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิพบว่าปริมาณน้ำมันดินเกิดจากการเผาไหม้และองค์ประกอบของน้ำมันดินเกิดการเปลี่ยนแปลง พบว่าเมื่ออุณหภูมิในกระบวนการสูงขึ้น ปริมาณ ออกซิเจนลดลงและสัดส่วน ไฮโดรเจนต่อคาร์บอน (H/C) อะตอมก็ลดลงเช่นกัน ซึ่งแสดงถึงการผันกลับของ Highly oxygenate pyrolyzate ไปเป็น Less oxygenate pyrolyzate และมีความคงที่ของอุณหภูมิมากกว่า (Termally highly aromatic structure stable) ซึ่งในที่สุดจะไม่มีออกซิเจน คงเหลือแต่โครงสร้างที่เป็นอะโรมาติก (aromatic)

2.4.1.3 ผลิตภัณฑ์ที่เป็นแก๊ส

โดยทั่วไปแก๊สเป็นผลิตภัณฑ์ที่เกิดในทุกระบวนการแปรรูปชีวมวลทางเคมีด้วยความร้อนแต่ปริมาณจะมากขึ้นแตกต่างกันไป แก๊สที่ได้จากกระบวนการแบ่งออกเป็นแก๊สเชื้อเพลิงและแก๊สสังเคราะห์

แก๊สเชื้อเพลิงเป็นแก๊สที่องค์ประกอบคล้ายแก๊สธรรมชาติ กล่าวคือเป็นแก๊สไฮโดรคาร์บอนที่มีคาร์บอน 1 - 5 ตัวเป็นองค์ประกอบหลัก มีแก๊สไฮโดรคาร์บอนที่มีคาร์บอน 6 - 8 ตัวเป็นองค์ประกอบย่อยและยังมี แก๊สไฮโดรเจน คาร์บอนมอนอกไซด์และคาร์บอนไดออกไซด์เป็นองค์ประกอบด้วย แก๊สเชื้อเพลิงนี้สามารถนำไปใช้เป็นเชื้อเพลิงทั่วไป เช่น ใช้เป็นแก๊สเชื้อเพลิงหมุนเวียนในกระบวนการแปรรูปทางเคมีด้วยความร้อน หรือนำไปใช้แทนแก๊สธรรมชาติในการผลิตกระแสไฟฟ้า นอกจากนี้แก๊สเชื้อเพลิงที่ถูกผลิตขึ้นจากกระบวนการดังกล่าวสามารถนำไปแยกองค์ประกอบโดยกระบวนการแยกแก๊สด้วยระบบเดียวกับกระบวนการแยกแก๊สในโรงแยกแก๊สธรรมชาติได้ แล้วยังมีความเป็นไปได้ว่าแก๊สเชื้อเพลิงที่ผลิตได้อาจมีแก๊สที่มีคุณค่าเป็นองค์ประกอบ เช่น แก๊สเอทิลีนและโพรพิลีนที่ใช้ผลิตพอลิเอทิลีนและพอลิโพรพิลีนตามลำดับ ซึ่งขึ้นอยู่กับสถานะที่ใช้หรือการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาร่วมในกระบวนการ เป็นต้น (ศิริรัตน์ จิตการคำ , 2551)

โดยทั่วไปแก๊สสังเคราะห์ประกอบด้วยแก๊สผสมระหว่างไฮโดรเจนและคาร์บอนมอนอกไซด์ การนำแก๊สสังเคราะห์ไปใช้ประโยชน์จะเป็นการใช้ในรูปแบบผลิตภัณฑ์ขั้นต้น (Primary product) ที่ได้จากการเกิดปฏิกิริยาโดยใช้แก๊สสังเคราะห์เป็นวัตถุดิบ แก๊สสังเคราะห์เป็นวัตถุดิบที่สำคัญในการผลิตสารเคมีอินทรีย์อื่น ๆ ได้อย่างมากมาย ซึ่งส่วนใหญ่จะเป็นสารพวกปิ

โทรเคมี ในตอนต้นของทศวรรษที่ 1920 นักวิทยาศาสตร์ชาวเยอรมันได้ค้นพบว่า แก๊สสังเคราะห์สามารถเปลี่ยนเป็นเมทานอลได้เป็นอย่างดีโดยใช้ซิงค์ –โครเมียมออกไซด์ (Zinc-Chromium Oxide) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาและเปลี่ยนเป็นสารประกอบแอลเคน (Alkanes) ได้โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์ที่มีเหล็กเป็นโปรโมเตอร์และตัวรองรับ ปฏิกิริยาที่เปลี่ยนแก๊สสังเคราะห์ให้เป็นแอลเคนและแอลกอฮอล์เป็นที่รู้จักทั่วโลกคือปฏิกิริยา ฟิชเชอร์ – ทรอปส์ช (Fischer – Tropsch reaction) โดยจุดประสงค์ของปฏิกิริยานี้เพื่อที่จะผลิตเชื้อเพลิงเหลว (Liquid fuel) ซึ่งเป็นสารแอล เคนที่มีโมเลกุลสูง

สำหรับการผลิตเมทานอลนั้นนอกจากจะนำไปใช้ประโยชน์โดยตรงแล้วยังนำไปใช้เป็นสารตั้งต้นในการผลิตสารปิโตรเคมีอื่น ๆ ได้อีกมากมาย เช่น พอร์มัลดีไฮด์ กรดแอสซิติคเมทิลคลอไรด์ เป็นต้น นอกจากนี้ยังใช้เป็นตัวเติม (Addictive) ในแก๊สโซลีนในรูปของ Methyl Tertiary Butyl Ether (MTBE) นอกจากนี้แก๊สสังเคราะห์ยังสามารถนำไปใช้ประโยชน์ในอุตสาหกรรมการผลิตเหล็กกล้า แร่เหล็กที่ขุดได้จากเหมืองตอนแรกจะเป็นเหล็กออกไซด์ เมื่อสัมผัสกับแก๊สสังเคราะห์ในอัตราส่วนที่เหมาะสมจะทำหน้าที่เป็นแก๊สรีดิวซ์ (Reducing Gas) ซึ่งพร้อมจะถูกนำไปผ่านกระบวนการต่าง ๆ เพื่อให้ได้เป็นเหล็กกล้าตามต้องการ

2.4.2 ปฏิกิริยาเคมีที่เกิดขึ้นในแต่ละชั้นของกระบวนการแกซิฟิเคชัน

กระบวนการแกซิฟิเคชันทั้งหมดแบ่งได้เป็น 2 กระบวนการย่อย คือกระบวนการแรกเป็นกระบวนการทางฟิสิกส์ที่จะแพร่ซึมแก๊สเข้าผสมกับธาตุคาร์บอนเพื่อทำให้กระบวนการที่ 2 ที่เป็นกระบวนการทางเคมีเกิดขึ้นได้ ด้วย ดังรูป 2.8 ซึ่งปฏิกิริยาหลักที่เกิดขึ้นในกระบวนการมีดังนี้ (วรนุช แจงสว่าง, 2551)

(ก) ชั้นเผาไหม้ (Combustion zone หรือ Hearth zone) ในชั้นนี้คาร์บอนจะเผาไหม้กับออกซิเจนที่มีอยู่ ดังสมการที่ 2.1

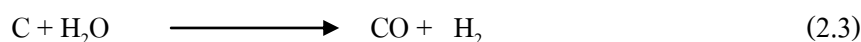


ปฏิกิริยาในชั้นเผาไหม้เป็นปฏิกิริยาคายความร้อน (Exothermic Reaction) 393,800 กิโลจูล อุณหภูมิในชั้นนี้จะอยู่ระหว่าง 900 – 1,200 องศาเซลเซียส ความร้อนในชั้นนี้จะถูกนำไปใช้ในปฏิกิริยาแบบดูดความร้อนในชั้นรีดักชันและชั้นกลั่นสลาย ผลผลิตที่ได้จากการทำปฏิกิริยาในชั้นนี้คือความร้อนและเถ้าถ่าน

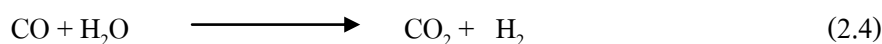
(ข) ชั้นรีดักชัน (Reduction zone) แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ที่ได้จากการเผาไหม้ในชั้นเผาไหม้จะไหลเข้าสู่ชั้นรีดักชัน ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นในชั้นนี้เป็นปฏิกิริยาที่เปลี่ยนแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ (CO_2) ให้เป็นแก๊สเชื้อเพลิงที่เผาไหม้ โดยแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์จะไหลผ่านคาร์บอนร้อนและเกิดแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ (CO) ดังสมการที่ 2.2 ซึ่งอุณหภูมิที่เหมาะสมสำหรับชั้นนี้จะอยู่ในช่วงระหว่าง 500 – 1,000 องศาเซลเซียส



ปฏิกิริยาในสมการที่ 2.2 เรียกว่าปฏิกิริยาบูดูยาร์ด (Boudouard) เป็นปฏิกิริยาคูดความร้อน (Endothermic Reaction) 172,600 กิโลจูล ได้แก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ (CO) ในกรณีที่ต้องการเพิ่มปริมาณของ CO อาจทำได้โดยการฉีดไอน้ำร้อนเข้าไปซึ่งไอน้ำจะไปทำปฏิกิริยากับคาร์บอน ดังสมการ 2.3



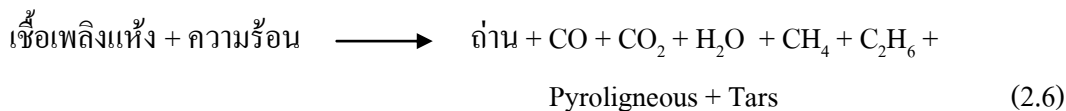
ปฏิกิริยาในสมการที่ 2.3 เรียกว่าปฏิกิริยา water gas ซึ่งเกิดผันกลับได้ (Reversible) เป็นปฏิกิริยาคูดความร้อน 131,400 กิโลจูล เพื่อให้ปฏิกิริยาเกิดต่อไปได้ไม่สะดวก ปฏิกิริยา water gas นี้จะเกิดได้ดีในช่วงอุณหภูมิที่สูงกว่า 800 องศาเซลเซียส แก๊สที่ได้จากปฏิกิริยา 2.2 และ 2.3 เป็นแก๊สที่สามารถเผาไหม้ได้ ซึ่งเป็นองค์ประกอบหลักในแก๊สที่ได้จากเครื่องผลิตแก๊ส ซึ่งคือแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ (CO)



ปฏิกิริยาในสมการที่ 2.4 เรียกว่าปฏิกิริยา water gas shift เป็นปฏิกิริยาคายความร้อน 41,200 กิโลจูล สืบเนื่องจากปฏิกิริยา water gas และปฏิกิริยาบูดูยาร์ด ส่วนปฏิกิริยาในสมการที่ 2.5 คือปฏิกิริยาการเกิดแก๊สมีเทน (Methane production) ซึ่งเกิดจากไฮโดรเจนบางส่วนทำปฏิกิริยากับคาร์บอนซึ่งเป็นการคายความร้อน 75,000 กิโลจูล (สำนักงานพัฒนาวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีแห่งชาติ [สวทช.], 2544)

(ค) ชั้นกลั่นสลาย (Pyrolysis zone) ในชั้นนี้เชื้อเพลิงได้รับความร้อนจากชั้นเผาไหม้เพื่อสลายอินทรีย์สารในเชื้อเพลิง ทำให้ได้สารระเหยต่างๆ ซึ่งประกอบไปด้วยเมทานอล กรดน้ำส้ม น้ำมันดิน แก๊สที่เผาไหม้ได้และเผาไหม้ไม่ได้ อุณหภูมิในชั้นนี้ประมาณ 135 – 600 องศา

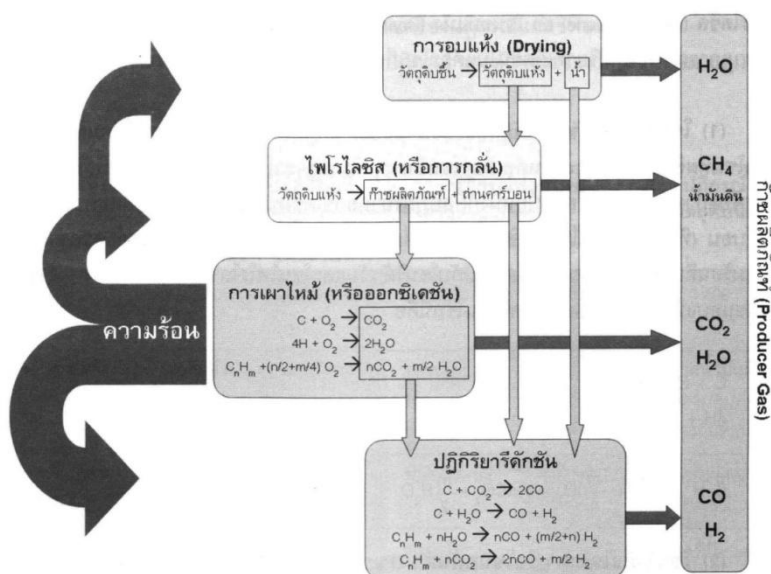
เซลเซียส ของแข็งที่เหลืออยู่ในกระบวนการนี้คือคาร์บอนในรูปของถ่าน ซึ่งจะไปทำปฏิกิริยาต่อในชั้นรีดักชันและชั้นเผาไหม้ ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นในชั้นนี้สามารถเขียนได้ดังนี้ (อนวรรตน์ เกตุคง, 2547)



(ง) ชั้นลดความชื้นหรือชั้นอบแห้ง (Drying zone) ในชั้นนี้อุณหภูมิจะลดลงมาก อุณหภูมิจะไม่สูงพอที่จะเกิดการสลายตัวของสารระเหยต่าง ๆ จะไม่เกิดในบริเวณนี้ แต่ความร้อนที่ได้รับจากชั้นกลั่นสลายจะระเหยความชื้นที่มีอยู่ในเชื้อเพลิงให้ออกมาในรูปแบบของไอน้ำ อุณหภูมิชั้นนี้ประมาณ 100 – 135 องศาเซลเซียส ดังสมการ 2.7



ในความเป็นจริงชั้นต่าง ๆ ในเครื่องผลิตแก๊สไม่ได้แบ่งขาดกันชัดเจน แต่จะมีความเกี่ยวข้องซ้อนกัน และปฏิกิริยาดังกล่าวนั้นก็ไม่ได้แสดงการเกิดแก๊สผลิตภัณฑ์ได้ทั้งหมด ในเครื่องผลิตแก๊สยังมีการเปลี่ยนแปลงของสารแร่ธาตุที่มีอยู่ในเชื้อเพลิงกลายเป็นไอจับกับออกซิเจนแล้วเกิดการจัดรูปแบบของโมเลกุลใหม่เป็นกลุ่มของสารเชิงซ้อนกว่า 200 ประเภท ในชั้นกลั่นสลายโดยอาจจะผสมกับแก๊สต่าง ๆ ที่เกิดขึ้นในชั้นอื่นทำให้ข้อมูลแก๊สที่ได้จริงไม่สอดคล้องกับที่ได้จากการคำนวณ



รูปที่ 2.8 ปฏิกิริยาเคมีทั่วไปที่เกิดขึ้นในเครื่องปฏิกรณ์แก๊สซิฟิเคชัน (ศิริรัตน์ จิตการคำ, 2551)

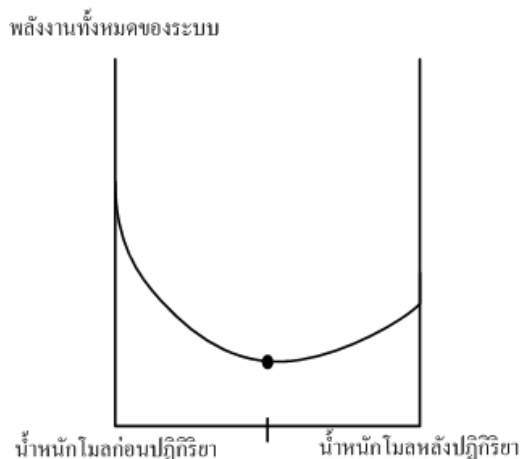
2.4.3 การคำนวณน้ำหนักและพลังงานในปฏิกิริยาเคมี

หน่วยพลังงานความร้อนที่ได้คือ กิโลจูลต่อกิโลโมล (kJ/kmole) ซึ่งเป็นกิโลจูลใน 1 หน่วยน้ำหนักที่เป็นจำนวนเท่าของน้ำหนักโมเลกุล เช่น คาร์บอน 12 กิโลกรัมต้องการให้ถูกเผาไหม้สมบูรณ์ต้องใช้ออกซิเจน 32 กิโลกรัมแล้วได้พลังงาน 393,800 กิโลจูล และแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ 44 กิโลกรัม น้ำหนักโมเลกุลของคาร์บอนเท่ากับ 12 ออกซิเจนเท่ากับ 32 แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์เท่ากับ 44 แต่ถ้าใช้คาร์บอน 24 กิโลกรัม ออกซิเจน 64 กิโลกรัม สารเข้าทำปฏิกิริยาจะใช้ 2 กิโลโมล พลังงานที่ได้เท่ากับ $393,800 \times 2$ เท่ากับ 787,600 กิโลจูล และแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ 88 กิโลกรัม นั่นคือ 2 กิโลโมล เป็นน้ำหนักที่ชั่งได้เป็นกิโลกรัม เป็น 2 เท่าของน้ำหนักโมเลกุล (สำนักงานพัฒนาวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีแห่งชาติ [สวทช.], 2544)

2.5 ความสำคัญของสถานะสมดุลของปฏิกิริยาเคมี

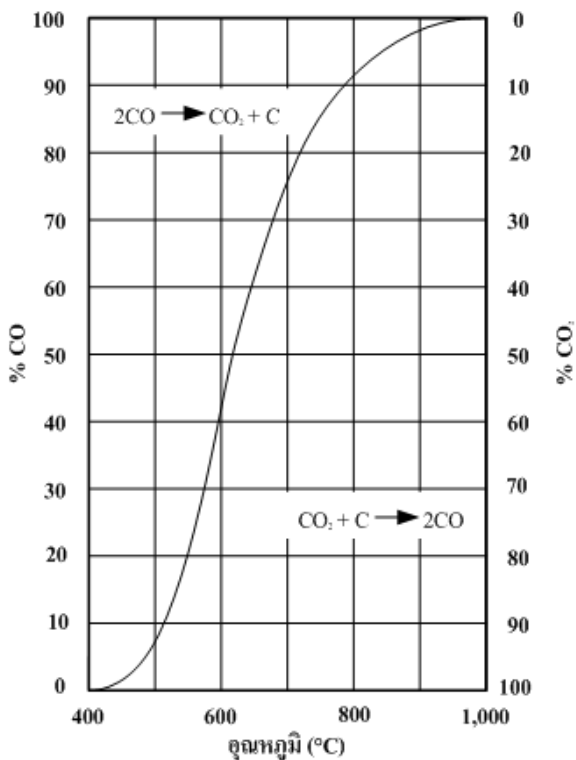
ภายในเตาปฏิกรณ์สามารถอธิบายปรากฏการณ์สถานะสมดุลที่สารต่าง ๆ อยู่ด้วยกันในระบบเดียวกัน คือ

(1) ที่สถานะสมดุล พลังงานทั้งหมดของระบบไม่มีการเปลี่ยนแปลง พลังงานทั้งหมดของระบบเป็นผลรวมของพลังงานที่มีอยู่ในระบบกับพลังงานสุทธิที่เหลือ ดังนั้นเมื่อระบบทำงานหลังจากมีพลังงานกระตุ้นจากภายนอก ระบบ เมื่อสารที่ทำปฏิกิริยากันได้อยู่ด้วยกันในระบบ ปฏิกิริยาเคมีจะทำให้เกิดสารใหม่ ซึ่งมีคุณสมบัติทางเคมีและกายภาพต่างจากสาร ก่อนปฏิกิริยา ระบบจะดำรงสถานะสมดุล ระบบต้องปรับตัวเองให้มีการถ่ายเทพลังงานข้างนอกให้เหมาะสมกับระบบภายในรูปของงานออกนอก ระบบ สถานะสมดุลไม่ใช่เป็นสถานะที่นิ่งสงบ คือมีการเปลี่ยนแปลงที่มีนัยสำคัญต่ำและชดเชยกลับไปมาตลอดช่วงเวลาที่เราที่ดำรงสถานะสมดุลได้ ผลลัพธ์สุทธิของการเปลี่ยนแปลงคือไม่มีอะไรเกิดขึ้น ตัวอย่างเช่น ธาตุคาร์บอนห้อมล้อมด้วยบรรยากาศของแก๊สออกซิเจน เมื่อจุดไฟเผา พลังงานถูกใส่เข้าไปในระบบกระตุ้นให้เกิด ปฏิกิริยาอย่างฉับพลันได้สารใหม่คือแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ที่มีคุณสมบัติต่างไปจากธาตุคาร์บอนและแก๊สออกซิเจน โดยสิ้นเชิง มีทางเดียวที่จะคงสถานะสมดุลได้คือปฏิกิริยาต้องคายความร้อนออก มิฉะนั้นการเปลี่ยนแปลงฉับพลันเป็นตัวใหม่คือแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์จะไม่เกิดขึ้นเองได้ ปริมาณของธาตุคาร์บอนและแก๊สออกซิเจนจะลดลงตามเส้นทางของปฏิกิริยาการเผาไหม้ ขณะที่สารตั้งต้นคือธาตุคาร์บอนและแก๊สออกซิเจนลดลงนั้น ระบบเองก็จะปรับตัวให้มีการเปลี่ยนแปลงพลังงานทั้งหมดของระบบที่มีค่าสุด ระบบจะเข้าสู่สถานะสมดุลโดยพลังงานทั้งหมดจะไม่เปลี่ยนแปลงอีกที่จุดนี้ ดังแสดงในรูปที่ 2.9

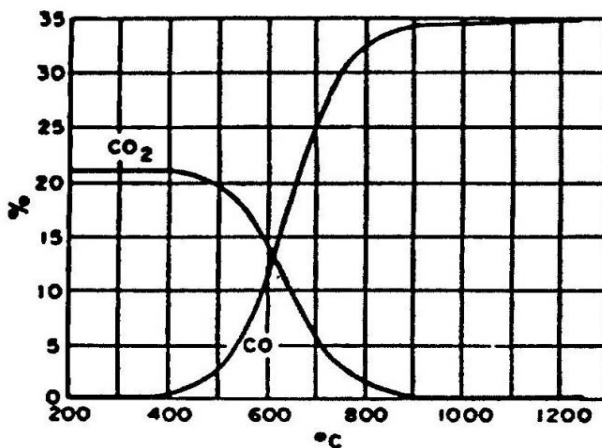


รูปที่ 2.9 พลังงานทั้งหมดของระบบในสภาวะตลอดเส้นทางของ
การเปลี่ยนแปลงในระบบ (สวทช, 2544)

(2) เส้นกราฟสมดุล (Equilibrium Curve) ในรูปที่ 2.9 แสดงเส้นกราฟสมดุลที่คำนวณจากปฏิกิริยาบูดูยาร์ด (Boudouard Reaction) ที่ความดันหนึ่งบรรยากาศที่อุณหภูมิ 650 องศาเซลเซียส แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ร้อยละ 40 ถูกเปลี่ยนเป็นแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ซึ่งตรงกับค่าทดลองของนายบูดูยาร์ด ในรูป 2.10 ที่อุณหภูมิสูงการเปลี่ยนแปลงให้ได้แก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ จะเปลี่ยนได้มากขึ้น ปฏิกิริยาบูดูยาร์ดเป็นปฏิกิริยารีดักชันเปลี่ยนแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์เป็นแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ คือเป็นปฏิกิริยาดูดความร้อนสูง ความสามารถในการคงปฏิกิริยาอยู่ได้นั้นเนื่องจากมีความร้อนที่คายออกจากปฏิกิริยาเผาไหม้ทำให้อุณหภูมิแก๊สในโซนรีดักชันลดลง ในทางปฏิบัติไม่ใช่แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ทั้งหมดในโซนเผาไหม้จะถูกเปลี่ยนเป็นแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ ในกรณีเครื่องผลิตแก๊สขนาดใหญ่ จะมีแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ที่ไม่ได้ถูกเปลี่ยนเป็นแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ปนออกมาไม่เกินร้อยละ 1 ซึ่งถือว่าเป็นที่น่าพอใจ เนื่องจากการที่โซนรีดักชันมีพื้นที่มากขึ้น ระยะเวลาที่พิกตัว (residence time) ของแก๊สในโซนนี้จะนานขึ้นอุณหภูมิก็จะค่อย ๆ ลดลงได้ แต่กรณีเตาปฏิกรณ์ผลิตแก๊สขนาดเล็กแบบเคลื่อนย้ายได้มักมีแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ปนอยู่ในแก๊สผลิตภัณฑ์มาก กว่าคืออาจมากถึงร้อยละ 3 เพราะแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ไม่ถูกเปลี่ยนเป็นคาร์บอนมอนอกไซด์ คือแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ถูกออกซิไดซ์ด้วยแก๊สออกซิเจนในอากาศที่รั่วเข้ามา และแก๊สไนโตรเจนในอากาศไม่ปรากฏอยู่ในแก๊สผลิตภัณฑ์ที่ได้ทำให้ค่าความร้อนของแก๊สผลิตภัณฑ์ที่ได้ลดลง



รูปที่ 2.10 เส้นกราฟสมดุลของปฏิกิริยาบูดูยาร์ดที่ 1 บรรยากาศ (สวทช, 2544)



รูปที่ 2.11 สัดส่วนแก๊ส CO ในแก๊สผลิตภัณฑ์ทางทฤษฎีที่ 1 บรรยากาศ (สวทช, 2544)

2.5.1 ปฏิกิริยาเคมีที่เกิดขึ้นในโซนรีดักชัน

ในโซนรีดักชันไม่ใช่เพียงแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ที่ได้จากโซนเผาไหม้แต่ยังมีไอน้ำที่มาจากความชื้นซึ่งไปทำปฏิกิริยากับแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ได้แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์และแก๊สไฮโดรเจนตามปฏิกิริยา Water Gas Shift ทำให้เกิดแก๊สไฮโดรเจนเพิ่มขึ้นและคาร์บอนมอนอกไซด์ลดลง แต่แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์เพิ่มขึ้นในแก๊สผลิตภัณฑ์ที่ได้ทางทฤษฎี

เมื่อคำนวณจากปฏิกิริยาบูดูอาร์ด (Boudouard Reaction) โดยใช้สัดส่วนแก๊สออกซิเจนและแก๊สไนโตรเจนในอากาศแห้ง ร้อยละ 21 และร้อยละ 79 ตามลำดับ และสมมติแก๊สผลิตภัณฑ์เป็น แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ล้วน ๆ จะได้เส้นกราฟดังรูป 2.11 เป็นกราฟแสดงการเปลี่ยนแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ให้กลายเป็นแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์และเปลี่ยนทั้งหมดที่อุณหภูมิสูง ๆ จะได้แก๊สแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์เพียงร้อยละ 35 แต่ในทางปฏิบัติอาจไม่ถึงร้อยละ 35 เพราะมีความชื้นในอากาศและมีไฮโดรเจนเป็นองค์ประกอบอยู่ในเชื้อเพลิง ทำให้เกิดปฏิกิริยา water gas คือน้ำทำปฏิกิริยากับคาร์บอนได้แก๊สไฮโดรเจนเพิ่มขึ้นในองค์ประกอบของแก๊สผลิตภัณฑ์ มีผลทำให้สัดส่วนแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ลดลงในแก๊สผลิตภัณฑ์

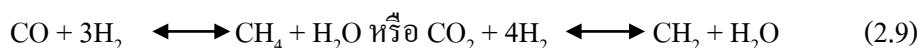
2.5.2 การเกิดแก๊สมีเทน

ในส่วนของแก๊สไฮโดรคาร์บอนที่ปนอยู่ในแก๊สผลิตภัณฑ์ โดยเฉพาะอย่างยิ่งเชื้อเพลิงเป็นชีวมวล ปฏิกิริยาภายในเตาปฏิกรณ์มีอุณหภูมิสูงพอให้กระบวนการ cracking ไปจัดเรียงโมเลกุลธาตุไฮโดรเจนและคาร์บอนของชีวมวลที่สลายตัวด้วยความร้อนในขั้นตอนการเผาไหม้ได้ แต่การจัดเรียงจะเกิดขึ้นตามเงื่อนไขภายในเตาไม่ได้มีการควบคุม ดังนั้นแก๊สไฮโดรคาร์บอนที่ปนในแก๊สผลิตภัณฑ์จะหลากหลายไม่แน่นอน เช่น แก๊สมีเทน โพรเพน เฮกเซน จนถึงที่ดำรงสถานะแก๊สไม่ได้ที่อุณหภูมิปกติ

เมื่อแก๊สไฮโดรเจนมีปริมาณมากพอและภาวะเหมาะสมพอที่จะทำปฏิกิริยากับอนุภาคคาร์บอนได้ จะเกิดปฏิกิริยาการเกิดแก๊สมีเทนหลังคายความร้อนออก



ปฏิกิริยาดังกล่าวเรียกว่าปฏิกิริยาการเกิดแก๊สมีเทน แต่ปฏิกิริยาไม่ได้อธิบายการเกิดที่แท้จริงของแก๊สมีเทน เนื่องจากแก๊สมีเทนสามารถกลับไปเป็นสารเดิมได้



เป็นปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นที่อุณหภูมิต่ำและไม่ต้องการสารเร่งปฏิกิริยา (catalyst) แก๊สมีเทนนอกจากพบได้ในโซนกลิ่นตัวยังพบได้ในบริเวณที่ไม่มีสารระเหย (volatile matter) ปริมาณแก๊สไฮโดรเจนมากพอที่จะเกิดความดันแก๊สสูงพอที่จะทำปฏิกิริยากับคาร์บอน อีกทั้งความดันภายในเตาปฏิกรณ์เท่ากับ 1 บรรยากาศเท่านั้นและคาร์บอนไม่ได้หลุดออกจากเชื้อเพลิงในโซนกลิ่นตัวได้ง่าย ดังนั้นการเกิดปฏิกิริยาแก๊สมีเทนจึงเกิดได้ยาก อย่างไรก็ตามยัง

บอกไม่ได้ชัดเจนว่าแก๊สมีเทนเกิดได้อย่างไร แต่มีการอนุมานว่าแก๊สมีเทนเกิดจากการกลั่นตัวปะปนอยู่ในแก๊สไฮโดรคาร์บอนอื่น ๆ

ในทางปฏิบัติหากต้องการให้แก๊สมีเทนมีส่วนสูง ๆ ในแก๊สผลิตภัณฑ์เพราะแก๊สมีเทนมีค่าความร้อนสูง เมื่อเทียบกับแก๊สชนิดอื่น ๆ หากสัดส่วนแก๊สมีเทนเพิ่มขึ้นเพียงเล็กน้อยก็จะสามารถเพิ่มค่าความร้อนได้มาก ตารางที่ 2.1 เป็นค่าความร้อนสูงสุด (Higher Heating Value) ของแก๊สองค์ประกอบในแก๊สผลิตภัณฑ์

ตารางที่ 2.1 ค่าความร้อนสูงสุดของแก๊สองค์ประกอบในแก๊สผลิตภัณฑ์

แก๊ส	ค่าความร้อนสูงสุด (กิโลจูล/กิโลโมล ที่ 25 องศาเซลเซียส)
ไฮโดรเจน (H ₂)	285,840
คาร์บอนมอนอกไซด์ (CO)	282,990
มีเทน (CH ₄)	890,360
อีเทน (C ₂ H ₆)	1,559,900

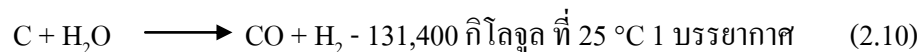
ค่าความร้อนสูงสุดเป็นพลังงานที่อยู่ในตัวของสารทุกชนิดเมื่อปลดปล่อยออกมาตอนเผาไหม้สมบูรณ์ เมื่ออุณหภูมิหลังปฏิกิริยาลดลงมาเท่ากับอุณหภูมิก่อนทำปฏิกิริยาแต่การเผาไหม้จะได้แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์และไอน้ำเสมอ ขณะการปลดปล่อยความร้อนดังกล่าวไอน้ำเองจะกลั่นตัวโดนการคายความร้อนที่ความร้อนแฝง ของการกลั่นตัวของไอน้ำเรียกว่าค่าความร้อนสูงสุด

ถ้าต้องการเพิ่มค่าความร้อนของแก๊สผลิตภัณฑ์ควรใช้อุณหภูมิสูงในเตาปฏิกรณ์ หากใช้อุณหภูมิไม่สูงพอ น้ำมันดิน (Tar) จะไม่ถูกจัดเรียงโมเลกุลใหม่ (Tar Cracking) ทำให้แก๊สผลิตภัณฑ์ที่ได้มีน้ำมันดินมาก

สารไฮโดรคาร์บอนที่ไม่สามารถกลั่นตัวก็จะปะปนอยู่ในแก๊สผลิตภัณฑ์ สามารถวัดได้ด้วยค่า THC (Total Hydro Carbon) ในทางปฏิบัติจะประมาณสัดส่วนแก๊สมีเทน (CH₄) ร้อยละ 95 และแก๊สอีเทน (C₂H₆) ร้อยละ 5 ใน THC ของแก๊สผลิตภัณฑ์ ค่า THC อาจต่ำจาก ร้อยละ 0.1 หรือมากกว่าร้อยละ 10 ขึ้นกับชนิดของเตาปฏิกรณ์ผลิตแก๊ส

2.5.3 ปฏิกิริยาเคมีที่เกี่ยวข้องกับน้ำ

ถึงแม้เตาปฏิกรณ์จะไม่มีกรดอินทรีย์ช่วยซึ่งเรียกว่าแก๊สผลิตภัณฑ์แห้ง (Dry Gasification) แต่ลำพังอากาศและชีวมวลก็มีความชื้นเพียงพอที่จะกระตุ้นปฏิกิริยา water gas ได้



ถือว่าเป็นปฏิกิริยาคูดความร้อนมาก ซึ่งจะไปชดเชยความร้อนกับปฏิกิริยา water shift



แก๊สที่ได้จากโซนรีดักชันจะมีค่าความร้อนเป็นผลบวกของค่าความร้อนของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์และไฮโดรเจน ซึ่งมีค่าใกล้เคียงกันตามตารางที่ 2.1

ในทางปฏิบัติสามารถที่จะทำให้เกิดปฏิกิริยา water gas ได้โดยการควบคุมการเป่าไอน้ำและอากาศสลับกัน ปริมาณความชื้นที่ฉีดเพิ่มเข้าไปต้องควบคุมไม่ให้มากเกินไปลดทอนความร้อนจนเหลือน้อยไม่เพียงพอกับปฏิกิริยาคูดความร้อนในปฏิกิริยา water gas ทำให้อุณหภูมิในโซนรีดักชันลดลงจนไม่สามารถกระจายไอน้ำทำให้เกิดแก๊สผลิตภัณฑ์เป็ยกเกินกว่าจะจุดติดไฟได้และค่าความร้อนลดลงมาก

2.5.4 การคำนวณในกระบวนการแก๊สซิฟิเคชัน

การคำนวณองค์ประกอบของแก๊สและค่าความร้อนสูงสุดของแก๊สผลิตภัณฑ์ตามค่าอุณหภูมิต่าง ๆ แสดง โดยการคำนวณจากปฏิกิริยา Water gas, ปฏิกิริยาการเกิดแก๊สมีเทน และปฏิกิริยา water gas shift ในสถานะสมดุล โดยสมมติว่าไม่มีการถ่ายเทพลังงานเข้าและออกจากระบบเครื่องผลิตแก๊ส การคำนวณจะเน้นที่ธาตุไฮโดรเจน คาร์บอน ออกซิเจนและไนโตรเจน แต่ไม่คำนึงถึงองค์ประกอบในเชื้อเพลิง เช่น ไม้ วัสดุ เศษ เป็นต้น และสมมติอัตราส่วนไฮโดรเจนต่อออกซิเจนน้อยกว่า

การคำนวณในสถานะสมดุลอีกวิธีหนึ่งคือการใช้อัตราส่วนสมมูล (Equivalent Ratio หรือค่า ER) เป็นค่าที่แสดงอัตราส่วนน้ำหนักของอากาศหรือแก๊สออกซิเจนต่อน้ำหนักเชื้อเพลิงแห้งที่ใช้จริงเทียบกับอัตราส่วนน้ำหนักของอากาศหรือแก๊สออกซิเจนต่อน้ำหนักเชื้อเพลิงทางทฤษฎี

$$\text{อัตราส่วนสมมูล (ER)} = \frac{\text{น้ำหนักของแก๊สออกซิเจน} / \text{น้ำหนักของเชื้อเพลิงแห้งที่ใช้จริง}}{\text{น้ำหนักของแก๊สออกซิเจน} / \text{น้ำหนักของเชื้อเพลิงแห้งทางทฤษฎี}}$$

ER เป็นอัตราส่วนหารกันจึงไม่มีหน่วยแสดงปริมาณแต่จะแสดงเป็นค่าเปรียบเทียบใช้ประเมินกระบวนการแกซิฟิเคชัน ไม่ว่าจะป็นองค์ประกอบของแก๊ส ค่าความร้อน อุณหภูมิ พลังงานเคมีที่ใช้ประโยชน์ได้และพลังงานที่รับรู้ได้ (sensible energy) ที่ไม่ค่อยมีประโยชน์ในแก๊สผลิตภัณฑ์

คุณสมบัติต่าง ๆ ของแก๊สผลิตภัณฑ์มีความสัมพันธ์กับตัวแปรเช่น อุณหภูมิและค่า ER โดยค่า ER สามารถแสดงค่าอัตราส่วนสูงสุดและต่ำสุด กรณีที่ ER มีค่าต่ำสุดเท่ากับศูนย์ นั้นเป็นกรณีของการสลายตัวด้วยความร้อนโดยไม่มีแก๊สออกซิเจนจากภายนอก ซึ่งเรียกว่า กระบวนการไพโรไลซิส (Pyrolysis) แต่กรณี ER สูงสุดเท่ากับ 1 แสดงถึงการเผาไหม้ที่สมบูรณ์ตามทฤษฎี ส่วนค่า ER ที่อยู่ระหว่าง 0 ถึง 1 เป็นค่าที่พบในทางปฏิบัติ หมายถึงช่วง ER ของกระบวนการแกซิฟิเคชันจะมีค่า 0.2 ถึง 0.4 ซึ่งเป็นการเผาไหม้ไม่สมบูรณ์ (Partial Combustion) ค่า ER สูงเกือบเท่า 1 แสดงว่าเครื่องผลิตแก๊สหรือเตาปฏิกรณ์เกิดการชำรุดจากการไหม้ลามข้ามโซน (Bridging) หรือการหลอมจับก้อนของเชื้อเพลิง (Clinker) การเพิ่มขึ้นของอุณหภูมิอย่างรวดเร็วโซนที่อยู่ข้างล่างบอกรู้ถึงการเผาไหม้สมบูรณ์

2.5.5 พลังงานของแก๊สผลิตภัณฑ์

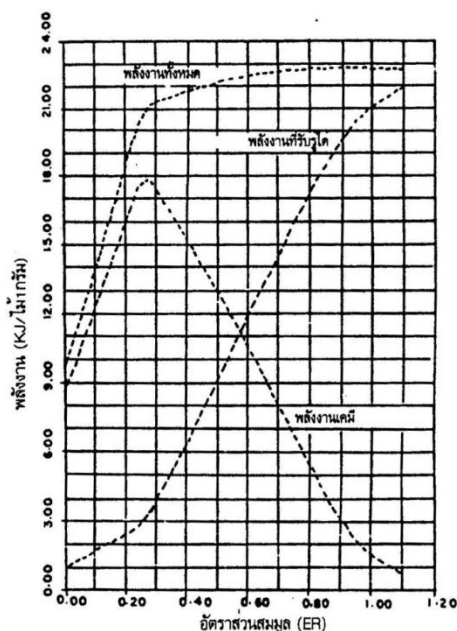
พลังงานทั้งหมดของแก๊สผลิตภัณฑ์ที่สามารถนำไปใช้ประโยชน์จากความร้อนมีอยู่ 2 ส่วนร่วมกัน คือ

(ก) ความร้อนที่รับรู้ได้ (Sensible Heat) โดยแสดงด้วยค่าอุณหภูมิซึ่งจะถ่ายเทความร้อนออกจากแก๊สขณะลดอุณหภูมิหรือเพิ่มแรงดันจนกระทั่งควบแน่นเป็นของเหลว

(ข) พลังงานเคมีเป็นพลังงานที่มีอยู่ในแก๊สแต่ละชนิดในแก๊สผลิตภัณฑ์มีค่าความร้อนและจุดติดไฟได้ เช่น แก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ (CO), แก๊สไฮโดรเจน (H₂), แก๊สมีเทน (CH₄) และแก๊สไฮโดรคาร์บอนอื่น ๆ (C_nH_m) สัดส่วนของแก๊สแต่ละชนิดจะกำหนดค่าความร้อนของแก๊สผลิตภัณฑ์

การใช้งานแก๊สผลิตภัณฑ์ ส่วนใหญ่มักจะทำให้แก๊สผลิตภัณฑ์เย็นลง ควบแน่น เพื่อการแยกน้ำ, น้ำมันดิน (Tar) และไอน้ำมันออกจากแก๊สผลิตภัณฑ์เพื่อให้เหมาะกับการใช้งานในเครื่องยนต์และอุปกรณ์ต่าง ๆ จึงเป็นเหตุผลที่ไม่ระบุค่าความร้อนของแก๊สผลิตภัณฑ์ด้วยค่า

พลังงานทั้งหมดจะใช้ค่าความร้อนซึ่งหมายถึงพลังงานเคมี ในรูปที่ 2.12 เป็นเส้นกราฟพลังงาน ทั้ง 3 ค่าของแก๊สผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการแก๊สซิเคชันไม้ที่ 1 บรรยากาศ โดยแปรค่า ER จะเห็นว่า ค่าสูงสุดของพลังงานเคมีจะเกิดขึ้นที่ ER เท่ากับ 0.275 (สำนักงานพัฒนาวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีแห่งชาติ [สวทช.], 2544)



รูปที่ 2.12 การเผาไหม้ที่ใช้ค่า ER ต่าง ๆ และพลังงานทั้ง 3 ประเภทที่ได้ (สวทช., 2544)

เมื่อเพิ่มระดับการใช้แก๊สออกซิเจนในการเผาไหม้สูงขึ้นจนเข้าใกล้การเผาไหม้สมบูรณ์ นั่นคือ ER เข้าใกล้ 1 ค่าพลังงานเคมีในปฏิกิริยาส่วนใหญ่จะถูกเปลี่ยนเป็นความร้อนที่รับรู้ได้ ทำให้ความร้อนที่รับรู้ได้สูงขึ้นแทน ผลคือพลังงานทั้งหมดแทบไม่เปลี่ยนแปลง ดังนั้นค่าพลังงานทั้งหมดจะไม่ตอบสนองกับการเปลี่ยนแปลงค่า ER ในช่วงที่มีการเผาไหม้สมบูรณ์

2.6 ระบบการผลิตเชื้อเพลิงแก๊ส

ในปัจจุบันกระบวนการแก๊สซิเคชันมีการผลิตแก๊สเชื้อเพลิงอยู่ 3 ระบบ คือ

(ก) การผลิตแก๊สเชื้อเพลิงที่มีค่าความร้อนต่ำ (Low Heating Value gas or Low Btu gas) เชื้อเพลิงแก๊สที่ได้มีค่าความร้อนประมาณ $3.3 - 5.6 \text{ MJ/m}^3$ ($90 - 150 \text{ Btu/SCF}$) เกิดจากการเผาไหม้บางส่วนของถ่านกับอากาศ โดยมากมักจะมีไอน้ำอยู่ด้วย ปฏิกิริยาเป็นดังนี้





องค์ประกอบที่สามารถเผาไหม้ได้ (Combustible Components) ของแก๊สผลิตภัณฑ์คือ คาร์บอนมอนอกไซด์ และไฮโดรเจนที่เจือจางอยู่ในคาร์บอนไดออกไซด์และไนโตรเจน แก๊สจะมีอุณหภูมิเปลวไฟ (flame temperature) ซึ่งมีการนำมาใช้อย่างกว้างขวางในการผลิตไฟฟ้าสำหรับอุตสาหกรรมขนาดเล็กในปัจจุบัน

(ข) การผลิตแก๊สเชื้อเพลิงที่มีค่าความร้อนปานกลาง (Medium Heating Value Gas or Medium Btu Gas) แก๊สเชื้อเพลิงที่ได้มีค่าความร้อนประมาณ $9.3\text{-}20.5 \text{ MJ/m}^3$ (250-550 Btu/SCF) กระบวนการนี้ใช้ออกซิเจนบริสุทธิ์ที่ได้จากการแยกออกจากอากาศเพื่อใช้ในการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันบางส่วน (Partial Oxidation) การไม่มีไนโตรเจนทำให้ค่าความร้อนสูงขึ้น

(ค) การผลิตแก๊สเชื้อเพลิงที่มีค่าความร้อนสูง (High Heating Value Gas or High Btu Gas) ค่าความร้อนของแก๊สเชื้อเพลิงที่ได้เทียบเท่ากับ Synthesis Gas (SNG) ส่วนประกอบของแก๊สเป็นมีเทนเกือบบริสุทธิ์จาก Medium Btu Gas เปลี่ยนเป็น SNG โดยกระบวนการเมทานชัน (Methanation) ที่อุณหภูมิต่ำ Catalyst process เกิดปฏิกิริยาของคาร์บอนมอนอกไซด์ กับไฮโดรเจน ได้มีเทนและน้ำค้างสมการ



เมื่อผ่านการทำให้แห้งจะได้แก๊สที่มีคุณสมบัติใกล้เคียงกับแก๊สบริสุทธิ์ (เดชาวิทย์ พัวพิไล, 2551)

2.7 การจำแนกประเภทของเตาปฏิกรณ์

เพื่อให้เข้าใจเกี่ยวกับปฏิกิริยาเคมีที่เกิดขึ้นภายในเตาปฏิกรณ์ ปฏิกิริยาทั้งหมดดำเนินภายใต้สภาวะสมดุล ลักษณะรูปทรงภายในของเครื่องผลิตแก๊สหรือเตาปฏิกรณ์จะกำหนดกระบวนการทางฟิสิกส์ที่ช่วยให้เชื้อเพลิง แก๊สออกซิเจนหรือแก๊สอื่น ๆ รวมทั้งน้ำจะคลุกเคล้าได้ทั่วพอที่จะทำให้กระบวนการทางเคมีดำเนินไปสู่สภาวะสมดุลได้ จุดทำงานของ ER และธรรมชาติของเชื้อเพลิงจะกำหนดคุณสมบัติของแก๊สผลิตภัณฑ์ที่ได้ เช่น สัดส่วนแก๊ส ค่าความร้อน สารปนเปื้อน (น้ำมันดินหรือขี้เถ้า) ดังนั้นรูปแบบของเครื่องผลิตแก๊สจะมีผลต่อการทำงานภายในเครื่องผลิตแก๊สแตกต่างกันไปและให้แก๊สที่เหมาะสมกับการใช้งานต่าง ๆ กัน

การจำแนกประเภทของเตาปฏิกรณ์ มีการจำแนกตามลักษณะต่าง ๆ กันเช่น

1. แยกตามขนาด (Scale) คือขนาดเล็ก ขนาดกลางและขนาดใหญ่

2. แยกตามลักษณะการติดตั้งใช้งาน คือแบบเคลื่อนย้าย (Portable) และเครื่องติดตั้งกับที่ (Stationery)
3. แยกตามการใช้งานคือ เผาตรง (Direct Heat) และใช้เป็นต้นต้อนกำลัง (Prime Mover) การใช้เป็นต้นกำลังจะอาศัยค่าความร้อนของแก๊สผลิตภัณฑ์ไปกระตุ้นสันดาปให้เกิดการขยายตัวในพื้นที่จำกัดของลูกสูบในเครื่องยนต์สันดาปภายใน (Internal Combustion Engine ICE) เกิดแรงบิดที่เพลามากพอที่จะใช้เป็นต้นกำลังจุดอุปกรณ์สร้างงานต่าง ๆ เช่น ปั๊มน้ำ เครื่องปั่นไฟ (Generator) และยานยนต์ เป็นต้น
4. แยกตามลักษณะของอากาศที่ไหลเข้า คือแบบไหลขึ้น (Updraft Gas Producer) แบบไหลลง (Downdraft Gas Producer) และแบบไหลขวาง (Crossdraft Gas Producer)
5. แยกตามลักษณะการเคลื่อนไหลของเชื้อเพลิงภายในเตาปฏิกรณ์คือแบบเชื้อเพลิงนิ่ง (Fixed Bed Gas Producer) และแบบเชื้อเพลิงฟุ้งกระจาย (Fluidized Bed Gas Producer) เตาชนิด Up - draft, Down - draft และ Cross - draft จัดรวมอยู่ใน Fixed Bed Gas Producer

ตลอดช่วง 75 ปีที่ผ่านมา (ปัจจุบันปี พ.ศ. 2553) การพัฒนาเครื่องผลิตแก๊สหรือเตาปฏิกรณ์ขนาดเล็กและขนาดกลางมีความก้าวหน้าไม่มากนัก ส่วนใหญ่จะพัฒนาที่วัสดุตัวถังของเครื่องผลิตแก๊สเป็นอัลลอยด์ วัสดุทนไฟและการคำนวณความร้อน เพราะเครื่องผลิตแก๊สขนาดเล็กและขนาดกลางมีโครงสร้างไม่ซับซ้อน ส่วนใหญ่เป็นรูปทรงกระบอกสำหรับบรรจุเชื้อเพลิงพร้อมตะแกรง (Grate) รองรับ มีทางเข้าอากาศ ทางออกสำหรับแก๊สผลิตภัณฑ์

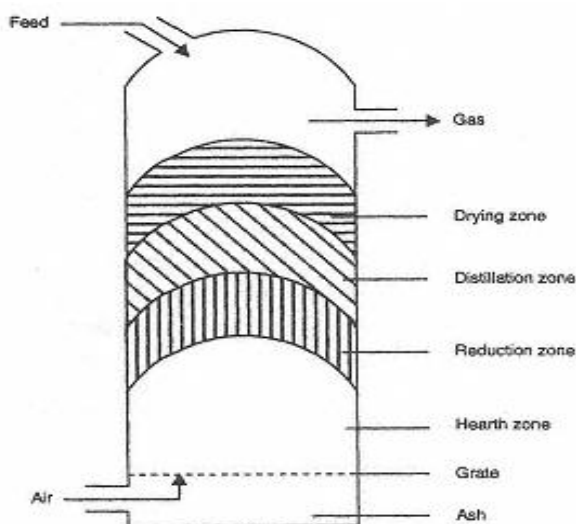
ในวิทยานิพนธ์เล่มนี้จะกล่าวถึงเตาปฏิกรณ์ชนิดไหลขึ้น (Up - draft Gas Producer) แบบไหลลง (Down - draft Gas Producer) และแบบไหลขวาง (Cross - draft Gas Producer) ที่เป็นชนิด เบดนิ่ง (Fixed Bed) ดังหัวข้อต่อไปนี้

2.7.1 เตาปฏิกรณ์แบบไหลขึ้น (Up - draft Gas Producer)

เตาผลิตแก๊สแบบนี้เป็นแบบที่ง่ายที่สุด ชั้นล่างสุดจะเป็นชั้นเผาไหม้ ชั้นกลั่นสลายชั้นรีดักชันและชั้นลดความชื้น ขณะเกิดกระบวนการแก๊สฟิเคชันในรูปที่ 2.13 เชื้อเพลิงที่อยู่ด้านบนจะทยอยเลื่อนลงมาไสโซนเผาไหม้ส่วนทิศทางการแก๊สที่เข้าทางด้านล่างและลอยขึ้นด้านบน ขึ้น

แรกการเผาไหม้จะได้แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ (CO_2) ลอยขึ้นไปยังโซนรีดักชัน ซึ่งมีคาร์บอนที่ร้อนอยู่มาก CO_2 เกิดปฏิกิริยากับอนุภาคคาร์บอนในเชื้อเพลิงได้แก๊ส คาร์บอนมอนอกไซด์ รวมทั้งแก๊สอื่น ๆ ที่ติดไฟได้ในแก๊สผลิตภัณฑ์ลอยขึ้นและไหลออกจากเตาปฏิกรณ์ด้านบน จุดเด่นของเตาเผาชนิดนี้คือสามารถเพิ่มแก๊สผลิตภัณฑ์ได้โดยการใช้ไอน้ำเข้าช่วย นอกจากนี้ยังสามารถใช้กับชีวมวลที่มีความชื้นสูงได้ถึงร้อยละ 50

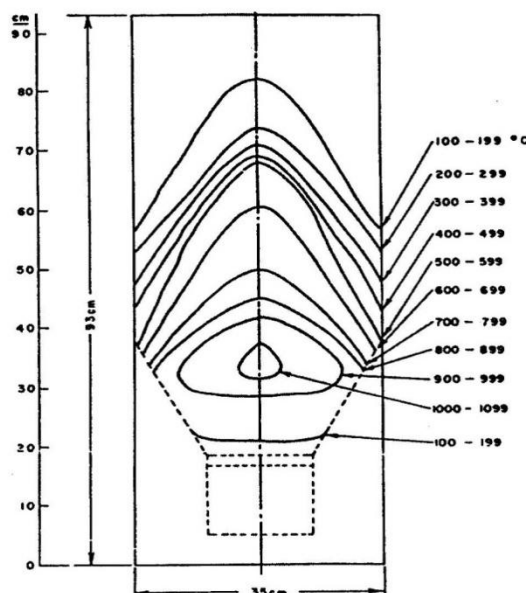
เตาชนิดนี้มีประสิทธิภาพสูงที่สุด เนื่องจากขณะที่แก๊สผลิตภัณฑ์ลอยขึ้นจะมีการแลกเปลี่ยนความร้อนที่สัมผัสได้ (Sensible Heat) จากแก๊สผลิตภัณฑ์ให้กับเชื้อเพลิงชั้นบนถัดขึ้นไปเพื่ออบแห้งและอุ่นเชื้อเพลิงก่อน ทำให้มีการอนุรักษ์ความร้อนไม่ต้องมีอุปกรณ์ลดอุณหภูมิให้กับแก๊สผลิตภัณฑ์ก่อน นำไปใช้งานขับเคลื่อนเครื่องยนต์ ส่วนในรูปที่ 2.14 เป็นรูปแบบอุณหภูมิที่กระจายอยู่ภายในเครื่องผลิตแก๊ส มีลักษณะลูกโชน (Incandescent) เหมือนฟุ่มเปลวเทียนเป็นชั้น ๆ ซ้อนกัน อุณหภูมิจะเท่ากันในชั้นเดียวกัน



รูปที่ 2.13 เตาปฏิกรณ์แบบไหลขึ้น (Up - draft Gas Producer) (Quaak, 1999)

สารที่เกิดขึ้นในโซนกลั่นตัวและโซนอบแห้งจะมีทั้งน้ำ น้ำมันดิน (Tar) และไอน้ำของน้ำมันที่มีโครงสร้างโมเลกุลซับซ้อนมาก สารดังกล่าวอยู่ห่างจากโซนเผาไหม้ ทำให้มีอุณหภูมิไม่สูงพอที่จะทำให้โมเลกุลซับซ้อนจัดเรียงกันใหม่ (Cracking) ได้และติดพวงไปกับแก๊สผลิตภัณฑ์ และเมื่ออุณหภูมิลดลงถึง 125 - 400 องศาเซลเซียส ก็จะถูกกลั่นตัวที่ทางออกของแก๊สอยู่ด้านบนสุดของทรงกระบอกมักจะมีสารระเหยและน้ำมันดินปนอยู่มาก ดังนั้นหากต้องการนำแก๊สผลิตภัณฑ์ที่ผลิตได้จากเตาชนิดนี้จึงเหมาะที่จะนำมาใช้เชื้อเพลิงให้กับกระบวนการที่ต้องการเผาไหม้โดยตรง

เช่น กระบวนการอบแห้ง กระบวนการทางอุตสาหกรรมบางชนิด เป็นต้น ซึ่งพวกสารระเหยบางชนิดที่เป็นเชื้อเพลิงจะถูกเผาได้ง่ายทำให้เพิ่มค่าความร้อนของแก๊สผลิตภัณฑ์ให้สูงขึ้น



รูปที่ 2.14 รูปแบบอุณหภูมิในเครื่องผลิตแก๊สแบบไหลขึ้น

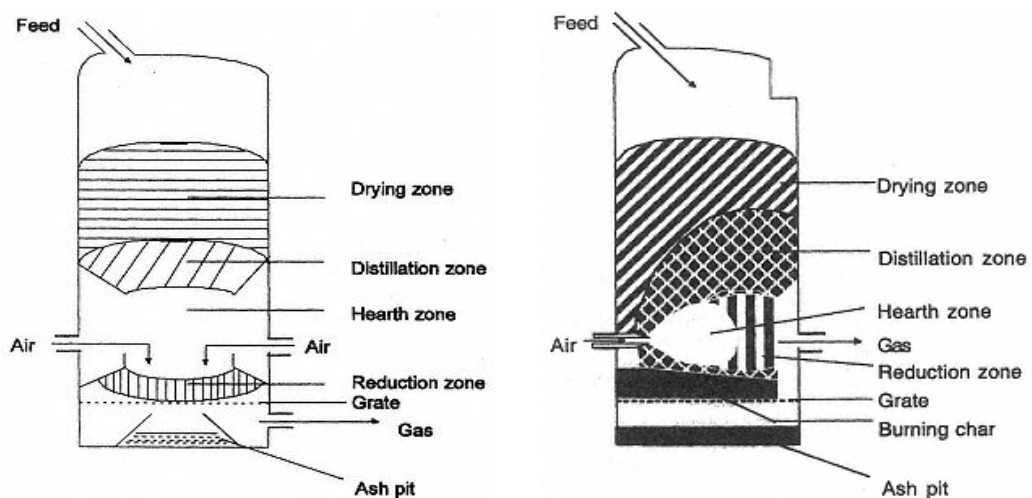
2.7.2 เตาปฏิกรณ์แบบไหลลง (Down - draft Gas Producer)

เนื่องจากเตาปฏิกรณ์แบบไหลขึ้นจะผลิตแก๊สที่มีไอของน้ำมันดินที่ยังไม่สามารถจัดเรียงโมเลกุลได้ ทำให้มีปัญหาหากนำแก๊สผลิตภัณฑ์ไปใช้กับเครื่องยนต์สันดาปภายใน จึงมีพัฒนาการในด้านการผลิตเตาแบบไหลลง ซึ่งจะให้ อากาศไหลลง แก๊สผลิตภัณฑ์ที่ได้จะออกทางด้านล่าง ดังแสดงในรูปที่ 2.15 (ก) ชั้นล่างสุดจะเป็นชั้นรีดักชัน ชั้นเผาไหม้ ชั้นกลั่นสลายและชั้นลดความชื้น อากาศจะถูกส่งให้ไหลสู่ชั้นเผาไหม้และไหลลงไปสู่ชั้นรีดักชันซึ่งอยู่ด้านล่าง ซึ่งพบว่าเตาผลิตแก๊สแบบไหลลงมีโครงสร้างที่เป็นคอคอด (Throat) เป็นส่วนที่มีพื้นที่หน้าตัดลดลง ความสามารถที่จะทำให้น้ำมันดินเกิดใน โชนกลั่นสลายถูกจัดเรียงโมเลกุลใหม่ทำให้แก๊สผลิตภัณฑ์สะอาดได้นั้นจะขึ้นอยู่กับคอคอดและตำแหน่งของอากาศเข้า ก็คือต้องทำให้เกิดการเผาไหม้แบบสมบูรณ์โดยมีแก๊สออกซิเจนป้อนอย่างสม่ำเสมอเท่ากันทุกบริเวณ โครงสร้างแบบคอคอดนี้เป็นอุปสรรคต่อการไหลลงของเชื้อเพลิง ส่วนช่องอากาศเข้ากึ่งกลางของเครื่องที่ชี้ขึ้นบนอาจทำให้เกิดปัญหาที่มีการเผาไหม้ข้ามโชนได้ ทำให้ความร้อนกระจายออก อุณหภูมิโชนเผาไหม้ไม่เพียงพอกับการเรียงโมเลกุลของน้ำมันดินได้ และยังพบว่าเตาผลิตแก๊สแบบไหลลงนี้ไม่เหมาะกับเชื้อเพลิงที่มีสัดส่วนชี้ถ้ำและความชื้นสูง รวมถึงเชื้อเพลิงที่เกิดชี้ถ้ำหลอมจนเหลว (slag) ได้ง่าย แก๊สร้อนไม่สามารถลอยขึ้นไปสู่ความชื้นในโชนกลั่นสลายได้เหมือนเช่นเตาแบบไหลขึ้น ทำให้ประสิทธิภาพ

ลดลงและจัดการกับความชื้นยากหากความชื้นสูงเกินร้อยละ 20 ส่วน slag ที่เกิดขึ้นในโชนเผาไหม้ จะไหลลงข้างล่างเมื่อเย็นลงจะจับแข็งในโชนรีดักชัน เกิดการขวางทางอากาศและเชื้อเพลิง สารระเหยจากชั้นกลั่นสลายที่อยู่เหนือชั้นเผาไหม้ที่อุณหภูมิ 900 – 1,200 องศาเซลเซียส สารระเหยต่าง ๆ จะถูกเผาไปทำให้เกิดผลิตภัณฑ์ที่ได้ออกมานั้นปราศจากสารระเหยจึงเหมาะที่จะนำไปใช้กับ เครื่องยนต์สันดาปภายใน ข้อเสียของเตาชนิดนี้คือจะเกิดการเผาไหม้อย่างรุนแรงในชั้นเผาไหม้ จึงต้องใช้วัสดุที่ทนความร้อนสูง อุณหภูมิเฉลี่ยของแก๊สผลิตภัณฑ์ที่ออกจากเตาค่อนข้างสูงมากคือ ประมาณ 450 – 550 องศาเซลเซียส ดังนั้นจึงมีความจำเป็นต้องติดตั้งเครื่องแลกเปลี่ยนความร้อน ขนาดใหญ่ด้วย

2.7.3 เตาปฏิกรณ์แบบไหลขวาง (Cross - draft Gas Producer)

เตาปฏิกรณ์แบบไหลขวางนี้เป็นแบบที่เล็กและเบาที่สุดเมื่อเทียบกับเตาแบบไหลขึ้นและไหลลง ทิศทางของการไหลอากาศจะตั้งฉากกับแนวแกนของเตา ดังแสดงในรูป ที่ 2.15 (ข) อากาศจะถูกส่งตรงไปยังชั้นเผาไหม้และไปต่อยังชั้นรีดักชัน ซึ่งทั้ง 2 ชั้นนี้จะเป็นชั้นเล็ก ๆ วางเรียงกันตามแนวนอน อุณหภูมิเฉลี่ยของแก๊สผลิตภัณฑ์ที่ออกมาจากเตาจะไม่สูงมากเหมือนเตาแบบไหลลง ชีวมวลจะถูกป้อนจากทางด้านบนของเตาเช่นเดียวกับเตาทั้ง 2 แบบดังที่ได้กล่าวไป ข้อดีของเตาชนิดนี้คืออุณหภูมิของแก๊สผลิตภัณฑ์จะสูง ช่วงเดินทางของแก๊สสั้นทำให้ต้องใช้ความเร็วสูงทำให้โอกาสที่แก๊สจะอยู่ได้ครบช่วงปฏิกิริยาน้อยลง ทำให้แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์บางส่วนเท่านั้นที่ถูกเปลี่ยนเป็นแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ ส่วนข้อดีของเตาชนิดนี้คือสามารถผลิตแก๊สได้เร็วกว่าแบบอื่น และอุณหภูมิในเตาไม่สูงมากนัก



รูปที่ 2.15 (ก) เตาปฏิกรณ์แบบไหลลง (Down - draft Gas Producer)

(ข) เตาปฏิกรณ์แบบไหลขวาง (Cross - draft Gas Producer) (Quaak, 1999)

การเปรียบเทียบเตาผลิตแก๊สแบบไหลขึ้น , แบบไหลลง และแบบขวางโดยทาง ทฤษฎีในเรื่องประสิทธิภาพ พบว่าประสิทธิภาพของเตาผลิตแก๊สแบบไหลขึ้นจะสูงที่สุด (สวทช., 2544) ขณะที่แบบไหลขวางจะต่ำสุด เนื่องจากอุณหภูมิที่แก๊สขาออกของเตาแบบไหลลงและไหล ขวางสูงกว่า ในเรื่องของความร้อนของแก๊สที่ได้จากเตาปฏิกรณ์แต่ละแบบจะไม่สามารถ เปรียบเทียบได้เพราะขึ้นอยู่กับเชื้อเพลิงและสภาวะการทำงาน

ถ้าเปรียบเทียบสัดส่วนแก๊สที่พบว่าแก๊สหลัก ๆ ในแก๊สผลิตภัณฑ์จะเป็นแก๊ส ไฮโดรเจน (H_2) และคาร์บอนมอนอกไซด์ (CO) ซึ่งมีความร้อนใกล้เคียงกันดังตารางที่ 2.1 คืออยู่ ในช่วง 28,000 กิโลจูล/กิโลโมล หากอุณหภูมิสูงการทำงานจะไม่คงที่ และอุณหภูมิอาจสูงพอที่จะ สามารถสลายแก๊สมีเทนได้ หากแก๊สมีเทนเล็ดลอดออกไปกับแก๊สผลิตภัณฑ์ก็จะได้ค่าความร้อน สูงขึ้นอย่างมีนัยสำคัญ เพราะค่าความร้อนของแก๊สมีเทนนั้นมีค่าสูงซึ่ง ค่าความร้อนต่ำสุด (Lower Heating Value :LHV) ของแก๊สผลิตภัณฑ์ หาได้จากค่าเฉลี่ยของค่าความร้อนด้วยวิธีถ่วงน้ำหนักใน องค์ประกอบของแก๊ส เช่น แก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ (CO), แก๊สไฮโดรเจน (H_2), แก๊สมีเทน (CH_4) และแก๊สไฮโดรคาร์บอน (C_nH_n) ที่มีโมเลกุลใหญ่

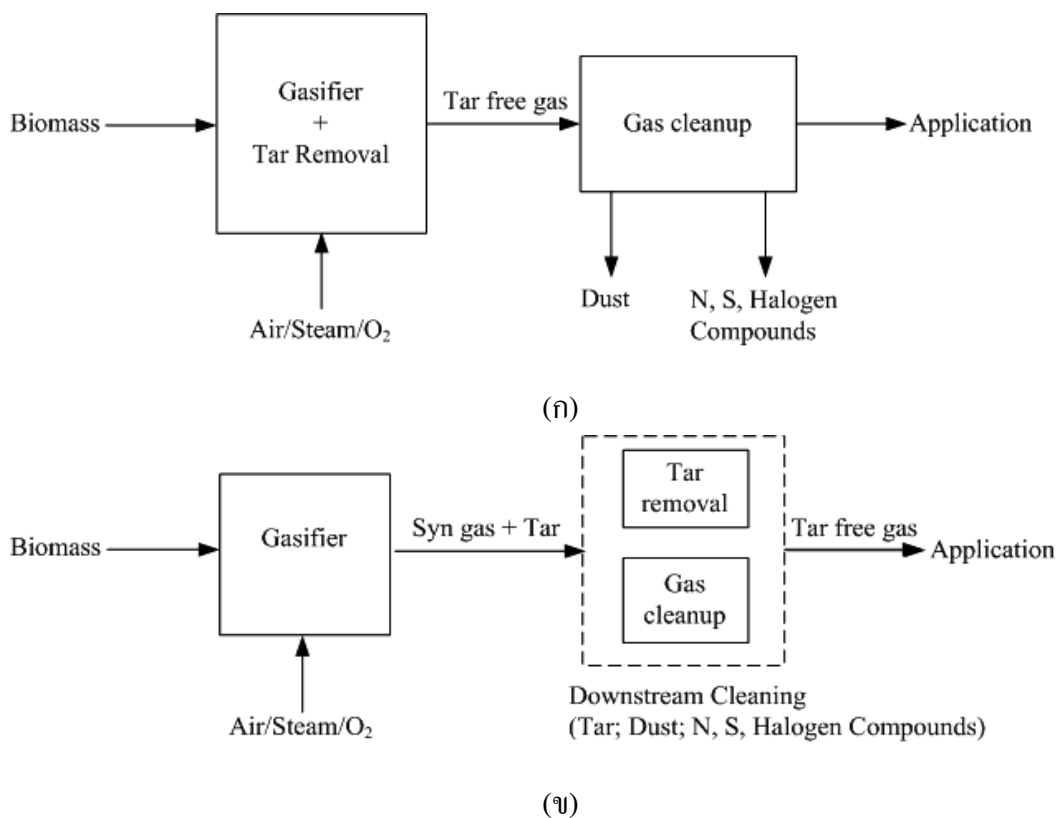
2.8 การปรับปรุงคุณภาพแก๊สผลิตภัณฑ์

ผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นในกระบวนการแกซิฟิเคชันของชีวมวลได้แก่ แก๊สสังเคราะห์ ซึ่งหมายถึงแก๊สผสมกันระหว่างแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์และแก๊สไฮโดรเจน และน้ำมันดิน (Tar) ซึ่งน้ำมันดินนั้นเป็นปัญหาอย่างยิ่ง เนื่องจากมีลักษณะข้นเหนียวคล้ายน้ำยางสีดำ สามารถควั่น ส่วนต่าง ๆ ของระบบ ทำให้ระบบเกิดการอุดตันได้ และมีกรดเป็นองค์ประกอบทำให้เกิดการกัด กร่อนได้อีกด้วย ดังนั้นจึงมีงานวิจัยมากมายเพื่อกำจัด ทำลายหรือเปลี่ยนสภาพน้ำมันดินใ ้ที่เป็น ผลิตภัณฑ์ที่ใช้ประโยชน์ได้เช่น เปลี่ยนเป็นแก๊สสังเคราะห์ เป็นต้น วิธีที่ใช้ลดปริมาณของน้ำมันดิน ที่เกิดขึ้นแบ่งเป็น 2 วิธีคือ วิธีปฐมภูมิและวิธีทุติยภูมิ (Devi, 2003)

2.8.1 วิธีปฐมภูมิ (Primary method)

เป็นการกำจัดน้ำมันดินโดยทำในขั้นตอนของกระบวนการแกซิฟิเคชันเพื่อให้ได้ เป็นแก๊สสะอาดที่สามารถนำไปใช้งานได้เลยในขั้นตอนเดียว ดังรูปที่ 2.16 (ก) แต่วิธีนี้ยังต้อง ทำการค้นคว้า วิจัยอีกมาก ยังไม่สามารถนำมาใช้ในเชิงการค้าได้ วิธีการลดน้ำมันดินมี 3 ประการ คือประการแรกต้องหาสภาวะการทำแกซิฟายที่เหมาะสม ซึ่งมีบทบาทสำคัญยิ่งเนื่องจากมีผลต่อ การเปลี่ยนรูปคาร์บอน (carbon conversion) องค์ประกอบแก๊สผลิตภัณฑ์ การเกิดน้ำมันดินและการ กำจัดน้ำมันดิน พารามิเตอร์ที่สำคัญที่สุดคือ อุณหภูมิ ความดัน ชนิดของตัวกลางการแกซิฟาย

(gasifying medium) เช่น ไอน้ำ ออกซิเจนและอากาศ อัตราส่วนระหว่างออกซิเจนและวัตถุดิบชีวมวล (Equivalence ratio, ER) ระยะเวลาแก๊สสัมผัสวัตถุดิบชีวมวล (resident time) เป็นต้น ซึ่งการเลือกพารามิเตอร์ต่าง ๆ นั้นยังขึ้นกับประเภทของเตาแก๊สไฟเออร์ด้วย ประการที่สองคือ การใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นสารเติมแต่ง (catalyst and additive) ในกระบวนการแก๊สไฟเออร์มีการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยามากมายเพื่อเพิ่มประสิทธิภาพ เช่น Ni-base catalyst, dolomite, zeolite, olivine และ alumina เป็นต้น และประการสุดท้ายคือ การออกแบบรูปแบบเตาปฏิกรณ์แก๊สไฟเออร์ให้เหมาะสม อย่างไรก็ตามผลิตภัณฑ์ที่จะทำให้บริสุทธิ์ปราศจากน้ำมันดินในขั้นตอนเดียวนั้นทำได้ยาก



รูปที่ 2.16 ระบบการลดปริมาณของน้ำมันดิน (ก) วิธีปฐมภูมิ (ข) วิธีทุติยภูมิ (Devi, 2003)

2.8.2 วิธีทุติยภูมิ (Secondary method)

การลดปริมาณน้ำมันดินโดยวิธีนี้ คือการปรับปรุงคุณภาพของผลิตภัณฑ์แก๊สร้อนที่ผ่านออกมาจากเตาแก๊สไฟเออร์ซึ่งมีน้ำมันดินรวมอยู่ด้วย ซึ่งมีทั้งวิธีทางกายภาพและทางเคมี กล่าวคือ วิธีทางกายภาพเป็นการใช้เครื่องมือ เครื่องกลในการลดปริมาณน้ำมันดิน เช่น ไซโคลน ,

ตัวกรอง และสเปรย์น้ำ (Scrubber) และวิธีทางเคมีคือการแตกโมเลกุลของน้ำมันดินด้วยความร้อน (thermal tar cracking) และการแตกตัวโมเลกุลของน้ำมันดินด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา (catalytic tar cracking)

2.9 ตัวเร่งปฏิกิริยา

โดยพื้นฐานตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นสารที่ใช้ปริมาณน้อยในระบบ เพื่อทำให้เกิดสารผลิตภัณฑ์ให้ได้มากที่สุดเท่าที่จะเป็นไปได้ภายในเวลาที่จำกัด อย่างไรก็ตามสามารถให้คำจำกัดความของตัวเร่งปฏิกิริยาได้ดังนี้ ตัวเร่งปฏิกิริยาคือ “สารที่ช่วยเพิ่มอัตราการเกิดปฏิกิริยาไปข้างหน้าของสมดุลปฏิกิริยาที่สนใจและไม่เกิดการสูญหายไปจากระบบ โดยกลไกการลดพลังงานกระตุ้น (Activation Energy) ของปฏิกิริยาให้น้อยลง ” ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในกระบวนการแกซีฟิเคชันจะเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาของโลหะกลุ่มทรานซิชัน ซึ่งถูกเตรียมให้อยู่ในรูปของแข็ง ส่วนประกอบของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นของแข็งที่อยู่ในรูปของผลหรือเม็ดนั้นแบ่งเป็น 3 ส่วนตามหน้าที่ได้แก่ สารว่องไวต่อปฏิกิริยา (Active Agent) ตัวรองรับ (Supporter) และตัวส่งเสริม (Promoter)

ในอุตสาหกรรมตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ส่วนใหญ่พบอยู่ในรูปของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นโลหะบนตัวรองรับ ด้วยเหตุผลที่ว่าตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดนี้มีข้อดีดังต่อไปนี้ (วิทยา เรื่องพรวิสุทธิ , 2534)

1. เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่สามารถจัดหาหรือเตรียมขึ้นได้ง่ายและปลอดภัย
2. สามารถใช้ได้กับเครื่องปฏิกรณ์หลายชนิด และในเครื่องปฏิกรณ์ที่ใช้ตัวกลางเป็นของเหลวสามารถนำตัวเร่งปฏิกิริยากลับมาใช้ใหม่ได้โดยการกรอง
3. อนุภาคที่เป็นโลหะอยู่แยกกันอย่างเป็นอิสระ เมื่อทำการเผาที่อุณหภูมิสูงจึงไม่ทำให้อนุภาคโลหะรวมกันเป็นอนุภาคใหญ่
4. ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดนี้ตัวรองรับหรือตัวรองรับอาจเป็นตัวส่งเสริม (Promoter) ได้ด้วย

ส่วนข้อดีอื่น ๆ ขึ้นอยู่กับสมบัติเฉพาะตัวของตัวเร่งปฏิกิริยานั้น ๆ และระบบของปฏิกิริยา ได้แก่ ธรรมชาติของโลหะ ชนิดของตัวส่งเสริมและตัวรองรับ เป็นต้น

จากความรู้ทั่วไปเกี่ยวกับการแพร่ของแก๊สพบว่า หากการแพร่ของแก๊สไม่เป็นข้อจำกัดสำหรับปฏิกิริยาแล้ว เช่นในกรณีของระบบตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธ์ (Heterogeneous

Catalyst) ที่มีตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นของแข็งและตัวทำปฏิกิริยา (Reactant) เป็นของเหลวหรือแก๊ส เนื่องจากตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นของแข็งจึงไม่มีข้อจำกัดของการแพร่ของตัวทำปฏิกิริยาเข้ามาเกี่ยวข้อง ดังนั้นอัตราเร็วของการเกิดปฏิกิริยา ที่สนใจจึงแปรผันตามความสามารถในการเพิ่มขึ้นของพื้นที่ผิวสัมผัสระหว่างพื้นที่ว่าง (Active site) ของตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีต่อตัวทำปฏิกิริยา

2.9.1 ชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยา

2.9.1.1 ตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธ์ (Homogeneous catalyst)

คือตัวเร่งปฏิกิริยาที่อยู่ในสถานะเดียวกับสารที่ทำปฏิกิริยา ไม่ว่าจะเป็นแก๊สหรือของเหลว ตัวอย่างเช่นปฏิกิริยาในสิ่งมีชีวิตที่เร่งด้วยเอนไซม์ และปฏิกิริยาในการละลาย ตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธ์มักเป็นโมเลกุลที่มีตำแหน่งสำหรับปฏิกิริยาชัดเจน ทำให้ง่ายต่อการศึกษาแต่มีข้อเสียคือมักสลายตัวหรือเสื่อมสภาพในภาวะที่ใช้ความร้อนหรือความดันสูง

2.9.1.2 ตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธ์ (Heterogeneous catalyst)

คือตัวเร่งปฏิกิริยาที่อยู่ในสถานะแตกต่างกับสารที่ทำปฏิกิริยา เช่นตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นของแข็ง สารตั้งต้นและผลิตภัณฑ์เป็นแก๊สหรือของเหลว การใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธ์พบได้ในอุตสาหกรรมหลาย ๆ อย่างเช่น ปูน ผลิตภัณฑ์ยา เชื้อเพลิง เส้นใยสังเคราะห์ ตัวทำละลาย เนื่องจากสามารถแยกตัวเร่งปฏิกิริยาออกมาจากสารผลิตภัณฑ์และสารตั้งต้นที่เหลือได้ง่ายกว่าระบบที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบเอกพันธ์ (สุรัตน์ พุทธา, 2551)

2.9.2 องค์ประกอบของตัวเร่งปฏิกิริยา

โดยทั่วไปตัวเร่งปฏิกิริยาประกอบด้วยสารหลายชนิด สามารถแบ่งได้ดังนี้

2.9.2.1 สารว่องไวต่อปฏิกิริยา (Active Agent)

สารว่องไวต่อปฏิกิริยาคือสารที่ช่วยลดพลังงานก่อกัมมันต์ (Activation Energy) ของปฏิกิริยาโดยเฉพาะสารที่เป็นโลหะหรือสารกึ่งตัวนำที่สามารถกระจายตัวอยู่บนพื้นผิวดำรงรับได้โดยผ่านวิธีที่ทำให้อยู่ในรูปสารละลาย ซึ่งลักษณะการกระจายตัวจะอยู่ในรูปของผลึกของสารว่องไวบนพื้นผิวดำรงรอบ และบนผลึกนั้นจะประกอบไปด้วยด้านว่องไว (Active site) ของสารว่องไว

ปัจจัยที่มีผลต่อขนาดของพื้นที่ผิวของโลหะ ว่องไว (Surface area of active metal) บนตัวเร่งปฏิกิริยา

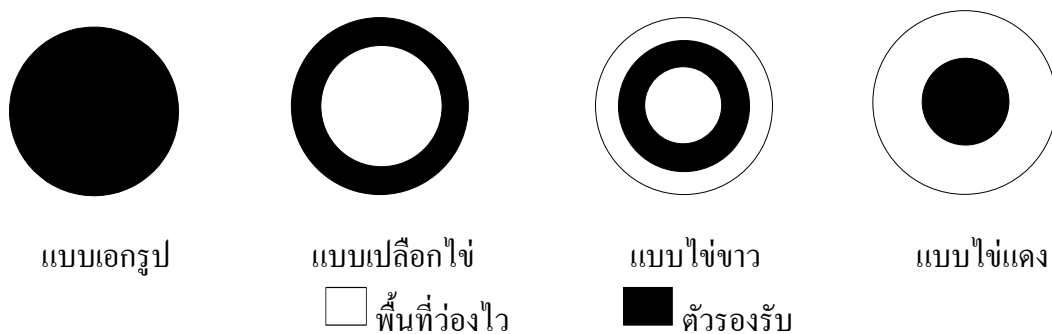
1. ปริมาณของโลหะไวที่ใช้และชนิดตัวรองรับ โดยทั่วไปพื้นที่ผิวของโลหะไวจะเพิ่มขึ้นเมื่อปริมาณโลหะไวที่ใช้เพิ่มขึ้นและจะหยุดเพิ่มที่ปริมาณค่าหนึ่ง ซึ่งขึ้นกับชนิดตัวรองรับที่ใช้ด้วย แต่แนวโน้มการกระจายตัวของโลหะไวะจะลดลงเมื่อปริมาณโลหะไวเพิ่มขึ้น

2. ชนิดสารรีดิวซ์ (Reducing Agent) และสภาวะในการรีดิวซ์ สารรีดิวซ์ที่นิยมใช้ในอุตสาหกรรมเช่น ไฮโดรเจน (H_2) แอมโมเนีย (NH_3) เป็นต้นและอาจมีการเติมไนโตรเจนหรือไอน้ำในกระบวนการรีดิวซ์ด้วยการใช้สารรีดิวซ์และสภาวะ ในการรีดิวซ์ต่างกันจะให้พื้นที่ผิวของโลหะไวและปริมาณของโลหะออกไซด์ที่ถูกรีดิวซ์ต่างกัน

3. การรวมตัวของผลึกโลหะไวเนื่องจากความร้อน (Sintering) ทำให้พื้นที่ผิวโลหะไวลดลงอันเนื่องมาจากการกระจายตัวลดลง ทำให้ความว่องไวเชิงปฏิกิริยาลดลง พบว่าโลหะไวรวมตัวกันเนื่องจากความร้อนเมื่ออุณหภูมิที่ใช้สูงกว่าอุณหภูมิที่โครงผลึกเริ่มเกิดการเคลื่อนที่

รูปที่ 2.20 การกระจายตัวแบบเอกกรู (Uniform) เป็นการกระจายตัวของโลหะ จะมีตลอดครีมีของเม็ดตัวรองรับ ซึ่งการกระจายตัวแบบนี้เป็นที่ปรารถนาต่อการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะบนตัวรองรับที่สุด เนื่องจากให้ประสิทธิภาพของการเร่งปฏิกิริยาดีที่สุด การกระจายตัวแบบเปลือกไข่ (Egg – Shell) เป็นการกระจายตัวของโลหะบริเวณของด้านนอกของตัวรองรับ การกระจายตัวแบบไข่ขาว (Egg – White) จะพบโลหะกระจายตัวเป็นแถบคล้ายกับไข่ขาวอยู่บนตัวรองรับ และการกระจายตัวแบบไข่แดง (Egg – Yolk) โลหะกระจายตัวเป็นชั้นอยู่บริเวณศูนย์กลางของเม็ดตัวรองรับ

รูปแบบการกระจายตัวของโลหะบนตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะบนตัวรองรับมี 4 รูปแบบดังรูปที่ 2.17 (Lekhal, 2007)



รูปที่ 2.17 รูปแบบการกระจายตัวของโลหะบนตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะบนตัวรองรับ

2.9.2.2 ตัวรองรับ (Supporter)

ตัวรองรับ (Supporter) คือสารที่ไม่ว่องไวต่อปฏิกิริยา(สำหรับในที่นี้คือปฏิกิริยาการแตกตัวของน้ำมันดินหรือtar) มีหน้าที่ช่วยกระจายส่วนผสมของสารว่องไวต่อปฏิกิริยาที่มีราคาแพงหรือเพิ่มความแข็งแรงเชิงกลให้กับตัวเร่งปฏิกิริยาปัจจัยของตัวรองรับที่มีผลต่อความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยาคือพื้นที่ผิว (Surface area) ความพรุน (Porosity) ลักษณะทางเรขาคณิตของพื้นที่ผิว ความต้านทานการเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งในด้านการเกิดโค้ก(Coking) และการผนึกตัวเนื่องจากความร้อน(Sintering) เป็นต้น ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีเฉพาโลหะอย่างเดียวยังไม่สามารถทำหน้าที่ได้ดีถึงแม้ว่าจะทำได้แต่ก็ไม่คุ้มกับการลงทุน จึงจำเป็นต้องใช้ตัวรองรับที่สามารถเพิ่มพื้นที่ผิวหรือทำให้ลักษณะของพื้นที่ผิวเหมาะสมต่อปฏิกิริยาเสียก่อน

ปัจจัยที่ใช้เลือกตัวรองรับเพื่อเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยามีดังนี้

1. เชิงเศรษฐศาสตร์
 - เพื่อลดต้นทุน โดยการขยายตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีราคาแพง
2. เชิงกล
 - เพื่อให้ความแข็งแรงเชิงกล (Mechanical strength)
 - เพื่อปรับให้ความหนาแน่นของบัลค์ดีขึ้น (Optimized bulk density)
 - เพื่อเป็นแหล่งความร้อน
 - เพื่อเจือจางบริเวณที่มีความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยามากเกินไป
3. เชิงลักษณะทางเรขาคณิต
 - เพื่อเพิ่มพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา
 - เพื่อทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยามีรูพรุนสูงขึ้น
 - เพื่อปรับขนาดของผลึกและอนุภาค
 - เพื่อทำให้อนุภาคตัวเร่งปฏิกิริยามีสภาพที่เหมาะสมที่สุดในปฏิกิริยา
4. เชิงเคมี
 - เพื่อให้เกิดปฏิกิริยากับตัวเร่งปฏิกิริยาได้ดี ทั้งนี้จะได้เพิ่มความว่องไวจำเพาะในการเกิดปฏิกิริยาและลดกระบวนการ การผนึกตัว ของผลึกเนื่องจากความร้อน (Thermal Sintering)

- เพื่อยอมรับความเป็นไปได้ ทางเคมีในการเกิดปฏิกิริยาตามกลไก ของการหมุน

5. การเสื่อมสภาพ

- เพื่อตัวเร่งปฏิกิริยามีเสถียรภาพต่อการชินเทอร์ริง
- เพื่อลดความเป็นพิษลง

ตัวรองรับแต่ละชนิดที่นำมาใช้ต้องมีสมบัติตามข้างต้นมากหรือน้อยเพียงใดขึ้นอยู่กับชนิดของตัวรองรับ จึงแล้วแต่ผู้ที่จะนำไปใช้ว่าจะยอมรับตัวรองรับชนิดไหนในปฏิกิริยานั้น ๆ ตัวรองรับที่นิยมใช้ในอุตสาหกรรมมี 3 ชนิด คือ อะลูมินา ซิลิกาและถ่านกัมมันต์

สิ่งสำคัญที่สุดของตัวรองรับที่ต้องมีอยู่คือความสามารถในการต้านทานภาวะการรวมตัวอันเนื่องมาจากความร้อน อุณหภูมิที่โครงผลึก (Lattice) เริ่มเกิดการเคลื่อนที่ เรียกว่าอุณหภูมิฮัตติก (Huttig temperature) มีค่าประมาณ 0.3 ของจุดหลอมเหลวของโลหะในตารางที่ 2.2 แสดงถึงจุดหลอมเหลวของตัวรองรับชนิดต่าง ๆ และยังแสดงว่าตัวรองรับเหล่านี้มีคุณสมบัติเป็นกรด เบส หรือกลาง ซึ่งสิ่งเหล่านี้เป็นปัจจัยหนึ่งในการเลือกชนิดของตัวรองรับ ส่วนตารางที่ 2.3 แสดงถึงตัวรองรับชนิดต่าง ๆ โดยแบ่งตามพื้นที่ผิวของตัวรองรับ

ตารางที่ 2.2 การแบ่งตัวรองรับตามจุดหลอมเหลวและความเป็นกรด – เบส (หน่วยของศาเซลเซียส)

Base	Amphoters	Neutral	Acids
MgO (2,800)	Al ₂ O ₃ (2,015)	MgAl ₂ O ₄ (2,135)	SiO ₂ (1,713)
CaO (1,975)	TiO ₂ (1,825)	CaAl ₂ O ₄ (d ¹ 1,535)	SiO ₂ - Al ₂ O ₃
ZnO (1,975)	ThO ₂ (3,050)	Ca ₂ SiO ₄ (2,130)	Zeolites
MnO (1,600)	Ce ₂ O ₃ (1,692)	MgSiO ₂ (1,910)	Aluminium phosphates
	CeO ₂ (2,600)	Ca ₂ SiO ₄ (2,130)	Carbon
	Cr ₂ O ₃ (2,435)	CaTiO ₃ (1,975)	
		CaZnO ₃ (2,550)	
		MgSiO ₃ (d 1,557)	
		Ca ₂ SiO (1,540)	
		Carbon	

¹ d = decompose

ตารางที่ 2.3 ตัวรองรับชนิดต่าง ๆ ตามพื้นที่ผิว

Low surface area <math> < 1 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}</math>	Essentially Non – porous Porous	Ground glass Alundum (-Al ₂ O ₃) Silicon carbide Kieselguhr Pumice
High surface area > $ 1 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}</math>$	Essentially Porous	Natural silica – alumina Carbon black Titania Zinc – oxide Natural clays Synthesis silica – aluminas Alumina Maenesia Activated carbon Silica Asbestos

ที่มา: เบญจมาศ ปุຍอ็อก (2547)

2.9.2.3 ตัวส่งเสริม (Promoter)

ตัวส่งเสริมคือ สารที่เติมลงในตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยปริมาณเล็กน้อยเมื่อเทียบกับปริมาณตัวรองรับ แต่ช่วยเพิ่มความว่องไวปฏิกิริยา (Activity) ค่าการเลือก (Selectivity) ความเสถียร (Stability) ของตัวเร่งปฏิกิริยาให้ดีขึ้น (ชัยรัตน์ เชียงฉิน, 2547) ในรูปที่ 2.18 เป็นธาตุที่นิยมนำมาทำเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ตัวรองรับ และตัวส่งเสริมที่พบในงานวิจัยในด้านแกซิฟิเคชัน

Legend:

- bold text** = tested as base catalyst
- Yellow = good promoter
- Blue = moderate promoter
- Pink = biomass-derived poisons
- Black = good support
- Red = moderate support

รูปที่ 2.18 ธาตุที่สามารถนำมาใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ตัวรองรับและตัวส่งเสริม (Yung, 2009)

ตัวส่งเสริมปฏิกิริยาสามารถแบ่งเป็น 2 ชนิด ดังนี้

1. Textural Promoter คือตัวส่งเสริมที่เติมลงไปในตัวเร่งปฏิกิริยาเพื่อป้องกันการรวมตัวกันของผลึกโลหะไวภายใต้สภาวะการใช้งานที่อุณหภูมิสูง แต่ตัวส่งเสริมนี้จะไม่ทำปฏิกิริยากับโลหะไว เช่น ไม่เกิดเป็นสารละลายของแข็ง (Solid solution) โดยตัวส่งเสริมประเภทนี้ต้องมีขนาดอนุภาคเล็กเมื่อเทียบกับขนาดผลึกของโลหะไว สามารถกระจายตัวบนผิวตัวรองรับได้ดีและมีจุดหลอมเหลวสูง เป็นต้น ตัวส่งเสริมชนิดนี้อาจมีส่วนช่วยเร่งปฏิกิริยาได้ เพียงแต่มีพื้นที่ผิวน้อยกว่าโลหะไว

2. Structural Promoter คือตัวส่งเสริมที่เกิดปฏิกิริยากับโลหะไว (promoter – Active Metal Interaction) ซึ่งจะมีผลต่อโครงสร้างทางเคมีของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้เช่น เกิดเป็นสารละลายของแข็งกับโลหะไว เช่น การเติม Na_2O , K_2O , MgO ลงในตัวเร่งปฏิกิริยา Ni ลักษณะของตัวส่งเสริมชนิดนี้ คือ

- อัตราเร็วของปฏิกิริยาที่แท้จริงอาจเปลี่ยน
- พลังงานกระตุ้นของปฏิกิริยาอาจเปลี่ยน
- อันดับของปฏิกิริยาอาจเปลี่ยน
- ไอโซเทอร์มของการดูดซับอาจเปลี่ยน

2.9.3 คุณสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยา

2.9.3.1 การกระจายตัวของโลหะไว (Metal Dispersion)

ปริมาณการกระจายตัวของโลหะคือ อัตราส่วนของอะตอมโลหะไวที่ผิวตัวเร่งปฏิกิริยา (Surface Metal Atoms) ต่ออะตอมของโลหะไว (Total Metal Atoms) ทั้งหมดที่มีในตัวเร่งปฏิกิริยา ดังนั้นค่าอัตราส่วนนี้ต้องมีค่าน้อยกว่าหรือเท่ากับ 1.0 ถ้าค่าอัตราส่วนนี้มีค่าเท่ากับ 1 แสดงว่าอะตอมโลหะไวทั้งหมดมีโอกาสมสัมผัสกับสารตั้งต้นได้ทุกอะตอม นั่นคืออะตอมโลหะไวทุกอะตอมอยู่ที่ผิวตัวเร่งปฏิกิริยานั่นเอง สำหรับการศึกษากา รกระจายตัวของโลหะไวนี้จะใช้เทคนิคการวิเคราะห์ด้วยการดูดซับทางเคมี (Chemisorption Technique)

2.9.3.2 ความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยา (Activity)

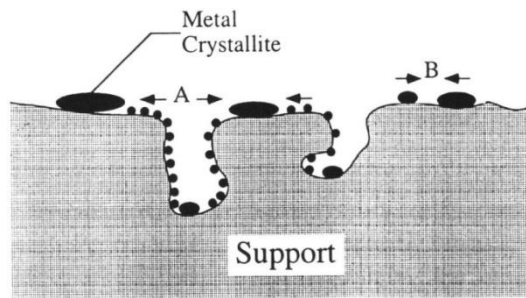
ความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยาบอกได้ด้วยอัตราเร็วในการเข้าสู่ สมดุล ของปฏิกิริยา ถ้าอัตราเร็วในการเข้าสู่สมดุลปฏิกิริยาเร็วขึ้นนั้นหมายความว่าตัวเร่งปฏิกิริยามีความว่องไว (Activity) สูง นอกจากนี้อัตราเร็วของปฏิกิริยายังขึ้นอยู่กับอุณหภูมิ ความดัน ความเข้มข้นของสารตั้งต้นและสารผลิตภัณฑ์และปัจจัยอื่น

2.9.3.3 ค่าการเลือก (Selectivity)

ค่าการเลือกเป็นปัจจัยที่สำคัญมากในการเลือกตัวเร่งปฏิกิริยา ค่าการเลือกของตัวเร่งปฏิกิริยาจะดูได้จากปริมาณผลผลิตที่ต้องการแต่ละชนิดเมื่อเทียบกับผลผลิตทั้งหมด โดยปกติค่าการเลือกจะขึ้นอยู่กับหลายปัจจัย เช่น ความดัน อุณหภูมิ ขนาดการเปลี่ยน (Extent of Conversion) องค์ประกอบในสารตั้งต้น และธรรมชาติของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ดีควรมีค่าการเลือกสูงต่อผลิตภัณฑ์ที่ต้องการ

2.9.3.4 ความเสถียร (Stability)

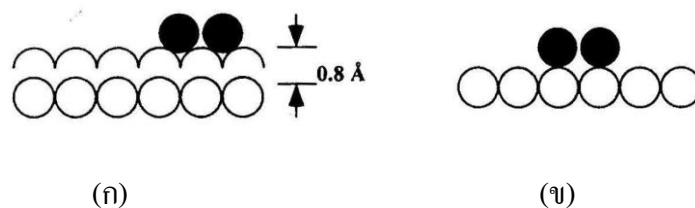
ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ดีต้องมีความเสถียรที่ดี คือ มีการเปลี่ยนแปลงน้อยมากกับเวลา ภายใต้สภาวะที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา ในทางทฤษฎีตัวเร่งปฏิกิริยาในอุดมคติต้องไม่เปลี่ยนแปลงในขณะที่มีการทำปฏิกิริยา แต่ในทางปฏิบัติจริงตัวเร่งปฏิกิริยาอาจเกิดการสูญเสียค่าความว่องไว ค่าการเลือกหรือคุณสมบัติทางกลของมัน ตัวอย่างเช่น การเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาเนื่องจากการเกิดโค้กอุดตันหรือการเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาเนื่องจากการผุกร่อนของผลึกเนื่องจากความร้อน (Thermal Sintering) มีผลทำให้ขนาดผลึกใหญ่ขึ้น ดังแสดงในรูป 2.19 หรือมีการเปลี่ยนแปลงลักษณะโครงสร้างของผลึก (Phase Change) และการสูญเสียความแข็งแรงทางกลขึ้น



รูปที่ 2.19 การรวมตัวกันเนื่องจากความร้อนที่อะตอมที่ผิวของ โคร่งผลึก (Bartholomew, 2006)

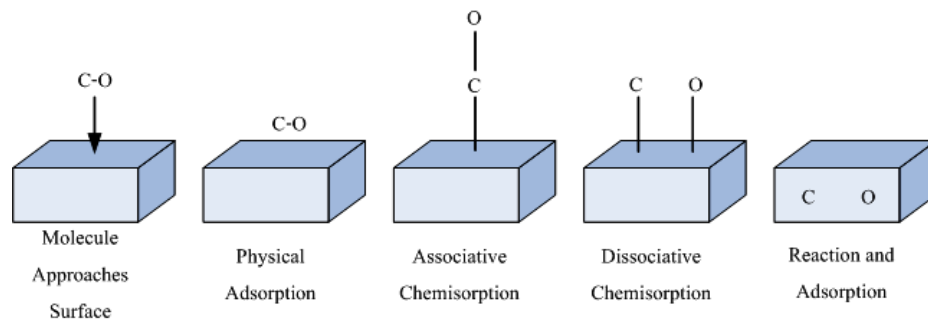
2.9.3.5 การดูดซับ (Adsorption)

การดูดซับเป็นปรากฏการณ์ที่เกิดขึ้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นของแข็งกับตัวสารตั้งต้นที่เป็นแก๊ส ในกรณีที่เป็นระบบของตัวเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธุ์ โดยตัวเร่งปฏิกิริยานี้เรียกว่าตัวดูดซับ (Adsorbent) และแก๊สเรียกว่าตัวถูกดูดซับ (Adsorbate)



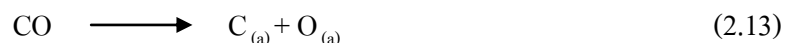
รูปที่ 2.20 การดูดซับ (ก) ทางกายภาพ (ข) ทางเคมี (Bartholomew, 2006)

การดูดซับบนตัวเร่งปฏิกิริยาสามารถแบ่งออกเป็น 2 ชนิด คือการดูดซับทางกายภาพ (Physisorption) และการดูดซับทางเคมี (Chemisorption) ดังรูปที่ 2.20 การดูดซับทั้ง 2 ชนิดมีความหมายแตกต่างกันมากทั้งลักษณะความแข็งแรงของการดูดซับและจำนวนชั้นการดูดซับ ดังแสดงในตารางที่ 2.4 การดูดซับทางกายภาพเป็นการดูดซับที่เกิดบนผิวของแข็งเนื่องจากแรงแรงแวนเดอร์วาลส์ (Van der waals forces) แรงนี้รวมถึงแรงดึงดูดระหว่างประจุ (Electrostatic attraction) แรงดึงดูดที่เกิดจากแรงของความเป็นขั้วถาวร (Dipole moment) ของโมเลกุล และรวมถึงแรงดึงดูดเนื่องจากการเหนี่ยวนำของโมเลกุลจนเกิดเป็นขั้ว จากการกระจายของความหนาแน่นของอิเล็กตรอน (Electron density) ที่เกิดขึ้นระหว่างอะตอมหรือโมเลกุลที่ไม่มีขั้ว (Non – polar atoms or molecules) เรียกแรงเหล่านี้ว่า แรงดึงดูดของขั้วเหนี่ยวนำ (Induced dipolar attraction) ทำให้เกิดแรงดึงดูดทางกายภาพตรงบริเวณผิว ไม่มีการเปลี่ยนแปลงของโมเลกุล ทำให้เกิดแรงดึงดูดทางกายภาพตรงบริเวณผิว ไม่มีการเปลี่ยนแปลงของโมเลกุลซึ่งเป็นการเปลี่ยนแปลงทางกายภาพเท่านั้น



รูปที่ 2.21 แบบจำลองการดูดซับที่พื้นผิว (อภิสิทธิ์ สายสาหร่าย, 2542)

การดูดซับทางเคมีเกิดจากปฏิกิริยาระหว่างตัวดูดซับและตัวถูกดูดซับ โดยช่องว่างของออร์บิทัลวาเลนซ์ที่ผิวสัมผัสของตัวดูดซับจะดึงคู่อิเล็กตรอนของตัวถูกดูดซับ ทำให้ตัวถูกดูดซับเกาะติดบนตัวดูดซับ ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นเป็นการแทนที่ของโมเลกุล (Rearrangement) โดยออร์บิทัลวาเลนซ์ของตัวถูกดูดซับสามารถแบ่งได้ 2 ชนิดตามลักษณะการเกาะของตัวถูกดูดซับบนตัวดูดซับคือ การดูดซับทางเคมีแบบรวมโมเลกุล (Associative chemisorption) และการดูดซับทางเคมีแบบแยกโมเลกุล (Dissociative chemisorption) แสดงในรูปที่ 2.21 จำลองการดูดซับของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์บนตัวรองรับแอลฟาอะลูมินาบนโลหะทองแดงและบนโลหะนิกเกิล พบว่าไม่เกิดพันธะเคมีขึ้นระหว่างแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์กับแอลฟาอะลูมินา แต่เกิดการดูดซับทางกายภาพ เนื่องจากตัวรองรับ อะลูมินาไม่สามารถเกิดการดูดซับทางเคมีได้กับแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ พลังงานของการดูดซับระหว่างโมเลกุลแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์กับคาร์บอนมอนอกไซด์บนผิวหน้าของตัวเร่งปฏิกิริยาเท่ากับพลังงานของการดูดซับทางกายภาพ โดยปรากฏการณ์นี้เกิดที่อุณหภูมิต่ำเท่านั้น การเกิดการดูดซับทางเคมีระหว่างแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์กับโลหะทองแดงมีพลังงานมากกว่าพลังงานของการดูดซับทางกายภาพ แต่ไม่มากพอที่จะทำลายพันธะระหว่างคาร์บอนกับออกซิเจน (C-O) ในแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ ในกรณีการดูดซับระหว่างแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์บนโลหะนิกเกิล อันตรกิริยาระหว่างแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์กับโลหะมากพอที่แก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์จะถูกทำให้พันธะของคาร์บอนกับออกซิเจนแตกออกดังสมการ



จากการเกิดการดูดซับทางเคมีแบบแตกโมเลกุลของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์บนนิกเกิลนำไปสู่การเตรียมมีเทนด้วยแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์กับแก๊สไฮโดรเจนดังสมการ



การดูดซับทางเคมีเป็นเทคนิคการวิเคราะห์ปริมาณพื้นที่ผิวว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยา โดยศึกษาในเรื่องของร้อยละการกระจาย (% Dispersion) คำนวณได้ดังสมการ

$$\text{ร้อยละการกระจาย} = \frac{\text{ปริมาณของตัวว่องไวที่ผิวสามารถเกิดการดูดซับทางเคมี} \times 100}{\text{ปริมาณตัวว่องไวทั้งหมดในตัวเร่งปฏิกิริยา}} \quad (2.15)$$

ตารางที่ 2.4 ความแตกต่างของการดูดซับทางเคมีและการดูดซับทางกายภาพ

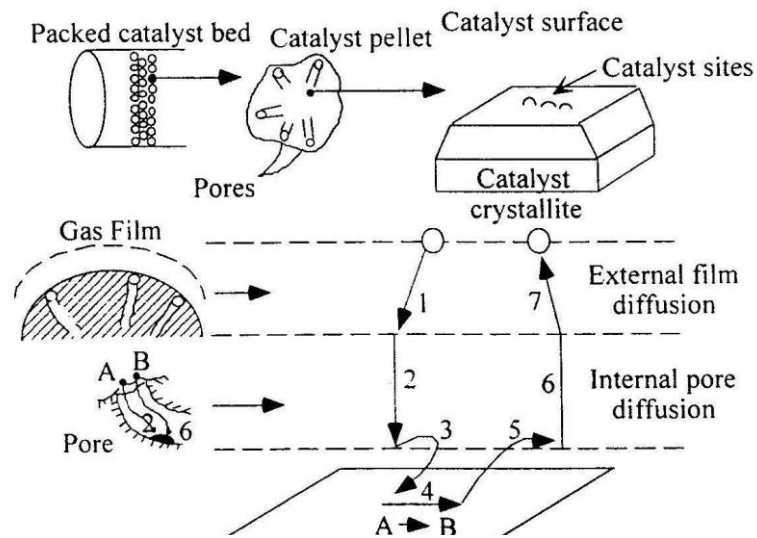
ลักษณะ	การดูดซับทางเคมี	การดูดซับทางกายภาพ
เอนทัลปีของการดูดซับ	400-800 กิโลจูล/ โมล	8-20 กิโลจูล/ โมล
พลังงานกระตุ้น	มีค่าน้อย	มีค่าเป็นศูนย์
อุณหภูมิเกิดการดูดซับ	ขึ้นกับค่าพลังงานกระตุ้น โดยปกติมีค่าต่ำ	ขึ้นกับจุดเดือดของสาร โดยปกติมีค่าต่ำ
จำนวนชั้นของการดูดซับ	ไม่เกิน 1 ชั้น	เกิน 1 ชั้นได้

ที่มา: วิทยา เรืองพรวิสุทธิ์ (2534)

2.9.4 ขั้นตอนการเกิดปฏิกิริยาบนตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์

การเกิดปฏิกิริยาบนตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดนี้สามารถแบ่งออกเป็น 7 ขั้นตอน (Kirubakaran, 2009) ดังนี้

1. การแพร่ของสารตั้งต้นจากของไหลผ่านชั้นฟิล์มมายังพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา
2. การแพร่ของสารตั้งต้นจากพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาลงไปตามรูพรุน
3. การดูดซับของสารตั้งต้นบนตำแหน่งที่ว่องไวในการทำปฏิกิริยา (Active site)
4. การเกิดปฏิกิริยาบนตำแหน่งที่ว่องไว
5. การหลุดของผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นออกจากตำแหน่งที่ว่องไวในการทำปฏิกิริยา
6. การแพร่ของผลิตภัณฑ์จากภายในรูพรุนออกมายังพื้นผิวด้านนอกของตัวเร่งปฏิกิริยา
7. การแพร่ของผลิตภัณฑ์จากพื้นผิวด้านนอกของตัวเร่งปฏิกิริยาผ่านชั้นฟิล์มกลับไปยังของไหลที่ผ่าน



รูปที่ 2.22 กลไกการเกิดปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ (Bartholomew, 2006)

ในรูปที่ 2.22 ขั้นตอนที่ 3, 4 และ 5 เป็นขั้นตอนที่มีการเกิดปฏิกิริยาเคมี และอาจกล่าวได้ว่าเป็นขั้นตอนที่ต้องมีในการเกิดปฏิกิริยาเคมีด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา ส่วนในขั้นตอนที่ 1, 2, 6 และ 7 นั้นเป็นขั้นตอนที่ไม่มีการเปลี่ยนแปลงทางเคมี เป็นเพียงแค่ขั้นตอนการแพร่ของสาร เมื่อใดก็ตามที่ขั้นตอนของการแพร่นี้ช้ากว่าขั้นตอนของการเกิดปฏิกิริยาเคมี ปฏิกิริยาเคมีนั้นจะถูกควบคุมโดยกระบวนการแพร่ (Diffusion limited or mass transport limited) เมื่อใดก็ตามที่อัตราเร็วในการเกิดปฏิกิริยาเคมีถูกควบคุมโดยการแพร่ แสดงว่าตัวเร่งปฏิกิริยายังไม่ถูกใช้งานเต็มประสิทธิภาพ

การควบคุมอัตราเร็วของปฏิกิริยาเนื่องจากการแพร่ของสารนั้นเกิดได้ 2 ที่ด้วยกัน คือ การแพร่ผ่านชั้นฟิล์มจากของเหลวหรือแก๊สที่ไหลอยู่รอบ ๆ ตัวเร่งปฏิกิริยาเข้ามายังพื้นผิวภายนอกของตัวเร่งปฏิกิริยา (External mass transfer limitation) และการแพร่จากพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาเข้าไปรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยา (Internal mass transfer limitation)

ความต้านทานการแพร่ของสารตั้งต้นจากของไหลที่ไหลผ่านตัวเร่งปฏิกิริยามายังพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาขึ้นอยู่กับความหนาของชั้นฟิล์มที่ล้อมรอบตัวเร่งปฏิกิริยาอยู่ หากของไหล ๆ ผ่านด้วยความเร็วสูง ชั้นฟิล์มที่ห่อหุ้มอยู่ก็จะบาง ทำให้สารตั้งต้นแพร่เข้าไปได้ง่ายขึ้นและทำให้ปฏิกิริยาเกิดได้ง่ายขึ้น แต่ถ้าของไหล ๆ ช้า ชั้นฟิล์มที่ห่อหุ้มอยู่ก็จะมี ความหนา มาก ทำให้สารตั้งต้นแพร่เข้าไปยังพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาได้ลำบาก ปฏิกิริยาจะเกิดน้อยลง ตัวเร่งปฏิกิริยาจะถูกใช้งานไม่เต็มความสามารถ แต่ถ้าใช้ความเร็วสูงเกินไป เวลาที่สารตั้งต้นมีโอกาสสัมผัสกับตัวเร่งปฏิกิริยาก็จะลดลง ปฏิกิริยาก็เกิดน้อยลง

ขั้นตอนการแพร่ของสารตั้งต้นจากพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาเข้าไปในรูพรุนจะไม่ขึ้นอยู่กับอัตราการไหลของ ๒ ไหล ที่ผ่านตัวเร่งปฏิกิริยา อัตราเร็วของขั้นตอนนี้ขึ้นอยู่กับขนาดโมเลกุลของสารตั้งต้น ถ้าหากอนุภาคของตัวเร่งปฏิกิริยามีขนาดใหญ่ โอกาสที่สารตั้งต้นจะแพร่เข้าไปถึงแกนกลางจะลดลง โดยเฉพาะอย่างยิ่ง เมื่อเป็นปฏิกิริยาคายความร้อน ดังนั้นสารว่องไวที่อยู่ในบริเวณตอนกลางจะไม่ถูกใช้งาน และถ้าสารว่องไวเป็นโลหะมีค่า เช่น Pt, Au หรือ Ag ก็จะเป็นการสิ้นเปลือง ดังนั้นในกรณีของปฏิกิริยาคายความร้อนหรืออนุภาคตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีขนาดใหญ่ ตำแหน่งที่ว่องไวจะอยู่เฉพาะบริเวณผิวนอกเท่านั้น การลดความต้านทานการแพร่ผ่านรูพรุนทำได้โดยการทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีขนาดอนุภาคเล็ก

ขั้นตอนการดูดซับของสารตั้งต้นบนสารว่องไวเป็นขั้นตอนที่สำคัญที่สุดของการเกิดปฏิกิริยาบนตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ เพราะการเกิดปฏิกิริยาบนตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์นั้น จำเป็นต้องมีการดูดซับของสารตั้งต้นอย่างน้อยหนึ่งชนิดบนพื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยา ในกรณีที่มีสารตั้งต้นมากกว่าหนึ่งชนิดจะเกิดการแข่งกันการดูดซับบนพื้นผิว ปฏิกิริยาจะเกิดได้น้อยเพราะความเข้มข้นของสารตั้งต้นบนพื้นผิวของสารที่เกาะได้น้อยจะมีค่าต่ำ ที่ภาวะที่เหมาะสมปริมาณของสารตั้งต้นแต่ละตัวที่อยู่บนพื้นผิวควรมีปริมาณที่พอเหมาะ

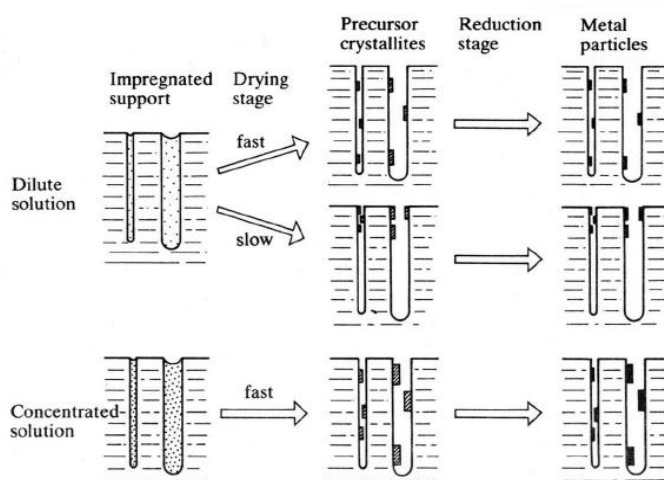
2.9.5 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยด้วยวิธีอิมเพรกเนชัน (Impregnation)

การเตรียมด้วยวิธีอิมเพรกเนชัน (Impregnation) หรือการเคลือบผิวนี้เป็นวิธีที่ง่ายและใช้มากที่สุดในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา เนื่องจากให้รายละเอียดการกระจายสูง ประหยัด และไม่ซับซ้อน วิธีนี้ทำได้โดยการเติมตัวรองรับ (Supporter) ลงในสารละลายเกลือของสารที่ว่องไว เกลือของสารที่ว่องไวจะแพร่กระจายสู่ตัวรองรับ จากนั้นทำการสลายเกลือของ สารที่ว่องไวด้วยการเผาเหลือเต้า (Calcination) เพื่อให้ได้สารที่ว่องไวในรูปของออกไซด์เกาะอยู่บนตัวรองรับ

การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาแบบอิมเพรกเนชันหรือการเคลือบผิวที่ใช้กันมี 2 วิธีคือ

1. วิธีการเคลือบผิวแบบเปียก (Wet Impregnation) วิธีนี้จะเติมตัวรองรับลงในสารละลาย เกลือของสารว่องไวที่มีปริมาณมากเกินพอ ดังนั้นผลต่างของปริมาณเกลือของสารที่ว่องไวก่อนและหลังการเตรียมจะเป็นปริมาณของเกลือโลหะที่เกาะบนตัวรองรับ
2. วิธีการเคลือบผิวแบบแห้ง (Dry Impregnation) วิธีนี้ต้องเตรียมสารละลายเกลือของสารที่ว่องไวให้มีปริมาณพอดีที่จะเกาะบนตัวรองรับ ซึ่งจะไม่มีการเคลือบที่เหลือจากการดูดซับเหมือนวิธีการเคลือบผิวแบบเปียก

ขั้นตอนในการเคลือบผิวของตัวรองรับที่มีลักษณะเป็นวัสดุที่มีรูพรุน (Porous Material) ถูกแช่ลงในสารละลายอิมเพรกเนนต์ (Impregment) ที่มีสารเตรียมการอยู่ โดยสารละลายอิมเพรกเนนต์จะไหลเข้าไปในรูพรุนของตัวรองรับด้วยแรงคาปิลลารี (Capillary Action) และการแพร่ (Diffusion) แล้วสารเตรียมการถูกคูดไว้ที่ผิวตัวรองรับ จากนั้นจึงทำให้แห้ง (Drying) เผาเหลือเต้าหรือแคลซิเนชัน (Calcination) และรีดักชัน (Reduction) ตามลำดับ การเกิดสารบนตัวรองรับแสดงได้ดังรูปที่ 2.23 เมื่อใช้สารละลายอิมเพรกเนชันเข้มข้นต่ำ ภายหลังจากการทำแห้งอย่างรวดเร็วจะปรากฏการกระจายตัวของสารเตรียมการขนาดเล็กภายในรูพรุนโดยทั่ว และหลังจากการรีดักชันจะปรากฏโลหะของสารเตรียมการมีการกระจายอยู่ภายในรูพรุน ในกรณีที่ทำแห้งอย่างช้า ๆ พบว่ามีการกระจายของสารปรากฏอยู่บริเวณปากของรูพรุน โดยมีอนุภาคขนาดใหญ่



รูปที่ 2.23 ขั้นตอนการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดมีแกนรองรับ โดยวิธีอิมเพรกเนชัน โดยใช้สารละลายเจือจางและเข้มข้นของเกลือของโลหะ (Bond, 1990)

สำหรับสารว่องไวต่อปฏิกิริยาที่ใช้ในงานวิจัยนี้คือโลหะ นิกเกิล (Ni), เหล็ก (Fe), โคบอลต์ (Co), ซีเรียม (Ce) และโดโลไมท์ ส่วนตัวส่งเสริมคือแลนทานัม (La) และแมกนีเซียม (Mg) ตัวรองรับคืออะลูมินา ($\alpha - \text{Al}_2\text{O}_3$)

2.9.6 โลหะนิกเกิล (Nickel)

นิกเกิลเป็นธาตุที่อยู่ในหมู่เดียวกับโลหะโนเบล (Nobel Metal) เช่น พาราเดียม (Pd) และทองคำขาว (Pt) เป็นต้น นิกเกิลเป็นธาตุที่มีเลขอะตอม (Atomic Number) 28 น้ำหนักอะตอม (Atomic Weight) 58.69 ความหนาแน่น (Density) 8.190 กรัม/มิลลิลิตร จุดหลอมเหลว (Melting Point) 1,455°C จุดเดือด (Boiling Point) 2,900°C Electronegativity 1.8 การจัดเรียงตัว

ของอิเล็กตรอน (Electron Configuration) $(Ar) 3d^8 4s^2$ นิกเกิลในรูปที่เป็นก้อนของแข็งไม่สามารถติดไฟได้แต่เมื่อทำให้เป็นเส้นลวดนิกเกิลจะสามารถติดไฟได้เอง ส่วนเม็ดขนาดเล็กของนิกเกิลจะสามารถที่จะติดไฟได้เองเมื่อสัมผัสกับอากาศ (สินีนาฏ รอดจัน , 2547) นิกเกิลนั้นถูกนำมาศึกษาเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในการผลิตแก๊สสังเคราะห์ เนื่องจากเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ค่อนข้างดีในกระบวนการทางด้านปิโตรเคมี หรือการแปรรูปชีวมวลด้วยความร้อน เพราะสามารถลดการเกิดน้ำมันดิน (Tar) ช่วยในการแตกตัวของสารประกอบไฮโดรคาร์บอน และการสลายแอมโมเนียได้ (Yung, 2009)

2.9.7 โลหะเหล็ก (Iron)

เหล็กเป็นธาตุ แทรนซิชัน ที่อยู่ในหมู่ 8 คาบ 4 เป็นธาตุที่มีเลขอะตอม (Atomic Number) 26 น้ำหนักอะตอม (Atomic Weight) 55.85 ความหนาแน่น (Density) 6.98 กรัม/มิลลิลิตร จุดหลอมเหลว (Melting Point) 1,538 องศาเซลเซียส จุดเดือด (Boiling Point) 2,861 องศาเซลเซียส Electronegativity 1.83 การจัดเรียงตัวของอิเล็กตรอน (Electron Configuration) $[Ar] 3d^8 4s^2$ เหล็กอยู่ในรูปที่เป็นก้อนของแข็งมีความแวววาวเพราะว่ามีลักษณะเป็นโลหะและมีสีเทา (สุรัตน์ พุทธา , 2551)

2.9.8 โคบอลต์ (Cobalt)

โคบอลต์เป็นธาตุแทรนซิชันที่อยู่ในหมู่ 9 คาบ 4 เป็นธาตุที่มีเลขอะตอม (Atomic Number) 27 น้ำหนักอะตอม (Atomic Weight) 58.93 ความหนาแน่น (Density) 8.90 กรัม/มิลลิลิตร จุดหลอมเหลว (Melting Point) 1,495 องศาเซลเซียส จุดเดือด (Boiling Point) 2,927 องศาเซลเซียส Electro negativity 1.88 การจัดเรียงตัวของอิเล็กตรอน (Electron Configuration) $[Ar] 3d^2 3d^7$ โคบอลต์มีสีเงินวาว ตามปกติจะใช้ผสมกับธาตุอื่นเพื่อทำเป็นโลหะผสม (Alloy) มากกว่าจะใช้ในรูปสารบริสุทธิ์ โคบอลต์ถูกใช้เป็นสารให้สีในสีสำหรับทาหรือเขียน (สีน้ำเงินโคบอลต์) และใช้เป็นสีย้อมในอุตสาหกรรมเครื่องกระเบื้อง (Thenard's blue, Riemann's green) นอกจากนี้ ยังมีการใช้โคบอลต์ในผลิตภัณฑ์ปิโตรเคมี ใช้ทำแม่เหล็กถาวรและยังช่วยเสริมโครงสร้างทางโมเลกุลให้เหล็กมีความแข็งแรงที่อุณหภูมิสูงได้

2.9.9 ซีเรียม (Cerium)

ซีเรียมเป็นธาตุ อยู่ใน หมู่ธาตุแลนทานอยด์ (lanthanoids) หรือแลนทาไนด์ (lanthanides) หรืออาจเรียกธาตุในหมู่นี้ว่าธาตุ rare earths เป็นธาตุที่มีเลขอะตอม (Atomic

Number) 58 น้ำหนักอะตอม (Atomic Weight) 138.91 ความหนาแน่น (Density) 6.77 กรัม/มิลลิลิตร จุดหลอมเหลว (Melting Point) 795 องศาเซลเซียส จุดเดือด (Boiling Point) 3,443 องศาเซลเซียส Electronegativity 1.88 การจัดเรียงตัวของอิเล็กตรอน (Electron Configuration) [Xe] $4f^1 5d^1 6s^2$ โดยปกติจะใช้ในการทำ โลหะผสม สีและสนิมเหมือนเหล็กแต่อ่อนนุ่มกว่าสามารถ ยืดเป็นเส้นและตีเป็นแผ่นได้ ซึ่งสามารถละลายในสารละลายต่างและกรดเข้มข้นได้อย่างรวดเร็ว ในสภาพที่เป็นโลหะบริสุทธิ์สามารถติดไฟได้เองถ้าตัดเฉือนหรือขีดข่วนด้วยมีด

2.9.10 แลนทานัม (Lanthanum)

แลนทานัม เป็นธาตุ ในหมู่ธาตุแลนทานอยด์ (lanthanoids) หรือแลนทาไลต์ (lanthanides) มีเลขอะตอม (Atomic Number) 57 น้ำหนักอะตอม (Atomic Weight) 138.91 ความหนาแน่น (Density) 6.16 กรัม/มิลลิลิตร จุดหลอมเหลว (Melting Point) 920 องศาเซลเซียส จุดเดือด (Boiling Point) 3,464 องศาเซลเซียส Electronegativity 1.10 การจัดเรียงตัวของอิเล็กตรอน (Electron Configuration) [Xe] $5d^1 6s^2$ มีลักษณะเป็นสีเงินขาวอ่อนนุ่มยืดเป็นเส้นตีเป็นแผ่นได้และตัดได้ด้วยมีด

2.9.11 แมกนีเซียม (Magnesium)

แมกนีเซียมธาตุในหมู่ธาตุโลหะอัลคาไลน์เอิร์ธ หมู่ที่ 2 คาบที่ 3 มีเลขอะตอม (Atomic Number) 12 น้ำหนักอะตอม (Atomic Weight) 24.30 ความหนาแน่น (Density) 1.74 กรัม/มิลลิลิตร จุดหลอมเหลว (Melting Point) 650 องศาเซลเซียส จุดเดือด (Boiling Point) 1,090 องศาเซลเซียส Electronegativity 1.31 การจัดเรียงตัวของอิเล็กตรอน (Electron Configuration) [Ne] $3s^2$ แมกนีเซียมเป็นธาตุที่มีอยู่มากเป็นอันดับ 8 และเป็นส่วนประกอบของเปลือกโลกประมาณ 2% และเป็นธาตุที่ละลายในน้ำทะเลมากเป็นอันดับ 3 โลหะอัลคาไลน์เอิร์ธตัวนี้ส่วนมากใช้เป็นตัวผสมโลหะเพื่อทำโลหะผสมอะลูมิเนียม-แมกนีเซียม

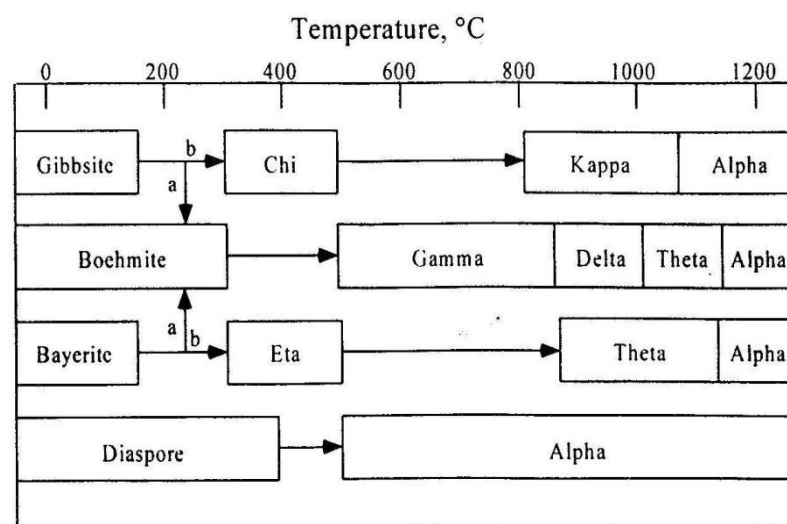
2.9.12 โดโลไมท์ (Dolomite)

โดโลไมท์ (Dolomite) เป็นปูนที่มีสารประกอบของคาร์บอเนต เช่นเดียวกับหินปูนแคลเซียมคาร์บอเนต (CaCO_3) ซึ่งได้จากภูเขาหินปูนที่มีอยู่ทั่วไปในประเทศไทย เป็นแร่เกิดจากตะกอนของแคลเซียมและแมกนีเซียมทับถมกัน มีสีต่างๆกัน หลายสี เช่นเทา ชมพู ฟ้า ม่วง ใสเหมือนแก้ว มีลักษณะคล้ายกับแร่แคลไซต์แต่ละลายในกรดเกลือได้น้อยกว่า โดโลไมท์มีสูตรทางเคมีว่า

แมกนีเซียมแคลเซียมคาร์บอเนต $MgCo_3CaCo_3$ เมื่อบริสุทธิ์จะมีแมกนีเซียม ร้อยละ 13.5 (แมกนีเซียมออกไซด์ร้อยละ 21.7) และแคลเซียมออกไซด์ร้อยละ 30.2

2.9.13 อะลูมินา (Alumina)

อะลูมินาที่มีพื้นที่ผิวสูง ถูกใช้เป็นตัวรองรับของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะอย่าง กว้างขวาง โดยตัวรองรับที่มีพื้นที่ผิวมาก ๆ และมีรูพรุนที่เปิดเป็นสมบัติที่สำคัญของตัว รองรับ ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา เพราะจะทำให้ได้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีการกระจายตัวของโลหะวงไวบนตัว รองรับสูง อะลูมินามีหลายฟอร์ม โดยแต่ละฟอร์มมีสมบัติที่แตกต่างกัน เช่น การกระจายตัวของรู พรุน ความเป็นกรดที่ผิวและ โครงผลึก แต่ละฟอร์มที่แตกต่างกันนั้นขึ้นอยู่กับวิธีการเตรียมความ บริสุทธิ์และประวัติการผ่านความร้อน ดังรูปที่ 2.24



รูปที่ 2.24 การเกิดฟอร์มต่าง ๆ ของอะลูมินา (Bartholomew, H., 2006)

อะลูมินาส่วนใหญ่เตรียมได้จากการตกตะกอนทั้งกรดและเบส อะลูมินาเป็นสาร แอมโฟเทอริก (Amphoteric Oxide) ซึ่งละลายได้ในช่วง pH ต่ำกว่า 6 และสูงกว่า 12 เมื่อตกตะกอน ที่ pH 11 จะได้อะลูมินาที่มีน้ำ 3 โมเลกุล เรียกว่า Bayerite ($Al_2O_3 \cdot 3H_2O$) เมื่อตกตะกอนที่ pH 9 จะได้อะลูมินาที่มีน้ำ 1 โมเลกุล เรียกว่า Boehmite ($Al_2O_3 \cdot H_2O$) เมื่อตกตะกอนที่ pH 6 จะได้อะลูมิ นาที่ไม่มีอัญรูป (Amorphous) อะลูมินาฟอร์ม แกมมาเตรียมได้จากการเผา Boehmite ที่ 500–800 องศาเซลเซียส ที่โครงสร้างนี้ออกไซด์ไอออนเรียงตัวเป็นแบบลูกบาศก์แบบกลางหน้า (Face Center Cubic) โดยมีอะลูมิเนียมไอออนกระจายอยู่ในช่องทรงสี่หน้า (Tetrahedral Hole) และเมื่อ

เผาที่อุณหภูมิสูงกว่า 1,150 องศาเซลเซียส จะได้ฟอร์มแอลฟาอะลูมินา ($\alpha - \text{Al}_2\text{O}_3$) หรือคอร์รันดัม (Corundum) ซึ่งมีโครงสร้างออกไซด์ชนิดที่เรียงตัวแบบซิคที่ซิคที่สุดเป็นแบบ Hexagonal และอะลูมิเนียมไอออนอยู่เป็นระเบียบจำนวนสองในสามของช่องว่างทรงแปดหน้า คอร์รันดัมมีคุณสมบัติเชิงกลและทางไฟฟ้า ถูกนำไปใช้ในผลิตภัณฑ์ต่างๆ มากมาย เช่น ท่อเลเซอร์ เสื้อเกราะกันกระสุน ฉนวนไฟฟ้า อวัยวะเทียม แผ่นรองอุปกรณ์ทางอิเล็กทรอนิกส์ อุปกรณ์ที่ใช้วัดอุณหภูมิ สารช่วยขัดและชิ้นส่วนที่ทนต่อการสึกหรอ ซึ่งเป็นผลิตภัณฑ์ที่ต้องการการใช้งานในสภาวะอุณหภูมิสูงจนถึง 1,800 องศาเซลเซียส คอร์รันดัมมีความแข็งแรงมาก ทนต่อแรงกระทำต่างๆ ที่เกิดขึ้นได้ดี ทั้งยังทนต่อการสึกหรอด้วยตัวมันเอง ในปัจจุบันนิยมใช้อะลูมินาเป็นตัวรองรับในการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาโดยมีข้อดีเช่น ราคาไม่แพง, มีความเสถียรที่อุณหภูมิสูง, มีคุณสมบัติทางกายภาพที่ดี, ง่ายต่อการเตรียมและเป็นสารที่มีความพรุนหลากหลาย อะลูมินามักถูกนำมาใช้เป็นตัวรองรับ โดยเฉพาะเป็นตัวรองรับของนิกเกิล ในการใช้เร่งปฏิกิริยาการปฏิรูปด้วยไอน้ำ (Steam reforming) ของแก๊สธรรมชาติ หรือแก๊สมีเทน รวมถึงการสังเคราะห์แก๊สด้วยชีวมวล

2.10 เอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

จากการแปรสภาพ ชีวมวลให้เป็นพลังงานด้วยกระบวนการเปลี่ยนองค์ประกอบทางเคมีโดยใช้พลังงานความร้อนทั้ง 3 กระบวนการคือ การเผาไหม้ (Combustion), ไพโรไลซิส (Pyrolysis) และการแก๊ซิฟิเคชัน (Gasification) ที่ผ่านมามีการศึกษาถึงกระบวนการดังกล่าวเช่นในงานวิจัยต่อไปนี้

2.10.1 การแปรสภาพชีวมวลด้วยการเผาไหม้

ในกระบวนการเผาไหม้ (Combustion) นั้น สุวรรณ แสงเพ็ชร (2542), บัณฑิต เอกอภรณ์ และวิษชากร จารุศิริ (2546) ได้ทำการศึกษาและทดสอบการเผาไหม้เหง้ามันสำปะหลัง (Cassava Rhizome Combustion) ซึ่งวิเคราะห์ค่าความร้อนของเหง้ามันสำปะหลังได้ว่ามีค่าความร้อนสูงถึง 3,500 – 4,058 กิโลแคลอรีต่อน้ำหนักเหง้ามันสำปะหลัง 1 กิโลกรัม ในงานวิจัยสองงานนี้ได้นำเหง้ามันสำปะหลังสับเป็นชิ้นเล็กขนาดประมาณ 3-5 มิลลิเมตร ตากแดดให้แห้งแล้วเผาไหม้แบบสมบูรณ์ (Complete combustion) ผลการศึกษาพบว่าเหง้ามันสำปะหลังติดไฟลุกไหม้รวดเร็วเหมือนแก๊สเชื้อเพลิงและดีกว่าการติดไฟลุกไหม้ของไม้เนื้ออ่อนทั่วไป ได้พลังงานความร้อน จีแวลูฮีทและแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ออกมา ซึ่งการใช้เหง้ามันในกระบวนการเผาไหม้เช่นนี้เหมาะกับการใช้ในโรงไฟฟ้ากังหันแบบไอน้ำขนาดเล็กเพื่อเป็นต้นกำลังให้เครื่องกำเนิดไฟฟ้าต่อไปได้ ดังนั้นทั้งสองงานวิจัยนี้จึงมีความเป็นไปได้ว่าหากมีการใช้เหง้ามันสำปะหลังตากแห้งใน

ระบบฐานกำลังผลิตไฟฟ้าขนาด 500 กิโลวัตต์หรือสำหรับอุตสาหกรรมขนาดเล็กในระดับหมู่บ้าน ตำบลและอำเภอ

2.10.2 การแปรสภาพชีวมวลด้วยกระบวนการไพโรไลซิส

ในกระบวนการไพโรไลซิส (Pyrolysis) นั้นมีทั้งใช้และไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาร่วมในกระบวนการ เช่น การใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาในการไพโรไลซิส ในงานวิจัยของ สินีนาฏ รอดจีน (2547) ได้ศึกษาการไพโรไลซิสชีวมวลโดยใช้ปฏิกิริยาในเตาฟลูอิด ไคซ์เบด แบบหมุนเวียน โดยมี นิกเกิล/อะลูมินาเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งใช้ซังข้าวโพดผสมถ่านหินและใช้ซังข้าวโพดไม่ผสมถ่านหินเป็นวัตถุดิบ ได้ผลการศึกษาคือที่อุณหภูมิ 850 องศาเซลเซียส โดยเติมตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิล/อะลูมินา ร้อยละ 5 ของน้ำหนัก จะได้ปริมาณแก๊สสังเคราะห์มากที่สุด

ส่วนงานวิจัยที่ไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา เช่น งานวิจัยของ ปิยรัตน์ วีระชาญชัย และคณะ (2549) ได้ศึกษาคุณลักษณะและคุณภาพของน้ำมันชีวภาพด้วยกระบวนการไพโรไลซิส โดยเปรียบเทียบมวลชีวมวล 3 ชนิด ดังนี้ กากมันสำปะหลัง กะลาปาล์ม และเนื้อในเมล็ดปาล์มที่บีบน้ำมันออกแล้ว ซึ่งเข้ากระบวนการไพโรไลซิสในเตาปฏิกรณ์แบบเบดนิ่ง อุณหภูมิในการศึกษาคือ 300 – 800 องศาเซลเซียส ได้ผลการศึกษาดังนี้ชีวมวลที่มีการสลายตัวสูงสุดคือกากมันสำปะหลัง ได้น้ำมันชีวภาพสีน้ำตาลแดงใส ความหนืดต่ำ 1.4 เซนติสโตก (centistokes; cSt) แต่เมื่อทำการแยกน้ำออกจากน้ำมันชีวภาพที่ได้จากเนื้อในเมล็ดปาล์มที่ค่าความร้อนสูงสุดถึง 400 เมกะจูลต่อ กิโลกรัม มีค่าใกล้เคียงน้ำมันเตาและน้ำมันดีเซล แม้ว่ากากมันสำปะหลังจะมีการสลายตัวสูงสุดก็ตามแต่เมื่อทำการแยกน้ำออกจากน้ำมันชีวภาพแล้วปรากฏว่าน้ำมันชีวภาพที่ได้จากเนื้อในเมล็ดปาล์มนั้นมีคุณภาพดีกว่า

นอกจากนี้ยังมีงานวิจัยของ Pattiya และคณะ (2007) ได้ศึกษาปริมาณการเกิดน้ำมันชีวภาพด้วยกระบวนการไพโรไลซิสจากเศษเหลือใช้ของมันสำปะหลังจากโรงงานอุตสาหกรรม ซึ่งเป็นส่วนของลำต้นและเหง้ามันสำปะหลังโดยทำการทดลองที่อุณหภูมิ 400, 500 และ 600 องศาเซลเซียส ผลการศึกษพบว่าที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียสนั้นได้ปริมาณน้ำ มันชีวภาพน้อยที่สุดแต่ที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียสนั้น ทั้งลำต้นและเหง้ามันสำปะหลังให้น้ำมันชีวภาพปริมาณมากที่สุด

2.10.3 การแปรสภาพชีวมวลด้วยกระบวนการแกซิฟิเคชัน

ในกระบวนการแกซิฟิเคชัน (Gasification) ส่วนใหญ่แล้วมีการแกซิฟายชีวมวลหลายวิธีเช่น การแกซิฟายกับอากาศ ตัวอย่างงานวิจัยของ Wan Ab Karim Ghani และคณะ (2009) ได้ทำการแกซิฟายกามมะพร้าวและเนื้อในเมล็ดปาล์มที่อุณหภูมิ 700 ถึง 900 องศาเซลเซียส ในเตาแบบฟลูอิดไดซ์เบด ขนาดเล็ก (สูง 42.5 เซนติเมตร เส้นผ่านศูนย์กลาง 6 เซนติเมตร) พบว่า ณ อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียสนั้นมีการปล่อยแก๊สไฮโดรเจนแปรผันตามการเกิดปฏิกิริยาไฮโดรคาร์บอนถึงร้อยละ 67

ในงานวิจัยที่เป็นการแกซิฟายด้วยอากาศร่วมกับไอน้ำ เช่น งานวิจัยของ Pengmei และคณะ (2003) ศึกษาการเกิดแก๊สไฮโดรเจนเข้มข้นด้วยกระบวนการแกซิฟิเคชันชีวมวลโดยใช้อากาศและไอน้ำในเตาฟลูอิดไดซ์เบด ซึ่งชีวมวลที่ใช้คือขี้เลื่อยของต้นสน โดยศึกษาปัจจัยต่อไปนี้ อุณหภูมิ อัตราส่วนไอน้ำต่อชีวมวล ค่า ER และขนาดของชีวมวลที่ใช้คือ 0.2 – 0.9 มิลลิเมตร ซึ่งจากการศึกษาพบว่าที่อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียส อัตราส่วนไอน้ำต่อชีวมวลเท่ากับ 2.7 ค่า ER เท่ากับ 0.22 ปริมาณแก๊สไฮโดรเจนจะได้มากที่สุดถึง 71 กรัมต่อปริมาณขี้เลื่อยต้นสน 1 กิโลกรัม ขนาดของชีวมวลเล็กกลงจะให้แก๊สไฮโดรเจนมากขึ้น ดังนั้นขนาดของชีวมวลมีผลต่อองค์ประกอบและปริมาณของแก๊สสังเคราะห์

ในการศึกษาการผลิตแก๊สจากการใช้เตาแบบไหลขึ้นของ จูดีกร บัญชวงค์และคณะ ในปี 2552 โดยใช้เศษผักและแกลบเป็นเชื้อเพลิง พบว่า แก๊สที่ได้จากการใช้เศษผักเป็นเชื้อเพลิงนั้นให้ปริมาณแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ร้อยละ 15.64 ค่าความร้อนแก๊ส 1.9 MJ/Nm³ ส่วนการใช้แกลบจะให้ปริมาณแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ร้อยละ 16.34 ค่าความร้อนแก๊ส 2.35 MJ/Nm³ ซึ่งเห็นได้ว่าเชื้อเพลิงทั้งสองชนิดนี้มีค่าความร้อนแก๊สไม่ต่างกัน เนื่องจากค่าความร้อนของเศษผักและแกลบมีค่าใกล้เคียงกันมากคือ 12.39 MJ/Nm³ และ 14.4 MJ/Nm³ ตามลำดับ

2.10.4 การแปรสภาพชีวมวลด้วยกระบวนการแกซิฟิเคชันร่วมกับตัวเร่งปฏิกิริยา

ในการแกซิฟายร่วมกับตัวเร่งปฏิกิริยา ตัวอย่างงานวิจัยของ สุพัตรา ชีวธนาคุปต์ (2546) ได้ทำการศึกษหาอัตราส่วนไฮโดรเจนต่อคาร์บอน ในกระบวนการแกซิฟิเคชันด้วยไม้อยูคาลิปตัสโดยใช้โคโลไมท์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ในเตาปฏิกรณ์แบบเบดนิ่ง ใช้อุณหภูมิทดลองที่ 550, 650, 700 และ 800 องศาเซลเซียส ได้ผลคือที่อุณหภูมิ 550 องศาเซลเซียสนั้นได้ร้อยละของแก๊สไฮโดรเจนเพิ่มขึ้นส่วนแก๊สมีเทนลดลง และอัตราส่วนของไฮโดรเจนต่อคาร์บอนเท่ากับ 0.963 ซึ่งมีค่าใกล้เคียง 1

ปี 2004 Lv และคณะได้ทำการศึกษาการผลิตแก๊สไฮโดรเจนจากการแก๊ซไฟฟ้ายี่เยื่อต้นสน โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 2 ชนิดคือโคโลไมท์และนิกเกิล อุณหภูมิที่ใช้ในการทดลองคือ 650 – 850 องศาเซลเซียส พบว่าเมื่อทำการแก๊ซไฟฟ้ายี่เยื่อแล้วได้แก๊สไฮโดรเจนประมาณร้อยละ 50 โดยปริมาตร คาร์บอนไดออกไซด์เกิดน้อยมากคิดเป็นครึ่งหนึ่งของแก๊สมีเทน ปริมาณแก๊สสูงสุดที่ 3.31 ลูกบาศก์เมตรต่อกิโลกรัมของวัตถุดิบที่ใช้ เนื่องจากในงานวิจัย นี้ได้ทำการผสมโคโลไมท์กับวัตถุดิบจึงลดการเกิดน้ำมันดินในระบบได้นอกจก นี้การใช้ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลสามารถเพิ่มคุณภาพของแก๊สไฮโดรเจนได้ด้วย

ในการแก๊ซไฟฟ้ายี่เยื่อรวมกับตัวเร่งปฏิกิริยาโคโลไมท์พบในหลากหลายงานวิจัย ตัวอย่างเช่นในงานวิจัยของ Yu และคณะ (2009) ได้ศึกษาความแตกต่างของโคโลไมท์ที่มีแหล่งผลิตจากประเทศจีน 4 แหล่งผลิต คือ Nanjing, Shanxi, Zhejiang และ Anhui เปรียบเทียบกับโคโลไมท์ของประเทศสวีเดน ชื่อ Sala ซึ่งก่อนนำมาทำการแก๊ซไฟฟ้ายี่เยื่อได้นำโคโลไมท์ไปเผาเหลือเถ้าโดยโคโลไมท์ของจีนนั้นเผาที่ 900 องศาเซลเซียส ส่วนของสวีเดนนั้นเผาที่ 800 องศาเซลเซียส พบว่าประสิทธิภาพของโคโลไมท์ในการช่วยให้น้ำมันดินแตกตัวเป็นดังนี้ Sala > Zhejiang > Nanjing > Shanxi > Anhui เนื่องจาก Sala มีองค์ประกอบของ CaO และ MgO รวมถึงพื้นที่ผิวมากกว่าโคโลไมท์ชนิดอื่น และ Anhui นั้นมีองค์ประกอบของสารดังกล่าวน้อยที่สุด และมีพื้นที่ผิวน้อยที่สุดด้วยเช่นกัน ดังนั้นประสิทธิภาพของโคโลไมท์ในงานวิจัยนี้จึงขึ้นอยู่กับองค์ประกอบในโคโลไมท์และพื้นที่ผิว ในงานวิจัยเดียวกันนี้ยังพบว่าโคโลไมท์สามารถช่วยแตกตัวสารประกอบที่อยู่ในน้ำมันดิน ซึ่งได้แก่ โทลูอิน เบนซีนและแนฟทาลินได้ดีเมื่อใช้ออน้ำเป็นช่วยในการแก๊ซไฟฟ้ายี่เยื่อ

ในด้านการศึกษาวิธีการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาเพื่อใช้ในการแก๊ซไฟฟ้ายี่เยื่อ งานวิจัยของ Tasaka และคณะ (2007) ศึกษาการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์บนตัวรองรับแมกนีเซียมเพื่อใช้ในการกระบวนการแก๊ซไฟฟ้ายี่เยื่อด้วยอน้ำ เพื่อลดการเกิดน้ำมันดินซึ่งใช้ไม้สนเป็นวัตถุดิบป้อนเข้าในเตาแบบฟลูอิดไคซ์ เบด ซึ่งเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาดังกล่าวด้วยวิธีอิมเพรกเนนท์ ทำการเผาเหลือเถ้าที่ 873 เคลวิน (600 องศาเซลเซียส) เป็นเวลา 8 ชั่วโมง ได้ตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นเม็ดขนาด 0.35 – 0.5 มิลลิเมตร ที่ร้อยละของน้ำหนักต่างกันดังนี้ ร้อยละ 12 ร้อยละ 24 และร้อยละ 36 ของน้ำหนัก ซึ่งผลการวิเคราะห์พื้นที่ผิวด้วยวิธี BET (Brunauer – Emmett - Teller method) พบว่าที่ร้อยละ 12 ของน้ำหนักจะมีพื้นที่ผิวมากและเกิดน้ำมันดินน้อยที่สุด

การแก๊ซไฟฟ้ายี่เยื่อด้วยอน้ำร่วมกับตัวเร่งปฏิกิริยา ดังเช่นงานวิจัยของ Garcia และคณะ (2002) ศึกษาเปรียบเทียบการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาในกระบวนการแก๊ซไฟฟ้ายี่เยื่อด้วยอน้ำ ซึ่งมีตัวเร่งปฏิกิริยา 3 ตัว ดังนี้ นิกเกิล/อะลูมินา นิกเกิล/อะลูมินา/แมกนีเซียม และ นิกเกิล/อะลูมินา/แลนทานัม

เตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยวิธีตกตะกอนร่วม (coprecipitated) โดยใช้อุณหภูมิ 700 องศาเซลเซียสในการแกชฟายซีลี้อยของต้นสน ขนาด 150-350 ไมโครเมตร ป้อนเข้าแบบต่อเนื่องที่อัตรา 100 กรัมต่อชั่วโมงที่ความดันบรรยากาศ ในเตาฟลูอิดไดซ์ เบด ปริมาตร 34.4 ลูกบาศก์เซนติเมตร โดยให้อัตราส่วนน้ำหนักตัวเร่งปฏิกิริยาต่อชีวมวล (W/mb) น้อยกว่า 0.04 ซึ่งได้ผลการศึกษาคือตัวเร่ง ในปริมาณร้อยละ 12 ของน้ำหนักเป็นปริมาณที่เหมาะสมต่อการเกิดแก๊สสังเคราะห์ เพราะสามารถให้ปริมาณแก๊สไฮโดรเจน คาร์บอนมอนอกไซด์ คาร์บอนไดออกไซด์ และมีเทนมากที่สุด รวมถึงไม่เกิดปัญหาเตาปฏิกรณ์สึก เนื่องมาจากการใช้น้ำร่วมในการแกชฟายรวมถึงการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิล/อะลูมินา/แลนทานัมนั้นมีประสิทธิภาพดีแต่มีราคาสูง

จำลักษณ์ ศรีนาคเรือง และคณะ (2005) ได้ทำการศึกษาประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลบนตัวรองรับโคโลไมท์ในกระบวนการแกชฟิเคชัน โดยมีไอ้เป็นตัวแกชฟายพบว่าอุณหภูมิในการเผาเหลือถ่านนั้นมีผลกับคุณสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยา โดยเฉพาะพื้นที่ผิว (BET surface area) และแก๊สที่ได้จากการแกชฟิเคชัน ซึ่งพื้นที่ผิวตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้้น้อยที่สุดคือ 16.55 ตารางเมตรต่อกรัมเมื่อเผาเหลือถ่านที่ 950 องศาเซลเซียส และได้ พื้นที่ผิวมากที่สุด 29.69 ตารางเมตรต่อกรัมเมื่อเผาที่ 850 องศาเซลเซียส นอกจากนี้ยังใช้ร่วมกับแกชฟายโทลูอิน ได้แก๊สไฮโดรเจนร้อยละ 68 แก๊สคาร์บอน มอนอกไซด์ร้อยละ 10.50 แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ร้อยละ 20.5 และแก๊สมิเทนร้อยละ 0.4 ในปี 2007 Tasaka และคณะ ทำการวิจัยการแกชฟายด้วยไอ้ โดยใช้เซลลูโลสเป็นวัตถุดิบและมีโคบอลต์ (Co) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาบนตัวรองรับแมกนีเซีย (MgO) พบว่าที่มากกว่า 600 องศาเซลเซียสนั้นร้อยละ 12 ของ Co บนตัวรองรับ MgO เกิดน้ำมันดินและถ่านชาร์ น้อยมาก ขณะที่ได้คุณภาพและปริมาณแก๊สมากที่สุดที่เวลา 20 นาที แต่หน้าที่ที่ 20-100 นั้นร้อยละ 36 ของ Co บนตัวรองรับ MgO จะมีความเสถียรของตัวเร่งมากที่สุด แต่ปริมาณแก๊สลดลงน้อยมาก ส่วนการใช้ไอ้กับตัวเร่งจะลดการเกิดน้ำมันดินได้ถึงร้อยละ 84

จากการสำรวจเอกสารที่ได้กล่าวมาแล้วพบว่ามีการใช้ชีวมวลที่เป็นเศษเหลือใช้จากวัสดุการเกษตรหลายชนิดในกระบวนการแปรรูปให้เป็นพลังงาน ซึ่งยังไม่พบงานวิจัยที่ศึกษาการใช้เหง้ามันสำปะหลังในกระบวนการแกชฟิเคชันร่วมกับตัวเร่งปฏิกิริยา ดังนั้นการศึกษากาซฟิเคชันเหง้ามันสำปะหลังในงานวิจัย นี้จึงศึกษา เพื่อใช้เป็นข้อมูลพื้นฐานสำหรับงานวิจัยสำหรับการผลิตแก๊สเชื้อเพลิงจากกระบวนการแปรสภาพชีวมวลให้เป็นพลังงานด้วยวิธีการอื่น ๆ ต่อไป

บทที่ 3

วิธีดำเนินการวิจัย

งานวิจัยนี้ศึกษาสภาวะที่เหมาะสมกับการแกซีฟิเคชันด้วยเหง้ำมันสำปะหลังโดยและผลของการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลบนตัวรองรับ อะลูมินัมออกไซด์ ซึ่งได้ ดำเนินการ ณ ห้องปฏิบัติการขั้นสูง ของอาคารสี่ภาควิชา ภาควิชาวิศวกรรมสิ่งแวดล้อม คณะวิศวกรรมศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัยและห้องปฏิบัติการเซรามิกทั่วไป ศูนย์เทคโนโลยีโลหะและวัสดุแห่งชาติ (National Metal and Materials Technology Center) ซึ่งงานวิจัยนี้ประกอบด้วย 4 ขั้นตอนคือ

1. การเตรียมเหง้ำมันสำปะหลังโดยการใช้เครื่องปั่น
2. การวิเคราะห์องค์ประกอบของเหง้ำมันสำปะหลัง
3. การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา บนตัวรองรับ อะลูมินัมออกไซด์ด้วย วิธีอิมเพกเนชัน (Impregnation)
4. ศึกษาการเกิดแก๊สผลิตภัณฑ์จากการแกซีฟายเหง้ำมันสำปะหลังในกรณีที่ใช้และไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา

3.1 เครื่องมือและอุปกรณ์

1. ที่ป้อนวัตถุดิบ (Feeder)
2. เตาปฏิกรณ์แบบเบดนิ่ง (Fixed bed reactor) เส้นผ่านศูนย์กลางภายใน 1.85 เซนติเมตร ภายนอก 2.45 เซนติเมตร สูง 110 เซนติเมตร
3. เม็ดอะลูมินาเซรามิกส์ ผลิตโดยบริษัท เซอร์นิก อินเตอร์เนชันแนล จำกัด
4. ชุดควบคุมเตาปฏิกรณ์ในการแกซีฟิเคชัน
5. เตาให้ความร้อน ผลิตโดยบริษัทสวนหลวง เอนจิเนียริง จำกัด
6. เครื่องวัดอัตราการไหล (RotameterX)
7. ชุดควบคุมอุณหภูมิชนิด PID
8. Pre – heater แก๊ส
9. ที่วัดความดัน (Barometer) ในเตา
10. ที่ดักจับฝุ่น (Cyclone)
11. เครื่องควบแน่นของเหลวจากผลิตภัณฑ์ที่ได้ (Condensers)
12. Gas washer ทำจากใยแก้ว
13. Chiller

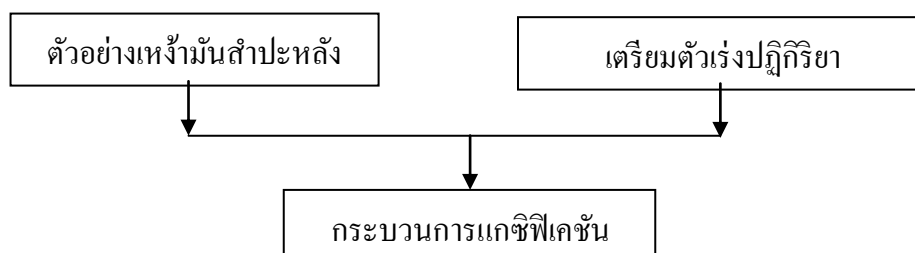
14. เครื่องวิเคราะห์แก๊ส (Gas Analyzer) online ผลิตภัณฑ์ของ MRU GmbH รุ่น SWG200⁻¹
15. เครื่องบดขนาดซีวมวล
16. ตะแกรงแยกขนาด 2 มิลลิเมตร
17. เครื่องวิเคราะห์ความร้อน (Bomb calorimeter) ผลิตภัณฑ์ของ LECO รุ่น AC - 350
18. เครื่อง Thermogravimetric analysis (TGA) ผลิตภัณฑ์ของ METTLER TOLEDO รุ่น SDTA 851^o
19. ตะแกรงร้อนมาตรฐาน ASTM E11 ขนาด 100 Mesh
20. เตาอบไล่ความชื้น
21. เตาสำหรับการรีดักชันทำจากควอทซ์ (Quartz)

3.2 สารเคมี

1. น้ำกลั่น
2. นิกเกิลไนเตรต ((Ni(NO₃)₂.6H₂O), Fluka)
3. แมกนีเซียมไนเตรต ((Mg(NO₃)₂.6H₂O), Fluka)
4. แลนทานัมไนเตรต ((La(NO₃)₂.6H₂O), Merck)
5. ซีเรียมไนเตรต ((Ce(NO₃)₂.6H₂O, Merck))
6. โคบอลต์ไนเตรต ((Co(NO₃)₂.6H₂O, Fluka))
7. เฟอริกไนเตรต ((Fe(NO₃)₃.9H₂O, Rankem))
8. โดโลไมท์ (Dolomite, DD intermac)
9. แอลฟา อะลูมินา (α-alumina, Indal)
10. แก๊สไฮโดรเจน ความบริสุทธิ์ 99.99 %
11. แก๊สไนโตรเจน ความบริสุทธิ์ 99.99 %
12. แก๊สออกซิเจน ความบริสุทธิ์ 99.99 %

3.2 วิธีดำเนินการวิจัย

ในงานวิจัยนี้มีขั้นตอนการเตรียมสาร 2 ส่วนคือเหง้ามันสำปะหลังและตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งมีขั้นตอนการเตรียมดังรูปที่ 3.1



รูปที่ 3.1 แผนผังการเตรียมสารตั้งต้นและสารเคมีก่อนทำการทดลอง

3.2.1 การเตรียมวัตถุดิบ

ตัวอย่างชีวมวลในงานวิจัยนี้คือเหง้ามันสำปะหลังที่ได้จากไร่มันสำปะหลัง ในจังหวัดระยอง ซึ่งเหง้ามันนี้มีลักษณะเป็นของแข็งมีความยาวประมาณ 20 - 30 เซนติเมตร เส้นผ่านศูนย์กลางประมาณ 2-3 เซนติเมตร ก่อนทำการทดลองจึง ต้องมีการย่อยให้มีขนาดให้เล็กลงโดยขั้นแรกจะสับเหง้ามันสำปะหลังให้มีขนาดประมาณ 3-5 เซนติเมตรนำไปอบไล่ความชื้น ที่อุณหภูมิ 110 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง จากนั้นนำเข้าเครื่องบดเพื่อให้มีขนาดประมาณ 2-4 มิลลิเมตร ดังแสดงในรูปที่ 3.2 และ 3.3 จากนั้นจึงนำตัวอย่างมาทำการวิเคราะห์องค์ประกอบคุณสมบัติของชีวมวลดังจะในอธิบายในหัวข้อต่อไป

3.2.2 การวิเคราะห์องค์ประกอบของวัตถุดิบ

การวิเคราะห์องค์ประกอบของวัตถุดิบประกอบด้วย การวิเคราะห์แบบปริมาณ การวิเคราะห์แบบแยกธาตุ การวิเคราะห์ค่าความร้อน การวิเคราะห์องค์ประกอบทางเคมี ดังต่อไปนี้

3.2.2.1 การหาค่าความร้อน โดยเครื่อง Bomb calorimeter

3.2.2.2 การวิเคราะห์การสลายตัวด้วยความร้อนของเหง้ามันสำปะหลังด้วยเครื่อง Thermo gravimetric analyzer TGA/SDTA851° (TGA)

3.2.2.3 การวิเคราะห์แบบแยกธาตุ ประกอบด้วยการวิเคราะห์ CHNS/O ของวัตถุดิบ โดยเครื่อง CHNS/O Analyzer (Perkin Elmer PE2400 Series II)



รูปที่ 3.2 ลักษณะของเหง้ามันสำปะหลังก่อนทำการย่อยขนาด



(ก)

(ข)

รูปที่ 3.3 (ก) ลักษณะของเหง้ามันสำปะหลังก่อนบด

(ข) ลักษณะของเหง้ามันสำปะหลังเมื่อบดแล้ว

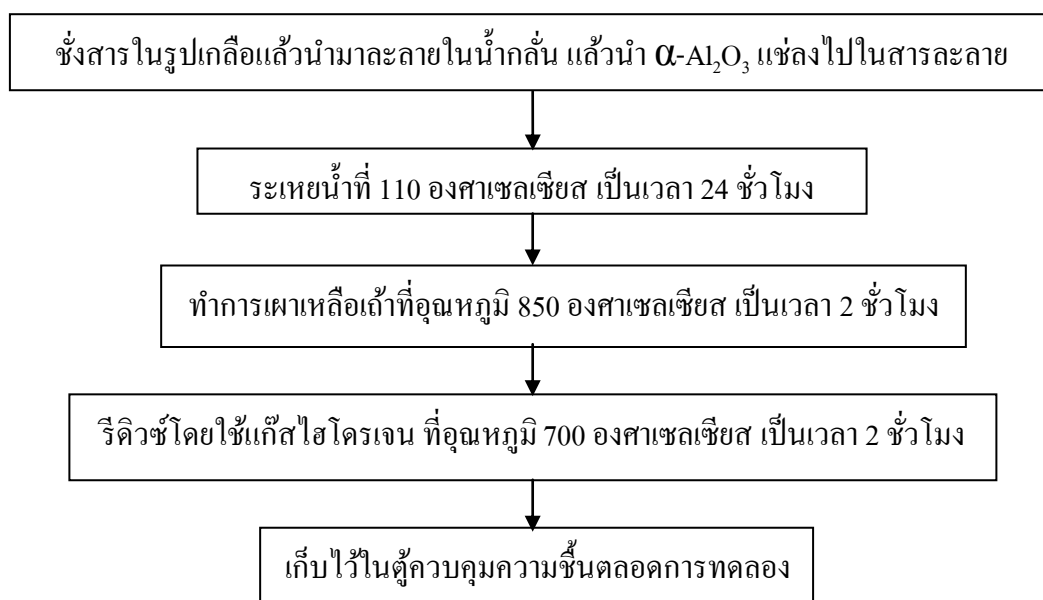
3.2.3 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา

ในงานวิจัยนี้ทำการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา ด้วยวิธีอิมเพรกเนชันหรือการเคลือบผิว ซึ่งมีการเตรียมดังต่อไปนี้

1. ชั่งสารนิกเกิลไนเตรทตามร้อยละที่กำหนดด้วยเครื่องชั่งสาร นำไปละลายในน้ำกลั่นจะได้ สารละลายนิกเกิลไนเตรท ซึ่งเป็นสารละลายอิมเพรกแนนต์ (Impregnant)
2. นำผงอะลูมินัมออกไซด์ ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) ซึ่งเป็นตัวรองรับเร่งในนิกเกิลไนเตรท จะได้สารสีเขียวอ่อน จากนั้นนำไปประเหยน้ำโดยการใส่ในเตาอบที่อุณหภูมิ 110 องศาเซลเซียส นาน 24 ชั่วโมง

3. นำสารที่ได้ไปทำการเผาเหลือเถ้า (calcine) ในเตาเผาที่อุณหภูมิ 850 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง
4. บดสารตัวอย่างให้มีขนาดประมาณ 15 ไมครอน แล้วทำการรีดิวซ์ที่อุณหภูมิ 700 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ในบรรยากาศแก๊สไฮโดรเจน
5. นำตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้วิเคราะห์เพื่อศึกษาคุณสมบัติเบื้องต้นของตัวเร่งปฏิกิริยาก่อนทำการทดลอง

ตลอดระยะที่ดำเนินการวิจัยนี้ ตัวเร่งปฏิกิริยาจะถูกเก็บในตู้ควบคุมความชื้น ส่วนขั้นตอนการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาดังกล่าวนั้นสามารถแสดงเป็นลำดับดังแสดงในรูปที่ 3.4



รูปที่ 3.4 ขั้นตอนการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา

3.2.3 ขั้นตอนการทดลอง

ในขั้นตอนของการแกซีฟิเคชันเหง้ามันสำปะหลังนี้ได้แบ่งเป็น 2 ส่วนด้วยกัน คือแกซีฟิเคชันเหง้ามันโดยไม่ใช้และใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา ในส่วนของการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยานั้นจะทำการผสมให้เข้ากันของเหง้ามันสำปะหลังและตัวเร่งปฏิกิริยาก่อนทำการแกซีฟิเคชัน ซึ่งแผนผังในการทดลองแสดงในรูปที่ 3.6

3.2.3.1 ตัวแปรที่ทำการศึกษา

1. อุณหภูมิภายในเตาปฏิกรณ์ที่ 600, 700, 800 และ 900 องศาเซลเซียส
2. ค่า ER 0.2, 0.4 และ 0.6
3. ตัวเร่งปฏิกิริยาปริมาณร้อยละ 20 ของเหง้ามันสำปะหลังหรือปริมาณ 18 กรัม

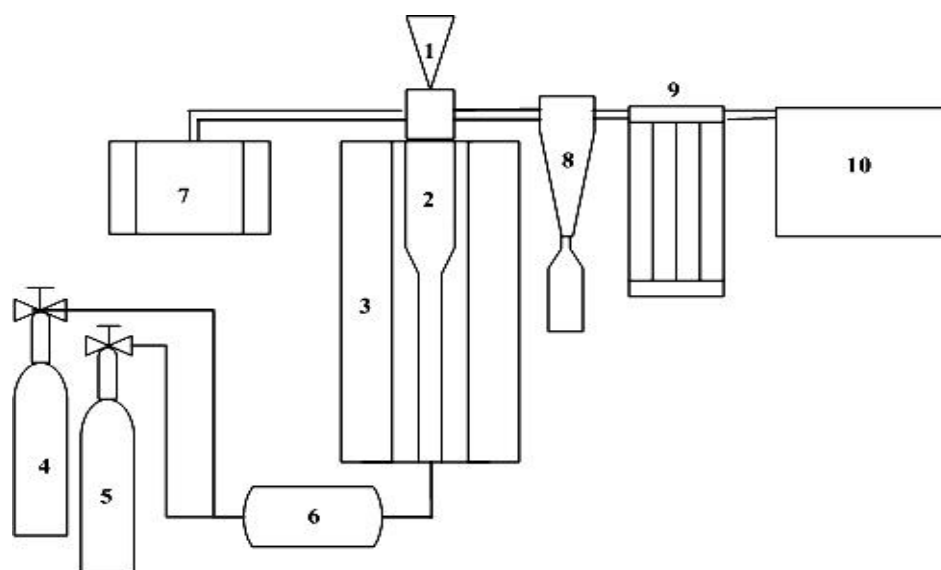
3.2.3.2 สารตั้งต้นและสารเคมีที่ใช้ในระบบ

1. แก๊สออกซิเจน
2. แก๊สไนโตรเจน
3. ตัวอย่างเหง้ามันสำปะหลัง
4. ตัวเร่งปฏิกิริยา Ni, La₂O₃, MgO, Co, Ce, Fe / α -Al₂O₃ และ โดโลไมท์
5. น้ำกลั่น

3.2.3.3 การดำเนินการทดลอง

ในการทดลองนี้ใช้แก๊สไนโตรเจนเป็นแก๊สพาและมีแก๊สออกซิเจนเป็น Oxidizing gas โดยทำการผสมกันตามอัตราส่วนที่กำหนดเข้าสู่ด้านล่างของเตาปฏิกรณ์ จากนั้นจึงทำการทดลองตามขั้นตอนต่อไปนี้

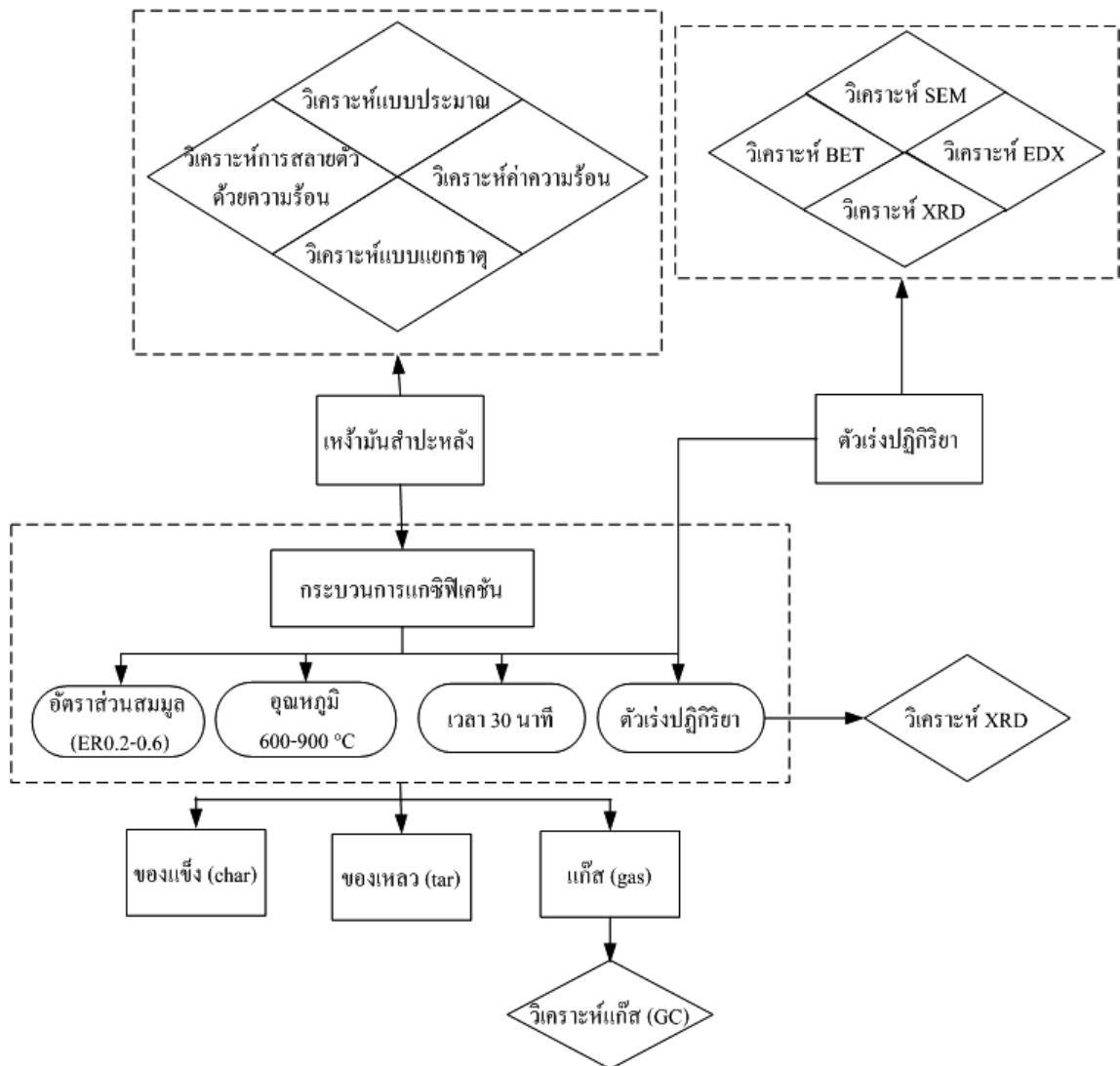
1. ตั้งอุณหภูมิที่ต้องการศึกษาในเตาปฏิกรณ์โดยเริ่มที่ 600 องศาเซลเซียส ที่ความดันบรรยากาศ
2. ป้อนเหง้ามันสำปะหลังอย่างต่อเนื่องด้วยปริมาณ 3 กรัม/นาที ที่ด้านบนของเตาปฏิกรณ์ เป็นเวลา 30 นาที
3. วิเคราะห์แก๊สที่ได้จากการทดลองด้วยเครื่องวิเคราะห์แก๊สแบบ Online
4. ทำการทดลองซ้ำโดยเปลี่ยนอุณหภูมิเป็น 700, 800 และ 900 องศาเซลเซียส
5. ทำการทดลองซ้ำด้วยการเพิ่มตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยการผสมกับเหง้ามันสำปะหลังให้เข้ากันก่อนทำการป้อนเข้าสู่ระบบ



(1)ที่ป้อนชีวมวล (2) เตาปฏิกิริยาแบบเบดนิ่ง (3) ฉนวนกันความร้อน (4) แก๊สไนโตรเจน (5) แก๊สออกซิเจน (6) Pre-heater (7) เครื่องทำความเย็น (8) ไซโคลนดักจับฝุ่น (9) เครื่องควบแน่น และ (10) เครื่องวิเคราะห์แก๊ส

รูปที่ 3.5 แผนผังระบบการแก๊สพีเคชันในงานวิจัยนี้

จากรูปที่ 3.5 เป็นแผนผังกระบวนการแก๊สพีเคชันที่ใช้ในงานวิจัยนี้ โดยขั้นตอนการทดลองจะเริ่มจากให้แก๊สไนโตรเจน (4) และแก๊สออกซิเจน (5) ผสมกันตามค่า ER โดยใช้ Rotameter ควบคุมอัตราการไหลของไนโตรเจนและออกซิเจนเข้าสู่ระบบ โดยผ่าน pre – heater (6) ก่อนเข้าสู่เตาปฏิกรณ์ (2) มีฉนวนกันความร้อน (Furnace) (3) โดยในเตาปฏิกรณ์นี้จะมีเม็ดอะลูมินา (Alumina ball) ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางประมาณ 1 มิลลิเมตรเป็นตัวพาความร้อนแก๊สไนโตรเจนและออกซิเจนในเตาปฏิกรณ์ เมื่ออุณหภูมิในเตาปฏิกรณ์ถึงค่าที่ตั้งไว้แล้วจะทำการป้อนแห้งมันสำปะหลังจากด้านบนที่เป็น feeder (1) จากนั้นแห้งมันสำปะหลังและแก๊สจะทำปฏิกิริยากันในเตา และแก๊สจะไหลออกจากด้านบนของเตาปฏิกรณ์เข้าสู่ที่ดักจับฝุ่นหรือไซโคลน (8) จากนั้นแก๊สไหลผ่านเข้าสู่เครื่องควบแน่น (Condensers) ที่ต่อกันแบบอนุกรม (9) โดยรักษาอุณหภูมิให้ต่ำกว่า 10 องศาเซลเซียส เพื่อให้เกิดการกลั่นตัวมากที่สุด ซึ่งมี Chiller (7) เป็นเครื่องทำความเย็นให้แก่น้ำกลั่นไหลผ่านเครื่องควบแน่น และจากนั้นแก๊สจะไหลผ่านเข้าสู่เครื่องวิเคราะห์แก๊สแบบ Online (10) โดยรับข้อมูลอย่างต่อเนื่อง (Continuous real time) โดยใช้ NDIR ในการวิเคราะห์ปริมาณ CO_2 , CO และ CH_4 ส่วนวิเคราะห์ H_2 ใช้เทคนิค GC โดยมี TCD เป็น detector ค่าที่ได้จากเครื่องวิเคราะห์แก๊สแบบ Online นี้จะได้เป็นร้อยละ โดยปริมาตรของแก๊ส ทั้งนี้ก่อนที่แก๊สจะเข้าสู่เครื่องวิเคราะห์นั้นจะต้องผ่าน Gas washer ที่ทำจากใยแก้ว 2 อัน



รูปที่ 3.6 แผนผังการทดลองการแกซีฟิเคชันกากน้ำมันสำหรับทิ้งโดยมีตัวเร่งปฏิกิริยา

บทที่ 4

ผลการทดลองและวิจารณ์

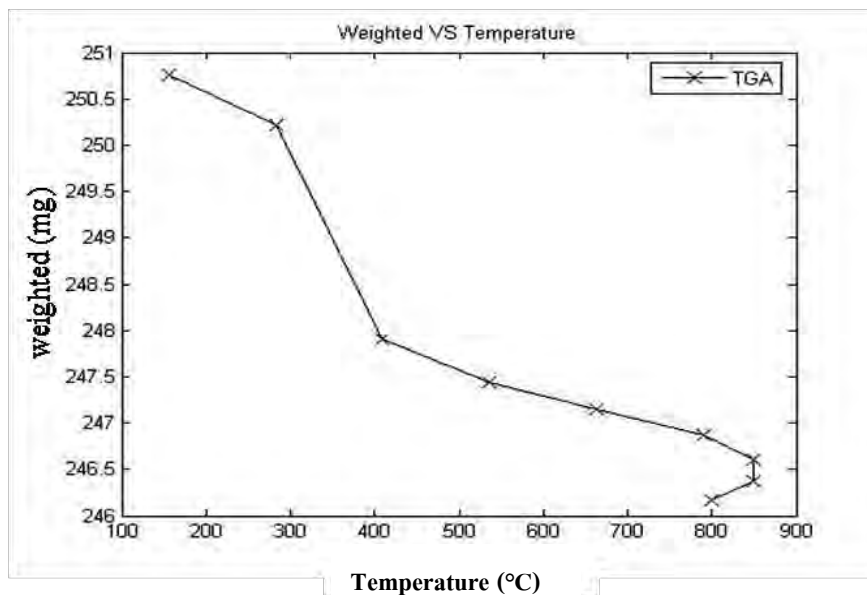
ในการศึกษาการเกิดแก๊สจากกระบวนการแกซีฟิเคชัน โดยใช้หัง้ำมันสำปะหลังนี้ ประกอบด้วยขั้นตอนการศึกษาที่สำคัญ สามารถสรุปได้ดังนี้

1. คุณสมบัติทางกายภาพ ทางเคมีและทางความร้อนของหัง้ำมันสำปะหลัง
2. การศึกษาค่า ER 0.2, 0.4 และ 0.6 อุณหภูมิที่ทำปฏิกิริยาได้แก่ 600, 700, 800 และ 900 องศาเซลเซียส
3. การศึกษาผลของการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/ α - Al_2O_3 ที่อุณหภูมิ 600, 700 และ 800 องศาเซลเซียส ค่า ER 0.2, 0.4 และ 0.6 โดยใช้ปริมาณร้อยละ 20 ของหังน้ำมัน สำปะหลัง
4. การศึกษาผลของการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Co, Ce, Ni-La-Mg และ Fe บนตัวรองรับ α - Al_2O_3 และ Dolomite ปริมาณร้อยละ 20 ของหังน้ำมันสำปะหลัง โดยเลือกใช้ อุณหภูมิและค่า ER จากการทดลองขั้นต้นที่ดีที่สุด ที่สุดเพื่อศึกษาประสิทธิภาพของ ตัวเร่งปฏิกิริยาดังกล่าว
5. ศึกษาตัวเร่งปฏิกิริยาทั้ง 6 ตัวที่ใช้ในงานวิจัยนี้ ด้วยการใช้วิธีการ BET, SEM, EDX และ XRD

4.1 คุณสมบัติทางกายภาพ ทางเคมีและทางความร้อนของหังน้ำมันสำปะหลัง

ในการศึกษานี้จะนำหังน้ำมันสำปะหลังเป็นเชื้อเพลิงหรือสารตั้งต้นในการแกซีฟาย ซึ่งจะทำให้การวิเคราะห์แบบประมาณ (Proximate analysis) ซึ่งเป็นการวิเคราะห์แยกสัดส่วนของ องค์ประกอบของวัตถุดิบ ซึ่งประกอบด้วยค่าความชื้น (Moisture) เถ้า (Ash) สารระเหยได้ (Volatile matter) และค่าคาร์บอนคงตัว (Fixed carbon) ด้วยวิธีการวิเคราะห์การสลายตัวทางความร้อน (Thermogravimetric Analysis) ซึ่งเป็นวิธีการวัดจากการสูญเสียน้ำหนักของหังน้ำมันสำปะหลังเมื่อ อุณหภูมิ (เวลา) เปลี่ยนจนถึงอุณหภูมิ (เวลา) สุดท้าย ดังแสดง ในรูปที่ 4.1 และผลการวิเคราะห์ แบบประมาณและค่าความร้อน (Heating Value) ของหังน้ำมันสำปะหลังในงานวิจัยนี้ แสดงใน ตารางที่ 4.1 เส้นกราฟที่ลดลงจะสัมพันธ์กับองค์ประกอบของหังน้ำมันสำปะหลัง ส่วนการวิเคราะห์ แบบแยกธาตุ (Ultimate Analysis) ซึ่งแสดงในตารางที่ 4.2 เพื่อใช้เป็นข้อมูลในการคำนวณประมาณ

สัดส่วนของแก๊สและอุณหภูมิที่สภาวะสมดุลของมวลและพลังงานในกระบวนการแกซีฟิเคชัน ในการทำการทดลองต่อไป



รูปที่ 4.1 กราฟการสูญเสียน้ำหนักของแข็งมันสำปะหลังเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้น

ตารางที่ 4.1 ผลการวิเคราะห์คุณสมบัติทางกายภาพและทางเคมีของแข็งมันสำปะหลัง

การวิเคราะห์แบบประมาณ (Proximate Analysis)	ร้อยละ ¹
ความชื้น	8.60
เถ้า	0.74
สารระเหยได้	74.70
คาร์บอนคงตัว	15.96
ค่าความร้อนต่ำ (Lower Heating Value)	15.37 MJ/kg
การวิเคราะห์แบบแยกธาตุ (Ultimate Analysis)	ร้อยละ ¹
คาร์บอน	37.60
ไฮโดรเจน	5.41
ไนโตรเจน	0.37
ซัลเฟอร์	0.69
ออกซิเจน ²	55.93

¹ น้ำหนักแห้ง, ² การคำนวณผลต่าง

จากการวิเคราะห์ดังแสดงในตารางที่ 4.1 พบว่าค่าคาร์บอนคงตัวของเหง้ามันสำปะหลัง มีร้อยละ 15.96 และสารระเหยได้มีสูงถึง ร้อยละ 74.70 ค่าความร้อนต่ำ 15.37 MJ/kg มีคาร์บอน, ไฮโดรเจน, ไนโตรเจนและซัลเฟอร์ ร้อยละ 37.60, 5.41, 0.37 และ 0.69 ตามลำดับ การวิเคราะห์สูตรเคมีของเหง้ามันสำปะหลังในงานวิจัยนี้ได้เป็น $C_{3.13}H_{5.2}O_{3.52}N_{0.03}$ นอกจากนี้ เมื่อเทียบกับชีวมวลอื่น ๆ ในตารางที่ 4.2 แล้วพบว่าเหง้ามันสำปะหลังมีค่าความร้อนค่อนข้างสูง และจากการวิเคราะห์ที่ได้กล่าวไปนั้นแสดงถึงศักยภาพของเหง้ามันสำปะหลังที่สามารถนำมาทำการแกซีฟิเคชันและสามารถให้เกิดคาร์บอนมอนอกไซด์ แก๊สไฮโดรเจนเป็นองค์ประกอบได้

ตารางที่ 4.2 ตารางแสดงคุณสมบัติทางเคมีของชีวมวลแต่ละชนิด

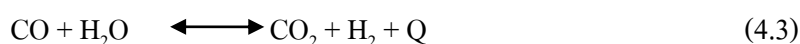
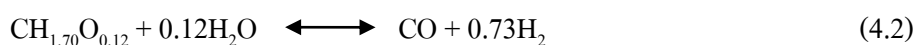
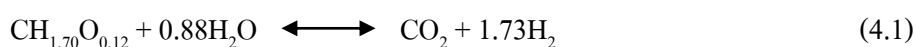
การวิเคราะห์แบบ ประมาณ (ร้อยละ)	เหง้ามัน สำปะหลังใน งานนี้					กะลา ปาล์ม	ซัง ข้าวโพด
	แกลบ	ฟางข้าว	ใบอ้อย	โยปาล์ม			
ความชื้น	8.60	12.00	10.00	9.20	38.50	12.00	40.00
เถ้า	0.74	12.65	10.39	6.10	4.42	3.50	0.90
สารระเหยได้	74.70	56.46	60.70	67.80	42.68	68.20	45.42
ค่าคาร์บอนคงตัว	15.96	18.88	18.90	16.90	14.39	16.30	13.68
การวิเคราะห์แบบแยกธาตุ							
คาร์บอน	37.60	37.48	38.17	41.60	30.82	44.44	28.19
ไฮโดรเจน	5.41	4.41	5.02	5.08	3.74	5.01	3.36
ออกซิเจน	55.93	33.27	35.28	37.42	21.61	34.70	27.42
ไนโตรเจน	0.37	0.17	0.58	0.40	0.84	0.28	0.12
ซัลเฟอร์	0.69	0.04	0.09	0.17	0.08	0.02	0.03
ค่าความร้อนต่ำ (MJ/kg)	15.37	13.51	12.33	15.47	11.40	16.90	9.61

ที่มา: มุลนิธิพลังงานเพื่อสิ่งแวดล้อม (2549)

4.2 การศึกษาผลของอุณหภูมิและค่าอัตราส่วนสมมูล (ER) ในการแกซีฟิเคชันเหง้ามันสำปะหลัง

ในการทดลองนี้จะศึกษาอุณหภูมิที่มีผลต่อการแปรสภาพชีวมวลด้วยความร้อนให้เป็นแก๊ส ทำการศึกษาโดยการป้อนเหง้ามันสำปะหลังปริมาณ 3 กรัมต่อนาที ที่อุณหภูมิ 600, 700, 800 และ 900 องศาเซลเซียส โดยปรับค่า ER ที่ 0.2, 0.4, และ 0.6 จากนั้นจะวัดอัตราการไหลของแก๊สและวิเคราะห์ชนิดของแก๊สด้วยเครื่องวิเคราะห์แก๊สแบบ online โดยผลิตภัณฑ์ที่ได้จากกระบวนการทั้งในรูปแบบของถ่านชาร์ ของเหลว และแก๊สจะคิดเป็นร้อยละของน้ำหนักเทียบกับ

น้ำหนักของแห้ง มันทันทั้งหมดที่ใช้ในการแก๊สไฟล ผลการศึกษแสดงในรูปที่ 4.2 จะเห็นได้ว่าที่ อุณหภูมิ 700 และ 800 องศาเซลเซียส นั้นจะได้ปริมาณแก๊สผลิตภัณฑ์ใกล้เคียงกันมาก ร้อยละ 75 – 79 (ทั้งค่า ER 0.4 และ 0.6) ส่วนที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส นั้นให้ค่าแก๊สน้อยมากที่สุด เนื่องจากที่ 600 องศาเซลเซียส นั้นไม่สูงพอที่จะแตกตัวคาร์บอนและไฮโดรเจนที่ได้ใน กระบวนการนี้ (Sutton, 2001, Lv, 2003 และ Li, 2009) จากสูตรโครงสร้างโมเลกุลของเหง้า มันทัน ส่าปะหลัง โดยการคำนวณค่าจากการวิเคราะห์แบบแยกธาตุนั้นทำให้ได้อัตราส่วนของคาร์บอน , ไฮโดรเจน และออกซิเจนเป็น $CH_{1.70}O_{0.12}$ ซึ่งแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์, คาร์บอนมอนอกไซด์และ ไฮโดรเจนนั้นเกิดจากสมการดังนี้

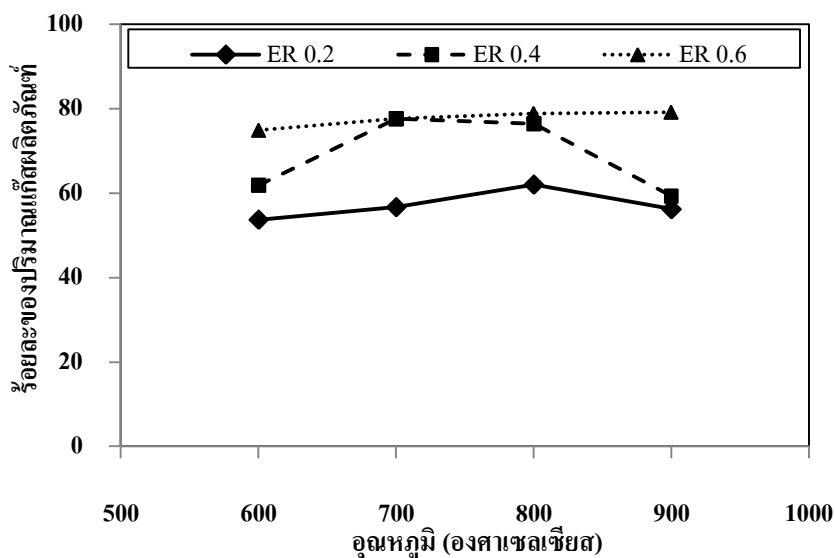


จะเห็นได้ว่าแก๊สไฮโดรเจนในสมการที่ 4.1 นั้น จะเกิดมากกว่าในสมการที่ 4.2 ซึ่งอาจเป็นเพราะ การเกิดการผันกลับของปฏิกิริยา water gas shift ในสมการ 4.3 ส่วนปริมาณแก๊สที่ได้ ที่ค่า ER 0.4 และ 0.6 จะอธิบายเกี่ยวกับผลของค่า ER ในส่วนต่อไป

ปริมาณแก๊สผลิตภัณฑ์โดยรวมในงานวิจัยนี้ประกอบด้วยแก๊ส

คาร์บอนมอนอกไซด์, แก๊สไฮโดรเจน, แก๊สมีเทนและแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ ซึ่งผลการทดลองที่ อุณหภูมิ 600 – 900 องศาเซลเซียส ที่ ER 0.2 – 0.6 พบว่าค่า ER 0.6 และอุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียส ให้ปริมาณแก๊สผลิตภัณฑ์มากที่สุดคือร้อยละ 79.16 แต่ที่ค่า ER 0.4 และอุณหภูมิ 700 – 800 องศาเซลเซียส ได้ปริมาณแก๊สผลิตภัณฑ์ใกล้เคียงกันคือร้อยละ 77.80 และ 76.45 ตามลำดับ เมื่อเปรียบเทียบกับค่า ER 0.2 ที่อุณหภูมิเดียวกันจะพบว่าปริมาณแก๊สผลิตภัณฑ์ที่ได้มีความ แตกต่างกันอย่างชัดเจน คือที่ ER 0.2 นั้น เมื่ออุณหภูมิ 600 – 900 องศาเซลเซียส นั้นได้ปริมาณ แก๊สร้อยละ 53 – 63 ซึ่งต่างกับ ER 0.4 และ 0.6 ดังแสดงในรูปที่ 4.2 เมื่อเพิ่มค่า ER แล้วจะได้ ปริมาณแก๊สผลิตภัณฑ์เพิ่มขึ้นพร้อมกับลดการเกิดน้ำมันดิน เพราะเมื่อเพิ่ม ER ก็เป็นการเพิ่มแก๊ส ออกซิเจนเข้าไปในระบบด้วยเช่นกัน ดังนั้นปริมาณผลิตภัณฑ์แก๊สโดยรวมจึงมีเพิ่มมากขึ้นด้วย เช่นกัน ซึ่งได้ผลการทดลองสอดคล้องกับงานของ Nervéz และคณะ (1996) นอกจากนี้แล้วยัง พบว่าในงานวิจัยอื่นที่ใช้ชีวมวลต่างชนิดกันก็จะได้ค่า ER ต่างกัน เช่นในงานวิจัยของ Lv และคณะ (2003) ใช้เชื้อเพลิงของต้นสนในกระบวนการแก๊สไฟลเชนชีวมวลโดยใช้อากาศและไอน้ำที่อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียส อัตราส่วนไอน้ำต่อชีวมวลเท่ากับ 2.7 ค่า ER เท่ากับ 0.22 ปริมาณแก๊ส ไฮโดรเจนจะได้มากที่สุด ในงานวิจัยของ Wan Ab Karim Ghani และคณะ (2009) ได้ทำการแก๊ส

ฟายกะลามะพร้าวและกากกะลาปาล์ม ชีวมวลทั้งสองชนิดนี้ให้เกิดผลิตภัณฑ์สูงสุดคือร้อยละ 66 สำหรับกากกะลาปาล์มและร้อยละ 67 สำหรับกะลามะพร้าว และค่า ER ที่เหมาะสมกับ ชีวมวลในงานวิจัยคือ 0.2 และ 0.25 ตามลำดับ

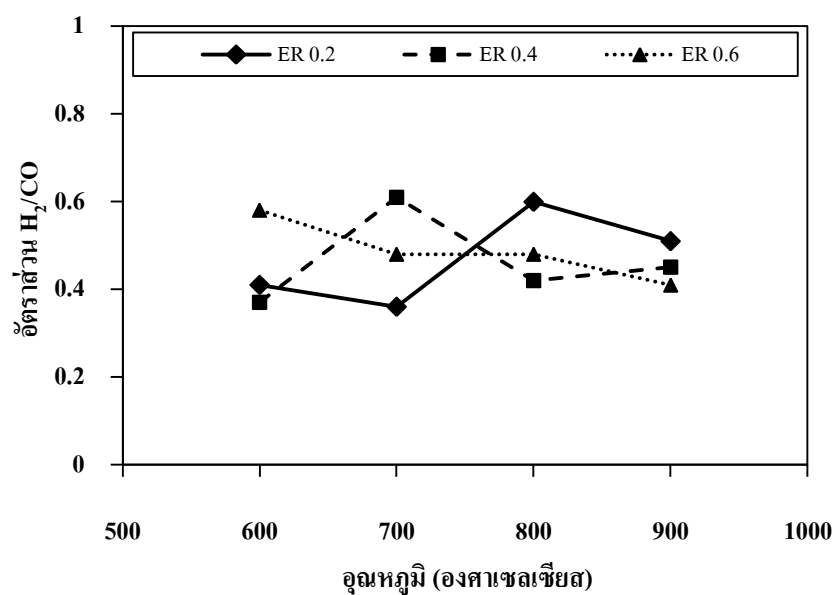
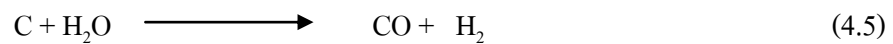


รูปที่ 4.2 ผลของอุณหภูมิและค่า ER ที่มีต่อปริมาณแก๊ส

ในการแกชฟายแห้งมันสำปะหลังในงานวิจัยนี้ ค่า ER ที่เหมาะสมคือ 0.4 อุณหภูมิ 700 – 800 องศาเซลเซียส และจากการวิเคราะห์ในงานวิจัยอื่นแสดงให้เห็นได้ว่าค่า ER มีผลต่อปริมาณแก๊สในกระบวนการแกชฟิเคชัน ทั้งนี้รวมถึงชนิดของชีวมวลที่ใช้ด้วยเช่นกัน

ในส่วนนี้ยังมีการศึกษาผลของอุณหภูมิ และค่า ER ต่อคุณภาพของแก๊ส ซึ่งวิเคราะห์เกี่ยวกับอัตราส่วนของแก๊สไฮโดรเจนต่อคาร์บอนมอนอกไซด์ (H_2/CO), ค่าความร้อนของแก๊ส (Lower Heating Value; LHV), ค่าประสิทธิภาพของระบบ (Cold Gas Efficiency; η_{CGE}) และการแปรสภาพของคาร์บอนและไฮโดรเจนเป็นแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์และไฮโดรเจน ตามลำดับ ในรูปที่ 4.3 แสดงถึงอัตราส่วนของ H_2/CO ที่เปลี่ยนแปลงไปตามการแปรผันของอุณหภูมิและค่า ER พบว่าในช่วงอุณหภูมิ 600 – 800 องศาเซลเซียส นั้นได้ค่า H_2/CO อยู่ระหว่าง 0.58 -0.61 ที่ช่วงอุณหภูมิ 700 – 800 องศาเซลเซียส นั้นเป็นช่วงที่เพียงพอต่อการแปรสภาพของคาร์บอนและไฮโดรเจนที่อยู่ในชีวมวลเป็นแก๊สและเพียงพอต่อการเกิดปฏิกิริยานูคูยาร์ด (สมการที่ 4.4) มากกว่าที่ 900 องศาเซลเซียส อาจเพราะที่ความร้อนมากเกินไปทำให้เกิดปฏิกิริยา ที่รวดเร็วของแก๊สที่สัมผัสผิวของเชื้อเพลิงในงานนี้คือแห้งมันสำปะหลัง ทำให้คาร์บอนและไฮโดรเจนนั้นเกิดการแปรสภาพเป็นสารประกอบในรูปไฮโดรคาร์บอนอื่นๆ (รวมถึงมีเทน) แทนที่จะเกิดเป็นแก๊สไฮโดรเจน

และคาร์บอนมอนอกไซด์ทั้งหมด ซึ่งอธิบายได้จากปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นใน โซนรีดักชัน (Reduction Zone) นั้นมีปฏิกิริยาหลัก 3 ปฏิกิริยาคือ ปฏิกิริยานูดุย อาร์ดใน สมการ 4.4, ปฏิกิริยา water gas ใน สมการ 4.5 และปฏิกิริยาการเกิดมีเทนในสมการ 4.6



รูปที่ 4.3 ผลของอุณหภูมิและค่า ER ต่ออัตราส่วน H₂/CO

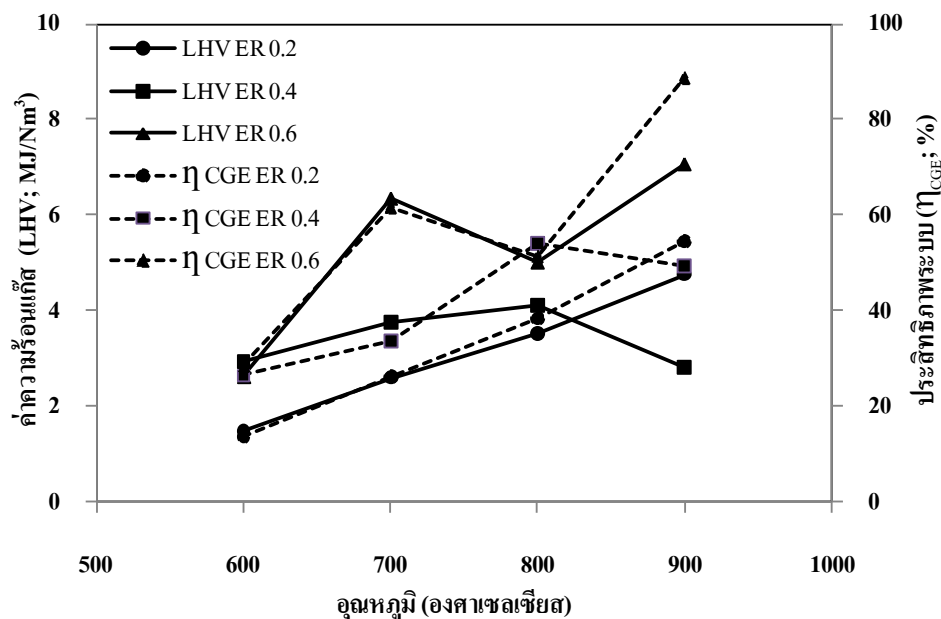
อย่างไรก็ตาม CO ไม่จำเป็นต้องมีปริมาณเพิ่มขึ้น มากตามอุณหภูมิที่สูงขึ้นก็ได้ (Wan Ab Karim Ghani W.A. และคณะ, 2009) ซึ่งมีความเป็นไปได้มากกว่าใน งานวิจัยนี้อาจเกิดปฏิกิริยานูดุยอาร์ดที่เกิดน้อยกว่าปฏิกิริยาอื่นหรือเกิดรวดเร็วมาก ทำให้เกิด CO น้อยและไม่แปรผันตามอุณหภูมิ ซึ่งจากการทดลอง นั้นค่า H₂/CO อยู่ระหว่าง 0.58 - 0.61 นั้นยังไม่ใกล้เคียง กับ 1 มากนัก ประกอบกับเป็นการแกชฟายกับออกซิเจนเพียงอย่างเดียว จึงควรมีการปรับหรือใช้ไอน้ำร่วมด้วยเพื่อปรับสภาพเพื่อเพิ่มปริมาณ H₂ ขึ้นไปอีก

ในส่วน of ค่าความร้อนหรือ Lower Heating Value (LHV) ของแก๊สผลิตภัณฑ์ที่ได้ นั้น มีความสัมพันธ์กับประสิทธิภาพของระบบ (η_{CGE}) ในรูปที่ 4.4 โดยมีความสัมพันธ์กัน

เนื่องจากค่า η_{CGE} นั้นคำนวณจากร้อยละอัตราส่วนของค่าความร้อนแก๊สที่ได้ของปริมาตรแก๊สผลิตภัณฑ์ต่อค่าความร้อนของชีวมวลที่ใช้ของการใช้ชีวมวลทั้งหมดในการแก๊สไฟ

$$\eta_{CGE} = \frac{V_g \times LHV_g}{M_{RW} \times LHV_{RW}} \times 100\% \quad (4.7)$$

โดยที่ V_g คือปริมาตรของแก๊สที่ออกจากระบบต่อนาที (Nm^3/min), LHV_g คือค่าความร้อนของแก๊สผลิตภัณฑ์ (MJ/Nm^3), M_{RW} และ LHV_{RW} คือปริมาณของชีวมวลที่ใช้ (kg/min) และค่าความร้อนต่ำสุด (MJ/kg) ของชีวมวลตามลำดับ



รูปที่ 4.4 ค่าความร้อนของแก๊สและประสิทธิภาพของระบบ

เนื่องจากค่าความร้อนต่ำของแก๊สผลิตภัณฑ์นั้นคำนวณนั้นได้ใช้อัตราการไหลเชิงปริมาตรของแก๊สผลิตภัณฑ์ (หน่วยลิตรต่อนาทีหรือลูกบาศก์เมตรต่อนาที) ซึ่งสามารถทำการคำนวณแบบรวมและไม่รวมแก๊สมิเทนดังแสดงในตารางที่ 4.4 ในกรณีที่ไม่นรวมแก๊สมิเทนนั้นจะได้ค่าความร้อนแก๊สที่มีค่าน้อยที่สุดของแก๊สคือ $0.72 MJ/Nm^3$ หรือ $720 kJ/Nm^3$ ถ้ารวมมิเทนจะได้ค่าเป็น $1.47 MJ/Nm^3$ หรือ $1,470 kJ/Nm^3$ ในการแก๊สไฟที่ 600 องศาเซลเซียส ที่ ER 0.2 อัตราการไหลของแก๊สเท่ากับ 0.00385 ลูกบาศก์เมตรต่อนาที (3.85 ลิตรต่อนาที)

กรณีที่ไม่นคิดมิเทนในการคำนวณค่าความร้อนของแก๊สมากที่สุดจากการทดลองนี้คือ $3.00 MJ/Nm^3$ หรือ $3,000 kJ/Nm^3$ แต่ถ้ารวมมิเทนจะได้ค่าความร้อนมากที่สุดคือ $7.06 MJ/Nm^3$

หรือ $7,060 \text{ kJ/Nm}^3$ ในการแก๊สฟายที่ 900 องศาเซลเซียส ที่ ER 0.6 อัตราการไหลของแก๊สเท่ากับ 0.00521 ลูกบาศก์เมตรต่อนาที (5.21 ลิตรต่อนาที)

จากตารางที่ 4.3 และรูปที่ 4.4 จะเห็นว่าเมื่อเพิ่มอุณหภูมิในการแก๊สฟายทำให้ได้แก๊สผลิตภัณฑ์เพิ่มขึ้น ซึ่งหมายถึงแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์, ไฮโดรเจนและมีเทนมากขึ้น ค่าความร้อนจึงเพิ่มขึ้นตามไปด้วยเนื่องจากแก๊สทั้ง 3 ชนิดนี้มีค่าความร้อนดังแสดงในตารางที่ 2.1 แต่การนำค่าความร้อนแก๊สที่ได้ในกรณี ที่ไม่รวมมีเทนต้องพิจารณาความคู่กันแบบรวมมีเทนไปด้วย เนื่องจากการคิดค่าความร้อนแก๊สผลิตภัณฑ์นั้นเป็นค่าความร้อนแก๊สที่แท้จริงที่ได้จากระบบในการทดลอง ส่วนค่าความร้อนแก๊สที่ไม่รวมมีเทนจะเป็นการคิดเฉพาะแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์และไฮโดรเจนเท่านั้น โดยใช้สมการที่ 4.8 และ 4.9

ตารางที่ 4.3 แสดงค่าความร้อนของแก๊สผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการทดลอง (หน่วย: MJ/Nm^3)

อุณหภูมิ (องศาเซลเซียส)		600	700	800	900
ER 0.2	รวมมีเทน	1.47	2.59	3.51	4.75
	ไม่รวมมีเทน	0.72	1.08	1.51	1.99
ER 0.4	รวมมีเทน	2.93	3.76	4.12	2.81
	ไม่รวมมีเทน	1.31	1.51	1.51	1.23
ER 0.6	รวมมีเทน	2.60	6.34	5.00	7.06
	ไม่รวมมีเทน	1.51	2.20	2.10	3.00

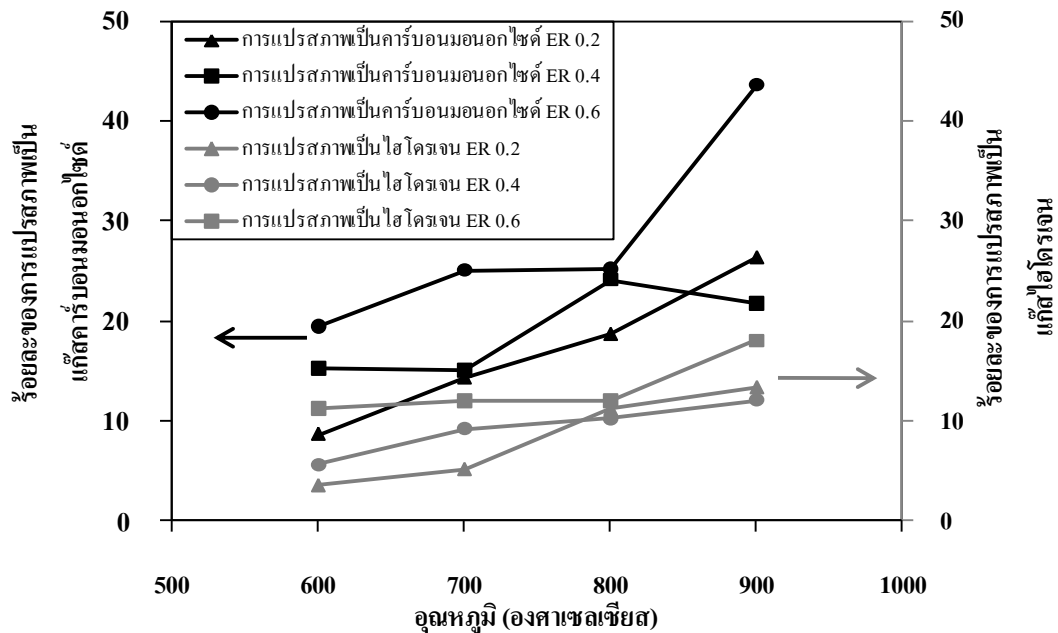
$$\text{LHV}_a = \frac{(12.64 \times \text{CO} + 10.8 \times \text{H}_2 + 35.72 \times \text{CH}_4)}{\text{แก๊สทั้งหมดที่ออกจากระบบ}} \quad (4.8)$$

$$\text{LHV}_b = \frac{(12.64 \times \text{CO} + 10.8 \times \text{H}_2)}{\text{แก๊สทั้งหมดที่ออกจากระบบ} - \text{CH}_4} \quad (4.9)$$

จากสมการ 4.8 และ 4.9 เป็นสมการคำนวณค่าความร้อนของแก๊สในหน่วย MJ/Nm^3 โดยคำนวณรวมแก๊สมีเทนและไม่รวมแก๊สมีเทนตามลำดับ

จากผลการศึกษาของอุณหภูมิและ ค่า ER นั้นพบว่ามึผลต่อการแปรสภาพของคาร์บอนและไฮโดรเจนเป็นแก๊สผลิตภัณฑ์โดยตรงซึ่งแสดงใน รูปที่ 4.5 จะเห็นได้ว่าเมื่ออุณหภูมิ

เพิ่มจาก 600 เป็น 900 องศาเซลเซียส จำนวนร้อยละของการแปรสภาพเป็นแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์และแก๊สไฮโดรเจนก็มีแนวโน้มเพิ่มมากขึ้น ตามไปด้วย มีการเปลี่ยนแปลงเฉลี่ยแล้วเป็น 1.3 เท่าในกรณีของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์และเฉลี่ย 1.4 เท่าในกรณีของแก๊สไฮโดรเจน



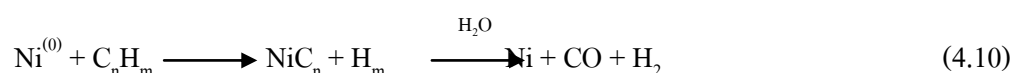
รูปที่ 4.5 ร้อยละของการแปรสภาพของคาร์บอนและไฮโดรเจน

4.3 การศึกษาคุณสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลบนตัวรองรับอะลูมินา

ในการทดลองที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลบนตัวรองรับแอลฟาอะลูมินา ($\text{Ni}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) ที่ ER 0.2, 0.4 และ 0.6 นั้นพบว่าที่ ER 0.6 อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส นั้นเกิดแก๊สผลิตภัณฑ์น้อยที่สุดร้อยละ 51.45 แต่เมื่อแก๊สที่ ER 0.4 อุณหภูมิ 700 – 800 องศาเซลเซียส นั้นได้ปริมาณแก๊สที่มากขึ้น มีปริมาณ char และน้ำมันดินน้อยที่สุดคือ เนื่องจากที่อุณหภูมิสูงขึ้น คาร์บอนและไฮโดรเจนในเข่งมันสำปะหลังจะแปรสภาพเป็นแก๊สได้ดีขึ้น นอกจากนี้การวิเคราะห์การแปรสภาพคาร์บอนและไฮโดรเจนเป็นแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์และไฮโดรเจนนั้น ได้แสดงในตารางที่ 4.4 เห็นได้ว่าการเพิ่มตัวเร่งปฏิกิริยาเข้าไปในระบบแล้วจะเพิ่มการแปรสภาพของคาร์บอนและไฮโดรเจนในวัตถุดิบได้

จากตาราง 4.4 เป็นการวิเคราะห์สรุปการศึกษาขั้นต้นที่เปรียบเทียบการแก๊สฟายแบบไม่มีตัวเร่งปฏิกิริยาและการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{Ni}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ เพิ่มเข้าไป พบว่าที่อุณหภูมิ 700 –

800 องศาเซลเซียส ที่ ER 0.4 มีการเปลี่ยนแปลงในทางที่ดีขึ้นมากกว่าเงื่อนไขการทดลองอื่นคือ มีการลดลงของการเกิดน้ำมันดินเฉลี่ยร้อยละ 3 และการเพิ่มขึ้นของการแปรสภาพคาร์บอนและไฮโดรเจนเป็นแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์และแก๊สไฮโดรเจนมากขึ้นประมาณสองเท่า ดังนั้นตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/ α -Al₂O₃ สามารถนำมาใช้ในกระบวนการแก๊สฟิเคชันแห้งน้ำมันต่ำปะหลังได้ ซึ่งสามารถช่วยในการเร่งปฏิกิริยาการแตกตัวของ น้ำมันดินและไฮโดรคาร์บอนแก๊ส ได้เป็นนิเกิลคาร์ไบด์ (NiC_n) และไฮโดรเจน จากนั้นนิเกิลคาร์ไบด์จะทำปฏิกิริยาต่อกับไอน้ำได้ คาร์บอนมอนอกไซด์และไฮโดรเจนเป็นแก๊สผลิตภัณฑ์ตามกลไกการเกิดปฏิกิริยาดังสมการ 4.10



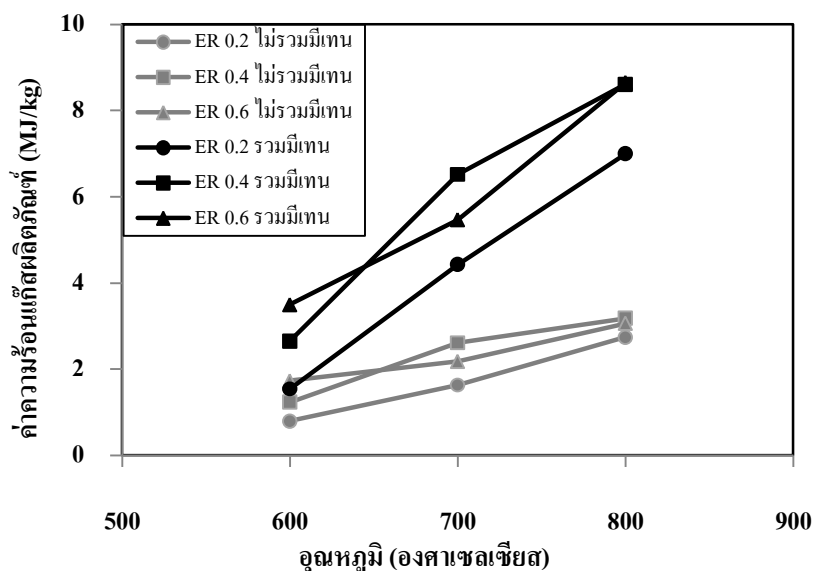
ตารางที่ 4.4 แสดงการเปรียบเทียบการเติมตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/ α -Al₂O₃ เพิ่มเข้าไปในระบบเดิม

	อุณหภูมิ องศา เซลเซียส	ของแข็ง (%)	ของเหลว (%)	แก๊ส (%)	คาร์บอนแปรสภาพ เป็น CO	ไฮโดรเจนแปร สภาพเป็น H ₂
ER 0.2	600	↗ 5.31	↘ 3.86	↘ 1.45	↘ 0.87 เท่า	↘ 1.50 เท่า
	700	↘ 2.67	↘ 5.29	↗ 7.96	↗ 2.38 เท่า	↘ 1.52 เท่า
	800	↘ 4.72	↗ 11.60	↗ 16.33	↗ 1.68 เท่า	↗ 1.10 เท่า
ER 0.4	600	↘ 7.99	↘ 5.78	↗ 13.77	↘ 0.88 เท่า	↗ 1.23 เท่า
	700	↗ 4.85	↘ 2.22	↘ 2.63	↗ 2.06 เท่า	↗ 1.13 เท่า
	800	↗ 7.52	↘ 3.50	↘ 4.01	↗ 1.60 เท่า	↗ 1.33 เท่า
ER 0.6	600	↘ 17.19	↗ 6.27	↘ 23.45	↗ 1.13 เท่า	↘ 0.64 เท่า
	700	↗ 2.14	↘ 0.65	↘ 1.49	↗ 1.11 เท่า	↘ 0.75 เท่า
	800	↗ 4.85	↘ 5.02	↗ 0.28	↗ 1.44 เท่า	↗ 1.17 เท่า

หมายเหตุ: ↗ เพิ่มขึ้น ↘ ลดลง

นอกจากที่ได้กล่าวไปแล้วยังมีการวิเคราะห์ ค่าความร้อนของแก๊สผลิตภัณฑ์ที่ได้จากระบบที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/ α -Al₂O₃ แสดงในรูปที่ 4.6 จะเห็นได้ว่าค่าความร้อนของแก๊สที่ได้จากการแก๊สฟายที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส นั้นมีแก๊สให้ค่าความร้อนน้อยที่สุดและใกล้เคียงกันในทุก ๆ ค่า ER และมีค่าความร้อนแก๊สมากที่สุด ณ อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส ที่ค่า ER 0.4

และ 0.6 ซึ่งค่าความร้อนนี้คำนวณจากสมการ 4.8 และ 4.9 เช่นกัน เมื่อคิดทั้งแบบรวมแก๊สมีเทนและไม่รวมแล้ว ในช่วงที่อุณหภูมิสูงกว่า 700 องศาเซลเซียสนั้นจะมีความแตกต่างอย่างชัดเจนเฉลี่ย 2.3 เท่าของอุณหภูมิที่เพิ่มด้วยเช่นกัน เนื่องจากแก๊สมีเทนนั้นเกิดเพิ่มขึ้นในระบบอีกเล็กน้อย ดังรูปที่ 4.6

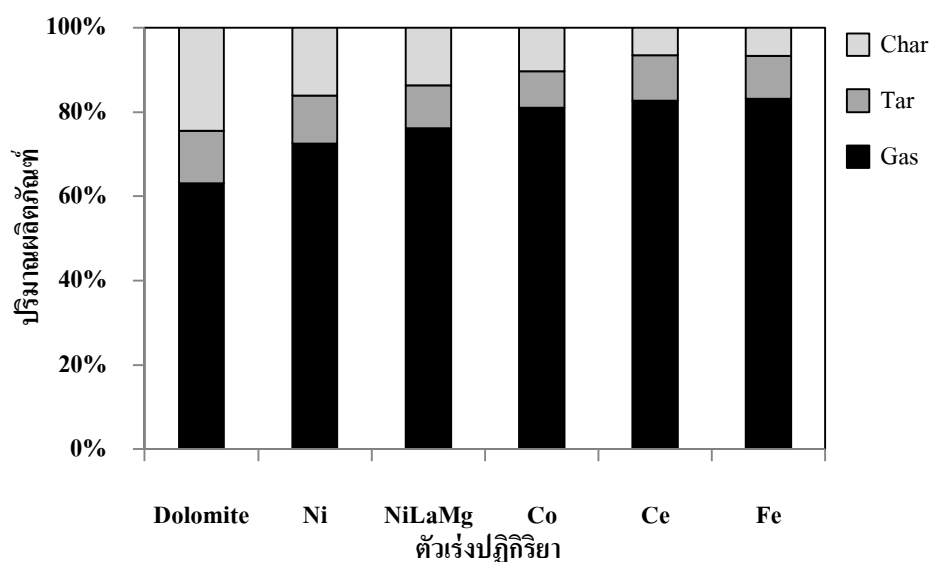


รูปที่ 4.6 เปรียบเทียบค่าความร้อนแก๊สผลิตภัณฑ์เมื่อคำนวณแบบคิดมีเทนและไม่คิดมีเทน

4.4 ผลการศึกษาการเติมตัวเร่งปฏิกิริยา Ni-La-Mg, Co, Ce, Fe บนตัวรองรับ α - Al_2O_3 และโดโลไมท์

จากการศึกษาเบื้องต้นพบว่าการใช้ Ni/ α - Al_2O_3 ที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส และที่ค่า ER 0.4 นั้นให้ผลการทดลองดีกว่าการไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยามากที่สุด ดังนั้นจึงเลือกเงื่อนไขการทดลองดังกล่าวเพื่อศึกษาการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Ni-La-Mg, Co, Ce, Fe บนตัวรองรับ α - Al_2O_3 และโดโลไมท์ พบว่าปริมาณของผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นจากการเผาไหม้หลังจากนั้น เพิ่มขึ้น ในขณะที่ของเสียจากกระบวนการซึ่งคือของเหลว (น้ำมันดิน) และของแข็ง (ชาร์) นั้นลดลง ในส่วนของการเปรียบเทียบปริมาณผลิตภัณฑ์ที่ได้นี้ โดโลไมท์จะมีประสิทธิภาพน้อยที่สุด เกิดแก๊สผลิตภัณฑ์ร้อยละ 63.08 และเกิดน้ำมันดินและถ่านชาร์ได้มาก ที่สุดอีกด้วย โดโลไมท์นั้นช่วยเพิ่มปริมาณแก๊สผลิตภัณฑ์ได้เพียงเล็กน้อยส่วนการใช้ Ni-La-Mg/ α - Al_2O_3 , Co/ α - Al_2O_3 , Ce/ α - Al_2O_3 และ Fe/ α - Al_2O_3 มีผลในการเพิ่มขึ้นของแก๊สผลิตภัณฑ์ และได้ปริมาณแก๊สเฉลี่ยร้อยละ 80.72 และยังคงปริมาณของเสียที่เกิดจากกระบวนการที่เป็นของแข็งและของเหลวได้เฉลี่ย ร้อยละ 9.34 และ 9.94 ตามลำดับ ดังแสดงในรูปที่ 4.7 และในตารางที่ 4.5 แสดงอัตราส่วนการเพิ่มของ

แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์, คาร์บอนมอนอกไซด์, ไฮโดรเจนและมีเทนเมื่อใส่ตัวเร่งปฏิกิริยาเข้าไปในระบบ

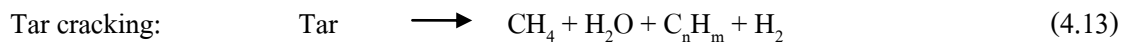
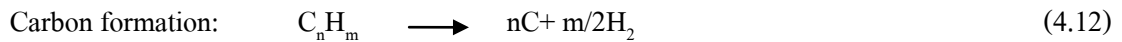


รูปที่ 4.7 แสดงร้อยละปริมาณถ่านชาร์ น้ำมันดินและแก๊สผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการทดลองตารางที่ 4.5 เปรียบเทียบปริมาณและชนิดของแก๊สที่เพิ่มขึ้นเมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา

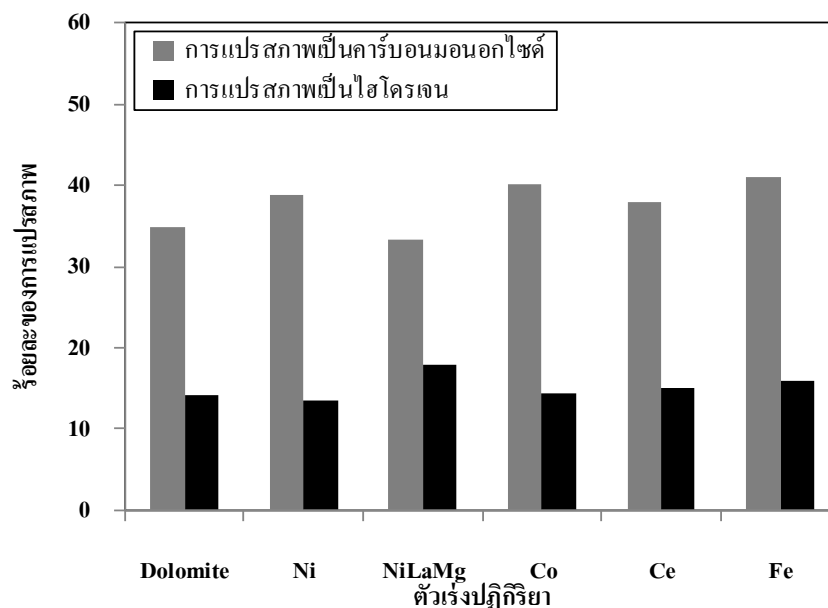
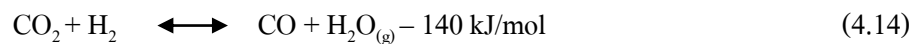
ตัวเร่งปฏิกิริยา \ แก๊สผลิตภัณฑ์	CO ₂	CO	H ₂	CH ₄
DLM	1.37 เท่า	1.80 เท่า	1.73 เท่า	2.08 เท่า
Ni/ α - Al ₂ O ₃	1.42 เท่า	1.98 เท่า	1.64 เท่า	2.19 เท่า
Ni-La-Mg/ α - Al ₂ O ₃	0.94 เท่า	1.47 เท่า	1.87 เท่า	1.10 เท่า
Co/ α - Al ₂ O ₃	1.33 เท่า	1.77 เท่า	1.50 เท่า	2.11 เท่า
Ce/ α - Al ₂ O ₃	1.45 เท่า	1.63 เท่า	1.53 เท่า	1.92 เท่า
Fe/ α - Al ₂ O ₃	1.41 เท่า	1.83 เท่า	1.67 เท่า	2.12 เท่า

จากการศึกษาผลของอุณหภูมิที่ได้กล่าวไปแล้วในหัวข้อ 4.1 ว่า อุณหภูมินั้นมีผลต่อปริมาณโดยรวมของแก๊สผลิตภัณฑ์และสัดส่วนของแก๊สที่เพิ่มขึ้นและการเติมตัวเร่งปฏิกิริยาในระบบยังเป็นเพิ่มปริมาณแก๊สผลิตภัณฑ์ได้นั้น เนื่องจากว่าอุณหภูมิที่สูงขึ้นตัวเร่งปฏิกิริยายังคงมีความสามารถในการกระตุ้นได้ดี อาจส่งผลให้เกิดการกำจัดการเกาะติดของคาร์บอนได้ง่าย นอกจากนั้นปริมาณไฮโดรคาร์บอนและน้ำมันดินหรือทาร์เกิดการแตกตัวไปเป็นแก๊สไฮโดรเจน

และคาร์บอนมอนอกไซด์เพิ่มขึ้นกว่ากรณีที่ไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา (Thermal case) แสดงในรูปที่ 4.8 ซึ่งสามารถอธิบายการแตกตัวดังกล่าวได้จากสมการต่อไปนี้

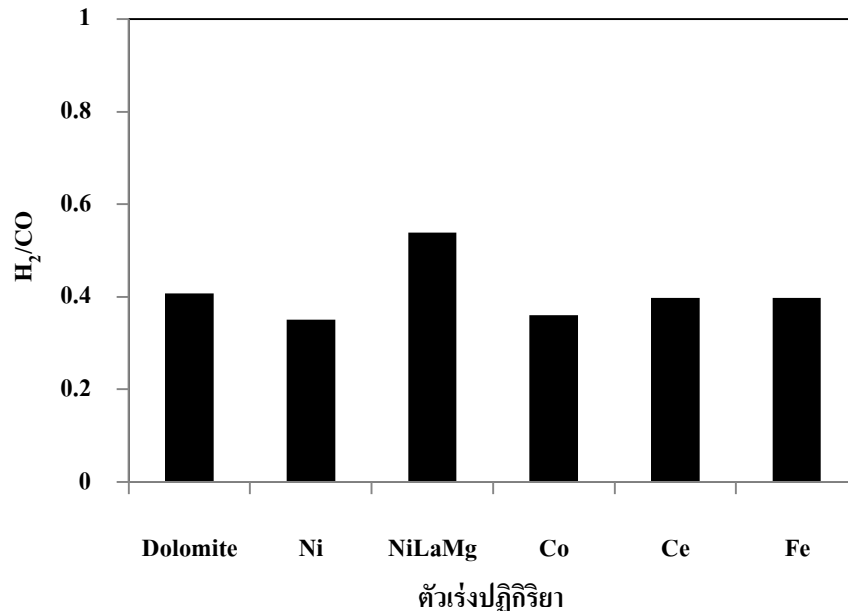


จากร้อยละของการแปรสภาพของคาร์บอนและไฮโดรเจนนั้นมีความสัมพันธ์กับการค่า H_2/CO ของแก๊สผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการทดลอง จากรูปที่ 4.9 เมื่อพิจารณา H_2/CO ของการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาทั้ง 6 ชนิดรวมกับการแกซีไฟเคชันแล้วนั้น กรณีที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Ni-La-Mg/ Al_2O_3 นั้นให้ค่า H_2/CO เท่ากับ 0.54 อีก 5 ชนิดนั้นให้ค่า H_2/CO ใกล้เคียงกันคืออยู่ในช่วง 0.35 – 0.42 เนื่องจากได้ปริมาณแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์เพิ่มขึ้นกว่าแก๊สไฮโดรเจนที่ได้จากการแตกตัวของโมเลกุลแก๊สมีเทนนั้นอาจทำปฏิกิริยารีดักชันกับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ เกิดเป็นแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์และไอน้ำ ทำให้ได้แก๊สไฮโดรเจนน้อยกว่า เรียกกว่าการเกิดปฏิกิริยา Reverse Water Gas Shift Reaction (RWGS) ซึ่งเป็นปฏิกิริยาผันกลับ แสดงได้ดังนี้



รูปที่ 4.8 ร้อยละการแปรสภาพคาร์บอนเป็นคาร์บอนมอนอกไซด์และไฮโดรเจนเป็นแก๊สไฮโดรเจน

จากผลการวิเคราะห์ในรูปแบบที่ 4.8 ค่าการแปรสภาพของไฮโดรเจนเมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Ni-La-Mg/ α - Al_2O_3 มากกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาตัวอื่น เป็นเพราะมีการเติม La เป็นตัวส่งเสริมไปด้วย ทำให้เพิ่มการแปรสภาพเป็นแก๊สไฮโดรเจนดีกว่าตัวอื่น

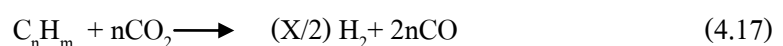
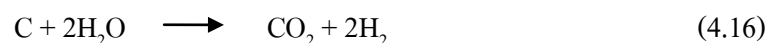


รูปที่ 4.9 อัตราส่วนของแก๊สไฮโดรเจนต่อแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ (H_2/CO) เมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา

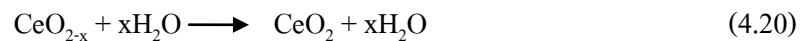
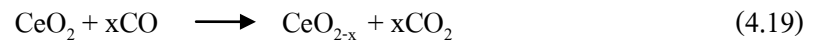
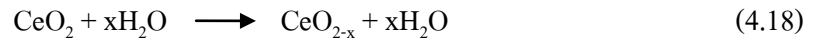
การแปรสภาพของการเปลี่ยนเป็นแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์และมีเทน ในรูปที่ 4.10 สัดส่วนของไฮโดรคาร์บอนและน้ำมันดินที่แตกตัวนั้นมีปริมาณของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์เพิ่มขึ้นเล็กน้อยและมีเทนที่เพิ่มขึ้นค่อนข้างชัดเจน สำหรับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ ที่เพิ่มขึ้นนั้นเนื่องจากแก๊สออกซิเจนที่เข้าไปในระบบซึ่งไปออกซิไดซ์โมเลกุลแก๊สมีเทนเกิดเป็นไอน้ำและแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ผ่านปฏิกิริยาเผาไหม้ของมีเทน (Methane combustion) ดังสมการ



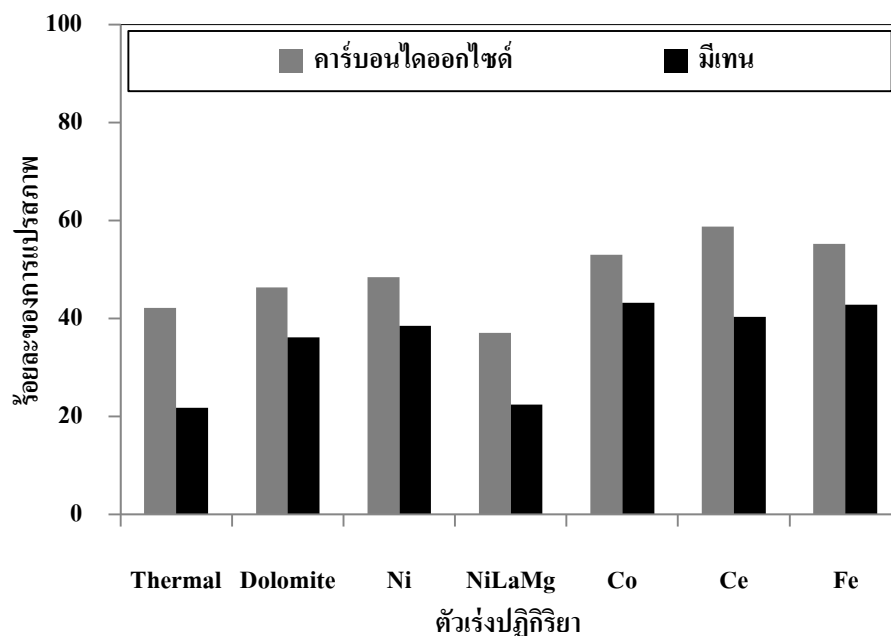
ส่วนแก๊สมีเทนนี้ได้จากการแยกสลายของโมเลกุลไฮโดรคาร์บอนของน้ำมันดิน (สมการที่ 4.9) และแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์นี้เกิดจากปฏิกิริยาไฮโดรไลซิส (Hydrolysis) (ในสมการที่ 4.16 ซึ่งเป็นปฏิกิริยาคูดความร้อน และแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์จะถูกใช้ไปในปฏิกิริยาคูดความร้อน Dry reforming ในสมการที่ 4.17



ตัวเร่งปฏิกิริยา Ce/Al_2O_3 มีปริมาณการแปรสภาพเป็นคาร์บอนไดออกไซด์ มากกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาตัวอื่น เนื่องจากเกิดปฏิกิริยาต่อไปนี้

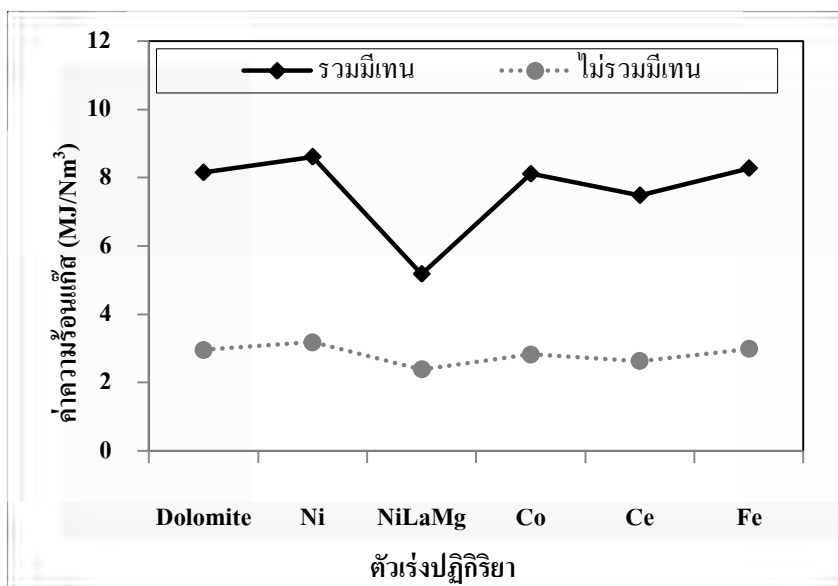


ซึ่งค่า x ในสมการที่ 4.18 ถึง 4.20 นั้นมีค่าน้อยกว่า 0.5 เพราะ CeO_2 อยู่ในสภาวะถูกออกซิไดซ์โดยไอน้ำหรือแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ (Sun, 2011)



รูปที่ 4.10 ร้อยละของการแปรสภาพของคาร์บอนและไฮโดรเจนเมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา

จากหัวข้อที่ 4.2 ที่ได้กล่าวถึงค่าความร้อนต่ำของแก๊สผลิตภัณฑ์นั้นคำนวณนั้นได้ใช้อัตราการไหลเชิงปริมาตรของแก๊สผลิตภัณฑ์ (หน่วยลิตรต่อนาทีหรือลูกบาศก์เมตรต่อนาที) ซึ่งในการเพิ่มการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาในการทดลองการแก๊สที่ $800^{\circ}C$ ค่า ER 0.4 นั้นจึงทำการคำนวณแบบรวมและไม่รวมแก๊สมีเทน ซึ่งแสดงไว้ในรูปที่ 4.11 ในกรณีที่ไม่วางแก๊สมีเทนนั้นตัวเร่งปฏิกิริยา $Ce/\alpha-Al_2O_3$ จะได้ค่าความร้อนแก๊สที่มีค่าน้อยที่สุดของแก๊สคือ $2.63 MJ/Nm^3$ หรือ $6,300 kJ/Nm^3$ อัตราการไหลของแก๊สเท่ากับ 0.00524 ลูกบาศก์เมตรต่อนาที (5.24 ลิตรต่อนาที) ส่วนค่าความร้อนของแก๊สมากที่สุดจากการทดลองนี้คือ $2.98 MJ/Nm^3$ หรือ $2,980 kJ/Nm^3$ ในการอัตราการไหลของแก๊สเท่ากับ 0.00505 ลูกบาศก์เมตรต่อนาที (5.05 ลิตรต่อนาที)



รูปที่ 4.11 ค่าความร้อนของแก๊สผลิตภัณฑ์เมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา

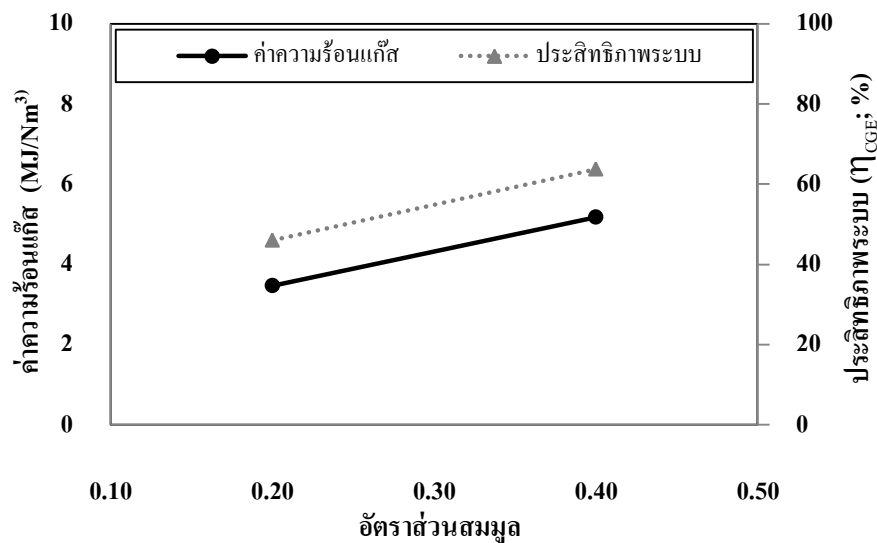
เนื่องจากผลการทดลองในส่วนนี้มีตัวเร่งปฏิกิริยา Ni-La-Mg/ α - Al_2O_3 นั้นสามารถเพิ่มการแปรสภาพของไฮโดรเจนเป็นแก๊สไฮโดรเจนได้มากกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาตัวอื่นจึงได้ทำการศึกษาเพิ่มเติมโดยนำตัวเร่งปฏิกิริยาดังกล่าวทดลองที่ ER 0.2 ณ อุณหภูมิเดียวกันคือ 800 องศาเซลเซียส ซึ่งผลการศึกษานำมาทำการวิเคราะห์เกี่ยวกับคุณภาพและปริมาณแก๊สผลิตภัณฑ์ซึ่งแสดงในตารางที่ 4.6

ตารางที่ 4.6 เปรียบเทียบแก๊สผลิตภัณฑ์ที่ได้เมื่อทำการทดลองที่ค่า ER 0.2 และ 0.4

อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส	ของแข็ง (%)	ของเหลว (%)	แก๊ส (%)	การแปรสภาพเป็นคาร์บอนมอนอกไซด์ (%)	การแปรสภาพเป็นไฮโดรเจน (%)
ER 0.2	12.24	15.74	72.01	26.48	15.98
ER 0.4	13.72	10.21	76.08	33.43	17.99

จากตารางด้านบนจะเห็นว่าปริมาณแก๊สเมื่อเปลี่ยนจาก ER 0.4 เป็น 0.2 นั้นจะได้ปริมาณแก๊สผลิตภัณฑ์ลดลงร้อยละ 4.10 และยังได้การแปรสภาพของคาร์บอนและไฮโดรเจนเป็นแก๊สลดลงร้อยละ 6.95 และ 2.01 ตามลำดับ เนื่องจากการลดค่า ER นั้นเป็นการลดสัดส่วนของตัวกลางในการแก๊สฟาย และยังได้ปริมาณของเหลวที่เป็นน้ำมันดินเพิ่มขึ้น ด้วยอัตราส่วน H_2/CO เมื่อทดลองที่ค่า ER 0.2 และ 0.4 มีค่าเท่ากับ 0.6 และ 0.54 ตามลำดับ ซึ่งผลการศึกษาวิจัยช่วย

สนับสนุนผลการศึกษาเบื้องต้นถึงผลของค่า ER ต่อปริมาณและคุณภาพของแก๊สที่ได้จากการแกซีฟิเคชันห่าน้ำมันสำปะหลังเมื่อทำการแกซีฟายที่ค่า ER สูงขึ้นนั้นได้ปริมาณแก๊สผลิตภัณฑ์เพิ่มขึ้นด้วยเช่นกัน ในการวิเคราะห์เกี่ยวกับค่าความร้อนแก๊สและประสิทธิภาพของระบบที่ใช้ในงานวิจัยนี้แสดงในรูปที่ 4.12 ซึ่งพบว่าค่าความร้อนแก๊สและประสิทธิภาพระบบนั้นแปรผันกับค่า ER และเส้นแนวโน้มของประสิทธิภาพระบบต่อค่าความร้อนแก๊สนั้นเพิ่มสูงขึ้นในอัตราส่วนใกล้เคียงกันคือ 13.25 และ 12.31 ตามลำดับ



รูปที่ 4.12 ค่าความร้อนของแก๊สผลิตภัณฑ์และประสิทธิภาพของระบบ

4.5 การวิเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา

ตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/Al₂O₃, Ni-La-Mg/Al₂O₃, Co/Al₂O₃, Ce/Al₂O₃, Fe/Al₂O₃ และ โดโลไมท์ ที่ใช้ในงานวิจัยนี้จะนำมาทำการวิเคราะห์คุณสมบัติซึ่งได้แก่การวิเคราะห์พื้นผิวด้วยวิธี BET, SEM, EDX และ XRD ซึ่งอธิบายได้ดังต่อไปนี้

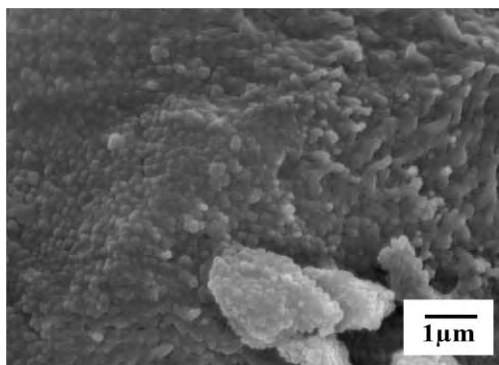
4.5.1 การวิเคราะห์พื้นที่ผิว BET (Brunauer – Emmett - Teller method)

จากผลการทดลองที่ได้กล่าวไปแล้วนั้น เห็นได้ว่าตัวเร่งปฏิกิริยา Dolomite, Co/α-Al₂O₃ และ Ce/α-Al₂O₃ นั้นได้ผลใกล้เคียงกัน โดยการวิเคราะห์ในส่วนของพื้นที่ผิวด้วย วิธี BET แล้ว พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาทั้ง 3 ชนิดนี้มีพื้นที่ผิวใกล้เคียงกันคือ 1.40, 1.20 และ 1.10 m²/g สำหรับ Co/α-Al₂O₃ และ Ce/α-Al₂O₃ ตามลำดับ ซึ่งจัดว่ามีพื้นที่ผิวที่น้อยมากเมื่อเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาอื่น ๆ การที่มีพื้นที่ผิวน้อยเช่นนี้อาจมีผลกับการเกิดปฏิกิริยาที่ผิว เนื่องจากมีพื้นที่ผิวสัมผัสกับการเกิดปฏิกิริยาได้น้อย ส่วนตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/α-Al₂O₃, Ni-La-Mg/α-Al₂O₃, Fe/α-Al₂O₃ นั้นที่

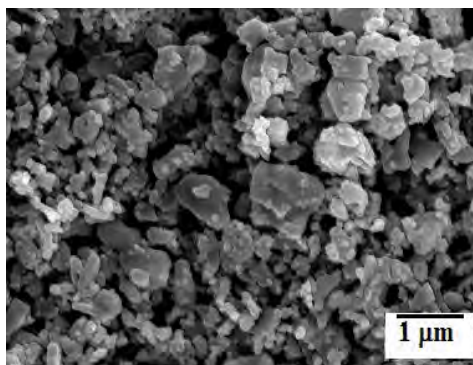
พื้นที่ผิวเป็น 7.90, 7.40 และ 8.10 m²/g ตามลำดับ ซึ่งทั้ง 3 ชนิดนี้มีพื้นที่ค่อนข้างใกล้เคียงกัน ส่วนอุณหภูมิที่ใช้ในการเผาเหลือเต้าในงานวิจัยนี้ค่อนข้างสูง จึงอาจมีผล กับพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา โดยเฉพาะ Co/ α -Al₂O₃ และ Ce/ α -Al₂O₃ อาจเกิดการสูญเสียค่าความว่างไว้ ค่าการเลือกหรือคุณสมบัติทางกล โดยเฉพาะการเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาเนื่องจากการเกิดโค้กอุดตันหรือการเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาเนื่องจากการผกผันตัวของผลึกเนื่องจากความร้อน (Thermal Sintering) มีผลทำให้ขนาดผลึกใหญ่ขึ้น หรือมีการเปลี่ยนแปลงลักษณะโครงสร้างของผลึก (Phase Change) ดังที่ได้กล่าวไว้ในบทที่ 2 นอกจากนี้ยังมีงานวิจัยของ Świerczyński และคณะ (2006) ทำการศึกษาการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/Olivine โดยใช้อุณหภูมิเผาเหลือเต้าสูงถึง 1,400 องศาเซลเซียส พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/Olivine นั้นมีพื้นที่ผิวน้อยกว่า 1.00 m²/g แต่ถ้าเผาที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียสนั้นจะมีพื้นที่ผิวเพิ่มขึ้นเป็น 3.70 m²/g

4.5.2 ผลการวิเคราะห์ด้วยการทำ SEM (Scanning Electron Microscopy) และ EDX (Energy Dispersive X – ray analysis)

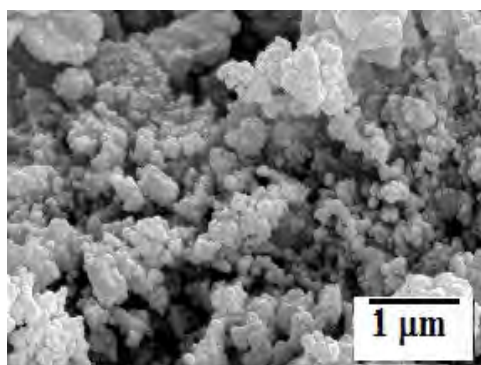
ในการวิเคราะห์ส่วนนี้จะเป็นการทำ SEM เพื่อดูลักษณะพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาทั้ง 6 ตัวก่อนทำการแกซีฟิเคชันกับแก๊สสำหรับส่าปะหลัง ซึ่งแสดงใน รูปที่ 4.13 ลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยาโคโลไมท์ที่ผ่านการเผาเหลือเต้าหรือ calcine แล้วนั้น จะมีความขรุขระเล็กน้อย อาจเพราะว่าเป็นแร่ธาตุในธรรมชาติ ที่มีองค์ประกอบหลักคือ แมกนีเซียมและแคลเซียม ส่วนตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้โลหะว่างไว้อื่น ๆ นั้นพบว่าในการวิเคราะห์ด้วยวิธี SEM ในงานวิจัยนี้ไม่สามารถระบุได้อย่างชัดเจนว่าส่วนใดเป็นโลหะว่างไว้นี้เนื่องจากว่าพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยานั้นอยู่ในระดับที่เล็กมาก ดังนั้นจึงเพิ่มการวิเคราะห์ EDX เพื่อศึกษาเพิ่มเติม ถึงปริมาณของโลหะว่างไวบนตัวรองรับ ที่เตรียมด้วยการเคลือบผงว่ามีปริมาณใกล้เคียงกับการคำนวณทางเคมีหรือไม่ ซึ่งในงานวิจัยนี้เตรียมโลหะว่างไวที่ร้อยละ 10 บนตัวรองรับ α -Al₂O₃ ส่วนตัวส่งเสริม La และ MgO นั้นเตรียมที่ร้อยละ 5 ซึ่งผลของการทำ EDX นั้นแสดงในตารางที่ 4.7 ส่วนตัวเร่งปฏิกิริยาโคโลไมท์ที่เผาเหลือเต้าแล้วถูกนำมาวิเคราะห์ด้วยการทำ EDX เช่นเดียวกัน พบว่ามีปริมาณ Ca ร้อยละ 23 ± 0.52, Mg ร้อยละ 16 ± 0.44, O ร้อยละ 49 ± 0.94 และ C ร้อยละ 9 ± 0.90



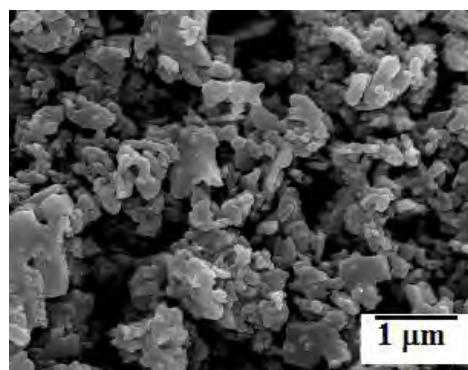
(ก)



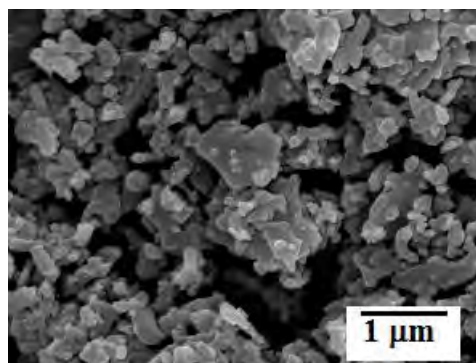
(ข)



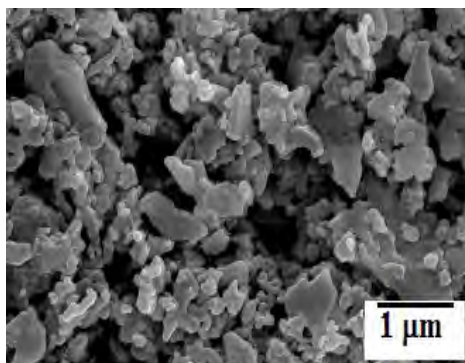
(ค)



(ง)



(จ)



(ฉ)

รูปที่ 4.13 ภาพ SEM ของตัวเร่งปฏิกิริยา (ก) โดโลไมท์ (ข) Ni/Al₂O₃ (ค) Ni-La-Mg/Al₂O₃
 (ง) Co/Al₂O₃ (จ) Ce/Al₂O₃ (ฉ) Fe/Al₂O₃

ตารางที่ 4.7 ร้อยละของโลหะว่องไวที่เตรียมด้วยวิธีการเคลือบผงเมื่อวิเคราะห์ด้วยการทำ EDX

การคำนวณทางเคมี	ร้อยละที่พบด้วยการทำ EDX
ร้อยละ 10 ของ Ni	12 ± 0.55
ร้อยละ 10 ของ Ni	12 ± 0.56
ร้อยละ 5 ของ La	4 ± 0.55
ร้อยละ 5 ของ Mg	7 ± 0.32
ร้อยละ 10 ของ Co	12 ± 0.48
ร้อยละ 10 ของ Ce	13 ± 0.56
ร้อยละ 10 ของ Fe	12 ± 0.54

4.5.3 ผลการวิเคราะห์ด้วยการทำ XRD (X – Ray Diffraction)

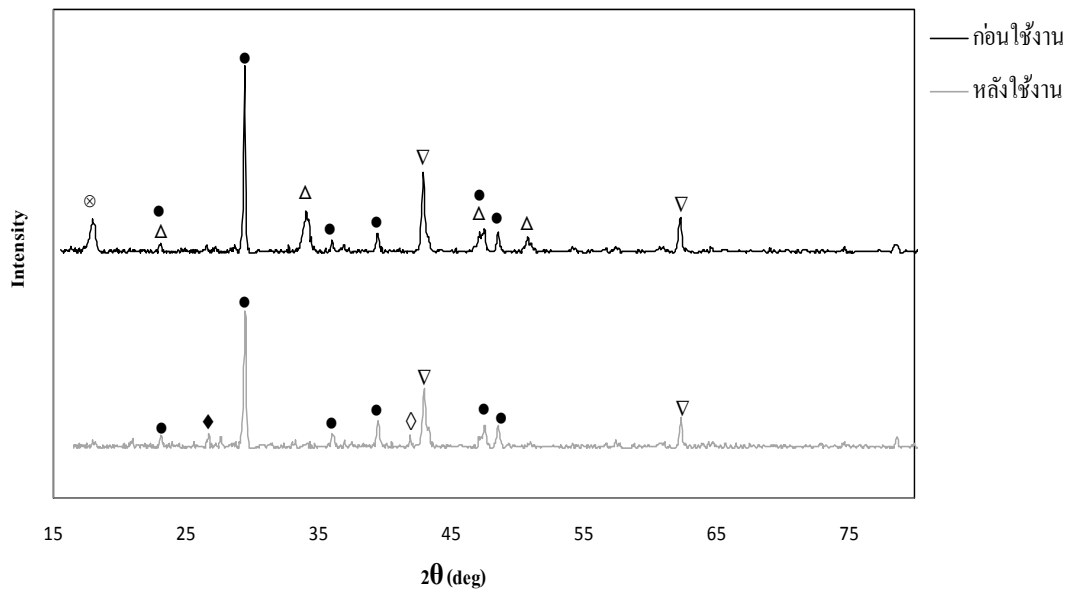
สำหรับขั้นตอนการวิเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยวิธีนี้จะทำการวิเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาก่อนและหลังการใช้งาน เพื่อหาเฟส (Phase) ของโลหะว่องไวที่นำมาทำเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา โดยใช้ความยาวคลื่น 1.54056 \AA การแผ่รังสีจาก Cu/K- α_1 ซึ่งเฟสที่พบและค่ามุมที่ได้นั้นแสดงในตารางที่ 4.7 สำหรับการวิเคราะห์กราฟ XRD จะทำการ Match Peak ของสารตัวอย่างกับรูป Pattern ของฟิสิกส์มาตรฐาน โดยแกนตั้งจะแสดงความเข้มข้นฟิสิกส์และแกนนอนแสดงค่ามุม 2θ ซึ่งความเข้มข้นของฟิสิกส์ที่ได้จากตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะบนตัวรองรับอะลูมินานั้นมีน้อย ซึ่งอาจมีสาเหตุจากปริมาณเฟสของโลหะในตัวอย่างไม่ค่อย โอกาสที่จะพบฟิสิกส์นั้นก็น้อยตามด้วย หรือผลึกของสารมีความเป็นผลึกต่ำกว่าความไม่เป็นผลึกมาก กราฟ XRD ก็จะปรากฏเป็นเนิน ขึ้นที่ตำแหน่งฟิสิกส์ของเฟสนั้น ซึ่งกราฟ XRD ของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในงานวิจัยนี้แสดงในส่วนต่อจากนี้

ตารางที่ 4.8 แสดงเฟสของตัวเร่งปฏิกิริยาเมื่อเตรียมด้วยวิธีการเคลือบผงก่อนนำไปใช้งาน

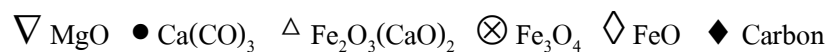
ตัวเร่งปฏิกิริยา	เฟสที่พบ	มุมมองที่พบ
โคโลไมท์	$\text{Ca}(\text{CO})_3$	29.43
	MgO	42.88
	$\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{CaO})_2$	34.08
	Fe_3O_4	17.96
$\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$	Ni	44.55
$\text{Ni-La-Mg}/\text{Al}_2\text{O}_3$	Ni	44.40
	NiO	43.32
	$\text{La}(\text{AlO}_3)$	33.24
	MgO	42.99
$\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$	Co	44.16
$\text{Ce}/\text{Al}_2\text{O}_3$	CeO_2	28.64
$\text{Fe}/\text{Al}_2\text{O}_3$	Fe	44.71

4.5.3.1 การวิเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาโคโลไมท์

จากรูปที่ 4.14 องค์ประกอบของโคโลไมท์หลังการเผาเหลืออยู่ที่ 850 องศาเซลเซียส ได้แก่ Magnesium Oxide (MgO), Calcite ($\text{Ca}(\text{CO})_3$), Srebrodolskite ($\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{CaO})_2$) และ Magnetite (Fe_3O_4) และ ซึ่งปรากฏ พีค ที่มุม 2θ เท่ากับ 17.96, 29.48, 34.08 และ 42.88 ตามลำดับ สัดส่วนขององค์ประกอบหลักคือ MgO ต่อ $\text{Ca}(\text{CO})_3$ ก่อนใช้งานคิดเป็น 0.43 เมื่อนำไปใช้งานแล้ว ปรากฏว่าความเข้มข้นของพีคลดลง เมื่อคำนวณสัดส่วนของพีคแล้วพบว่ายังได้สัดส่วนเท่าเดิมคือ 0.43 และไม่พบเฟสของ Magnetite (Fe_3O_4) และ Srebrodolskite ($\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{CaO})_2$) ซึ่งในผลการทดลองที่ได้กล่าวไปแล้วนั้น โคโลไมท์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ช่วยให้เกิดการแตกตัวของน้ำมันดินได้น้อยที่สุดเมื่อเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาตัวอื่น นอกจากนั้นยังมีคาร์บอนเกาะที่พื้นผิวของโคโลไมท์อีกเล็กน้อย

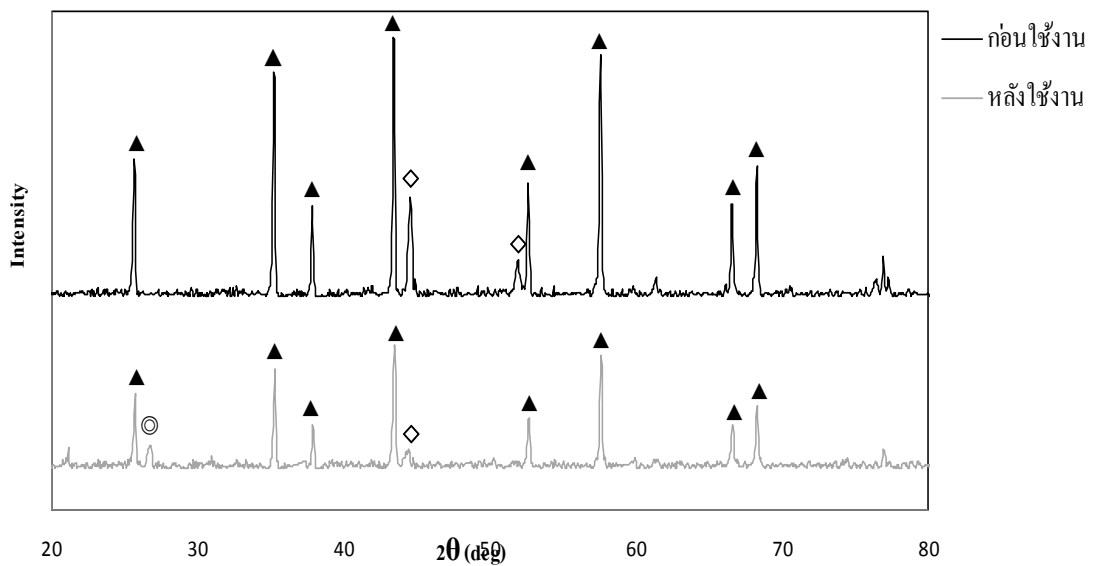


รูปที่ 4.14 กราฟ XRD ของตัวเร่งปฏิกิริยา Dolomite ก่อนและหลังการใช้งาน



4.5.3.2 การวิเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/Al₂O₃

จากรูปที่ 4.15 จะเห็นว่าตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/Al₂O₃ นั้นมีเพียงเฟสของ Ni และ Al₂O₃ ซึ่งหมายความว่าเตรียมด้วยวิธีการเคลือบผิวแล้วผ่านการเผาเหลือเถ้าที่อุณหภูมิ 850 และรีดิวซ์ที่ 700 องศาเซลเซียสโดยใช้แก๊สไฮโดรเจนนั้นมีเหมาะสมในระดับหนึ่ง จะเห็นว่าเฟสของ Ni ก่อนและหลังการใช้งานที่มุม 2θ เท่ากับ 44.55 สัดส่วนฟิสิกของ Ni ต่อ Al₂O₃ ก่อนการใช้งานคือ 0.44 และหลังการใช้งานลดลง เป็น 0.19 ซึ่งลดลงมาคิดเป็นร้อยละ 56.81 แสดงว่าตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/Al₂O₃ ช่วยในการแกซไฟฟ้ายได้ โดยเฉพาะในเรื่องค่าความร้อนของแก๊สดังที่ได้กล่าวไปแล้วในหัวข้อ 4.3

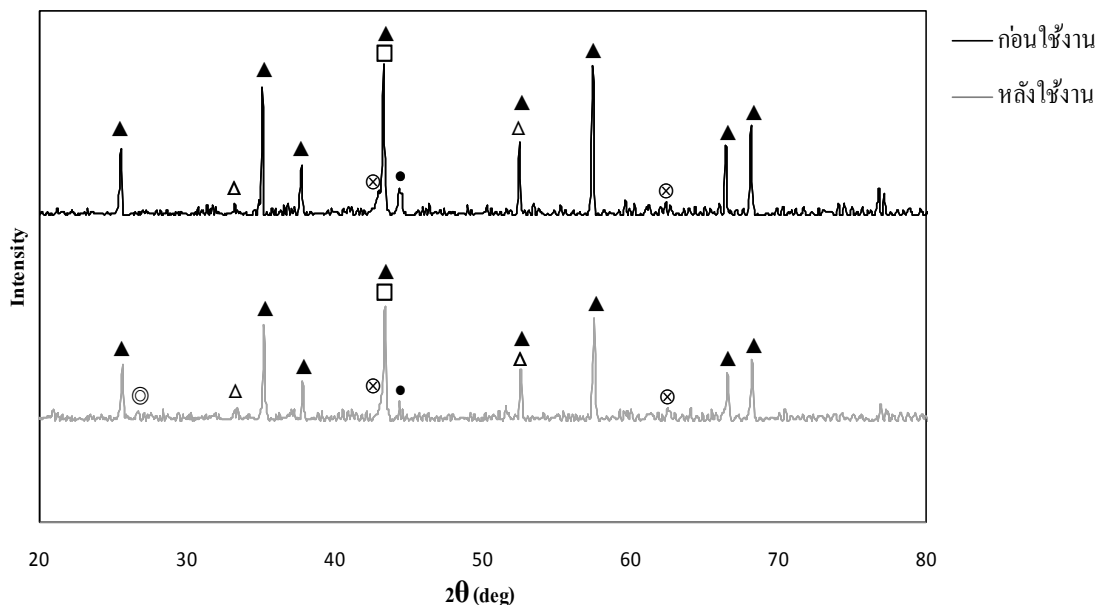


รูปที่ 4.15 กราฟ XRD ของตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/Al₂O₃ ก่อนและหลังการใช้งาน

◇ Ni ▲ Al₂O₃ ◎ Carbon

4.5.3.3 การวิเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา Ni-La-Mg/Al₂O₃

จากการวิเคราะห์ XRD ในรูปที่ 4.16 นั้นแสดงให้เห็นถึงเฟสของตัวเร่งปฏิกิริยา และตัวส่งเสริมที่ได้จากการเตรียมในงานวิจัยนี้ ซึ่งพบว่าการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาดังนี้จะได้เฟสของนิกเกิลในรูป Ni ที่มีมุม 2θ เท่ากับ 44.40 NiO ที่มีมุม 2θ เท่ากับ 43.32 แลนทานัมเป็นแลนทานัมอะลูมินัมออกไซด์ (La(AlO₃) ที่มีมุม 2θ เท่ากับ 33.24 และแมกนีเซียมเป็นแมกนีเซียมออกไซด์หรือแมกนีเซียม (MgO) ที่มีมุม 2θ เท่ากับ 42.99 เนินของ La(AlO₃) และ MgO ไม่สูงมากนักเนื่องจากเติมตัวส่งเสริมทั้งสองตัวนี้เพียงร้อยละ 5 ส่วน Ni นั้นจะเห็นพีคได้ชัดเจนกว่าเนื่องจากเติมไปร้อยละ 10 สัดส่วนของพีคเมื่อเทียบกับตัวรองรับคืออะลูมินา (Al₂O₃) ก่อนการใช้งานแสดงในตารางที่ 4.9



รูปที่ 4.16 กราฟ XRD ของตัวเร่งปฏิกิริยา Ni-La-MgO/Al₂O₃ ก่อนและหลังการใช้งาน

● Ni □ NiO ▲ Al₂O₃ △ La(AlO₃) ⊗ MgO ⊙ Carbon

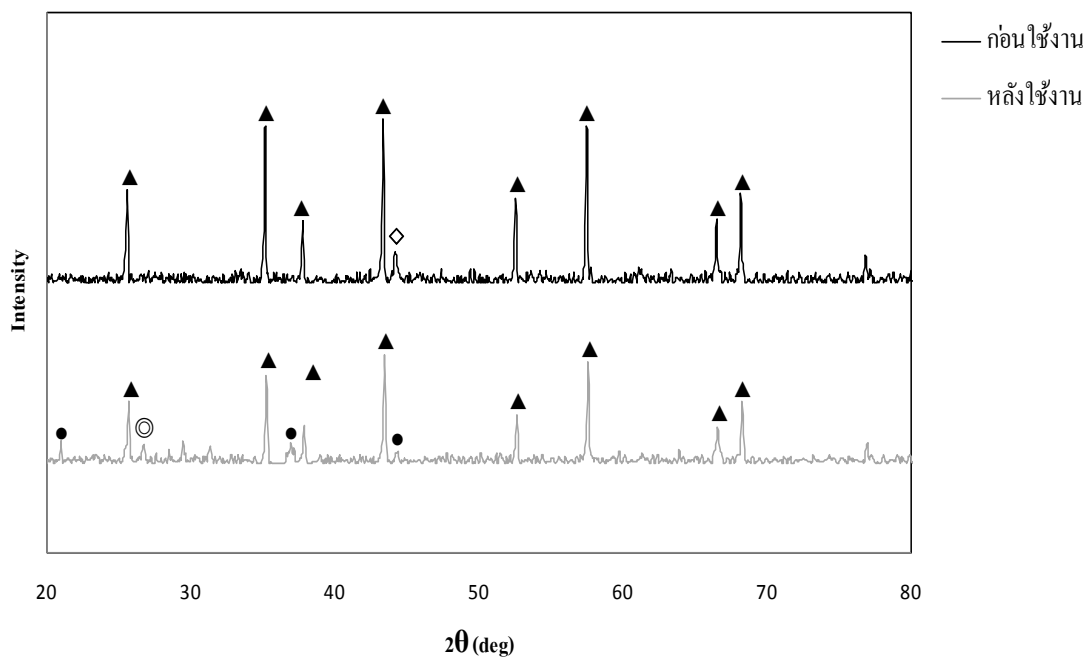
ตารางที่ 4.9 สัดส่วนฟีกของตัวเร่งปฏิกิริยา Ni-La-MgO/Al₂O₃ ก่อนและหลังการใช้งาน

สัดส่วนฟีก	ก่อนการใช้งาน	หลังการใช้งาน
Ni ต่อ Al ₂ O ₃	0.21	0.16
NiO ต่อ Al ₂ O ₃	1.17	0.14
La(AlO ₃) ต่อ Al ₂ O ₃	0.09	0.10
MgO ต่อ Al ₂ O ₃	0.19	0.12

หลังใช้งานสัดส่วนความสูงของฟีก Ni ต่อ Al₂O₃ ลดลงเล็กน้อยและน้อยกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา Ni บนตัวรองรับ Al₂O₃ แบบไม่เติมตัวสนับสนุนแลนทานัมและแมกนีเซียม ซึ่งแสดงให้เห็นว่าตัวส่งเสริมที่ใช้ทั้งสองตัวนั้น สามารถลดการเสื่อมสลายของตัวเร่งปฏิกิริยาได้ ปะการุกเนินของคาร์บอนน้อยมาก นอกจากนี้แล้วยังช่วยให้เกิดการแปรสภาพเพื่อให้เป็นแก๊สไฮโดรเจนได้ดีที่สุดเมื่อเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาตัวอื่น ๆ ที่ใช้ในงานวิจัยนี้

4.5.3.4 การวิเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา Co/Al₂O₃

สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยา Co/Al₂O₃ เมื่อเตรียมด้วยวิธีการเคลือบผิว และรีดิวซ์ที่ 700 องศาเซลเซียส ภายใต้ความดันบรรยากาศและแก๊สไฮโดรเจน ในรูปที่ 4.17 นั้นจะพบเฟสของ Co ซึ่งอยู่ในรูป active form ที่มีมุม 2θ เท่ากับ 44.16 องศา ส่วนของพีคก่อนการใช้งานมีค่า 0.20 ส่วนหลังใช้งานนั้น Co ถูกเปลี่ยนเฟสเป็น CoO₂ ที่มีมุม 2θ เท่ากับ 20.95 องศา ส่วนของพีคเท่ากับ 0.24 ซึ่งการเปลี่ยนเฟสของ Co นี้แสดงให้เห็นว่า Co ถูกออกซิไดซ์ในการแก๊สฟายที่เงื่อนไขการทดลองนี้ ซึ่งผลการวิเคราะห์เกี่ยวกับร้อยละการแปรสภาพของคาร์บอนเป็นแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์นั้น ตัวเร่งปฏิกิริยา Co/Al₂O₃ ช่วยให้เกิดการแปรสภาพของคาร์บอนเป็นคาร์บอนมอนอกไซด์รองจาก Fe/Al₂O₃ ซึ่งจะกล่าวถึงตัวเร่งปฏิกิริยานี้ในส่วนต่อไป

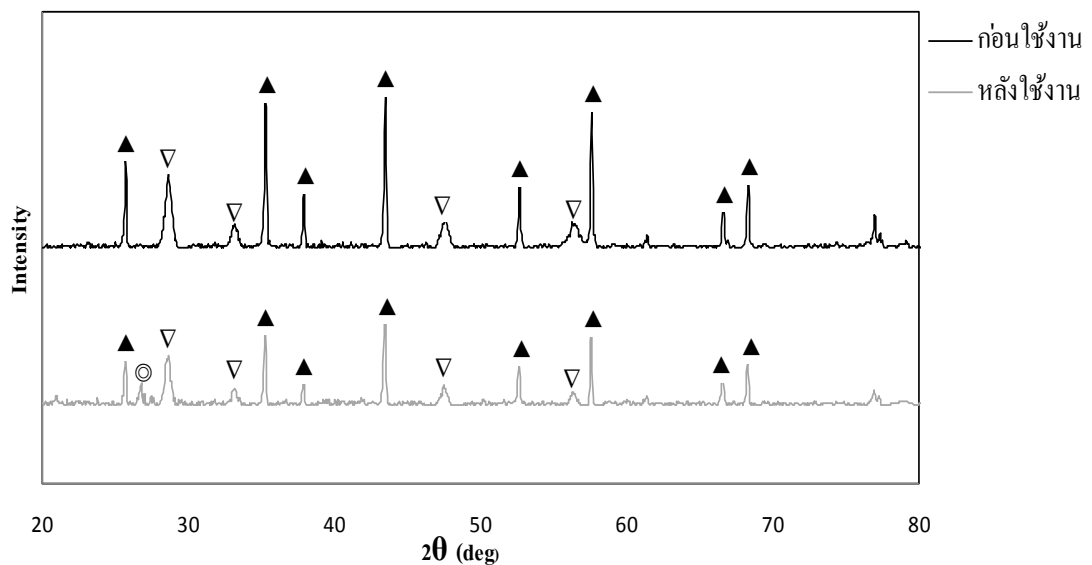


รูปที่ 4.17 กราฟ XRD ของตัวเร่งปฏิกิริยา Co/Al₂O₃ ก่อนและหลังการใช้งาน



4.5.3.5 การวิเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา Ce/Al₂O₃

ในรูปที่ 4.18 แสดงกราฟ XRD ของตัวเร่งปฏิกิริยา Ce/Al₂O₃ ซึ่งพบว่าได้ตัวเร่งปฏิกิริยาในเฟส CeO₂ อย่างชัดเจน แสดงให้เห็นว่า Ce นี้ถูกรีดิวซ์ได้ยากกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้กล่าวมาก่อนนี้ ซึ่งก่อนใช้ปรากฏเฟสของ CeO₂ ที่มีมุม 2θ เท่ากับ 28.63 สัดส่วนของความเข้มข้นพิกเท่ากับ 0.45 หลังการนำไปใช้งานเพิ่มขึ้นเป็น 0.54

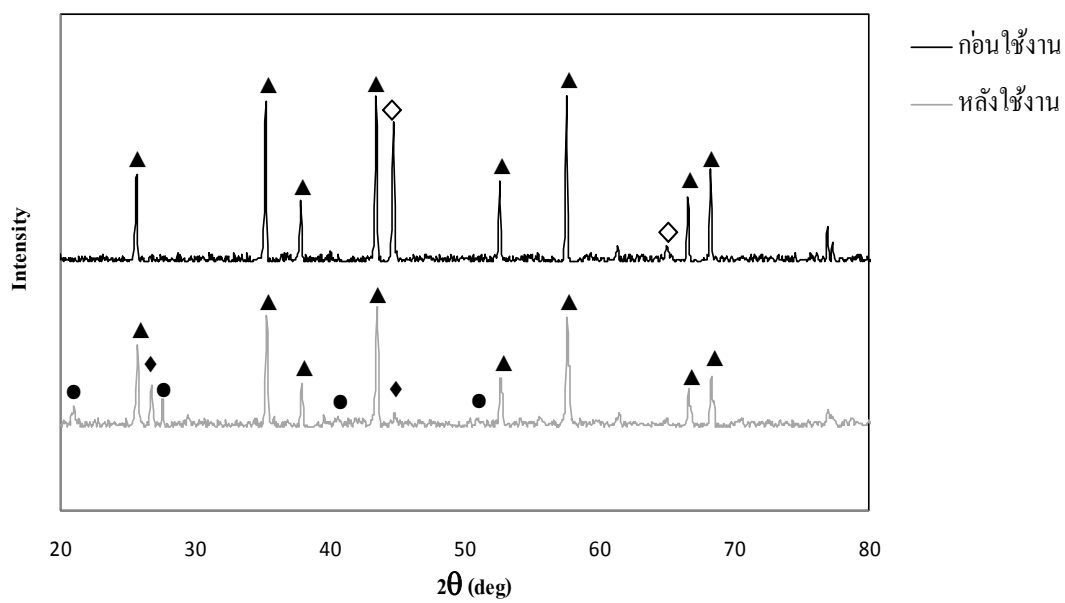


รูปที่ 4.18 กราฟ XRD ของตัวเร่งปฏิกิริยา Ce/Al₂O₃ ก่อนและหลังการใช้งาน



4.5.3.5 การวิเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา Fe/Al₂O₃

จากผลการวิเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา Fe/Al₂O₃ พบว่าได้เฟสของ Fe ที่มีมุม 2θ เท่ากับ 44.71 สัดส่วนความเข้มข้นพิกก่อนการใช้งานเท่ากับ 0.87 เมื่อนำไปใช้งานแล้ว Fe ถูกเปลี่ยนเป็น Goethite (FeO(OH)) และสัดส่วนความเข้มข้นของพิกเท่ากับ 0.20 แสดงให้เห็นว่าวิธีการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา ตัวนี้ในงานวิจัยนี้เหมาะสม น้อยกว่าตัวอื่น ในแง่ของความทนทานต่อการเสื่อมสภาพ แต่ก็สามารถช่วยให้เกิดการแปรสภาพของคาร์บอนเป็นคาร์บอนมอนอกไซด์ได้มากที่สุดเช่นกัน



รูปที่ 4.19 กราฟ XRD ของตัวเร่งปฏิกิริยา Fe/Al₂O₃ ก่อนและหลังการใช้งาน

◇ Fe ▲ Al₂O₃ ● FeO(OH) ◆ Carbon

4.6 การเปรียบเทียบงานวิจัยที่มีลักษณะใกล้เคียงกัน

ตาราง 4.10 เปรียบเทียบระหว่างงานวิจัยนี้และงานวิจัยอื่น

งานวิจัย	ชีวมวล ที่ใช้	ชนิดเตา	ตัวกลาง การแกช ฟาย	ภาวะการทดลองที่ เหมาะสมในงานวิจัย	ผลการทดลอง
Nerváez, I. และ คณะ (1996)	- จี๊เลื่อย + โดโล ไมท์	Bubbling Fluidized Bed	อากาศ	- อุณหภูมิ 800 องศา เซลเซียส - ER 0.20	- LHV 7.00 MJ/Nm ³
สุพัตรา ชีวธนา คุปต์ (2546)	ยูคาลิปตัส + โดโล ไมท์	Fixed Bed	ไอน้ำ	- อุณหภูมิ 550 องศา เซลเซียส - อัตราการป้อนไอน้ำ ต่อชีวมวล 0.15 กรัม/ชั่วโมง/กรัมชีว มวล	- กรณีไม่ใช้ตัวเร่ง ปฏิกิริยา H ₂ /CO = 1 - กรณีเติมตัวเร่ง ปฏิกิริยา H ₂ /CO = 0.96
อนวรรณ เกตุ คง (2547)	- ยูคาลิปตัส + นิกเกิล/ โดโลไมท์	Fixed Bed	ไอน้ำ	- อุณหภูมิ 700 องศา เซลเซียส - อัตราการป้อนไอน้ำ 0.03 มิลลิลิตร/ วินาที	- H ₂ /CO 1.69
Hanping, H. และคณะ (2008)	จี๊เลื่อย, กะลามะ พร้าว	Fluidized Bed	อากาศ	- อุณหภูมิ 800 องศา เซลเซียส - ER 0.35	- LHV 7.09 MJ/Nm ³
Wan Ab Karim Ghani, W. A. และคณะ (2009)	- กะลา มะพร้าว, กากกะลา ปาล์ม	Fluidized Bed	อากาศ	- อุณหภูมิ 900 องศา เซลเซียส - ER 0.46	- LHV ของแก๊สที่ได้ จากกากกะลาปาล์ม 5.58 MJ/Nm ³ และจาก กะลามะพร้าว 2.30 MJ/Nm ³

ตาราง 4.10 เปรียบเทียบระหว่างงานวิจัยนี้และงานวิจัยอื่น (ต่อ)

งานวิจัย	ชีวมวล ที่ใช้	ชนิดเตา	ตัวกลาง การแกซี ฟาย	ภาวะการทดลองที่ เหมาะสมในงานวิจัย	ผลการทดลอง
สุรนันทศักดิ์ ระวิงวงศ์และ คณะ (2550)	แกลบ	Fixed Bed	ไอน้ำ	- อุณหภูมิ 600 องศา เซลเซียส	- LHV 6.60 MJ/Nm ³
งานวิจัยนี้	- เหย้ามัน + ตัวเร่ง ปฏิกิริยา	Fixed Bed	ออกซิเจน	- กรณีไม่ใช้ตัวเร่ง ปฏิกิริยา อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียส ER 0.60 - กรณีเติมตัวเร่ง ปฏิกิริยา Ni/Al ₂ O ₃ อุณหภูมิ 800 องศา เซลเซียส ER 0.40	- H ₂ /CO = 0.61 ค่า LHV = 7.06 MJ/Nm ³ - H ₂ /CO = 0.54 ค่า LHV = 8.28 MJ/Nm ³

จากการเปรียบเทียบกับงานวิจัยอื่นจะพบว่าค่าความร้อนของแก๊สผลิตภัณฑ์และค่า H₂/CO ที่ได้จากการแกซีไพเคชันชีวมวลนั้นได้ค่าใกล้เคียงกัน ซึ่งในงานวิจัยนี้มีค่า H₂/CO ใกล้เคียงกับงานวิจัยอื่น และน้อยกว่าบางงานวิจัยเนื่องจากการแกซีฟายด้วยออกซิเจนนั้นจะให้ค่า H₂/CO น้อยกว่าการใช้ไอน้ำเป็นตัวกลางในการแกซีฟาย ส่วนค่าความร้อนของแก๊สในงานวิจัยมากกว่าในงานวิจัยอื่นเนื่องจากผลของแก๊สมิเทนที่ได้ในการแกซีฟายซึ่งแก๊สเชื้อเพลิงที่ได้มีค่าความร้อนปานกลาง (Medium Heating Value Gas or Medium Btu Gas)

บทที่ 5

สรุปผลการวิจัยและข้อเสนอแนะ

5.1 สรุปผลการวิจัย

จากการ ศึกษา การแกชฟิเคชันแห้งน้ำมันสำปะหลังโดยมีตัวเร่งปฏิกิริยาบนตัวรองรับอะลูมินานั่น โดยตัวแปรที่ทำการศึกษาคืออุณหภูมิในกา รแกชฟิเคชัน ค่า ER และการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาบนตัวรองรับ α - Al_2O_3 นั้นสามารถสรุปได้ดังนี้

5.1.1 ผลของอุณหภูมิ และค่า ER ต่อแก๊สผลิตภัณฑ์ที่ได้ นั้น พบว่าปริมาณแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์และไฮโดรเจน แปรผันตามอุณหภูมิที่เพิ่มขึ้นจาก 600 – 900 องศาเซลเซียส ในขณะที่ปริมาณแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ลดลงและปริมาณของแก๊สมิเทนเพิ่มขึ้นเล็กน้อยเมื่อแกชฟายที่อุณหภูมิสูงขึ้นด้วยเช่นกัน ค่าความร้อนที่มากที่สุดเมื่อทำการคิดแก๊สมิเทนรวมไปด้วยเท่ากับ 7.06 MJ/Nm^3 ที่การแกชฟายที่ ER 0.6 อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียส และที่ภาวะเดียวกันเมื่อ อย่างไม่รวมมิเทนแล้วจะได้ค่าความร้อนแก๊ส 3.00 MJ/Nm^3 ซึ่งเกี่ยวข้องกับประสิทธิภาพของระบบที่ศึกษา พบว่ามีประสิทธิภาพร้อยละ 88 รองลงมาคือร้อยละ 66 เมื่อแกชฟายที่ 900 และ 700 องศาเซลเซียส ตามลำดับ นอกจากนี้เมื่อเปรียบเทียบที่ค่า ER เดียวกันแล้ว พบว่าอัตราการไหล จึงปริมาตร (ลิตรต่อนาที) ของแก๊สผลิตภัณฑ์ที่ออกจากระบบแปรผันตาม ค่า ER และอุณหภูมิที่ขึ้นด้วยเช่นกัน ในส่วนของการศึกษา อัตราส่วน H_2/CO นั้นที่ ER 0.4 อุณหภูมิ 700 และ 800 องศาเซลเซียส ได้ค่า H_2/CO เท่ากันคือ 0.6

5.1.2 ผลของการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/α - Al_2O_3 ที่ ER 0.2, 0.4 และ 0.6 และอุณหภูมิ 600 – 800 องศาเซลเซียสนั้น พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาสามารถเพิ่มปริมาณแก๊สและลดการเกิดถ่านชาร์และน้ำมันดินได้ และยังเพิ่มคุณภาพของแก๊สผลิตภัณฑ์ด้วยเช่นกัน โดยที่ ER 0.4 อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียสนั้น ตัวเร่งปฏิกิริยาสามารถ เพิ่มการแปรสภาพคาร์บอนและไฮโดรเจนให้เป็นแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์และไฮโดรเจนได้เฉลี่ย ร้อยละ 38.72 และ 13.60 ตามลำดับ และได้ค่าความร้อนของแก๊สสูงถึง 8.61 MJ/Nm^3

5.1.3 ผลการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Ni - La - Mg, Co, Ce, Fe บนตัวรองรับเดียวกันคือ α - Al_2O_3 และโดโลไมท์ที่ผ่านการเผาเหลือเถ้าที่อุณหภูมิเดียวกัน ซึ่งปริมาณของแก๊สผลิตภัณฑ์ที่ได้ นั้นมากที่สุดตามการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาดังนี้ $Fe > Ce > Co > Ni-La-Mg > Ni > dolomite$ อัตราส่วน H_2/CO ของ Ni-La-Mg/ α - Al_2O_3 นั้นได้ 0.55 เนื่องจากมีร้อยละการแปรสภาพของไฮโดรเจนร้อยละ 18 ซึ่งมากกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาตัวอื่น แต่ร้อยละการแปรสภาพของคาร์บอนนั้นกลับน้อยกว่าอยู่ที่

ร้อยละ 33 ซึ่งลำดับความสามารถในการแปรสภาพของคาร์บอนเป็นแก๊สได้ดังนี้ $Fe/\alpha-Al_2O_3 > Co/\alpha-Al_2O_3 > Ni/\alpha-Al_2O_3 > Ce/\alpha-Al_2O_3 > dolomite > Ni-La-Mg/\alpha-Al_2O_3$ ส่วนความสามารถในการแปรสภาพเป็นแก๊สไฮโดรเจนนั้น ลำดับได้ดังนี้ $Ni-La-Mg/\alpha-Al_2O_3 > Fe/\alpha-Al_2O_3 > Ce/\alpha-Al_2O_3 > Co/\alpha-Al_2O_3 > dolomite > Ni/\alpha-Al_2O_3$ ส่วนค่าความร้อนของแก๊สนั้นลำดับได้ดังนี้ $Ni/\alpha-Al_2O_3 > Fe/\alpha-Al_2O_3 > dolomite > Co/\alpha-Al_2O_3 > Ce/\alpha-Al_2O_3 > Ni-La-Mg/\alpha-Al_2O_3$

5.1.4 ผลการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/Al_2O_3 , $Ni-La-Mg/Al_2O_3$, Co/Al_2O_3 , Ce/Al_2O_3 และ Fe/Al_2O_3 นั้นพบว่าที่อุณหภูมิในการเผาเหลือเต้าสูงเกินไปจะทำให้พื้นที่ผิวของตัวเร่งลดลงเนื่องจากเกิดการ sintering เนื่องจากความร้อน

5.1.5 ตัวเร่งปฏิกิริยาในงานวิจัยนี้เมื่อทำไปใช้งานแล้วในตัวเร่งปฏิกิริยา $Co/\alpha-Al_2O_3$ และ $Fe/\alpha-Al_2O_3$ นั้นเฟสของโลหะวงไวจะถูกเปลี่ยนเป็นโลหะออกไซด์ ซึ่งอาจเกิดจากวิธีการเตรียมที่ยังไม่เหมาะสมมากที่สุด ส่วน Ce/Al_2O_3 นั้นพบว่าเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่รีดิวซ์ยากกว่าตัวอื่น ๆ ที่เตรียมด้วยวิธีเดียวกัน

5.2 ข้อเสนอแนะ

5.2.1 ควรศึกษาถึงชีวมวลอื่น ๆ เพื่อแปรรูปเป็นเชื้อเพลิง เช่น เมล็ดของยางพารา เปลือกถั่ว ใบปาล์ม หรือต้นปาล์ม เป็นต้น

5.2.2 ควรมีการศึกษาร้อยละของตัวเร่งปฏิกิริยาบนตัวรองรับและการเตรียมที่ภาวะต่างกัน เช่นการเผาเหลือเต้าและการรีดิวซ์ที่อุณหภูมิและเวลาต่างกันเพื่อหาภาวะที่เหมาะสมในการนำไปใช้งานเพื่อให้เกิดประสิทธิภาพสูงที่สุดเมื่อใช้ร่วมกับการแก๊สไพที่อุณหภูมิต่ำ ๆ

5.2.3 ควรศึกษาเกี่ยวกับจลนศาสตร์ ของปฏิกิริยา ที่เกิดขึ้นในกระบวนการเปรียบเทียบกันระหว่างมีการใช้และไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาหรือการเติมไอน้ำเข้าไปในระบบ

รายการอ้างอิง

ภาษาไทย

- ไกรพัฒน์ จินขจร. 2551. พลังงานหมุนเวียน. พิมพ์ครั้งที่ 1. กรุงเทพฯ: สำนักพิมพ์พิมพ์ดี.
- ชัยรัตน์ เชียงฉิน . 2547. การผลิตแก๊สสังเคราะห์จากกระบวนการปฏิรูปมีเทนด้วยก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์โดยใช้นิกเกิลเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา. วิทยานิพนธ์ปริญญาโทบริหารธุรกิจ, สาขาวิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าธนบุรี.
- เดชาวิทย์ พัวพิไล. 2551. ลักษณะเฉพาะเชิงเคมีความร้อนของของผสมอัดเม็ดจากกากสบู่ดำและของเสียกลีเซอรอล. วิทยานิพนธ์ปริญญาโทบริหารธุรกิจ, สาขาวิชาวิทยาศาสตร์สิ่งแวดล้อมบัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
- บัณฑิต เอื้ออาภรณ์ และวิษชากร จารุศิริ. 2546. ห้ำมันสำปะหลัง: ชีวมวลทางเลือกเพื่อการผลิตกระแสไฟฟ้า. วารสารพลังงาน 4 : 34-39.
- ปิยรัตน์ วีระชาญชัย, ชัยยศ ตั้งสติดกุลชัย และมาลี ตั้งสติดกุลชัย. 2549. คุณลักษณะของน้ำมันชีวภาพจากการสลายมวลชีวภาพด้วยกระบวนการไพโรไลซิส . ในเอกสารการประชุมเชิงวิชาการเครือข่ายพลังงานแห่งประเทศไทยครั้งที่ 2. 27- 29 กรกฎาคม 2549 ณ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี จังหวัดนครราชสีมา.
- พลังงานเพื่อสิ่งแวดล้อม , มูลนิธิ. 2549. ชีวมวล. พิมพ์ครั้งที่ 1. กรุงเทพฯ: คิว ฟรینท์ แมเนจเม้นท์.
- พัฒนาวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีแห่งชาติ, สำนักงาน. 2544. ระบบเครื่องยนต์ก๊าซโปรคิวเซอร์จากชีวมวล. กรุงเทพฯ: สำนักพิมพ์อินทิเกรเต็ด โปรโมชัน เทคโนโลยี.
- วรนุช แจงสว่าง . 2551. พลังงานหมุนเวียน . พิมพ์ครั้งที่ 1. กรุงเทพฯ : สำนักพิมพ์แห่งจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย.
- วิทยา เรื่องพรวิสุทธิ . 2534. คະຕະໂລຈີສແບບເອທເອໂຣຈີເນຍສ. กรุงเทพฯ: สำนักพิมพ์แห่งจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย.
- ศิริรัตน์ จิตการคำ. 2551. จากขยะสู่น้ำมัน. พิมพ์ครั้งที่ 1. กรุงเทพฯ: สำนักพิมพ์แห่งจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย.

สินีนานู รอดจีน . 2547. ไพโรไลซิสของชีวมวลโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาในฟลูอิดไดซ์เบดแบบหมุนเวียน. วิทยานิพนธ์ปริญญาโทมหาบัณฑิต , ภาควิชาเคมีเทคนิค คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย.

สุนันทศักดิ์ ระวังวงศ์, จอมภพ แววศักดิ์, มารินา มะหนี , ภรพนา บัวเพชร และปิติ พานิชายนนท์. 2550. ประสิทธิภาพของกระบวนการไอน้ำ – แก๊สซิฟิเคชันอุณหภูมิสูงจากเชื้อเพลิงแกลบในแก๊สซิฟิเออร์ชนิดหยุดนิ่งเปลวไฟไหลลง . ในเอกสารประชุมวิชาการเครือข่ายพลังงานแห่งประเทศไทยครั้งที่ 3. 23 – 25 พฤษภาคม 2550 ณ โรงแรมไบฮกสกาย จังหวัดกรุงเทพมหานคร.

สุพัตรา ชิวชนาคูปต์. 2546. แก๊สสังเคราะห์จากแก๊สซิฟิเคชันของยูคาลิปตัส. วิทยานิพนธ์ปริญญาโทมหาบัณฑิต, ภาควิชาเคมีเทคนิค คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย.

สุวรรณ แสงเพชร . 2542. การผลิตพลังงานไฟฟ้าด้วยเหง้ำมันสำปะหลัง . สาระนารู้เกี่ยวกับพลังงานไฟฟ้า. 27-48. กรุงเทพฯ : สำนักพิมพ์แห่งจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย.

สุรัตน์ พุทธา. 2551. การผลิตแก๊สสังเคราะห์ที่ความดันสูงจากแก๊สซิฟิเคชันของถ่านหินโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็ก. วิทยานิพนธ์ปริญญาโทมหาบัณฑิต ภาควิชาเคมีเทคนิคคณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

อภิสิทธิ์ สายสาหรัย 2542 ผลของตัวแปรที่มีต่อการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลนาโดยวิธีอิมเพกชัน. วิทยานิพนธ์ปริญญาโทมหาบัณฑิต , ภาควิชาเคมีเทคนิค คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

อนวรรตน์ เกตุคง. 2547. แก๊สซิฟิเคชันของไม้ยูคาลิ ปัดสบนตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิล /โคโลไมต์. วิทยานิพนธ์ปริญญาโทมหาบัณฑิต , ภาควิชาเคมีเทคนิค คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ภาษาอังกฤษ

Bartholomew, H., and Farrauto, R. J. 2006. Fundamentals of industrial catalytic processes, 2nd ed. New Jersey: John Wiley&Sons.

Bond, C. G. 1990. Heterogeneous catalysis: Principles and applications, 2nd ed. New York: Oxford University Press.

- Centi, G., and Santen, R. A. 2007. Catalysis for renewable, Darmstadt: WILEY-VCH GmbH&Co. KGaA.
- Devi, L., Ptasinski, K. J., and Jassen, F. J. J. G. 2003. A review of primary measure for tar elimination in biomass gasification processes. Biomass&Energy 24: 125 - 140.
- Elliott, D, C. 2008. Catalytic hydrothermal gasification of biomass. Biofuels, Bioprod. Bioref 2: 254 – 265.
- García, L., Brieva, B., Salvador, M. L., Bilbao, R., and Arauzo, J. 2002. Steam gasification of biomass using coprecipitated nickel-alumina catalysts-effect of magnesium and lanthanum as promoters. In Bridgwater, A. V. (ed.) Pyrolysis and gasification of biomass and waste, United Kingdom: CPL press. pp. 465 - 475.
- Hanping, C., Bin, L., Haiping, Y., Goulai, Y., and Shihong Z. 2008. Experimental investigation of biomass gasification in fluidized bed reactor. Energy&Fuel 22: 3493 – 3498.
- Kirubakaran, V., et al. 2009. A review on gasification of biomass. Renewable and Sustainable Energy Reviews 13: 179 – 186.
- Li, H., Xu, Q., Xue, H., and Yan, Y. 2009. Catalytic reforming of the aqueous phase derived from fast – pyrolysis of biomass. Renewble Energy 34: 2872 – 2877.
- Lv, P., et al. 2003. Biomass air-steam gasification in a fluidized bed to produce hydrogen-rich gas. Energy & Fuel 17: 677 - 682.
- Lv, P., et al. 2004. Hydrogen – rich gas production from biomass caralytic gasification. Energy & Fuel 18: 228 – 233.
- Lekhal, A., Glasser, B. J., and Khinast, J. G. 2007. Catalyst preparation: Science and engineering. In Regalbuto, J. R. (ed.) Drying of supported catalyst, Boca Raton: CRP Press. p. 377.
- Nerváez, I., Orío, M., Aznar, M. P., and Corella, J. 1996. Biomass gasification with air in an atmospheric Bubbling Fluidized Bed: Effect of six operational variables on the quality

- of the produced raw gas. Industrial & Engineering Chemistry Research 35: 2110 – 2120.
- Pattiya, A., Titiloye, J. O., and Bridgwater, A. V. 2006. Fast pyrolysis of agriculture residues from cassava plantation for bio-oil production. Sustainable Energy and Environment .
- Probstein, R. F., and Hicks, R. E. 1985. Synthetic fuels, Chemical engineering series. Singapore: McGraw-Hill.
- Quaak, P., Knoef, H., and Stassen, H. 1999. Energy from biomass: A review of combustion and gasification technologies. World Bank technical paper; 422. Energy series: 45 - 47.
- Srinakruang, J., Sato, K., Vitidsant, T., and Fujimoto, K. 2005. A highly efficient catalyst for tar gasification with steam. Catalysis Communications 6: 437 – 440.
- Sun, Y., et al. 2011. Effect of Ce on the structure features and catalytic properties of $\text{La}_{(0.9-x)}\text{Ce}_x\text{FeO}_3$ perovskite-like catalysts for the high temperature water-gas shift reaction. International Journal of Hydrogen Energy 36: 79 – 86.
- Sutton, D., Kelleher, B., and Ross, J. R. H. 2001. Review of literature on catalysts for biomass gasification. Fuel Processing Technology 73: 155 – 173.
- Świerczyński, D., Courson, C., Bedel, L., Kiennemann, A., and Guille, J. Characterization of Ni – Fe/MgO/Oline catalyst for fluidized bed steam gasification of biomass. Chem. Mater 18: 4025 – 4032.
- Tasaka, K., Furusawa, T., and Tsutsumi, A. 2007. Biomass gasification in fluidized bed reactor with Co catalyst. Chemical Engineering Science 62: 5558 - 5563.
- Tasaka, K., Furusawa, T., and Tsutsumi, A. 2007. Steam gasification of cellulose with cobalt catalysts in fluidized bed reactor. Energy & Fuels 21: 590 - 595.
- Wan Ab Karim Ghani, W. A., Moghadam, R. A., Mihd Salleh M.a., and Alias A. B., 2009. Air gasification of agricultural waste in fluidized bed gasifier: hydrogen production performance. Energies 2: 258 - 268.

Yu, Q – Z., Brage, C., Nordgreen, T., and Sjöström, K. 2009. Effects of Chinese dolomites on tar cracking in gasification of birch. Fuel 88: 1922 – 1926.

ภาคผนวก

ภาคผนวก ก

การคำนวณและผลการทดลอง

คำนวณร้อยละการแปรสภาพ

(ตัวอย่างการศึกษาที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส, ค่า ER = 0.2 และใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/ α -Al₂O₃)

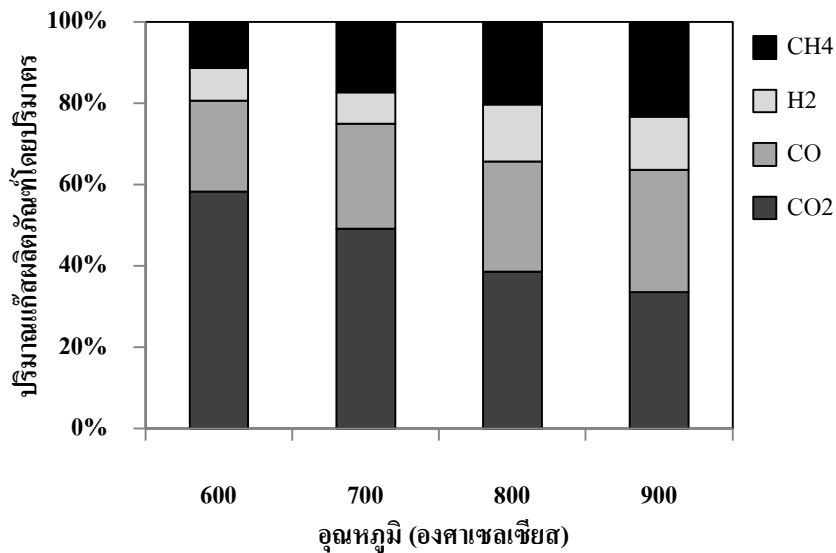
คาร์บอนในชีวมวล	= 37.60 %
ป้อนชีวมวลเข้าในระบบ	= 3 กรัม/นาทีก
ดังนั้นป้อนคาร์บอนเข้าสู่ระบบ	= 3 × 0.3760 = 1.128 กรัม/นาทีก
ไฮโดรเจนในชีวมวล	= 5.41 %
ป้อนชีวมวลเข้าในระบบ	= 3 กรัม/นาทีก
ดังนั้นป้อนไฮโดรเจนเข้าสู่ระบบ	= 3 × 0.0541 = 0.1623 กรัม/นาทีก
ร้อยละโดยปริมาตรของคาร์บอนไดออกไซด์	= 12.02 % จากเครื่อง gas analyzer
อัตราการไหลของแก๊สเชิงปริมาตร	= 4.07 ลิตร/นาทีก
จึงมีปริมาตรของคาร์บอนไดออกไซด์	= (12.02 × 4.07)/100 = 0.4892 กรัม/นาทีก
มีคาร์บอนไดออกไซด์	= 0.4892/24.45 mol = 0.0200 mol = 0.0200 × (12+16+16) = 0.8800 กรัม
ในคาร์บอนไดออกไซด์ 0.8800 กรัม มีคาร์บอน	= (0.8800 × 12)/(12+16+16) = 0.2400 กรัม
ดังนั้นการแปรสภาพของคาร์บอนไดออกไซด์	= (0.2400/1.128) × 100 = 21.2766 %
ร้อยละโดยปริมาตรของคาร์บอนมอนอกไซด์	= 14.66 % จากเครื่อง gas analyzer
อัตราการไหลของแก๊สเชิงปริมาตร	= 4.07 ลิตร/นาทีก
จึงมีปริมาตรของคาร์บอนมอนอกไซด์	= (14.66 × 4.07)/100

	$= 0.5966 \text{ กรัม/นาท}$
มีคาร์บอนมอนอกไซด์	$= 0.5966/24.45 \text{ mol} = 0.0244 \text{ mol}$
	$= 0.0244 \times (12+16)$
	$= 0.6832 \text{ กรัม}$
ในคาร์บอนมอนอกไซด์ 0.6832 กรัม มีคาร์บอน	$= (0.6832 \times 12)/(12+16)$
	$= 0.2928 \text{ กรัม}$
ดังนั้นการแปรสภาพของคาร์บอนมอนอกไซด์	$= (0.2928/1.128) \times 100$
	$= 25.95 \%$
ร้อยละโดยปริมาตรของไฮโดรเจน	$= 4.93 \%$ จากเครื่อง gas analyzer
อัตราการไหลของแก๊สเชิงปริมาตร	$= 4.07 \text{ ลิตร/นาท}$
จึงมีปริมาตรของไฮโดรเจน	$= (4.93 \times 4.07)/100$
	$= 0.2006 \text{ กรัม/นาท}$
มีไฮโดรเจน	$= 0.2006/24.45 \text{ mol} = 0.0082 \text{ mol}$
	$= 0.0082 \times (1 \times 2)$
	$= 0.0164 \text{ กรัม}$
ในไฮโดรเจน 0.0164 กรัม มีไฮโดรเจน	$= (0.0164 \times 2)/(1 \times 2)$
	$= 0.0164 \text{ กรัม}$
ดังนั้นการแปรสภาพของไฮโดรเจน	$= (0.0164/0.1623) \times 100$
	$= 10.10 \%$
ร้อยละโดยปริมาตรของมีเทน	$= 12.93 \%$ จากเครื่อง gas analyzer
อัตราการไหลของแก๊สเชิงปริมาตร	$= 4.07 \text{ ลิตร/นาท}$
จึงมีปริมาตรของมีเทน	$= (12.93 \times 4.07)/100$
	$= 0.5262 \text{ กรัม/นาท}$
มีแก๊สมีเทน	$= 0.5262/24.45 \text{ mol} = 0.0215 \text{ mol}$
	$= 0.0215 \times (12+ (1 \times 4))$
	$= 0.3440 \text{ กรัม}$

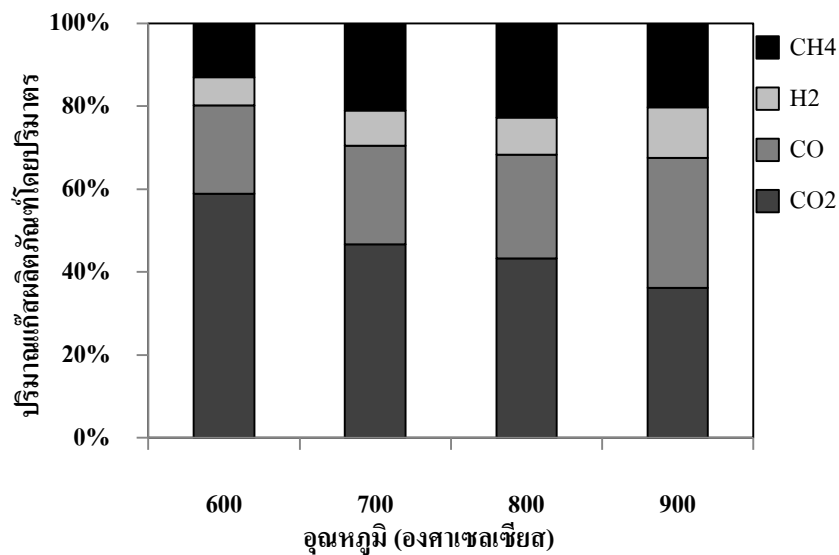
ไนมีเทน 0.3440 กรัม มีคาร์บอน	$= (0.3440 \times 12)/(12 + (1 \times 4))$
	$= 0.2580 \text{ กรัม}$
ดังนั้นการแปรสภาพของมีเทน	$= (0.2580/1.128) \times 100$
	$= 22.87 \%$
ไนมีเทน 0.3440 กรัม มีไฮโดรเจน	$= (0.3440 \times (1 \times 4))/(12 + (1 \times 4))$
	$= 0.0860 \text{ กรัม}$
ดังนั้นการแปรสภาพของมีเทน	$= (0.0860/0.1623) \times 100$
	$= 52.98 \%$

ภาคผนวก ข

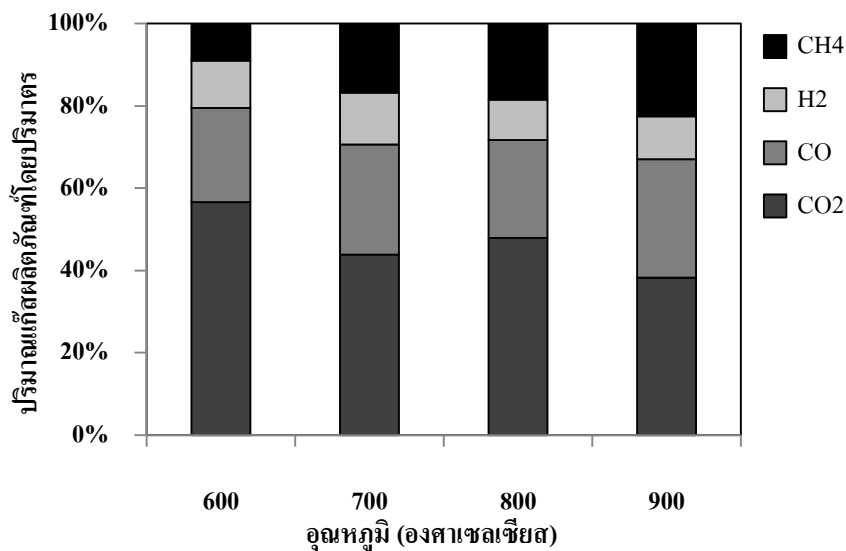
ผลการทดลอง



รูปที่ ข1 องค์ประกอบของแก๊สผลิตภัณฑ์ที่ได้เมื่อทำการแก๊ซไฟที่ ER 0.2



รูปที่ ข2 องค์ประกอบของแก๊สผลิตภัณฑ์ที่ได้เมื่อทำการแก๊ซไฟที่ ER 0.4



รูปที่ ข3 องค์ประกอบของแก๊สผลิตภัณฑ์ที่ได้เมื่อทำการแก๊ซไฟที่ ER 0.6

ตารางที่ ข1 แสดงร้อยละของการแปรสภาพของคาร์บอนและไฮโดรเจนเป็น CO และ H₂

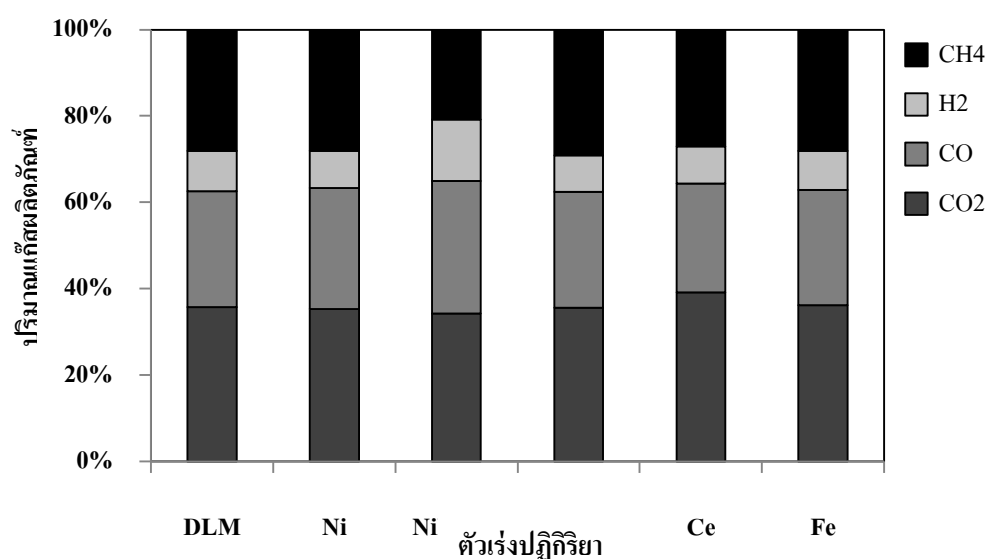
สภาวะการทดลอง	ร้อยละของการแปรสภาพของคาร์บอนเป็น CO				ร้อยละของการแปรสภาพของไฮโดรเจนเป็น H ₂			
	600 °C	700 °C	800 °C	900 °C	600 °C	700 °C	800 °C	900 °C
ER 0.2	8.65	14.32	18.71	26.43	3.59	5.21	11.22	13.39
ER 0.4	15.25	15.05	24.13	21.78	5.63	9.23	10.24	12.10
ER 0.6	19.41	25.09	25.16	43.59	11.30	12.07	12.05	18.04

ตารางที่ ข2 แสดงร้อยละของการแปรสภาพของคาร์บอนและไฮโดรเจนเป็น CH₄

สภาวะการทดลอง	ร้อยละของการแปรสภาพของคาร์บอนเป็น CH ₄				ร้อยละของการแปรสภาพของไฮโดรเจนเป็น CH ₄			
	600 °C	700 °C	800 °C	900 °C	600 °C	700 °C	800 °C	900 °C
ER 0.2	4.37	9.59	13.95	20.42	10.19	22.36	32.53	47.62
ER 0.4	9.26	12.79	21.78	17.57	21.59	29.82	50.78	40.98
ER 0.6	7.64	25.6	19.32	34.02	35.24	59.69	45.05	79.33

ตารางที่ ข3 แสดงค่าความร้อนของแก๊สผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการทดลอง (หน่วย: MJ/Nm³)

ER 0.4 อุณหภูมิ 800 °C	Ni-La-						
	ไม่ใช้	โดโล	Ni/	Mg/	Co/	Ce/	Fe/
	ตัวเร่ง	ไมท์	α - Al ₂ O ₃	α - Al ₂ O ₃	α - Al ₂ O ₃	α - Al ₂ O ₃	α - Al ₂ O ₃
รวมมีเทน	4.12	8.15	8.61	5.18	8.11	7.48	8.28
ไม่รวมมีเทน	1.51	2.96	3.18	2.39	2.83	2.63	2.98



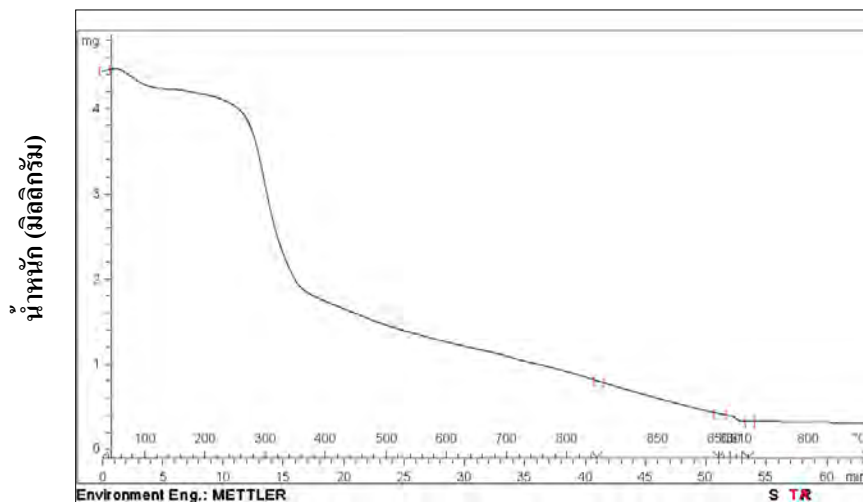
รูปที่ ข4 องค์ประกอบของแก๊สผลิตภัณฑ์เมื่อทำการแก๊สไฟกับตัวเร่งปฏิกิริยา

ตารางที่ ข3 แสดงผลการทดลองเมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาในกระบวนการซีพีเคชั่น

	% Gas yields	H ₂ /CO	Carbon conversion to CO	Hydrogen conversio n to H ₂	Carbon conversio n to CH ₄	Hydrogen conversio n to CH ₄	η_{CGE} รวม มีเทน	η_{CGE} ไม่ คิดมีเทน
Dolomite	63.08	0.41	34.82	14.20	36.19	84.40	85.45	31.05
Ni/Al ₂ O ₃	72.44	0.35	38.72	13.59	38.56	89.91	91.31	33.76
NiLaMg/Al ₂ O ₃	76.08	0.54	33.43	17.99	22.48	52.42	63.78	29.40
Co/Al ₂ O ₃	81.05	0.36	40.18	14.48	43.28	100.92	100.2	34.96
Ce/Al ₂ O ₃	82.64	0.40	37.92	15.08	40.38	94.16	94.47	33.16
Fe/Al ₂ O ₃	83.13	0.40	41.04	15.90	42.87	99.98	100.7	36.31

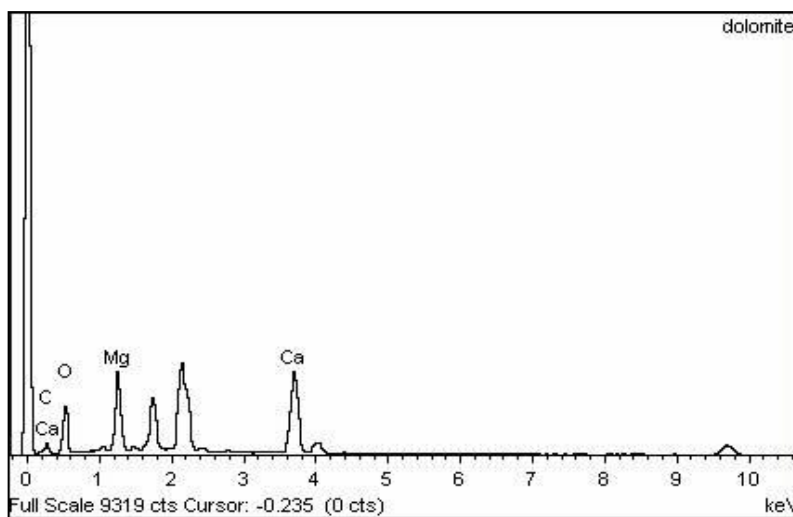
ภาคผนวก ค

การวิเคราะห์สารตัวอย่าง

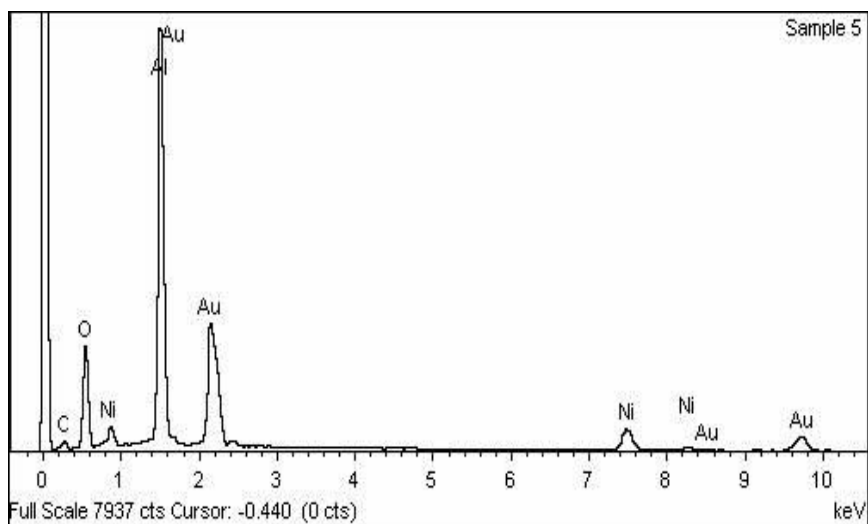


อุณหภูมิจาก (องศาเซลเซียส)

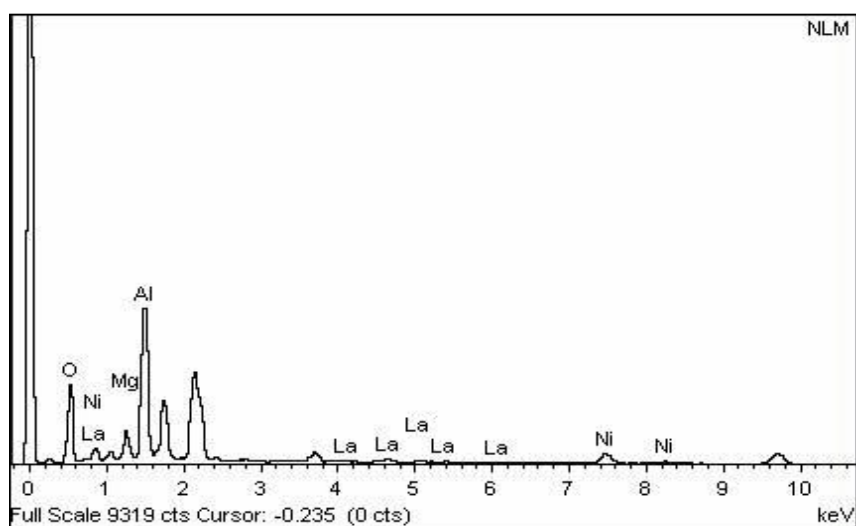
รูปที่ ค1 กราฟแสดงการสลายตัวด้วยการทำ TGA เหน้้ำมันสำปะหลัง



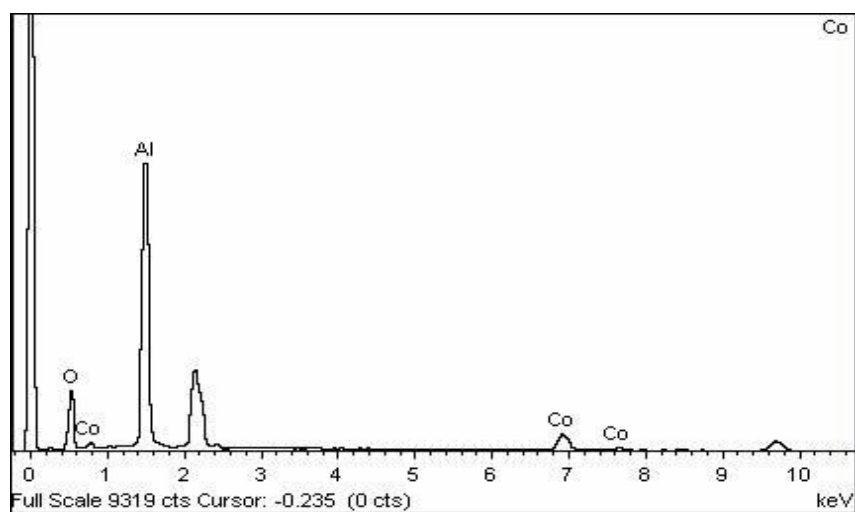
รูปที่ ค2 กราฟแสดงการทำ EDX ของโดโลไมท์



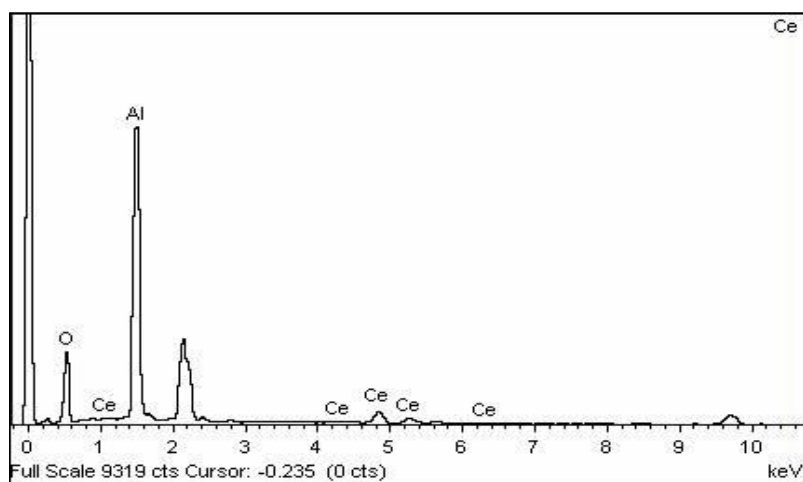
รูปที่ ค3 กราฟแสดงการทำ EDX ของ Ni/Al₂O₃



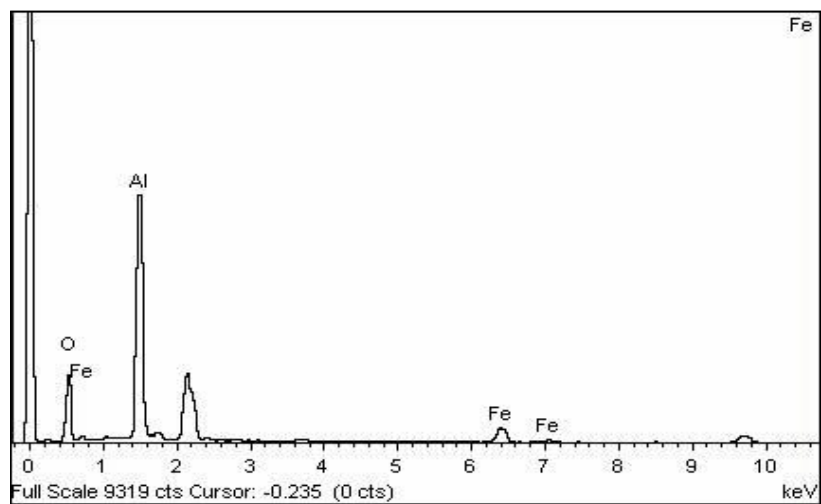
รูปที่ ค4 กราฟแสดงการทำ EDX ของ Ni-La-MgO/Al₂O₃



รูปที่ ค5 กราฟแสดงการทำ EDX ของ Co/Al₂O₃



รูปที่ ค6 กราฟแสดงการทำ EDX ของ CeO₂/Al₂O₃



รูปที่ ค7 กราฟแสดงการทำ EDX ของ Fe/Al₂O₃

ประวัติผู้เขียนวิทยานิพนธ์

นางสาวปัทมาลักษณ์ สอนเกตุ เกิดเมื่อวันที่ 5 สิงหาคม 2525 สำเร็จการศึกษาระดับปริญญาวิทยาศาสตรบัณฑิต สาขาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยรามคำแหง ในปีการศึกษา 2549 ทำงานเป็นอาจารย์ที่โรงเรียนเซนต์จอร์จัน แผนกสามัญ เป็นระยะเวลา 2 ปี และเข้าศึกษาต่อในระดับปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิชาวิทยาศาสตร์สิ่งแวดล้อม คณะบัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ในปีการศึกษา 2551 ได้นำเสนอผลงาน และตีพิมพ์ทางวิชาการในการประชุม The Sixth Thailand Materials Science and Technology Conference (MSAT-6) ประเทศไทยและในการประชุม The International Conference of Solid Waste 2011 Moving Towards Sustainable Resource Management (ICSWHK 2011) เขตบริหารพิเศษฮ่องกงแห่งสาธารณรัฐประชาชนจีน