

ผลของโลหะแอลคาไลและแอลคาไลน์เอิร์ทต่อไฮโดรเทอร์มัลไพโรไลซิสของกระถินยักษ์

นางสาวสุชวีชรา จันทร์แดง

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต

สาขาวิชาเคมีเทคนิค ภาควิชาเคมีเทคนิค

คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ปีการศึกษา 2554

ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

บทคัดย่อและแฟ้มข้อมูลฉบับเต็มของวิทยานิพนธ์ตั้งแต่ปีการศึกษา 2554 ที่ให้บริการในคลังปัญญาจุฬาฯ (CUIR)

เป็นแฟ้มข้อมูลของนิสิตเจ้าของวิทยานิพนธ์ที่ส่งผ่านทางบัณฑิตวิทยาลัย

The abstract and full text of theses from the academic year 2011 in Chulalongkorn University Intellectual Repository (CUIR)

are the thesis authors' files submitted through the Graduate School.

EFFECTS OF ALKALI AND ALKALINE EARTH METALS ON HYDROTHERMAL PYROLYSIS
OF GIANT LEUCAENA

Miss Sukwatchara Jandang

A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements
for the Degree of Master of Science Program in Chemical Technology

Department of Chemical Technology

Faculty of Science

Chulalongkorn University

Academic Year 2011

Copyright of Chulalongkorn University

หัวข้อวิทยานิพนธ์

ผลของโลหะแอลคาไลและแอลคาไลเอิร์ทต่อไฮโดรเทอร์มัลไฟโรไลซิสของกระถินยักษ์

โดย

นางสาวสุชวีชรา จันทร์แดง

สาขาวิชา

เคมีเทคนิค

อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก

ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.ประพันธ์ คูชดธारा

คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย อนุมัติให้บัณฑิตวิทยาลัยเป็นส่วน
หนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรบัณฑิต

..... คณบดีคณะวิทยาศาสตร์
(ศาสตราจารย์ ดร.สุพจน์ หารหนองบัว)

คณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์

..... ประธานกรรมการ
(รองศาสตราจารย์ ดร. เกียรติ พงษ์พานิช)

..... อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.ประพันธ์ คูชดธारा)

..... กรรมการ
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.นพิตา หิญาธิระนันท์)

..... กรรมการภายนอกมหาวิทยาลัย
(ดร.กันย์ กังวานสายชล)

สุขวัญรา จันทร์แดง : ผลของโลหะแอลคาไลและแอลคาไลน์เอิร์ทต่อไฮโดรเทอร์มัลไพโรไลซิสของกระถินยักษ์. (EFFECTS OF ALKALI AND ALKALINE EARTH METALS ON HYDROTHERMAL PYROLYSIS OF GIANT LEUCAENA) อ.ที่ปรีक्षाวิทยานิพนธ์หลัก : ผศ.ดร. ประพันธ์ คุชลดารา, 85 หน้า.

น้ำมันชีวภาพที่ได้จากกระบวนการไพโรไลซิสโดยทั่วไปมีออกซิเจนเป็นองค์ประกอบในปริมาณมาก ซึ่งส่งผลกระทบต่อคุณภาพของน้ำมันชีวภาพที่ได้ งานวิจัยนี้จึงมุ่งเน้นศึกษาผลของโลหะแอลคาไลและแอลคาไลน์เอิร์ทที่มีต่อการลดออกซิเจนในน้ำมันชีวภาพจากไฮโดรเทอร์มัลไพโรไลซิสของกระถินยักษ์ ศึกษาโดยใช้เครื่องปฏิกรณ์ความดันสูง อุณหภูมิในช่วง 300 ถึง 425 องศาเซลเซียส ทำการศึกษาผลของอุณหภูมิ, เวลาในการเกิดปฏิกิริยา, อัตราส่วนของน้ำต่อชีวมวล และชนิดของโลหะแอลคาไลและแอลคาไลน์เอิร์ท (K_2CO_3 , Na_2CO_3 , $Ca(OH)_2$, CaO) ต่อร้อยละผลได้ของน้ำมันชีวภาพและปริมาณออกซิเจนในน้ำมันชีวภาพ จากผลการทดลองพบว่าเมื่อเพิ่มอุณหภูมิของไฮโดรเทอร์มัลไพโรไลซิสจาก 300 เป็น 375 องศาเซลเซียส ร้อยละผลได้ของน้ำมันชีวภาพมีแนวโน้มเพิ่มสูงขึ้น โดยมีค่าสูงสุดที่ 375 องศาเซลเซียส และลดลงเมื่อเพิ่มอุณหภูมิเป็น 425 องศาเซลเซียส ในขณะที่ปริมาณออกซิเจนในน้ำมันชีวภาพมีแนวโน้มลดลงเมื่อเพิ่มอุณหภูมิจาก 375 เป็น 425 องศาเซลเซียส และจากการเพิ่มเวลาในการเกิดปฏิกิริยาทำให้ร้อยละผลได้ของน้ำมันชีวภาพและปริมาณออกซิเจนมีแนวโน้มลดลง นอกจากนี้เมื่อเพิ่มอัตราส่วนระหว่างน้ำต่อชีวมวลทำให้ร้อยละผลได้ของน้ำมันชีวภาพและปริมาณออกซิเจนมีแนวโน้มสูงขึ้น และการเติมโลหะแอลคาไลและแอลคาไลน์เอิร์ททำให้ ร้อยละผลได้ของน้ำมันชีวภาพมีแนวโน้มสูงขึ้น ในขณะที่ปริมาณออกซิเจนในน้ำมันชีวภาพมีแนวโน้มลดลง โดยแคลเซียมไฮดรอกไซด์ให้ร้อยละผลได้น้ำมันชีวภาพสูงสุดที่ร้อยละ 6.49 โดยน้ำหนัก (ปริมาณออกซิเจนร้อยละ 10.57 โดยน้ำหนัก) และโพแทสเซียมคาร์บอเนตให้ปริมาณออกซิเจนในน้ำมันชีวภาพต่ำสุดที่ร้อยละ 8.02 โดยน้ำหนัก (ร้อยละผลได้น้ำมัน 5.54 โดยน้ำหนัก) ดังนั้นการใช้โลหะแอลคาไลและแอลคาไลน์เอิร์ทสามารถช่วยลดปริมาณออกซิเจนในผลิตภัณฑ์น้ำมันได้โดยไม่ลดร้อยละผลได้ของน้ำมันชีวภาพ

ภาควิชา.....เคมีเทคนิค..... ลายมือชื่อนิติ.....
 สาขาวิชา.....เคมีเทคนิค..... ลายมือชื่อ อ.ที่ปรีक्षाวิทยานิพนธ์หลัก.....
 ปีการศึกษา.....2554.....

5372360423 : MAJOR CHEMICAL TECHNOLOGY

KEYWORDS : HYDROTHERMAL PYROLYSIS / ALKALI-ALKALINE EARTH /
DEOXYGENATION / BIO-OIL

SUKWATCHARA JANDANG : EFFECTS OF ALKALI AND ALKALINE EARTH
METALS ON HYDROTHERMAL PYROLYSIS OF GIANT LEUCAENA. ADVISOR :
ASST. PROF. PRAPAN KUCHONTHARA, Ph.D., 85 pp.

Bio-oil from pyrolysis typically has large amount of oxygenated compounds, which significantly affects on quality of bio-oil. This research focused on investigating catalytic effect of alkali and alkaline earth metals on deoxygenation of bio-oil during hydrothermal pyrolysis of Giant Leucaena wood. Experiments were conducted in an auto-clave reactor. The influences of temperature in range of 300 to 425 °C, holding time, water to biomassmass ratio and type of catalysts (K_2CO_3 , Na_2CO_3 , $Ca(OH)_2$, CaO) were investigated in terms of bio-oil yield and oxygen content in the bio-oil. The results showed that bio-oil yield was increased with increasing temperature from 300 to 375 °C and reached the maximum value at 375 °C. Bio-oil yield was decreased when temperature was up to 425 °C. The oxygen content was gradually decreased with increasing temperature. An increase in holding time was found to slightly decrease the oil yield and the oxygen content. In contrast, both values tended to become higher with increasing the water to biomassmass ratio. The presence of $Ca(OH)_2$ gave the maximum bio-oil yield of 6.49 wt% (oxygen content of 10.57 wt%) while the presence of K_2CO_3 gave the lowest oxygen content at 8.02 wt% (bio-oil yield 5.54 wt%). Therefore, it can be concluded that the presence of alkali and alkaline earth metals in the hydrothermal pyrolysis enhanced deoxygenation whereas it has no effects on the bio-oil yield.

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

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

Academic Year :2011.....

กิตติกรรมประกาศ

วิทยานิพนธ์ฉบับนี้สำเร็จลุล่วงได้ด้วยดีด้วยความช่วยเหลืออย่างดียิ่งของผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. ประพันธ์ คูชลธารา อาจารย์ที่ปรึกษา ที่กรุณาให้คำปรึกษา แนะนำการทำวิจัย ตลอดจนให้ความเห็นเพื่อปรับปรุงแก้ไขการทำวิจัยให้มีความสมบูรณ์สำเร็จลุล่วงไปด้วยดี รวมทั้งคณาจารย์ทุกท่านในภาควิชาเคมีเทคนิคที่ได้ให้คำแนะนำและความช่วยเหลือที่ดีตลอดมา

งานวิจัยเรื่อง “ผลของโลหะแอลคาไลและแอลคาไลนัเอิร์ทต่อไฮโดรเทอร์มัลไพโรไลซิสของกระถินยักษ์” สำเร็จลุล่วงได้ด้วยดีโดยได้รับการสนับสนุนจากโครงการพัฒนาบัณฑิตศึกษาและวิจัยด้านเชื้อเพลิง ภายใต้โครงการพัฒนาบัณฑิตศึกษาด้านวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีของศูนย์ความเป็นเลิศแห่งชาติด้านปิโตรเลียม ปิโตรเคมี และวัสดุขั้นสูง และจากฝ่ายวิจัยและพัฒนาผลิตภัณฑ์ปิโตรเลียมและเชื้อเพลิงทางเลือก สถาบันวิจัยและเทคโนโลยี ปตท. ที่สนับสนุนทุนวิจัยตลอดการศึกษา

ขอขอบพระคุณ รองศาสตราจารย์ ดร. เกียรติ พุกษาท ประธานกรรมการสอบวิทยานิพนธ์ ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. นพิตา หิณชี่ระนันท์ กรรมการสอบวิทยานิพนธ์ และ ดร. กัญญ์ กังวานสายชล กรรมการจากภายนอกมหาวิทยาลัย ที่กรุณารับเชิญเป็นกรรมการสอบ ตลอดจนให้คำแนะนำ ข้อเสนอแนะและความคิดเห็นที่เป็นประโยชน์ต่อการทำวิทยานิพนธ์ให้มีความสมบูรณ์

ขอขอบคุณบุคลากรในภาควิชาเคมีเทคนิคทุกท่านที่ได้กรุณาอำนวยความสะดวกในการใช้ห้องปฏิบัติการและช่วยเหลือในการใช้เครื่องมือวิเคราะห์ต่าง ๆ พี่ ๆ เพื่อน ๆ และน้อง ๆ ในภาควิชาเคมีเทคนิคที่ได้ให้คำปรึกษา ให้ความช่วยเหลือและเป็นกำลังใจในการทำวิทยานิพนธ์ให้สำเร็จลุล่วงไปด้วยดี

สุดท้ายนี้ขอกราบขอบพระคุณบิดามารดา รวมถึงผู้มีพระคุณทุกท่านที่อยู่เบื้องหลังที่ได้ให้กำลังใจ ให้คำปรึกษา คำแนะนำ และการสนับสนุนด้านต่าง ๆ เสมอมาจนสำเร็จการศึกษา

สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย.....	ง
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ.....	จ
กิตติกรรมประกาศ.....	ฉ
สารบัญ.....	ช
สารบัญตาราง.....	ณ
สารบัญภาพ.....	ญ
บทที่	
1 บทนำ.....	1
1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา.....	1
1.2 วัตถุประสงค์ของการวิจัย.....	2
1.3 ขอบเขตของการวิจัย.....	3
1.4 วิธีดำเนินงานวิจัย.....	3
1.5 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ.....	4
2 ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	5
2.1 ชีวมวล.....	5
2.2 เทคโนโลยีในการแปรรูปชีวมวล.....	17
2.3 กระบวนการไพโรไลซิส.....	18
2.4 กระบวนการลิกวิฟเคชัน (ไฮโดรเทอร์มัลไพโรไลซิส).....	24
2.5 น้ำมันชีวภาพ.....	27
2.6 กระบวนการการขจัดสารประกอบออกซิเจนในการผลิตน้ำมันชีวภาพ.....	30
2.7 โลหะแอลคาไล และแอลคาไลน์เอิร์ทในไฮโดรเทอร์มัลไพโรไลซิส.....	30
2.8 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	31
3 เครื่องมือและวิธีการทดลอง.....	34
3.1 สารตั้งต้นและสารเคมี.....	34
3.2 เครื่องมือและอุปกรณ์ที่ใช้ในการทดลอง.....	34
3.3 ขั้นตอนการดำเนินการวิจัย.....	39
4 ผลการทดลองและอภิปรายผลการทดลอง.....	42
4.1 องค์ประกอบทางเคมีของชีวมวล.....	44

บทที่		หน้า
4	4.2 พฤติกรรมการสลายตัวทางความร้อนของซีเมนต์.....	45
	4.3 ผลของโลหะแอลคาไลและแอลคาไลน์เอิร์ท.....	46
	4.4 ผลของอุณหภูมิไฮโดรเทอร์มัลไฟโรไลซิส.....	55
	4.5 ผลของเวลาในการเกิดปฏิกิริยา.....	61
	4.6 ผลของอัตราส่วนระหว่างน้ำต่อซีเมนต์.....	63
5	สรุปผลการวิจัยและข้อเสนอแนะ.....	66
	5.1 สรุปผลการวิจัย.....	66
	5.2 ข้อเสนอแนะ.....	67
	รายการอ้างอิง.....	68
	ภาคผนวก.....	72
	ภาคผนวก ก.....	73
	ภาคผนวก ข.....	76
	ภาคผนวก ค.....	80
	ภาคผนวก ง.....	82
	ประวัติผู้เขียนวิทยานิพนธ์.....	85

สารบัญตาราง

ตารางที่		หน้า
2.1	ข้อแตกต่างซีวมวลกับเชื้อเพลิงฟอสซิล.....	8
2.2	ส่วนประกอบหลักในเซลล์โกลของพีชพลังงาน.....	12
2.3	สมบัติของน้ำมันชีวภาพจากไพโรไลซิสไม้และน้ำมันเชื้อเพลิงหนัก.....	28
3.1	ภาวะที่ใช้ในการวิเคราะห์ผลิตภัณฑ์แก๊สด้วยเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี (gas chromatography).....	38
3.2	ภาวะที่ใช้ในการวิเคราะห์แก๊สด้วยเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี-แมสสเปกโตรเมตรี (gas chromatography-mass spectrometry).....	39
4.1	ผลการวิเคราะห์แบบประมาณ (proximate analysis) และแบบแยกธาตุ (ultimate analysis) ของไม้กระถินยักษ์.....	44
4.2	สมบัติของน้ำมันดิบจากกระถินยักษ์ (450 องศาเซลเซียส) ที่ยังไม่ผ่านการปรับปรุงคุณภาพ.....	45
4.3	สารประกอบในน้ำมันชีวภาพจากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคGC-MS.....	53
4.4	ผลของอุณหภูมิไฮโดรเทอร์มัลไพโรไลซิสต่อร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์จากกระบวนการ.....	58
4.5	ผลของอุณหภูมิไฮโดรเทอร์มัลไพโรไลซิสต่อองค์ประกอบผลิตภัณฑ์แก๊ส.....	60
4.6	ผลของเวลาในการเกิดปฏิกิริยาต่อร้อยละผลได้ของน้ำมันชีวภาพ.....	62
4.7	ผลของเวลาในการเกิดปฏิกิริยาต่อองค์ประกอบออกซิเจนในน้ำมันชีวภาพ.....	63
ค 1	ความเข้มข้นของผลิตภัณฑ์แก๊สแต่ละชนิดของตัวมาตรฐาน (Standard).....	81
ค 2	องค์ประกอบของผลิตภัณฑ์แก๊สแต่ละชนิด.....	81
ง 1	ภาวะการทดลองและข้อมูลผลการทดลอง.....	82

สารบัญภาพ

ภาพที่		หน้า
2.1	วัฏจักรคาร์บอน	5
2.2	โครงสร้างของเซลลูโลส.....	9
2.3	หน่วยย่อยของเฮมิเซลลูโลส.....	10
2.4	โครงสร้างของเฮมิเซลลูโลส.....	10
2.5	โครงสร้างของลิกนิน.....	11
2.6	องค์ประกอบของชีวมวล (biomass composition)	13
2.7	แนวทางการใช้พลังงานชีวมวล.....	16
2.8	แปลงปลูกต้นกระถินยักษ์.....	17
2.9	การสูญเสียมวลขององค์ประกอบชีวมวลแต่ละชนิดในการไพโรไลซิสที่อุณหภูมิ ต่างๆ.....	21
2.10	ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นในน้ำที่ภาวะความดันและอุณหภูมิสูง.....	26
2.11	แผนผังของปฏิกิริยาไฮโดรเทอร์มัลไพโรไลซิสเบื้องต้น.....	26
2.12	แนวทางการเกิดปฏิกิริยาของสารประกอบแอลคาไลนในกระบวนการไฮโดรเทอร์ มัลไพโรไลซิสเซลลูโลส.....	31
3.1	เครื่องปฏิกรณ์แรงดันสูง (Parr reactor).....	35
3.2	แบบจำลองของอุปกรณ์ต่างๆ ที่ใช้กับเครื่องปฏิกรณ์แรงดัน.....	36
3.3	เครื่องวิเคราะห์แบบแยกธาตุ (CHN analyzer).....	37
3.4	เครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี (gas chromatography).....	37
3.5	เครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี-แมสสเปกโทรเมตรี (gas chromatography-mass spectrometry).....	38
4.1	พฤติกรรมการสลายตัวทางความร้อนของกระถินยักษ์จากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค TG-DTA.....	45
4.2	ผลของตัวเร่งปฏิกิริยาต่อร้อยละผลได้ของน้ำมันชีวภาพ.....	46
4.3	ผลของโลหะแอลคาไลและแอลคาไลนเอิร์ทต่อปริมาณออกซิเจนในน้ำมันชีวภาพ..	47
4.4	ผลของโลหะแอลคาไลต่อองค์ประกอบแก๊ส.....	48
4.5	ผลของโลหะแอลคาไลนเอิร์ทต่อองค์ประกอบแก๊ส.....	50
4.6	กลไกการกำจัดออกซิเจนของสารประกอบออกซิเจนในน้ำมันชีวภาพ.....	51

ภาพที่		หน้า
4.7	โครมาโตแกรมของน้ำมันชีวภาพจากไฮโดรเทอร์มัลไพโรไลซิสที่มีตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะแอลคาไลและแอลคาไลน์เอิร์ท.....	52
4.8	แผนผังการสลายตัวของลิกนินและสารประกอบกลุ่มเมทอกซีฟีนอล.....	55
4.9	ผลของอุณหภูมิไฮโดรเทอร์มัลไพโรไลซิสต่อร้อยละผลได้ของน้ำมันชีวภาพ.....	56
4.10	แนวทางการสลายตัวของชีวมวลในกระบวนการไฮโดรเทอร์มัลไพโรไลซิส.....	57
4.11	ผลของอุณหภูมิไฮโดรเทอร์มัลไพโรไลซิสต่อองค์ประกอบออกซิเจนในน้ำมันชีวภาพ.....	59
4.12	ผลของอัตราส่วนระหว่างน้ำต่อชีวมวลต่อร้อยละผลได้ของน้ำมันชีวภาพจากกระบวนการไฮโดรเทอร์มัลไพโรไลซิสที่มีตัวเร่งปฏิกิริยาต่างๆ เข้าร่วม.....	64
4.13	ผลของอัตราส่วนระหว่างน้ำต่อชีวมวลต่อปริมาณออกซิเจนในน้ำมันชีวภาพจากกระบวนการไฮโดรเทอร์มัลไพโรไลซิสที่มีตัวเร่งปฏิกิริยาต่างๆ เข้าร่วม.....	65
ข1	แสดงองค์ประกอบของเครื่องแก๊สโครมาโตกราฟี-แมสสเปกโตรเมตรี (GC/MS).....	79

บทที่ 1

บทนำ

1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของงานวิจัย

ปัจจุบันพลังงานสำรองจากเชื้อเพลิงฟอสซิลซึ่งเป็นพลังงานสิ้นเปลืองที่มีการใช้แล้วหมดไป มีปริมาณลดลงอย่างรวดเร็วเนื่องจากความต้องการใช้พลังงานของประชากรมีปริมาณสูงขึ้นอย่างต่อเนื่องส่งผลให้ในอนาคตมีแนวโน้มการเกิดวิกฤตพลังงาน นอกจากนี้ปัญหาสิ่งแวดล้อมจากการใช้พลังงานฟอสซิลยังเป็นสาเหตุสำคัญในการปลดปล่อยแก๊สเรือนกระจกในปริมาณมากที่ส่งผลกระทบต่อทำให้เกิดภาวะโลกร้อน ดังนั้นในปัจจุบันพลังงานทดแทนหรือพลังงานหมุนเวียน(Renewable energy) จึงเป็นพลังงานที่น่าสนใจ เนื่องจากมีอย่างไม่จำกัดและสามารถหมุนเวียนเกิดขึ้นใหม่ได้ โดยเฉพาะแหล่งพลังงานจากชีวมวลเนื่องจากประเทศไทยเป็นประเทศเกษตรกรรมจึงมีวัสดุเหลือทิ้งทางการเกษตรเกิดขึ้น เช่น ฟางข้าว แกลบ ชานอ้อย และกะลาปาล์ม เป็นต้น โดยชีวมวลส่วนใหญ่อยู่ในรูปของแข็งที่มีความชื้นสูงและยากต่อการจัดเก็บ ส่งผลให้มีการศึกษาการแปรรูปวัสดุเหลือทิ้งเหล่านี้เป็นเชื้อเพลิงเหลวเพื่อเพิ่มมูลค่าและลดปัญหาสิ่งแวดล้อมที่เกิดขึ้น

กระบวนการแปรรูปชีวมวลเป็นเชื้อเพลิงเหลวหรือน้ำมันชีวภาพนั้นมีหลากหลายกระบวนการซึ่งไฮโดรเทอร์มัลไพโรไลซิส (Hydrothermal pyrolysis) เป็นกระบวนการหนึ่งที่น่าสนใจเนื่องจากสามารถใช้ชีวมวลที่มีความชื้นสูงเป็นสารตั้งต้นได้โดยตรง โดยไฮโดรเทอร์มัลไพโรไลซิสเป็นกระบวนการสลายตัวโครงสร้างของเชื้อเพลิงแข็งโดยใช้ความร้อนในภาวะไร้ออกซิเจนและมีตัวทำละลายในช่วงอุณหภูมิและความดันเท่ากับ 250-550 องศาเซลเซียส และ 5-25 เมกะปาสคาลตามลำดับ ผลิตภัณฑ์ที่ได้จากกระบวนการมี 3 รูปแบบ คือ แก๊ส น้ำมัน และถ่านชาร์ โดยมีปัจจัยดำเนินการต่างๆ ที่สำคัญของกระบวนการ ได้แก่ ชนิดของชีวมวล, อุณหภูมิ, เวลาในการเกิดปฏิกิริยา, อัตราการให้ความร้อน, ขนาดของชีวมวล, ชนิดของตัวทำละลายที่สามารถแตกตัวให้ไฮโดรเจน และตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งมีความสำคัญต่อร้อยละผลได้และคุณภาพของน้ำมันชีวภาพ ถึงแม้ว่ากระบวนการไฮโดรเทอร์มัลไพโรไลซิสสามารถแปรรูปชีวมวลให้เป็นเชื้อเพลิงเหลวได้ แต่อย่างไรก็ตามผลิตภัณฑ์น้ำมันชีวภาพโดยทั่วไปยังมีสมบัติไม่เหมาะสมกับการใช้งาน เนื่องจากน้ำมันชีวภาพมีปริมาณออกซิเจนและน้ำสูงถึงร้อยละ 35 – 40 และ 15 – 25 โดยน้ำหนักตามลำดับ ส่งผลให้น้ำมันชีวภาพมีเสถียรภาพทางความร้อนต่ำ มีความเป็นกรดทำให้มีฤทธิ์กัดกร่อนสูงและความหนืดของน้ำมันชีวภาพที่เพิ่มขึ้นตลอดระยะเวลาที่เก็บก่อนนำไปใช้งาน

แนวทางการแก้ไขปัญหาเพื่อปรับปรุงคุณภาพของน้ำมันชีวภาพนั้นจำเป็นต้องผ่านการดีออกซิเจนชั่น (Deoxygenation) ร่วมกับการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เหมาะสม ซึ่งงานวิจัยที่ผ่านมาได้มีการศึกษาตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะกลุ่มแอลคาไลและแอลคาไลน์เอิร์ท โดยมีการรายงานที่สามารถปรับปรุงคุณภาพน้ำมันชีวภาพได้ในภาวะการทดลองที่เหมาะสม ทำให้น้ำมันชีวภาพมีค่าความร้อนสูงขึ้น มีความเป็นกรดและสารประกอบออกซิเจนลดลง และในปัจจุบันไม่มีงานวิจัยที่เกี่ยวข้องนำเสนอการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยากลุ่มแอลคาไลและแอลคาไลน์เอิร์ทที่มีผลต่อองค์ประกอบออกซิเจนในน้ำมันชีวภาพ ซึ่งเป็นส่วนสำคัญต่อร้อยละผลได้และคุณภาพของน้ำมันชีวภาพจากกระบวนการไฮโดรเทอร์มัลไพโรไลซิส จึงเป็นที่มาและความสำคัญในงานวิจัยนี้ โดยจะมุ่งศึกษาและพัฒนากระบวนการไฮโดรเทอร์มัลไพโรไลซิสของกระถินยักษ์แบบขั้นตอนเดียว เพื่อการปรับปรุงคุณภาพของน้ำมันชีวภาพโดยการใช้โลหะแอลคาไลและแอลคาไลน์เอิร์ทรวมในกระบวนการให้ได้น้ำมันชีวภาพที่มีอัตราส่วนโดยโมลของออกซิเจนต่อคาร์บอนต่ำ โดยคาดว่าโลหะแอลคาไลและแอลคาไลน์เอิร์ทจะมีผลต่อปฏิกิริยาดีออกซิเจนชั่นของน้ำมันชีวภาพร่วมกับปฏิกิริยาไฮโดรจีเนชั่นซึ่งเป็นปฏิกิริยาการเติมไฮโดรเจนหรืออนุมูลของไฮโดรเจนเข้าทำปฏิกิริยากับส่วนของหมู่ฟังก์ชันที่มีออกซิเจนเป็นองค์ประกอบของสารที่ได้จากการสลายตัวของชีวมวลด้วยความร้อน โดยคาดว่าออกซิเจนจะถูกกำจัดออกจากผลิตภัณฑ์น้ำมันในรูปแบบของน้ำ, แก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ และแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ จึงทำให้ผลิตภัณฑ์สุดท้ายของน้ำมันชีวภาพมีปริมาณออกซิเจนต่ำกว่าน้ำมันชีวภาพที่ได้จากกระบวนการไพโรไลซิสทั่วไป

งานวิจัยนี้จึงมุ่งที่จะศึกษาผลของโลหะแอลคาไลและแอลคาไลน์เอิร์ทที่เติมในกระบวนการไฮโดรเทอร์มัลไพโรไลซิสและศึกษาผลของปัจจัยดำเนินการต่างๆ ต่อประสิทธิภาพการลดปริมาณออกซิเจนในน้ำมันชีวภาพ ซึ่งผู้วิจัยคาดหวังว่าองค์ความรู้ที่ได้จากงานวิจัยนี้สามารถนำไปผลิตน้ำมันชีวภาพที่มีคุณภาพดีขึ้นและสามารถนำไปใช้ทดแทนน้ำมันดิบหรือน้ำมันเชื้อเพลิงได้

1.2 วัตถุประสงค์ของการวิจัย

1.2.1 ศึกษาผลของโลหะแอลคาไลและแอลคาไลน์เอิร์ทที่มีต่อการลดออกซิเจนในน้ำมันชีวภาพจากกระบวนการไฮโดรเทอร์มัลไพโรไลซิสกระถินยักษ์

1.2.2 ศึกษาภาวะที่เหมาะสมในการผลิตน้ำมันชีวภาพที่มีปริมาณออกซิเจนต่ำด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มัลไพโรไลซิส

1.3 ขอบเขตของการวิจัย

1.3.1 ศึกษาภาวะที่เหมาะสมในการผลิตน้ำมันชีวภาพด้วยกระบวนการสลายตัวทางความร้อนของชีวมวลโดยมีน้ำและตัวเร่งปฏิกิริยากลุ่มโลหะแอลคาไลและแอลคาไลนอร์เทรทเข้าร่วม ซึ่งมีปัจจัยดำเนินการที่ศึกษาได้แก่ อุณหภูมิ, เวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา, อัตราส่วนระหว่างชีวมวลกับน้ำ, ชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยา และปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยา

1.3.2 วิเคราะห์การเปลี่ยนแปลงของปริมาณออกซิเจนของน้ำมันชีวภาพที่ได้จากกระบวนการที่มีการปรับปัจจัยดำเนินการในแต่ละกระบวนการ

1.4 วิธีดำเนินการวิจัย

1.4.1 ทบทวนบทความวิจัยที่เกี่ยวข้องโดยเฉพาะที่มีการตีพิมพ์เผยแพร่ล่าสุดโดยเฉพาะในช่วงปี 2009-2011 พร้อมวิเคราะห์ประสิทธิภาพการปรับปรุงคุณภาพน้ำมันชีวภาพของกระบวนการที่มีการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยากลุ่มโลหะแอลคาไลและแอลคาไลนอร์เทรท

1.4.2 เตรียมกระถินยักษ์ และสารเคมีที่ใช้ในการทดลอง ทำการบดกระถินยักษ์ให้ได้ขนาดตามที่ต้องการและนำไปอบเพื่อไล่ความชื้นที่อุณหภูมิ 110 องศาเซลเซียส เป็นเวลาอย่างน้อย 6 ชั่วโมงและเก็บไว้เพื่อใช้เป็นสารตั้งต้นในการศึกษาวิจัยต่อไป

1.4.3 วิเคราะห์ตัวอย่างกระถินยักษ์แบบประมาณและแยกธาตุ (proximate and ultimate analyses) วิเคราะห์หาองค์ประกอบทางเคมี (chemical composition) และวิเคราะห์ค่าความร้อน (heating value)

1.4.4 ศึกษาการสลายตัวด้วยความร้อนเบื้องต้นของตัวอย่างกระถินยักษ์ที่ศึกษาด้วยเทคนิค Thermo Gravimetry/Differential Thermal Analyzer (TCD-GC)

1.4.5 จัดเตรียมเครื่องปฏิกรณ์ความดันสูงระดับห้องปฏิบัติการ

1.4.6 ศึกษาผลการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยากลุ่มโลหะแอลคาไลและแอลคาไลนอร์เทรทและปัจจัยดำเนินการต่างๆ ที่มีต่อการลดออกซิเจนในน้ำมันชีวภาพจากกระบวนการไฮโดรเทอร์มัลไพโรไลซิสกกระถินยักษ์โดยตัวแปรที่ใช้ศึกษามีดังต่อไปนี้

- ชนิดตัวเร่งปฏิกิริยา ได้แก่ K_2CO_3 , Na_2CO_3 , $Ca(OH)_2$, CaO
- ปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยา ภายในช่วงร้อยละ 5-10 โดยน้ำหนัก
- อุณหภูมิของกระบวนการ ภายในช่วง 300 – 425 องศาเซลเซียส
- เวลาในการเกิดปฏิกิริยาภายในช่วง 10-60 นาที
- อัตราส่วนระหว่างชีวมวลกับน้ำ ภายในช่วง 2-4 เท่า

1.4.7 วิเคราะห์การเปลี่ยนแปลงของปริมาณออกซิเจนของน้ำมันชีวภาพที่ได้จากกระบวนการต่างๆ ด้วยเครื่อง CHN analyzer และทำการเปรียบเทียบกับน้ำมันชีวภาพที่ได้จากการไพโรไลซิสโดยทั่วไป รวมทั้งเปรียบเทียบผลจากการปรับปัจจัยดำเนินการในแต่ละกระบวนการ

1.4.8 วิเคราะห์องค์ประกอบต่างๆ ในน้ำมันชีวภาพด้วยเครื่อง Gas Chromatography - Mass Spectrometry (GC-MS) และวิเคราะห์องค์ประกอบผลิตภัณฑ์แก๊สด้วยเครื่อง Gas chromatography with Thermal conductivity detector (GC-TCD)

1.4.9 หาระดับดำเนินการที่เหมาะสมที่สุดของแต่ละกระบวนการโดยเปรียบเทียบจากอัตราส่วนโดยโมลระหว่างออกซิเจนต่อคาร์บอน (O/C) และพิจารณาร่วมกับร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์น้ำมันชีวภาพ

1.4.10 สรุปผลการทดลอง และเขียนวิทยานิพนธ์

1.5 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

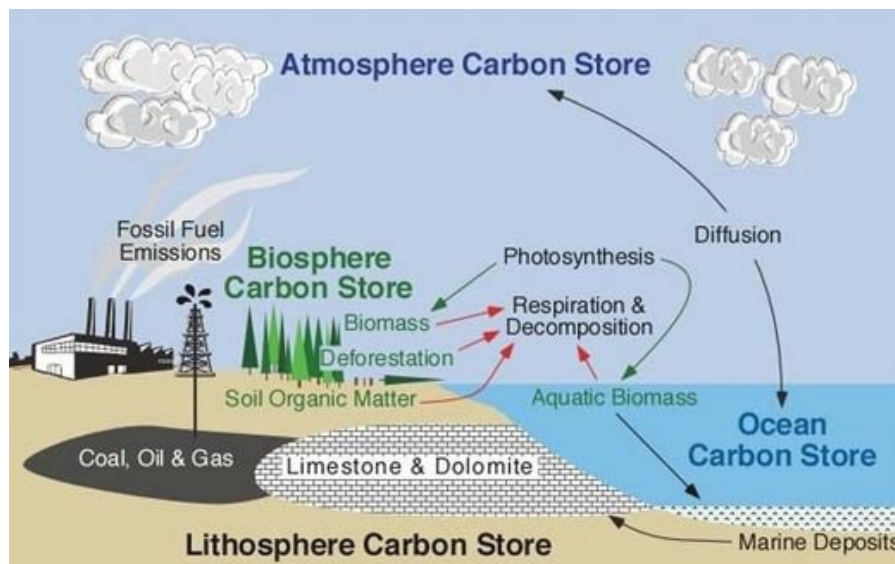
1.5.1 หาระดับดำเนินการที่เหมาะสมในการผลิตน้ำมันชีวภาพที่มีปริมาณออกซิเจนต่ำและมีคุณภาพเหมาะสมสำหรับการนำไปใช้งาน

1.5.2 ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะอัลคาไลและอัลคาไลน์เอิร์ทที่เหมาะสมสำหรับกระบวนการไฮโดรเทอร์มัลไพโรไลซิสในการผลิตน้ำมันชีวภาพที่มีปริมาณออกซิเจนต่ำ

บทที่ 2 ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

2.1 ชีวมวล (Biomass)

ชีวมวล คือสารอินทรีย์ที่เป็นแหล่งกักเก็บพลังงานจากธรรมชาติและสามารถนำมาใช้ผลิตพลังงานได้ประกอบด้วยธาตุหลักๆ คือ คาร์บอน ไฮโดรเจน ออกซิเจน รวมทั้งไนโตรเจนและธาตุอื่นๆ อีกเล็กน้อย โดยชีวมวลอาจจะเรียกว่าเป็นเศษวัสดุเหลือใช้ทางการเกษตร หรือกากจากกระบวนการผลิตในอุตสาหกรรมการเกษตร เช่น แกลบ ชานอ้อย เศษไม้ กากปาล์ม กากมันสำปะหลัง ชังข้าวโพด กาบและกะลามะพร้าว เป็นต้น นอกจากนี้ยังรวมถึงพืชในกลุ่มของไม้โตเร็วที่ปลูกเพื่อใช้เป็นแหล่งผลิตพลังงานโดยตรง เช่น กระจินยักษ์ กระจินณรงค์ กระจินเทพา กระจินลูกผสมและยูคาลิปตัส เป็นต้น ชีวมวลสามารถเปลี่ยนรูปเป็นพลังงานได้เพราะในขั้นตอนของการเจริญเติบโตนั้นพืชใช้คาร์บอนไดออกไซด์และน้ำและเปลี่ยนพลังงานจากแสงอาทิตย์โดยผ่านกระบวนการสังเคราะห์แสงได้เป็นแป้งและน้ำตาลแล้วกักเก็บไว้ตามส่วนต่างๆ ของพืชการนำพืชมาเป็นเชื้อเพลิงจึงได้พลังงานดังกล่าวออกมาและปล่อยแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์กลับคืนสู่บรรยากาศวนเวียนเป็นวัฏจักร (Apecthai, 2555)



รูปที่ 2.1 วัฏจักรคาร์บอน (carbon cycle)(Eoearth, 2012)

2.1.1 แหล่งกำเนิดชีวมวล

ชีวมวลที่มาจากพืชสามารถแบ่งตามแหล่งที่มาได้เป็น 3 ประเภท คือ

2.1.1.1 ประเภทแรก ชีวมวลที่หาได้จากตามโรงงานแปรรูปสินค้าทางการเกษตร เช่น

- แกลบได้จากโรงสีข้าว
- ปีกไม้ เศษไม้และขี้เลื่อยได้จากโรงเลื่อยไม้ โรงงานเฟอร์นิเจอร์ไม้
- ไຍปาล์ม ทะลายเปล่าและกะลาปาล์มได้จากโรงงานสกัดน้ำมันปาล์มดิบ
- ชังข้าวโพดได้จากไซโลเก็บข้าวโพด
- ชานอ้อยได้จากโรงงานน้ำตาล
- เปลือกมันสำปะหลังได้จากโรงงานแป้งมัน
- เปลือกไม้ยูคาลิปตัสได้จากโรงไม้สับ เป็นต้น

ชีวมวลประเภทนี้เป็นที่ต้องการของอุตสาหกรรมทั่วไปเนื่องจากรวบรวมได้ง่าย

2.1.1.2 ประเภทสอง ชีวมวลที่หาได้จากตามไร่ สวน และนาข้าว เช่น

- ฟางข้าวอยู่ในนาข้าว
- ปลายไม้ และรากไม้หรือตอไม้ยางพาราอยู่ในสวนยางพารา
- ใบอ้อยและยอดอ้อยอยู่ในไร่อ้อย
- เหง้ามันสำปะหลังอยู่ในไร่มันสำปะหลัง
- ทางปาล์มหรือใบปาล์มอยู่ในสวนปาล์มน้ำมัน
- ชังข้าวโพดได้จากไร่ข้าวโพด เป็นต้น

การนำชีวมวลประเภทนี้มาใช้งานต้องเสียค่าใช้จ่ายในการจัดเก็บและรวบรวมเพิ่มขึ้น เป็นผลให้ราคาต่อค่าความร้อนสูงกว่าประเภทแรก จึงถูกนำไปเป็นเชื้อเพลิงในสัดส่วนที่น้อยมาก ดังนั้นชีวมวลประเภทนี้ส่วนใหญ่จึงถูกเผาทิ้งทุกปี

2.1.1.3 ประเภทสาม ชีวมวลที่ปลูกใหม่เพื่อเป็นพลังงานโดยเฉพาะ เช่น การปลูกไม้โตเร็ว เพื่อนำไม้เป็นเชื้อเพลิงในการผลิตไฟฟ้า

2.1.2 ข้อแตกต่างระหว่างชีวมวลและเชื้อเพลิงฟอสซิล

2.1.2.1 ไม่มีปริมาณสำรอง ชีวมวลเป็นเชื้อเพลิงที่เกิดขึ้นปีต่อปี จึงยากที่จะคาดการณ์ปริมาณที่เกิดขึ้นในระยะยาวได้ ซึ่งแตกต่างกับถ่านหินและแก๊สธรรมชาติเพราะมีปริมาณสำรองที่เห็นชัดเจน

2.1.2.2 อุปทานไม่แน่นอน ชีวมวลจะเกิดขึ้นตามฤดูกาลเช่นเดียวกับผลผลิตทางการเกษตร ดังนั้นช่วงฤดูเก็บเกี่ยวจะมีปริมาณมาก นอกฤดูเก็บเกี่ยวจะมีปริมาณน้อยลงทำให้ราคาสูงขึ้น และมีลักษณะเป็นวงจรเช่นนี้ทุกปี นอกจากนี้สภาพแห้งแล้ง หรือฝนตกไม่ตรงตามฤดูกาลมีส่วนทำให้ปริมาณชีวมวลในปีนั้นๆ เปลี่ยนแปลงไปด้วย และยังขึ้นกับราคาของผลผลิตในปีที่แล้ว เช่น ถ้าราคาหัวมันสำปะหลังมีราคาตกต่ำ ชาวไร่ส่วนหนึ่งจะเปลี่ยนไปปลูกข้าวโพดแทนในปีหน้า ดังนั้นปริมาณซึ่งข้าวโพดในปีหน้าจะเพิ่มขึ้นแต่เหง้ามันสำปะหลังจะลดลง

2.1.2.3 อุปสงค์ของอุตสาหกรรมอื่นๆ (Demand) ถ้ามีอุตสาหกรรมอื่นๆ ร่วมบริโภคด้วย แต่อุปทานคงที่ มีผลทำให้ชีวมวลมีราคาสูงขึ้นอย่างหลีกเลี่ยงไม่ได้ ตัวอย่างอุตสาหกรรมที่บริโภคชีวมวลคือ

ด้านเกษตรกรรม เช่น การนำแกลบปูลู่โรงเลี้ยงไก่ การเพาะเห็ดจากขี้เลื่อย ฟางข้าวและทะลายปาล์ม ซึ่งหลังจากใช้แล้วชีวมวลเหล่านี้ยังสามารถนำไปใช้ประโยชน์อื่นได้อีก เช่น การทำปุ๋ย

โรงงานอุตสาหกรรม ปัจจุบันโรงงานที่ใช้ความร้อนในกระบวนการผลิตนิยมใช้ชีวมวลทดแทนน้ำมันเตามากขึ้น เช่น โรงงานผลิตถลุงมีเอียง โรงงานน้ำมันพืช และโรงงานแปรงมัน เป็นต้น เพราะน้ำมันเตามีราคาแพงกว่าชีวมวลหลายเท่าตัว

อุตสาหกรรมเผาอิฐมอญ เป็นอุตสาหกรรมขนาดเล็กที่ทำกันภายในครอบครัวเมื่อหลายร้อยปีมาแล้ว ใช้แกลบหรือเศษไม้เป็นเชื้อเพลิงในการเผาอิฐ ปัจจุบันนี้มีผลิตภัณฑ์ใหม่ที่เกิดขึ้นมาทดแทนหลายชนิด เช่น อิฐบล็อก อิฐมวลเบา และผนังสำเร็จรูป ซึ่งไม่ต้องใช้พลังงานความร้อนในกระบวนการผลิต และใช้แรงงานน้อยในการติดตั้งเมื่อเทียบกับอิฐมอญ

อุตสาหกรรมปูนซีเมนต์ เป็นอุตสาหกรรมที่ใช้ถ่านหินเป็นเชื้อเพลิงหลัก และเมื่อไม่กี่ปีที่ผ่านมาได้นำชีวมวลมาทดแทนส่วนหนึ่ง เช่น แกลบ กะลาปาล์ม และขี้เลื่อย เนื่องจากมีราคาถูกกว่า อย่างไรก็ตามชีวมวลในปัจจุบันมีราคาสูงขึ้นมาก ซึ่งถ้ามีราคาสูงเท่ากับถ่านหินแล้ว คาดว่าโรงงานผลิตปูนซีเมนต์คงลดปริมาณการบริโภคลง หรืออาจจะยกเลิกการใช้ชีวมวลซึ่งขึ้นกับนโยบายผู้บริหาร

2.1.2.4 วิธีการซื้อขาย ส่วนใหญ่ใช้เงินสดเช่นเดียวกับการซื้อสินค้าเกษตร ไม่มีวงเงินเครดิตเหมือนสินค้าอุตสาหกรรมทั่วไป

2.1.2.5 การขนส่ง เนื่องจากชีวมวลจะมีน้ำหนักเบา ค่าใช้จ่ายในการขนส่งแต่ละครั้งสูงกว่าเชื้อเพลิงอื่นๆ เช่น การขนส่งน้ำมันเตา 12,000 ลิตร 10,000 บาท/เที่ยว คิดเป็นค่าใช้จ่าย 20 บาท/กิกะจูล แต่การขนส่งแกลบ 10 ตัน เสียค่าใช้จ่ายถึง 74 บาท/กิกะจูล เป็นต้น หรือในกรณีการขนส่งแก๊สธรรมชาติทางท่อ เสียค่าใช้จ่ายเพียง 20 บาท/ล้านบีทียูหรือ 20 บาท/กิกะจูล

ตารางที่ 2.1 ข้อแตกต่างชีวมวลกับเชื้อเพลิงฟอสซิล (ศูนย์ส่งเสริมพลังงานชีวมวล, 2549)

	เชื้อเพลิงฟอสซิล	ชีวมวล
1. ปริมาณสำรอง	มี	ไม่มี
2. อุปทาน	สม่ำเสมอ	แปรผันตามฤดูกาล
3. การผันแปรของราคา	คาดการณ์ไม่ได้	คาดการณ์ได้
4. เครดิตการซื้อขาย	มี	ไม่มี
5. ต้นทุนขนส่ง	ต่ำ-ปานกลาง	สูง

2.1.3 ประโยชน์ของชีวมวล

มนุษย์ได้รู้จักนำชีวมวลมาใช้เป็นพลังงานตั้งแต่สมัยโบราณ จนต่อมาโลกได้มีการพัฒนาเจริญมากขึ้นจึงมีความต้องการใช้พลังงานมากขึ้น จึงได้นำเชื้อเพลิงจากฟอสซิล เช่น น้ำมันดิบ ถ่านหินและแก๊สธรรมชาติมาทดแทน ทำให้พลังงานจากชีวมวลมีบทบาทน้อยลงมากในปัจจุบันนี้

การนำชีวมวลมาเป็นเชื้อเพลิงมีข้อดีหลายประการคือ

2.1.3.1 การเผาไหม้สารทุกชนิดจะเกิดแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ซึ่งล่องลอยไปในอากาศและห่อหุ้มโลกไว้ เมื่อแสงอาทิตย์ส่องมายังโลก รังสีบางส่วนไม่สามารถสะท้อนกลับออกไปได้ทำให้โลกร้อนขึ้น จึงเรียกแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ว่าเป็นแก๊สเรือนกระจก แต่แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ที่เกิดจากการเผาชีวมวลจะถูกหมุนเวียนกลับไปใช้โดยพืชเพื่อการสังเคราะห์แสง ดังนั้นการเผาชีวมวลจึงไม่ถือเป็นการก่อให้เกิดปัญหาแก๊สเรือนกระจก

2.1.3.2 การไม่นำชีวมวลมาใช้ โดยการปล่อยให้ย่อยสลายตามธรรมชาติ เช่น มูลสัตว์ จะเกิดแก๊สมีเทนซึ่งเป็นแก๊สเรือนกระจกชนิดหนึ่ง และมีอันตรายมากกว่าแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ 21 เท่า

2.1.3.3 ชีวมวลมีกำมะถัน หรือซัลเฟอร์ไม่เกิน 0.2 เปอร์เซ็นต์ ดังนั้นการนำชีวมวลมาเผาไหม้จะไม่ก่อให้เกิดปัญหาเรื่องฝนกรด (น้ำมันเตามีปริมาณกำมะถันประมาณ 2 เปอร์เซ็นต์ ส่วนถ่านหินมีปริมาณกำมะถันประมาณ 0.3-3.8 เปอร์เซ็นต์ ซึ่งขึ้นอยู่กับประเภทของถ่านหิน)

2.1.3.4 ขี้เถ้าของชีวมวลมีสภาพเป็นต่าง ซึ่งเหมาะสมที่จะนำไปเพาะปลูกหรือปรับสภาพดินที่เป็นกรด แต่ขี้เถ้าจากการเผาถ่านหินจะมีสารโลหะหนักปะปนอยู่ ดังนั้นจึงต้องนำไปฝังกลบอย่างถูกวิธี เช่น มีฝ้ายางรองรับด้านล่าง

2.1.3.5 ช่วยลดภาระในการกำจัด เช่น นำไปฝังกลบ และเผาทิ้ง เป็นต้น

2.1.3.6 ก่อให้เกิดการสร้างงานในท้องถิ่น ชุมชนมีรายได้เพิ่มขึ้น มีการประเมินว่าการนำชีวมวลในท้องถิ่นมาใช้ ทำให้เงินหมุนเวียนในระบบเพิ่มขึ้นถึง 7 เท่า และรายได้ประชาชาติสูงขึ้น กล่าวคือเมื่อชาวไร่ชาวนามีรายได้เพิ่มขึ้นจากชีวมวล จะนำเงินส่วนนี้ใช้จ่ายหมุนเวียนในท้องถิ่น เช่น จ้างคนเก็บและรวบรวมชีวมวล คนเหล่านี้จะนำเงินไปใช้จ่ายอีกทอดหนึ่ง เป็นอย่างนี้เรื่อยไป

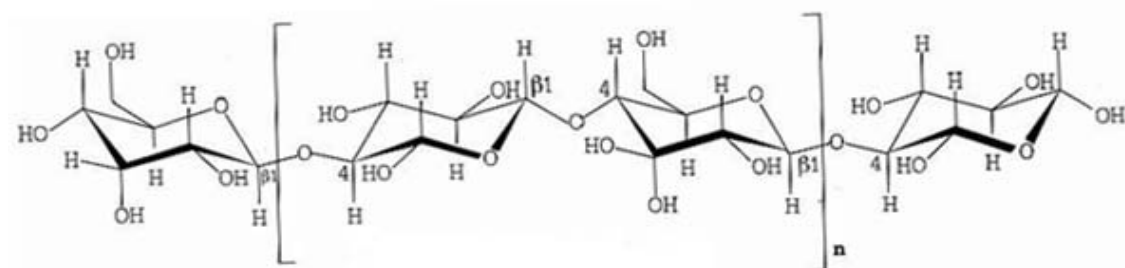
2.1.3.7 ประหยัดเงินตราต่างประเทศเพราะไม่ต้องนำเข้าเชื้อเพลิงจากต่างประเทศ เช่น น้ำมันเตา และถ่านหิน เป็นต้น

2.1.4 องค์ประกอบสำคัญของชีวมวล

องค์ประกอบสำคัญของชีวมวล คือ เซลลูโลส (Cellulose) เฮมิเซลลูโลส (Hemicellulose) และลิกนิน (Lignin) ซึ่งโครงสร้างส่วนใหญ่ประกอบด้วยน้ำตาลและพอลิเมอร์ของน้ำตาลซึ่งเรียกว่า พอลิแซ็กคาไรด์ (polysaccharides)

ก. เซลลูโลส (Cellulose)

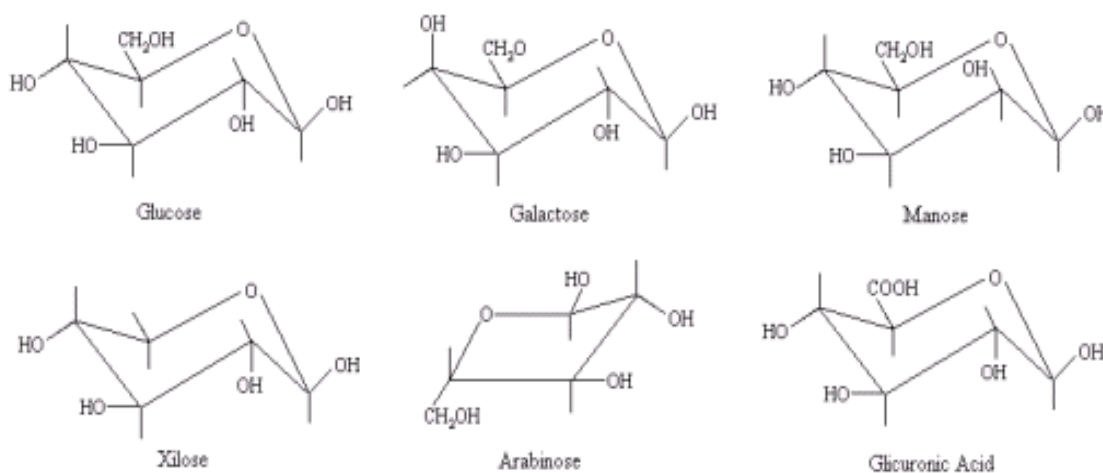
เซลลูโลสคือเส้นใยของพอลิแซ็กคาไรด์ที่เป็นส่วนประกอบหลักในผนังเซลล์ของพืช และเป็นสารอินทรีย์ที่เกิดขึ้นเองตามธรรมชาติมากที่สุด เซลลูโลสเป็นส่วนประกอบหลักในไม้ ปอ และฟาง สมบัติทางเคมีที่สำคัญของเซลลูโลสคือ เป็นตัวที่ไม่ละลายและไม่ทำปฏิกิริยาโดยเฉพาะไฮโดรไลซิส (Hydrolysis) โครงสร้างของเซลลูโลสดังแสดงในรูปที่ 2.2



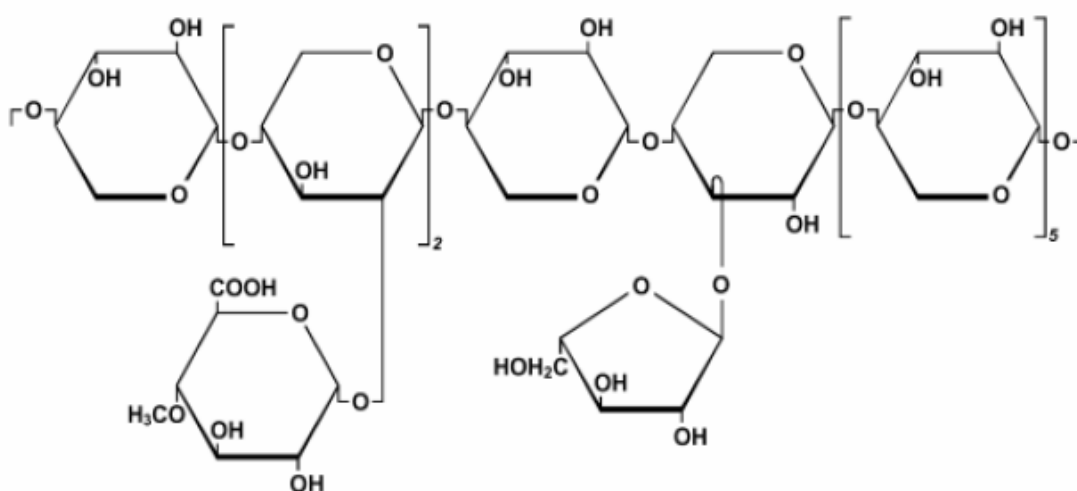
รูปที่ 2.2 โครงสร้างของเซลลูโลส (นคร ทิพยวงศ์, 2552)

ข. เฮมิเซลลูโลส (Hemicellulose)

เฮมิเซลลูโลสเป็นพอลิแซ็กคาไรด์ที่เกิดขึ้นร่วมกับพวกเซลลูโลส แต่อยู่ในรูปอสัณฐานที่มีลักษณะการจัดเรียงตัวของอะตอมทางเคมีต่างกับพวกเซลลูโลสคือ สายพอลิเมอร์ของเฮมิเซลลูโลสมีลักษณะเป็นเฮเทอโรจีนัส (heterogenous) ประกอบด้วยพอลิแซ็กคาไรด์หลายชนิดปนกันดังแสดงในรูปที่ 2.3 และ 2.4 คือ เพนโตแซน (pentosan) เฮกโซแซน (hexosan) และพอลิยูโรนิก (polyuronides) และเฮมิเซลลูโลส



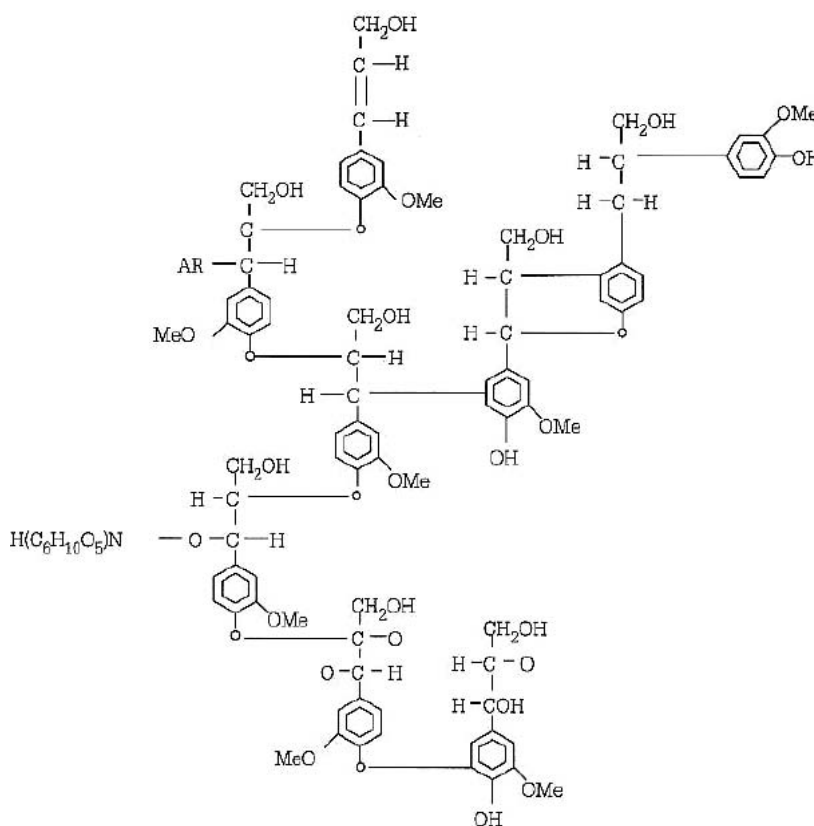
รูปที่ 2.3 หน่วยย่อยของเฮมิเซลลูโลส(Engin.umich, 2012)



รูปที่ 2.4 โครงสร้างของเฮมิเซลลูโลส (Knabner et al., 2002)

ค. ลิกนิน (Lignin)

ลิกนินเป็นองค์ประกอบหลักที่สำคัญอีกชนิดหนึ่งในพืช ประกอบด้วยโครงสร้างแอโรแมติกของหน่วยฟีนิลโพรเพนที่เชื่อมต่อกันด้วยคาร์บอนสายตรง (Aliphatic chain) ลิกนินมีลักษณะที่เหมาะสมในการเป็นผนังเซลล์ของพืชที่เป็นเสมือนกาวยึดและเพิ่มความแข็งแรงของเซลล์พืช ลิกนินอยู่ในรูปอสัณฐาน และละลายได้ดีกว่าเซลลูโลส สามารถแยกออกจากเนื้อไม้ได้โดยใช้ไอน้ำ ลิกนินมีความต้านทานต่อปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสและไม่สามารถถูกย่อยโดยแบคทีเรียโครงสร้างเคมีของลิกนินดังแสดงในรูปที่ 2.5



รูปที่ 2.5 โครงสร้างของลิกนิน (นคร ทิพยาวงศ์, 2552)

เป็นที่น่าสนใจว่าในมวลเนื้อไม้จะพบสารประกอบไฮโดรเซลลูโลสที่เป็นกลุ่มอะลิฟาติกที่มีอะตอมออกซิเจนร่วมเป็นส่วนใหญ่ แต่ไม่พบสารประกอบอะโรมาติกเลย ไฮโดรเซลลูโลสเหล่านี้มีกลุ่มฟังก์ชันหลัก (functional group) ที่สำคัญ คือ ไฮดรอกซิล (-OH) และเมทานอล (- CH_2OH) แต่ในลิกนินกลับพบกลุ่มของวงแหวนเบนซีนอยู่ โดยสารประกอบอะโรมาติกเหล่านี้พบว่าเกิดเป็นหน่วยเดี่ยวไม่ได้รวมกันเป็นกลุ่มก้อนใหญ่เหมือนกับในเชื้อเพลิงฟอสซิล กลุ่มฟังก์ชันหลักในลิกนิน คือ เมทอกซี (- OCH_3) โดยมีกลุ่มไฮดรอกซิลและเมทานอลอยู่บ้างเล็กน้อย ลิกนินนั้นค่อนข้างจะเป็นสารที่มีขี้และ

เป็นสารอะโรมาติกโดยธรรมชาติสำหรับส่วนที่เป็นสารสกัดจะมีโครงสร้างของอะลิฟาติกและอะโรมาติกที่มีความไวต่อการเกิดปฏิกิริยากับธาตุอื่นๆ เช่น ไนโตรเจน

เศษวัสดุการเกษตร จะมีส่วนประกอบแตกต่างจากไม้ วัสดุเหล่านี้มีไฮโดรเซลลูโลสเป็นส่วนใหญ่ และมีลิกนินน้อยหรือไม่มีเลย และมีส่วนที่เป็นโปรตีนสูง ส่วนจำพวกกลุ่มอะโรมาติก ในเศษวัสดุการเกษตรที่ไม่ใช่ไม้มีปริมาณน้อยกว่าในไม้ โดยส่วนประกอบในตัวอย่างของพืชพลังงาน แสดงตามตารางที่ 2.2

ตารางที่ 2.2 ส่วนประกอบลิกโนเซลลูโลสของพืชพลังงาน (dry basis) (นคร ทิพย์วงศ์, 2552)

	เซลลูโลส (%)	เฮมิเซลลูโลส (%)	ลิกนิน (%)	อื่นๆ (%)
ฟางข้าว	38	36	16	10
ซังข้าวโพด	32	44	13	11
ชานอ้อย	35	25	20	20
ไม้โตเร็ว	50	23	22	5
กระดาศ	76	13	11	0
ไม้ไผ่	41	26	27	7

2.1.5 ค่าความร้อน

ค่าความร้อน (heating value) คือ พลังงานความร้อนต่อหน่วยน้ำหนักที่ถูกปล่อยออกมาจากการเผาไหม้เชื้อเพลิงที่มีจุดเริ่มอยู่ที่อุณหภูมิอ้างอิง ค่าความร้อนสามารถแบ่งออกได้เป็น 2 ประเภท คือ ค่าความร้อนสูงและค่าความร้อนต่ำ ขึ้นอยู่กับสถานะของน้ำที่เป็นผลิตภัณฑ์จากการเผาไหม้ โดยค่าความร้อนต่ำ คือ ค่าความร้อนที่ให้ออกมาหลังการเผาไหม้สมบูรณ์เมื่อน้ำที่อยู่ในเชื้อเพลิงและที่เกิดจากผลผลิตการเผาไหม้อยู่ในสถานะไอ ส่วนค่าความร้อนสูง คือ ค่าความร้อนที่ให้ออกมาหลังการเผาไหม้สมบูรณ์เมื่อน้ำที่อยู่ในเชื้อเพลิงและที่เกิดจากผลผลิตการเผาไหม้อยู่ในสถานะของเหลว โดยค่าความร้อนสูงมีความสัมพันธ์กับค่าความร้อนต่ำดังนี้

$$\text{HHV (MJ/kg)} = \text{LHV (MJ/kg)} + 0.02395(9\text{H} + \text{MC})$$

ในการหาค่าความร้อนมักจะหาจากการทดลองโดยใช้บอมบ์แคลอรีมิเตอร์ ค่าความร้อนของชีวมวลขึ้นอยู่กับองค์ประกอบและคุณสมบัติของเชื้อเพลิงในรูปของสัดส่วนคาร์บอน (C) ไฮโดรเจน (H) ออกซิเจน (O) ไนโตรเจน (N) และกำมะถัน (S) หรือในรูปของสัดส่วนคาร์บอนคงตัว (FC) สารระเหย

(VM) ความชื้น (MC_v) และเศษเถ้า หรือได้จากการใช้สูตรอย่างง่ายคำนวณ เช่น สูตรของดูลอง (Dulong formula) และสูตรของเดเมียบาส (Demirbas, 1997) ดังสมการต่อไปนี้

สูตรของดูลอง (Dulong formula)

$$HHV \text{ (MJ/kg)} = 33.585C + 141.924H + 12.908S - 15.327O - 3.538O^2$$

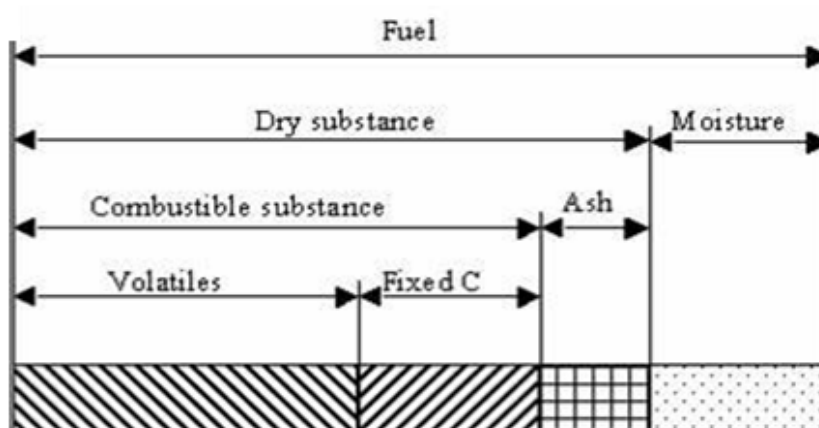
สูตรของเดเมียบาส (Demirbas, 1997)

$$HHV \text{ (MJ/kg)} = 33.5C + 142.3H - 15.4O - 24.5N$$

$$HHV \text{ (MJ/kg)} = 31.2FC + 15.34VM$$

2.1.6 การวิเคราะห์แบบประมาณและแบบแยกธาตุ

ในการแสดงคุณลักษณะเชื้อเพลิงแข็งมักจะใช้การวิเคราะห์แบบประมาณ (proximate analysis) และแบบแยกธาตุ (ultimate analysis) การวิเคราะห์แบบประมาณจะระบุปริมาณความชื้น ปริมาณสารระเหย ปริมาณคาร์บอนคงตัว และปริมาณเศษเถ้า ตามสภาพของเชื้อเพลิงดังแสดงในรูปที่ 2.6 ส่วนการวิเคราะห์แบบแยกธาตุจะระบุถึงปริมาณธาตุต่างๆ ในเชื้อเพลิง ซึ่งปกติจะเป็นคาร์บอน ไฮโดรเจน ออกซิเจน ไนโตรเจน และกำมะถัน



รูปที่ 2.6 องค์ประกอบของชีวมวล (biomass composition) (นคร ทิพยาวงศ์, 2552)

2.1.6.1 ความชื้น (moisture) หมายถึง ปริมาณน้ำที่สะสมอยู่ในชีวมวลโดยส่วนใหญ่แล้วชีวมวลมักมีความชื้นค่อนข้างสูง เพราะเป็นผลผลิตทางการเกษตร ถ้าต้องการแปรรูปชีวมวลเป็นพลังงาน โดยการเผาไหม้ ชีวมวลควรมีความชื้นไม่เกินร้อยละ 50

2.1.6.2 ส่วนที่เผาไหม้ได้ (combustible substance) จะแบ่งออกเป็น 2 ส่วนคือ สารระเหย (volatiles matter) และคาร์บอนคงที่ (fixed carbon) โดยสารระเหย คือ ส่วนที่เผาไหม้ง่าย สลายตัวเมื่อได้รับความร้อนในที่ที่ไม่มีอากาศ ดังนั้นชีวมวลที่มีค่าสารระเหยสูงแสดงว่าติดไฟได้ง่าย ส่วนคาร์บอนคงที่นั้น เป็นคาร์บอนที่อยู่ในรูปของแข็ง

2.1.6.3 ส่วนที่เผาไหม้ไม่ได้หรือขี้เถ้า (ash) เมื่อชีวมวลถูกเผาไหม้อย่างสมบูรณ์แล้วจะมีเนื้อสารบางส่วนที่ไม่สามารถเผาไหม้ได้นั้น คือขี้เถ้า โดยชีวมวลแต่ละประเภทนั้นจะมีสัดส่วนของปริมาณขี้เถ้าในชีวมวลแตกต่างกัน

2.1.7 แนวทางการใช้พลังงานจากชีวมวลในประเทศไทย

ตามแผนพัฒนาพลังงานทดแทนระยะ 15 ปี (ปี 2552-2565) ได้กำหนดเป้าหมายที่ประเทศไทยจะต้องเพิ่มสัดส่วนการใช้พลังงานทดแทนให้เป็น 20% ของการใช้พลังงานทั้งหมด เมื่อสิ้นสุดแผนในปี 2565 พลังงานทดแทนที่มีการส่งเสริมให้มีการนำมาใช้สูงสุด คือ พลังงานชีวมวลที่ตั้งเป้าให้มีการผลิตไฟฟ้าจากเชื้อเพลิงดังกล่าวที่ 3,700 เมกะวัตต์ ซึ่งปัจจุบันพลังงานชีวมวลส่วนใหญ่ได้มาจากเศษวัสดุเหลือใช้จากการเกษตร อาทิ แกลบ กากอ้อย กะลาปาล์ม แต่เนื่องจากวัตถุดิบเหล่านี้มีไม่เพียงพอต่อความต้องการ ส่งผลให้การเสนอขายไฟฟ้าจากชีวมวลขายตัวไม่มาก เพียง 1,644 เมกะวัตต์ เท่านั้นเมื่อเทียบกับไฟฟ้าพลังงานลมและแสงอาทิตย์ที่เสนอขายเกินเป้าไปแล้วการสนับสนุนให้มีการปลูกไม้โตเร็ว เช่น กระถินยักษ์ กระถินเทพา ยูคาลิปตัสมาเป็นเชื้อเพลิงชีวมวล เนื่องจากเป็นพันธุ์ไม้ที่มีการเจริญเติบโตเร็ว ปลูกง่ายทนต่อสภาพแห้งแล้งสามารถขึ้นได้ในพื้นที่ที่มีสภาพดินเสื่อมโทรมที่มีความอุดมสมบูรณ์ต่ำและเนื้อไม้ให้ค่าความร้อนสูงสามารถเพิ่มโอกาสให้แก่เกษตรกรและเพิ่มพื้นที่ป่าไม้ช่วยลดภาวะโลกร้อน นอกจากนี้ยังช่วยเพิ่มสัดส่วนการใช้พลังงานทดแทนให้เป็นไปตามเป้าหมายได้อีกด้วย

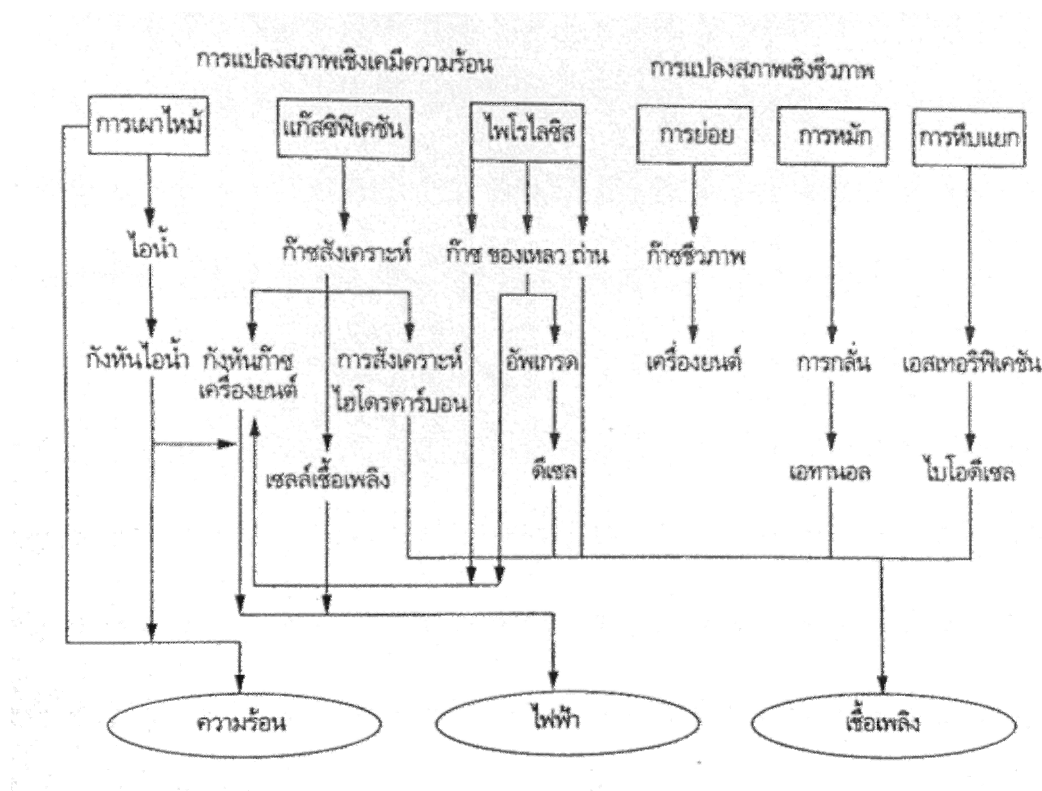
ปัจจุบันประเทศไทยมีการปลูกป่าไม้โตเร็วเป็นจำนวนมากเนื่องจากเป็นไม้ใช้สอยและไม้เพื่ออุตสาหกรรม เช่น กระดาษ เฟอร์นิเจอร์ มีเพียง 10% เท่านั้นที่ถูกนำมาใช้เป็นพลังงานขณะที่ความต้องการเชื้อเพลิงไม่มีสูงขึ้นทำให้ไม่เพียงพอต่อความต้องการของโรงงานอุตสาหกรรมและโรงไฟฟ้าชีวมวลกระทรวงพลังงานจึงได้ให้การสนับสนุนให้มีการหาแนวทางขยายพื้นที่ปลูกไม้โตเร็วเพื่อนำมาเป็น

พลังงานซึ่งเป็นสิ่งสำคัญเร่งด่วนที่จะสามารถผลักดันให้ยุทธศาสตร์การพัฒนาพลังงานทดแทนของประเทศบรรลุเป้าหมายเพื่อเป็นการพัฒนาประเทศอย่างยั่งยืนและต่อเนื่องต่อไป

นอกจากนี้ยังพบปัญหาบุงกุกตัดไม้ในพื้นที่ป่าในบางพื้นที่เพื่อนำมาขายให้โรงงานไฟฟ้าชีวมวล เมื่อเห็นปัญหาดังกล่าว สำนักงานนโยบายและแผนกระทรวงพลังงาน (สนพ.) จึงมอบให้มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี (มทส.) จัดทำโครงการนำร่องศึกษาความเป็นไปได้ปลูกไม้โตเร็วเป็นพลังงานชีวมวล โดยสนับสนุนให้ปลูกพันธุ์ไม้ประเภทกระถินยักษ์ กระถินเทพา ยูคาลิปตัส และกระถินณรงค์ ซึ่งเป็นไม้ที่ปลูกง่ายแม้เป็นพื้นที่สภาพดินเสื่อมโทรม เติบโตเร็ว ทนต่อสภาพแห้งแล้ง ที่สำคัญเนื้อไม้ให้ค่าความร้อนสูง

ทั้งนี้โครงการนำร่อง 4 โครงการ ได้แก่ 1. โครงการธรรมรักษ์นิเวศน์ 2 ของวัดพระบาทน้ำพุ อ.หนองม่วง จ.ลพบุรี ปลูกต้นกระถินยักษ์ 1,000 ไร่ เพื่อป้อนโรงไฟฟ้าชีวมวลที่อยู่ระหว่างก่อสร้าง 2. โรงไฟฟ้าด่านช้างไบโอเอ็นเนอร์ยี อ.ด่านช้าง จ.สุพรรณบุรี ปลูกกระถินยักษ์ 3,277 ไร่ ป้อนโรงไฟฟ้าด่านช้าง 3. บริษัท ทีพีไอ โพลีน จำกัด (มหาชน) อ.แก่งคอย จ.สระบุรี ปลูกกระถินยักษ์ 200 ไร่ ป้อนโรงผลิตปูนซีเมนต์ทีพีไอ และ 4. สนับสนุนต้นกล้ายูคาลิปตัส กระถินเทพา และกระถินยักษ์ จำนวน 2.4 แสนต้น พื้นที่ 300 ไร่ป้อนโรงไฟฟ้าชีวมวล (ศรัญญา ทองทับ, 2553)

เป็นที่ทราบกันดีว่าการใช้ชีวมวลในการผลิตความร้อนหรือพลังงานในรูปแบบต่างๆ ไม่เป็นการเพิ่มปริมาณสุทธิของคาร์บอนไดออกไซด์ในชั้นบรรยากาศโลก ในกรณีที่มีการผลิตชีวมวลขึ้นมาทดแทนชีวมวลที่ใช้ไป อีกทั้งชีวมวลยังมีปริมาณกำมะถันต่ำกว่าเชื้อเพลิงฟอสซิลมาก นั้นหมายความว่า การใช้ชีวมวลจะช่วยลดโอกาสในการเกิดปรากฏการณ์เรือนกระจกได้ทางหนึ่งด้วย อีกทั้งปัจจุบันก็เป็นแหล่งพลังงานสำคัญในลำดับต้นๆ ของประเทศเกษตรกรรมและประเทศกำลังพัฒนาทั้งหลาย โดยในรูปที่ 2.7 แสดงถึงแนวทางการใช้พลังงานจากชีวมวล



รูปที่ 2.7 แนวทางการใช้พลังงานชีวมวล(นคร ทิพยาวงศ์, 2552)

2.1.8 กระจินยักษ์

กระจินยักษ์ *leucaena leucocephala* (lam.) de wit เป็นไม้ขนาดกลางไม่ผลัดใบลำต้นเรียบ สีน้ำตาลแดงกระพี้สีเหลืองอ่อนเกือบขาวแก่นมีสีน้ำตาลแดง เปลือกบางเนื้อไม้เป็นเส้นตรงเลื่อยได้ ตบแต่งได้ง่ายเนื้อไม้ใช้ในการก่อสร้างได้ดีมีรอบตัดพินสั้น อายุ 5 - 6 ปีก็สามารถนำมาใช้ประโยชน์ได้ดีในการทำเสา รั้วพิน ถ่าน จนถึงการทำเยื่อกระดาษจากการทดลองในต่างประเทศพบว่า ถ่านที่ทำจากไม้กระจินยักษ์ให้ความร้อนสูงประมาณ 7,000 แคลอรีต่อกิโลกรัมเทียบเท่าประมาณ 70 % ของน้ำมันเตาถ้าพิจารณาในแง่ของการปลูกป่าเพื่อใช้เป็นเชื้อเพลิงแล้วจะเห็นได้ว่าการปลูกป่ากระจินยักษ์จะช่วยแก้ปัญหาพลังงานน้ำมันเชื้อเพลิงที่กำลังขาดแคลนในอนาคตได้เป็นอย่างดีนอกจากนี้ใบกระจินยักษ์สามารถใช้เป็นอาหารสัตว์ได้อีกด้วยเนื่องจากมีคุณค่าทางอาหารสูงแต่หากให้เป็นอาหารสัตว์ติดต่อกันเป็นเวลานานจะทำให้สัตว์ขมขื่นและหยุดเจริญเติบโตได้เนื่องจากมีสาร mimosine นอกจากนี้กระจินยักษ์เป็นพืชตระกูลถั่วจึงสามารถปลูกเพื่อบำรุงดินได้ในต่างประเทศมีรายงานว่า บัคเตรีนาปมรากสามารถตรึงไนโตรเจนได้มากกว่า 5,000 กิโลกรัมต่อพื้นที่ 1 เฮกแตร์ดังนั้นการปลูก

ป่ากระถินยักษ์จะช่วยปรับปรุงป่าที่เสื่อมโทรมให้กลับเป็นสภาพป่าที่อุดมสมบูรณ์ได้เพราะกระถินยักษ์เติบโตเร็วมีความทนทานต่อสภาพแวดล้อมและช่วยในการปรับปรุงดินและในแง่ของเกษตรกรรมการปลูกพืชระหว่างต้นกระถินยักษ์ก็จะช่วยให้พืชเจริญเติบโตได้ดีอีกด้วย



รูปที่ 2.8 แปลงปลูกต้นกระถินยักษ์ (Greencoun, 2012)

2.2 เทคโนโลยีในการแปรรูปชีวมวล

เทคโนโลยีที่ใช้ในการแปรรูปชีวมวลที่ได้รับความนิยมในปัจจุบันเพื่อปรับปรุงคุณภาพให้มีคุณค่ามากขึ้นกว่าเดิมหรืออาจจะกล่าวได้ว่าเปลี่ยนเป็นพลังงานหรือเชื้อเพลิงนั้นสามารถจำแนกได้ 3 ประเภทหลักๆ คือ

2.2.1 กระบวนการแปลงสภาพเชิงกายภาพ (physical conversion process) ได้แก่

- การอัดแท่ง (densification)
- การคัดแยกเฉพาะส่วน
- การหีบคั้นน้ำมัน (oil extraction)

2.2.2 กระบวนการแปลงสภาพเชิงชีวเคมี (biochemical conversion process) ซึ่งใช้เป็นเชื้อจุลินทรีย์ตัวดำเนินการ ได้แก่

- กระบวนการหมักย่อยอัดอากาศเพื่อผลิตแก๊สชีวภาพ
- กระบวนการไฮโดรไลซิสเพื่อผลิตเอทานอล

2.2.3 กระบวนการแปลงสภาพเชิงเคมีความร้อน (thermochemical conversion process) ซึ่งกระบวนการเปลี่ยนองค์ประกอบทางเคมีโดยใช้พลังงานความร้อนนี้สามารถจำแนกออกเป็นกระบวนการย่อยๆ ได้ 3 กระบวนการ คือ

- กระบวนการเผาไหม้ (combustion)
- กระบวนการไพโรไลซิส (pyrolysis)
- กระบวนการแกซิฟิเคชัน (gasification)

ทั้งนี้ลักษณะความแตกต่างของแต่ละกระบวนการนั้นขึ้นอยู่กับสถานะที่ใช้ในการดำเนินการ และวัตถุประสงค์หรือผลิตภัณฑ์หลักที่ต้องการอย่างไรก็ตาม แม้ว่ากระบวนการเปลี่ยนองค์ประกอบทางเคมีโดยวิธีชีวเคมีจะเป็นกระบวนการที่ใช้สถานะในการดำเนินงานที่รุนแรงน้อยกว่ากระบวนการเปลี่ยนองค์ประกอบทางเคมีโดยใช้พลังงานความร้อน แต่วิธีการนี้ค่อนข้างให้ผลิตภัณฑ์ที่ไม่แน่นอน ซึ่งจะขึ้นอยู่กับองค์ประกอบทางเคมีของชีวมวลค่อนข้างมาก จึงทำให้กระบวนการเปลี่ยนองค์ประกอบทางเคมีโดยใช้พลังงานความร้อนมีความน่าสนใจมากกว่าทั้งในแง่ของปริมาณและคุณภาพของผลิตภัณฑ์ที่ได้ ซึ่งจะทำให้ได้ผลิตภัณฑ์ต่างๆ ที่หลากหลายกว่ากระบวนการเปลี่ยนองค์ประกอบทางเคมีโดยวิธีชีวเคมี

2.3 กระบวนการไพโรไลซิส (pyrolysis)

กระบวนการไพโรไลซิส คือ กระบวนการที่ให้ความร้อนแก่สารใดสารหนึ่งเพื่อย่อยสลายโมเลกุลของสารนั้นให้มีขนาดเล็กลงภายใต้บรรยากาศที่ไม่มีออกซิเจนหรืออากาศ ผลิตภัณฑ์ที่ได้จากกระบวนการนี้มีทั้งส่วนที่เป็นของแข็ง ของเหลว และ โดยส่วนที่เป็นของแข็งเรียกว่า ถ่านชาร์ ซึ่งมีส่วนประกอบของวัสดุถ่านเป็นหลักและมีเถ้าอินทรีย์ผสมอยู่ด้วย ส่วนของเหลวที่ควบแน่นได้ที่อุณหภูมิห้อง เรียกว่า ของเหลวไพโรลิกเนียส หรือน้ำมันไพโรไลซิส ลักษณะเป็นของเหลวสีน้ำตาลดำคล้ายน้ำมันดิบ บางครั้งเรียกว่า น้ำมันดิบชีวภาพ (bio-crude oil) กระบวนการไพโรไลซิสสามารถควบคุมให้เกิดผลิตภัณฑ์สถานะใดสถานะหนึ่งมากที่สุดได้ โดยการควบคุมปัจจัยที่สำคัญต่างๆ ของกระบวนการ เช่น อุณหภูมิในการไพโรไลซิส อัตราการให้ความร้อน เป็นต้น

2.3.1 ปัจจัยต่างๆ ที่มีผลต่อการไพโรไลซิส

2.3.1.1 องค์ประกอบของชีวมวล

ชีวมวลเป็นวัสดุซับซ้อนไม่เป็นเนื้อเดียวกัน ซึ่งจะมีโครงสร้างและองค์ประกอบแตกต่างกันไปตามส่วนต่างๆ และชนิดของพืชนั้น สารเหล่านี้แต่ละชนิดจะมีคุณสมบัติทางความร้อนและก่อให้เกิดผลิตภัณฑ์ต่างๆ กันไป โดยในองค์ประกอบหลัก ซึ่งได้แก่ เซลลูโลส เฮมิเซลลูโลส และลิกนิน เมื่อได้รับความร้อน องค์ประกอบเหล่านี้ของไม้จะถูกย่อยสลายทางความร้อนในวิถีที่ต่างกันออกไป (Demirbas, 2000; Yang et al., 2007) และได้ปริมาณผลิตภัณฑ์ที่หลากหลายเพื่อให้เข้าใจกระบวนการไพโรไลซิสของไม้ เราจำเป็นต้องพิจารณาพฤติกรรมของกระบวนการไพโรไลซิสของแต่ละองค์ประกอบหลักของไม้ก่อน

- การไพโรไลซิสเซลลูโลส

ที่ผ่านมาการศึกษาไพโรไลซิสของเซลลูโลสอย่างกว้างขวาง ปฏิกริยาไพโรไลซิสของเซลลูโลสเป็นแบบดูดความร้อน และพบว่าเมื่อเซลลูโลสได้รับความร้อนถึงที่อุณหภูมิ 250 องศาเซลเซียส จะเกิดการลดลงของระดับความเป็นพอลิเมอร์ กระบวนการไพโรไลซิสเกิดขึ้นช้าๆ และได้ น้ำคาร์บอนไดออกไซด์ และคาร์บอนมอนอกไซด์ และเศษกากถ่านออกมาเป็นผลิตภัณฑ์ ที่อุณหภูมิสูงกว่า 250 องศาเซลเซียส เซลลูโลสจะเริ่มย่อยสลายทางความร้อนเร็วขึ้น ได้เป็นน้ำมันดินที่ควบแน่นได้ และต่างๆ ออกมา เหลือแต่กากถ่านไว้ เซลลูโลสเกิดการแตกตัวทางความร้อนในช่วงอุณหภูมิ 240 ถึง 350 องศาเซลเซียสได้แอนไฮโดรเซลลูโลส (anhydrocellulose) และเลโวกลูโคแซน (levoglucosan) ที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส กระบวนการไพโรไลซิสของเซลลูโลสจะเกิดขึ้นรวดเร็วมากขึ้นไปอีก และที่มากกว่า 500 องศาเซลเซียส สารระเหยที่ปล่อยออกมาจะเริ่มถูกย่อยสลายทางความร้อนได้เป็นสถานะแก๊ส

- การไพโรไลซิสเฮมิเซลลูโลส

เมื่อเปรียบเทียบกับเซลลูโลส ปฏิกริยาไพโรไลซิสของเฮมิเซลลูโลสเป็นแบบคายความร้อน การไพโรไลซิสเฮมิเซลลูโลสเริ่มเกิดขึ้นที่อุณหภูมิต่ำกว่า ในช่วงอุณหภูมิ 200 ถึง 260 องศาเซลเซียส และสามารถเกิดขึ้นได้ในช่วงอุณหภูมิที่กว้างกว่ามาก และได้เป็นผลิตภัณฑ์ที่มีถ่านชาร์และน้ำมันดินน้อยกว่าเซลลูโลส เฮมิเซลลูโลสส่วนใหญ่จะไม่แตกตัวออกเป็นกลุ่มเลโวกลูโคแซนมาก กรดแอซิดิกที่ออกมาช่วงไพโรไลซิสของชีวมวลจะมีส่วนในการช่วยลดกลุ่มอะเซทิล (deacetylation) ของเฮ

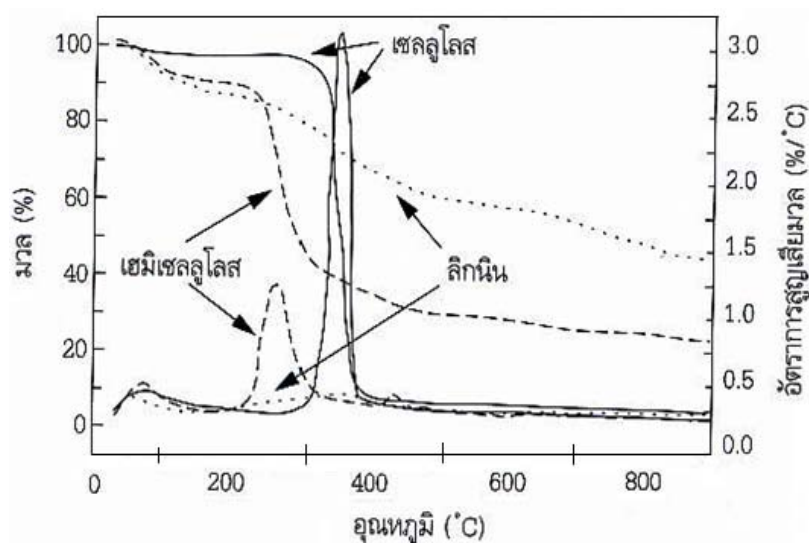
มิเซลลูโลส เฮมิเซลลูโลสของไม้เนื้อแข็งจะมีไซแลนมากและกลูโคแมนแนน (glucomannan) น้อย ในขณะที่เฮมิเซลลูโลสของไม้เนื้ออ่อนจะมีไซแลนน้อยและกาแลคโตกลูโคแมนแนนมาก

- การไพโรไลซิสลิกนิน

คุณสมบัติทางกายภาพและทางเคมีของลิกนินขึ้นอยู่กับวิธีการแยกเอาลิกนินออกมา ซึ่งอาจทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงหรือเริ่มแตกตัวไปบางส่วนได้ การแตกตัวของลิกนินอิสระ จึงอาจแตกต่างจากลิกนินที่อยู่ในเนื้อชีวมวล แต่อย่างไรก็ตาม ลักษณะพฤติกรรมควรจะบ่งชี้ไปในแนวทางที่คล้ายกันได้ ลิกนินถือว่าเป็นองค์ประกอบที่เสถียรที่สุดของชีวมวล แตกตัวได้ยากกว่าเซลลูโลสและเฮมิเซลลูโลส และมีช่วงอุณหภูมิที่แตกตัวกว้าง (160-900 องศาเซลเซียส) ปฏิกิริยาไพโรไลซิสของลิกนินเป็นแบบคายความร้อน ที่อุณหภูมิต่ำกว่า 200 องศาเซลเซียส อัตราการย่อยสลายตัวของลิกนินจะช้ามาก การแตกตัวของลิกนินจะเกิดขึ้นชัดเจนที่อุณหภูมิระหว่าง 280 และ 500 องศาเซลเซียส โดยอัตราสูงสุดเกิดขึ้นในช่วงอุณหภูมิ 350 ถึง 450 องศาเซลเซียส การแตกตัวของลิกนินจะได้กลุ่มฟีนอลออกมา และจะเกิดปริมาณถ่านชาร์มากกว่าเซลลูโลส ที่อัตราการให้ความร้อนต่ำจะมีถ่านชาร์จากลิกนินเกิดขึ้นเกิด 50% โดยมวลตั้งต้น

- การไพโรไลซิสชีวมวล

พฤติกรรมของชีวมวลระหว่างที่เกิดการไพโรไลซิสขึ้นอยู่กับพฤติกรรมขององค์ประกอบหลักของชีวมวล จากรูปที่ 2.9 แสดงถึงการวิเคราะห์ด้วยเครื่อง thermogravimetry analyzer (TGA) ขององค์ประกอบของชีวมวล ผลิตภัณฑ์จากการไพโรไลซิสของชีวมวลมาจากการรวมกันแบบเชิงเส้นของผลิตภัณฑ์จากการไพโรไลซิสแต่ละองค์ประกอบแยกกัน โดยเซลลูโลสและเฮมิเซลลูโลสเป็นแหล่งหลักของการเกิดสารระเหยและน้ำมันดิน ในขณะที่ลิกนินเป็นแหล่งหลักของการเกิดถ่านชาร์ ชีวมวลจะสลายตัวออกเป็นผลิตภัณฑ์ปฏิกิริยาต่างๆพร้อมกัน ถ่านชาร์เป็นผลิตภัณฑ์ที่มาจาก การแตกตัวในปฏิกิริยาปฏิกิริยาและจากปฏิกิริยาขั้นสอง



รูปที่ 2.9 การสูญเสียมวลขององค์ประกอบชีวมวลแต่ละชนิดในการไพโรไลซิสที่อุณหภูมิต่างๆ
(นคร ทิพยาวงศ์, 2552)

2.3.1.2 อุณหภูมิในการไพโรไลซิส

ช่วงอุณหภูมิของการไพโรไลซิสจะมีผลกระทบต่อทั้งปริมาณ และองค์ประกอบของสารระเหยที่ได้ โดยการไพโรไลซิสแบ่งได้เป็น 3 ชั้น คือ ชั้นแรก ที่อุณหภูมิมะหว่าง 200 – 300 องศาเซลเซียส จะมีการปลดปล่อยสารระเหยเล็กน้อย และแก๊สจะประกอบด้วยออกไซด์ของคาร์บอน และน้ำเป็นส่วนใหญ่ ชั้นที่สอง ที่อุณหภูมิมะหว่าง 300 – 500 องศาเซลเซียส จะมีการสลายตัวปล่อยสารระเหยออกมาประมาณสามในสี่ของสารระเหยทั้งหมด ชั้นที่สาม ที่อุณหภูมิมะหว่าง 500 – 800 องศาเซลเซียส จะมีการไล่แก๊สออกอีกเป็นครั้งที่สอง พร้อมกับมีการเปลี่ยนแปลงของชาร์รวมไปถึงการปลดปล่อยแก๊สที่ไม่สามารถควบแน่นได้ซึ่งส่วนใหญ่เป็นพวกไฮโดรเจน

2.3.1.3 อัตราการให้ความร้อน

ผลกระทบของอัตราการให้ความร้อนเป็นตัวแปรที่สำคัญต่อปริมาณและองค์ประกอบของสารระเหยที่ได้จากการไพโรไลซิส แต่เดิมสภาวะในการให้ความร้อนถูกแบ่งได้ด้วยอัตราการเพิ่มอุณหภูมิประมาณ 20 องศาเซลเซียสต่อวินาที ซึ่งเป็นช่วงที่ทำให้เกิดการปลดปล่อยสารระเหยออกอย่างรวดเร็ว ดังนั้นอัตราการให้ความร้อนต่ำจะถูกนิยามให้มีผลต่างของอุณหภูมิเท่ากับหรือน้อยกว่าค่าที่กำหนด และโดยทั่วไปอัตราการให้ความร้อนอย่างรวดเร็วจะมีผลต่างของอุณหภูมิมากกว่า $10^3 - 10^5$ องศาเซลเซียสต่อวินาทีการไพโรไลซิสที่อัตราการให้ความร้อนต่ำจะได้ผลิตภัณฑ์ส่วนใหญ่เป็นชาร์ ส่วนการ

ไพโรไลซิสที่อัตราการให้ความร้อนสูง เซลลูโลสจะเปลี่ยนไปเป็นแก๊สที่มีสัดส่วนของโอเลฟินสูงเป็นส่วนใหญ่ และได้ชาร์จำนวนน้อยมาก

2.3.2 ประเภทของกระบวนการไพโรไลซิส

- ไพโรไลซิสแบบช้า

กระบวนการไพโรไลซิสแบบช้าหรือแบบทั่วไป เป็นกระบวนการที่มนุษย์รู้จักมานานแล้ว ซึ่งก็คือกระบวนการที่ใช้ในการทำถ่าน (carbonization) ในกระบวนการไพโรไลซิสทั่วไป ชีวมวลจะถูกให้ความร้อนที่อุณหภูมิประมาณ 500 องศาเซลเซียส ไอสารระเหยอยู่ในปฏิกิริยาเป็นเวลานาน 5 ถึง 30 นาที ไม่หลุดออกไปเร็วจึงทำให้องค์ประกอบของไอสารระเหยยังคงเข้าทำปฏิกิริยากันอย่างต่อเนื่อง โดยได้เป็นถ่านและของเหลวออกมา กระบวนการที่เกิดขึ้นที่อุณหภูมิสูงและมีอัตราการให้ความร้อนช้า จะให้ผลิตภัณฑ์ทั้ง 3 สถานะออกมา หากควบคุมกระบวนการให้เกิดขึ้นที่อุณหภูมิต่ำและมีอัตราการให้ความร้อนช้า จะส่งผลให้เกิดถ่านชาร์มากขึ้น

- ไพโรไลซิสแบบเร็ว

ไพโรไลซิสแบบเร็วจำเป็นต้องใช้อัตราการให้ความร้อนสูงมากเมื่อเปรียบเทียบกับแบบช้า หากกระบวนการไพโรไลซิสมีอัตราการให้ความร้อนสูงขึ้น ปริมาณการเกิดสารระเหย แก๊ส และของเหลวจะมากขึ้นด้วย กระบวนการลักษณะนี้เรียกว่า ไพโรไลซิสเร็ว (fast pyrolysis) โดยทั่วไปกระบวนการนี้จะได้น้ำมันดิบชีวภาพประมาณ 60-70% โดยน้ำหนัก ถ่านชาร์ 15-25% และแก๊สเบาที่ไม่ควบแน่น 10-20% ขึ้นกับชนิดชีวมวล

2.3.3 ผลิตภัณฑ์ที่ได้จากกระบวนการไพโรไลซิส

เมื่อชีวมวลผ่านกระบวนการไพโรไลซิส จะมีการสูญเสียน้ำหนักเนื่องจากการระเหยไปของน้ำ และสารระเหย รวมทั้งแก๊สต่างๆที่เกิดขึ้นด้วย องค์ประกอบของสารอินทรีย์และสารอนินทรีย์เกิดการเปลี่ยนแปลงทั้งด้านกายภาพและเคมี ผลิตภัณฑ์ที่ได้เป็นผลรวมของการสลายตัวของเซลลูโลส เฮมิเซลลูโลส และลิกนิน โดยผลิตภัณฑ์ที่ได้มี 3 ประเภท ดังนี้

2.3.3.1 ผลิตภัณฑ์ที่เป็นของแข็ง

มีคาร์บอนเป็นองค์ประกอบหลัก เรียกว่า ถ่านชาร์ สามารถนำมาใช้เป็นเชื้อเพลิงหรือผลิตสารเคมีอื่นได้อีก เช่น ถ่านกัมมันต์ แนฟทาลีน แอนทราซีน และสารประกอบไฮยาโนเจน แต่ส่วนใหญ่จะนำมาใช้เป็นเชื้อเพลิงไร้ควัน เพื่อใช้ในครัวเรือนหรืออุตสาหกรรมขนาดเล็ก เช่น เป็นเชื้อเพลิงให้หม้อไอน้ำ โรงงานผลิตปูนหรือซีเมนต์ เพราะไม่ก่อให้เกิดปัญหาผลกระทบต่อสภาพแวดล้อมจากกลิ่นหรือควันจากพวกสารระเหยและสารประกอบพวกไนโตรเจนและกำมะถัน

2.3.3.2 ผลิตภัณฑ์ที่เป็นของเหลว

ประกอบด้วยน้ำและสารประกอบที่ละลายน้ำ อีกส่วนหนึ่งจะเป็นน้ำมันทาร์ องค์ประกอบของน้ำมันทาร์เป็นสารประกอบที่ซับซ้อนของไฮโดรคาร์บอน ที่มีโครงสร้างส่วนมากเป็นพวกวงแหวนแนฟทาลีนเชื่อมด้วยหมู่เอทีลีน โมเลกุลของน้ำมันทาร์มีองค์ประกอบของธาตุคาร์บอนตั้งแต่ C5-C6 ประกอบเป็นโครงสร้างของสารเคมีต่างๆ อาจมีมากกว่า 200 ชนิด แบ่งออกได้ตามคุณสมบัติที่ใช้ในการกลั่นเป็น 5 ส่วน คือ

- น้ำมันเบา (light oil) ช่วงอุณหภูมิน้อยกว่า 200 องศาเซลเซียส ได้แก่ เบนซิน เบนโซล ดิบ โทลูอิน เอทิลเบนซิน ไชลีน
- น้ำมันช่วงกลาง (middle oil) ช่วงอุณหภูมิ 200 – 250 องศาเซลเซียส ได้แก่ ฟีนอล ไพริดีน
- น้ำมันช่วงหนัก (heavy oil) ช่วงอุณหภูมิ 250 – 300 องศาเซลเซียส ได้แก่ เมทิล แนฟทาลีน
- น้ำมันแอนทราซีน (anthracence) ช่วงอุณหภูมิ 300 – 350 องศาเซลเซียส ได้แก่ ฟลูออรีน ฟีนานทีน
- พีทซ์ (pitch) ช่วงอุณหภูมิมากกว่า 350 องศาเซลเซียส ได้แก่ น้ำมันประเภทพวกไข (wax) ซึ่งเป็นส่วนที่เหลือจากการกลั่น

2.3.3.3 ผลิตภัณฑ์ที่เป็นแก๊ส

เป็นของผสมระหว่างแก๊สอินทรีย์และอนินทรีย์ โดยแก๊สอินทรีย์ ได้แก่ คาร์บอนมอนออกไซด์ คาร์บอนไดออกไซด์ ไฮโดรเจน และแอมโมเนีย ส่วนแก๊สอินทรีย์ ได้แก่ มีเทน อีเทน เอทิลีน เป็นต้น โดยแก๊สส่วนใหญ่จะเป็นแก๊สไฮโดรเจน คาร์บอนมอนออกไซด์ คาร์บอนไดออกไซด์ และมีเทน

ซึ่งสามารถนำไปใช้เป็นแก๊สเชื้อเพลิงในกระบวนการเผาไหม้เพื่อให้ความร้อน หรือ การผลิตไฟฟ้า แก๊สที่เผาไหม้ได้ คือ คาร์บอนไดออกไซด์ ไนโตรเจน ออกซิเจน และสารประกอบไฮโดรคาร์บอน นอกจากนี้ยังมีแก๊สไฮโดรเจนซัลไฟด์และแอมโมเนียในปริมาณเล็กน้อย

กระบวนการทางเคมีกายภาพระหว่างไพโรไลซิสเป็นดังนี้(Demirbas, 1997)

1. การถ่ายเทความร้อนจากแหล่งความร้อนไปยังชีวมวล เพื่อเพิ่มอุณหภูมิข้างในชีวมวลให้สูงขึ้น
2. การเริ่มเกิดปฏิกิริยาไพโรไลซิสขั้นต้น มีการปล่อยไอสารระเหย และเกิดเป็นถ่าน
3. การไหลของสารระเหยร้อนผ่านเนื้อชีวมวลที่ยังเย็นอยู่ ทำให้เกิดการถ่ายเทความร้อนระหว่างกัน
4. การควบแน่นของไอสารระเหยโมเลกุลใหญ่บางส่วนในเนื้อชีวมวลที่ยังเย็นอยู่ และตามด้วยการเกิดปฏิกิริยาไพโรไลซิสขั้นที่สองที่สามารถเปลี่ยนสารระเหยขั้นต้นเป็นน้ำมันดิบ
5. การเกิดปฏิกิริยาไพโรไลซิสขั้นที่สองแบบเร่งปฏิกิริยาด้วยตัวเองไปพร้อมกับการเกิดปฏิกิริยาไพโรไลซิสขั้นต้น มีการแข่งขันแย่งสารตั้งต้นในการเกิดปฏิกิริยา
6. การแตกตัวทางความร้อนเพิ่มขึ้น มีปฏิกิริยารวมเกิดขึ้น เช่น ปฏิกิริยาฟรีฟอร์มิงแก๊ส ปฏิกิริยาเปลี่ยนโมเลกุลของแข็งเป็นแก๊สด้วยน้ำ ปฏิกิริยาการรวมตัวของสารอนุภาค ปฏิกิริยาการไอน้ำ ซึ่งขึ้นอยู่กับเวลา อุณหภูมิ และความดัน

2.4 กระบวนการลิกวิแฟคชัน (liquefaction) (นคร ทิพยาวงศ์, 2552)

กระบวนการลิกวิแฟคชัน เป็นกระบวนการย่อยสลายโมเลกุลของชีวมวลด้วยความร้อน ร่วมกับการใช้ตัวทำละลายที่เป็นของเหลว เพื่อวัตถุประสงค์ในการผลิตน้ำมันเป็นผลิตภัณฑ์หลัก โดยการทำลิกวิแฟคชันของสารชีวมวลจะเปลี่ยนสารชีวมวลให้เป็นสารไฮโดรคาร์บอนเหลวที่เสถียรโดยใช้ อุณหภูมิต่ำและอัตราความดันของไฮโดรเจนสูงในระบบ ซึ่งอาจมีการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาร่วมกับ กระบวนการดังกล่าวด้วย

กระบวนการในการทำลิกวิแฟคชันสามารถทำได้โดยทั้งทางตรงและทางอ้อมสำหรับการทำ ลิกวิแฟคชันโดยตรงนั้นจะเกี่ยวข้องกับการทำการไพโรไลซิสอย่างฉับพลัน เพื่อที่จะสามารถผลิตทาร์ที่เป็นของเหลวและน้ำมัน หรือไอของสารอินทรีย์ที่สามารถเกิดการควบแน่นได้ ส่วนการทำลิกวิแฟคชัน ทางอ้อมนั้น จะเกี่ยวข้องกับการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเพื่อทำการเปลี่ยนผลิตภัณฑ์ในรูปของเชื้อเพลิงที่ไม่

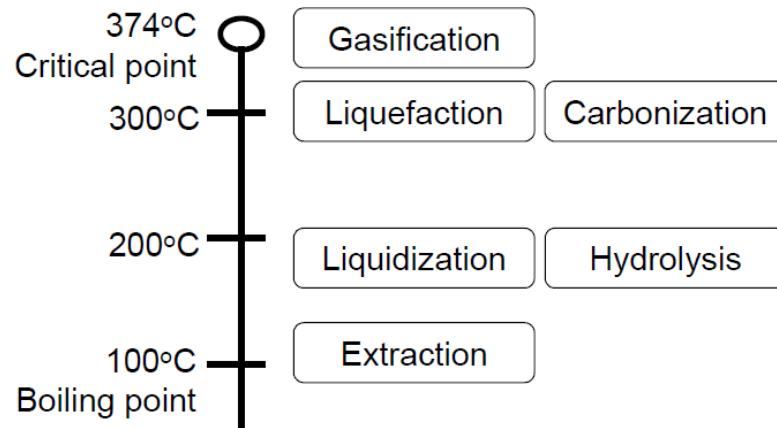
สามารถเกิดการควบแน่นได้ ซึ่งมาจากการทำไพโรไลซิส (pyrolysis) หรือการทำแกซีฟิเคชัน (gasification) ให้กลายเป็นผลิตภัณฑ์ในรูปของเหลว ตัวอย่างเช่น เมทานอล ไดเมทิลอีเทอร์ และ น้ำมันสังเคราะห์ฟิสเซอร์โทราปซ์ เป็นต้น

2.4.1 ไฮโดรเทอร์มัลลิกวิแฟคชัน (Hydrothermal liquefaction) หรือไฮโดรเทอร์มัลไพโรไลซิส (Hydrothermal pyrolysis)

ไฮโดรเทอร์มัลไพโรไลซิส (hydrothermal pyrolysis) คือ การไพโรไลซิสชีวมวลในน้ำที่มีความดันสูงประมาณ 10 เมกะปาสคาล และอุณหภูมิสูงประมาณ 300-350 องศาเซลเซียส สารชีวมวลจะถูกเปลี่ยนเป็น ของเหลว และของแข็ง ซึ่งคล้ายกับไพโรไลซิสในเฟส ทาร์ที่มีน้ำหนักเบา เช่น ไพโรลิกเนียส นั้นจะละลายน้ำได้ ทาร์ที่มีน้ำหนักมากจะได้รับการผสมกับกับซาร์ ดังนั้น ผลิตภัณฑ์จึงได้แก่ สารละลายที่มีน้ำเป็นองค์ประกอบ และสารจำพวกน้ำมัน

- คุณลักษณะของไฮโดรเทอร์มัลไพโรไลซิส

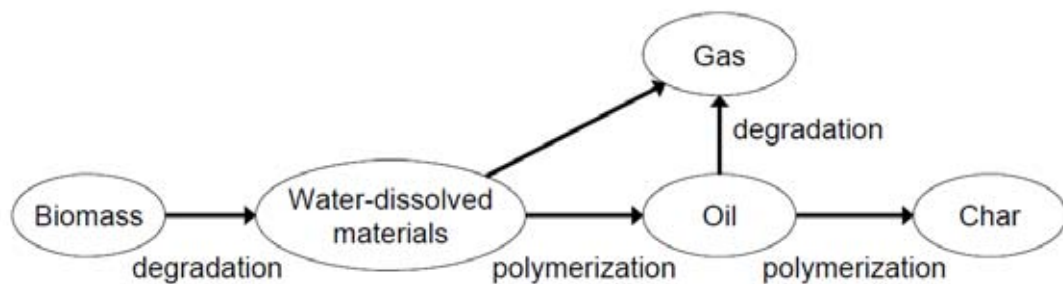
ไฮโดรเทอร์มัลไพโรไลซิสนั้นทำปฏิกิริยาในน้ำ วัตถุประสงค์ตั้งต้นไม่ต้องผ่านกระบวนการอบแห้ง ดังนั้นจึงเหมาะสำหรับสารชีวมวลที่มีปริมาณความชื้นสูง เช่น สารชีวมวลน้ำ กากอินทรีย์ ขยะ และอื่นๆ นอกจากนั้นปฏิกิริยาหลายชนิดสามารถเกิดได้ที่อุณหภูมิของปฏิกิริยาที่แตกต่างกัน ดังแสดงในรูปที่ 2.10 โดยปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นในน้ำที่มีความดันและอุณหภูมิสูงประมาณ 100 องศาเซลเซียส สารที่ละลายได้จะละลายในน้ำและเหมาะกับการสกัดสาร เหนืออุณหภูมิ 150 องศาเซลเซียส เกิดการไฮโดรไลซิสและสาร ชีวมวลจำพวก เซลลูโลส เฮมิเซลลูโลส โปรตีนและอื่นๆจะถูกย่อยจากโพลีเมอร์ เป็นโมโนเมอร์ และที่อุณหภูมิประมาณ 200 องศาเซลเซียส และความดัน 1 เมกะปาสคาล ของแข็งจำพวกสารชีวมวลจะถูกทำให้กลายเป็น slurry และสารจำพวกน้ำมันยังไม่เกิดขึ้น ที่อุณหภูมิประมาณ 300 องศาเซลเซียสและความดัน 10 เมกะปาสคาล เกิดปฏิกิริยาลิกวิแฟคชันซึ่งได้ผลิตภัณฑ์หลักเป็น สารจำพวกน้ำมัน และเกิดปฏิกิริยาคาร์บอนไนเซชันซึ่งได้ผลิตภัณฑ์หลักเป็นถ่านชาร์



รูปที่ 2.10 ปฏิกริยาที่เกิดขึ้นในน้ำที่ภาวะความดันและอุณหภูมิสูง
(The Japan Institute of Energy, 2008)

- แผนผังของปฏิกริยาไฮโดรเทอร์มัลไพโรไลซิส

ไฮโดรเทอร์มัลไพโรไลซิสจะเกิดปฏิกริยาการสลายตัวและปฏิกริยาโพลิเมอร์ไรเซชัน แผนผังปฏิกริยาพื้นฐานแสดงในรูปที่ 2.11 ขั้นตอนแรกสารชีวมวลจะถูกสลายตัวเป็นสารที่ละลายน้ำ จากนั้นสารที่ละลายน้ำจะเกิดการโพลิเมอร์ไรเซชันเปลี่ยนเป็นน้ำมัน เมื่อเกิดปฏิกริยานานขึ้น น้ำมันที่เกิดขึ้นจะเกิดการโพลิเมอร์ไรเซชันเปลี่ยนเป็นชาร์หรือเกิดการสลายตัวเป็นแก๊ส



รูปที่ 2.11 แผนผังของปฏิกริยาไฮโดรเทอร์มัลไพโรไลซิสเบื้องต้น
(The Japan Institute of Energy, 2008)

- ผลิตภัณฑ์น้ำมันจากไฮโดรเทอร์มัลไพโรไลซิส

น้ำมันที่เกิดขึ้นจากปฏิกริยาไฮโดรเทอร์มัลไพโรไลซิส มีออกซิเจนสะสมอยู่ถึงร้อยละ 20 โดยน้ำหนัก จึงส่งผลให้ค่าความร้อนที่ได้จากการเผาไหม้สูงสุดนั้นต่ำกว่าค่าของน้ำมันที่มีน้ำหนัก

โมเลกุลหนักจากปิโตรเลียม นอกจากนี้ความหนืดยังมีค่าสูง น้ำมันที่ได้จากชีวมวลมีความเป็นกรดสูง ซึ่งทำให้เกิดการกัดกร่อนและเกิดการพอลิเมอไรเซชันระหว่างการกักเก็บ ดังนั้นจึงได้มีการวิจัยและพัฒนาต่อจากกระบวนการนี้ เพื่อผลิตน้ำมันชีวภาพที่มีประสิทธิภาพมากขึ้นซึ่งเรียกว่า กระบวนการ hydrothermal upgrading (HTU)

2.4.2 Hydrothermal upgrading (HTU)

HTU คือ เทคโนโลยีการแปลงเชื้อเพลิงชีวภาพซึ่งเหมาะสำหรับการป้อนวัตถุดิบชีวภาพที่เปียก (wet biomass feedstocks) เช่น ผักบีทที่บดละเอียด (beet pulp), กากขยะ (sludge) หรือชานอ้อย (bagasse) ในอุณหภูมิที่ 300-350 องศาเซลเซียสและที่ภาวะความดันสูง ซึ่งสามารถแปลงชีวมวลนี้ ให้กลายเป็นของเหลวชีวภาพที่เข้มข้นได้ซึ่งของเหลวที่ได้นี้จะประกอบไปด้วยสารประกอบจำพวก ไฮโดรคาร์บอนหลายชนิดที่เรียกว่า น้ำมันดิบชีวภาพ (biocrude) ซึ่งคล้ายกับน้ำมันดิบปิโตรเลียม (fossil Oil) และหลังจากนั้นจะผ่านกระบวนการโดยการใช้เทคโนโลยีการสกัดเพื่อเร่งปฏิกิริยาที่เรียกว่า hydro-de-oxygenation (HDO) ซึ่งในกระบวนการนี้ออกซิเจนจะถูกแยกออกจากน้ำมันดิบชีวภาพโดยการใส่ไฮโดรเจนเข้าไปกระบวนการพัฒนาน้ำมันดิบชีวภาพให้มีคุณภาพสูงขึ้น โดยกระบวนการปรับปรุงน้ำมันดิบชีวภาพนั้นสามารถทำร่วมกับขั้นตอนการผลิตน้ำมันดิบชีวภาพแบบ ขั้นตอนเดียว หรือนำน้ำมันดิบชีวภาพที่ผลิตได้ไปผ่านการปรับปรุงคุณภาพในอีกขั้นตอนหนึ่งซึ่ง จัดเป็นการปรับปรุงคุณภาพน้ำมันดิบชีวภาพแบบสองขั้นตอน

2.5 น้ำมันชีวภาพ (Bio-oil)

ลักษณะทั่วไปของน้ำมันชีวภาพ (bio-oil) เป็นของเหลวอินทรีย์สีน้ำตาลดำ มีสารประกอบที่มี ออกซิเจนอยู่ด้วยเป็นจำนวนมาก อาจมีชื่อเรียกอื่นๆ เช่น น้ำมันไพโรไลซิส ของเหลวไพโรลิกเนียส กรดไพโรลิกเนียส น้ำส้มควันไม้ ของเหลวควันไม้ เป็นต้น น้ำมันไพโรไลซิสเกิดขึ้นจากการแตกตัวทาง ความร้อนและการลดระดับเชิงพอลิเมอไรอย่างรวดเร็วของเซลลูโลส เฮมิเซลลูโลส และลิกนิน ตามด้วยการทำให้เย็นอย่างรวดเร็วเพื่อแช่แข็งปฏิกิริยาขั้นกลางให้ได้สารประกอบที่เกิดขึ้นระหว่างนี้ โดยไม่ให้เกิดปฏิกิริยาแตกตัวต่อหากมีเวลามากขึ้น น้ำมันดิบชีวภาพจึงมีสารเคมีที่มีความไวต่อการเกิดปฏิกิริยาสูงเป็นองค์ประกอบมากมาย ส่วนประกอบทางเคมีของน้ำมันดิบชีวภาพขึ้นอยู่กับภาวะของกระบวนการไพโรไลซิส โดยทั่วไปแล้วน้ำมันดิบชีวภาพเป็นสารผสมละลายน้ำได้ มีสารอินทรีย์ที่มี ประจุอยู่ประมาณ 75-80 เปอร์เซ็นต์โดยมวล และมีน้ำอยู่ประมาณ 20-25 เปอร์เซ็นต์นอกจากนี้ น้ำมันชีวภาพยังมีออกซิเจนสูงถึง 35-40 เปอร์เซ็นต์โดยมวล ซึ่งอยู่ในสารประกอบมากกว่า 300 ชนิดที่พบใน น้ำมันชีวภาพ ในเชิงเคมีน้ำมันไพโรไลซิสเป็นส่วนผสมที่ซับซ้อนระหว่างน้ำ, กุไออาคอลล (guaiacol),

คาเทคอล (catecols), ไซริงกอล (syringols), วานิลลิน (vanillins), ฟุรานคาร์บอกซัลดีไฮด์ (furanocarboxaldehydes), ไอโซยูจีนอล (isoeugenol), ไพโรนส์ (pyrones), กรดแอซีติก, กรดฟอริก และกรดคาร์บอกซิลิกอื่นๆ สารประกอบกลุ่มหลักๆ เช่นไฮดรอกซีแอลดีไฮด์, ไฮดรอกซีคีโตน, น้ำตาล และสารประกอบฟีนอล

สมบัติของน้ำมันชีวภาพนั้นค่อนข้างแตกต่างจากน้ำมันปิโตรเลียม เนื่องจากองค์ประกอบทางกายภาพที่ต่างกันได้ ดังแสดงในตารางที่ 2.3 และสามารถอธิบาย ดังนี้

2.5.1 ปริมาณออกซิเจน น้ำมันชีวภาพนั้นมีปริมาณออกซิเจนร้อยละ 35-40 โดยมวล แทรกอยู่ในรูปของสารประกอบมากมายในน้ำมันชีวภาพขึ้นกับชนิดของชีวมวลและความรุนแรงของกระบวนการผลิต (อุณหภูมิ, เวลาของปฏิกิริยาและอัตราการให้ความร้อน) ออกซิเจนที่แทรกตัวอยู่ในสารประกอบต่างๆของน้ำมันชีวภาพนั้น เป็นเหตุผลเบื้องต้นที่ทำให้สมบัติของน้ำมันชีวภาพแตกต่างจากน้ำมันปิโตรเลียม ปริมาณออกซิเจนที่สูงนั้นส่งผลให้ค่าความร้อนของน้ำมันลดลงต่ำกว่าร้อยละ 50 ของน้ำมันเชื้อเพลิงทางการค้า และไม่สามารถนำมาผสมกับน้ำมันเชื้อเพลิงทั่วไปได้

ตารางที่ 2.3 สมบัติของน้ำมันชีวภาพจากไพโรไลซิสไม้และน้ำมันเชื้อเพลิงหนัก (Bridgwater et al., 2004)

สมบัติทางกายภาพ	น้ำมันชีวภาพ	น้ำมันเชื้อเพลิงหนัก
ความชื้น (ร้อยละโดยมวล)	15-30	0.1
ค่าความเป็นกรด	2.5	-
ค่าความถ่วงจำเพาะ	1.2	0.94
องค์ประกอบแบบแยกธาตุ (ร้อยละโดยมวล)		
คาร์บอน	54-58	85
ไฮโดรเจน	5.5-7.0	11
ออกซิเจน	35-40	1.0
ไนโตรเจน	0-0.2	0.3
กำมะถัน	0-0.2	0.1
ค่าความร้อน (เมกะจูลต่อกิโลกรัม)	16-19	40
ค่าความหนืดที่ 50 องศาเซลเซียส (เซนติพอยซ์)	40-100	180
ของแข็ง(ร้อยละโดยมวล)	0.2-1	1
กากที่เหลือจากการกลั่น(ร้อยละโดยมวล)	มากกว่า 50	1

2.5.2 **ปริมาณน้ำ** น้ำในน้ำมันชีวภาพมาจากชีวมวลที่ป้อนเข้าไปและผลิตภัณฑ์จากปฏิกิริยาการกำจัดน้ำออกระหว่างกระบวนการผลิต ดังนั้นปริมาณน้ำขึ้นกับชนิดชีวมวลและภาวะที่ใช้ ปริมาณน้ำที่เกิดขึ้นนั้น มีทั้งข้อดีและข้อเสียต่อสมบัติน้ำมันชีวภาพ น้ำทำให้ค่าความร้อนและอุณหภูมิในการลุกไหม้ของน้ำมันชีวภาพต่ำลง แต่มีส่วนช่วยในการเพิ่มความล่าช้าในการจุดติดไฟและบางกรณีช่วยลดอัตราการเผาไหม้เมื่อเทียบกับน้ำมันดีเซล ในทางตรงกันข้าม น้ำช่วยลด ความหนืดของน้ำมันลงซึ่งเป็นประโยชน์ต่อการเผาไหม้ในเครื่องยนต์ดีเซลและทำให้ลดปริมาณการปล่อยไนโตรเจนออกไซด์อีกด้วย

2.5.3 **ความหนืดและอายุการใช้งาน** ความหนืดของน้ำมันชีวภาพอยู่ในช่วงกว้างขึ้นกับชนิดชีวมวลและภาวะการผลิต โดยเฉพาะประสิทธิภาพของสารประกอบที่มีจุดเดือดต่ำภายในน้ำมันชีวภาพนั้นช่วยลดอุณหภูมิที่สูงลงได้เร็วกว่าน้ำมันปิโตรเลียม เมื่อทำการให้ความร้อนที่อุณหภูมิปานกลางจะสามารถสูบออกได้ง่าย แต่ข้อเสียของน้ำมันชีวภาพนั้น เมื่อเก็บไว้หรือใช้ที่อุณหภูมิสูง ค่าความหนืดจะสูงขึ้นตามเวลาเป็นผลมาจากสารประกอบของน้ำมันชีวภาพเกิดปฏิกิริยาทางเคมีระหว่างกันเกิดการรวมตัวเป็นโมเลกุลขนาดใหญ่ นอกจากนี้ยังทำปฏิกิริยากับออกซิเจนในอากาศด้วย

2.5.4 **การกัดกร่อน** น้ำมันชีวภาพประกอบด้วยกรดอินทรีย์มากมาย โดยเฉพาะกรดอะซิติกและฟอร์มิก ดังแสดงในตารางที่ 2.2 ค่าความเป็นกรด 2-3 จากเหตุผลนี้ น้ำมันสามารถกัดกร่อนวัสดุภายในเครื่องยนต์ เช่น ท่อคาร์บอน และอะลูมิเนียม เป็นต้น

จากข้อมูลดังกล่าวจะพบว่า น้ำมันชีวภาพมีทั้งข้อดีและข้อเสียแตกต่างกันไปขึ้นกับการนำไปใช้ ถ้าพิจารณาข้อเสียของน้ำมันชีวภาพนั้น ส่วนสำคัญคือปริมาณออกซิเจนที่สูงส่งผลต่อคุณภาพน้ำมันชีวภาพ ค่าความหนืดที่สูง ค่าความร้อนและความเสถียรทางเคมีต่ำ มีฤทธิ์กัดกร่อนและไม่สามารถนำมาผสมกับเชื้อเพลิงไฮโดรคาร์บอนได้ ดังนั้นการกำจัดออกซิเจนออกจากน้ำมันชีวภาพนั้นจึงเป็นทางเลือกที่น่าสนใจในการปรับปรุงคุณภาพน้ำมัน

2.6 กระบวนการขจัดสารประกอบออกซิเจนในการผลิตน้ำมันชีวภาพ

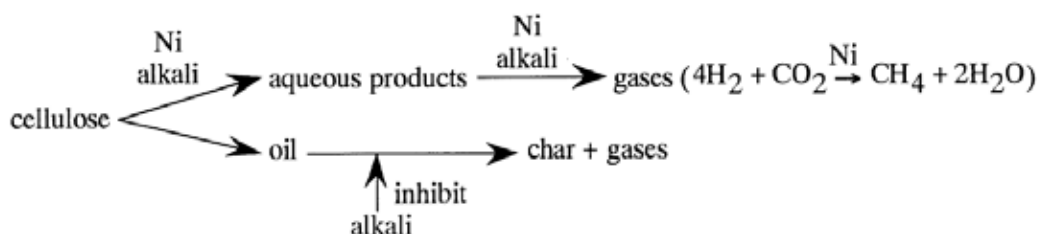
กระบวนการดีออกซิจีเนชันเชิงเร่งปฏิกิริยา (catalytic deoxygenation) เป็นกระบวนการในการกำจัดออกซิเจนโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา แบ่งออกเป็น 5 ชนิด คือ

1. ไฮโดรดีออกซิจีเนชัน(hydrodeoxygenation) เป็นกระบวนการกำจัดออกซิเจนในรูปแบบของน้ำ (H_2O)
2. ดีคาร์บอกซิเลชัน(decarboxylation) เป็นกระบวนการกำจัดออกซิเจนออกในรูปแบบของคาร์บอนไดออกไซด์ (CO_2)
3. ดีคาร์บอนิลเลชัน(decarbonylation) เป็นกระบวนการกำจัดออกซิเจนออกในรูปแบบของคาร์บอนมอนอกไซด์ (CO)
4. ดีพอลิเมอไรเซชัน (depolymerization)เป็นกระบวนการกำจัดออกซิเจนโดยชีวมวลจะถูกทำให้เกิดการแตกออกของโมเลกุลให้ได้ขนาดเล็กแล้วเกิดการจัดเรียงตัวของโมเลกุลใหม่ผ่านการเกิดปฏิกิริยาดีไฮเดชัน (dehydration) และดีคาร์บอกซิเลชัน (decaboxylation)
5. ไฮโดรจีโนไลซิส (hydrogenolysis) และไฮโดรจีเนชัน (hydrogenation)เป็นกระบวนการกำจัดออกซิเจนโดยการเติมไฮโดรเจนในระบบ

2.7 โลหะแอลคาไล และแอลคาไลน์เอิร์ทในไฮโดรเทอร์มัลไพโรไลซิส

ปัจจุบันเป็นที่ทราบกันดีว่าสารประกอบแอลคาไลมีผลต่อกระบวนการไฮโดรเทอร์มัลไพโรไลซิสซึ่งสารประกอบแอลคาไลสามารถเร่งกระบวนการแกซิฟิเคชัน (ปฏิกิริยา water gas shift) และช่วยเพิ่มปริมาณร้อยละผลได้น้ำมันชีวภาพ นอกจากนี้ตัวเร่งปฏิกิริยากลุ่มนี้ยังสามารถช่วยลดความเป็นกรดของน้ำมันชีวภาพ ซึ่งเกิดจากการส่งเสริมการดีไฮเดรชันของโมโนเมอร์ของชีวมวล ปริมาณออกซิเจนที่ถูกกำจัดผ่านทางารดีไฮเดรชันจึงมีมากขึ้นเมื่อเทียบกับการดีคาร์บอกซิเลชัน ส่งผลให้เกิดสารประกอบไม่เสถียรที่สามารถเกิดการพอลิเมอไรเซชันเป็นถ่านชาร์หรือน้ำมันทาร์ได้ นอกจากนี้สารประกอบกลุ่มแอลคาไลน์ยังมีผลต่อการยับยั้งการเกิดถ่านชาร์ แสดงดังรูปที่ 2.12 และมีรายงานการทดลองว่าสารประกอบแอลคาไลในรูปแบบของเกลือคาร์บอเนตมีผลในเชิงบวกต่อกระบวนการไฮโดรเทอร์มัลไพโรไลซิส โดยสามารถลดการเกิดถ่านชาร์และช่วยเพิ่มปริมาณร้อยละผลได้น้ำมันชีวภาพ รวมทั้งสามารถเร่งปฏิกิริยา water gas shift โดยส่งเสริมการเกิดแก๊สไฮโดรเจนและคาร์บอนไดออกไซด์ในภาวะที่มีแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์มากเกินไป ซึ่งแก๊สไฮโดรเจนที่เพิ่มขึ้น

สามารถประพฤติตัวเป็นตัวรีดิวซ์ภายในกระบวนการไฮโดรเทอร์มัลไพโรไลซิส ส่งผลให้น้ำมันชีวภาพมีค่าความร้อนสูงขึ้นและมีคุณสมบัติที่ดีขึ้น (Rudolf et al., 2011)



รูปที่ 2.12 แนวทางการเกิดปฏิกิริยาของสารประกอบแอลคาไลในกระบวนการไฮโดรเทอร์มัลไพโรไลซิสเซลลูโลส (Chongli et al., 2003)

2.8 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

Akhtar และคณะ (2010) ศึกษาผลของสารประกอบแอลคาไล (NaOH, KOH, K₂CO₃) ต่อการทำให้เป็นของเหลว (Liquefaction) ของทะเลสาบปาล์มในภาวะการทดลองที่อุณหภูมิ 270 องศาเซลเซียส, ความดัน 20 บาร์ และเวลาในการเกิดปฏิกิริยา 20 นาที พบว่าเมื่อมีการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา K₂CO₃, NaOH, KOH ทำให้ร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์น้ำมันชีวภาพมากขึ้น รวมทั้งมีการสลายตัวของลิกนินสูงขึ้นด้วย โดยความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาการสลายตัวคือ K₂CO₃ > KOH > NaOH ตามลำดับและได้น้ำมันชีวภาพที่มีองค์ประกอบของฟีนอลและเอสเทอร์มากขึ้น โดย K₂CO₃ เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ส่งผลให้น้ำมันชีวภาพมีปริมาณฟีนอลและเอสเทอร์ในองค์ประกอบมากที่สุด

Babich และคณะ (2011) ศึกษาไพโรไลซิสสำหรับในช่วงอุณหภูมิ 300-450 องศาเซลเซียส โดยใช้ Na₂CO₃ เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาร่วมพบว่าเมื่อมีการเติมตัวเร่งปฏิกิริยาทำให้ร้อยละผลได้น้ำมันชีวภาพมีค่าน้อยลง เนื่องจากส่งเสริมการเกิดปฏิกิริยาขั้นทุติยภูมิ แต่ได้ผลิตภัณฑ์น้ำมันชีวภาพที่มีค่าความร้อนสูงขึ้น นอกจากนี้พบว่าการเติมตัวเร่งปฏิกิริยา Na₂CO₃ ให้น้ำมันชีวภาพที่มีความเป็นกรดลดลง และพบสารประกอบจำพวกไฮโดรคาร์บอนและเอโรมาติกเพิ่มขึ้น

Wang และคณะ (2010) ศึกษาไพโรไลซิสไม้สนที่อุณหภูมิ 700 องศาเซลเซียสโดยมีตัวเร่งปฏิกิริยา K₂CO₃ และ Ca(OH)₂ ร่วมด้วย พบว่าเมื่อมีตัวเร่งปฏิกิริยา K₂CO₃ ทำให้ร้อยละผลได้น้ำมันชีวภาพลดลงเนื่องจากส่งเสริมการเกิดปฏิกิริยาขั้นทุติยภูมิขณะที่ตัวเร่งปฏิกิริยา Ca(OH)₂ ทำให้ร้อยละผลได้น้ำมันชีวภาพเพิ่มขึ้นเนื่องจากส่งเสริมการเกิดปฏิกิริยาอีพอลิเมอไรเซชัน และพบว่าการเติมตัวเร่งปฏิกิริยา K₂CO₃ และ Ca(OH)₂ ทำให้มีอัตราการผลิตปล่อยแก๊สในรูปของสารประกอบออกซิเจนมากขึ้นเนื่องจากปฏิกิริยาไฮโดรจีเนชัน, ดีคาร์บอกซิเลชัน และดีคาร์บอนิลเลชัน

Wang และคณะ (2010) ศึกษาไพโรไลซิสซังข้าวโพดที่มีใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาประเภทกรด (MCM-41) และตัวเร่งปฏิกิริยาประเภทเบส (CaO) โดยทำการวิเคราะห์ผลเปรียบเทียบกระบวนการแบบมี และไม่มีตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิค Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งสองประเภทให้องค์ประกอบของผลิตภัณฑ์ที่แตกต่างกัน โดยกระบวนการที่มีตัวเร่งปฏิกิริยา MCM-41 จะได้ผลิตภัณฑ์สารประกอบคาร์บอนิลลดลงร้อยละ 10.2 ขณะที่สารประกอบฟีนอล, ไฮโดรคาร์บอนและมีเทนเพิ่มขึ้นร้อยละ 15.32, 4.29 และ 10.16 ตามลำดับ ในส่วนกระบวนการที่มีตัวเร่งปฏิกิริยา CaO ได้ผลิตภัณฑ์สารประกอบกรดลดลงร้อยละ 75.88 ขณะที่สารประกอบไฮโดรคาร์บอนและมีเทนเพิ่มขึ้นร้อยละ 19.80 และ 51.05 ตามลำดับ ซึ่งสามารถกล่าวได้ว่า CaO เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่สามารถสนับสนุนการสลายตัวของสารประกอบกรดให้กลายเป็นสารประกอบไฮโดรคาร์บอนและมีเทนมากขึ้น และยังพบว่ากระบวนการที่มี CaO มีอัตราการสลายตัวสูงใน 2 ช่วงอุณหภูมิ ได้แก่ 235-310 องศาเซลเซียสมีการสลายตัวร้อยละ 31 โดยน้ำหนัก และช่วง 650-800 องศาเซลเซียส มีการสลายตัวร้อยละ 21 โดยน้ำหนัก

Lin และคณะ (2010) ศึกษาผลของตัวเร่งปฏิกิริยา CaO ที่มีต่อปฏิกิริยาดีออกซิเจนชันในการไพโรไลซิสภายในเครื่องปฏิกรณ์แบบฟลูอิดไคซ์เบดจากการไพโรไลซิสของไม้สน ที่ภาวะอุณหภูมิ 520 องศาเซลเซียส และอัตราการไหลแก๊สพา50 ลิตรต่อนาที พบว่าองค์ประกอบออกซิเจนในน้ำมันชีวภาพเมื่อไม่มีตัวเร่งปฏิกิริยามีค่าเท่ากับร้อยละ 39 และที่อัตราส่วนของ CaO ต่อชีวมวลเท่ากับ 1, 2, 3, 4 และ 5 มีองค์ประกอบออกซิเจนในน้ำมันชีวภาพมีค่าร้อยละ 39, 39, 36, 32, และ 31 โดยน้ำหนัก ตามลำดับ ซึ่งแสดงให้เห็นว่าปริมาณออกซิเจนลดลงเมื่อมีอัตราส่วนของ CaO ต่อชีวมวลมากขึ้น และที่อัตราส่วนของ CaO ต่อชีวมวลเท่ากับ 5 ทำให้ได้น้ำมันชีวภาพที่มีปริมาณออกซิเจนลดลงถึงร้อยละ 21 นอกจากนี้ในการวิเคราะห์องค์ประกอบน้ำมันด้วย Gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS) พบว่าน้ำมันชีวภาพที่มีปริมาณออกซิเจนสูงจะมีแอล-กลูโคส (laevoglucose), กรดฟอร์มิกและกรดแอสติก ซึ่งมีปริมาณลดลงเมื่อใช้ CaO เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาร่วมด้วย และพบว่ามี “the active quasi-CO₂ intermediates” ด้วย นอกจากนี้สารประกอบที่เกิดจากปฏิกิริยา ดีไฮเดรชัน เช่น เฟอรัฟอรอล (furfural), เฟอรัฟูริลแอลกอฮอล์ (furfuryl alcohol) มีปริมาณมากขึ้น แสดงให้เห็นว่าการเติม CaO ช่วยส่งเสริมการเกิดปฏิกิริยาดีไฮเดรชัน และการวิเคราะห์ผลิตภัณฑ์ของแข็งด้วยวิธี X-ray diffraction กับวิธี Fourier transform infrared พบว่ามีสารประกอบเกลือแคลเซียมเกิดขึ้นที่อุณหภูมิ 350 องศาเซลเซียสและสลายตัวที่อุณหภูมิต่ำกว่า 400 องศาเซลเซียส

Sun และคณะ (2010) ศึกษาการทำให้เป็นของเหลว (Liquefaction) ของต้นเพาโลเนีย ปริมาณ 60 กรัม ร่วมกับน้ำ 360 กรัม โดยใช้ Fe และ Na₂CO₃ เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในเครื่องปฏิกรณ์

ความดันสูงขนาด 1000 มิลลิเมตร ที่สภาวะอุณหภูมิ 280-360 องศาเซลเซียส, เวลาการเกิดปฏิกิริยา 10 นาที พบว่าผลได้น้ำมันชีวภาพสูงสุดร้อยละ 36.34 เมื่อเติมตัวเร่งปฏิกิริยา Fe และได้ผลิตภัณฑ์ของแข็งน้อยที่สุดเมื่อเติมตัวเร่งปฏิกิริยา Na_2CO_3 นอกจากนี้การวิเคราะห์น้ำมันชีวภาพด้วยวิธี GC-MS กับวิธี FT-IR พบว่าน้ำมันชีวภาพมีสารประกอบฟีนอล, คีโตน, กรดอินทรีย์, เอสเทอร์, สารประกอบเบนซีน, สารประกอบแอลเคนสายโซ่ยาว และสารประกอบแอลดีไฮด์ ซึ่งความแตกต่างของปริมาณสารประกอบในน้ำมันชีวภาพขึ้นอยู่กับตัวเร่งปฏิกิริยาและปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยาที่แตกต่างกัน

Xiu และคณะ (2010) ศึกษาปัจจัยการดำเนินงาน (อุณหภูมิ, เวลาการเกิดปฏิกิริยา และความดันเริ่มต้น) ในการไฮโดรเทอร์มัลไพโรไลซิสของปุ๋ยคอก พบว่าการเพิ่มอุณหภูมิจาก 260 องศาเซลเซียส เป็น 340 องศาเซลเซียสส่งผลให้ผลได้น้ำมันชีวภาพสูงขึ้นจากร้อยละ 14.9 เป็นร้อยละ 24.2 และการไฮโดรเทอร์มัลไพโรไลซิสของปุ๋ยคอกเกิดขึ้นอย่างสมบูรณ์เมื่อใช้เวลาในการเกิดปฏิกิริยา 15 นาที นอกจากนี้ ความดันของแก๊สไนโตรเจนเริ่มต้นที่สูงขึ้นส่งผลให้ร้อยละผลได้น้ำมันชีวภาพสูงขึ้น ดังนั้นภาวะที่เหมาะสมของกระบวนการไฮโดรเทอร์มัลไพโรไลซิสของปุ๋ยคอก คือ อุณหภูมิ 340 องศาเซลเซียส, เวลาในการเกิดปฏิกิริยา 15 นาที และความดันเริ่มต้น 100 ปอนด์ต่อตารางนิ้ว

บทที่ 3

เครื่องมือและวิธีการทดลอง

งานวิจัยนี้ทำการศึกษาผลของโลหะแอลคาไลและแอลคาไลน์เอิร์ทที่มีต่อการลดปริมาณออกซิเจนในน้ำมันชีวภาพจากกระบวนการไฮโดรเทอร์มัลไพโรไลซิสสภาวะกึ่งยักซ์และศึกษาผลของปัจจัยดำเนินการต่างๆ ต่อประสิทธิภาพการลดปริมาณออกซิเจนในน้ำมันชีวภาพ

3.1 สารตั้งต้นและสารเคมี

- 1) กระจกยักซ์ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 75 – 150 ไมโครเมตร
- 2) ตัวเร่งปฏิกิริยาโพแทสเซียมคาร์บอเนต (K_2CO_3)
- 3) ตัวเร่งปฏิกิริยาโซเดียมคาร์บอเนต (Na_2CO_3)
- 4) ตัวเร่งปฏิกิริยาแคลเซียมไฮดรอกไซด์ ($Ca(OH)_2$)
- 5) ตัวเร่งปฏิกิริยาแคลเซียมออกไซด์ (CaO)
- 6) ไตคลอโรมีเทน (CH_2Cl_2)
- 7) แก๊สไนโตรเจน 99.99% จาก บริษัท แพรกแอร์ (ประเทศไทย) จำกัด
- 8) น้ำปราศจากไอออน

3.2 เครื่องมือและอุปกรณ์ที่ใช้ในการทดลอง

3.2.1 อุปกรณ์ที่ใช้ในการเตรียมกระจกยักซ์

1. เครื่องบดชีวมวลชนิดหยาบ
2. เครื่องบดชีวมวลชนิดละเอียด
3. ตะแกรงร่อนขนาด 75 และ 150 ไมโครเมตร
4. เครื่องเขย่าตะแกรงร่อน (SieveShaker)

3.2.2 เครื่องปฏิกรณ์แรงดันสูง (Parr reactor)

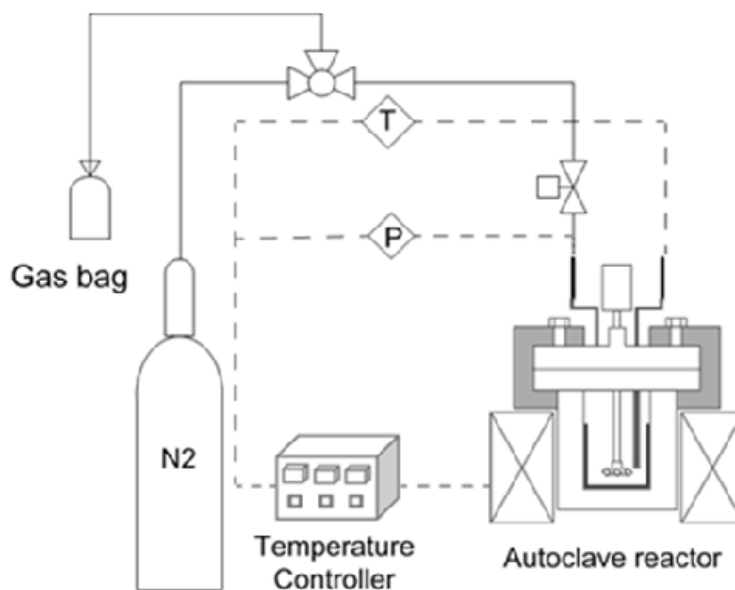
เครื่องปฏิกรณ์แรงดันสูง ผลิตโดยบริษัทParr Instrument Company (รูปที่ 3.1) ปริมาตร250 มิลลิลิตร ตัวเครื่องปฏิกรณ์ทำจากเหล็กกล้าไร้สนิม (stainless steel No. 316) ประกอบด้วยส่วนให้ความร้อน (Heater) อุปกรณ์ควบคุมอุณหภูมิพร้อมชุดควบคุมอุณหภูมิ (Temperature Controller) มาตรวัดความดัน (pressure gauge) ระบบหล่อเย็น (cooling system) และอุปกรณ์การกวนซึ่งประกอบด้วยใบกวนพร้อมชุดควบคุมและวัดความเร็วรอบของใบกวน โดยตัวเครื่องและอุปกรณ์ประกอบสามารถทำงานที่อุณหภูมิสูงสุดไม่เกิน 500 องศาเซลเซียส และความดันสูงสุดไม่เกิน350 บาร์



รูปที่ 3.1 เครื่องปฏิกรณ์แรงดันสูง (Parr reactor)

3.2.3 อุปกรณ์ที่ใช้ร่วมกับเครื่องปฏิกรณ์แรงดันสูงประกอบด้วยส่วนต่างๆ ดังต่อไปนี้

1. ถ้วยแก้ว ขนาด 150 มิลลิลิตร
2. ถังแก๊สไนโตรเจน ความบริสุทธิ์ 99.99 เปอร์เซ็นต์
3. ถุงเก็บแก๊สตัวอย่าง (sampling bag) ขนาด 2 ลิตร



รูปที่ 3.2 แบบจำลองของอุปกรณ์ต่างๆที่ใช้ร่วมกับเครื่องปฏิกรณ์แรงดันสูง

3.2.4 อุปกรณ์การกรอง

อุปกรณ์การกรองประกอบด้วยกรวยบุชเนอร์ (Buchner funnel) ขวดกรอง (Suction or filter flask) เครื่องดูดอากาศ (Aspirator) และกระดาษกรอง Whatman No.42

3.2.5 เครื่องวิเคราะห์แบบแยกธาตุ (CHN analyzer)

งานวิจัยนี้ทำการวิเคราะห์ธาตุองค์ประกอบคาร์บอน ไฮโดรเจน และไนโตรเจน ในตัวอย่างชีวมวลและน้ำมันชีวภาพ ด้วยเครื่องวิเคราะห์แบบแยกธาตุ ยี่ห้อ Leco รุ่น CHN-2000 ดังแสดงในรูปที่ 3.3 ซึ่งผลการวิเคราะห์คิดเป็นร้อยละธาตุองค์ประกอบแต่ละชนิดโดยน้ำหนักของชีวมวลหรือน้ำมันชีวภาพที่ทำการวิเคราะห์



รูปที่ 3.3 เครื่องวิเคราะห์แบบแยกธาตุ (CHN analyzer)

3.2.6 เครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี(Gas chromatography)

งานวิจัยนี้ทำการวิเคราะห์องค์ประกอบและปริมาณของแก๊สผลิตภัณฑ์ที่ได้จากกระบวนการไฮโดรเทอร์มัลไพโรไลซิส ด้วยเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟียี่ห้อ Shimadzu รุ่น GC-2014 ดังแสดงในรูปที่ 3.4 โดยภาวะที่ใช้ในการวิเคราะห์แก๊สผลิตภัณฑ์แสดงดังตารางที่ 3.1



รูปที่ 3.4 เครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี (Gas chromatography)

ตารางที่ 3.1 ภาวะที่ใช้ในการวิเคราะห์ผลิตภัณฑ์แก๊สด้วยเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี (Gas chromatography)

แก๊สพา (carrier gas)	แก๊สอาร์กอน (Ar)
ชนิดคอลัมน์	Unibeads C packedcolumn
อุณหภูมิการฉีด (injector temperature)	120 องศาเซลเซียส
อุณหภูมิคอลัมน์ (oven column temperature)	50 ถึง 180 องศาเซลเซียส
ระบบตรวจวัด (detector)	ระบบวัดสภาพการนำความร้อน (TCD)

3.2.7 เครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี-แมสสเปกโทรเมตรี (Gas chromatography-Mass spectrometry)

งานวิจัยนี้ทำการวิเคราะห์องค์ประกอบของน้ำมันชีวภาพที่ได้จากกระบวนการไฮโดรเทอร์มัลไพโรไลซิส ด้วยเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี-แมสสเปกโทรเมตรี (GC-MS) ยี่ห้อ shimadzu รุ่น GC-2010 ดังแสดงในรูปที่ 3.5 โดยภาวะที่ใช้ในการวิเคราะห์องค์ประกอบของน้ำมันชีวภาพแสดงดังตารางที่ 3.2



รูปที่ 3.5 เครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี-แมสสเปกโทรเมตรี (gas chromatography-mass spectrometry, GC-MS)

ตารางที่ 3.2 ภาวะที่ใช้ในการวิเคราะห์แก๊สด้วยเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี-แมสสเปกโตรเมตรี (gas chromatography-mass spectrometry)

แก๊สพา (carrier gas)	แก๊สฮีเลียม (He)
ชนิดคอลัมน์	DB-5 column
อุณหภูมิการฉีด (injector temperature)	180 องศาเซลเซียส
อุณหภูมิคอลัมน์ (oven column temperature)	40 ถึง 200 องศาเซลเซียส
อุณหภูมิท่อส่งผ่าน (transfer line temperature)	200 องศาเซลเซียส
อุณหภูมิในการผลิตไอออน (ion source temperature)	200 องศาเซลเซียส

3.3 ขั้นตอนการดำเนินการวิจัย

3.3.1 การเตรียมกระถินยักษ์

บดและคัดขนาดไม้กระถินยักษ์ให้มีเส้นผ่านศูนย์กลาง 75 ถึง 150 ไมโครเมตรด้วยเครื่องเขย่าตะแกรงร่อนขนาด 75 และ 150 ไมโครเมตร นำกระถินยักษ์ตามขนาดที่ต้องการไปอบเพื่อไล่ความชื้นที่อุณหภูมิ 110 องศาเซลเซียส เป็นเวลาอย่างน้อย 6 ชั่วโมงเพื่อใช้เป็นสารตั้งต้นในการศึกษาวิจัย

3.3.2 กระบวนการไฮโดรเทอร์มัลไพโรไลซิส

1. ชั่งกระถินยักษ์ 15 กรัม ผสมกับน้ำปราศจากประจุในอัตราส่วนโดยน้ำหนักของน้ำต่อกระถินยักษ์ที่กำหนด (2 : 1 และ 4 : 1) และชั่งตัวเร่งปฏิกิริยา (K_2CO_3 , Na_2CO_3 , $Ca(OH)_2$, CaO) ร้อยละ 0-20 โดยน้ำหนักของกระถินยักษ์ใส่ในเครื่องปฏิกรณ์

2. ประกอบเครื่องปฏิกรณ์ทำการไล่อากาศ, แก๊สที่คงค้างหรือแก๊สปนเปื้อนภายในเครื่องปฏิกรณ์ด้วยแก๊สไนโตรเจน จากนั้นอัดความดันแก๊สไนโตรเจนเริ่มต้น 10 บาร์เพื่อควบคุมให้ตัวทำละลาย (น้ำ) ยังคงสถานะของเหลวระหว่างที่ได้รับความร้อนจนถึงภาวะอุณหภูมิที่ต้องการศึกษา (300-425 องศาเซลเซียส) ตั้งค่าความเร็วรอบของใบกวน 200 รอบต่อนาที ใช้เวลาในการทำปฏิกิริยา 10-60 นาที โดยเริ่มนับเวลาเมื่ออุณหภูมิในเครื่องปฏิกรณ์ถึงค่าอุณหภูมิที่กำหนด

3. เมื่อครบระยะเวลาในการทำปฏิกิริยา ทำการลดอุณหภูมิของเครื่องปฏิกรณ์จนถึง 30 องศาเซลเซียส

4. ทำการเก็บตัวอย่างผลิตภัณฑ์แก๊สด้วยถุงบรรจุแก๊สขนาด 2 ลิตร และนำไปวิเคราะห์องค์ประกอบแก๊สด้วยเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี (GC)

5. ทำการเก็บผลิตภัณฑ์ของเหลวและถ่านชาร์ โดยการกรองแยกถ่านชาร์ด้วยกระดาษกรองWhatman No.42และนำถ่านชาร์ที่ได้ไปอบเพื่อไล่ความชื้นที่อุณหภูมิ 110 องศาเซลเซียส เป็นเวลาอย่างน้อย 6 ชั่วโมง แล้วจึงนำไปชั่งน้ำหนักเพื่อคำนวณหาร้อยละของถ่านชาร์ที่ได้

6. ทำการแยกน้ำมันชีวภาพจากผลิตภัณฑ์ของเหลวโดยการชะด้วยตัวทำละลายไดคลอโรมีเทน ซึ่งของเหลวจะแบ่งเป็น 2 ชั้น ได้แก่ ชั้นของน้ำ (ด้านบน) และชั้นของตัวทำละลายไดคลอโรมีเทน (ด้านล่าง) นำชั้นของตัวทำละลายไดคลอโรมีเทนมาระเหยที่อุณหภูมิ 40 องศาเซลเซียสเพื่อระเหยแยกตัวทำละลายออกจากผลิตภัณฑ์น้ำมันชีวภาพที่ได้จากกระบวนการ

7. ชั่งน้ำหนักน้ำมันชีวภาพที่เหลือภายหลังการระเหย และนำไปคำนวณหาร้อยละผลได้ผลิตภัณฑ์ นำน้ำมันชีวภาพที่ได้ไปวิเคราะห์แบบแยกธาตุ และองค์ประกอบของน้ำมันด้วยเครื่อง CHN analyzerและ GC-MSตามลำดับ

การศึกษากระบวนการไฮโดรเทอร์มัลไพโรไลซิสของกระถินยักษ์ด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะกลุ่มแอลคาไลและแอลคาไลน์เอิร์ท(K_2CO_3 , Na_2CO_3 , $Ca(OH)_2$, CaO) มีตัวแปรที่ศึกษา ดังนี้

ก. อุณหภูมิของกระบวนการไฮโดรเทอร์มัลไพโรไลซิส (300, 375 และ 425 องศาเซลเซียส)

ทำการทดลองที่ความดันไนโตรเจนเริ่มต้น 10 บาร์ กระถินยักษ์ 15 กรัม (สำหรับการทดลองที่กำหนดอุณหภูมิเท่ากับ 300 และ 375 องศาเซลเซียส) หรือกระถินยักษ์ 7.5 กรัม (สำหรับการทดลองที่กำหนดอุณหภูมิเท่ากับ 425 องศาเซลเซียส) ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาร้อยละ 5 โดยน้ำหนัก ตัวทำละลาย (น้ำปราศจากไอออน) 60 กรัม (อัตราส่วนน้ำต่อกระถินยักษ์เท่ากับ 4 ต่อ 1 โดยน้ำหนัก) และเวลาในการเกิดปฏิกิริยา 60 นาที

ข. ชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะแอลคาไลและแอลคาไลน์เอิร์ท(K_2CO_3 , Na_2CO_3 , $Ca(OH)_2$, CaO ในสัดส่วน 5, 10 และ 20 โดยน้ำหนักของชีวมวล)

ทำการทดลองที่อุณหภูมิ 425 องศาเซลเซียส ความดันไนโตรเจนเริ่มต้น 10 บาร์ กระถินยักษ์ 7.5 กรัม ตัวทำละลาย (น้ำปราศจากประจุ) อัตราส่วนน้ำต่อกระถินยักษ์เท่ากับ 4 ต่อ 1 โดยน้ำหนัก ซึ่งเท่ากับ 30 กรัม และเวลาในการเกิดปฏิกิริยา 60 นาที

ค. เวลาในการเกิดปฏิกิริยา(10, 30 และ 60 นาที)

ทำการทดลองที่อุณหภูมิ 375 องศาเซลเซียส ความดันไนโตรเจนเริ่มต้น 10 บาร์ กระถินยักษ์ 15 กรัม ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาร้อยละ 5 โดยน้ำหนัก ตัวทำละลาย (น้ำปราศจากประจุ) 60 กรัม (อัตราส่วนน้ำต่อกระถินยักษ์เท่ากับ 4 ต่อ 1 โดยน้ำหนัก)

ง. อัตราส่วนระหว่างตัวทำละลายน้ำกับกระถินยักษ์โดยน้ำหนัก(อัตราส่วนน้ำต่อกระถินยักษ์เท่ากับ 4 ต่อ 1 และ 2 ต่อ 1 โดยน้ำหนัก)

ทำการทดลองที่อุณหภูมิ 375 องศาเซลเซียส ความดันไนโตรเจนเริ่มต้น 10 บาร์ กระถินยักษ์ 15 กรัม ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาร้อยละ 5 โดยน้ำหนักของซีวมวล และเวลาในการเกิดปฏิกิริยา 60 นาที

บทที่ 4

ผลการทดลองและอภิปรายผลการทดลอง

งานวิจัยนี้ทำการศึกษาผลของโลหะแอลคาไลและแอลคาไลเอิร์ทที่มีต่อการลดปริมาณออกซิเจนในน้ำมันชีวภาพจากกระบวนการไฮโดรเทอร์มัลไพโรไลซิสกระถินยักษ์และศึกษาภาวะที่เหมาะสมในการผลิตน้ำมันชีวภาพที่มีปริมาณออกซิเจนต่ำด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มัลไพโรไลซิสภายในเครื่องปฏิกรณ์แรงดันสูง โดยศึกษาอิทธิพลของปัจจัยดำเนินการต่างๆ ได้แก่ อุณหภูมิของกระบวนการไฮโดรเทอร์มัลไพโรไลซิส, เวลาในการเกิดปฏิกิริยา, อัตราส่วนของน้ำต่อชีวมวล และชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีต่อร้อยละผลได้และองค์ประกอบของน้ำมันชีวภาพ โดยทำการวิเคราะห์องค์ประกอบของผลิตภัณฑ์น้ำมันชีวภาพที่ได้จากกระบวนการไฮโดรเทอร์มัลไพโรไลซิสที่ภาวะต่างๆ ด้วยเครื่องมือวิเคราะห์แบบแยกธาตุ (CHN Analyzer) และเทคนิคแก๊สโครมาโทกราฟี-แมสสเปกโทรเมตรี (GC/MS) และวิเคราะห์องค์ประกอบผลิตภัณฑ์แก๊สด้วยเทคนิคแก๊สโครมาโทกราฟี (GC) ซึ่งสามารถแบ่งผลการทดลองได้เป็น 6 ส่วน ดังนี้

- ผลการวิเคราะห์องค์ประกอบทางเคมีของกระถินยักษ์ ได้แก่ การวิเคราะห์แบบประมาณ (proximate analysis) และการวิเคราะห์แบบแยกธาตุ (ultimate analysis)
- ผลการวิเคราะห์พฤติกรรมการสลายตัวทางความร้อนของกระถินยักษ์ด้วยเครื่อง Thermogravimetric analyzer (TG-DTA)
- ผลของชนิดตัวเร่งปฏิกิริยา
 - ผลของชนิดตัวเร่งปฏิกิริยาต่อร้อยละผลได้ของน้ำมันชีวภาพ
 - ผลของชนิดตัวเร่งปฏิกิริยาต่อปริมาณออกซิเจนในน้ำมันชีวภาพ
- ผลของอุณหภูมิไฮโดรเทอร์มัลไพโรไลซิส
 - ผลของอุณหภูมิไฮโดรเทอร์มัลไพโรไลซิสต่อร้อยละผลได้ของน้ำมันชีวภาพ
 - ผลของอุณหภูมิไฮโดรเทอร์มัลไพโรไลซิสต่อปริมาณออกซิเจนในน้ำมันชีวภาพ

- ผลของเวลาในการเกิดปฏิกิริยา
 - ผลของเวลาในการเกิดปฏิกิริยาต่อร้อยละผลได้ของน้ำมันชีวภาพ
 - ผลของเวลาในการเกิดปฏิกิริยาต่อปริมาณออกซิเจนในน้ำมันชีวภาพ

- ผลของอัตราส่วนระหว่างน้ำต่อชีวมวล
 - ผลของอัตราส่วนระหว่างน้ำต่อชีวมวลต่อร้อยละผลได้ของน้ำมันชีวภาพ
 - ผลของอัตราส่วนระหว่างน้ำต่อชีวมวลต่อปริมาณออกซิเจนในน้ำมันชีวภาพ

- องค์ประกอบทางเคมีของชีวมวล

ตารางที่ 4.1 แสดงข้อมูลการวิเคราะห์แบบประมาณ (proximate analysis) และแบบแยกธาตุ (ultimate analysis) ของกระถินยักษ์พบว่า กระถินยักษ์มีองค์ประกอบของสารระเหยสูงถึงร้อยละ 79.48 ขณะที่ปริมาณคาร์บอนคงตัวต่ำร้อยละ 8.78 และเมื่อพิจารณาองค์ประกอบธาตุ พบว่า อัตราส่วนระหว่างออกซิเจนต่อคาร์บอนของกระถินยักษ์มีค่าเท่ากับ 0.86 ถือว่ามีค่ามากเมื่อเทียบกับชีวมวลโดยทั่วไป ซึ่งจะมีอัตราส่วนระหว่างออกซิเจนต่อคาร์บอนมากกว่า 0.3 (Yang et al., 2008) ดังนั้นน้ำมันชีวภาพจากกระถินยักษ์ที่ไม่ได้ผ่านกระบวนการปรับปรุงคุณภาพ จึงมีปริมาณออกซิเจนสูงด้วย ดังแสดงในตารางที่ 4.2 ซึ่งปริมาณออกซิเจนในน้ำมันชีวภาพนี้ส่งผลโดยตรงต่อคุณภาพของน้ำมันชีวภาพ

ตารางที่ 4.1 ผลการวิเคราะห์แบบประมาณ (proximate analysis) และแบบแยกธาตุ (ultimate analysis) ของกระถินยักษ์

การวิเคราะห์แบบประมาณ (ร้อยละโดยน้ำหนัก, as received)	
ความชื้น (Moisture)	9.68
สารระเหย (Volatile matter)	79.48
คาร์บอนคงตัว (Fixed carbon)*	8.78
เถ้า (Ash)	2.06
การวิเคราะห์แบบแยกธาตุ (ร้อยละโดยน้ำหนัก, daf)	
คาร์บอน (C)	49.99
ไฮโดรเจน (H)	6.19
ไนโตรเจน (N)	0.81
ออกซิเจน (O)*	43.01
ค่าความร้อน (MJ/kg) (daf)	18.92

คาร์บอนคงตัว* = 100 - ผลรวมขององค์ประกอบแต่ละชนิดยกเว้นคาร์บอนคงตัว

ออกซิเจน* = 100 - ผลรวมของปริมาณธาตุแต่ละชนิด

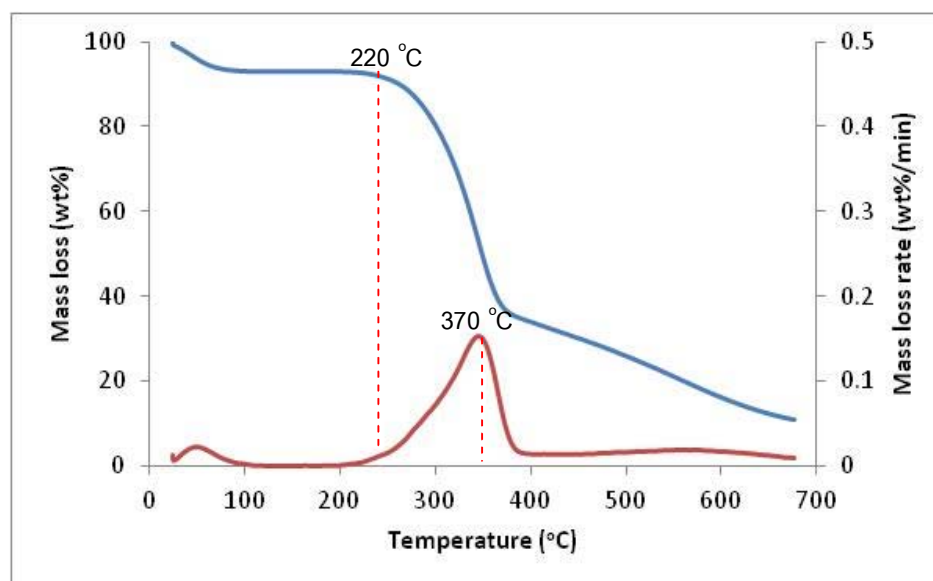
ตารางที่ 4.2 สมบัติของน้ำมันดิบจากกระถินยักษ์ (450 องศาเซลเซียส) ที่ยังไม่ผ่านการปรับปรุงคุณภาพ

การวิเคราะห์แบบแยกธาตุ (ร้อยละโดยน้ำหนัก, daf)	
คาร์บอน (C)	50.36
ไฮโดรเจน (H)	8.09
ไนโตรเจน (N)	0.62
ออกซิเจน (O)*	40.93

ออกซิเจน* = 100 - ผลรวมของปริมาณธาตุแต่ละชนิด

● พฤติกรรมการสลายตัวทางความร้อนของชีวมวล

รูปที่ 4.1 แสดงพฤติกรรมการสลายตัวทางความร้อนของกระถินยักษ์จากการวิเคราะห์ด้วยเครื่อง Thermogravimetric analyzer (TG-DTA) ภายใต้บรรยากาศเฉื่อย ที่ช่วงอุณหภูมิ 30 ถึง 700 องศาเซลเซียส อัตราการให้ความร้อน 20 องศาเซลเซียสต่ออนาที พบว่า กระถินยักษ์เริ่มมีการสลายตัวที่อุณหภูมิประมาณ 220 องศาเซลเซียส และมีอัตราการสลายตัวสูงสุดที่อุณหภูมิประมาณ 370 องศาเซลเซียส ซึ่งจากการวิเคราะห์พฤติกรรมการสลายตัวทางความร้อนของกระถินยักษ์ ทำให้ทราบช่วงอุณหภูมิที่เหมาะสมที่จะใช้ในการศึกษา โดยในงานวิจัยนี้ทำการศึกษาอุณหภูมิของกระบวนการไฮโดรเทอร์มัลไพโรไลซิส ในช่วง 300-425 องศาเซลเซียส



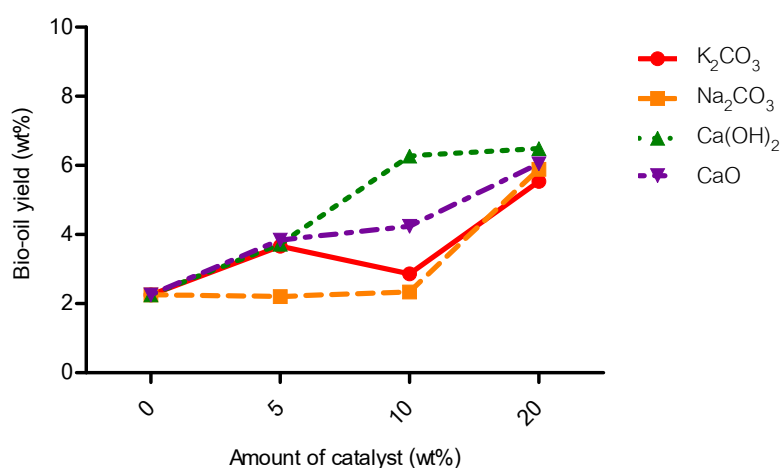
รูปที่ 4.1 พฤติกรรมการสลายตัวทางความร้อนของกระถินยักษ์จากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค TG-DTA

● ผลของโลหะแอลคาไลและแอลคาไลน์เอิร์ท

จากการศึกษาผลของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ภาวะอุณหภูมิ 425 องศาเซลเซียส ความดันไนโตรเจน เริ่มต้น 10 บาร์ กระดิ่งยักซ์ 7.5 กรัม ตัวทำละลาย (น้ำปราศจากประจุ) 30 กรัม (อัตราส่วนน้ำต่อกระดิ่งยักซ์เท่ากับ 4 ต่อ 1 โดยน้ำหนัก) และเวลาในการเกิดปฏิกิริยา 60 นาที สามารถแสดงและอภิปรายผลได้ดังนี้

- ผลของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะแอลคาไลและแอลคาไลน์เอิร์ทต่อร้อยละผลได้ของน้ำมันชีวภาพ

ผลของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะแอลคาไลและแอลคาไลน์เอิร์ทต่อร้อยละผลได้ของน้ำมันชีวภาพ แสดงดังรูปที่ 4.2 จากการทดลองพบว่า เมื่อเพิ่มปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาจากร้อยละ 5 เป็นร้อยละ 20 โดยน้ำหนัก ร้อยละผลได้ของน้ำมันชีวภาพมีแนวโน้มเพิ่มขึ้น ทั้งนี้เนื่องจากโลหะแอลคาไลและแอลคาไลน์เอิร์ท มีส่วนช่วยเร่งการเกิดปฏิกิริยาไฮโดรไลซิส ทำให้น้ำแตกตัวเป็นไฮโดรเดียมไอออน (H^+) และไฮดรอกไซด์ไอออน (OH^-) ส่งผลให้กระดิ่งยักซ์เกิดการสลายตัวของได้ดีขึ้น โดยกรณีที่มีโพแทสเซียมคาร์บอเนตเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ให้ร้อยละผลได้ของน้ำมันชีวภาพสูงสุดที่ ร้อยละ 5.54 โดยน้ำหนัก กรณีที่มีโซเดียมคาร์บอเนตเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา จะให้ร้อยละผลได้ของน้ำมันชีวภาพสูงสุดที่ ร้อยละ 5.89 โดยน้ำหนัก กรณีที่มีแคลเซียมไฮดรอกไซด์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา จะให้ร้อยละผลได้ของน้ำมันชีวภาพสูงสุดที่ ร้อยละ 6.49 โดยน้ำหนัก และกรณีที่มีแคลเซียมออกไซด์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา จะให้ร้อยละผลได้ของน้ำมันชีวภาพสูงสุดที่ ร้อยละ 6.04 โดยน้ำหนัก

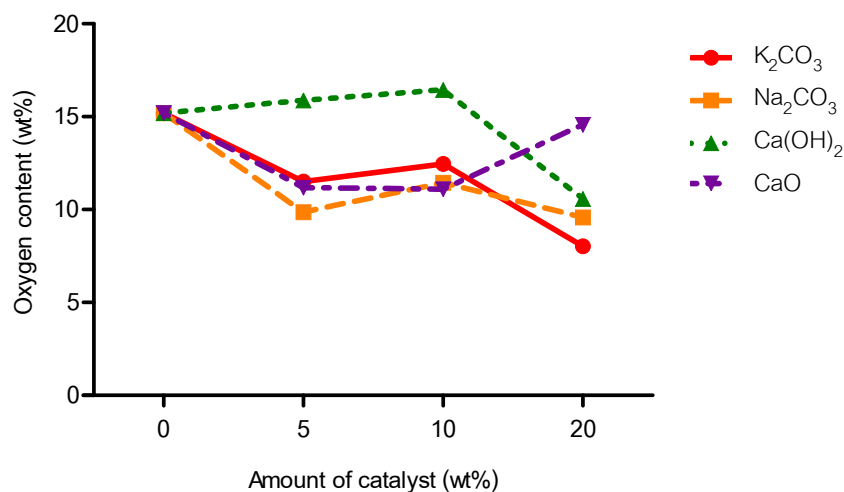


รูปที่ 4.2 ผลของตัวเร่งปฏิกิริยาต่อร้อยละผลได้ของน้ำมันชีวภาพ

ภาวะการทดลอง : ความดันไนโตรเจนเริ่มต้น 10 บาร์, อุณหภูมิ 425 องศาเซลเซียส, อัตราส่วนระหว่างน้ำต่อชีวมวล เท่ากับ 4 ต่อ 1 และเวลาในการเกิดปฏิกิริยา 60 นาที

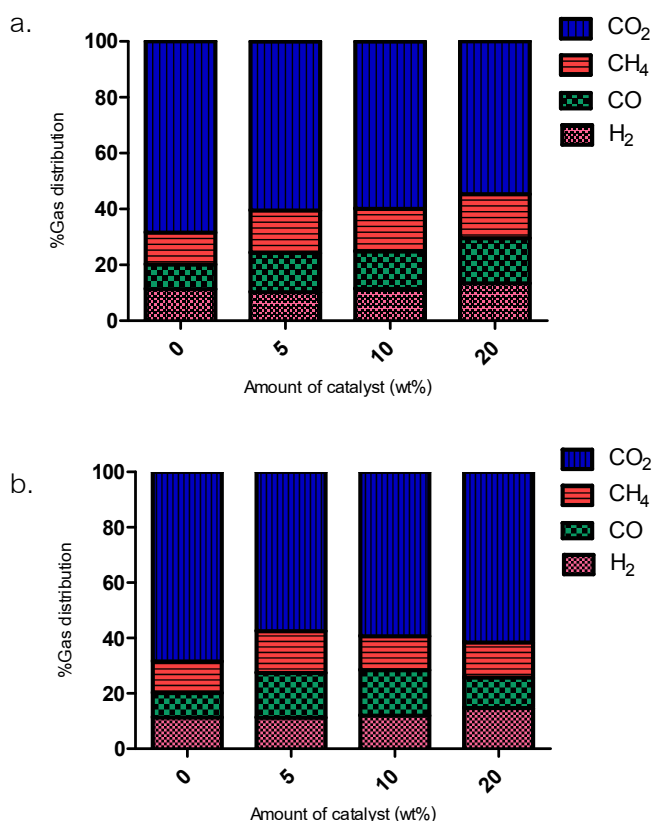
- ผลของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะแอลคาไลและแอลคาไลนอร์เทอ์ต่อปริมาณออกซิเจนในน้ำมันชีวภาพ

ผลของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะแอลคาไลและแอลคาไลนอร์เทอ์ต่อปริมาณออกซิเจนในน้ำมันชีวภาพ แสดงดังรูปที่ 4.3 จากการทดลองพบว่า เมื่อมีการเติมโลหะแอลคาไลซึ่งได้แก่ โพแทสเซียมคาร์บอเนต และโซเดียมคาร์บอเนตในปริมาณที่เพิ่มขึ้นทำให้ปริมาณออกซิเจนในน้ำมันชีวภาพมีแนวโน้มลดลง โดยกรณีที่เติมโพแทสเซียมคาร์บอเนต และ โซเดียมคาร์บอเนตร้อยละ 20 โดยน้ำหนัก จะให้น้ำมันชีวภาพที่มีปริมาณออกซิเจน เท่ากับ ร้อยละ 8.02 และ 9.57 โดยน้ำหนัก ตามลำดับ



รูปที่ 4.3 ผลของโลหะแอลคาไลและแอลคาไลนอร์เทอ์ต่อองค์ประกอบออกซิเจนในน้ำมันชีวภาพ

ภาวะการทดลอง : ความดันไนโตรเจนเริ่มต้น 10 บาร์, อุณหภูมิ 425 องศาเซลเซียส, อัตราส่วนระหว่างน้ำต่อชีวมวล เท่ากับ 4 ต่อ 1 และเวลาในการเกิดปฏิกิริยา 60 นาที



รูปที่ 4.4 ผลของโลหะแอลคาไลต่อองค์ประกอบแก๊ส

(a. โพแทสเซียมคาร์บอเนต b. โซเดียมคาร์บอเนต)

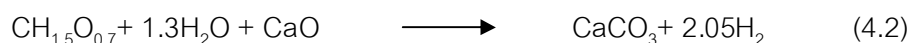
ภาวะการทดลอง : ความดันไฮโดรเจนเริ่มต้น 10 บาร์, อุณหภูมิ 425 องศาเซลเซียส, อัตราส่วนระหว่างน้ำต่อชีวมวล เท่ากับ 4 ต่อ 1 และเวลาในการเกิดปฏิกิริยา 60 นาที

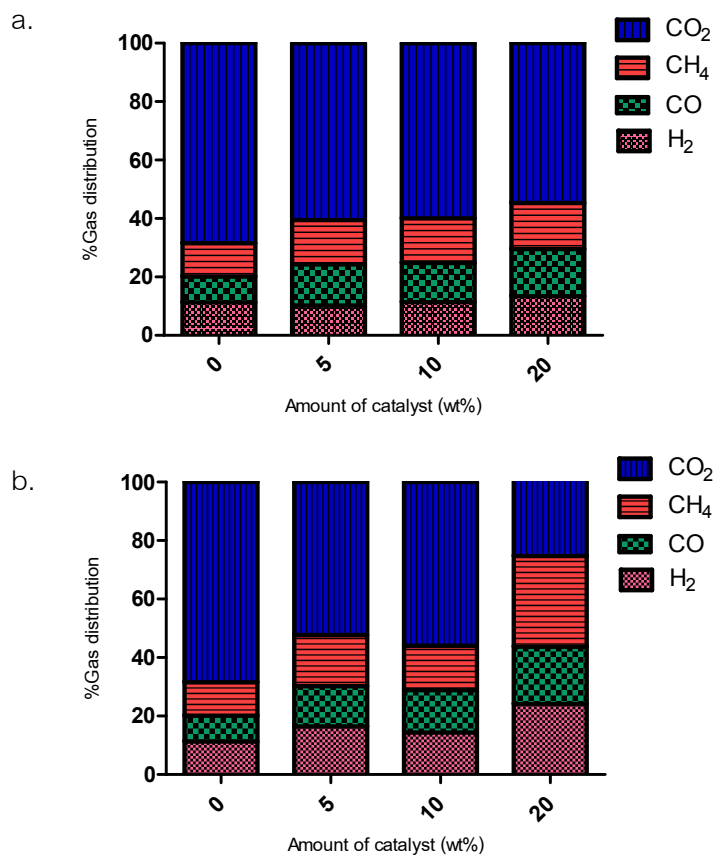
เมื่อพิจารณาผลของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะแอลคาไลต่อองค์ประกอบแก๊ส แสดงดังรูปที่ 4.4 จากการทดลอง พบว่า เมื่อมีการเพิ่มปริมาณโพแทสเซียมคาร์บอเนตและโซเดียมคาร์บอเนต ส่งผลให้สัดส่วนของแก๊สไฮโดรเจนเพิ่มขึ้น เนื่องจากโลหะแอลคาไลช่วยส่งเสริมการเกิดปฏิกิริยา water gas shift (Elliott et al., 1983) ดังสมการ 4.1 โดยในภาวะที่มีตัวทำละลาย (น้ำ) มากเกินไป ทำให้ปฏิกิริยามีแนวโน้มไปข้างหน้าหรือทางด้านขวามากขึ้น ซึ่งทำให้ได้สัดส่วนแก๊สไฮโดรเจนเพิ่มขึ้นด้วย



นอกจากนี้ เมื่อพิจารณาผลของโลหะแอลคาไลต่อปริมาณออกซิเจนในน้ำมันชีวภาพดังรูปที่ 4.3 พบว่า แคลเซียมออกไซด์จะให้น้ำมันชีวภาพที่มีปริมาณออกซิเจนลดลง และมีแนวโน้มลดลง

เมื่อมีการเพิ่มปริมาณแคลเซียมออกไซด์จากร้อยละ 5 เป็น 10 โดยน้ำหนัก ในทางกลับกัน กรณีที่ใช้แคลเซียมไฮดรอกไซด์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา น้ำมันชีวภาพจะมีปริมาณออกซิเจนเพิ่มขึ้น และมีแนวโน้มเพิ่มขึ้นเมื่อเพิ่มปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาจากร้อยละ 10 เป็นร้อยละ 20 โดยน้ำหนัก ผลดังกล่าวสามารถอธิบายได้จากผลของโลหะแอลคาไลน์เอิร์ทต่อองค์ประกอบแก๊ส แสดงดังรูปที่ 4.5 พบว่าในกรณีที่มีการเติมแคลเซียมออกไซด์ในปริมาณที่เพิ่มขึ้นทำให้สัดส่วนของแก๊สไฮโดรเจนเพิ่มขึ้นอย่างเห็นได้ชัดเป็นไปตามสมการที่ 4.2 (Cen et al., 2010) โดยมีชีวมวล น้ำ และแคลเซียมออกไซด์เป็นสารตั้งต้นเกิดปฏิกิริยาได้แคลเซียมคาร์บอเนตและแก๊สไฮโดรเจนเป็นผลิตภัณฑ์ ในขณะที่การเติมแคลเซียมไฮดรอกไซด์มีสัดส่วนของแก๊สไฮโดรเจนแตกต่างกันไม่เด่นชัดนัก เนื่องจากอาจมีปฏิกิริยาข้างเคียงเกิดขึ้น เช่น ปฏิกิริยาคาร์บอนิลเลชัน ทำให้สัดส่วนของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์เพิ่มขึ้น จึงส่งผลให้สัดส่วนของแก๊สไฮโดรเจนลดลง และในกรณีที่มีการเติมแคลเซียมไฮดรอกไซด์ อาจมีแคลเซียมไฮดรอกไซด์บางส่วนเกิดการสลายตัวเป็นแคลเซียมออกไซด์และน้ำ ดังสมการที่ 4.3



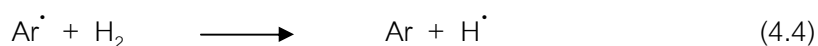


รูปที่ 4.5 ผลของโลหะแอลคาไลน์เอิร์ทต่อองค์ประกอบแก๊ส

(a. แคลเซียมไฮดรอกไซด์ b. แคลเซียมออกไซด์)

ภาวะการทดลอง : ความดันไนโตรเจนเริ่มต้น 10 บาร์, อุณหภูมิ 425 องศาเซลเซียส, อัตราส่วนระหว่างน้ำต่อชีวมวล เท่ากับ 4 ต่อ 1 และเวลาในการเกิดปฏิกิริยา 60 นาที

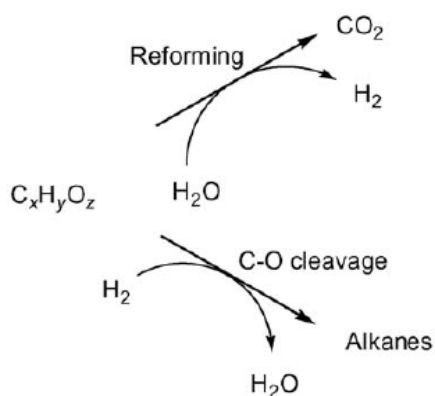
จากรูปที่ 4.4 และ 4.5 พบว่า เมื่อมีการเติมโลหะแอลคาไลและแอลคาไลน์เอิร์ท พบว่า แนวโน้มของสัดส่วนแก๊สไฮโดรเจนเพิ่มขึ้น ซึ่งองค์ประกอบแก๊สไฮโดรเจนที่เพิ่มขึ้นส่งผลให้น้ำมันชีวภาพมีความเสถียรมากขึ้นเนื่องจากไฮโดรเจนมีส่วนช่วยในการแตกโมเลกุลแบบใช้ไฮโดรเจนร่วม (Hydro-cracking) ตัดสายโซ่ยาวของเซลลูโลส เฮมิเซลลูโลส และลิกนิน ซึ่งเป็นองค์ประกอบหลักของชีวมวล เกิดเป็นผลิตภัณฑ์ระหว่างปฏิกิริยา (Intermediates) ก่อนที่จะเกิดปฏิกิริยาต่อเกิดเป็นผลิตภัณฑ์ สารผลิตภัณฑ์ระหว่างปฏิกิริยาได้แก่ สารอนุมูลอิสระแโรมาติก (Aromatic free radical, Ar[•]) ที่แตกตัวจากลิกนิน จะถูกทำให้เสถียรอย่างรวดเร็วด้วยไฮโดรเจนหรืออนุมูลอิสระไฮโดรเจน (Hydrogen free radical, H[•]) เกิดเป็นผลิตภัณฑ์น้ำมันชีวภาพที่เสถียรโดยผ่านกลไกดังสมการที่ 4.4 และ 4.5 (Demirbas, 2000)



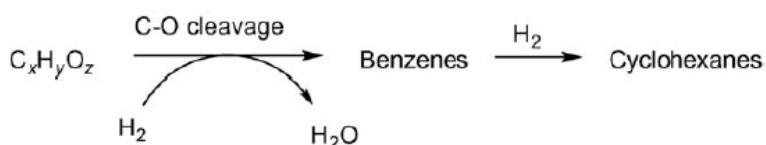


นอกจากนี้แก๊สไฮโดรเจนยังสามารถช่วยกำจัดออกซิเจนออกมาในรูปของน้ำ ผ่านทางปฏิกิริยาไฮโดรดีออกซิจีเนชัน ดังแสดงในรูปที่ 4.6 กล่าวคือ สารประกอบออกซิเจนที่ไม่เสถียรเกิดการสลายพันธะระหว่างคาร์บอนกับออกซิเจน เกิดปฏิกิริยาไฮโดรไลซิส จากนั้นแก๊สไฮโดรเจนหรืออนุมูลอิสระของไฮโดรเจนเข้าไปจับกับออกซิเจนที่หลุดออกมาในรูปของน้ำ (Courtney et al., 2009) ทำให้ได้ผลิตภัณฑ์สุดท้ายที่ไม่มีออกซิเจนเป็นองค์ประกอบ เช่น สารประกอบกลุ่มแอลเคน เบนซีน หรือสารประกอบแอโรมาติก เป็นต้น

Light oxygenates:



Aromatics:

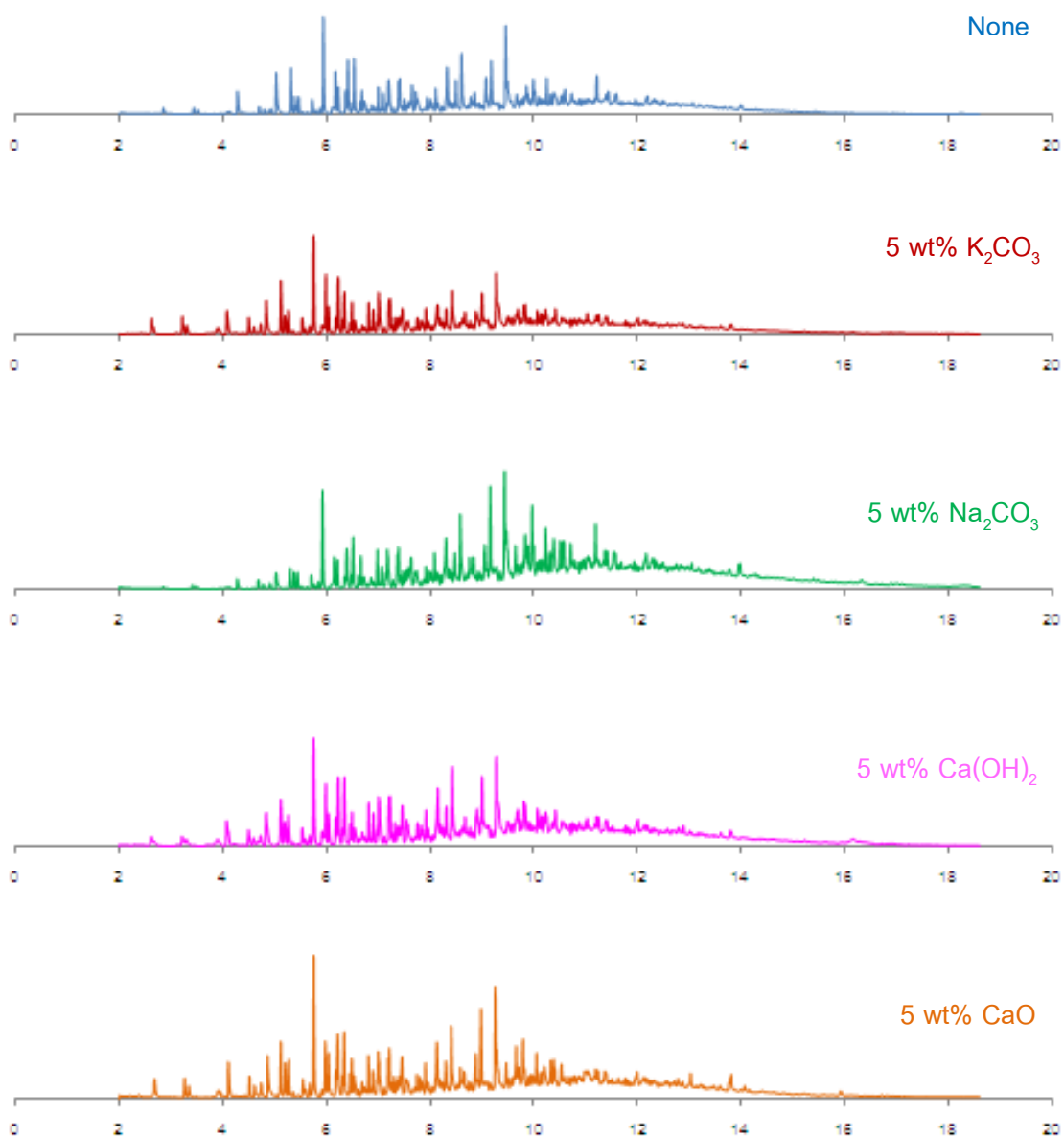


รูปที่ 4.6 กลไกการกำจัดออกซิเจนของสารประกอบออกซิเจนในน้ำมันชีวภาพ

(Courtner et al., 2009)

จากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค GC-MS ได้ลักษณะโครมาโตแกรมแสดงดังรูปที่ 4.7 แสดงผลของตัวเร่งปฏิกิริยาต่อสารประกอบในน้ำมันชีวภาพที่ภาวะอุณหภูมิ 425 องศาเซลเซียส, ความดันไฮโดรเจนเริ่มต้น 10 บาร์, ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาร้อยละ 5 โดยน้ำหนัก, อัตราส่วนระหว่างน้ำต่อชีวมวลเท่ากับ 4 ต่อ 1 และเวลาในการเกิดปฏิกิริยา 60 นาที โดยลักษณะโครมาโตแกรมส่วนใหญ่มีความคล้ายคลึงกัน และสามารถจำแนกองค์ประกอบหลักในน้ำมันชีวภาพได้ แสดงดังตารางที่ 4.3 สารประกอบหลักในน้ำมันชีวภาพได้แก่ อนุพันธ์ฟีนอล, สารประกอบคีโตน, แอลดีไฮด์ และอนุพันธ์

เบนซีน เป็นต้น โดยสารประกอบในกลุ่มฟีนอลถือเป็นองค์ประกอบหลักในน้ำมันชีวภาพโดยอนุพันธ์ฟีนอลดังกล่าว เกิดจากการสลายตัวของหน่วยฟีนิลโพรเพน (Phenylpropane unit) ที่มีมากในองค์ประกอบลิกนินในชีวมวล (Yuan et al., 2007)



รูปที่ 4.7 โครมาโตแกรมของน้ำมันชีวภาพจากไฮโดรเทอร์มัลไพโรไลซิสที่มีตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะ แอลคาไลและแอลคาไลน์เอิร์ท

ภาวะการทดลอง : ความดันไฮโดรเจนเริ่มต้น 10 บาร์, อุณหภูมิ 425 องศาเซลเซียส, อัตราส่วนระหว่างน้ำต่อชีวมวล เท่ากับ 4 ต่อ 1 และเวลาในการเกิดปฏิกิริยา 60 นาที

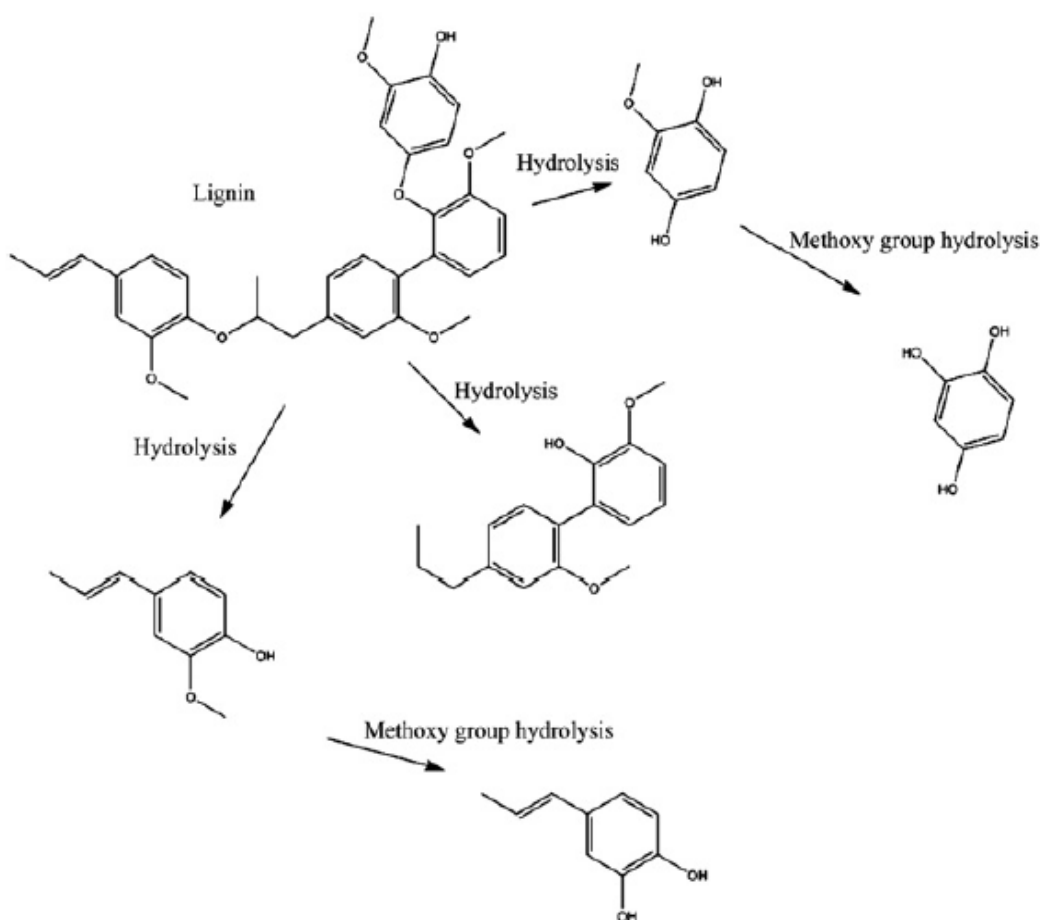
ตารางที่ 4.3 สารประกอบในน้ำมันชีวภาพจากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคGC-MS

Ret.Time	Name	Mol.Form	None	5 wt% Catalyst			
				K ₂ CO ₃	Na ₂ CO ₃	Ca(OH) ₂	CaO
	Oxygenated compounds						
5.123	Phenol	C6H6O	-	1.52	8.32	1.86	2.35
6.555	2,3-dimethyl-2-Cyclopenten-1-one	C7H10O	4.62	3.17	5.15	5.50	3.01
6.888	2-methyl-Phenol	C7H8O	2.00	2.68	11.32	3.68	4.25
6.895	3-methyl-Phenol	C7H8O	5.94	5.68	10.81	6.03	6.13
6.95	2,3,4-trimethyl-2-Cyclopenten-1-one	C8H12O	6.87	1.62	5.70	5.13	3.46
7.649	3-phenyl-2-Propenal	C9H8O	2.41	-	-	1.33	-
8.033	3-ethenyl-Cyclohexanone	C8H12O	-	-	1.12	1.87	-
8.304	2,4-Dimethyl-anisole	C9H12O	-	2.61	-	-	-
8.314	2-ethyl-, methyl ester-Benzoic acid	C10H12O2	-	-	-	-	1.96
8.359	2,3-dimethyl-Phenol	C8H10O	14.23	5.00	14.21	9.45	10.75
8.436	2,3,5,6-tetramethyl-Phenol	C10H14O	-	1.52	1.10	1.75	-
8.617	4-ethyl-Phenol	C8H10O	2.25	2.42	3.06	3.00	3.66
8.871	3,4-Dimethyl-benzaldehyde	C9H10O	-	2.72	1.53	-	-
8.968	2,6-dimethoxy-Phenol	C8H10O3	-	1.89	-	-	2.77
9.006	3,4-dimethyl-Phenol	C8H10O	3.41	9.76	7.79	8.52	6.40
9.287	4-(1-methylethyl)- Benzaldehyde	C10H12O	-	2.16	1.00	2.96	-
9.517	3-ethyl-5-methyl-Phenol	C9H12O	6.45	9.90	12.63	10.82	8.21
9.656	1-ethyl-4-methoxy-Benzene	C9H12O	2.16	-	-	-	2.93
10.209	2,4,5-trimethyl-Phenol	C9H12O	4.17	4.38	5.33	5.98	4.03
10.739	4-(2-propenyl)-Phenol	C11H12O2	2.19	3.13	-	-	2.78
11.158	3,5-Diethylphenol	C10H14O	1.58	1.47	0.76	1.21	1.42
10.008	3-methyl-1,2-Benzenediol	C7H8O2	1.78	-	-	1.75	-
10.418	4-methyl-1,2-Benzenediol	C7H8O2	1.68	-	-	1.27	2.68
10.699	(2-1-methylethyl)-Benzoic acid	C10H12O2	1.44	-	-	-	-
11.048	3,4-Dimethylbenzaldehyde	C9H10O	2.85	-	1.54	2.66	2.23
11.242	2,6-dimethyl-1,4-Benzenediol	C8H10O2	1.81	-	-	3.36	4.63
11.633	2-methyl-6-(2-propenyl)-Phenol	C10H12O	3.17	-	1.68	9.17	-
12.44	2-(2-Methyl-2-propenyl) phenol	C10H12O	3.52	-	0.79	2.65	-

ตารางที่ 4.3(ต่อ) สารประกอบในน้ำมันชีวภาพจากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค GC-MS

Ret.Time	Name	Mol.Form	None	5 wt% Catalyst			
				K ₂ CO ₃	Na ₂ CO ₃	Ca(OH) ₂	CaO
Oxygenated compounds							
13.027	1-Methoxy-4-(1-methyl-2-propenyl)-benzene	C11H14O	2.67	-	-	-	-
13.308	2-Naphthalenol	C10H8O	3.57	4.95	-	-	4.65
14.451	2-methyl-1-Naphthalenol	C11H10O	3.74	7.09	-	-	6.83
14.751	4-Methyl-1-naphthol	C11H10O	1.99	-	-	-	-
14.895	5,7-Dimethyl-1-naphthol	C12H12O	-	-	-	-	4.08
Non oxygenated compounds							
8.127	1-methyl-2-(2-propenyl)-Benzene	C10H12	1.82	-	-	-	-
8.289	(2-methyl-1-propenyl)-Benzene	C10H12	1.44	-	0.83	-	-
9.824	pentamethyl-Benzene	C11H16	2.48	6.65	2.40	1.62	2.57
10.233	hexamethyl-Benzene	C12H18	-	3.32	1.40	2.33	1.38
10.367	1-methyl-Naphthalene	C11H10	-	-	1.53	-	-
10.528	1,3,5-triethyl-Benzene	C12H18	-	6.29	-	4.75	1.60
12.242	3-Ethyl-1,2,4,5-tetramethyl-benzene	C12H18	4.56	3.07	-	-	1.63
12.958	1-(2-butenyl)-2,3-dimethyl-Benzene	C12H16	1.45	-	-	-	-

จากตารางที่ 4.3 เมื่อมีการเติมโพแทสเซียมคาร์บอเนตหรือโซเดียมคาร์บอเนต พบว่า สารประกอบในกลุ่มของคีโตน และสารประกอบในกลุ่มเบนซีนไดออกอล (Retention time ในช่วง 6-7 และ 10-11 นาที) มีปริมาณลดลง นอกจากนี้สารประกอบที่มีความเป็นกรดบางตัวมีแนวโน้มลดลงเมื่อมีการเติมตัวเร่งปฏิกิริยาโพแทสเซียมคาร์บอเนต, โซเดียมคาร์บอเนต, แคลเซียมไฮดรอกไซด์ และแคลเซียมออกไซด์ ทั้งนี้เนื่องมาจาก สารประกอบที่มีความเป็นกรดอาจถูกสะเทินด้วยความเป็นเบสของตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งสี่ชนิดในน้ำ ทำให้สารประกอบดังกล่าวกลายเป็นสารที่มีความเป็นกลาง ส่งผลให้น้ำมันชีวภาพมีความเป็นกรดลดลง (Tan et al., 2011) และในกรณีที่มีการเติมโลหะแอลคาไลและแอลคาไลน์เอิร์ท ทำให้ได้ปริมาณสารประกอบที่เป็นอนุพันธ์ฟีนอลมากขึ้น แสดงให้เห็นว่าตัวเร่งปฏิกิริยาช่วยส่งเสริมการสลายตัวของลิกนิน ซึ่งเป็นสารตั้งต้นของการเกิดสารประกอบอนุพันธ์ฟีนอล แสดงดังรูปที่ 4.8 และในกรณีของสารประกอบกลุ่มเมทอกซีฟีนอลเกิดปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสในภาวะที่มีแอลคาไล ทำให้กลุ่มเมทอกซีถูกกำจัดออกไป ได้ผลิตภัณฑ์เป็นอนุพันธ์ฟีนอลที่มีความหลากหลายมากขึ้น



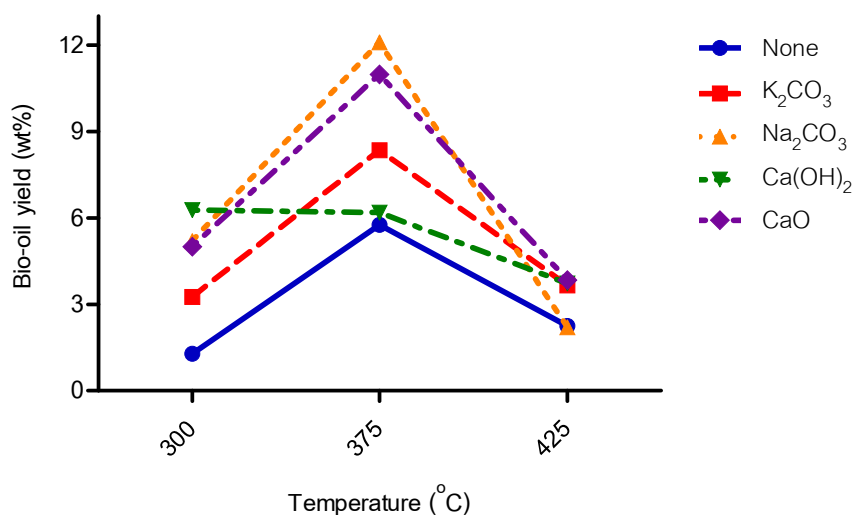
รูปที่ 4.8 แผนผังการสลายตัวของลิกนินและสารประกอบกลุ่มเมทอกซีฟีนอล (Biswas et al., 2006)

- ผลของอุณหภูมิไฮโดรเทอร์มัลไพโรไลซิส

ทำการศึกษาผลของอุณหภูมิไฮโดรเทอร์มัลไพโรไลซิสที่ภาวะความดันไนโตรเจนเริ่มต้น 10 บาร์ กระถินยักษ์ 15 กรัม (สำหรับการทดลองที่กำหนดอุณหภูมิเท่ากับ 300 และ 375 องศาเซลเซียส) หรือกระถินยักษ์ 7.5 กรัม (สำหรับการทดลองที่กำหนดอุณหภูมิเท่ากับ 425 องศาเซลเซียส) ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาร้อยละ 5 โดยน้ำหนัก ตัวทำละลาย (น้ำปราศจากไอออน) อัตราส่วนน้ำต่อกระถินยักษ์เท่ากับ 4 ต่อ 1 โดยน้ำหนัก ซึ่งเท่ากับ 60 กรัม สำหรับภาวะการทดลองที่ใช้กระถินยักษ์ 15 กรัม หรือตัวทำละลาย 30 กรัม สำหรับภาวะการทดลองที่ใช้กระถินยักษ์ 7.5 กรัม และเวลาในการเกิดปฏิกิริยา 60 นาที

■ ผลของอุณหภูมิไฮโดรเทอร์มัลไพโรไลซิสต่อร้อยละผลได้น้ำมันชีวภาพ

ผลของอุณหภูมิไฮโดรเทอร์มัลไพโรไลซิสต่อร้อยละผลได้น้ำมันชีวภาพแสดงดังรูปที่ 4.9 พบว่า ที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส การเติมตัวเร่งปฏิกิริยาทั้ง 4 ชนิดส่งผลให้ร้อยละผลได้น้ำมันชีวภาพมีค่าสูงขึ้น เนื่องจากประจุจากการแตกตัวของโลหะแอลคาไลน์สามารถแทรกเข้าสู่ชีวมวล และช่วยส่งเสริมการสลายพันธะภายในชีวมวลได้ (Yongjie et al., 2006) ประกอบกับการพิจารณาการสลายตัวของกระถินยักษ์ด้วยเทคนิค TG-DTA ซึ่งได้แสดงดังรูปที่ 4.1 แล้วนั้น พบว่า ที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส กรณีที่ไม่มีการเติมตัวเร่งปฏิกิริยา กระถินยักษ์มีอัตราการสลายตัวที่ค่อนข้างต่ำ จึงส่งผลให้ร้อยละผลได้น้ำมันชีวภาพที่ได้จากกระบวนการไฮโดรเทอร์มัลไพโรไลซิสมีค่าต่ำที่สุด

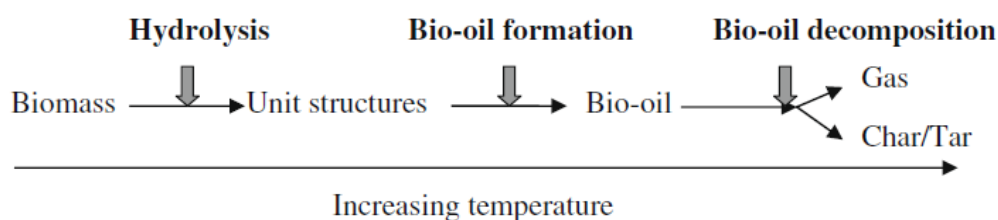


รูปที่ 4.9 ผลของอุณหภูมิไฮโดรเทอร์มัลไพโรไลซิสต่อร้อยละผลได้น้ำมันชีวภาพ

ภาวะการทดลอง : ความดันไนโตรเจนเริ่มต้น 10 บาร์, ตัวเร่งปฏิกิริยาร้อยละ 5 โดยน้ำหนัก, อัตราส่วนระหว่างน้ำต่อชีวมวล เท่ากับ 4 ต่อ 1 และเวลาการเกิดปฏิกิริยา 60 นาที

เมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้นจาก 300 องศาเซลเซียสเป็น 375 องศาเซลเซียส พบว่าร้อยละผลได้น้ำมันชีวภาพมีแนวโน้มสูงขึ้น เนื่องจากที่อุณหภูมิ 375 องศาเซลเซียสเป็นอุณหภูมิที่กระถินยักษ์มีอัตราการสลายตัวสูง และสอดคล้องกับปฏิกิริยาการแตกตัว ซึ่งเป็นปฏิกิริยาดูดความร้อน โดยภาวะที่มีการเติมโซเดียมคาร์บอเนตร้อยละ 5 โดยน้ำหนัก ให้ร้อยละผลได้น้ำมันชีวภาพสูงถึงร้อยละ 12.10 โดยน้ำหนัก และเมื่อเพิ่มอุณหภูมิจาก 375 องศาเซลเซียสเป็น 425 องศาเซลเซียส พบว่าร้อยละผลได้น้ำมันชีวภาพมีแนวโน้มลดลง เนื่องจากที่ภาวะอุณหภูมิสูงเกินไป ส่งผลให้น้ำมันชีวภาพที่เกิดจากการสลายตัวขั้นต้น เกิดปฏิกิริยาขั้นทุติยภูมิหรือปฏิกิริยาการแครกกิง (Cracking)

ทำให้น้ำมันชีวภาพสลายตัวไปเป็นผลิตภัณฑ์แก๊สมากขึ้น (Bobleter et al., 1983) แสดงดังรูปที่ 4.10 นอกจากนี้ในส่วนร้อยละผลได้ของถ่านชาร์มีแนวโน้มลดลงเมื่อมีการเพิ่มอุณหภูมิ แสดงดังตารางที่ 4.4 ถ่านชาร์ที่เกิดขึ้นระหว่างกระบวนการส่วนใหญ่เกิดจากปฏิกิริยาขั้นทุติยภูมิ ได้แก่ ปฏิกิริยาการควบแน่น (Condensation) และปฏิกิริยาไซคลิเซชัน (Cyclization) เมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นทำให้ชาร์ที่เกิดขึ้นสลายตัวได้เป็นแก๊สไฮโดรคาร์บอนเพิ่มขึ้นนอกจากนี้ยังพบว่าที่อุณหภูมิสูงโมเลกุลไฮโดรคาร์บอนโครงสร้างขนาดใหญ่ในองค์ประกอบของน้ำมันชีวภาพ ยังสามารถเกิดการแตกตัวได้เป็นแก๊สไฮโดรคาร์บอนขนาดเล็กอีกด้วย (Xu et al., 2008)



รูปที่ 4.10 แนวทางการสลายตัวของชีวมวลในกระบวนการไฮโดรเทอร์มัลไพโรไลซิส

(Tan et al., 2010)

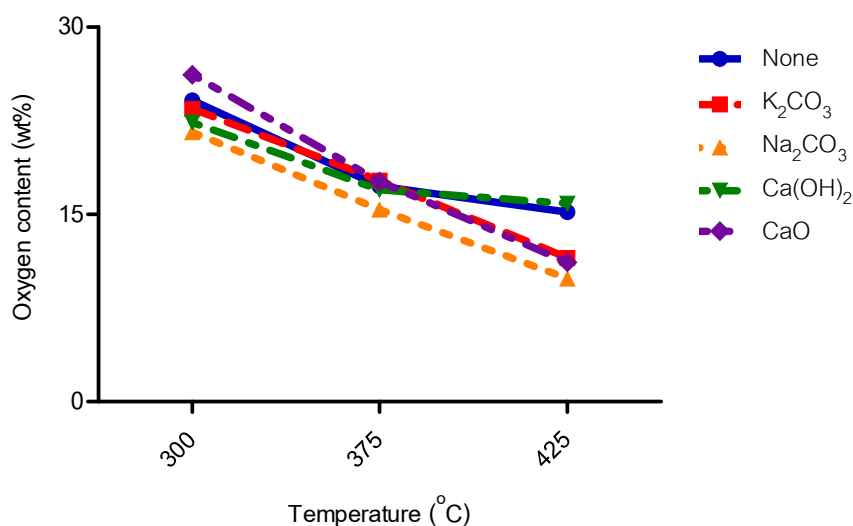
ตารางที่ 4.4 ผลของอุณหภูมิไฮโดรเทอร์มัลไพโรไลซิสต่อร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์จากกระบวนการ

ตัวเร่ง ปฏิกิริยา	อุณหภูมิ (°C)	ร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์ (โดยน้ำหนัก)		
		น้ำมันชีวภาพ	ถ่านชาร์	แก๊ส+Loss
K ₂ CO ₃	300	3.26	28.01	68.73
	375	8.35	24.61	67.05
	425	3.66	23.45	72.89
Na ₂ CO ₃	300	5.19	19.13	75.68
	375	12.10	22.86	65.04
	425	2.20	25.23	72.56
Ca(OH) ₂	300	6.27	24.34	69.39
	375	6.18	20.82	73.00
	425	3.72	18.18	78.10
CaO	300	5.00	27.46	67.53
	375	10.98	20.79	68.23
	425	3.84	22.06	74.09

ภาวะการทดลอง : ความดันไฮโดรเจนเริ่มต้น 10 บาร์, ตัวเร่งปฏิกิริยาร้อยละ 5 โดยน้ำหนัก, อัตราส่วนระหว่างน้ำต่อชีวมวล เท่ากับ 4 ต่อ 1 และเวลาการเกิดปฏิกิริยา 60 นาที

ผลของอุณหภูมิไฮโดรเทอร์มัลไพโรไลซิสต่อปริมาณออกซิเจนในน้ำมันชีวภาพ แสดงดังรูปที่ 4.11 พบว่าเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้นจาก 300 เป็น 425 องศาเซลเซียสปริมาณออกซิเจนในน้ำมันชีวภาพมีแนวโน้มลดลง แสดงให้เห็นว่าปฏิกิริยาดีออกซิจีเนชันเกิดได้ดีที่อุณหภูมิสูง นอกจากนี้พบว่า กรณีที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะแอลคาไลและแอลคาไลน์เอิร์ท ให้แนวโน้มของปริมาณออกซิเจนในน้ำมันชีวภาพที่ต่ำกว่ากรณีที่ไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา (ยกเว้นกรณีของแคลเซียมไฮดรอกไซด์) ดังนั้นเป็นที่สังเกตได้ว่าตัวเร่งปฏิกิริยาในกลุ่มนี้สามารถส่งเสริมการเกิดปฏิกิริยาดีออกซิจีเนชันที่อุณหภูมิสูงได้ดีกว่าที่อุณหภูมิต่ำ นอกจากนี้ยังพบว่าที่อุณหภูมิสูง ถ่านชาร์ที่เกิดขึ้นจะเกิดการแตกตัวเป็นอนุภาคมูลฐานที่เล็กลง ซึ่งอนุภาคมูลฐานที่เกิดขึ้นนี้สามารถทำปฏิกิริยากับไฮโดรเจนหรือเกิดปฏิกิริยาไฮโดรจีเนชันทำให้ได้โมเลกุลที่อยู่ในสถานะของเหลวที่มีความเสถียรภาพมากขึ้น อีกทั้งยังมีปริมาณออกซิเจนลดลงด้วย (Qu et al., 2003) โดยน้ำมันชีวภาพจากกระบวนการที่มีโพแทสเซียมคาร์บอเนต, โซเดียมคาร์บอเนต

และแคลเซียมออกไซด์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาร่วมที่ภาวะอุณหภูมิ 425 องศาเซลเซียสมีปริมาณออกซิเจนลดลงต่ำเหลือเพียงประมาณร้อยละ 11 โดยน้ำหนัก



รูปที่ 4.11 ผลของอุณหภูมิไฮโดรเทอร์มัลไพโรไลซิสต่อองค์ประกอบออกซิเจนในน้ำมันชีวภาพ

ภาวะการทดลอง : ความดันในโตรเจนเริ่มต้น 10 บาร์, ตัวเร่งปฏิกิริยาร้อยละ 5 โดยน้ำหนัก, อัตราส่วนระหว่างน้ำต่อชีวมวล เท่ากับ 4 ต่อ 1 และเวลาการเกิดปฏิกิริยา 60 นาที

ผลของอุณหภูมิไฮโดรเทอร์มัลไพโรไลซิสต่อองค์ประกอบผลิตภัณฑ์แก๊ส แสดงดังตารางที่ 4.5 พบว่า เมื่อมีการเติมตัวเร่งปฏิกิริยากลุ่มแอลคาไลและแอลคาไลน์เอิร์ท ที่ภาวะอุณหภูมิเดียวกันส่งผลให้ผลิตภัณฑ์แก๊สมีร้อยละผลได้ของไฮโดรเจนเพิ่มขึ้น และเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้นพบว่าผลิตภัณฑ์แก๊สมีร้อยละผลได้ของไฮโดรเจนเพิ่มขึ้นเช่นกัน โดยการเติมโพแทสเซียมคาร์บอเนต, โซเดียมคาร์บอเนต และแคลเซียมออกไซด์ทำให้ได้ร้อยละผลได้ของไฮโดรเจนเพิ่มขึ้นเมื่อเทียบกับกรณีที่ไม่มีตัวเร่งปฏิกิริยา โดยกรณีที่มีแคลเซียมออกไซด์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาร่วม ที่ภาวะอุณหภูมิ 425 องศาเซลเซียส ทำให้ได้องค์ประกอบแก๊สไฮโดรเจนสูงสุดร้อยละ 16.45

ตารางที่ 4.5 ผลของอุณหภูมิไฮโดรเทอร์มัลไฟโลไรซิสต่อองค์ประกอบผลิตภัณฑ์แก๊ส

	อุณหภูมิ (°C)	% Gas composition (vol%)			
		H ₂	CO	CH ₄	CO ₂
None	300	5.68	15.48	7.49	71.35
	375	5.49	13.87	6.86	73.77
	425	11.26	8.90	11.37	68.47
K ₂ CO ₃	300	3.99	16.22	0.81	78.98
	375	5.41	13.47	4.80	76.32
	425	15.31	14.80	16.73	53.16
Na ₂ CO ₃	300	5.46	14.44	1.91	78.20
	375	4.67	13.20	3.67	78.46
	425	11.18	16.17	15.14	57.51
Ca(OH) ₂	300	16.82	30.50	6.13	46.55
	375	10.21	14.06	15.20	60.52
	425	2.97	10.78	3.72	82.53
CaO	300	3.65	11.79	1.02	83.55
	375	4.70	10.76	4.16	80.39
	425	16.45	13.76	17.52	52.27

ภาวะการทดลอง : ความดันไนโตรเจนเริ่มต้น 10 บาร์, ตัวเร่งปฏิกิริยาร้อยละ 5 โดยน้ำหนัก, อัตราส่วนระหว่างน้ำต่อชีวมวล เท่ากับ 4 ต่อ 1 และเวลาการเกิดปฏิกิริยา 60 นาที

- ผลของเวลาในการเกิดปฏิกิริยา

ศึกษาผลของเวลาในการเกิดปฏิกิริยาที่ภาวะอุณหภูมิ 375 องศาเซลเซียส ความดันไนโตรเจน เริ่มต้น 10 บาร์ กระถินยักษ์ 15 กรัม ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาร้อยละ 5 โดยน้ำหนัก ตัวทำละลาย (น้ำปราศจากประจุ) 60 กรัม (อัตราส่วนน้ำต่อกระถินยักษ์เท่ากับ 4 ต่อ 1 โดยน้ำหนัก)

- ผลของเวลาในการเกิดปฏิกิริยาต่อร้อยละผลได้น้ำมันชีวภาพ

ผลของเวลาในการเกิดปฏิกิริยาต่อร้อยละผลได้น้ำมันชีวภาพ แสดงดังตารางที่ 4.6 เมื่อเวลาเพิ่มขึ้นจาก 10 นาที เป็น 60 นาที พบว่า ร้อยละผลได้น้ำมันชีวภาพมีแนวโน้มลดลงทั้งในกรณีที่ไม่มีตัวเร่งปฏิกิริยาและมีตัวเร่งปฏิกิริยา เนื่องจากเวลาในการเกิดปฏิกิริยาที่มากพอ จะส่งผลให้น้ำมันชีวภาพที่ได้ เกิดการสลายตัวในขั้นสุดท้ายกลายเป็นผลิตภัณฑ์แก๊สเพิ่มขึ้น และบางส่วนอาจจะสามารถเกิดปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันได้เป็นถ่านชาร์ (Tan et al., 2010) โดยในกรณีที่มีโพแทสเซียมคาร์บอเนตเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาจะได้ร้อยละผลได้น้ำมันชีวภาพสูงสุดที่ร้อยละ 9.64 โดยน้ำหนัก เมื่อใช้เวลาในการเกิดปฏิกิริยาเท่ากับ 30 นาที ในกรณีที่มีโซเดียมคาร์บอเนตเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาจะได้ร้อยละผลได้น้ำมันชีวภาพสูงสุดที่ร้อยละ 9.91 โดยน้ำหนัก เมื่อใช้เวลาในการเกิดปฏิกิริยาเท่ากับ 30 นาที ในกรณีที่มีแคลเซียมไฮดรอกไซด์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาจะได้ร้อยละผลได้น้ำมันชีวภาพสูงสุดที่ร้อยละ 13.62 โดยน้ำหนัก เมื่อใช้เวลาในการเกิดปฏิกิริยาเท่ากับ 30 นาที และในกรณีที่มีแคลเซียมออกไซด์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาจะได้ร้อยละผลได้น้ำมันชีวภาพสูงสุดที่ร้อยละ 14.53 โดยน้ำหนัก เมื่อใช้เวลาในการเกิดปฏิกิริยาเท่ากับ 10 นาที

ตารางที่ 4.6 ผลของเวลาในการเกิดปฏิกิริยาต่อร้อยละผลได้ของน้ำมันชีวภาพ

ร้อยละผลได้น้ำมันชีวภาพ (ร้อยละโดยน้ำหนัก)	เวลาในการเกิดปฏิกิริยา (นาที)		
	10	30	60
None	7.43	8.18	5.76
K ₂ CO ₃	9.19	9.64	8.35
Na ₂ CO ₃	7.82	9.91	12.10
Ca(OH) ₂	6.90	13.62	6.18
CaO	14.53	12.36	10.98

ภาวะการทดลอง : ความดันไนโตรเจนเริ่มต้น 10 บาร์, อุณหภูมิ 375 องศาเซลเซียส, ตัวเร่งปฏิกิริยาร้อยละ 5 โดยน้ำหนัก และอัตราส่วนระหว่างน้ำต่อชีวมวล เท่ากับ 4 ต่อ 1

■ ผลของเวลาในการเกิดปฏิกิริยาต่อปริมาณออกซิเจนในน้ำมันชีวภาพ

เมื่อมีการเพิ่มเวลาในการเกิดปฏิกิริยา จาก 10 นาที ไปเป็น 60 นาที ปริมาณออกซิเจนในน้ำมันชีวภาพที่ได้จากกระบวนการไฮโดรเทอร์มัลไพโรไลซิสที่ไม่มีตัวเร่งปฏิกิริยา และมีตัวเร่งปฏิกิริยา โดยส่วนใหญ่มีแนวโน้มลดลงแสดงดังตารางที่ 4.7 เนื่องจากเวลาในการเกิดปฏิกิริยาที่นานขึ้น ทำให้ชีวมวลมีโอกาสเกิดปฏิกิริยาคือออกซิเจนชันได้นานขึ้น ออกซิเจนจึงสามารถถูกกำจัดออกในปริมาณที่มากขึ้น (Tingchen et al., 2003) โดยกระบวนการไฮโดรเทอร์มัลไพโรไลซิสที่มีโซเดียมคาร์บอเนตร่วมด้วย ให้น้ำมันชีวภาพที่มีปริมาณออกซิเจนเหลือเพียงร้อยละ 15.38 โดยน้ำหนัก

ตารางที่ 4.7 ผลของเวลาในเกิดปฏิกิริยาต่อองค์ประกอบออกซิเจนในน้ำมันชีวภาพ

ปริมาณออกซิเจนในน้ำมันชีวภาพ (ร้อยละโดยน้ำหนัก)	เวลาในการเกิดปฏิกิริยา (นาที)		
	10	30	60
None	23.16	20.26	17.25
K ₂ CO ₃	16.72	17.78	17.70
Na ₂ CO ₃	19.77	16.23	15.38
Ca(OH) ₂	14.73	20.69	16.96
CaO	18.52	19.29	17.65

ภาวะการทดลอง : ความดันไนโตรเจนเริ่มต้น 10 บาร์, อุณหภูมิ 375 องศาเซลเซียส, ตัวเร่งปฏิกิริยาร้อยละ 5 โดยน้ำหนัก และอัตราส่วนระหว่างน้ำต่อชีวมวล เท่ากับ 4 ต่อ 1

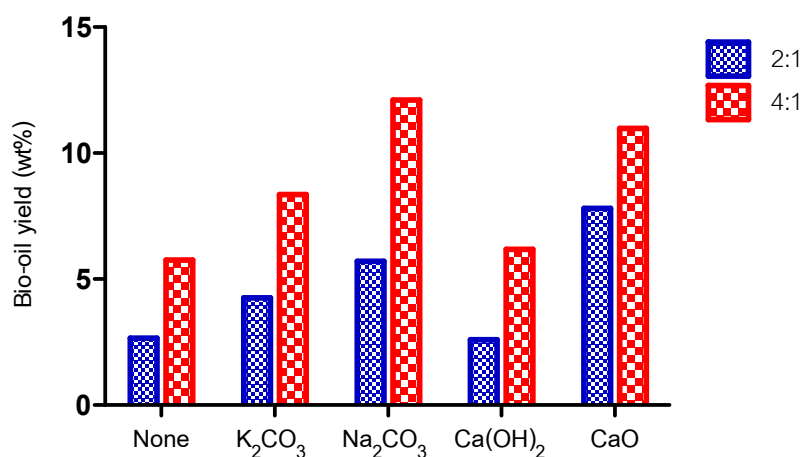
● ผลของอัตราส่วนระหว่างน้ำต่อชีวมวล

ศึกษาผลของอัตราส่วนระหว่างน้ำต่อชีวมวลที่ภาวะอุณหภูมิ 375 องศาเซลเซียส ความดันไนโตรเจนเริ่มต้น 10 บาร์ กระถินยักษ์ 15 กรัม ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาร้อยละ 5 โดยน้ำหนัก และเวลาในการเกิดปฏิกิริยา 60 นาที

■ ผลของอัตราส่วนระหว่างน้ำต่อชีวมวลต่อร้อยละผลได้ของน้ำมันชีวภาพ

ผลของอัตราส่วนระหว่างน้ำต่อชีวมวลต่อร้อยละผลได้ของน้ำมันชีวภาพ แสดงดังรูปที่ 4.12 พบว่า ร้อยละผลได้ของน้ำมันชีวภาพมีแนวโน้มสูงขึ้น เมื่อมีการเพิ่มอัตราส่วนระหว่างน้ำต่อชีวมวล จาก 2 ต่อ 1 ไปเป็น 4 ต่อ 1 ซึ่งเป็นผลมาจากน้ำสามารถแตกตัวกลายเป็นไฮโดรเนียมไอออน (H⁺) และไฮดรอกไซด์ไอออน(OH⁻) ผ่านกระบวนการไฮโดรไลซิสซึ่งไฮโดรเนียมไอออนนี้ (Peigao et al., 2010)สามารถช่วยส่งเสริมการสลายตัวขององค์ประกอบในกระถินยักษ์ผ่านกระบวนการไฮโดรจีเนชัน นอกจากนี้ปริมาณน้ำที่มากเกินไปสามารถทำให้สารประกอบต่างๆ ที่เกิดจากการสลายตัวจากกระถินยักษ์ ละลายอยู่ในน้ำและเกิดปฏิกิริยาเปลี่ยนเป็นผลิตภัณฑ์ของเหลวได้ดีกว่า เนื่องจากน้ำช่วยเป็นตัวกลางในการให้ความร้อนเพื่อช่วยในการสลายตัวของกระถินยักษ์ (Francket al., 1981) การสลายตัวดังที่ได้กล่าวมานั้น สามารถแสดงได้ตามแผนผังของปฏิกิริยาไฮโดรเทอร์มัลไพโรไลซิสเบื้องต้นในรูปที่ 2.11 และพบว่าภาวะการทดลองที่ 375 องศาเซลเซียส อัตราส่วนระหว่างน้ำต่อชีว

มวลเท่ากับ 4 ต่อ 1 โดยมีโซเดียมคาร์บอเนตเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาร่วมทำให้ได้ร้อยละผลได้ของน้ำมันชีวภาพสูงสุดที่ร้อยละ 12.10 โดยน้ำหนัก

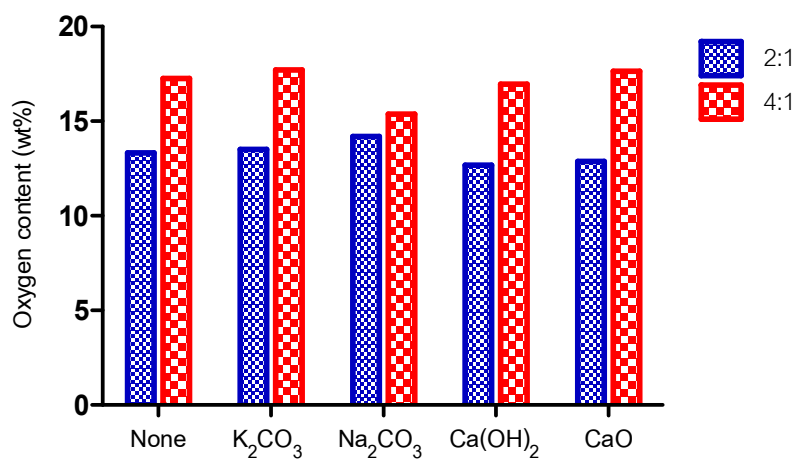


รูปที่ 4.12 ผลของอัตราส่วนระหว่างน้ำต่อชีวมวลต่อร้อยละผลได้ของน้ำมันชีวภาพจากกระบวนการไฮโดรเทอร์มัลไพโรไลซิสที่มีตัวเร่งปฏิกิริยาต่างๆ เข้าร่วม

ภาวะการทดลอง : ความดันไอน้ำเริ่มต้น 10 บาร์, อุณหภูมิ 375 องศาเซลเซียส, ตัวเร่งปฏิกิริยาร้อยละ 5 โดยน้ำหนัก และเวลาในการเกิดปฏิกิริยา 60 นาที

■ ผลของอัตราส่วนระหว่างน้ำต่อชีวมวลต่อปริมาณออกซิเจนในน้ำมันชีวภาพ

เมื่อมีการเพิ่มอัตราส่วนระหว่างน้ำต่อชีวมวลจาก 2:1 เป็น 4:1พบว่า ปริมาณออกซิเจนในน้ำมันชีวภาพมีแนวโน้มเพิ่มสูงขึ้นแสดงดังรูปที่ 4.13เนื่องจากน้ำสามารถเกิดปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสเกิดเป็นไฮดรอกไซด์ไอออน (OH⁻) ซึ่งไอออนดังกล่าว เป็นสื่อปัจจัยหลัก ที่ส่งเสริมให้เกิดผลิตภัณฑ์ที่มีออกซิเจนเป็นองค์ประกอบเพิ่มมากขึ้น เช่น อนุพันธ์ของสารประกอบฟีนอล เป็นต้น



รูปที่ 4.13 ผลของอัตราส่วนระหว่างน้ำต่อชีวมวลต่อปริมาณออกซิเจนในน้ำมันชีวภาพจากกระบวนการไฮโดรเทอร์มัลไพโรไลซิสที่มีตัวเร่งปฏิกิริยาต่างๆ เข้าร่วม

ภาวะการทดลอง : ความดันไนโตรเจนเริ่มต้น 10 บาร์, อุณหภูมิ 375 องศาเซลเซียส, ตัวเร่งปฏิกิริยาร้อยละ 5 โดยน้ำหนัก และเวลาในการเกิดปฏิกิริยา 60 นาที

บทที่ 5

สรุปผลการวิจัย และข้อเสนอแนะ

5.1 สรุปผลการวิจัย

งานวิจัยนี้ได้ทำการศึกษาผลของโลหะแอลคาไลและแอลคาไลนอร์ที่ีมีต่อการลดปริมาณออกซิเจนในน้ำมันชีวภาพจากกระบวนการไฮโดรเทอร์มัลไพโรไลซิสกระถินยักษ์และศึกษาภาวะที่เหมาะสมในการผลิตน้ำมันชีวภาพที่มีปริมาณออกซิเจนต่ำด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มัลไพโรไลซิส โดยศึกษาที่ภาวะอุณหภูมิ 300, 375 และ 425 องศาเซลเซียส เวลาในการเกิดปฏิกิริยา 10, 30 และ 60 นาที อัตราส่วนระหว่างน้ำต่อชีวมวลเท่ากับ 2 ต่อ 1 และ 4 ต่อ 1 และปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาร้อยละ 0, 5, 10 และ 20 โดยน้ำหนัก จากผลการทดลองสามารถสรุปได้ดังนี้

5.1.1 ผลของอุณหภูมิไฮโดรเทอร์มัลไพโรไลซิส

เมื่อเพิ่มอุณหภูมิไฮโดรเทอร์มัลไพโรไลซิสจาก 300 เป็น 375 องศาเซลเซียส ร้อยละผลได้ของน้ำมันชีวภาพมีแนวโน้มเพิ่มสูงขึ้น โดยที่อุณหภูมิ 375 องศาเซลเซียส ให้ค่าร้อยละผลได้ของน้ำมันชีวภาพสูงสุด แต่เมื่อเพิ่มอุณหภูมิไฮโดรเทอร์มัลไพโรไลซิสจาก 375 เป็น 425 องศาเซลเซียส ร้อยละผลได้ของน้ำมันชีวภาพมีแนวโน้มลดลง และปริมาณออกซิเจนมีแนวโน้มลดลงเช่นเดียวกัน ดังนั้นอุณหภูมิที่เหมาะสมในการผลิตน้ำมันชีวภาพที่ทำให้ได้ค่าร้อยละผลได้สูง คือ 375 องศาเซลเซียสและอุณหภูมิที่เหมาะสมในการผลิตน้ำมันชีวภาพที่ทำให้ได้ปริมาณออกซิเจนต่ำ คือ 425 องศาเซลเซียส

5.1.2 ผลของเวลาในการเกิดปฏิกิริยา

เมื่อเพิ่มเวลาในการเกิดปฏิกิริยาจาก 10 เป็น 30 นาที ร้อยละผลได้ของน้ำมันชีวภาพมีแนวโน้มสูงขึ้น และเมื่อเพิ่มเวลาในการเกิดปฏิกิริยาจาก 30 เป็น 60 นาที ร้อยละผลได้ของน้ำมันชีวภาพมีแนวโน้มลดลง ในขณะที่เมื่อเพิ่มเวลาในการเกิดปฏิกิริยาจาก 10 เป็น 60 นาที ปริมาณออกซิเจนมีแนวโน้มลดลง ดังนั้นเพื่อให้ได้น้ำมันที่มีร้อยละผลได้สูงและปริมาณออกซิเจนต่ำ เวลาในการเกิดปฏิกิริยาที่เหมาะสม คือ 30 นาที

5.1.3 ผลของอัตราส่วนระหว่างน้ำต่อชีวมวล

เมื่อเพิ่มอัตราส่วนระหว่างน้ำต่อชีวมวลจาก 2 ต่อ 1 เป็น 4 ต่อ 1 ร้อยละผลได้ของน้ำมันชีวภาพมีแนวโน้มสูงขึ้น เช่นเดียวกับกับปริมาณออกซิเจนในน้ำมันชีวภาพที่มีแนวโน้มสูงขึ้นโดยจากการพิจารณาร้อยละผลได้ของน้ำมันชีวภาพ ทำให้ร้อยละผลได้ของน้ำมันชีวภาพสูงขึ้นจาก ร้อยละ 4.25 เป็น 8.35 โดยน้ำหนัก ในกรณีที่ใช้โพแทสเซียมคาร์บอเนตและเพิ่มขึ้นจากร้อยละ 5.71 เป็น 12.10 โดยน้ำหนัก เมื่อใช้โซเดียมคาร์บอเนต กรณีที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแอลคาไลน์เอิร์ทก็เช่นเดียวกัน เมื่อเพิ่มอัตราส่วนระหว่างน้ำต่อชีวมวลจาก 2 ต่อ 1 เป็น 4 ต่อ 1 ร้อยละผลได้ของน้ำมันชีวภาพจะเพิ่มขึ้นจากร้อยละ 2.60 เป็น 6.18 โดยน้ำหนัก ในกรณีที่ใช้แคลเซียมไฮดรอกไซด์ และเพิ่มขึ้นจากร้อยละ 7.80 เป็น 10.98 โดยน้ำหนักเมื่อใช้แคลเซียมออกไซด์ดังนั้นอัตราส่วนระหว่างน้ำต่อชีวมวลที่เหมาะสมในการผลิตน้ำมันชีวภาพ คือ 4 ต่อ 1

5.1.4 ผลของตัวเร่งปฏิกิริยา

เมื่อมีการเติมตัวเร่งปฏิกิริยาโพแทสเซียมคาร์บอเนต, โซเดียมคาร์บอเนต, แคลเซียมไฮดรอกไซด์ และแคลเซียมออกไซด์ ร้อยละผลได้ของน้ำมันชีวภาพมีแนวโน้มสูงขึ้น ในขณะที่ปริมาณออกซิเจนในน้ำมันชีวภาพมีแนวโน้มลดลง โดยตัวเร่งปฏิกิริยาโซเดียมคาร์บอเนต จะให้ร้อยละผลได้น้ำมันชีวภาพสูงสุด และตัวเร่งปฏิกิริยาโพแทสเซียมคาร์บอเนต จะให้น้ำมันชีวภาพที่มีปริมาณออกซิเจนต่ำสุด ดังนั้นการใช้โลหะกลุ่มแอลคาไลและแอลคาไลน์เอิร์ทเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในกระบวนการไฮโดรเทอร์มัลไพโรไลซิส สามารถช่วยลดปริมาณออกซิเจนในผลิตภัณฑ์น้ำมันได้ โดยที่ร้อยละผลได้ของน้ำมันชีวภาพไม่ลดลง

5.2 ข้อเสนอแนะ

- 5.2.1 ศึกษาการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยากลุ่มแอลคาไลและแอลคาไลน์เอิร์ทชนิดอื่นๆ เช่น โพแทสเซียมไฮดรอกไซด์, โซเดียมไฮดรอกไซด์ เป็นต้น
- 5.2.2 ศึกษาผลของตัวเร่งปฏิกิริยากลุ่มแอลคาไลน์และแอลคาไลน์เอิร์ทต่อองค์ประกอบหลักในชีวมวลได้แก่ เซลลูโลส เฮมิเซลลูโลส และลิกนินในกระบวนการไฮโดรเทอร์มัลไพโรไลซิส เพื่อเป็นองค์ความรู้พื้นฐานในการอธิบายผลของตัวเร่งปฏิกิริยาดังกล่าวกับชีวมวลชนิดอื่นๆ ที่มีองค์ประกอบหลักข้างต้นที่แตกต่างกันได้ต่อไป

รายการอ้างอิง

ภาษาไทย

มูลนิธิพลังงานเพื่อสิ่งแวดล้อม. ชีวมวล[ออนไลน์]. แหล่งที่มา: <http://www.apecthai.org>[2555, มีนาคม 28].

ศูนย์ส่งเสริมพลังงานชีวมวล. ชีวมวล. กรุงเทพมหานคร : สำนักพิมพ์ คิว พรินท์ แมเนจเม้นท์, 2549.

นคร ทิพย์วงศ์.เทคโนโลยีการแปลงสภาพชีวมวล. กรุงเทพมหานคร :สำนักพิมพ์ ส.ส.ท., 2552.

ศรัญญา ทองทับ. รัฐหนุนเอกชนปลูกไม้โตเร็วผลิตเชื้อเพลิงป้อนโรงไฟฟ้า. กรุงเทพธุรกิจ, 2553.

โครงการประเทศสีเขียว. กระถินยักษ์[ออนไลน์]. แหล่งที่มา: <http://www.greencoun.com> [2555, มีนาคม 30].

ภาษาอังกฤษ

Akhtar, J., Kuang, S. K., Amin, N. S.. Liquefaction of empty palm fruit bunch (EPFB) in alkaline hot compressed water.Renewable Energy 35 (2010) : 1220–1227.

Aktas, S., Karakaya, M., Avci, A.K. Thermodynamic analysis of steam assisted conversions of bio-oil components to synthesis gas. Int. J. Hydrogen Energy 34(2009): 1752–1759.

Appell, H.R., Anderson, L. and Tilman, D.A. Fuels from waste. New York: Academic Press, 1967.

Babich, I.V., Hulst, M. V. D., Lefferts, L., Moulijn, J.A., O'Connor, P. and Seshan, K. Catalytic pyrolysis of microalgae to high-quality liquid bio-fuels. Biomass and bioenergy 35 (2011) : 3199-3207.

Bonn, G., Concin, R. and Bobleter, O. Hydrothermolysis - a new Process for the Utilization of Biomass. Wood Sci. Technol 17(1983):195-202.

Carbon cycle [Online]. Available from <http://www.eoearth.org> [2012, March 28].

Courtney, A.F., Tonya, M., Yaying, J., Mark, C., Czarena, C. and Sam, A.L. Bio-oil upgrading over platinum catalysts using in situ generated hydrogen. Applied Catalyst A: General 358 (2009): 150-156.

Courtney A.F. Bio-oil upgrading over platinum catalysts using in situ generated hydrogen. Applied Catalysis A General 358 (2009) : 150–156.

- Czernik, S. and Bridgwater, A.V. Overview of applications of biomass fast pyrolysis oil. Energy & Fuels 18 (2004): 590-598.
- Demirbas, A. Calculation of higher heating value of biomass fuels. Fuel 76 (1997): 431-434.
- Edward, F. Review catalytic hydrodeoxygenation. Applied Catalyst A: General 199 (2000): 147-190
- Energy [Online]. Available from <http://www.engin.umich.edu> [2012, April 3].
- George, W.H., Sara, I. and Avelino, C. Synthesis of transportation fuels from biomass: chemistry, catalysts and engineering. Chemical Reviews 106 (2006): 4044-4098.
- Han, L., Wang, Q., Ma, Q., Yu, C., Luo, Z. and Cen, K. Influence of CaO additives on wheat-straw pyrolysis as determined by TG-FTIR analysis. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis 88 (2010): 199–206.
- Karagöz, S., Bhaskar, T., Muto, A. and Sakata, Y. Hydrothermal upgrading of biomass: effect of K_2CO_3 concentration and biomass/water ratio on products distribution. Bioresource Technology 97 (2006): 90-8.
- Karagöz, S., Bhaskar, T., Muto, A., Sakata, Y., Oshiki, T. and Kishimoto, T. Low temperature catalytic hydrothermal treatment of wood biomass: analysis of liquid products. Chemical Engineering Journal 108 (2005):127-37.
- Lin, Y., Zhang, C., Zhang, M. and Zhang, J. Deoxygenation of bio-oil during pyrolysis of biomass in the presence of CaO in a fluidized-bed reactor. Energy&Fuels 24 (2010) : 5686–5695.
- Liu, A., Park, Y.K., Huang, Z., Wang, B., Ankumah, R.O. and Biswas, P.K. Product identification and distribution from hydrothermal conversion of walnut shells. Energy & Fuels 30 (2006): 446-54.
- Marshall, W.L. and Franck, E.U. Ion product of water substance, 0-1000 °C, 1-10,000 bar new international formulation and its background. Journal of Physical and Chemical Reference Data 1981;10:295-304.
- Minowa, T., Zhen, F. and Ogi, T. Cellulose decomposition in hot-compressed water with alkali or nickel catalyst. Journal of Supercritical Fluids 13 (1998): 253–259.
- Mohan, D., Pittman, C. U., and Steele, P. H. Pyrolysis of wood/biomass for bio-oil a critical review. Energy and fuel 20 (2006): 848-889.

- Ping, Z. S., Jie, Y. Y., Zhengwei, R. and Tingchen, L. Study of Hydrodeoxygenation of Bio-Oil from the Fast Pyrolysis of Biomass. Energy Sources 25(2003):57–65.
- Qi, Z., Jie, C., Tiejun, W., Ying, X. Review of biomass pyrolysis oil properties and upgrading research. Energy Conversion and Management 48 (2007): 87-92.
- Senol, O.I., Ryymin, E.M., Vilijava, T.R. and Krause, A.O.I. Effect of hydrogen sulphide on the hydrodeoxygenation of aromatic and aliphatic oxygenates on sulphided catalysts. Journal of Molecular Catalyst A: Chemical 227 (2007): 107-112.
- Sun, P., Heng, M., Sun, S. and Chen, J. Direct liquefaction of paulownia in hot compressed water: Influence of catalysts. Energy 35 (2010) : 5421-5429.
- The Japan Institute of Energy. The Asian Biomass Handbook. 2008.
- Toor, S. S., Rosendahl, L. and Rudolf, A. Hydrothermal liquefaction of biomass: A review of subcritical water technologies. Energy 36 (2011): 2328-2342.
- Wang, C., Pan, J., Li, J. and Yang, Z. Comparative studies of products produced from four different biomass samples via deoxy-liquefaction. Bioresource Technology 99 (2008): 2778–2786.
- Wang, Z., Wang, F., Cao, J., Wang, J. Pyrolysis of pine wood in a slowly heating fixed-bed reactor: Potassium carbonate versus calcium hydroxide as a catalyst. Fuel Processing Technology 91 (2010) : 942–950.
- Wang, D., Xiao, R., Zhang, H., He, G. Comparison of catalytic pyrolysis of biomass with MCM-41 and CaO catalysts by using TGA–FTIR analysis. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis 89 (2010) : 171–177.
- Xiu, S., Shahbazi, A., Shirley, V. and Cheng, D. Hydrothermal pyrolysis of swine manure to bio-oil: Effects of operating parameters on products yield and characterization of bio-oil. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis 88 (2010) : 73–79.
- Yang, Y., Gilbert, A. and Xu, C. Hydrodeoxygenation of bio crude in supercritical hexane with sulfide CoMo and CoMoP catalysts supported on MgO: A model compound study using phenol. Applied Catalyst A: General 360 (2009): 242-249.
- Yin, S., Dolan, R., Harris, M. and Tan, Z. Subcritical hydrothermal liquefaction of cattle manure to bio-oil: Effects of conversion parameters on bio-oil yield and characterization of bio-oil. Bioresource Technology 101 (2010): 3657–3664.

- Yixin, Q., Xiaomin, W. and Chongli, Z. Experimental study on the direct liquefaction of *Cunninghamia lanceolata* in water. Energy 28 (2003): 597-606.
- Yuan, X.Z., Li, H., Zeng, G.M., Tong, J.Y. and Xie, W. Sub- and supercritical liquefaction of rice straw in the presence of ethanol-water and 2-propanol-water mixture. Energy 32 (2007): 2081-2088.

ภาคผนวก

ภาคผนวก ก

วิธีวิเคราะห์คุณสมบัติทางกายภาพของซีเมนต์

1. การวิเคราะห์แบบประมาณ (Proximate Analysis): ASTM D3172

1.1 ความชื้น (Moisture): ASTM D3173

วิธีการทดลอง

- 1) อบถาดอลูมิเนียมพร้อมฝาในเตาอบ (drying oven) 104-110 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 30 นาที จากนั้นนำเข้าเดสิเคเตอร์ (desiccator) ทิ้งไว้ประมาณ 15 นาที นำไปชั่งแล้วบันทึกน้ำหนัก
- 2) ชั่งตัวอย่างประมาณ 1 กรัม ลงในถาดอลูมิเนียมพร้อมฝาที่ทราบน้ำหนักแล้ว บันทึกน้ำหนักตัวอย่างกลับ
- 3) นำไปเข้าเตาอบที่อุณหภูมิ 104-110 องศาเซลเซียส เป็นเวลาประมาณ 1 ชั่วโมงหรือจนน้ำหนักตัวอย่างคงที่
- 4) นำถาดอลูมิเนียมออกมาทิ้งไว้ให้เย็นลง แล้วนำเข้าเดสิเคเตอร์ประมาณ 15 นาที แล้วชั่งถาดอลูมิเนียมพร้อมฝาที่มีตัวอย่างอบแล้วอยู่ภายในบันทึกผล

สูตรการคำนวณ

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

เมื่อ M = ร้อยละของความชื้น

W_1 = น้ำหนักของถาดอลูมิเนียมพร้อมฝารวมกับน้ำหนักตัวอย่างเริ่มต้นก่อนอบ (กรัม)

W_2 = น้ำหนักของถาดอลูมิเนียมพร้อมฝารวมกับน้ำหนักตัวอย่างเริ่มต้นหลังอบ (กรัม)

W = น้ำหนักของตัวอย่าง (กรัม)

1.2 ถ้ำ (Ash): ASTM D3174

วิธีการทดลอง

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

สูตรการคำนวณ

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

เมื่อ	A	=	ร้อยละของถ้ำ
	W_3	=	น้ำหนักของครุชชีเบลพร้อมฝานที่มีถ้ำ (กรัม)
	W_4	=	น้ำหนักของครุชชีเบลพร้อมฝาน (กรัม)
	W	=	น้ำหนักของตัวอย่าง (กรัม)

1.3 ปริมาณสารระเหย (Volatile Matter): ASTM D3175

วิธีการทดลอง

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

- 5) หย่อนครุฑิเบิลให้อยู่กึ่งกลางเตา อุณหภูมิประมาณ 950 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 6 นาที
- 6) นำครุฑิเบิลออกมาทิ้งไว้ให้เย็น แล้วนำไปใส่ในโถดูดความชื้นประมาณ 15 นาที นำไปชั่งและบันทึกผล

สูตรการคำนวณ

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

- เมื่อ V = ร้อยละของสารระเหย
- W_5 = น้ำหนักของครุฑิเบิลพร้อมฝารวมกับน้ำหนักตัวอย่างก่อนเผา (กรัม)
- W_6 = น้ำหนักของครุฑิเบิลพร้อมฝารวมกับน้ำหนักตัวอย่างหลังเผา (กรัม)
- W = น้ำหนักของตัวอย่าง (กรัม)
- M = ร้อยละของความชื้น

1.4 ปริมาณคาร์บอนคงตัว (Fixed Carbon)

สูตรที่การคำนวณ

$$\text{ร้อยละของคาร์บอนคงตัว} = 100 - \text{ร้อยละความชื้น} - \text{ร้อยละเถ้า} - \text{ร้อยละสารระเหย}$$

ภาคผนวก ข

การวิเคราะห์ผลิตภัณฑ์แก๊สและน้ำมันชีวภาพ

1.1 การวิเคราะห์โดยเครื่องแก๊สโครมาโตกราฟ

งานวิจัยนี้ใช้เครื่องแก๊สโครมาโตกราฟ ยี่ห้อ Shimadzu รุ่น GC - 2014 Gas chromatograph (GC) เป็นเทคนิคที่ใช้ในการแยกสารผสมที่ระเหยง่าย โดยสารผสมจะถูกฉีดเข้าไปในคอลัมน์ (Column) ที่บรรจุด้วยสารที่ทำหน้าที่เป็นตัวยึดจับที่เรียกว่า Stationary phase และมีแก๊สพา (Carrier gas) เป็นเฟสเคลื่อนที่ (Mobile phase) เคลื่อนที่ไปตามคอลัมน์เข้าสู่เครื่องวัด (Detector) สัญญาณที่เครื่องตรวจวัดได้รับนั้นจะถูกส่งไปบันทึกเป็นโครมาโตแกรม (Chromatogram) โดยเครื่องบันทึก (Recorder)

1.1.1 แก๊สโครมาโตกราฟมีส่วนประกอบที่สำคัญดังนี้

- แก๊สพา (Carrier gas)
- ตัวควบคุมการไหล (Flow controller)
- ส่วนที่ฉีดสารตัวอย่าง (Injector port)
- คอลัมน์ (Column)
- ดีเทคเตอร์ (Detector)
- เครื่องบันทึก (Recorder)

1.1.2 รายละเอียดของส่วนประกอบที่สำคัญมีดังนี้

1.1.2.1 แก๊สพา

แก๊สพาเป็นแก๊สที่ใช้สำหรับพาสารตัวอย่าง ที่ถูกทำให้เป็นไอหรือแก๊สเฟสแล้วที่ส่วนที่ฉีดสารตัวอย่างให้เข้าสู่คอลัมน์ต่อไป แก๊สพานี้ต้องมีการควบคุมอัตราการไหล (Flow rate) ให้คงที่เสมอ โดยสามารถเลือกใช้อัตราการไหลให้เหมาะสมได้ตามต้องการ อัตราการไหลของแก๊สพามีส่วนสำคัญต่อการวิเคราะห์ทั้งเชิงคุณภาพและปริมาณ ดังนั้นจึงต้องมีการควบคุมให้คงที่

แก๊สพาโดยทั่วไปควรมีคุณสมบัติคือ มีสมบัติเฉื่อย ไม่เกิดปฏิกิริยากับสารตัวอย่าง มีมวลโมเลกุลต่ำและมีการแพร่กระจาย มีความบริสุทธิ์สูงและราคาไม่แพง แก๊สพาที่ใช้กันโดยทั่วไป ได้แก่ แก๊สไนโตรเจน ฮีเลียม และแก๊สไฮโดรเจน

1.1.2.2 คอลัมน์

คอลัมน์เป็นส่วนสำคัญของการแยกสาร เมื่อแก๊สหรือไอของสารผสมในสารตัวอย่างผ่านคอลัมน์ สารที่บรรจุในคอลัมน์เปล่านั้นจะทำหน้าที่เป็นตัวแยกแก๊สหรือไอของสารผสมเหล่านั้นออกจากกันเป็นส่วนๆ ดังนั้นโครมาโทแกรมที่ได้จะดีหรือไม่จึงขึ้นอยู่กับชนิดของคอลัมน์

1.1.2.3 ดีเทคเตอร์

ดีเทคเตอร์คือ ส่วนที่สามารถบ่งบอกในเชิงปริมาณและเชิงคุณภาพของสารที่ต้องการวิเคราะห์หรือมีสารอื่นๆที่แตกต่างไปจากแก๊สพา ดังนั้นเครื่องตรวจวัดจึงเป็นเครื่องมือที่มีความสามารถ สัมพันธ์กับสารต่างๆในลักษณะเฉพาะ และมีสภาพไวเพียงพอ มีการตอบสนองที่ดีในช่วงความเข้มข้นของสารที่กว้างพอ และมีหลากหลายชนิด ตามความเหมาะสมของงานก็ได้

ลักษณะเฉพาะที่ต้องการของดีเทคเตอร์นั้น ควรจะมีลักษณะเฉพาะในการตอบสนองต่อสารเคมีที่ต้องการวิเคราะห์ดังต่อไปนี้

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

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

ดีเทคเตอร์แบบ TCD

วิเคราะห์สารที่ออกมาจากแก๊สพา โดยใช้หลักการทำงานดังนี้ แก๊สพาบริสุทธิ์ (Reference gas) กับแก๊สพาที่มีสารตัวอย่างอยู่ด้วยจะมีคุณสมบัติในการนำความร้อน (Thermal conductivity) ที่ต่างกัน เมื่อสารตัวอย่างที่ถูกแยกจากคอลัมน์พร้อมด้วยแก๊สพาผ่านเข้าไปในเครื่องตรวจวัดและผ่านขดลวด (Filament) ซึ่งทำให้ร้อนด้วยกระแสไฟฟ้าปริมาณหนึ่ง ขดลวดจะเสียความร้อนให้กับแก๊สพาที่มีสารตัวอย่างที่เข้ามาในดีเทคเตอร์ แล้วดีเทคเตอร์ก็จะทำการปรับกระแสไฟฟ้าเพื่อให้ขดลวดมีความร้อนเท่าเดิม กระแสไฟฟ้าที่ใช้ในการปรับความร้อนนี้จะเป็นสัญญาณส่งเข้าเครื่องบันทึกออกมาเป็นโครมาโทแกรม

1.2 การวิเคราะห์โดยเครื่องแก๊สโครมาโตกราฟี-แมสสเปกโตรเมตรี (GC/MS)

ในงานวิจัยนี้ใช้เครื่องแก๊สโครมาโตกราฟี-แมสสเปกโตรเมตรี ยี่ห้อ Shimadzu รุ่น GC-2010 Gas chromatograph-Mass spectrometry (GC/MS) เป็นเทคนิคที่มีประสิทธิภาพสูง ใช้สำหรับวิเคราะห์สารเชิงปริมาณและเชิงคุณภาพ ซึ่งสามารถวิเคราะห์สารประกอบอินทรีย์ที่ผสมรวมกันหลายชนิดในปริมาณต่ำระดับนาโนกรัม โดยการแยกให้เป็นสารบริสุทธิ์ และสารประกอบอินทรีย์ที่นำมาวิเคราะห์นั้นจะต้องระเหยได้ที่อุณหภูมิไม่เกิน 450 องศาเซลเซียส เมื่อตรวจวัดเรียบร้อยแล้วจะแสดงผลออกมาในรูปของโครมาโตแกรม (Chromatogram)

1.2.1 แมสสเปกโตรเมตรี (Mass spectrometry)

เป็นเทคนิคการวิเคราะห์เพื่อหาสัดส่วนผสมในตัวอย่าง และเพื่อการพิสูจน์เอกลักษณ์สาร ทั้งสารอินทรีย์และสารอนินทรีย์ โดยอาศัยรูปแบบของการแตกไอออน (fragmentation pattern) อันเนื่องมาจากการเกิด ionization ด้วยวิธีการต่างๆ ซึ่งจะแสดงความแตกต่างของค่ามวลต่อประจุออกมา (m/z) กราฟของความสัมพันธ์ระหว่าง ion abundance และ m/z ของ fragment ion ต่างๆ ที่เกิดขึ้นถูกเรียกว่า mass spectrum ซึ่งให้ข้อมูลทางโครงสร้างเพื่อใช้ในการพิสูจน์เอกลักษณ์ของสาร โดยไม่ต้องอาศัยข้อมูลจากเทคนิคอื่นๆร่วมด้วย

1.2.2 หลักการของแมสสเปกโตรเมตรี (Mass spectrometry)

โมเลกุลถูกทำให้แตกตัวเป็นไอออนภายในบริเวณ ionization chamber ซึ่งถูกเรียกว่าแหล่งไอออน (Ion Source) ไอออนจะถูกดึงและโฟกัสด้วยชุดของเลนส์และถูกแยกโดยหน่วยวิเคราะห์มวล (Mass Analyzer) จากนั้นไอออนจะถูกกำหนดให้ไปตกกระทบที่เครื่องตรวจวัดไอออน (Ion Detector) ทำให้เกิดสัญญาณไฟฟ้าที่สัมพันธ์โดยตรงกับความเข้มข้นของไอออนในตัวอย่าง กระแสไอออนจะถูกเปลี่ยนให้อยู่ในรูป digital signal และถูกบันทึกใน data system ซึ่งจะเปลี่ยนสัญญาณนี้อยู่ในรูปที่เรียกว่าแมสสเปกตรัม (Mass spectrum) และสามารถนำไปใช้ในการพิสูจน์เอกลักษณ์ของสารตัวอย่างต่อไป

1.2.3 องค์ประกอบของเครื่องแก๊สโครมาโตกราฟี-แมสสเปกโตรเมตรี (GC/MS) แสดงได้ดังรูปที่ ข 1

1.2.3.1 ส่วนการป้อนสารอัตโนมัติ (Auto sampler)

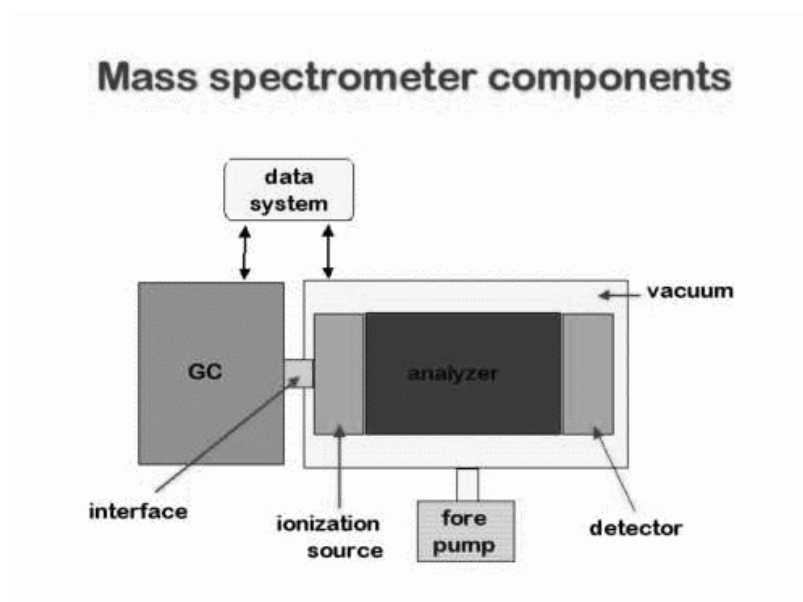
1.2.3.2 เครื่องแก๊สโครมาโตกราฟี (GC)

- Injector
- Oven column

1.2.3.3 ส่วนการเชื่อมต่อ (Interface)

1.2.3.4 แมสสเปกโตรเมตรี (MS)

- Ionization เป็นชนิด EI ใช้ศักย์ไฟฟ้า 70 eV
- Mass analysis เป็นแบบ Quadrupole Mass Filters โดยการให้ความถี่ชนิด DC และชนิด AC ไปที่ mass analyzer ซึ่งประกอบด้วยแท่งรูปทรง hyperbolic จำนวน 4 แท่ง การเพิ่มของความถี่ชนิด DC และชนิด AC ทำให้ไอออนที่มีค่า m/z ต่ำไปสู่สูง สามารถ oscillate ไปถึง detector ได้ตามลำดับ
- Ion detection



รูปที่ ข 1 แสดงองค์ประกอบของเครื่องแก๊สโครมาโตกราฟี-แมสสเปกโตรเมตรี (GC/MS) (KMITL, 2012)

ภาคผนวก ค
การคำนวณร้อยละผลได้ผลิตภัณฑ์

1. การคำนวณร้อยละการเปลี่ยนกระถินยักษ์

$$\text{ร้อยละการเปลี่ยนของกระถินยักษ์} = 100 [(W_{db} - W_R) / W_{db}]$$

2. การคำนวณร้อยละผลได้ของเหลว

$$\text{ร้อยละผลได้ของเหลว} = 100 [W_{Liq} / W_{db}]$$

3. การคำนวณร้อยละผลได้ของแข็ง

$$\text{ร้อยละผลได้ของแข็ง} = 100 [W_R / W_{db}]$$

4. การคำนวณร้อยละผลได้แก๊สผลิตภัณฑ์

$$\text{ร้อยละผลได้แก๊สผลิตภัณฑ์} = 100 - \text{ร้อยละผลได้ของเหลว} - \text{ร้อยละผลได้ของแข็ง}$$

โดย

$$W_{db} = \text{น้ำหนักกระถินยักษ์ที่ปราศจากความชื้น}$$

$$W_R = \text{น้ำหนักกากที่ปราศจากความชื้น}$$

$$W_{Liq} = \text{น้ำหนักของผลิตภัณฑ์ของเหลว}$$

ตัวอย่างการคำนวณ

ภาวะของการทดลอง; อุณหภูมิ 350 องศาเซลเซียส ความดันไนโตรเจนเริ่มต้น 10 บาร์ เวลา 60 นาที อัตราส่วนของน้ำต่อกระถินยักษ์เท่ากับ 4 ต่อ 1 ปราศจากตัวเร่งปฏิกิริยา

การคำนวณ

น้ำหนักกระถินยักษ์(Dry basis)	= 15.00 กรัม	
น้ำหนักผลได้ของเหลว	= 0.899 กรัม	
น้ำหนักกากของแข็ง (Dry basis)	= 4.187 กรัม	
ร้อยละการเปลี่ยนของกระถินยักษ์	= $\frac{100 \times (15 - 4.187)}{15}$	= 71.48
ร้อยละผลได้ของเหลว	= $100 \times (0.899 / 15)$	= 6.00
ร้อยละผลได้ของแข็ง	= $100 \times (4.187 / 15)$	= 27.91
ร้อยละผลได้แก๊ส	= $100 - 6 - 27.91$	= 66.09

5. การคำนวณร้อยละประกอบแก๊สผลิตภัณฑ์

ภาวะของการทดลอง; อุณหภูมิ 350 องศาเซลเซียส ความดันไนโตรเจนเริ่มต้น 10 บาร์ เวลา 60 นาที อัตราส่วนของน้ำต่ออะโรมาติกเท่ากับ 4 ต่อ 1 ปราศจากตัวเร่งปฏิกิริยา

ตาราง ค1 ความเข้มข้นของผลิตภัณฑ์แก๊สแต่ละชนิดของตัวมาตรฐาน (Standard)

ชนิดแก๊ส	area	% balance in N ₂
H ₂	38868.4	1.01
CO	1980.2	1.00
CH ₄	6909.1	0.98
CO ₂	3265.4	1.02

ตาราง ค2 องค์ประกอบของผลิตภัณฑ์แก๊สแต่ละชนิด

ชนิดแก๊ส	area	% เทียบกับ std	% องค์ประกอบผลิตภัณฑ์แก๊ส
H ₂	43484.3	1.129945	3.19
CO	10903.9	5.506464	15.53
CH ₄	12369	1.754443	4.95
CO ₂	86651.4	27.06695	76.34

ภาคผนวก ง

ข้อมูลการทดลอง

ตาราง ง1. ภาพการณ์ทดลองและข้อมูลผลการทดลอง

Run	Catalyst	wt%	Temp. (°C)	W:B	Holding Time (min.)	Final pressure (bar)	%Char Yield	%Oil Yield	%Composition (Bio-Oil)				%Gas Yield	%Composition (Gas)				HHV (MJ/kg)
									C	H	N	O		H ₂	CO	CH ₄	CO ₂	
1	-	-	425	4	60	217.40	31.18	2.25	76.64	6.21	1.96	15.19	66.57	11.26	8.90	11.37	68.47	31.69
2	-	-	300	4	60	85.70	36.67	1.28	67.30	6.83	1.74	24.13	62.05	5.68	15.48	7.49	71.35	28.12
3	-	-	375	4	60	224.60	31.88	5.76	73.55	7.15	2.05	17.25	62.37	5.49	13.87	6.86	73.77	31.65
4	-	-	375	4	10	230.00	26.71	7.43	68.29	6.85	1.70	23.16	65.86	4.76	16.55	4.96	73.74	28.64
5	-	-	375	4	30	220.00	28.80	8.18	70.89	6.91	1.94	20.26	63.01	8.93	30.44	9.45	51.18	29.99
6	-	-	375	2	60	190.80	33.77	2.66	76.76	7.95	1.97	13.33	63.57	8.47	13.26	10.75	67.52	34.48
7	K ₂ CO ₃	5	425	4	60	223.90	23.45	3.66	79.50	6.49	2.51	11.51	72.90	15.31	14.80	16.73	53.16	33.48
8	K ₂ CO ₃	10	425	4	60	219.90	20.82	2.86	77.47	7.60	2.47	12.46	76.32	11.90	14.54	13.75	59.81	34.24
9	K ₂ CO ₃	20	425	4	60	227.00	18.04	5.54	81.66	8.03	2.30	8.02	76.42	17.54	10.19	12.74	59.53	36.98
10	K ₂ CO ₃	5	300	4	60	89.50	28.01	3.26	68.88	6.71	0.94	23.46	68.73	3.99	16.22	0.81	78.98	28.78
11	K ₂ CO ₃	5	375	4	60	209.80	24.61	8.35	73.00	7.18	2.12	17.70	67.05	5.41	13.47	4.80	76.32	31.43
12	K ₂ CO ₃	5	375	4	10	226.70	17.59	9.19	74.43	7.55	1.29	16.72	73.22	6.29	14.75	3.45	75.51	32.79
13	K ₂ CO ₃	5	375	4	30	221.90	20.63	9.64	73.40	7.37	1.45	17.78	69.72	8.75	20.71	5.08	65.45	31.98
14	K ₂ CO ₃	5	375	2	60	195.50	26.74	4.25	76.52	8.55	1.42	13.50	69.01	13.25	14.30	11.54	60.91	35.38

Run	Catalyst	wt%	Temp. (°C)	W:B	Holding Time (min.)	Final pressure (bar)	%Char Yield	%Oil Yield	%Composition (Bio-Oil)				%Gas Yield	%Composition (Gas)				HHV (MJ/kg)
									C	H	N	O		H ₂	CO	CH ₄	CO ₂	
15	Na ₂ CO ₃	5	425	4	60	217.80	25.23	2.20	80.44	7.43	2.28	9.85	72.56	11.18	16.17	15.14	57.51	35.45
16	Na ₂ CO ₃	10	425	4	60	225.00	23.77	2.34	78.77	7.59	2.19	11.45	73.89	11.96	16.38	12.29	59.37	34.89
17	Na ₂ CO ₃	20	425	4	60	229.40	20.32	5.89	80.36	7.90	2.17	9.57	73.79	14.69	11.05	12.62	61.64	36.16
18	Na ₂ CO ₃	5	300	4	60	93.00	19.13	5.19	70.60	6.51	1.29	21.59	75.68	5.46	14.44	1.91	78.20	29.28
19	Na ₂ CO ₃	5	375	4	60	224.70	22.86	12.10	77.57	7.50	2.24	15.38	65.04	4.67	13.20	3.67	78.46	33.73
20	Na ₂ CO ₃	5	375	4	10	213.00	18.20	7.82	71.95	7.00	1.28	19.77	73.97	6.68	17.49	4.11	71.71	30.71
21	Na ₂ CO ₃	5	375	4	30	204.00	18.91	9.91	74.82	7.34	1.61	16.23	71.18	10.79	16.14	8.83	64.25	32.62
22	Na ₂ CO ₃	5	375	2	60	200.50	24.63	5.71	76.53	7.46	1.82	14.19	69.66	19.67	31.44	18.23	30.66	33.63
23	Ca(OH) ₂	5	425	4	60	231.50	18.18	3.72	75.10	6.63	2.40	15.87	78.10	2.97	10.78	3.72	82.53	31.56
24	Ca(OH) ₂	10	425	4	60	220.40	15.66	6.27	73.54	7.60	2.42	16.44	78.07	11.41	13.35	15.32	59.92	32.32
25	Ca(OH) ₂	20	425	4	60	230.00	17.05	6.49	78.86	8.08	2.50	10.57	76.46	13.41	16.09	15.75	54.75	35.68
26	Ca(OH) ₂	5	300	4	60	90.00	24.34	6.27	69.76	6.68	1.19	22.37	69.39	16.82	30.50	6.13	46.55	29.15
27	Ca(OH) ₂	5	375	4	60	225.60	20.82	6.18	73.04	7.59	2.41	16.96	73.00	10.21	14.06	15.20	60.52	32.07
28	Ca(OH) ₂	5	375	4	10	233.70	7.51	6.90	76.13	7.78	1.37	14.73	85.59	13.28	17.51	19.69	49.51	33.97
29	Ca(OH) ₂	5	375	4	30	231.00	16.37	13.62	70.78	7.04	1.49	20.69	70.01	7.40	10.97	5.42	76.21	30.18
30	Ca(OH) ₂	5	375	2	60	200.30	27.42	2.60	77.78	7.39	2.16	12.68	69.98	10.56	10.04	12.43	66.97	34.08
31	CaO	5	425	4	60	223.70	22.06	3.84	79.79	6.45	2.59	11.17	74.09	16.45	13.76	17.52	52.27	33.56
32	CaO	10	425	4	60	222.40	19.36	4.24	79.72	6.64	2.55	11.09	76.40	14.36	14.51	15.16	55.97	33.82
33	CaO	20	425	4	60	227.00	20.02	6.04	76.03	6.64	2.78	14.55	73.94	24.09	19.60	31.05	25.26	32.00
34	CaO	5	300	4	60	94.50	27.46	5.00	66.44	6.18	1.20	26.19	67.53	3.65	11.79	1.02	83.55	26.72

Run	Catalyst	wt%	Temp. (°C)	W:B	Holding Time (min.)	Final pressure (bar)	%Char Yield	%Oil Yield	%Composition (Bio-Oil)				%Gas Yield	%Composition (Gas)				HHV (MJ/kg)
									C	H	N	O		H ₂	CO	CH ₄	CO ₂	
35	CaO	5	375	4	60	220.00	20.79	10.98	73.77	7.12	1.46	17.65	68.23	4.70	10.76	4.16	80.39	31.77
36	CaO	5	375	4	10	217.30	18.67	14.53	73.30	6.86	1.31	18.52	66.81	5.79	13.88	4.03	76.30	31.15
37	CaO	5	375	4	30	230.00	19.52	12.36	72.25	6.87	1.59	19.29	68.12	5.68	13.22	4.07	77.03	30.62
38	CaO	5	375	2	60	203.40	25.94	7.80	77.62	7.76	1.75	12.88	66.26	18.52	26.93	21.34	33.21	34.63

ประวัติผู้เขียนวิทยานิพนธ์

นางสาวสุชัชวรา จันทร์แดงเกิดวันที่ 17 ธันวาคม 2530 สำเร็จการศึกษาปริญญาตรีวิทยาศาสตรบัณฑิต สาขาเคมีเทคนิค ภาควิชาเคมีเทคนิค คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ปีการศึกษา 2552 และเข้าศึกษาต่อในหลักสูตร วิทยาศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิชาเคมีเทคนิค ภาควิชาเคมีเทคนิค คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ปีการศึกษา 2553