

คือออกซิเจนชั้นเชิงเร่งปฏิกิริยาของน้ำมันชีวภาพในเครื่องปฏิกรณ์แบบเบดนิ่ง

นางสาววารินทร์ หาญอุดมลาภยศ

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต

สาขาวิชาเคมีเทคนิค ภาควิชาเคมีเทคนิค

คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ปีการศึกษา 2555

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.

CATALYTIC DEOXYGENATION OF BIO-OIL IN FIXED-BED REACTOR

Miss Varin Han-u-domlarpyos

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 2012

Copyright of Chulalongkorn University

หัวข้อวิทยานิพนธ์	คือออกซิเจนชั้นเชิงเร่งปฏิกิริยาของน้ำมันชีวภาพในเครื่อง ปฏิกรณ์แบบเบดนิ่ง
โดย	นางสาววารินทร์ หาญอุดมลาภยศ
สาขาวิชา	เคมีเทคนิค
อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก	ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. นพิตา ธิญะธีระนันท์
อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม	ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. ประพันธ์ คูชลธารา

คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย อนุมัติให้บัณฑิตวิทยาลัยเป็นส่วนหนึ่ง  
ของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรบัณฑิต

.....คณบดีคณะวิทยาศาสตร์

(ศาสตราจารย์ ดร. สุพจน์ หารหนองบัว)

คณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์

.....ประธานกรรมการ

(รองศาสตราจารย์ ดร. เกียรติ พฤษาทร)

.....อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก

(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. นพิตา ธิญะธีระนันท์)

.....อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม

(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. ประพันธ์ คูชลธารา)

.....กรรมการ

(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. ประเสริฐ เรียบร้อยเจริญ)

.....กรรมการภายนอกมหาวิทยาลัย

(ดร. กัญญ์ กังวานสายชล)

วารินทร์ หาญอุดมลาภยศ : ดื้อออกซิเจนชั้นเชิงเร่งปฏิกิริยาของน้ำมันชีวภาพในเครื่องปฏิกรณ์แบบเบดนิ่ง. (CATALYTIC DEOXYGENATION OF BIO-OIL IN FIXED-BED REACTOR) อ.ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก: ผศ.ดร. นพิตา ใหญ่ธีระนันท์, อ.ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม: ผศ.ดร. ประพันธ์ คุชฌราธา, 132 หน้า.

งานวิจัยนี้ศึกษาการปรับปรุงคุณภาพของไบโอดีเซลโดยการกำจัดสารประกอบออกซิเจนในไบโอดีเซลด้วยการดื้อออกซิเจนชั้นเชิงเร่งปฏิกิริยาด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาร้อยละ 1 โดยน้ำหนักของนิกเกิล-โมลิบดีนัมซัลไฟด์บนตัวรองรับแกมมาอะลูมินา ( $1\%NiMoS/\gamma-Al_2O_3$ ) ในเครื่องปฏิกรณ์แบบเบดนิ่ง ศึกษาผลของตัวแปรที่ใช้ในการดื้อออกซิเจนชั้นเชิง ได้แก่ ความสูงของชั้นเบด อุณหภูมิในการรีดักชันของตัวเร่งปฏิกิริยา อุณหภูมิในการดื้อออกซิเจนชั้นเชิง ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา อัตราการไหลของแก๊สไนโตรเจน และสัดส่วนของแก๊สไฮโดรเจนในแก๊สป้อนต่อผลได้ผลิตภัณฑ์ อัตราส่วนโดยโมลของออกซิเจนต่อคาร์บอน และองค์ประกอบของผลิตภัณฑ์แก๊สที่ได้ พบว่าการดื้อออกซิเจนชั้นเชิงที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส ภายใต้บรรยากาศของแก๊สไนโตรเจนด้วย อัตราการไหลเท่ากับ 60 มิลลิลิตรต่ออนาที และใช้ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 20 กรัมที่ผ่านการรีดักชันที่อุณหภูมิ 550 องศาเซลเซียส เป็นภาวะที่สามารถกำจัดสารประกอบออกซิเจนในไบโอดีเซลได้มากที่สุด โดยอัตราส่วนโดยโมลของออกซิเจนต่อคาร์บอนของไบโอดีเซลลดลงจาก 1.09 เหลือ 0.11 และค่าความเป็นกรดลดลงจาก 151 เป็น 38.4 มิลลิกรัมโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ต่อกรัม กลไกการกำจัดออกซิเจนออกจากโครงสร้างของสารประกอบออกซิเจนในไบโอดีเซลเกี่ยวข้องกับปฏิกิริยาคาร์บอนิลเลชัน คาร์บอนิลเลชัน ดีไฮเดรชัน รีฟอร์มมิ่งด้วยไอน้ำ และวอเตอร์แก๊สชิฟท์ โดยกำจัดออกซิเจนให้อยู่ในรูปของน้ำและแก๊สผลิตภัณฑ์ ได้แก่ แก๊สไฮโดรเจน แก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ และแก๊สมีเทน วิเคราะห์องค์ประกอบของผลิตภัณฑ์แก๊สด้วยเครื่องแก๊สโครมาโตกราฟี และติดตามองค์ประกอบทางเคมีและองค์ประกอบตามจุดเดือดของไบโอดีเซลก่อนและหลังการดื้อออกซิเจนชั้นเชิงด้วยเครื่องแก๊สโครมาโตกราฟี-แมสสเปกโทรโฟโตมิเตอร์ และแก๊สโครมาโตกราฟีแบบจำลองการกลั่น ตามลำดับ

ภาควิชา.....เคมีเทคนิค.....ลายมือชื่อ.....

สาขาวิชา.....เคมีเทคนิค.....ลายมือชื่อ อ.ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก.....

ปีการศึกษา.....2555.....ลายมือชื่อ อ.ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม.....

# # 53723278 23: MAJOR CHEMICAL TECHNOLOGY

KEYWORDS: BIOMASS/ PYROLYSIS/ BIO-OIL/ CATALYTIC DEOXYGENATION

VARIN HAN-U-DOMLARPYOS: CATALYTIC DEOXYGENATION OF BIO-OIL IN FIXED-BED REACTOR. ADVISOR: ASST. PROF. NAPIDA HINCHIRANAN, Ph.D., CO-ADVISOR: ASST. PROF. PRAPAN KUCHONTHARA, Ph.D., 132 pp.

This article studied the quality improvement of bio-oil via elimination of the oxygenated compounds containing in bio-oil by catalytic deoxygenation using 1% (w/w) of nickel-molybdenum sulfide supported on gamma-alumina (1%NiMoS/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) as a catalyst in a fixed-bed reactor. The effect of reaction parameters such as the bed height, reduction temperature for catalyst, reaction temperature for deoxygenation, amount of catalyst, flow rate of nitrogen gas (N<sub>2</sub>) stream and the fraction of hydrogen (H<sub>2</sub>) in the fed gas stream on the product yields, the molar ratio of oxygen/carbon and components in the gaseous product was evaluated. The result showed that the use of 20 g of catalyst reduced at 550 °C for catalytic deoxygenation at 500 °C in the presence of 60 mL/min of N<sub>2</sub> flow rate was the optimum condition to reach the maximum level of catalytic deoxygenation. This condition could decrease the molar O/C ratio of bio-oil from 1.09 to 0.11 and the total acid number of bio-oil was also reduced from 151 to 38.4 mg KOH/g after catalytic deoxygenation. The mechanism for removal of oxygenated compounds in the bio-oil involved with carbonylation, carboxylation, dehydration, steam reforming and water-gas shift to convert oxygenated molecules as water and gaseous products such as H<sub>2</sub>, carbon monoxide, carbon dioxide and methane. The gaseous components in products were analyzed by using gas-chromatography. The chemical and simulated distillation compositions of bio-oil before and after catalytic deoxygenation were detected by using gas chromatography-mass spectrometry and simulated distillation gas chromatograph, respectively.

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

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

Academic Year:.....2012.....Co-advisor's Signature.....

## กิตติกรรมประกาศ

ขอขอบพระคุณผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. นพิตา วิทยะธีระนันท์ อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ และผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. ประพันธ์ คุชฌาธา อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วมที่กรุณาให้คำปรึกษา แนะนำการทำวิจัย ตลอดจนให้ความเห็นเพื่อปรับปรุงแก้ไขการทำวิจัยให้มีความสมบูรณ์สำเร็จลุล่วงไปด้วยดีถึง ตลอดจนคณาจารย์ทุกท่านในภาควิชาเคมีเทคนิคที่กรุณาให้ความช่วยเหลือ คำแนะนำ และความคิดเห็นต่าง ๆ ในการวิจัยมาโดยตลอด

งานวิจัยนี้สำเร็จลุล่วงได้ด้วยดีโดยได้รับการสนับสนุนทุนในการวิจัย จากทุนอุดหนุนวิทยานิพนธ์สำหรับนิสิต ครั้งที่ 3 ประจำปีงบประมาณ 2555 จากกลุ่มภารกิจสนับสนุนบัณฑิตศึกษา บัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย และสถาบันวิจัยและเทคโนโลยี ปตท. จำกัด (มหาชน) และศูนย์ความเป็นเลิศแห่งชาติด้านปิโตรเลียม ปิโตรเคมี และวัสดุขั้นสูง

ขอกราบขอบพระคุณ รองศาสตราจารย์ ดร.เก็จวดี พฤษาทร ประธานกรรมการสอบวิทยานิพนธ์ ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.ประเสริฐ เรียบร้อยเจริญ กรรมการสอบวิทยานิพนธ์ และ ดร. กัญย์ กังวานสายชล กรรมการจากภายนอกมหาวิทยาลัย ที่กรุณารับเชิญเป็นกรรมการสอบ ตลอดจนให้คำแนะนำ ข้อเสนอแนะและความคิดเห็นที่เป็นประโยชน์อย่างยิ่งต่อการทำวิทยานิพนธ์ให้มีความสมบูรณ์

ขอขอบคุณบุคลากรในภาควิชาเคมีเทคนิคทุกท่านที่ได้กรุณาอำนวยความสะดวกในการใช้ห้องปฏิบัติการและช่วยเหลือในการใช้เครื่องมือวิเคราะห์และอุปกรณ์ต่าง ๆ ในการทำงานวิจัยให้สำเร็จลุล่วงไปได้ด้วยดี และขอขอบพระคุณพี่ ๆ เพื่อน ๆ และน้อง ๆ ในภาควิชาเคมีเทคนิคที่ให้คำปรึกษา ให้ความช่วยเหลือ และเป็นกำลังใจในการทำวิทยานิพนธ์

สุดท้ายนี้ขอกราบขอบพระคุณบิดา มารดา และครอบครัว รวมถึงผู้มีอุปการคุณทุกท่านที่อยู่เบื้องหลังที่ให้กำลังใจ คำปรึกษา คำแนะนำ และการสนับสนุนในด้านต่าง ๆ เสมอมาจนสำเร็จการศึกษา

## สารบัญ

หน้า

บทคัดย่อภาษาไทย .....	ง
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ .....	จ
กิตติกรรมประกาศ.....	ฉ
สารบัญ .....	ช
สารบัญตาราง.....	ฐ
สารบัญรูป.....	ฌ
บทที่ 1 บทนำ.....	1
1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา.....	1
1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย.....	4
1.3 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ.....	4
1.4 ขั้นตอนการดำเนินงานวิจัย.....	4
บทที่ 2 ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง .....	7
2.1 แนวคิดและทฤษฎี.....	7
2.2 ชีวมวลและองค์ประกอบของชีวมวล .....	8
2.2.1 สถานการณ์การใช้ชีวมวลเป็นพลังงานทดแทนในประเทศไทย .....	8
2.2.2 เศษวัสดุเหลือใช้จากปาล์มน้ำมัน .....	10
2.2.3 องค์ประกอบที่สำคัญของชีวมวล .....	11
2.2.3.1 เซลลูโลส .....	11

2.2.3.2	เฮมิเซลลูโลส.....	11
2.2.3.3	ลิกนิน.....	12
2.2.4	การวิเคราะห์แบบประมาณและแบบแยกธาตุ .....	14
2.2.5	องค์ประกอบของคาร์บอนและค่าพลังงานในชีวมวล.....	14
2.3	ไพโรไลซิส.....	16
2.3.1	ประเภทของการไพโรไลซิส.....	18
2.3.1.1	การไพโรไลซิสแบบช้าหรือแบบทั่วไป .....	18
2.3.1.2	การไพโรไลซิสแบบเร็ว .....	18
2.3.2	กลไกการไพโรไลซิสของชีวมวล.....	19
2.3.3	เทอร์โมไดนามิกส์ของการไพโรไลซิสของชีวมวล .....	21
2.3.4	การไพโรไลซิสชีวมวล .....	22
2.3.5	การนำผลิตภัณฑ์ที่ได้จากกระบวนการไพโรไลซิสไปใช้ .....	24
2.4	ลักษณะทางกายภาพของไบโอออยล์.....	24
2.4.1	น้ำ .....	25
2.4.2	ออกซิเจน .....	26
2.4.3	ความหนืด .....	26
2.4.4	ความเป็นกรด.....	27
2.4.5	ค่าความร้อน .....	27
2.4.6	เถ้า .....	27



2.5	การปรับปรุงคุณภาพของไบโอดีเซล.....	28
2.5.1	ดีออกซิเจนชั้นของชีวมวล.....	29
2.5.2	ดีคาร์บอกซิเลชัน .....	29
2.5.3	ไฮโดรดีออกซิเจนชั้น .....	30
2.5.4	การแตกตัวเชิงปฏิกิริยาของไบโอดีเซล.....	35
2.5.5	อีมีลซิฟิเคชัน .....	36
2.5.6	การรีฟอร์มมิ่งด้วยไอน้ำ.....	36
2.5.7	การเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา.....	37
2.6	ระบบที่ใช้ในการปรับปรุงคุณภาพของไบโอดีเซล.....	38
2.7	ภาพรวมของการปรับปรุงคุณภาพของไบโอดีเซลเชิงเร่งปฏิกิริยา .....	40
บทที่ 3	เครื่องมือและวิธีการทดลอง .....	43
3.1	เครื่องมือและอุปกรณ์ที่ใช้ในการวิจัย.....	43
3.2	สารเคมีที่ใช้ .....	44
3.3	ขั้นตอนการดำเนินงานวิจัย .....	45
3.3.1	การไพโรไลซิสชีวมวล .....	45
3.3.2	การสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิล-โมลิบดีนัมซัลไฟด์.....	46
3.3.3	ดีออกซิเจนชั้นเชิงเร่งปฏิกิริยาของไบโอดีเซล.....	47
3.3.4	การวิเคราะห์สมบัติของกะลาปาล์ม และไบโอดีเซลก่อนและหลัง การออกซิเจนชั้น.....	50

3.3.5	การวิเคราะห์ลักษณะเฉพาะของตัวเร่งปฏิกิริยา .....	53
3.3.6	การคำนวณผลลัพท์จากการทดลอง.....	53
บทที่ 4	วิจารณ์ผลการทดลอง.....	56
4.1	การวิเคราะห์สมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยา .....	56
4.1.1	สัณฐานวิทยา ปริมาณ และชนิดของธาตุบนตัวเร่งปฏิกิริยา 1%NiMoS/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	56
4.1.2	พื้นที่ผิว และปริมาตรรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยา 1%NiMoS/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	57
4.1.3	การเกิดรีดักชันด้วยแก๊สไฮโดรเจนด้วยเทคนิค Temperature Programmed Reduction .....	58
4.2	การวิเคราะห์สมบัติของกะลาปาล์ม.....	59
4.2.1	การวิเคราะห์แบบประมาณ (Proximate analysis) การวิเคราะห์ แบบแยกธาตุ (Ultimate analysis) และค่าความร้อนของ กะลาปาล์ม .....	59
4.2.2	คุณสมบัติการสลายตัวของกะลาปาล์ม.....	60
4.3	การวิเคราะห์สมบัติของไบโอออยล์ที่ได้จากการไพโรไลซิส.....	61
4.4	การดีออกซิเจนชั้นเชิงเร่งปฏิกิริยาของไบโอออยล์ที่ได้จากการ ไพโรไลซิสของกะลาปาล์ม .....	63
4.4.1	สมมติฐานกลไกการดีออกซิเจนชั้นเชิงเร่งปฏิกิริยาด้วยตัวเร่ง ปฏิกิริยา 1%NiMoS/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	63

4.4.2	ผลของความสูงของเบด.....	64
4.4.3	ผลของอุณหภูมิในการรีดักชันของตัวเร่งปฏิกิริยา .....	69
4.4.4	ผลของอุณหภูมิในการดีออกซิจีเนชันเชิงเร่งปฏิกิริยา.....	74
4.4.5	ผลของปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา (1%NiMoS/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ).....	79
4.4.6	ผลของอัตราการไหลของแก๊สไนโตรเจน.....	82
4.4.7	ผลของสัดส่วนแก๊สไฮโดรเจนในแก๊สป้อนในการดีออกซิจีเนชัน เชิงเร่งปฏิกิริยา .....	84
4.4.8	ผลของปริมาณของนิกเกิล-โมลิบดีนัมซัลไฟด์บนตัวรองรับ แกมมาอะลูมินา .....	87
4.4.9	การนำตัวเร่งปฏิกิริยากลับมาใช้ซ้ำในการดีออกซิจีเนชัน เชิงเร่งปฏิกิริยา .....	89
4.5	องค์ประกอบของไบโอออยล์ก่อนและหลังการดีออกซิจีเนชัน .....	93
4.6	การวิเคราะห์องค์ประกอบตามจุดเดือดของไบโอออยล์ก่อนและหลังการ ดีออกซิจีเนชันด้วย Simulated distillation gas chromatography (GC-SIMDIS).....	96
บทที่ 5	สรุปผลการวิจัยและข้อเสนอแนะ.....	98
5.1	สรุปผลการวิจัย.....	98
5.2	ข้อเสนอแนะ .....	101
	รายการอ้างอิง .....	102

ภาคผนวก .....	108
ภาคผนวก ก การคำนวณ .....	109
ภาคผนวก ข การวิเคราะห์สมบัติของแข็ง.....	118
ภาคผนวก ค ข้อมูลจากการทดลอง .....	122
ประวัติผู้เขียนวิทยานิพนธ์.....	132

## สารบัญตาราง

ตารางที่		หน้า
2.1	การใช้พลังงานทดแทนในประเทศไทย ปี 2552-2554.....	9
2.2	การใช้ชีวมวลในประเทศไทยระหว่างปี 2547-2552.....	10
2.3	ลักษณะทางกายภาพของผลผลิตทางการเกษตรเทียบกับน้ำหนักสดของชีวมวล.....	15
2.4	ลักษณะทางเคมีของผลผลิตทางการเกษตรเทียบกับน้ำหนักแห้งของชีวมวล.....	15
2.5	ปริมาณของคาร์บอนและค่าความร้อนขององค์ประกอบในชีวมวล .....	16
2.6	องค์ประกอบของแก๊สที่ได้จากการไพโรไลซิสของเซลลูโลสในช่วงอุณหภูมิต่าง ๆ.....	20
2.7	ปฏิกิริยาคายความร้อนที่เกิดขึ้นในส่วนของแก๊สและของแข็งระหว่างการไพโรไลซิสชีวมวล .....	22
2.8	สมบัติของไบโอออยล์และน้ำมันเชื้อเพลิงโดยทั่วไป.....	25
2.9	สมบัติของไบโอออยล์และน้ำมันเชื้อเพลิงโดยทั่วไป.....	25
4.1	องค์ประกอบโลหะบนตัวเร่งปฏิกิริยา 1%NiMoS/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	57
4.2	การวิเคราะห์พื้นที่ผิว และปริมาตรรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยา 1%NiMoS/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	57
4.3	สมบัติของกะลาปาล์ม .....	59
4.4	ร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการไพโรไลซิสกะลาปาล์ม .....	62
4.5	สมบัติของไบโอออยล์ที่ได้จากการไพโรไลซิสกะลาปาล์ม.....	62
4.6	ผลของความสูงของชั้นเบดต่ออัตราส่วนโดยโมลของออกซิเจนต่อคาร์บอนและค่าความเป็นกรดของไบโอออยล์ภายหลังการดีออกซิจีเนชัน.....	66
4.7	ผลของอุณหภูมิในการรีดักชันของตัวเร่งปฏิกิริยาต่ออัตราส่วนโดยโมลของออกซิเจนต่อคาร์บอน และค่าความเป็นกรดของไบโอออยล์ภายหลังการดีออกซิจีเนชัน.....	71

ตารางที่	หน้า
4.8 ผลของอุณหภูมิในการดีออกซิจีเนชันต่ออัตราส่วนโดยโมลของออกซิเจนต่อคาร์บอน และค่าความเป็นกรดของไบโอออยล์ภายหลังการดีออกซิจีเนชัน.....	76
4.9 ผลของปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาต่ออัตราส่วนโดยโมลของออกซิเจนต่อคาร์บอนและ ค่าความเป็นกรดของไบโอออยล์ภายหลังการดีออกซิจีเนชัน.....	80
4.10 ผลของอัตราการไหลของแก๊สไนโตรเจนต่ออัตราส่วนโดยโมลของออกซิเจนต่อคาร์บอน และค่าความเป็นกรดของไบโอออยล์ภายหลังการดีออกซิจีเนชัน.....	84
4.11 ผลของสัดส่วนของแก๊สไฮโดรเจนในแก๊สป้อนต่ออัตราส่วนโดยโมลของออกซิเจนต่อ คาร์บอน และค่าความเป็นกรดของไบโอออยล์ภายหลังการดีออกซิจีเนชัน.....	87
4.12 ผลของปริมาณโลหะบนตัวรองรับต่ออัตราส่วนโดยโมลของออกซิเจนต่อคาร์บอน และค่าความเป็นกรดของไบโอออยล์ภายหลังการดีออกซิจีเนชัน.....	89
4.13 ผลของการนำตัวเร่งปฏิกิริยากลับมาใช้ซ้ำต่ออัตราส่วนโดยโมลของออกซิเจนต่อ คาร์บอน และค่าความเป็นกรดของไบโอออยล์ภายหลังการดีออกซิจีเนชัน.....	92
4.14 องค์ประกอบตามจุดเดือดของไบโอออยล์ก่อนและหลังการดีออกซิจีเนชัน .....	97
ค1 ร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์จากการดีออกซิจีเนชันเชิงเร่งปฏิกิริยา .....	122
ค2 ผลการวิเคราะห์ธาตุองค์ประกอบในไบโอออยล์จากการดีออกซิจีเนชัน เชิงเร่งปฏิกิริยา.....	126

## สารบัญรูป

รูปที่	หน้า
2.1 ต้นปาล์มน้ำมันและผลปาล์มสด.....	10
2.2 โครงสร้างของ (ก) เซลลูโลส (ข) เฮมิเซลลูโลส และ (ค) ลิกนิน .....	13
2.3 กระบวนการแตกตัวทางความร้อนของชีวมวล .....	17
2.4 กลไกการไพโรไลซิสของเซลลูโลส.....	21
2.5 การไพโรไลซิสสารประกอบคาร์โบไฮเดรต.....	23
2.6 ตัวอย่างของปฏิกิริยาที่เกิดระหว่างการปรับปรุงคุณภาพไบโอออยล์เชิงเร่งปฏิกิริยา.....	28
2.7 การดีออกซิจีเนชันของชีวมวลโดยการกำจัดในรูปของน้ำและ แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ .....	30
2.8 กลไกการเกิดปฏิกิริยาไฮโดรดีออกซิจีเนชันบนตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะทรานซิชัน .....	32
2.9 กลไกการเกิดปฏิกิริยาไฮโดรดีออกซิจีเนชันบนตัวเร่งปฏิกิริยา โคบอลต์-โมลิบดีนัมซัลไฟด์.....	34
2.10 ภาพรวมของกระบวนการผลิตไบโอออยล์ด้วยการปรับปรุงคุณภาพของไบโอออยล์ เชิงเร่งปฏิกิริยา.....	41
3.1 เครื่องไพโรไลซิสแบบสกรู.....	46
3.2 เครื่องปฏิกรณ์แบบเบดนิ่งสำหรับการดีออกซิจีเนชัน .....	48
3.3 ผลิตภัณฑ์เหลวที่ได้จากการดีออกซิจีเนชันเชิงเร่งปฏิกิริยาของไบโอออยล์.....	55
4.1 ภาพตัดขวางของตัวเร่งปฏิกิริยา 1%NiMoS/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	56
4.2 การวิเคราะห์การเกิดการรัดกั้นของตัวเร่งปฏิกิริยา 1%NiMoS/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	58

รูปที่	หน้า
4.3 การสลายตัวด้วยความร้อนของกะลาปาล์มด้วยเทคนิคเทอร์โมกราวิเมตริก .....	61
4.4 สมมติฐานกลไกการเกิดปฏิกิริยาของแก๊สผลิตภัณฑ์จากการดีออกซิจีเนชันเชิงเร่ง ปฏิกิริยาของไบโอออยล์ .....	63
4.5 ผลของความสูงของชั้นเบดต่อร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์จากการดีออกซิจีเนชัน .....	65
4.6 ผลของความสูงของเบดต่อองค์ประกอบของแก๊สผลิตภัณฑ์จากการดีออกซิจีเนชัน .....	68
4.7 ผลของอุณหภูมิในการรีดักชันตัวเร่งปฏิกิริยาต่อร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์จากการ ดีออกซิจีเนชัน .....	69
4.8 ผลของอุณหภูมิในการรีดักชันต่อสัณฐานวิทยาของตัวเร่งปฏิกิริยา 1%NiMoS/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ....	71
4.9 ผลของอุณหภูมิในการรีดักชันตัวเร่งปฏิกิริยาต่อองค์ประกอบของแก๊สผลิตภัณฑ์ จากการดีออกซิจีเนชัน .....	73
4.10 ผลของอุณหภูมิในการดีออกซิจีเนชันต่อร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์จากการ ดีออกซิจีเนชัน .....	75
4.11 ผลของอุณหภูมิในการดีออกซิจีเนชันต่อองค์ประกอบของแก๊สผลิตภัณฑ์จากการ ดีออกซิจีเนชัน .....	77
4.12 ผลของปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาต่อร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์จากการ ดีออกซิจีเนชัน .....	79
4.13 ผลของปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาต่อองค์ประกอบของแก๊สผลิตภัณฑ์จากการ ดีออกซิจีเนชัน .....	81



รูปที่	หน้า
4.14 ผลของอัตราการใช้ของแก๊สไนโตรเจนต่อร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์จากการ ดีออกซิจีเนชัน .....	83
4.15 ผลของสัดส่วนแก๊สไฮโดรเจนในแก๊สป้อนต่อร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์จากการ ดีออกซิจีเนชัน .....	85
4.16 ผลของปริมาณโลหะบนตัวรองรับต่อร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์จากการ ดีออกซิจีเนชัน .....	88
4.17 การนำตัวเร่งปฏิกิริยากลับมาใช้ซ้ำต่อร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์จากการ ดีออกซิจีเนชัน .....	90
4.18 องค์ประกอบทางเคมีของไบโอออยล์ที่ได้จากการไพโรไลซิสก่อนและหลังผ่านการ ดีออกซิจีเนชันเชิงเร่งปฏิกิริยา.....	94
4.19 กลไกการกำจัดออกซิเจนออกจากโครงสร้างแอมโรมาติกไฮโดรคาร์บอนในไบโอออยล์ ....	95
4.20 ร้อยละปริมาณสะสมและจุดเดือดของไบโอออยล์ก่อนและหลังการดีออกซิจีเนชัน.....	97

# บทที่ 1

## บทนำ

### 1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา

ความต้องการในการใช้พลังงานเพื่อขับเคลื่อนกิจกรรมต่างๆ เพิ่มขึ้นอย่างต่อเนื่อง ในขณะที่ทั่วโลกเผชิญกับภาวะขาดแคลนพลังงาน โดยเฉพาะแหล่งพลังงานหลักอย่างเชื้อเพลิงฟอสซิลที่ใกล้จะถูกใช้หมดไป เนื่องจากการเพิ่มขึ้นของประชากรโลกและการขยายตัวทางเศรษฐกิจ ทำให้เชื้อเพลิงฟอสซิลมีราคาสูงขึ้น และแหล่งพลังงานในประเทศมีไม่เพียงพอต่อภาคธุรกิจและอุตสาหกรรมต่างๆ การผลิตกระแสไฟฟ้า การคมนาคมและการขนส่ง และความต้องการขึ้นพื้นฐานของประชาชน อีกทั้งพลังงานฟอสซิลเป็นสาเหตุสำคัญที่ทำให้เกิดปัญหาสิ่งแวดล้อม โดยการเผาไหม้เชื้อเพลิงฟอสซิลก่อให้เกิดภาวะเรือนกระจก เพราะการเผาเชื้อเพลิงฟอสซิลเป็นการเพิ่มแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ในบรรยากาศ และทำให้เกิดปัญหาฝนกรดจากออกไซด์ของซัลเฟอร์และไนโตรเจน ด้วยเหตุนี้ทั่วโลกจึงหันมาศึกษาแหล่งพลังงานทดแทนหมุนเวียนที่ไม่ส่งผลเสียต่อสิ่งแวดล้อมในการนำมาใช้เป็นพลังงานทางเลือกใหม่ แหล่งพลังงานทางเลือกที่แต่ละประเทศให้ความสนใจอย่างมากในปัจจุบัน ได้แก่ พลังงานแสงอาทิตย์ พลังงานลม พลังงานนิวเคลียร์ พลังงานชีวมวล ฯลฯ (Qi และคณะ, 2007) การเพิ่มการใช้ประโยชน์จากแหล่งพลังงานหมุนเวียนเหล่านี้ช่วยลดการนำเข้าพลังงานฟอสซิลได้ ซึ่งแหล่งพลังงานที่มีต้นทุนในกระบวนการต่ำ คือ พลังงานชีวมวล และเนื่องจากประเทศไทยเป็นประเทศเกษตรกรรม จึงมีศักยภาพในการส่งเสริมและพัฒนาแหล่งพลังงานชีวมวลได้ โดยชีวมวลส่วนใหญ่มาจากของเสียทางการเกษตร เช่น ฟางข้าว และเปลือกข้าว ของเสียจากอุตสาหกรรมเฟอร์นิเจอร์ เช่น ไม้เลื่อย และกากไม้ ตลอดจนจันสตั้วและสารอินทรีย์ของจุลินทรีย์ องค์ประกอบที่สำคัญของชีวมวล คือ เซลลูโลส (Cellulose) เฮมิเซลลูโลส (Hemicellulose) และลิกนิน (Lignin) ซึ่งโครงสร้างส่วนใหญ่ประกอบด้วยน้ำตาลและพอลิเมอร์ของน้ำตาลที่เรียกว่า พอลิแซคคาไรด์ (Polysaccharides) (Mohan และคณะ, 2006) ชีวมวลเป็นแหล่งกำเนิดที่มีการหมุนเวียนไม่มีวันหมดและถือได้ว่าเป็นแหล่งพลังงานสะอาด ดังนั้นการนำชีวมวลมาใช้เป็นพลังงานจึงช่วยลดการปลดปล่อยแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ เพราะชีวมวลทำให้เกิดภาวะคาร์บอนไดออกไซด์สุทธิเท่ากับศูนย์ โดยคาร์บอนไดออกไซด์ที่เกิดจากการเผาไหม้ของชีวมวลจะถูกหมุนเวียนไปใช้ในการสังเคราะห์ด้วยแสงของพืช (Parihar และคณะ, 2007)

ประเทศไทยเป็นประเทศเกษตรกรรม มีผลผลิตทางการเกษตรหลากหลาย เช่น ข้าว ข้าวโพด อ้อย มันสำปะหลัง และปาล์มน้ำมัน โดยปาล์มน้ำมันเป็นพืชเศรษฐกิจที่มีความสำคัญในประเทศที่มีอากาศร้อนชื้น (Mannan และ Ganapathy, 2004) ปาล์มน้ำมันถูกนำไปใช้ในกระบวนการผลิตเชื้อเพลิง เช่น ไบโอดีเซล (Bioethanol) และไบโอดีเซล (Biodiesel) โดยกะลาปาล์มเป็นชีวมวลที่จัดอยู่ในกลุ่มของผลพลอยได้จากการปลูกต้นปาล์มน้ำมันรวมทั้งส่วนที่เหลือของเมล็ดปาล์มน้ำมันภายหลังจากอุตสาหกรรมการสกัดน้ำมันปาล์ม ได้แก่ กะลา ทะลาย และเส้นใยปาล์ม (Pleanjai และคณะ, 2007) ซึ่งกะลาปาล์มมีค่าความร้อนสูงมาก เหมาะแก่การนำไปทำเป็นเชื้อเพลิง โดยปริมาณค่าความร้อนขึ้นอยู่กับความชื้น ปริมาณน้ำมันที่เหลือ และปริมาณค่าพลังงานจำเพาะในกะลาปาล์ม

กระบวนการแปรรูปชีวมวลให้กลายเป็นเชื้อเพลิงมีหลายกระบวนการ ได้แก่ การเผาไหม้ (Combustion) แก๊สซิฟิเคชัน (Gasification) และไพโรไลซิส (Pyrolysis) (Zhang และคณะ, 2005) กระบวนการที่ได้รับความสนใจในการศึกษาวิจัยและพัฒนา คือ การผลิตน้ำมันจากชีวมวลด้วยกระบวนการไพโรไลซิส ซึ่งเป็นกระบวนการสลายตัวของวัสดุด้วยความร้อน (Thermal degradation) ภายใต้ภาวะที่ปราศจากออกซิเจน ผลิตภัณฑ์ที่ได้อยู่ในรูปของของเหลว แก๊ส และถ่านชาร์ (Char) (Demirbas, 2004) อย่างไรก็ตามน้ำมันชีวภาพหรือไบโอดีเซลที่ได้จากการไพโรไลซิสของชีวมวลไม่สามารถนำไปใช้เป็นเชื้อเพลิงได้โดยตรง เนื่องจากมีสารประกอบออกซิเจน (Oxygenated compounds) และน้ำในปริมาณสูง คือ มีสารประกอบออกซิเจนร้อยละ 35-40 และน้ำร้อยละ 15-25 โดยน้ำหนัก (Wang และคณะ, 2009) สารประกอบออกซิเจนในไบโอดีเซล เช่น เอสเทอร์ (Esters) แอลกอฮอล์แอลกอฮอล์ (Aromatic alcohols) อีเทอร์ (Ethers) กรดคาร์บอกซิลิก (Carboxylic acids) คีโตน (Ketones) และแอลดีไฮด์ (Aldehydes) (Wang และคณะ, 2007) ทำให้ไบโอดีเซลมีค่าความร้อนต่ำ (16-19 เมกะจูลต่อกิโลกรัม) เมื่อเทียบกับเชื้อเพลิงฟอสซิล (36-40 เมกะจูลต่อกิโลกรัม) (Li และคณะ, 2008) ทำให้มีประสิทธิภาพการเผาไหม้ต่ำ มีฤทธิ์กัดกร่อนสูง ไม่สามารถรวมเป็นเนื้อเดียวกับเชื้อเพลิงฟอสซิลได้ ขาดเสถียรภาพเชิงความร้อน และมีความหนืดสูง (Senol และคณะ, 2005) ดังนั้นไบโอดีเซลจึงต้องผ่านกระบวนการปรับปรุงคุณภาพก่อนนำไปใช้ด้วยการกำจัดสารประกอบออกซิเจนผ่านการดีออกซิเจนชันเชิงเร่งปฏิกิริยา (Catalytic deoxygenation)

การดีออกซิเจนชั้นเชิงเร่งปฏิกิริยาที่นิยมนำมาใช้ในการศึกษา แบ่งออกเป็น 3 กระบวนการ ได้แก่ การปรับปรุงคุณภาพไบโอออยล์แบบ 2 ขั้นตอน คือ การนำชีวมวลมาไพโรไลซิสเพื่อให้ได้ไบโอออยล์ก่อนแล้วจึงทำดีออกซิเจนชั้นเชิงเร่งปฏิกิริยาในระบบของสารแขวนลอย แต่กระบวนการนี้มีข้อจำกัดในด้านการถ่ายโอนไบโอออยล์เข้าสู่รูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยา รวมทั้งต้องมีขั้นตอนในการแยกตัวเร่งปฏิกิริยาออกจากไบโอออยล์ที่ผ่านการดีออกซิเจนชั้นแล้ว ดังนั้นจึงมีการศึกษาไพโรไลซิสเชิงเร่งปฏิกิริยาเพื่อลดขั้นตอนของกระบวนการและพัฒนากลยุทธ์ถ่ายโอนมวล แต่ไอระเหยจากการสลายตัวของชีวมวลในช่วงแรกจะผ่านเข้าสู่รูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยา ทำให้ส่วนที่ว่างไว้ในกาดีออกซิเจนชั้นลดลง และก่อให้เกิดการเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา ดังนั้นงานวิจัยนี้จึงมุ่งศึกษาการนำไบโอออยล์จากการไพโรไลซิสของชีวมวลมาทำให้กลายเป็นไอแล้วผ่านชั้นของตัวเร่งปฏิกิริยาในเครื่องปฏิกรณ์แบบเบดนิ่ง (Fixed-bed reactor) ในกระบวนการดีออกซิเจนชั้นเพื่อเพิ่มการถ่ายโอนมวลสารภายในตัวเร่งปฏิกิริยา และลดขั้นตอนในการแยกตัวเร่งปฏิกิริยาออกจากไบโอออยล์ที่ผ่านการดีออกซิเจนชั้นแล้ว

ในงานวิจัยทั่วไปมักเลือกใช้โลหะมีตระกูล (Noble metal) ในการเร่งปฏิกิริยา เช่น แพลตินัม (Platinum, Pt) และแพลเลเดียม (Palladium, Pd) และมีงานวิจัยที่เลือกใช้โลหะทองแดง (Copper, Cu) และนิกเกิล (Nickel, Ni) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในการเร่งปฏิกิริยาดีคาร์บอนิลชัน (Decarbonylation) ไฮโดรจิเนชัน (Hydrogenation) และไฮโดรจิโนไลซิส (Hydrogenolysis) (Ausavasukhi และคณะ, 2009) โลหะมีตระกูลมีข้อดี คือ มีความว่องไวสูง แต่มีข้อเสีย คือ มีราคาแพง ดังนั้นการใช้งานในภาคอุตสาหกรรมจึงต้องคำนึงถึงต้นทุนของกระบวนการจากการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาด้วย จากงานวิจัยพบว่านิกเกิล-โมลิบดีนัมและโคบอลต์-โมลิบดีนัมเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่มักใช้ในกระบวนการปรับปรุงคุณภาพน้ำมันโดยทั่วไป ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิล-โมลิบดีนัม และโคบอลต์-โมลิบดีนัมที่อยู่ในรูปของสารประกอบซัลไฟด์มีความว่องไวในการเร่งปฏิกิริยาดีออกซิเจนชั้น เพื่อกำจัดสารประกอบออกซิเจนในไบโอออยล์มากกว่าอยู่ในรูปของสารประกอบออกไซด์ (Senol และคณะ, 2005) ส่วนตัวรองรับอะลูมินามีความว่องไวต่อปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชัน (Hydrogenation) และดีไฮเดรชัน (Dehydration) (Li และคณะ, 2008) งานวิจัยนี้จึงศึกษาตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิล-โมลิบดีนัมซัลไฟด์บนตัวรองรับอะลูมินา ( $\text{NiMoS}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) ในกระบวนการดีออกซิเจนชั้นของไบโอออยล์ที่ได้จากการไพโรไลซิสกะลาปาล์ม โดยโลหะนิกเกิลสามารถเร่งปฏิกิริยาดีออกซิเจนชั้นเพื่อกำจัดออกซิเจนได้ ขณะที่โลหะโมลิบดีนัมเป็นตัวส่งเสริม (Promoter) และโมลิบดีนัมในรูปของโมลิบดีนัมไดซัลไฟด์ (Molybdenum disulfide,  $\text{MoS}_2$ ) จะทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยามีความว่องไวในการดีออกซิเจนชั้นมากขึ้น (Kubicka และคณะ, 2010)

## 1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย

ศึกษาการกำจัดออกซิเจนในไบโอออยล์ด้วยการดีออกซิเจเนชันเร่งปฏิกิริยาด้วย  $\text{NiMoS}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  ในเครื่องปฏิกรณ์แบบเบดนิ่ง

## 1.3 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

ลดปริมาณออกซิเจนและเพิ่มค่าความร้อนของไบโอออยล์ที่ได้จากการไพโรไลซิสของกะลาปาล์มด้วยการดีออกซิเจเนชันเร่งปฏิกิริยาในเครื่องปฏิกรณ์แบบเบดนิ่ง

## 1.4 ขั้นตอนการดำเนินงานวิจัย

1. ศึกษาค้นคว้าทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับไพโรไลซิสของชีวมวล และการปรับปรุงคุณภาพของไบโอออยล์ที่ได้จากการไพโรไลซิสด้วยกระบวนการดีออกซิเจเนชันเร่งปฏิกิริยา
2. สร้างเครื่องปฏิกรณ์และติดตั้งระบบสำหรับการดีออกซิเจเนชันไบโอออยล์ที่ได้จากไพโรไลซิส
3. บดย่อยและคัดขนาดกะลาปาล์ม ให้มีขนาด 1 มิลลิเมตร อบอุ่นความชื้นที่อุณหภูมิ 105 องศาเซลเซียส เพื่อใช้เป็นสารตั้งต้นในกระบวนการไพโรไลซิส
4. วิเคราะห์สมบัติทางกายภาพของกะลาปาล์ม
  - 4.1 การวิเคราะห์แบบประมาณ (Proximate analysis) ได้แก่ ปริมาณความชื้น สารระเหย คาร์บอนคงตัว และเถ้า (ASTM D 3173-3175)
  - 4.2 การวิเคราะห์แบบแยกธาตุ (Ultimate analysis) ได้แก่ คาร์บอน ไฮโดรเจน ไนโตรเจน และออกซิเจน (ASTM D 3176-89)
  - 4.3 การวิเคราะห์องค์ประกอบของเฮมิเซลลูโลส เซลลูโลส และลิกนินในกะลาปาล์ม
  - 4.4 ศึกษาการสลายตัวด้วยความร้อนของชีวมวลด้วยเทคนิคเทอร์โมกราวิเมตริก (Thermogravimetric analysis, TGA)
  - 4.5 ปริมาณค่าความร้อน (Heating value) ด้วยเครื่องบอมบ์แคลอรีมิเตอร์ (Bomb calorimeter)
5. สังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{NiMoS}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  ด้วยวิธี Incipient wetness impregnation (Xiang และคณะ, 2008)

6. วิเคราะห์สมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยา
  - 6.1 ศึกษาการเกิดรีดักชันด้วยแก๊สไฮโดรเจนด้วยเทคนิค Temperature Programmed Reduction (TPR)
  - 6.2 วัดพื้นที่ผิว ขนาดรูพรุน และปริมาตรรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเครื่องวิเคราะห์พื้นที่ผิวและรูพรุน (Surface area and porosity analyzer)
  - 6.3 วิเคราะห์ลักษณะสัณฐานวิทยาด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning electron microscope) และการวิเคราะห์ธาตุเชิงพลังงานด้วยเครื่องเอ็กซ์เรย์สเปคโตรสโคป (Energy dispersive X-ray spectroscopy)
7. ไพโรไลซิสกลาปาล์ม ด้วยเครื่องปฏิกรณ์แบบสกรูเพื่อให้ได้ไบโอออยล์
8. ดื่อกซิจิเนชันเชิงเร่งปฏิกิริยาของไบโอออยล์ในเครื่องปฏิกรณ์แบบเบดนิ่ง (ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 2.5 เซนติเมตร ความยาว 60 เซนติเมตร) บัจจัยที่ใช้ในการศึกษา ได้แก่
  - 8.1 ความสูงของชั้นเบด (เซนติเมตร): 0-10
  - 8.2 อุณหภูมิการรีดักชันของตัวเร่งปฏิกิริยา (องศาเซลเซียส): 400-700
  - 8.3 อุณหภูมิการดื่อกซิจิเนชัน (องศาเซลเซียส): 300-500
  - 8.4 อัตราการไหลของแก๊สไฮโดรเจน (มิลลิลิตรต่อนาที): 40-80
  - 8.5 ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา (กรัม): 10-30
  - 8.6 ผลของสัดส่วนแก๊สไฮโดรเจนในแก๊สป้อน (ร้อยละโดยปริมาตร) ที่อัตราการไหลคงที่ที่ 60 มิลลิลิตรต่อนาที: 5-50
  - 8.7 ปริมาณโลหะบนตัวรองรับของตัวเร่งปฏิกิริยา (%): 1 และ 5
  - 8.8 การนำตัวเร่งปฏิกิริยากลับมาใช้ซ้ำในกระบวนการ
9. วิเคราะห์สมบัติของไบโอออยล์ก่อนและหลังการดื่อกซิจิเนชัน
  - 9.1 ปริมาณคาร์บอน ไฮโดรเจน ไนโตรเจน และออกซิเจน ด้วยเครื่อง CHN Elemental Analyzer
  - 9.2 ปริมาณน้ำ ด้วยเครื่อง Karl Fischer titration
  - 9.3 ค่าความเป็นกรด ด้วยเครื่อง Compact titration
  - 9.4 ค่าความร้อน ด้วยเครื่อง Bomb Calorimeter
  - 9.5 องค์ประกอบ และปริมาณของผลิตภัณฑ์ไบโอออยล์ ด้วยเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟีแมสสเปกโตรเมทรี (Gas chromatography – Mass spectrometry, GC-MS)

- 9.6 การแจกแจงจุดเดือดขององค์ประกอบในไบโอดีเซลด้วยเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟีแบบจำลองการกลั่น (Simulated distillation gas chromatograph, GC-SIMDIS)
10. วิเคราะห์องค์ประกอบของผลิตภัณฑ์แก๊สด้วยเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี (Gas chromatography)
11. วิเคราะห์ข้อมูล สรุปผลการวิจัย และเขียนวิทยานิพนธ์

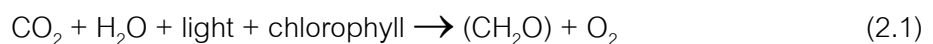
## บทที่ 2

### ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

#### 2.1 แนวคิดและทฤษฎี

เนื่องจากพลังงานเป็นปัจจัยสำคัญต่อความต้องการขั้นพื้นฐานในการดำเนินชีวิตของมนุษย์และการพัฒนาประเทศ แหล่งพลังงานหลักที่มีบทบาทต่อมนุษย์ทั่วโลก ได้แก่ พลังงานจากเชื้อเพลิงฟอสซิล ซึ่งประกอบด้วยน้ำมัน แก๊สธรรมชาติ และถ่านหิน แต่ทั้งหมดนี้เป็นแหล่งพลังงานที่มีอยู่อย่างจำกัดและใช้แล้วหมดไป และปัจจุบันการใช้พลังงานและทรัพยากรของโลกเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็วและต่อเนื่อง จากการเพิ่มขึ้นของประชากรโลกและการเติบโตของเศรษฐกิจ สังคม และเทคโนโลยี ทำให้เชื้อเพลิงฟอสซิลมีราคาเพิ่มสูงขึ้นทุกปี ทั่วโลกจึงตระหนักถึงปัญหาการขาดแคลนพลังงานและการเพิ่มขึ้นของราคาเชื้อเพลิง ดังนั้นทุกประเทศจึงศึกษา ค้นคว้า และวิจัยหาแหล่งพลังงานทางเลือกใหม่ที่ยั่งยืน และเป็นแหล่งพลังงานหมุนเวียน เพื่อให้การขับเคลื่อนกิจกรรมต่างๆ ในการพัฒนาประเทศเป็นไปอย่างยั่งยืนและมั่นคง โดยแหล่งพลังงานหมุนเวียนที่ได้รับความสนใจในการศึกษาค้นคว้ามาเป็นแหล่งพลังงานทางเลือกใหม่ ได้แก่ พลังงานแสงอาทิตย์ พลังงานลม พลังงานคลื่น พลังงานจากเทคโนโลยีไฮโดรเจน พลังงานนิวเคลียร์ และพลังงานชีวมวล

พลังงานชีวมวลเป็นแหล่งพลังงานที่มีต้นทุนในกระบวนการต่ำ เป็นแหล่งพลังงานสะอาด ไม่ส่งผลกระทบต่อสิ่งแวดล้อม การใช้ชีวมวลเป็นเชื้อเพลิงช่วยลดการปลดปล่อยแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ เนื่องจากชีวมวลทำให้เกิดภาวะคาร์บอนไดออกไซด์สุทธิเท่ากับศูนย์ โดยคาร์บอนไดออกไซด์ที่เกิดจากการเผาไหม้ของชีวมวลจะถูกหมุนเวียนกลับไปใช้ในการสังเคราะห์ด้วยแสงของพืช แสดงดังสมการที่ 2.1 (Centi และ Santer, 2007)



โดยที่  $(\text{CH}_2\text{O})$  แสดงถึงสารประกอบอินทรีย์จำพวกคาร์โบไฮเดรต ซึ่งเป็นผลิตภัณฑ์ขั้นแรก การสังเคราะห์ด้วยแสงของพืชต้องการพลังงานเท่ากับ 470 กิโลจูลต่อโมลของคาร์บอนคงตัว

การใช้เชื้อเพลิงฟอสซิลนั้นคิดเป็นร้อยละ 80 โดยประมาณ และร้อยละ 14 เป็นการใช้เชื้อเพลิงชีวมวล ซึ่งเป็นแหล่งพลังงานหมุนเวียนที่สำคัญและถูกนำมาใช้มากในขณะนี้ โดยประมาณ 3 ใน 4 ส่วนของพลังงานชีวมวลที่ใช้ในโลกถูกใช้ในประเทศที่กำลังพัฒนา อีก 1 ใน 4 ส่วนถูกใช้ในประเทศที่พัฒนาแล้ว หากพิจารณาปริมาณการใช้ชีวมวลในประเทศกำลังพัฒนาทั่วโลก พบว่ามีการใช้ในสัดส่วนร้อยละ 35-40 ของการใช้พลังงานทั้งหมด โดยใช้ในกระบวนการ



อุตสาหกรรม การผลิตกระแสไฟฟ้า หรือการผลิตเชื้อเพลิงสำหรับการคมนาคมขนส่ง มีการประมาณการเมื่อสิ้นศตวรรษที่ 20 จะมีการผลิตกระแสไฟฟ้าจากชีวมวลประมาณ 4,000 เมกะวัตต์ และความร้อน 200,000 เมกะวัตต์ มีการผลิตเชื้อเพลิงเหลวประมาณ 18,000 ล้านลิตร ต่อปี (Klass, 1998) และเนื่องจากชีวมวลได้จากธรรมชาติโดยเป็นวัสดุที่เหลือใช้จากการเกษตร หรือได้จากกากของเสียของสิ่งมีชีวิต ทำให้ประเทศไทยซึ่งเป็นประเทศเกษตรกรรมที่สำคัญแห่งหนึ่งของโลก และมีประชาชนมากกว่าร้อยละ 50 ประกอบอาชีพเกษตรกรรม ทำให้มีวัสดุเหลือใช้ทางการเกษตรเป็นจำนวนมาก เช่น ฟางข้าว แกลบ กากอ้อย กาก ใย และทะลายปาล์ม เป็นต้น ส่งผลให้ประเทศไทยมีศักยภาพสูงในด้านของการพัฒนาพลังงานชีวมวล อีกทั้งรัฐบาลสนับสนุนการใช้ชีวมวลมาเป็นแหล่งพลังงานโดยมีแผนการพัฒนาพลังงานทดแทนและพลังงานทางเลือก ร้อยละ 25 ในอีก 10 ปีข้างหน้า (2555-2564) เมื่อพิจารณาสถิติการใช้พลังงานในปี 2554 ประเทศไทยมีการใช้น้ำมันสำเร็จรูปเป็นเชื้อเพลิงมากที่สุด (ร้อยละ 46.9) รองลงมา ได้แก่ ไฟฟ้า พลังงานหมุนเวียนดั้งเดิม ถ่านหินหรือลิกไนต์ พลังงานหมุนเวียนเชิงพาณิชย์ และแก๊สธรรมชาติ โดยคิดเป็นร้อยละ 18, 13.1, 9.3, 6.4 และ 6.3 ตามลำดับ (นคร ทิพยาวงศ์, 2552) เมื่อพิจารณาการใช้พลังงานจำแนกตามสาขาเศรษฐกิจ พบว่าอุตสาหกรรมเป็นสาขาที่มีการใช้พลังงานมากที่สุด และหากพิจารณาการใช้พลังงานทดแทนที่ผลิตได้ภายในประเทศในรูปแบบของไฟฟ้าและความร้อน พบว่าการใช้พลังงานแสงอาทิตย์ พลังงานลม พลังน้ำ ชีวมวล แก๊สชีวภาพ ชยะเชื้อเพลิงชีวภาพ (เอทานอลและไบโอดีเซล) และแก๊สธรรมชาติสำหรับยานยนต์ คิดเป็นร้อยละ 12 ของการใช้พลังงานทั้งหมด แสดงดังตารางที่ 2.1

## 2.2 ชีวมวลและองค์ประกอบของชีวมวล

2.2.1 สถานการณ์การใช้ชีวมวลเป็นพลังงานทดแทนในประเทศไทย (นคร ทิพยาวงศ์, 2552)

ประเทศไทยมีปริมาณวัสดุเหลือใช้ทางการเกษตรรวมกว่า 60 ล้านตัน แต่มีการนำไปใช้เป็นเชื้อเพลิงเพียง 16 ล้านตันเท่านั้น ส่วนที่ยังไม่ได้ถูกนำมาใช้และมีศักยภาพในการให้พลังงานนั้นมีมากกว่า 40 ล้านตัน ซึ่งปริมาณชีวมวลจากเศษวัสดุเหลือใช้ทางการเกษตรที่ผลิตภายในประเทศจะแปรผันและขึ้นอยู่กับปริมาณผลผลิตทางการเกษตรของประเทศ

เมื่อพิจารณาส่วนที่เหลือจากอ้อย เช่น ชานอ้อย หรือยอด และใบอ้อย แกลบ และ ฟางข้าว และส่วนที่เหลือของปาล์มน้ำมัน เช่น กะลา ทะลาย หรือเส้นใยปาล์ม จัดเป็น กลุ่มชีวมวลที่มีสัดส่วนสูงที่สุด คิดเป็นร้อยละ 85 ของศักยภาพชีวมวลทั้งหมดของ ประเทศ โดยที่ไม้พื้และถ่านจัดเป็นชีวมวลที่มีปริมาณการใช้สูงสุดในครัวเรือน ส่วนใน อุตสาหกรรมนั้น กากหรือชานอ้อย และแกลบจัดเป็นชีวมวลที่มีปริมาณการใช้สูงสุดใน การผลิตพลังงานความร้อนดังแสดงในตารางที่ 2.2 บางส่วนของชีวมวลเหล่านี้ถูกนำไปใช้ เพื่อการผลิตอยู่แล้ว เช่น แกลบถูกนำมาเผาเพื่อผลิตไอน้ำ กากอ้อยและกากปาล์มถูก นำมาเผาเพื่อผลิตไอน้ำ ไฟฟ้า และใช้ขับเคลื่อนเครื่องจักรในกระบวนการผลิต และเศษไม้ ยางพาราถูกนำมาเผาเพื่อผลิตความร้อนในการอบไม้ยางพารา เป็นต้น

ตารางที่ 2.1 การใช้พลังงานทดแทนในประเทศไทย ปี 2552-2554 (กระทรวงพลังงาน)

การใช้พลังงานทดแทน	ปริมาณ (พันตันเทียบเท่าน้ำมันดิบ)			อัตราการ เปลี่ยนแปลง (ร้อยละ)
	2552	2553	2554	2554
1. ไฟฟ้า (แสงอาทิตย์ ลม น้ำ ชีวมวล ชยะ และ แก๊สชีวภาพ)	282	304	988	225.0
2. ความร้อน (แสงอาทิตย์ ชีวมวล ชยะ และแก๊ส ชีวภาพ)	3,557	4,443	4,529	1.9
3. เชื้อเพลิงชีวภาพ				
- เอทานอล	335	329	323	1.8
- ไบโอดีเซล	463	475	661	39.2
4. แก๊สธรรมชาติสำหรับยานยนต์	1,260	1,597	2,036	27.5
5. การใช้พลังงานขั้นสุดท้าย	66,698	70,247	70,562	0.4
6. สัดส่วนการใช้พลังงานทดแทน	8.8	10.2	12.1	-

ตารางที่ 2.2 การใช้ชีวมวลในประเทศไทยระหว่างปี 2547-2552 (หน่วย: พันตัน เทียบเท่าน้ำมันดิบ) (นคร ทิพยวงศ์, 2552)

ชนิด	2547	2548	2549	2550	2551	2552
ฟืน	3,693	3,452	3,372	3,237	3,300	3,138
ถ่าน	2,608	2,698	2,807	2,932	3,095	2,996
แกลบ	1,073	1,084	998	1,043	1,184	1,234
กากอ้อย	2,949	2,866	2,435	2,636	2,818	2,829
วัสดุเหลือใช้	188	724	1,381	1,797	1,848	2,261
รวม	10,511	10,100	10,993	11,645	12,245	12,455

2.2.2 เศษวัสดุเหลือใช้จากปาล์มน้ำมัน (Palm oil residual) (Pleanjai และคณะ, 2007 และ Na-Ranong และคณะ, 2008)

เศษวัสดุเหลือใช้จากปาล์มน้ำมันเป็นชีวมวลที่ได้จากโรงงานสกัดน้ำมันปาล์ม เชื้อเพลิงชนิดนี้ถูกนำมาใช้อย่างกว้างขวาง เนื่องจากมีปริมาณเหลือใช้จากกระบวนการผลิตน้ำมันปาล์มจำนวนมาก สามารถนำมาใช้เป็นเชื้อเพลิงร่วมหรือทดแทนน้ำมันเตา โดยเศษวัสดุเหลือใช้จากปาล์มน้ำมัน ได้แก่ เปลือกปาล์ม กะลาปาล์ม ทะลายปาล์ม และลำต้น โดยที่กากปาล์มได้จากส่วนที่เหลือจากการสกัดน้ำมันปาล์มดิบจากทะลายปาล์มสด มี 3 แบบ คือ ไฟเบอร์มีลักษณะเป็นขุย กะลามีลักษณะคล้ายกะลามะพร้าวแต่มีขนาดเล็กกว่า โดยจะมีขนาดประมาณ 1-2 เซนติเมตร ต้นปาล์มน้ำมันและผลปาล์มสดแสดงดังรูปที่ 2.1



รูปที่ 2.1 ต้นปาล์มน้ำมันและผลปาล์มสด (Nayeripour, 2011)

### 2.2.3 องค์ประกอบที่สำคัญของชีวมวล (Klass, 1998 และ Mohan, 2006)

ชีวมวลส่วนใหญ่มาจากของเสียทางการเกษตร เช่น ฟางข้าวและเปลือกข้าวของเสียจากป่าไม้ เช่น ชี้เลื้อยและกากไม้ ตลอดจนสัตว์และสารอินทรีย์ของจุลินทรีย์ องค์ประกอบที่สำคัญของชีวมวล ได้แก่ น้ำตาลและพอลิเมอร์ของน้ำตาลซึ่งเรียกว่า พอลิแซคคาไรด์ (Polysaccharides) คือ ลิกโนเซลลูโลส (Lignocellulose) เป็นสารประเภทเส้นใยอยู่ในส่วนของผนังเซลล์ของพืช ประกอบด้วยองค์ประกอบ 3 ชนิด ได้แก่ เซลลูโลส (Cellulose) เฮมิเซลลูโลส (Hemicellulose) และลิกนิน (Lignin) นอกจากนี้ในชีวมวลยังประกอบไปด้วยสารจำพวกโปรตีน (Protein) ในรูปของพอลิเปปไทด์ (Polypeptide) และไตรกลีเซอไรด์ (Triglyceride) ในรูปของไขมัน (Lipid) รวมถึงสารอินทรีย์ ได้แก่ ไนโตรเจน ฟอสฟอรัส และโพแทสเซียมในปริมาณน้อย ซึ่งองค์ประกอบหลักในชีวมวลอยู่ในรูปของเซลลูโลสประมาณร้อยละ 50

#### 2.2.3.1 เซลลูโลส

เซลลูโลสเป็นส่วนประกอบหลักในผนังเซลล์ของพืชและเป็นสารอินทรีย์ที่เกิดขึ้นได้เองตามธรรมชาติมากที่สุดประมาณร้อยละ 40-50 โดยน้ำหนักแห้ง และเป็นเซลลูโลสชนิดแอลฟาเซลลูโลส ( $\alpha$ -cellulose) เซลลูโลสส่วนมากประกอบด้วยคาร์บอน 6 อะตอม หรือเฮกโซส (Hexose) เป็นโครงสร้างของพอลิแซคคาไรด์โมเลกุลใหญ่ มีสูตรโมเลกุล คือ  $(C_6H_{10}O_5)_n$  เกิดจากปฏิกิริยาควบแน่น (Condensation) ของมอนอแซคคาไรด์ (Monosaccharides) ประกอบด้วยสายโซ่ยาวของโมเลกุลกลูโคส (Glucose) ประเภทน้ำตาลดีกลูโคส (D-glucose) ในรูปของเบต้า-ดีกลูโคไพราโนส ( $\beta$ -D-glucopyranose) หลายโมเลกุลต่อกันเป็นโครงสร้างคล้ายลูกโซ่ ต่อเชื่อมกันด้วยพันธะกลูโคซิดิก (Glucosidic) เซลลูโลสมีมวลโมเลกุลประมาณ 300,000-500,000 ไม่ละลายในน้ำ และอาจพบหมู่คาร์บอกซิลในโครงสร้างเล็กน้อย เซลลูโลสจะเกิดการสลายตัวที่อุณหภูมิประมาณ 240-350 องศาเซลเซียส โครงสร้างของเซลลูโลสแสดงดังรูปที่ 2.2 (ก)

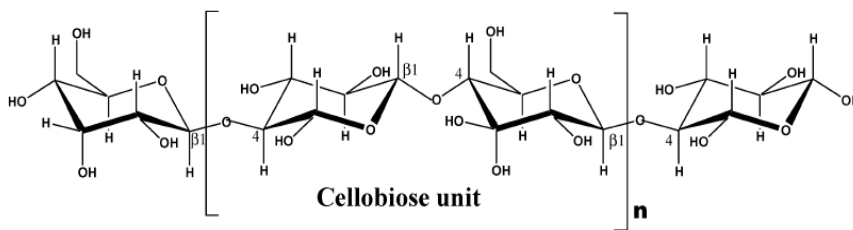
#### 2.2.3.2 เฮมิเซลลูโลส

เฮมิเซลลูโลสเป็นพอลิแซคคาไรด์ที่เกิดขึ้นร่วมกับเซลลูโลส แต่มีมวลโมเลกุลน้อยกว่าเซลลูโลส จะพบเฮมิเซลลูโลสประมาณร้อยละ 25-35 โดย

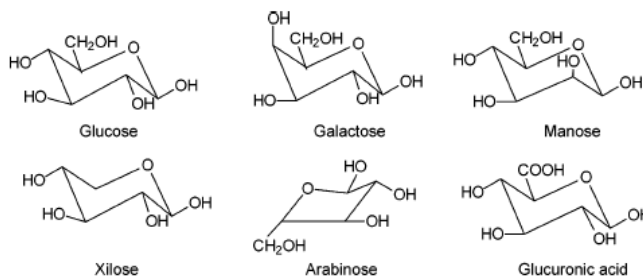
น้ำหนักแห้ง เฮมิเซลลูโลสส่วนมากประกอบด้วยคาร์บอน 5 อะตอม หรือเพนโทส (Pentose) มากกว่าเฮกโซส มีสูตรโมเลกุล คือ  $(C_5H_8O_4)_n$  เฮมิเซลลูโลสมักอยู่ในรูปของเพนโทแซน (Pentosan) และพบโครงสร้างของไซแลน (Xylan) โดยเป็นการเชื่อมพันธะของหน่วยน้ำตาลดีไซโลส (D-Xylose) และกลูโคแมนแนน (Glucomanan) โดยเกิดการเชื่อมพันธะของหน่วยน้ำตาลดีกลูโคส และดีแมนโนส (D-mannose) ในอัตราส่วน 30:70 และกาแลคโตกลูโคแมนแนน (Galactoglucomanan) เชื่อมพันธะของหน่วยน้ำตาลดีกาแลคโทส (D-Galactose) ดีกลูโคส และดีแมนโนสในอัตราส่วน 2:10:30 โดยที่เพนโทแซน จะพบมากในฝักและต้นข้าวโพด ฟางข้าว และรำข้าวร้อยละ 20-40 ไซแลนจะพบในไม้เนื้ออ่อนร้อยละ 10 และในไม้เนื้อแข็งร้อยละ 30 โดยน้ำหนักแห้ง ส่วนแมนแนนพบในไม้เนื้ออ่อนร้อยละ 15 และพบในไม้เนื้อแข็งเล็กน้อยเท่านั้น เฮมิเซลลูโลสจะเกิดการสลายตัวที่อุณหภูมิประมาณ 200-260 องศาเซลเซียส โดยให้ผลิตภัณฑ์ที่เป็นสารระเหยมาก แต่ให้น้ำมันทาร์ (Tars) และถ่านชาร์น้อยกว่าการสลายตัวทางความร้อนของเซลลูโลส โครงสร้างของเฮมิเซลลูโลสแสดงดังรูปที่ 2.2 (ข)

### 2.2.3.3 ลิกนิน

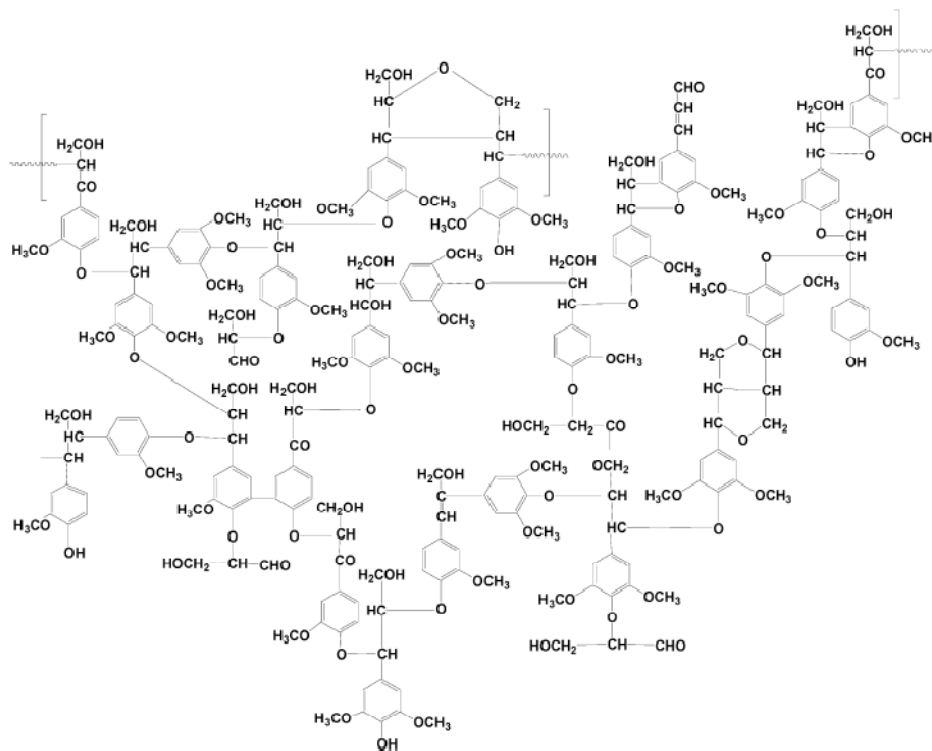
ลิกนินเป็นองค์ประกอบที่มีโครงสร้างไม่แน่นอน จัดเรียงตัวอย่างไม่เป็นระเบียบ ทำหน้าที่ประสานเส้นใยเซลลูโลสและเฮมิเซลลูโลสทำให้เกิดโครงสร้างที่แข็งแรงของเนื้อไม้ โครงสร้างส่วนใหญ่เป็นพอลิเมอร์ของวงแอมโรมาติก ได้แก่ วงเบนซีน (Benzene) หมู่มะทอกซิล (Methoxyl) ไฮดรอกซิล (Hydroxyl) พรอพิล (Propyl) และฟีนิล (Phenyl) โครงสร้างของลิกนินประกอบด้วยคาร์บอนมากกว่า 9 อะตอมขึ้นไป โดยเนื้อไม้มีลิกนินเป็นองค์ประกอบประมาณร้อยละ 25 และพบโครงสร้างของลิกนินทั้งในไม้เนื้ออ่อนและไม้เนื้อแข็ง แต่จะพบในไม้เนื้ออ่อนมากกว่าไม้เนื้อแข็ง และขึ้นอยู่กับชนิดของไม้ เช่น ชานอ้อย ข้าวโพด เปลือกถั่ว และฟางข้าว ลิกนินมีน้ำหนักโมเลกุลสูง และเกิดการสลายตัวที่อุณหภูมิประมาณ 280-500 องศาเซลเซียส แสดงว่าลิกนินสลายตัวได้ยากกว่าเซลลูโลสและเฮมิเซลลูโลส เมื่อสลายตัวแล้วจะให้ผลิตภัณฑ์ที่มีฟีนอลเป็นองค์ประกอบจำนวนมาก และเหลือถ่านชาร์มากกว่าการไพโรไลซิสของเซลลูโลส โครงสร้างของลิกนินแสดงดังรูปที่ 2.2 (ค)



(ก)



(ข)



(ค)

รูปที่ 2.2 โครงสร้างของ (ก) เซลลูโลส (ข) เฮมิเซลลูโลส และ (ค) ลิกนิน (Mohan, 2006)

#### 2.2.4 การวิเคราะห์แบบประมาณและแบบแยกธาตุ (Klass, 1998)

สมบัติความเป็นเชื้อเพลิงของชีวมวลสามารถประเมินได้จากการวิเคราะห์แบบประมาณ (Proximate analysis) และแบบแยกธาตุ (Ultimate analysis) โดยการวิเคราะห์แบบประมาณจะบ่งชี้ถึงปริมาณความชื้น (Moisture) ปริมาณสารระเหย (Volatile matter) ปริมาณคาร์บอนคงตัว (Fixed carbon) และปริมาณเถ้า (Ash) การวิเคราะห์ปริมาณความชื้นทำได้โดยการอบแห้งเพื่อไล่ความชื้นออกจากชีวมวลที่อุณหภูมิ 100-105 องศาเซลเซียส ภายใต้ความดันบรรยากาศ โดยปกติแล้วความชื้นในชีวมวลสดก่อนการอบจะมีปริมาณความชื้นอยู่ร้อยละ 50 ตัวอย่างผลการวิเคราะห์ชีวมวลแบบประมาณแสดงดังตารางที่ 2.3 ส่วนการวิเคราะห์แบบแยกธาตุจะระบุถึงปริมาณธาตุต่างๆ ในชีวมวล ได้แก่ คาร์บอน ไฮโดรเจน ไนโตรเจน ออกซิเจน และกำมะถัน ตัวอย่างผลการวิเคราะห์ชีวมวลแบบแยกธาตุแสดงดังตารางที่ 2.4

สำหรับเถ้าในชีวมวลเกิดจากปฏิกิริยาเคมีที่เกิดขึ้นระหว่างการวิเคราะห์ โดยชีวมวลจะใช้แก๊สออกซิเจนในการเกิดสารประกอบออกไซด์ของโลหะที่เจือปนอยู่ในชีวมวลซึ่งมีอยู่ในปริมาณน้อยในธรรมชาติ ดังนั้นภายหลังจากการวิเคราะห์ปริมาณเถ้าจะไม่สามารถระบุได้ชัดเจนถึงสารอนินทรีย์และแร่ธาตุที่มีอยู่ในชีวมวลเริ่มต้นได้และปริมาณคาร์บอนบางส่วนจะสูญเสียไปกับส่วนของเถ้า และโลหะที่ไม่สามารถออกซิไดซ์ได้ โดยที่ปริมาณเถ้าในชีวมวลประเภทเศษวัสดุเหลือใช้จากการเกษตรจะมีปริมาณสูงกว่าชีวมวลประเภทไม้

#### 2.2.5 องค์ประกอบของคาร์บอนและค่าพลังงานในชีวมวล (Klass, 1998)

ค่าพลังงานในชีวมวลเป็นปัจจัยสำคัญในการแปรรูปชีวมวลให้อยู่ในรูปของพลังงานและเชื้อเพลิง ค่าความร้อนของปฏิกิริยาการเผาไหม้ (Heat of combustion) ขึ้นอยู่กับความแตกต่างขององค์ประกอบในชีวมวล คือ โครงสร้างทางเคมี และปริมาณคาร์บอนในชีวมวล โดยสามารถพิจารณาได้จากค่าความร้อน (High heating value, HHV) ดังแสดงในตารางที่ 2.5 เมื่อพิจารณาตามชนิดของสารอินทรีย์ในชีวมวลโดยแบ่งตามปริมาณของคาร์บอน จะเห็นได้ว่าชีวมวลชนิดมอนอแซคคาไรด์มีองค์ประกอบของคาร์บอนน้อยที่สุดและมีปริมาณของออกซิเจนมากที่สุด ส่งผลให้มอนอแซคคาไรด์มีค่าความร้อนต่ำที่สุดเมื่อพิจารณาค่าความร้อนของเซลลูโลสหรือพอลิแซคคาไรด์ซึ่งเป็นองค์ประกอบหลักในชีวมวลพบว่า มีค่า 17.5 เมกกะจูลต่อกิโลกรัม

**ตารางที่ 2.3** ลักษณะทางกายภาพของผลผลิตทางการเกษตรเทียบกับน้ำหนักสดของ  
ชีวมวล (นคร ทิพยาวงศ์, 2552)

ชนิด	ร้อยละโดยน้ำหนัก				ค่าความร้อน (กิโลจูล ต่อกิโลกรัม)
	ความชื้น	สารระเหย	คาร์บอนคงตัว	เศษเถ้า	
แกลบ	8.2	58.9	19.7	13.2	14,200
ฟางข้าว	8.3	61.1	15.5	15.3	13,100
ซังข้าวโพด	-	-	-	2.4	16,300
ชานอ้อย	7.9	71.2	13.1	7.7	13,400
ต้นปาล์ม	48.4	38.7	11.7	1.2	7,500
เส้นใยปาล์ม	31.8	48.6	13.2	6.4	11,800
ไม้พื้น	20-40	70-80	10	0.5	16,000
ขี้เลื่อย	12.3	70.5	16.4	0.8	18,000
ขยะชุมชน	8.5	79.0	9.4	4.1	23,500

**ตารางที่ 2.4** ลักษณะทางเคมีของผลผลิตทางการเกษตรเทียบกับน้ำหนักแห้งของ  
ชีวมวล (นคร ทิพยาวงศ์, 2552)

ชนิด	ร้อยละโดยน้ำหนัก				
	คาร์บอน	ไฮโดรเจน	ออกซิเจน	ไนโตรเจน	กำมะถัน
แกลบ	38.0	4.7	50.2	0.4	0.1
ฟางข้าว	38.5	6.1	39.3	0.7	0.2
ซังข้าวโพด	46.2	4.9	43.2	1.2	0.3
ชานอ้อย	44.9	5.9	40.7	0.8	<0.01
ต้นปาล์ม	43.0	5.6	51.0	0.4	<0.01
เส้นใยปาล์ม	47.2	6.0	36.7	1.4	0.3
ไม้พื้น	51.8	5.7	40.9	0.1	<0.01
ขี้เลื่อย	50.3	5.7	41.0	0.2	2.7
ขยะชุมชน	63.4	10.0	26.1	0.4	<0.01



ตารางที่ 2.5 ปริมาณของคาร์บอนและค่าความร้อนขององค์ประกอบในชีวมวล  
(Klass, 1998)

องค์ประกอบของชีวมวล	ปริมาณคาร์บอน (ร้อยละโดยน้ำหนัก)	ค่าความร้อน (เมกกะจูลต่อกิโลกรัม)
มอนอแซคคาไรด์	40	15.6
ไดแซคคาไรด์	42	16.7
พอลิแซคคาไรด์	44	17.5
โปรตีน	53	24.0
ลิกนิน	63	25.1
ไขมัน	76-77	39.8
เทอร์พีน	88	45.2
คาร์โบไฮเดรต	41-44	16.7-17.7
ไฟเบอร์	47-50	18.8-19.8
ไตรกลีเซอไรด์	74-78	36.5-40.0

ส่วนเทอร์พีน (Terpene) เป็นชีวมวลที่มีปริมาณคาร์บอนมากที่สุด ทำให้มีค่าความร้อนสูงที่สุด รองลงมา คือ ไขมัน ชีวมวลชนิดใดมีคาร์บอนมากและมีออกซิเจนน้อย ทำให้ชีวมวลชนิดนั้นมีโครงสร้างคล้ายสารประกอบไฮโดรคาร์บอนส่งผลทำให้มีค่าความร้อนสูง

ค่าความร้อนของชีวมวลสามารถวิเคราะห์ได้ด้วยแคลอรีมิเตอร์ หรือคำนวณได้จากสมการที่ 2.2 โดยค่าความร้อนที่คำนวณได้จากสมการนี้จะมีหน่วยเป็นเมกกะจูลต่อกิโลกรัมของชีวมวลแห้ง

$$\text{HHV} = 0.4571(\% \text{ C on dry basis}) - 2.70 \quad (2.2)$$

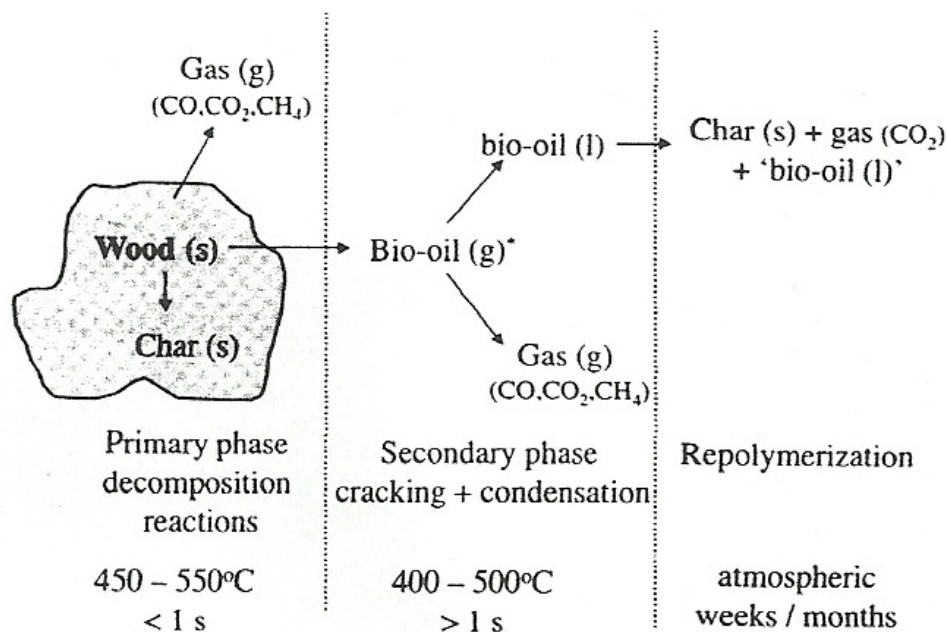
### 2.3 ไพโรไลซิส (Pyrolysis) (Mohan, 2006; Brown, 2011; Klass, 1998)

ไพโรไลซิสเป็นกระบวนการสลายตัวทางความร้อน (Thermal degradation) ของชีวมวลภายใต้บรรยากาศแบบปราศจากแหล่งให้ออกซิเจน ชีวมวลจะถูกให้ความร้อนแล้วเกิดการสลายตัวกลายเป็นไอขององค์ประกอบในชีวมวลหรือเกิดปฏิกิริยาขั้นที่หนึ่ง (Primary reactions) แล้วเกิดการปลดปล่อยผลิตภัณฑ์ในรูปของสารระเหยในระหว่างการไพโรไลซิส สารระเหยดังกล่าว

ได้แก่ แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ ( $\text{CO}_2$ ) แก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ ( $\text{CO}$ ) แก๊สมีเทน ( $\text{CH}_4$ ) แก๊สไฮโดรเจน ( $\text{H}_2$ ) แก๊สอีเทน ( $\text{C}_2\text{H}_6$ ) และแก๊สอีทีน ( $\text{C}_2\text{H}_4$ ) แก๊สเหล่านี้จะถูกควบแน่นให้กลายเป็นของเหลว เรียกว่า ของเหลวไพโรไลซิส (Pyrolysis liquid) น้ำมันไพโรไลซิส (Pyrolysis oil) น้ำมันชีวภาพ หรือไบโอยล์ (Bio-oil) หรือน้ำมันดิบชีวภาพ (Bio-crude-oil) นอกจากนี้ยังได้ผลิตภัณฑ์เป็นถ่านชาร์และเถ้าจากกระบวนการไพโรไลซิส ซึ่งถ่านชาร์สามารถนำไปใช้เป็นเชื้อเพลิงแข็ง (Solid fuel) หรือถ่านกัมมันต์ (Activated carbon) แต่โดยส่วนใหญ่แล้วมักถูกนำไปใช้ในการเผาไหม้โดยตรงเพื่อเป็นแหล่งให้ความร้อน สำหรับผลิตภัณฑ์แก๊สที่ได้จากการไพโรไลซิสมีค่าความร้อนปานกลาง มักถูกนำไปใช้ในกระบวนการทางความร้อน หรือวนกลับมาใช้ในกระบวนการในรูปแบบของแก๊สดำพา (Carrier gas) หรือใช้ในการไล่ความชื้นในชีวมวลเริ่มต้น โดยสามารถแสดงได้ดังรูปที่ 2.3

กระบวนการทางเคมีกายภาพที่เกิดขึ้นระหว่างไพโรไลซิสเป็นดังนี้ (Mohan, 2006)

1. การถ่ายเทความร้อนจากแหล่งความร้อนไปยังชีวมวล เพื่อเพิ่มอุณหภูมิภายในชีวมวลให้สูงขึ้น
2. การเกิดปฏิกิริยาไพโรไลซิสขั้นต้นเกิดที่อุณหภูมิสูง มีการปลดปล่อยไอของสารที่ระเหยได้ และเกิดเป็นถ่านชาร์



รูปที่ 2.3 กระบวนการแตกตัวทางความร้อนของชีวมวล (Brown, 2011)

3. เกิดการไหลของไอสารระเหยร้อนผ่านเนื้อชีวมวลที่ยังเย็นอยู่ ทำให้เกิดการถ่ายเทความร้อนระหว่างไอระเหยร้อนและเชื้อเพลิงชีวมวลที่ยังไม่ถูกไพโรไลซิส
4. เกิดการควบแน่นของไอสารระเหยโมเลกุลใหญ่บางส่วนในส่วนของระบบหล่อเย็น และตามด้วยการเกิดปฏิกิริยาไพโรไลซิสขั้นที่สองที่สามารถเปลี่ยนสารระเหยขั้นต้นเป็นน้ำมันดิบ
5. การเกิดปฏิกิริยาไพโรไลซิสขั้นที่สองเชิงเร่งปฏิกิริยาไปพร้อมกับการเกิดปฏิกิริยาไพโรไลซิสขั้นต้น โดยการเกิดปฏิกิริยาเป็นแบบแข่งขันกัน
6. เมื่อมีการสลายตัวทางความร้อนเพิ่มมากขึ้น ทำให้มีปฏิกิริยาพร้อมเกิดขึ้น เช่น ปฏิกิริยารีฟอร์มมิง (Reforming) ปฏิกิริยาอวเตอร์แก๊สชิฟ (Water-gas shift) ปฏิกิริยาการรวมตัวของสารอนุมูล (Radicals recombination) และปฏิกิริยาดีไฮเดรชัน (Dehydration) ซึ่งขึ้นอยู่กับเวลา อุณหภูมิ และความดัน

### 2.3.1 ประเภทของการไพโรไลซิส (Mohan, 2006)

ประเภทของการไพโรไลซิสขึ้นอยู่กับภาวะปฏิบัติการที่ใช้ โดยมากจะใช้เวลาหรืออัตราการเกิดปฏิกิริยาเป็นเกณฑ์ ซึ่งอาจแบ่งออกเป็น 2 ประเภท คือ

#### 2.3.1.1 การไพโรไลซิสแบบช้าหรือแบบทั่วไป (Conventional or slow pyrolysis)

การไพโรไลซิสแบบช้าเป็นกระบวนการที่ใช้ในการผลิตถ่านชาร์ (Charcoal) โดยการไพโรไลซิสแบบนี้ ชีวมวลถูกให้ความร้อนที่อุณหภูมิประมาณ 500 องศาเซลเซียส ไอของสารระเหยจากชีวมวลมีระยะเวลาในการทำปฏิกิริยานาน 5-30 นาที ไอระเหยจะไม่ออกจากกระบอกอย่างรวดเร็วเหมือนในระบบไพโรไลซิสแบบเร็ว (Fast pyrolysis) ทำให้องค์ประกอบในไอของสารระเหยยังคงทำปฏิกิริยาได้อย่างต่อเนื่อง โดยกระบวนการนี้จะได้ผลิตภัณฑ์เป็นของเหลวและถ่านชาร์ออกมา สำหรับอัตราการให้ความร้อนนั้น ชีวมวลจะถูกให้ความร้อนอย่างช้าๆ ทำให้สามารถควบคุมอุณหภูมิและอัตราการให้ความร้อนให้คงที่ได้

#### 2.3.1.2 การไพโรไลซิสแบบเร็ว (Fast pyrolysis)

การไพโรไลซิสแบบเร็วเป็นกระบวนการที่ดำเนินการภายใต้อุณหภูมิสูง ชีวมวลถูกให้ความร้อนด้วยอัตราการให้ความร้อนสูงมากเมื่อเทียบกับการไพโรไลซิสแบบช้า ชีวมวลจะเกิดการสลายตัวและปลดปล่อยสารระเหยเป็น

ผลิตภัณฑ์รวมทั้งได้ถ่านชาร์ที่เหลือจากการไพโรไลซิส ภายหลังจากการควบแน่น สารระเหยจะได้ผลิตภัณฑ์เป็นของเหลวสีน้ำตาลเข้มหรือดำที่มีค่าความร้อนต่ำกว่า น้ำมันเชื้อเพลิงโดยทั่วไปประมาณร้อยละ 50 การไพโรไลซิสแบบเร็วนี้จะให้ ไบโอดีออยล์ประมาณร้อยละ 60-70 โดยน้ำหนัก ถ่านชาร์ร้อยละ 15-25 โดยน้ำหนัก และแก๊สเบาที่ไม่สามารถควบแน่นได้ร้อยละ 10-20 โดยน้ำหนัก ขึ้นอยู่กับชนิดของ ชีวมวล ไม่มีของเสียทิ้ง เนื่องจากแก๊ส ถ่านชาร์ และไบโอดีออยล์สามารถนำไปใช้ ประโยชน์ได้ทั้งหมด การไพโรไลซิสแบบเร็วประกอบด้วยขั้นตอนสำคัญอยู่ 4 ขั้นตอน คือ

1. มีอัตราการให้ความร้อนและอัตราการถ่ายเทความร้อนที่สูงมาก ซึ่งปกติ จำเป็นต้องใช้กับชีวมวลเริ่มต้นที่ถูกบดเป็นผงขนาดเล็กก่อน
2. มีการควบคุมอุณหภูมิของการไพโรไลซิสให้คงที่และแม่นยำที่อุณหภูมิ ประมาณ 425-500 องศาเซลเซียส
3. มีการควบคุมให้ไอของสารระเหยปลดปล่อยออกมาอย่างรวดเร็ว โดยให้อยู่ ในเครื่องปฏิกรณ์ในระยะเวลาสั้นๆ โดยปกติไม่เกิน 2 วินาที
4. ไอของสารระเหยจากการไพโรไลซิสที่ได้ออกมาถูกทำให้เย็นและควบแน่น อย่างรวดเร็ว เพื่อให้ได้ออกมาเป็นของเหลวหรือไบโอดีออยล์

อัตราการให้ความร้อนสำหรับการไพโรไลซิสแบบเร็วอาจสูงถึง 1000 องศาเซลเซียสต่อวินาที ที่อุณหภูมิไม่เกิน 650 องศาเซลเซียส อัตราการให้ความร้อน สูงและการทำให้ไอของสารระเหยเย็นลงอย่างรวดเร็วจะเป็นการยับยั้งปฏิกิริยา บางส่วนไม่ให้เข้าร่วมทำปฏิกิริยาในการแตกตัวของสารระเหยโมเลกุลใหญ่ไปเป็น โมเลกุลที่เล็กลงเป็นแก๊สผลิตภัณฑ์ จึงทำให้ได้ส่วนประกอบของของเหลวจากการ ไพโรไลซิสชั้นกลาง (Intermediate pyrolysis liquid) มาเป็นส่วนประกอบใน ไบโอดีออยล์ ในบางภาวะของการไพโรไลซิสแบบเร็วทำให้เกิดถ่านชาร์น้อยหรือ สามารถลดการเกิดถ่านชาร์ได้หมด หากทำการไพโรไลซิสแบบเร็วในภาวะที่ อุณหภูมิสูงมากๆ ผลิตภัณฑ์หลักที่ได้จะอยู่ในรูปของแก๊ส

### 2.3.2 กลไกการไพโรไลซิสของชีวมวล (Klass, 1998)

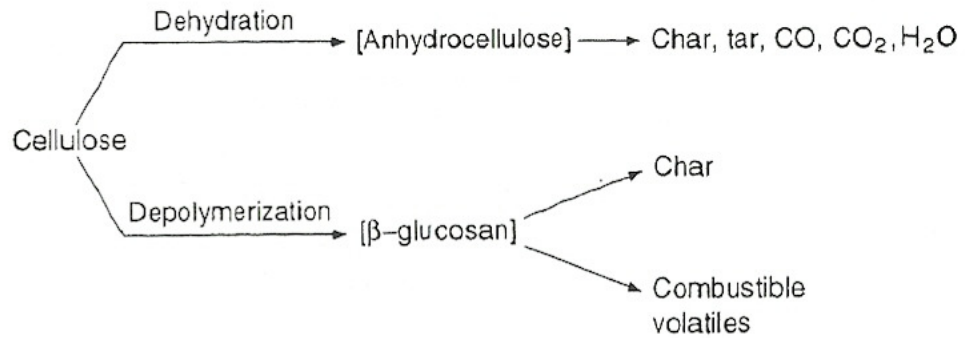
ในระหว่างการไพโรไลซิสของชีวมวลจะประกอบด้วยปฏิกิริยาหลายขั้นตอน ได้แก่ ปฏิกิริยาดีไฮเดรชัน (Dehydration) ปฏิกิริยาการแตกตัวหรือแครกกิง (Cracking)

ปฏิกิริยาไอโซเมอไรเซชัน (Isomerization) ปฏิกิริยาดีไฮโดรจิเนชัน (Dehydrogenation) ปฏิกิริยาแอโรมาไทเซชัน (Aromatization) โค้กิ้ง (Coking) และปฏิกิริยาควบแน่น (Condensation) และได้ผลิตภัณฑ์เป็นน้ำ แก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ และแก๊สอื่นๆ ถ่านซาร์ ไบโอบอยล์ น้ำมันทาร์ และพอลิเมอร์

ตารางที่ 2.6 แสดงองค์ประกอบของแก๊สที่ได้จากการไพโรไลซิสของเซลลูโลสในช่วงอุณหภูมิต่างๆ พบว่า เมื่อเซลลูโลสได้รับความร้อนอย่างช้า ๆ ที่อุณหภูมิประมาณ 250-270 องศาเซลเซียส จะเป็นช่วงที่เกิดการปลดปล่อยแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์และแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ในปริมาณมาก โดยแก๊สไฮโดรเจนและแก๊สไฮโดรคาร์บอนอื่นจะมีปริมาณสูงขึ้นเมื่ออุณหภูมิในการไพโรไลซิสสูงขึ้น และในภาวะที่อุณหภูมิสูงมากจะได้ผลิตภัณฑ์หลักเป็นแก๊สไฮโดรเจน โดยที่แก๊สไฮโดรคาร์บอน (HCs) อื่น ๆ จะเกิดปฏิกิริยาการแตกตัวขั้นที่สอง สำหรับการไพโรไลซิสของโครงสร้างเซลลูโลสในชีวมวลจะได้ผลิตภัณฑ์เป็น 1,6 แอนไฮโดรเฮกโซส (1,6-Anhydrohexoses) เบต้า-กลูโคแซน ( $\beta$ -glucosan) หรือเลโวกลูโคแซน (Levoglucosan) ซึ่งมีสูตรโมเลกุล คือ  $C_6H_{10}O_5$  เป็นผลิตภัณฑ์หลักประมาณร้อยละ 50 โดยน้ำหนัก กลไกการไพโรไลซิสของเซลลูโลสแสดงดังรูปที่ 2.4 โดยกลไกแรกจะเกิดปฏิกิริยาดีพอลิเมอไรเซชัน (Depolymerization) และเกิดปฏิกิริยาขั้นกลางได้เป็นสารประกอบเลโวกลูโคแซน สารระเหยและถ่านซาร์ ส่วนกลไก

ตารางที่ 2.6 องค์ประกอบของแก๊สที่ได้จากการไพโรไลซิสของเซลลูโลสในช่วงอุณหภูมิต่างๆ (Klass, 1998)

ขั้นตอน	อุณหภูมิ (องศาเซลเซียส)	ร้อยละ (โดยโมล)			
		H <sub>2</sub>	CO	CO <sub>2</sub>	HCs
การกำจัดน้ำ	155-200	0	30.5	68.0	2.0
การเกิด CO/CO <sub>2</sub>	200-280	0.2	30.5	66.5	3.3
การเริ่มเกิด HCs	280-380	5.5	20.5	35.5	36.6
การเกิด HCs	380-500	7.5	12.3	31.5	48.7
การแตกตัว	500-700	48.7	24.5	12.2	20.4
การเกิด H <sub>2</sub>	700-900	80.7	9.6	0.4	8.7



รูปที่ 2.4 กลไกการไพโรไลซิสของเซลลูโลส (Klass, 1998)

ที่สองจะเกิดปฏิกิริยาดีไฮเดรชันและเกิดปฏิกิริยาขั้นกลางได้ผลิตภัณฑ์เป็นสารประกอบแอนไฮโดรเซลลูโลส (Anhydrocellulose) ถ่านชาร์ น้ำมันทาร์ แก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ และน้ำ สำหรับโครงสร้างของเฮมิเซลลูโลสจะถูกเปลี่ยนไปอยู่ในรูปของฟูราโนส (Furanose) และฟูแรน (Furan) และโครงสร้างของลิกนินจะถูกเปลี่ยนไปอยู่ในรูปสารประกอบแอโรมาติกและสารประกอบฟีนอล

### 2.3.3 เทอร์โมไดนามิกส์ของการไพโรไลซิสของชีวมวล (Klass, 1998)

การไพโรไลซิสของชีวมวลจะประกอบด้วยปฏิกิริยาดูดความร้อน (Endothermic) และคายความร้อน (Exothermic) โดยทั่วไปแล้วชีวมวลมีองค์ประกอบของโครงสร้างเฮมิเซลลูโลส และเซลลูโลสเป็นองค์ประกอบหลัก โดยการไพโรไลซิสจะเป็นปฏิกิริยาดูดความร้อนที่อุณหภูมิต่ำประมาณ 400-450 องศาเซลเซียส และเป็นปฏิกิริยาคายความร้อนที่อุณหภูมิสูงขึ้น โดยที่ปฏิกิริยาคายความร้อนที่เกิดขึ้นในส่วนของแก๊สและของแข็งระหว่างการไพโรไลซิสชีวมวลแสดงดังตารางที่ 2.7 ปฏิกิริยาเหล่านี้ประกอบด้วยปฏิกิริยาการเกิดแก๊สมีเทนและเมทานอลจากแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์และแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ ปฏิกิริยาวอเตอร์แก๊สชิฟต์ และปฏิกิริยาคาร์บอนในเซชันของเซลลูโลส ซึ่งปฏิกิริยาการเกิดแก๊สมีเทนและเมทานอลจำเป็นต้องใช้แก๊สไฮโดรเจนในการเกิดปฏิกิริยา ในขณะที่ปฏิกิริยาวอเตอร์แก๊สชิฟต์และการเกิดถ่านชาร์จะให้ผลิตภัณฑ์เป็นแก๊สไฮโดรเจนและน้ำ นอกจากนี้ น้ำหรือความชื้นที่มีอยู่ในชีวมวลเริ่มต้นของการไพโรไลซิสสามารถใช้เป็นสารตั้งต้นในการเกิดปฏิกิริยาวอเตอร์แก๊สชิฟต์ได้

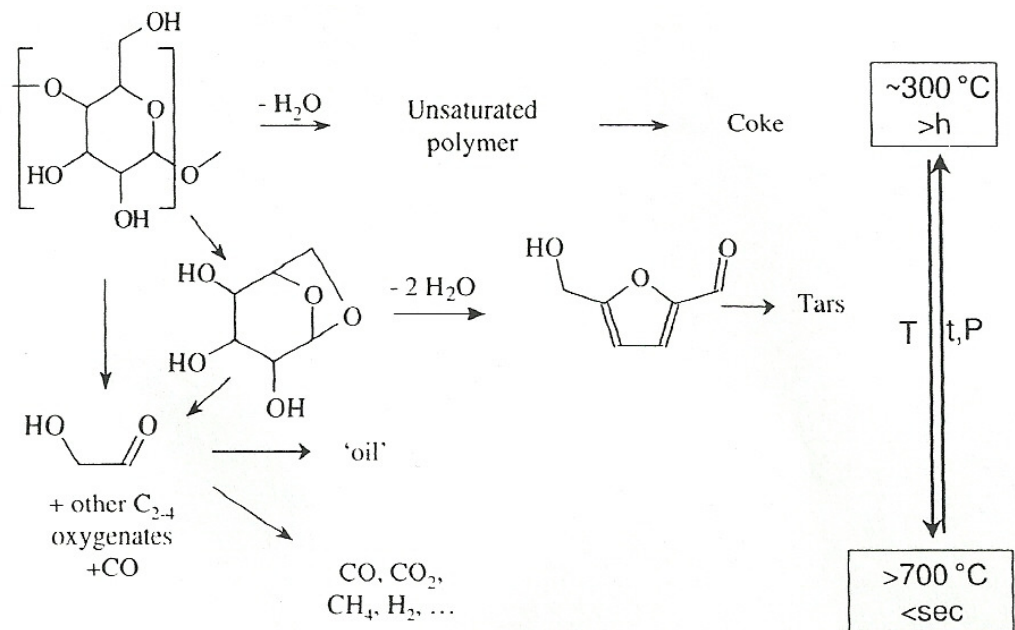
ตารางที่ 2.7 ปฏิกิริยาคายความร้อนที่เกิดขึ้นในส่วนของแก๊สและของแข็งระหว่างการไพโรไลซิสชีวมวล (Klass, 1998)

กระบวนการ	ปฏิกิริยา	เอนทัลปี (กิโลจูลต่อกรัมโมล)	
		300 K	1000 K
การสังเคราะห์มีเทน	$\text{CO} + 3\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$	-205	-226
	$\text{CO}_2 + 4\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$	-167	-192
การสังเคราะห์เมทานอล	$\text{CO} + 2\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{OH}$	-92	-105
	$\text{CO}_2 + 3\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$	-50	-71
การสังเคราะห์ถ่านชาร์	$0.17\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5 \rightarrow \text{C} + 0.85\text{H}_2\text{O}$	-81	-80
ปฏิกิริยาวอเตอร์แก๊สชิฟต์	$\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$	-42	-33

#### 2.3.4 การไพโรไลซิสชีวมวล (Centi และ Santer, 2007)

เมื่ออุณหภูมิการไพโรไลซิสมีค่าต่ำกว่า 200 องศาเซลเซียส และมีระยะเวลาในการไพโรไลซิสมากกว่า 1 ชั่วโมง พอลิเมอร์ของคาร์โบไฮเดรตจะเกิดการดีพอลิเมอร์ไรเซชัน คือเกิดการแตกตัวของสายโซ่พอลิเมอร์เป็นสายโซ่พอลิเมอร์ที่มีขนาดเล็กลงประมาณ 200 หน่วยของน้ำตาล แม้จะเกิดการสลายตัวของเซลลูโลส แต่ความเป็นผลึกของโครงสร้างจะไม่ถูกทำลาย การแตกตัวของสายโซ่พอลิเมอร์ในช่วงอุณหภูมิต่ำนี้จะเกิดคีตอล (Ketal) ตัวอย่างการไพโรไลซิสของสารประกอบคาร์โบไฮเดรตแสดงดังรูปที่ 2.5

เมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นประมาณ 300 องศาเซลเซียส การดีพอลิเมอร์ไรเซชันจะเกิดพร้อมกับการดีไฮเดรชันอย่างช้าๆ ทำให้เกิดเป็นสารที่ไม่อิ่มตัว (Unsaturated species) กลไกของปฏิกิริยาขึ้นอยู่กับระยะเวลาของการเกิดปฏิกิริยาและความดัน แอลดีไฮด์และสารที่ไม่อิ่มตัวอื่นๆ สามารถเกิดปฏิกิริยาโอลิโกเมอร์ไรเซชัน (Oligomerization) และปฏิกิริยาการกำจัด เช่น ปฏิกิริยาดีไฮเดรชัน ปฏิกิริยาดีคาร์บอนิลเลชัน (Decarbonylation) หรือดีคาร์บอกซิเลชัน (Decarboxylation) เกิดเป็นพอลิเมอร์ที่ไม่อิ่มตัวและถ่านชาร์ได้



รูปที่ 2.5 การไพโรไลซิสสารประกอบคาร์โบไฮเดรต (Centi และ Santer, 2007)

การไพโรไลซิสที่อุณหภูมิสูง จะเกิดการสลายตัวของพอลิแซคคาไรด์ โดยเกิดการสลายพันธะระหว่างคาร์บอน และเกิดเป็นสารประกอบคาร์บอนตั้งแต่ 2 อะตอม ถึง 4 อะตอมที่มีออกซิเจนในโครงสร้าง เช่น ไกลคอลแอลดีไฮด์ (Glycol aldehyde) กรดอะซิติก (Acetic acid) และไฮดรอกซีอะซิโตน (Hydroxyacetone,  $CH_3-CO-CH_2OH$ ) การเกิดผลิตภัณฑ์เหล่านี้สามารถอธิบายได้ด้วยปฏิกิริยาดีคาร์บอกซิเลชันของคีโตนและแอลดีไฮด์ และเกิดแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ สารประกอบออกซิเจนเหล่านี้สามารถเกิดปฏิกิริยาควบแน่น ทำให้ได้สารประกอบออกซิเจนโมเลกุลใหญ่ขึ้น รวมทั้งเกิดเป็นไบโอออยล์ และน้ำมันทาร์

เมื่อเพิ่มอุณหภูมิของการไพโรไลซิสสูงกว่า 700 องศาเซลเซียส สารประกอบคาร์บอนตั้งแต่ 2 อะตอม ถึง 4 อะตอมที่มีออกซิเจนในโครงสร้างจะเกิดการสลายตัวกลายเป็นแก๊สผสม ได้แก่ แก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ (CO) คาร์บอนไดออกไซด์ ( $CO_2$ ) ไฮโดรเจน ( $H_2$ ) และมีเทน ( $CH_4$ )



### 2.3.5 การนำผลิตภัณฑ์ที่ได้จากกระบวนการไพโรไลซิสไปใช้ (Centi และ Santer, 2007)

ถ่านชาร์ที่ได้จากการไพโรไลซิสของชีวมวลมีลักษณะเบาและมีรูพรุน ถ่านชาร์ที่ได้จากการไพโรไลซิสนี้สามารถนำไปใช้ในอุตสาหกรรมได้

ไบโอออยล์ที่ได้จากการไพโรไลซิสมีองค์ประกอบที่ซับซ้อนและมีความหลากหลายของน้ำหนักโมเลกุลเนื่องมาจากการสลายตัวในแต่ละโครงสร้างของสารที่อยู่ในชีวมวล โครงสร้างที่มีขนาดเล็กประกอบด้วยน้ำประมาณร้อยละ 25 และสารอินทรีย์อื่นๆ เช่น กรด แอลดีไฮด์ (Aldehydes) คีโตน (Ketones) ฟิวแรน (Furans) น้ำตาล (Sugars) และสารประกอบฟีนอลของลิกนิน ไบโอออยล์มีความเป็นกรดสูง และละลายน้ำ การสลายตัวของน้ำในชีวมวลระหว่างการไพโรไลซิสแบบเร็วทำให้โครงสร้างของชีวมวลถูกทำลายและเกิดเป็นแอโรซอล (Aerosols) ลิกนิน และทาร์ โครงสร้างเหล่านี้ส่งผลให้ไบโอออยล์ไม่เสถียร มีค่าความร้อนปานกลางประมาณ 17 จิกกะจูลต่อตัน เนื่องจากน้ำมันไพโรไลซิสมีปริมาณน้ำและออกซิเจนสูง ทำให้น้ำมันที่ได้จากการไพโรไลซิสมีคุณภาพต่ำ สามารถนำไปใช้ในการให้ความร้อนแก่น้ำ แต่ไม่สามารถใช้แทนแก๊สซินหรือดีเซลในภาคการขนส่งได้ สำหรับกระบวนการปรับปรุงคุณภาพน้ำมันจากการไพโรไลซิสที่ได้จากชีวมวล ได้แก่ กระบวนการไฮโดรดีออกซิเจนชัน (Hydrodeoxygenation) และการแตกตัวด้วยกรด (Acid-cracking) ทำให้ได้ร้อยละผลได้ของน้ำมันหลังกระบวนการในปริมาณปานกลาง แต่สามารถเพิ่มค่าความร้อนของไบโอออยล์ได้ถึง 30 จิกกะจูลต่อตัน

แก๊สผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการไพโรไลซิสมีค่าความร้อนปานกลาง สามารถใช้เป็นเชื้อเพลิงสำหรับการให้ความร้อน การผลิตไอน้ำ และไฟฟ้า ดังนั้นการไพโรไลซิสสามารถใช้ในการผลิตแก๊สสังเคราะห์ (Synthesis gas) ได้ในภาวะการไพโรไลซิสที่อุณหภูมิสูง

## 2.4 ลักษณะทางกายภาพของไบโอออยล์ (Bio-oil) (Qi และคณะ, 2007; Mohan, 2006)

ไบโอออยล์เป็นของผสมที่ประกอบด้วยสารเคมีที่แต่ละองค์ประกอบมีโครงสร้างและขนาดโมเลกุลหลากหลาย ซึ่งเกิดจากการปฏิกิริยาดีพอลิเมอไรเซชันและปฏิกิริยาการแตกตัว (Fragmentation) ขององค์ประกอบหลักในชีวมวล ได้แก่ เซลลูโลส เฮมิเซลลูโลส และลิกนิน องค์ประกอบของธาตุและสมบัติของไบโอออยล์จากการไพโรไลซิสเปรียบเทียบกับน้ำมันเชื้อเพลิงโดยทั่วไปแสดงดังตารางที่ 2.8

ตารางที่ 2.8 สมบัติของไบโอดีเซลและน้ำมันเชื้อเพลิงโดยทั่วไป (Qi และคณะ, 2007)

สมบัติทางกายภาพ	ไบโอดีเซล	น้ำมันเชื้อเพลิง
ร้อยละของปริมาณความชื้น	15-30	0.1
ค่าพีเอช	2.5	
ค่าความถ่วงจำเพาะ	1.2	0.94
ร้อยละของธาตุองค์ประกอบ		
คาร์บอน	54-58	85
ไฮโดรเจน	5.5-7.0	11
ออกซิเจน	35-40	1.0
ไนโตรเจน	0-0.2	0.3
เถ้า	0-0.2	0.1
ค่าความร้อน (เมกะจูลต่อกิโลกรัม)	16-19	40
ค่าความหนืด (ที่ 50 องศาเซลเซียส)(เซนติพอยซ์)	40-100	180
ร้อยละของแฉัง	0.2-1.0	1
ร้อยละการกลั่น	มากกว่า 50	1

#### 2.4.1 น้ำ

ไบโอดีเซลประกอบด้วยน้ำสูงถึงร้อยละ 15-30 โดยน้ำหนัก เนื่องจากความชื้นเริ่มต้นในชีวมวลและการเกิดปฏิกิริยาดีไฮเดรชันระหว่างการไพโรไลซิสและการจัดเก็บการที่ไบโอดีเซลมีน้ำอยู่ในปริมาณสูงส่งผลให้ไบโอดีเซลมีค่าความร้อนและอุณหภูมิเปลวไฟ (Flame temperature) ต่ำ จากงานวิจัยของ Shihadeh และ Hochgreb, 2002 ศึกษาการแตกตัวทางความร้อนเพื่อพัฒนาสมบัติทางเคมีและการระเหยกลายเป็นไอของไบโอดีเซล พบว่าไบโอดีเซลที่มีปริมาณน้ำน้อยและน้ำหนักโมเลกุลต่ำมีประสิทธิภาพและการจุดติดไฟดีกว่าไบโอดีเซลที่มีปริมาณน้ำมาก แต่ในขณะเดียวกันน้ำในไบโอดีเซลช่วยลดความหนืดและช่วยเพิ่มความสามารถในการไหลได้มากขึ้น ซึ่งส่งผลดีต่อการเผาไหม้ของไบโอดีเซลในเครื่องยนต์

#### 2.4.2 ออกซิเจน

ปริมาณออกซิเจนในไบโโอบอยล์มีประมาณร้อยละ 35-40 โดยน้ำหนัก มีองค์ประกอบของสารประกอบออกซิเจนมากกว่า 300 ชนิดโดยขึ้นอยู่กับชนิดของชีวมวล และภาวะในการไพโรไลซิส (อุณหภูมิ ระยะเวลา และอัตราการให้ความร้อน) ออกซิเจนในไบโอบอยล์ส่งผลให้เกิดความแตกต่างระหว่างไบโอบอยล์และน้ำมันเชื้อเพลิงปิโตรเลียม โดยทั่วไป เนื่องจากไบโอบอยล์มีสารประกอบออกซิเจนในปริมาณสูงส่งผลให้มีความหนาแน่นทางความร้อนต่ำกว่าเชื้อเพลิงทั่วไปร้อยละ 50 และทำให้ไบโอบอยล์ไม่สามารถรวมตัวเป็นเนื้อเดียวกันกับเชื้อเพลิงปิโตรเลียมได้ นอกจากนี้ไบโอบอยล์ยังมีความเป็นกรดสูงซึ่งส่งผลให้ไบโอบอยล์ไม่เสถียร องค์ประกอบที่ซับซ้อนในไบโอบอยล์ทำให้ไบโอบอยล์มีช่วงจุดเดือดกว้างและอาจเกิดปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันในระหว่างการกลั่นที่อัตราการให้ความร้อนต่ำของบางองค์ประกอบในไบโอบอยล์ที่มีความว่องไวและไม่เสถียร ช่วงจุดเดือดของไบโอบอยล์จะเริ่มตั้งแต่ช่วง 100 องศาเซลเซียส และสิ้นสุดที่ 250-280 องศาเซลเซียส ส่วนที่เหลือเป็นของแข็งร้อยละ 35-50 ดังนั้นไบโอบอยล์จึงไม่สามารถเกิดการระเหยได้อย่างสมบูรณ์ก่อนการเผาไหม้

#### 2.4.3 ความหนืด

ความหนืดของไบโอบอยล์ขึ้นอยู่กับชนิดของชีวมวลและภาวะที่ใช้ในการไพโรไลซิส จากงานวิจัยของ Sipilaè และคณะ, 1998 ศึกษาไบโอบอยล์ที่ได้จากการไพโรไลซิสชีวมวลประเภทไม้เนื้อแข็ง ไม้เนื้ออ่อน และฟาง พบว่าความหนืดของไบโอบอยล์ลดลงเมื่อปริมาณน้ำในไบโอบอยล์มากขึ้นและมีองค์ประกอบที่ไม่สามารถละลายในน้ำได้ในปริมาณน้อย นอกจากนี้ความหนืดของไบโอบอยล์ยังสามารถลดลงได้หากผสมกับแอลกอฮอล์ เช่น การเติมเมทานอลร้อยละ 5 โดยน้ำหนักในไบโอบอยล์ที่ได้จากการไพโรไลซิสของไม้เนื้อแข็งช่วยลดความหนืดของไบโอบอยล์ได้ร้อยละ 35 และพบว่าไบโอบอยล์ที่ได้จากการไพโรไลซิสฟางมีความหนืดต่ำและมีปริมาณเมทานอลสูงถึงร้อยละ 4 โดยน้ำหนัก และจากงานวิจัยของ Diebold, 2002 ศึกษาระยะเวลาในการจัดเก็บไบโอบอยล์ พบว่าความหนืดจะมีค่าเพิ่มขึ้นจาก 20 เป็น 22 เซนติพอยซ์ เมื่อเก็บที่อุณหภูมิ 20 องศาเซลเซียส นานมากกว่า 4 เดือน โดยมีการเติมเมทานอลในไบโอบอยล์ปริมาณร้อยละ 10 และความหนืดของไบโอบอยล์อาจเพิ่มสูงขึ้นเป็น 30 เซนติพอยซ์ เมื่อระยะเวลาในการเก็บ 12 เดือน ดังนั้นการเติมแอลกอฮอล์ในไบโอบอยล์สามารถลดความ

หนาแน่นและความหนืดของไบโอดีเซล และยังช่วยเพิ่มเสถียรภาพโดยการจำกัดอุณหภูมิในการจุดติดไฟให้ต่ำลงสำหรับน้ำมันผสม

#### 2.4.4 ความเป็นกรด

ไบโอดีเซลมีองค์ประกอบของกรดคาร์บอกซิลิก เช่น กรดอะซิติกและกรดฟอร์มิก จึงเป็นสาเหตุทำให้ไบโอดีเซลมีสภาพเป็นกรด โดยมีค่าความเป็นกรด-เบสประมาณ 2-3 ความเป็นกรดของไบโอดีเซลทำให้ไบโอดีเซลมีฤทธิ์กัดกร่อนและจะเพิ่มการกัดกร่อนมากขึ้นเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น ดังนั้นวัสดุในโครงสร้างของเครื่องยนต์จำเป็นต้องมีการปรับปรุงรวมทั้งต้องมีกระบวนการปรับปรุงสมบัติของไบโอดีเซลก่อนนำไปใช้เป็นเชื้อเพลิงด้วย

#### 2.4.5 ค่าความร้อน

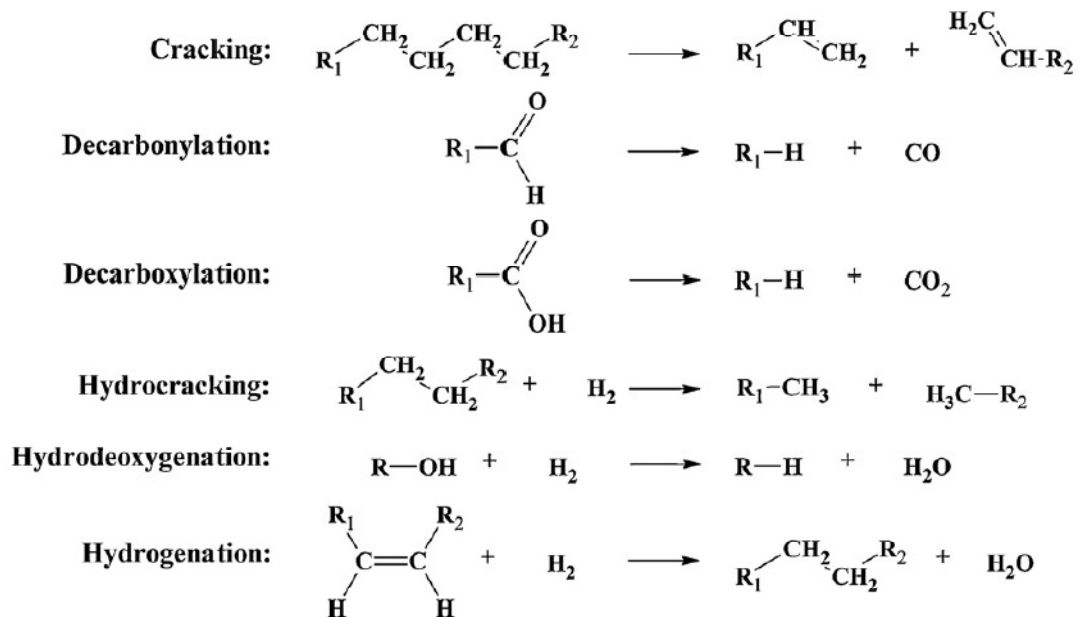
ไบโอดีเซลที่ได้จากพืชน้ำมันให้ค่าความร้อนสูงเมื่อเทียบกับพืชชีวมวลชนิดอื่น เช่น พาง ไม้ หรือวัสดุเหลือใช้ทางการเกษตร จากงานวิจัยของ Beis และคณะ, 2002 พบว่าไบโอดีเซลที่ได้จากการไพโรไลซิสดอกคำฝอย ให้ค่าความร้อนสูงอยู่ที่ 41 เมกะจูลต่อกิโลกรัม และมีร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์ไบโอดีเซลเท่ากับ 44 ขณะที่ไบโอดีเซลจากการไพโรไลซิสชีวมวลจำพวกไม้และวัสดุเหลือใช้ทางการเกษตร มีค่าความร้อนต่ำอยู่ที่ประมาณ 20 เมกะจูลต่อกิโลกรัม แต่มีร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์ไบโอดีเซลเท่ากับ 70-80

#### 2.4.6 เถ้า (Ash)

เถ้าในไบโอดีเซลเป็นสาเหตุทำให้เกิดการสึกกร่อน การกัดกร่อน และเกิดปัญหาการตีกลับของเครื่องยนต์และระบบวาล์ว การเสื่อมสภาพเหล่านี้เกิดขึ้นเมื่อน้ำมันมีปริมาณเถ้ามากกว่าร้อยละ 0.1 โดยน้ำหนัก โลหะอัลคาไลที่อยู่ในเถ้า ได้แก่ โซเดียม (Sodium, Na) โพแทสเซียม (Potassium, K) และแวนเดียม (Vanadium, V) สามารถก่อให้เกิดการกัดกร่อนที่อุณหภูมิสูงและเกิดการพอกพูนของโลหะ (Deposition) ในขณะที่แคลเซียม (Calcium, Ca) จะเกิดการพอกพูนได้ยากกว่า

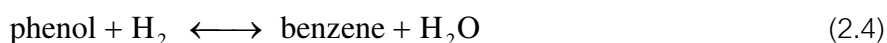
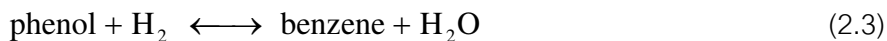
## 2.5 การปรับปรุงคุณภาพของไบโอดีเซล (Qi และคณะ, 2007; Mohan, 2006; Mortensen, 2011)

จากสมบัติที่ส่งผลทำให้ไบโอดีเซลมีคุณภาพต่ำ ได้แก่ มีความหนืดสูง ขาดเสถียรภาพเชิงความร้อน และมีฤทธิ์กัดกร่อนสูง ทำให้เป็นข้อจำกัดในการนำไบโอดีเซลมาใช้เป็นเชื้อเพลิงเพื่อทดแทนพลังงานจากเชื้อเพลิงฟอสซิล ดังนั้นการปรับปรุงคุณภาพของไบโอดีเซลโดยการลดปริมาณออกซิเจนจึงมีความจำเป็นก่อนนำไบโอดีเซลไปใช้ จากผลการศึกษาในงานวิจัยต่างๆ พบว่ากลไกในการลดปริมาณออกซิเจนในโครงสร้างของสารประกอบออกซิเจนที่อยู่ในไบโอดีเซลมี 2 กลไกหลัก ได้แก่ ไฮโดรดีออกซิเจเนชัน (Hydrodeoxygenation, HDO) และการแตกตัวด้วยซีโอไลต์ (Zeolite cracking) โดยพบว่าระหว่างกระบวนการกำจัดออกซิเจนนั้นจะเกิดปฏิกิริยาได้หลากหลาย เช่น การแตกตัวหรือแครกกิง ดีคาร์บอนิลเลชัน (Decarbonylation) ดีคาร์บอกซิเลชัน (Decarboxylation) ไฮโดรแครกกิง (Hydrocracking) ไฮโดรจีเนชัน (Hydrogenation) ไฮโดรดีออกซิเจเนชัน และพอลิเมอไรเซชัน ดังแสดงในรูปที่ 2.6



รูปที่ 2.6 ตัวอย่างของปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นระหว่างการปรับปรุงคุณภาพไบโอดีเซลเชิงเร่งปฏิกิริยา (Mortensen, 2011)

เนื่องจากความหลากหลายขององค์ประกอบที่มีอยู่ในไบโโอบอยล์ทำให้การทำนายปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นระหว่างกระบวนการทำได้ยาก จึงได้พิจารณาจากไบโโอบอยล์จำลองและคำนวณสมดุลทางเทอร์โมไดนามิกส์ เช่น พิจารณาจากปฏิกิริยาการกำจัดออกซิเจนของฟินอล ดังสมการที่ 2.3 และ 2.4 (Mortensen, 2011)



จากงานวิจัยที่ผ่านมาได้มีการศึกษากระบวนการต่างๆ ในการปรับปรุงคุณภาพไบโอบอยล์ที่ได้จากการไพโรไลซิส ซึ่งมีกระบวนการดังนี้

#### 2.5.1 ดีออกซิจีเนชันของชีวมวล (Biomass deoxygenation) (Centi และ Santer, 2007)

การแปรสภาพชีวมวลให้อยู่ในรูปของเชื้อเพลิงและผลิตภัณฑ์เคมีจำเป็นต้องมีขั้นตอนการดีออกซิจีเนชัน กลไกการเกิดการดีออกซิจีเนชันหรือการกำจัดออกซิเจนในไบโอบอยล์แบ่งออกเป็นกำจัดออกซิเจนในรูปของน้ำ หรือแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ เมื่อพิจารณาการกำจัดออกซิเจนของกลูโคสโดยผ่านกลไกการกำจัดออกซิเจนในรูปของน้ำ หรือแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์นั้นจะเกิดผลิตภัณฑ์เป็นถ่านชาร์และแก๊สมีเทนตามลำดับ แผนภาพการดีออกซิจีเนชันของชีวมวลแสดงดังรูปที่ 2.7

#### 2.5.2 ดีคาร์บอกซิเลชัน (Decarboxylation, DCO) (Centi และ Santer, 2007)

กระบวนการดีออกซิจีเนชันด้วยปฏิกิริยาดีคาร์บอกซิเลชันมักใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ ได้ผลิตภัณฑ์ในส่วนองแอมโมเนียในปริมาณน้อยและเกิดการสะสมของคาร์บอนระหว่างกระบวนการ การเลือกเกิดปฏิกิริยาดีคาร์บอกซิเลชันของสารอินทรีย์ที่มีความเป็นกรดสามารถถูกกำจัดออกไปในรูปของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ ซึ่งเป็นการช่วยปรับปรุงค่าความร้อนของไบโอบอยล์ การกำจัดสารประกอบออกซิเจนในรูปของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ และน้ำ โดยที่ยังคงปริมาณของไฮโดรเจนในไบโอบอยล์จึงเป็นการเพิ่มค่าพลังงานของไบโอบอยล์ให้สูงขึ้น

Energy Efficiency:
--------------------

$C_6H_{12}O_6 \rightarrow 6H_2O + 6C$	93% LHV
$C_6H_{12}O_6 \rightarrow 3CO_2 + C_3H_{12} \text{ (e.g. 3 CH}_4\text{)}$	95%
$C_6H_{12}O_6 \rightarrow 2CO_2 + C_4H_{12}O_2 \text{ (e.g. 2 EtOH)}$	97%
$C_6H_{12}O_6 \rightarrow C_6H_{12}O_6 \text{ (e.g. 3 AcOH, 2 Lact. Ac)}$	93%

**รูปที่ 2.7** การดีออกซิจีเนชันของชีวมวลโดยการกำจัดในรูปของน้ำและแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ (Centi และ Santer, 2007)

2.5.3 ไฮโดรดีออกซิจีเนชัน (Hydrodeoxygenation, HDO) (Mortensen, 2011; Qi และ คณะ, 2007)

กระบวนการไฮโดรดีออกซิจีเนชันเป็นกระบวนการที่มีความเกี่ยวข้องกับกระบวนการไฮโดรดีซัลฟิวไรเซชัน (Hydrodesulfurization, HDS) ซึ่งเป็นกระบวนการกำจัดสารประกอบกำมะถันออกจากน้ำมันในโรงกลั่น ซึ่งใช้ไฮโดรเจนในการกำจัดอะตอมเกิดผลิตภัณฑ์ในรูปของน้ำและไฮโดรเจนซัลไฟด์ (Hydrogen sulfide, H<sub>2</sub>S) ตามลำดับ

ภาวะที่ใช้สำหรับกระบวนการมักใช้ความดันสูงในช่วง 75-300 บาร์ การทำปฏิกิริยาภายใต้ภาวะความดันสูงช่วยเพิ่มการละลายแก๊สไฮโดรเจนในน้ำมันมากขึ้น และเพิ่มความสามารถของไฮโดรเจนในการทำปฏิกิริยาบนตัวเร่งปฏิกิริยาได้ ซึ่งเป็นการเพิ่มอัตราการเกิดปฏิกิริยาและลดการเกิดโค้ก (Coke) ในเครื่องปฏิกรณ์ อุณหภูมิที่ใช้ในกระบวนการอยู่ในช่วง 250-450 องศาเซลเซียส และปฏิกิริยาไฮโดรดีออกซิจีเนชันจัดเป็นปฏิกิริยาคายความร้อน (Exothermic)

สารประกอบออกซิเจนประเภทคีโตนสามารถเปลี่ยนโครงสร้างโมเลกุลในการกำจัดออกซิเจนได้โดยใช้ไฮโดรเจนในปริมาณน้อย เมื่อโครงสร้างของสารประกอบออกซิเจนมีความซับซ้อนมากขึ้นทำให้ต้องใช้ไฮโดรเจนในปฏิกิริยาในปริมาณที่เพิ่มมากขึ้นในปฏิกิริยาไฮโดรจีเนชัน เพื่อเพิ่มความเสถียรในโครงสร้างภายหลังการกำจัดออกซิเจน ดังนั้น

ไฮโดรเจนในกระบวนการจึงมีผลต่อการกำจัดออกซิเจนและช่วยเพิ่มความเสถียรในตำแหน่งของพันธะคู่ในโครงสร้าง ดังนั้นเมื่อวิเคราะห์อัตราส่วนระหว่างออกซิเจนต่อคาร์บอนภายหลังการไฮโดรดีออกซิเจเนชันมีค่าลดลง แต่อัตราส่วนระหว่างไฮโดรเจนต่อคาร์บอนจะมีค่าเพิ่มขึ้น จากสมบัตินี้จะส่งผลให้ไบโอออยล์ภายหลังการปรับปรุงคุณภาพด้วยการไฮโดรดีออกซิเจเนชันมีค่าความร้อนสูงขึ้นโดยที่ค่าความร้อนจะแปรผันตรงกับปริมาณของไฮโดรเจนที่ใช้ไปในระหว่างเกิดปฏิกิริยา คือ ค่าความร้อนจะเพิ่มขึ้น 1 เมกะจูลต่อกิโลกรัมต่อการใช้ไฮโดรเจนปริมาณ 1 โมลต่อกิโลกรัม

จากงานวิจัยที่ผ่านมาในการศึกษาการไฮโดรดีออกซิเจเนชันโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์-โมลิบดีนัม (Co-Mo) นิกเกิล-โมลิบดีนัม (Ni-Mo) และออกไซด์ของโลหะดังกล่าวบนตัวรองรับอะลูมินา ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) ภายใต้ภาวะความดันแก๊สไฮโดรเจนและ/หรือคาร์บอนมอนอกไซด์ พบว่าเกิดการกำจัดออกซิเจนของสารประกอบออกซิเจนในไบโอออยล์ออกมาในรูปของน้ำและแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ และส่งผลให้ค่าความหนาแน่นของพลังงานเพิ่มสูงขึ้น Pindoria และคณะ, 1997 ศึกษาการปรับปรุงคุณภาพของไอระเหยจากการไพโรไลซิสแบบเร็วของชีวมวลชนิดยูคาลิปตัสในเครื่องปฏิกรณ์แบบ 2 ขั้นตอน โดยในขั้นตอนแรกศึกษาการแตกตัวด้วยไฮโดรเจนโดยไม่อาศัยตัวเร่งปฏิกิริยา ส่วนขั้นตอนที่ 2 ศึกษาการปรับปรุงคุณภาพเชิงเร่งปฏิกิริยา และดำเนินการที่อุณหภูมิต่ำกว่าใต้ความดันไฮโดรเจน จากผลการศึกษาพบว่าไม่มีการพอกพูนของคาร์บอนบนตัวเร่งปฏิกิริยา ทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาเสื่อมสภาพ แต่พบการรวมตัวกันของโมเลกุลของสารระเหย ทำให้เกิดการบดบังส่วนที่ว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยา

Zhang และคณะ, 2005 ศึกษาการแยกไบโอออยล์ออกจากน้ำ จากการศึกษาพบว่าสามารถแยกส่วนของไบโอออยล์ได้ร้อยละ 70 โดยไบโอออยล์ที่แยกได้นี้จะผ่านเข้าสู่ขั้นตอนการปรับปรุงคุณภาพโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์-โมลิบดีนัม-ฟอสฟอรัสบนตัวรองรับอะลูมินา (Co-Mo-P/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) และมีการเติมตัวทำละลายเตตระลิน (Tetralin) ซึ่งเป็นตัวทำละลายที่ให้ไฮโดรเจน ภายใต้ความดันไฮโดรเจน 2 เมกะพาสคัล ที่อุณหภูมิ 360 องศาเซลเซียส พบว่าปริมาณออกซิเจนลดลงจากร้อยละ 41.8 เหลือเพียงร้อยละ 3 ภายหลังกระบวนการ

Senol และคณะ, 2005 ศึกษาไฮโดรดีออกซิเจเนชันของเมทิลเอสเทอร์เพื่อกำจัดออกซิเจนในหมู่คาร์บอกซิลิก ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ คือ นิกเกิล-โมลิบดีนัมและโคบอลต์-โมลิบดีนัมบนตัวรองรับแกมมาอะลูมินา พบว่าสามารถเปลี่ยนรูปของสารประกอบเอสเทอร์



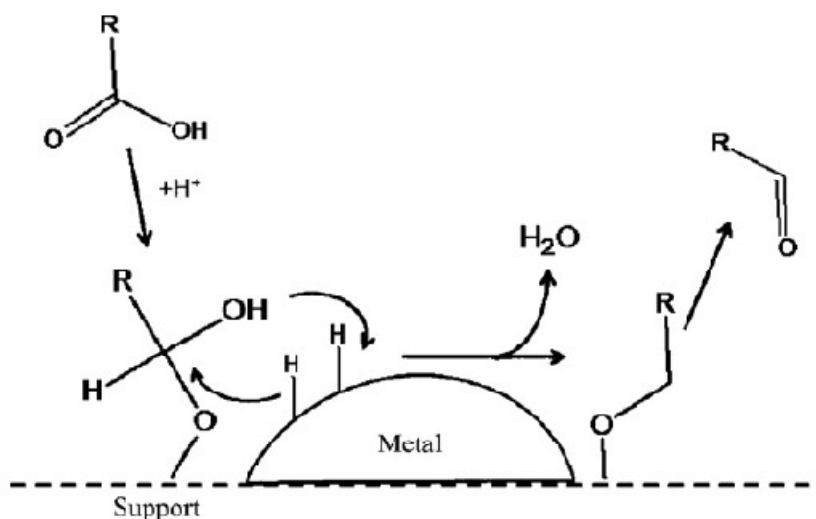
ให้อยู่ในรูปของสารประกอบไฮโดรคาร์บอนจากปฏิกิริยาดีเอสเทอร์ิฟิเคชัน (De-esterification) ทำให้ได้ผลิตภัณฑ์ คือ แอลกอฮอล์ จากนั้นตามด้วยการเกิดปฏิกิริยาดีไฮเดรชันเป็นสารประกอบไฮโดรคาร์บอน โดยที่กรดคาร์บอกซิลิกจะถูกเปลี่ยนเป็นสารประกอบไฮโดรคาร์บอนโดยตรงหรืออาจเกิดระหว่างการเกิดปฏิกิริยาของแอลกอฮอล์

กระบวนการปรับปรุงคุณภาพน้ำมันโดยใช้ไฮโดรเจนจำเป็นต้องมีเครื่องมือและอุปกรณ์ที่ยุ่งยากและมีค่าใช้จ่ายในกระบวนการสูง นอกจากนี้ยังมักเกิดปัญหาในส่วนของ การเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาและเกิดการอุดตันของเครื่องปฏิกรณ์

ตัวเร่งปฏิกิริยาที่นิยมใช้ในกระบวนการไฮโดรดีออกซิเจเนชันมีหลายประเภท เช่น

#### 1. ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะทรานซิชัน (Mortensen, 2011; Qi และคณะ, 2007)

ไฮโดรเจนเชิงเร่งปฏิกิริยาสามารถใช้โลหะทรานซิชันในการเร่งปฏิกิริยาได้ โดยกลไกในการเร่งปฏิกิริยามีหน้าที่ช่วยกระตุ้นสารประกอบออกซิเจน ซึ่งสามารถเกิดผ่านรูปออกไซด์ของโลหะทรานซิชัน และแสดงประจุบวกซึ่งมีความสัมพันธ์กับตัวรองรับของตัวเร่งปฏิกิริยา ความสามารถในการให้ไฮโดรเจนแก่สารประกอบออกซิเจนเกิดบนโลหะทรานซิชัน เนื่องจากโลหะทรานซิชันมีศักยภาพในการกระตุ้นไฮโดรเจน กลไกดังกล่าวแสดงดังรูปที่ 2.8 ซึ่งการดูดซับและการกระตุ้นสารประกอบออกซิเจนเกิดขึ้นบนตัวรองรับ



รูปที่ 2.8 กลไกการเกิดปฏิกิริยาไฮโดรดีออกซิเจเนชันบนตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะทรานซิชัน (Mortensen, 2011)

กลไกของการเกิดไฮโดรจิเนชันของโลหะมีตระกูล (Noble metal) บนตัวรองรับนั้น โดยทั่วไปตำแหน่งของโลหะจะเป็นตำแหน่งที่ว่องไวในการดูดซับไฮโดรเจน แต่การกระตุ้นสารประกอบออกซิเจนสามารถเกิดทั้งในตำแหน่งของโลหะหรือส่วนเชื่อมต่อระหว่างโลหะและตัวรองรับ ดังนั้นโลหะมีตระกูลจึงแสดงให้เห็นว่ามีความว่องไวสูงต่อการเร่งปฏิกิริยาไฮโดรดีออกซิเจเนชัน เช่น ในงานวิจัยของ Gutierrez และคณะ, 2009 ศึกษาความว่องไวของโลหะมีตระกูล ได้แก่ โรเดียม (Rhodium, Rh) แพลลาเดียม (Palladium, Pd) และแพลทินัม (Platinum, Pt) บนตัวรองรับเซอร์โคเนียมออกไซด์ (Zirconium oxide,  $ZrO_2$ ) ในการเร่งปฏิกิริยาไฮโดรดีออกซิเจเนชันของกวัยอะคอล (Guaiacol) ร้อยละ 3 ในตัวทำละลายเฮกซะเดกเคน (Hexadecane) ภายใต้ความดัน 80 บาร์ อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส พบว่าความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นดังนี้  $Rh/ZrO_2 > Pd/ZrO_2 > Pt/ZrO_2$

จากงานวิจัยของ Fisk และคณะ, 2007 ศึกษาการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมบนตัวรองรับอะลูมินา ภายใต้ความดัน 10 บาร์ของแก๊สไฮโดรเจน ที่อุณหภูมิ 350 องศาเซลเซียส พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมบนตัวรองรับอะลูมินาสามารถเร่งได้ทั้งปฏิกิริยาไฮโดรดีออกซิเจเนชันและรีฟอร์มมิ่งด้วยไอน้ำ รวมทั้งยังสามารถผลิตแก๊สไฮโดรเจนได้ระหว่างกระบวนการ ดังนั้นกระบวนการนี้จึงช่วยลดค่าใช้จ่ายในการป้อนแก๊สไฮโดรเจนแก่ระบบ แต่อย่างไรก็ตามตัวเร่งปฏิกิริยานี้จะมีการเสื่อมสภาพเนื่องจากเกิดการพอกพูนของคาร์บอนบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา

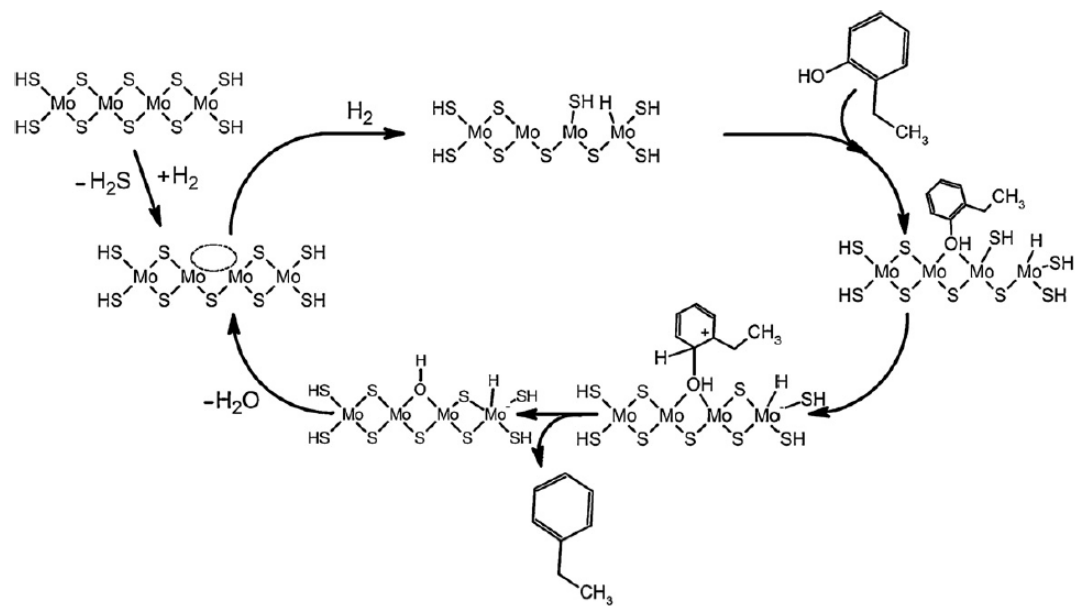
เมื่อพิจารณาโลหะมีตระกูล เช่น โรเดียม แพลลาเดียม และแพลทินัมพบว่าเป็นตัวเร่งปฏิกิริยามีศักยภาพสูงในการเร่งปฏิกิริยาไฮโดรดีออกซิเจเนชัน แต่มีข้อเสีย คือ โลหะมีตระกูลมีราคาสูงจึงไม่เป็นที่นิยมใช้ในกระบวนการปรับปรุงคุณภาพน้ำมันในเชิงพาณิชย์

## 2. ตัวเร่งปฏิกิริยาซัลไฟด์หรือออกไซด์ (Mortensen, 2011)

ตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์-โมลิบดีนัมซัลไฟด์ ( $Co-MoS_2$ ) และนิกเกิล-โมลิบดีนัมซัลไฟด์ ( $Ni-MoS_2$ ) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาพื้นฐานที่นิยมใช้ในกระบวนการไฮโดรดีออกซิเจเนชัน โดยที่โคบอลต์หรือนิกเกิลจะทำหน้าที่เป็นตัวสนับสนุน (Promoter) โดยทำหน้าที่ให้อิเล็กตรอนแก่อะตอมของโมลิบดีนัม พันธะที่เชื่อมกันแบบอ่อนระหว่างโมลิบดีนัมและซัลไฟด์ช่วยทำให้เกิดส่วนของช่องว่างของซัลเฟอร์ (Sulfur vacancy site) จะเป็นตำแหน่งที่ว่องไวทั้งในปฏิกิริยาไฮโดรดีซัลเฟอไรเซชันและปฏิกิริยาไฮโดรดีออกซิเจเนชัน

Romero และคณะ, 2010 ศึกษาการไฮโดรดีออกซิจีเนชันของ 2-เอทิลฟีนอล (2-ethylphenol) โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์-โมลิบดีนัมซัลไฟด์ และทำนายกลไกการเกิดปฏิกิริยาแสดงดังรูปที่ 2.9 ออกซิเจนในโครงสร้างจะถูกดูดซับบนส่วนของช่องว่างของโมลิบดีนัมซัลไฟด์ ( $\text{MoS}_2$ ) พันธะระหว่างซัลเฟอร์กับไฮโดรเจนบนพื้นผิวดังกล่าวเกิดจากภาวะของกระบวนการที่ป้อนแก๊สไฮโดรเจน เกิดการให้โปรตอนจากซัลเฟอร์แก่โมเลกุลที่ถูกดูดซับ ซึ่งเป็นตำแหน่งของคาร์โบแคชัน (Carbocation) เกิดการแตกพันธะระหว่างคาร์บอนกับออกซิเจน และออกซิเจนถูกกำจัดออกจากโมเลกุลในรูปของน้ำ

เมื่อปฏิกิริยาดำเนินไปเป็นระยะเวลานานจะส่งผลตัวเร่งปฏิกิริยาเกิดการเสื่อมสภาพ และมีความว่องไวลดลงเนื่องจากโลหะซัลไฟด์จะเปลี่ยนรูปไปเป็นรูปของโลหะออกไซด์ ในระหว่างกระบวนการจึงมักป้อนแก๊สไฮโดรเจนซัลไฟด์ (Hydrogen sulfide,  $\text{H}_2\text{S}$ ) เพื่อเพิ่มความว่องไวในตำแหน่งของซัลไฟด์และเพิ่มความเสถียรของตัวเร่งปฏิกิริยา



รูปที่ 2.9 กลไกการเกิดปฏิกิริยาไฮโดรดีออกซิจีเนชันบนตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์-โมลิบดีนัมซัลไฟด์ (Romero และคณะ, 2010)

### 3. ตัวรองรับ (Supports) (Mortensen, 2011)

ตัวรองรับอะลูมินาสามารถเกิดการกำจัดสารประกอบออกซิเจนในรูปของน้ำ ซึ่งน้ำจะเปลี่ยนรูปของอะลูมินาเป็นโบฮีไมต์ (Boemite,  $\text{AlO}(\text{OH})$ ) จากงานวิจัยของ Laurent และ Delmon, 1994 ศึกษาตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิล-โมลิบดีนัมซัลไฟด์บนตัวรองรับแกมมาอะลูมินาแสดงการเกิดโบฮีไมต์ซึ่งส่งผลให้เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของนิกเกิลบนตัวเร่งปฏิกิริยา โดยนิกเกิลออกไซด์ (Nickel oxide,  $\text{NiO}$ ) นี้ไม่ว่องไวต่อปฏิกิริยาไฮโดรจีเนชันและเกิดการบดบังส่วนที่ว่องไวอื่นของโมลิบดีนัมและนิกเกิลบนตัวเร่งปฏิกิริยา การปรับปรุงสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยาทำได้โดยแช่ตัวเร่งปฏิกิริยาในสารผสมของโดเดเคน (Dodecane) และน้ำเป็นเวลา 60 ชั่วโมง ทำให้ความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยาลดลง 2-3 เท่า

Popov และคณะ, 2010 พบว่าพื้นผิว 2 ใน 3 ส่วนของอะลูมินาถูกบดบังด้วยสารประกอบฟีนอลเมื่อทำให้เสถียรในสารละลายฟีนอล ภายใต้อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียสในบรรยากาศของแก๊สอาร์กอน (Argon, Ar) โดยส่วนของพื้นผิวดังกล่าวส่งผลให้เกิดการสะสมของคาร์บอนบนพื้นผิวของตัวรองรับได้ง่าย การที่ตัวรองรับมีพื้นผิวที่ถูกบดบังในปริมาณสูงมีความสัมพันธ์กับความเป็นกรดสูงของตัวรองรับอะลูมินา และเมื่อพิจารณาการดูดซับฟีนอลบนตัวรองรับซิลิกา (Silica,  $\text{SiO}_2$ ) พบว่าซิลิกาเชื่อมต่อกับฟีนอลด้วยพันธะไฮโดรเจนเท่านั้น แต่ฟีนอลจะถูกดูดซับอย่างแข็งแรงบนตำแหน่งที่เป็นกรดของพื้นผิวอะลูมินา

#### 2.5.4 การแตกตัวเชิงปฏิกิริยาของไบโอออยล์ (Catalytic cracking of bio-oil) (Qi และคณะ, 2007)

สารประกอบออกซิเจนในไบโอออยล์สามารถสลายตัวเป็นสารประกอบไฮโดรคาร์บอนโดยอาศัยตัวเร่งปฏิกิริยา โดยกำจัดสารประกอบออกซิเจนในรูปของน้ำ แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ และแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ เช่น จากงานวิจัยของ Nokkosmaki และคณะ, 2000 ศึกษาการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาซิงค์ออกไซด์ (Zinc oxide,  $\text{ZnO}$ ) ต่อองค์ประกอบและความเสถียรของไบโอออยล์ พบว่าการเปลี่ยนแปลงของไบโอออยล์และร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์เหลวไม่ลดลงมากนัก โดยตัวเร่งปฏิกิริยาซิงค์ออกไซด์ไม่มีผลต่อส่วนที่ไม่สามารถละลายน้ำซึ่งเป็นโครงสร้างที่ได้จากการไพโรไลซิสสลิกันิน แต่ตัวเร่งปฏิกิริยาซิงค์ออกไซด์ส่งผลต่อการสลายตัวของส่วนที่ไม่ละลายในไดเอทิล (Diethyl) ซึ่งได้แก่

แอนไฮโดรซูการ์ (Anhydrosugar) ซึ่งสามารถละลายน้ำได้ และพอลิแซคคาไรด์ (Polysaccharide) หลังจากให้ความร้อนที่ 80 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง พบว่าความหนืดของไบโอออลิกลายหลังการปรับปรุงคุณภาพโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาซิงค์ออกไซด์มีค่าเพิ่มขึ้นร้อยละ 55 ซึ่งมีค่าน้อยกว่าความหนืดของไบโอออลิกลายที่ไม่มีการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาซิงค์ออกไซด์ซึ่งมีค่าความหนืดเพิ่มขึ้นร้อยละ 129 แม้ว่า การแตกตัวเชิงเร่งปฏิกิริยาเป็นกระบวนการปรับปรุงคุณภาพที่ได้รับความสนใจเนื่องจากมีค่าใช้จ่ายในกระบวนการน้อย แต่ปัญหาของกระบวนการนี้คือจะเกิดการสะสมของโค้กปริมาณมาก (ประมาณร้อยละ 8-25 โดยน้ำหนัก) และเชื้อเพลิงที่ได้มีคุณภาพต่ำ

#### 2.5.5 อิมัลซิฟิเคชัน (Emulsification) (Qi และคณะ, 2007)

วิธีการที่ง่ายที่สุดในการใช้ไบโอออลิกลายเป็นเชื้อเพลิง คือ การผสมไบโอออลิกลกับน้ำมันดีเซลโดยตรง แม้ว่าไบโอออลิกลไม่สามารถรวมเป็นเนื้อเดียวกับสารประกอบไฮโดรคาร์บอนได้ แต่สามารถนำน้ำมันทั้ง 2 ชนิดมาผสมกันได้โดยการใช้สารลดแรงตึงผิวเป็นสารช่วยในการผสม จากงานวิจัยของ Chiamonti และคณะ (2003) ศึกษาการเตรียมไบโอออลิกลแบบอิมัลชันด้วยอัตราส่วนร้อยละ 25 50 และ 75 โดยน้ำหนัก พบว่าไบโอออลิกลที่ผ่านการทำอิมัลชันจะมีความเสถียรมากกว่าไบโอออลิกลเริ่มต้น การเตรียมไบโอออลิกลแบบอิมัลชันโดยใช้ไบโอออลิกลปริมาณมากทำให้อิมัลชันที่ได้มีความหนืดสูงมากขึ้น อีกทั้งยังต้องพิจารณาถึงผลของระยะเวลาการใช้งานต่อความทนทานของเครื่องยนต์และส่วนประกอบที่ทำด้วยสแตนเลส

ข้อดีของอิมัลซิฟิเคชันที่ทำให้ไบโอออลิกลอยู่ในรูปของอิมัลชัน คือ สามารถทำได้โดยไม่ต้องใช้สารเคมี แต่กระบวนการนี้เป็นกระบวนการที่มีค่าใช้จ่ายสูง และต้องการใช้พลังงานมากในการป้อนไบโอออลิกลสู่ระบบ และมักจะทำให้เกิดปัญหาการกัดกร่อนเครื่องยนต์และชิ้นส่วนเครื่องจักร

#### 2.5.6 การรีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำ (Steam reforming) (Qi และคณะ, 2007)

ไฮโดรเจนเป็นแหล่งพลังงานสะอาดและมีความสำคัญในอุตสาหกรรมเคมี ปัจจุบันการผลิตแก๊สไฮโดรเจนจากปฏิกิริยารีฟอร์มมิงของไบโอออลิกลได้รับความสนใจในการปรับปรุงคุณภาพของไบโอออลิกล

Czernik และคณะ, 2002 ศึกษาการผลิตแก๊สไฮโดรเจนจากคาร์โบไฮเดรตที่ได้จากการไพโรไลซิสไม้ โดยที่ผลการศึกษาพบว่าสามารถผลิตแก๊สไฮโดรเจนได้ประมาณ 6 กิโลกรัมจากการไพโรไลซิสไม้ปริมาณ 100 กิโลกรัม ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้คือตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลทางการค้าซึ่งมีความว่องไวในกระบวนการเปลี่ยนรูปชีวมวลให้เป็นของเหลวและสามารถนำกลับมาใช้ซ้ำได้ใหม่โดยการทำปฏิกิริยาแกซีฟิเคชันด้วยไอน้ำหรือแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ซึ่งจะเกิดขึ้นระหว่างกระบวนการรีฟอร์มมิ่ง

Garcia และคณะ, 2000 ศึกษาการเลือกใช้โลหะแมกนีเซียม (Magnesium, Mg) และแลนทาเนียม (Lanthanum, La) เป็นตัวรองรับเพื่อเพิ่มการดูดซับไอน้ำในการเกิดแกซีฟิเคชันของคาร์บอน เนื่องจากจะช่วยเพิ่มส่วนที่ว่องไวให้กับโลหะนิกเกิลและช่วยลดขนาดผลึก ในขณะที่โคบอลต์และโครเมียมที่เป็นตัวเติมจะช่วยลดการเกิดโค้ก และการเพิ่มส่วนที่ขอบน้ำรอบๆ ผลึกของนิกเกิลช่วยเพิ่มความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยา การเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาของกระบวนการรีฟอร์มมิ่งด้วยไอน้ำของไบโอเอทอลเกิดขึ้นเร็วกว่ากระบวนการรีฟอร์มมิ่งด้วยไอน้ำของแก๊สธรรมชาติหรือเนฟทา แต่ตัวเร่งปฏิกิริยาสามารถนำกลับมาใช้ซ้ำในกระบวนการได้โดยเพิ่มประสิทธิภาพโดยผ่านกระบวนการแกซีฟิเคชันด้วยไอน้ำหรือแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์

#### 2.5.7 การเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา (Deactivation) (Mortensen, 2011)

ปัญหาของกระบวนการไฮโดรดีออกซิเจเนชัน คือ การเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาเกิดความเป็นพิษ (Poisoning) จากสารประกอบไนโตรเจนหรือน้ำ เกิดการหลอม (Sintering) ของโลหะบนตัวเร่งปฏิกิริยา เกิดการพอกพูนของโลหะอัลคาไลน์ (Alkali metal) หรือการเกิดโค้ก

การเกิดการสะสมของคาร์บอนจะเกิดผ่านปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันและพอลิคอนเดนเซชัน (Polycondensation) บนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา เกิดเป็นสารประกอบพอลิแอโรแมติก (Polyaromatic) และบดบังส่วนที่ว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยา โดยเฉพาะอย่างยิ่งสำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์-โมลิบดีนัมซัลไฟด์บนตัวรองรับอะลูมินา ( $\text{Co-MoS}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ) จะเกิดการสะสมของคาร์บอนอย่างรวดเร็วเนื่องจากการดูดซับที่แข็งแรงของสารประกอบพอลิแอโรแมติก และเข้าไปอุดตันบริเวณรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยาในระหว่างกระบวนการ

อัตราการสะสมของคาร์บอนถูกกำหนดโดยปัจจัยสำคัญ คือ สารตั้งต้นที่ป้อนแก่ระบบ สารประกอบไฮโดรคาร์บอน แอลคีน และแอลกอฮอล์ ส่งผลทำให้เกิดการสะสมของคาร์บอนในปริมาณมากเนื่องจากเกิดการยึดเกาะอย่างแข็งแรงของสารประกอบดังกล่าวกับดังกล่าวกับพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาซึ่งสัมพันธ์กับสารประกอบไฮโดรคาร์บอนอิ่มตัว สำหรับออกซิเจนที่อยู่ในโครงสร้างของสารประกอบไฮโดรคาร์บอนที่มีออกซิเจนมากกว่า 1 อะตอม สามารถเกิดการสะสมของคาร์บอนในปริมาณสูงซึ่งเกิดจากปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา

สำหรับการจำกัดการสะสมของคาร์บอนสามารถทำได้โดยการป้อนแก๊สไฮโดรเจนแก่ระบบ โดยที่แก๊สไฮโดรเจนจะเปลี่ยนรูปคาร์บอนให้อยู่ในรูปโครงสร้างที่เสถียร โดยทำให้พื้นผิวในการดูดซับมีความอิ่มตัว

อุณหภูมิเป็นอีกปัจจัยที่ส่งผลต่อการเกิดการสะสมของคาร์บอนด้วย โดยการเพิ่มอุณหภูมิเป็นการเพิ่มอัตราการเกิดปฏิกิริยาดีไฮโดรจิเนชัน ซึ่งเป็นการเพิ่มอัตราการเกิดปฏิกิริยาพอลิคอนเดนเซชัน ดังนั้นการเพิ่มอุณหภูมิซึ่งเป็นการเพิ่มปริมาณการสะสมคาร์บอนบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา

## 2.6 ระบบที่ใช้ในการปรับปรุงคุณภาพของไบโอดีเซล

การปรับปรุงคุณภาพของไบโอดีเซลที่ได้จากการไพโรไลซิสของชีวมวลด้วยการดีออกซิเจนชั้นเชิงเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ปัจจุบันมี 3 กระบวนการหลักโดยแบ่งตามลักษณะของเครื่องปฏิกรณ์ที่ใช้ในกระบวนการ คือ

1. การปรับปรุงคุณภาพของไบโอดีเซลในระบบของสารแขวนลอย (Slurry phase) แบบ
2. ขั้นตอน โดยขั้นแรกทำการไพโรไลซิสของชีวมวลเพื่อให้ได้ไบโอดีเซลก่อนแล้วจึงทำการดีออกซิเจนชั้นเชิงเร่งปฏิกิริยาของไบโอดีเซลที่ได้ในระบบของสารแขวนลอยในเครื่องปฏิกรณ์แบบกะ (Batch reactor) โดย Xu และคณะ, 2010 ศึกษาการเปลี่ยนแปลงของไบโอดีเซลภายใต้ภาวะบรรยากาศไฮโดรเจน 3 เมกะพาสคัล และเร่งปฏิกิริยาด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาโมลิบดีนัม-นิกเกิลบนตัวรองรับแกมมาอะลูมินา ( $\text{MoNi}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) พบว่าคีโตนและแอลดีไฮด์เปลี่ยนไปอยู่ในรูปของแอลกอฮอล์ และกรดแอซิติก (Acetic acid) ถูกเปลี่ยนให้อยู่ในรูปของเอทิลแอซิเตต (Ethyl acetate) และน้ำจากปฏิกิริยาเอสเทอริฟิเคชัน (Esterification) องค์ประกอบของไบโอดีเซลที่ผ่านการปรับปรุงคุณภาพแล้วมีไฮโดรเจนเพิ่มขึ้นจากร้อยละ 6.25 เป็น 6.95 โดยน้ำหนัก และมีค่าความร้อนเพิ่มขึ้นจาก 13.96 เป็น 14.17 เมกะจูลต่อกิโลกรัม ซึ่งการปรับปรุง

คุณภาพของไบโอออยล์ในระบบของสารแขวนลอยมีข้อจำกัดจากการถ่ายโอนมวล (Mass transfer) ของไบโอออยล์เข้าสู่รูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยา และต้องมีขั้นตอนการแยกตัวเร่งปฏิกิริยาออกจากไบโอออยล์ที่ผ่านการดีออกซิเจนขั้นเชิงเร่งปฏิกิริยาแล้ว

2. การปรับปรุงคุณภาพของไบโอออยล์โดยการไพโรไลซิสเชิงเร่งปฏิกิริยา (Catalytic pyrolysis) ในเครื่องปฏิกรณ์แบบเบดนิ่งแบบขั้นตอนเดียว Uzun และ Sarioglu, 2009 ศึกษาไบโอออยล์ที่ได้จากการไพโรไลซิสโดยไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเปรียบเทียบกับการไพโรไลซิสเชิงเร่งปฏิกิริยาของต้นข้าวโพดในเครื่องปฏิกรณ์แบบเบดนิ่ง (Fixed-bed reactor) ทำการไพโรไลซิสต้นข้าวโพดที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในปฏิกิริยา คือ ซีโอไลต์ชนิด ZSM-5 HY และ USY ซึ่งอยู่เหนือส่วนของการไพโรไลซิส อาศัยหลักการให้ไอของการสลายตัวของชีวมวลลอยตัวผ่านเข้าสู่ส่วนของตัวเร่งปฏิกิริยาที่อยู่ด้านบนของเครื่องปฏิกรณ์ เมื่อวิเคราะห์ไบโอออยล์จากการไพโรไลซิสเชิงเร่งปฏิกิริยาเปรียบเทียบกับการไพโรไลซิสโดยไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา พบว่าการไพโรไลซิสเชิงเร่งปฏิกิริยาด้วยซีโอไลต์ชนิด HY สามารถกำจัดออกซิเจนได้มากที่สุด คือ ออกซิเจนลดลงจากร้อยละ 24.5 เหลือ 15.7 โดยน้ำหนัก และไบโอออยล์มีค่าความร้อนเพิ่มขึ้นจาก 29.7 เป็น 36.9 เมกะจูลต่อกิโลกรัม

จากงานวิจัยของ Ammendola และคณะ, 2009 ศึกษาการเปลี่ยนแปลงของน้ำมันทาร์ (Tar) จากการไพโรไลซิสเศษไม้เมเปิล โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาโรเดียม-แลนทานัมโคบอลต์ออกไซด์บนตัวรองรับอะลูมินา ( $\text{Rh-LaCoO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) โดยเครื่องปฏิกรณ์ที่ใช้เป็นเครื่องปฏิกรณ์แบบเบดนิ่ง 2 เครื่องที่ประกอบด้วยส่วนของการไพโรไลซิสเพื่อทำให้เกิดผลิตภัณฑ์แก๊สและของเหลวจากการสลายตัวของชีวมวลแล้วจึงส่งผ่านไปยังส่วนที่บรรจุตัวเร่งปฏิกิริยา ผลการวิเคราะห์แก๊สและของเหลวที่ผ่านการดีออกซิเจนขั้นพบว่ามีน้ำมันทาร์ถูกเปลี่ยนเป็นแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์และไฮโดรเจนเป็นหลัก ส่วนแก๊สมีเทน แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ และแก๊สไฮโดรคาร์บอนเบาพบในปริมาณน้อย ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีความว่องไวมากที่สุด คือ แลนทานัมโคบอลต์ออกไซด์ที่ผ่านการเผาที่ 900 องศาเซลเซียส พบว่าช่วยในการเกิดการแตกตัวและออกซิเดชัน แต่มักเกิดการสะสมของโค้ก ส่วนโรเดียมช่วยในการเกิดการรีฟอร์มมิงของแก๊สมีเทนและแก๊สไฮโดรคาร์บอนเบา และสามารถออกซิไดซ์แก๊สมีเทนให้เป็นแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ ตัวเร่งปฏิกิริยานี้มีเสถียรภาพเชิงความร้อนสูง การปรับปรุงคุณภาพของไบโอออยล์ด้วยการไพโรไลซิสชีวมวลแล้วให้ไอระเหยที่ได้จากการไพโรไลซิสในช่วงแรกผ่านเข้าสู่รูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยาอาจทำให้ส่วนที่ว่องไวในการดีออกซิเจนขั้นลดลงและตัวเร่งปฏิกิริยาเสื่อมสภาพเร็ว



3. การปรับปรุงคุณภาพของไบโอดีเซลในระบบของไอระเหย (Vapor phase) แบบ 2 ขั้นตอน โดยขั้นแรกทำการไพโรไลซิสของชีวมวลเพื่อให้ได้ไบโอดีเซล จากนั้นนำไบโอดีเซลที่ได้มาทำให้กลายเป็นไอแล้วจึงผ่านชั้นของตัวเร่งปฏิกิริยาทำให้เกิดการดีออกซิเจนชั้นเชิงเร่งปฏิกิริยาในเครื่องปฏิกรณ์แบบเบดนิ่ง จากงานวิจัยของ Hilten และคณะ, 2010 ศึกษากระบวนการทางเคมีความร้อน 2 ขั้นตอน คือ การไพโรไลซิสแล้วตามด้วยการแตกตัวเชิงเร่งปฏิกิริยา โดยสารตั้งต้นที่ใช้คือ ของเสียจากกระบวนการแยกไขมันและสารแขวนลอยออกจากน้ำเสีย กระบวนการไพโรไลซิสทำในเครื่องปฏิกรณ์แบบกะเพื่อให้ได้ไบโอดีเซล จากนั้นไบโอดีเซลที่ได้จะถูกทำให้เป็นไอทั้งหมดก่อนผ่านสู่กระบวนการแตกตัวในเครื่องปฏิกรณ์แบบเบดนิ่งที่บรรจุตัวเร่งปฏิกิริยาเอพซีซี (Fluid catalytic cracking, FCC) และซีโอไลต์ชนิด HZSM-5 จากผลการทดลองพบว่าผลิตภัณฑ์ที่ได้ประกอบด้วยสารประกอบแอโรแมติกและแอลิฟาติกไฮโดรคาร์บอน (Aliphatic hydrocarbon) ในปริมาณสูง กรดอินทรีย์สายโซ่ยาว เช่น กรด เฮกซะเดคาโนอิก (Hexadecanoic acid) ถูกแตกตัวกลายเป็นแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ และไฮโดรคาร์บอนโซ่ตรงกลายมาเป็นโครงสร้างแบบวงแอโรแมติก เช่น เบนซีน โทลูอีน และไซลีน ซึ่งมักพบในแก๊สโซลีน (Gasoline) องค์ประกอบทางเคมีดังกล่าวทำให้ไบโอดีเซลหลังการปรับปรุงคุณภาพมีค่าความร้อนสูงขึ้น

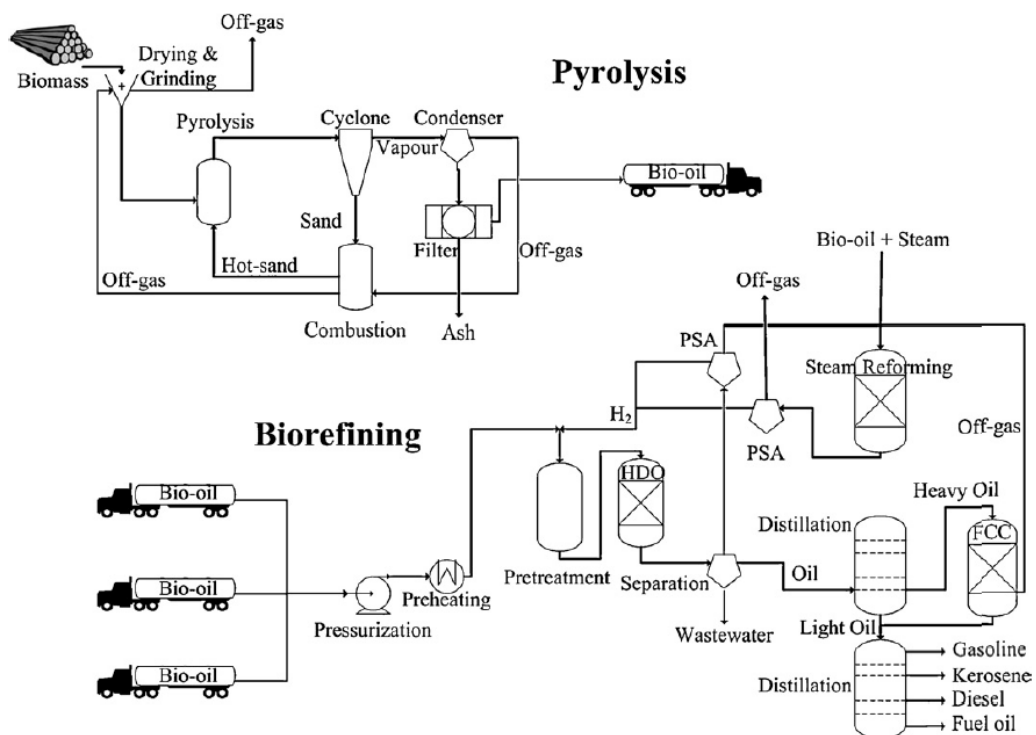
## 2.7 ภาพรวมของการปรับปรุงคุณภาพของไบโอดีเซลเชิงเร่งปฏิกิริยา

การปรับปรุงคุณภาพของไบโอดีเซลไม่เพียงแต่ได้รับความสนใจในงานวิจัยหรือการทดลองเท่านั้น แต่ยังได้รับความสนใจในภาคอุตสาหกรรมด้วย รูปที่ 2.10 แสดงภาพรวมของกระบวนการแปรรูปชีวมวลให้เป็นเชื้อเพลิงแล้วจึงส่งต่อไปให้กับกระบวนการไฮโดรดีออกซิเจนชั้น ในกระบวนการผลิตแบ่งออกเป็น 2 ส่วน ได้แก่ กระบวนการไพโรไลซิส และกระบวนการกลั่นชีวภาพ

ส่วนของกระบวนการไพโรไลซิสชีวมวลจะเริ่มจากการอบแห้งเพื่อไล่ความชื้นและลดชีวมวลให้มีขนาดเล็กลงอยู่ในช่วง 2-6 มิลลิเมตร ซึ่งขนาดชีวมวลมีผลต่อการให้ความร้อนเพื่อให้เกิดการไพโรไลซิส กระบวนการนี้แหล่งให้ความร้อนแก่ชีวมวลคือทรายร้อนในเครื่องปฏิกรณ์แบบหมุนเวียน (Circulating fluidized bed reactor) และทรายร้อนภายหลังกระบวนการจะถูกแยกออกโดยใช้ไซโคลน (Cyclone) และส่วนของไอระเหยจากการไพโรไลซิสจะผ่านเข้าสู่ส่วนของการควบแน่นไอระเหยให้อยู่ในรูปของผลิตภัณฑ์เหลวหรือไบโอดีเซล และส่วนของแก๊สที่เหลือจะถูกแยกออกจากไอระเหยที่ไม่สามารถควบแน่นได้ (Incondensable gases) ไบโอดีเซลจะถูกกรอง

เพื่อแยกอนุภาคของแข็งออกก่อนการจัดเก็บหรือก่อนถูกส่งไปยังส่วนอื่นๆ ของกระบวนการ แก๊สที่ออกจากส่วนควบแน่นถูกส่งผ่านเข้าสู่หอเผาไหม้ (Combustion chamber) ได้แก่ แก๊สมีเทนและแก๊สไฮโดรคาร์บอนอื่นๆ เพื่อใช้ในการเผาไหม้และให้ความร้อนแก่ทรายสำหรับใช้เป็นแหล่งความร้อนในการไพโรไลซิส และแก๊สหลังการส่งผ่านความร้อนในกระบวนการเผาไหม้นี้จะถูกส่งไปใช้ในการอบแห้งชีวมวลเพื่อให้เกิดประสิทธิภาพเชิงความร้อนสูงที่สุด

การผลิตไบโอออยล์ควรเริ่มดำเนินการในโรงงานขนาดเล็กและอยู่ใกล้เคียงกับบริเวณแหล่งที่ปลูกชีวมวล และอยู่บริเวณส่วนกลางของโรงกลั่นชีวภาพสำหรับการจะผลิตเชื้อเพลิงชีวภาพเป็นผลิตภัณฑ์สุดท้าย ในส่วนของการผลิตไบโอออยล์จะให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 150-280 องศาเซลเซียส เพื่อทำการบำบัดด้วยความร้อนโดยที่ไม่มีตัวเร่งปฏิกิริยาก่อนจะผ่านเข้าสู่ส่วนของกระบวนการไฮโดรดีออกซิจีเนชัน ซึ่งจะให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 200-300 องศาเซลเซียส โดยสามารถจะดำเนินการทั้งการป้อนแก๊สไฮโดรเจนร่วมในการเกิดปฏิกิริยาหรือจะให้เกิดปฏิกิริยาโดยที่ไม่ใช้แก๊สไฮโดรเจน ภายหลังกระบวนการไฮโดรดีออกซิจีเนชันจะเข้าสู่กระบวนการกลั่นเพื่อทำการแยกน้ำมันเบาและน้ำมันหนัก โดยส่วนของน้ำมันหนักจะถูกผ่านเข้าสู่กระบวนการแครกกิ่งด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาเอฟซีซี (FCC catalyst) เพื่อให้ได้เป็นน้ำมันเบา จากนั้นน้ำมันเบาทั้งหมดก็จะ



รูปที่ 2.10 ภาพรวมของกระบวนการผลิตไบโอออยล์ด้วยการปรับปรุงคุณภาพของไบโอออยล์เชิงเร่งปฏิกิริยา (Mortensen, 2011)

ถูกป้อนเข้าสู่กระบวนการกลั่นเพื่อกลั่นแยกน้ำมันในช่วงแก๊สโซลีน ดีเซล และอื่นๆ สำหรับส่วนของแก๊สที่ได้จากกระบวนการไฮโดรดีออกซิเจเนชันจะนำไปใช้เป็นสารตั้งต้นในการผลิตแก๊สไฮโดรเจนโดยอาศัยปฏิกิริยารีฟอร์มมิ่งด้วยไอน้ำ

งานวิจัยนี้จึงมีแนวคิดในการนำไบโอออยล์จากการไพโรไลซิสมาทำให้กลายเป็นไอน้ำแล้วจึงผ่านชั้นของตัวเร่งปฏิกิริยาทำให้เกิดการดีออกซิเจเนชันในเครื่องปฏิกรณ์แบบเบดนิ่งเพื่อเพิ่มโอกาสในการถ่ายโอนมวล และลดขั้นตอนการแยกตัวเร่งปฏิกิริยาออกจากไบโอออยล์ที่ผ่านการดีออกซิเจเนชันเชิงเร่งปฏิกิริยา

## บทที่ 3

### เครื่องมือและวิธีการทดลอง

งานวิจัยนี้มุ่งศึกษาการปรับปรุงคุณภาพไบโอออยล์ที่ได้จากการไพโรไลซิสกะลาปาล์ม โดยการดัดออกซิเจนชั้นเชิงเร่งปฏิกิริยาเพื่อลดปริมาณออกซิเจนในไบโอออยล์ โดยไบโอออยล์ถูกทำให้กลายเป็นไอในเครื่องปฏิกรณ์แบบเบดนิ่งแล้วผ่านชั้นของตัวเร่งปฏิกิริยา คือ นิกเกิล-โมลิบดีนัมซัลไฟด์บนตัวรองรับแกมมาอะลูมินา ( $\text{NiMoS}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) เพื่อให้เกิดการดัดออกซิเจนชั้นเชิงเร่งปฏิกิริยา ศึกษาปัจจัยที่มีผลต่อการดัดออกซิเจนชั้นของสารประกอบออกซิเจนในไบโอออยล์ วิเคราะห์สมบัติและองค์ประกอบทางเคมีของไบโอออยล์ก่อนและหลังดัดออกซิเจนชั้นเชิงเร่งปฏิกิริยา

#### 3.1 เครื่องมือและอุปกรณ์ที่ใช้ในการวิจัย

1. เครื่องบดชีวมวลแบบละเอียดและตะแกรงร่อนขนาด 1 มิลลิเมตร
2. เครื่องคัดขนาดและตะแกรงร่อนขนาด 250-2380 ไมครอน
3. เครื่องไพโรไลซิสแบบสกรู (Screw pyrolyzer)
4. เครื่องปฏิกรณ์แบบเบดนิ่ง ทำจากสแตนเลสชนิด 304 (Stainless steel 304) มาตรฐาน ASTM A269 ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 2.5 เซนติเมตร ความยาว 60 เซนติเมตร
5. เครื่องควบคุมอัตราการไหลของแก๊ส (Mass flow controller) NEW-FLOW TECHNOLOGIES, INC
6. เครื่องระเหยแบบหมุน (Rotary evaporator) Heidolph
7. เครื่องกวนและให้ความร้อนแบบแผ่น (Hot plate and stirrer) IKA<sup>®</sup> C-MAG HS
8. ไซริงค์ (Syringe) ขนาด 10 มิลลิลิตร NIPPO
9. เตาอบ (Oven) Binder Model รุ่น ED115
10. เตาเผาอุณหภูมิสูง (Muffle furnace) Carbolite รุ่น CWF 1300
11. เตาเผาแบบท่อ (Tubular furnace) Carbolite รุ่น S/N CAR1/02/259
12. เทอร์โมคัปเปิล (Thermocouple) ชนิด K ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 1/16 นิ้ว ความยาว 70 เซนติเมตร
13. เครื่องแสดงอุณหภูมิ (Temperature display) Shinko รุ่น JCS-Series

14. เครื่องวิเคราะห์เทอร์โมกราวิเมตริก (Thermogravimetric analyzer, TGA) Mettler รุ่น 850e สำหรับวิเคราะห์องค์ประกอบโดยการสลายตัวด้วยความร้อน
15. เครื่องวิเคราะห์ธาตุคาร์บอน ไฮโดรเจน ไนโตรเจน (CHN analyzer) Perkin Elmer รุ่น PE-2400
16. เครื่องวิเคราะห์องค์ประกอบและโครงสร้างทางเคมีด้วยแก๊สโครมาโตกราฟี-แมสสเปกโทรเมทรี (Gas chromatography-Mass spectrometry, GC-MS) รุ่น Shimadzu-2010
17. เครื่องวิเคราะห์องค์ประกอบของแก๊ส (Gas chromatography) รุ่น Shimadzu-2014
18. เครื่องวิเคราะห์ปริมาณน้ำ (Karl Fischer titration) Mettler Toledo รุ่น V20 Volumetric KF Titrator
19. เครื่องวิเคราะห์ค่าความเป็นกรด (Total acid number) Mettler Toledo รุ่น G20 Compact Titrator
20. เครื่องวิเคราะห์ค่าความร้อน (Heating value) Bomb calorimeter รุ่น Parr-6200
21. เครื่องวิเคราะห์ผลผลิตก๊าสที่เหลวด้วยแก๊สโครมาโตกราฟีแบบจำลองการกลั่น (Simulated distillation gas chromatograph, GC-SIMDIS) รุ่น Agilent-6890N
22. เครื่องวิเคราะห์พื้นที่ผิวและรูพรุน (Surface area and porosity analyzer) Autosorb1
23. กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning electron microscope) และ วิเคราะห์ธาตุเชิงพลังงาน (Energy dispersive X-ray spectroscopy) Oxford รุ่น 7573

### 3.2 สารเคมีที่ใช้

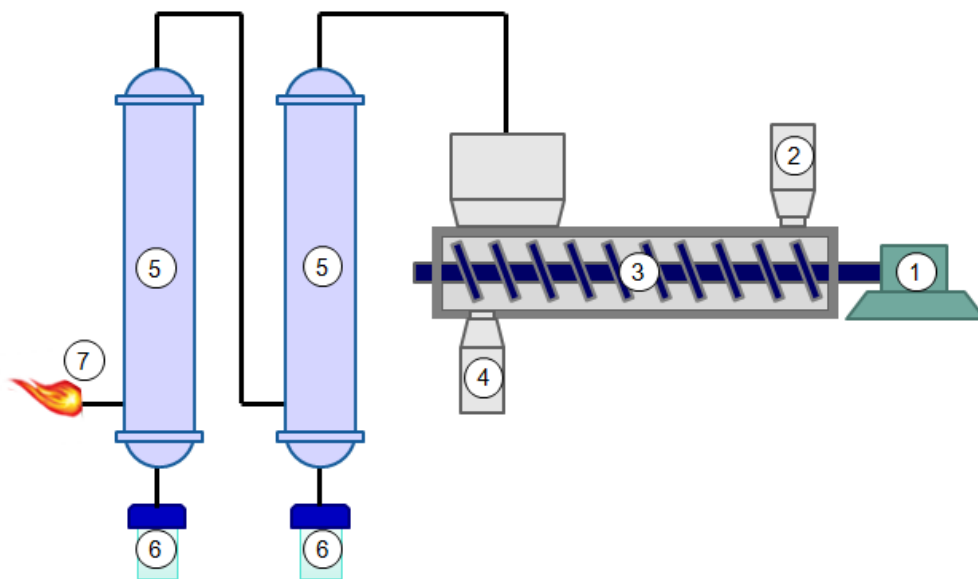
1. เมทานอล (Methanol,  $\text{CH}_3\text{OH}$ ) (AR Grade, Honeywell)
2. เอทานอล (Ethanol,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ) (AR Grade, PROLABO)
3. ไดเอทิลอีเทอร์ (Diethyl ether,  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ ) (AR Grade, BDH)
4. Methanol dry (Methanol for Karl Fischer, Fluka)
5. Hydranol-composite-5 (One-component reagent for volumetric Karl Fischer titration, Fluka)
6. แก๊สไนโตรเจน ( $\text{N}_2$ ) (99.99%purity, Praxair)
7. แก๊สไฮโดรเจน ( $\text{H}_2$ ) (99.99%purity, Praxair)

8. แกมมาอะลูมินา (Gamma-alumina,  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) ขนาด 1 มิลลิเมตร (KHD-12, Sumitomo Chemical Co., Ltd., Japan)
9. แอมโมเนียมเตตระไทโอมอลิบเดท (Ammonium tetrathiomolybdate,  $[\text{NH}_4]_2\text{MoS}_4$ ) (99.97%, Aldrich)
10. นิกเกิลไนเตรทเฮกซะไฮเดรท (Nickel nitrate hexahydrate,  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (97%, QReC™)
11. โพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ (Potassium hydroxide, KOH) (MERCK)
12. โพแทสเซียมไฮโดรเจนฟทาเลต (Potassium hydrogen phthalate, KHP,  $\text{C}_8\text{H}_5\text{KO}_4$ ) (MERCK)

### 3.3 ขั้นตอนการดำเนินงานวิจัย

#### 3.3.1 การไพโรไลซิสชีวมวล

บดและคัดขนาดกะลาปาล์มให้มีขนาด 1 มิลลิเมตร แล้วอบไล่ความชื้นที่อุณหภูมิ 105 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง ทำการไพโรไลซิสในเครื่องปฏิกรณ์แบบสกรู ดังแสดงในรูปที่ 3.1 เครื่องปฏิกรณ์แบบสกรูนี้ไม่ต้องอาศัยแก๊สตัวพา (Carrier gas) ในการไพโรไลซิสกะลาปาล์มถูกป้อนเข้าสู่เครื่องปฏิกรณ์ทางส่วนป้อนสาร (Hopper) โดยมีอัตราการป้อนกะลาปาล์มเท่ากับ 1 กิโลกรัมต่อชั่วโมง จากนั้นกะลาปาล์มจะผ่านเข้าสู่ส่วนของการไพโรไลซิสด้วยการหมุนของสกรูที่ความเร็วรอบของมอเตอร์เท่ากับ 20 รอบต่อนาที ทำการไพโรไลซิสที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส ด้วยอัตราการให้ความร้อนเท่ากับ 25 องศาเซลเซียสต่อนาที ส่วนของไอร่าเหยที่ก่เกิดขึ้นจากการสลายตัวของกะลาปาล์มและถ่านชาร์จะผ่านออกจากส่วนของการไพโรไลซิสโดยกลไกการหมุนของสกรู ส่วนของถ่านชาร์ที่ได้จากการไพโรไลซิสจะถูกเก็บอยู่ที่บริเวณส่วนปลายของสกรู และส่วนของไอร่าเหยจะผ่านเข้าสู่หน่วยควบแน่นไอร่าเหยด้วยน้ำหล่อเย็นที่อุณหภูมิ 8 องศาเซลเซียส เพื่อให้ได้เป็นผลิตภัณฑ์ที่อยู่ในรูปของเหลวหรือส่วนควบแน่น (Condensated fraction) เรียกว่า ไบโอบอยล์ ไอร่าเหยที่ไม่สามารถควบแน่นเป็นของเหลวได้จะเป็นส่วนของแก๊สผลิตภัณฑ์ ซึ่งไหลออกทางส่วนของแก๊สขาออก การเก็บผลิตภัณฑ์ไบโอบอยล์จะเก็บตั้งแต่เริ่มป้อนกะลาปาล์มเข้าสู่เครื่องปฏิกรณ์จนกระทั่งหยุดทำการป้อน และทำการเก็บต่อเนื่องอีกเป็นเวลา 12 ชั่วโมง ภายหลังจากสิ้นสุดกระบวนการไพโรไลซิสแล้ว



รูปที่ 3.1 เครื่องไพโรไลซิสแบบสกรู: 1) มอเตอร์ 2) ส่วนป้อนสาร 3) ส่วนไพโรไลซิส 4) ส่วนเก็บ ถ่านชาร์ 5) ระบบหล่อเย็น 6) ส่วนเก็บน้ำมันชีวภาพ และ 7) ส่วนแก๊สขาออก

### 3.3.2 การสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิล-โมลิบดีนัมซัลไฟด์

ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในการดีออกซิจีเนชัน คือ นิกเกิล-โมลิบดีนัมซัลไฟด์บนตัวรองรับแกมมาอะลูมินา สังเคราะห์ด้วยวิธีฝังเปียกแบบพอดิเอ็บซุ่ม (Incipient wetness impregnation) โดยโลหะบนตัวรองรับมีปริมาณร้อยละ 1 มีอัตราส่วนโดยอะตอม (Atomic ratio) ของนิกเกิลต่อผลรวมของนิกเกิลและโมลิบดีนัม ( $Ni/(Ni+Mo)$ ) เท่ากับ 0.265 โดยมีขั้นตอนในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาดังนี้ (Xiang และคณะ, 2008)

1. อบตัวรองรับอะลูมินาในเตาเผาอุณหภูมิสูงที่อุณหภูมิ 250 องศาเซลเซียส ซึ่งมีการให้ความร้อน 10 องศาเซลเซียสต่อนาที เป็นเวลา 3 ชั่วโมงในอากาศ เพื่อได้ความชื้น
2. เตรียมสารละลายแอมโมเนียมเตตระไทโอโมลิบเดต เข้มข้น 0.06 โมลต่อลิตรในน้ำปราศจากไอออน (De-ionized water, DI) กวณผสมที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง
3. หยดสารละลายแอมโมเนียมเตตระไทโอโมลิบเดตลงบนตัวรองรับอะลูมินาที่ผ่านการอบเพื่อได้ความชื้นแล้ว จากนั้นระเหยน้ำออกด้วยเครื่องระเหยแบบหมุนที่ความดันสุญญากาศที่อุณหภูมิ 75 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 30 นาที จากนั้นนำตัวเร่งปฏิกิริยา

ที่ได้มาอบในเตาอบที่อุณหภูมิ 105 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง และเผาในเตาเผาอุณหภูมิสูงที่อุณหภูมิ 250 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 3 ชั่วโมง ภายใต้บรรยากาศของแก๊สไนโตรเจน จะได้ตัวเร่งปฏิกิริยาโมลิบดีนัมซัลไฟด์บนตัวรองรับแกมมาอะลูมินา

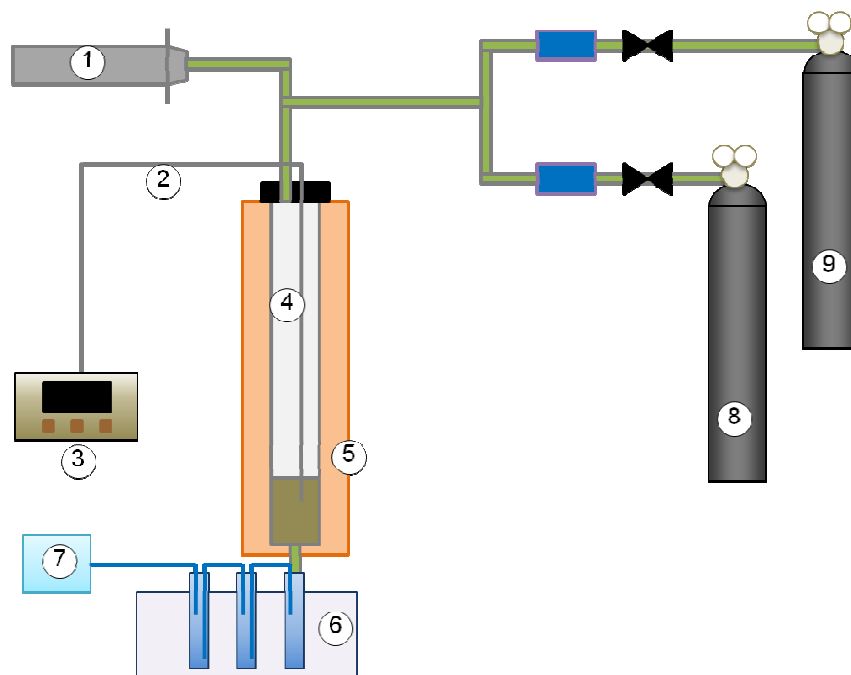
4. เตรียมสารละลายนิกเกิลไนเตรทเฮกซะไฮเดรท เข้มข้น 0.02 โมลต่อลิตรในน้ำปราศจากไอออนที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 15 นาที
5. หยดสารละลายนิกเกิลไนเตรทเฮกซะไฮเดรทลงบนตัวเร่งปฏิกิริยาโมลิบดีนัมซัลไฟด์บนตัวรองรับแกมมาอะลูมินา จากนั้นระเหยน้ำออกด้วยเครื่องระเหยแบบหมุนที่มีความดันสูญญากาศที่อุณหภูมิ 75 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 30 นาที แล้วนำตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้มาอบในเตาอบที่อุณหภูมิ 105 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง และเผาในเตาเผาอุณหภูมิสูง ที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 3 ชั่วโมง ภายใต้บรรยากาศของแก๊สไนโตรเจน จะได้ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิล-โมลิบดีนัมซัลไฟด์บนตัวรองรับแกมมาอะลูมินา
6. ทำการรีดักชันตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิล-โมลิบดีนัมซัลไฟด์บนตัวรองรับแกมมาอะลูมินาก่อนการดีออกซิเจนชันเชิงเร่งปฏิกิริยาในเครื่องปฏิกรณ์แบบเบดนิ่ง ที่อุณหภูมิ 550 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 4 ชั่วโมง ภายใต้บรรยากาศของแก๊สไฮโดรเจนที่อัตราการไหล 20 มิลลิลิตรต่อนาที

### 3.3.3 ดีออกซิเจนชันเชิงเร่งปฏิกิริยาของไบโอออยล์

การดีออกซิเจนชันเชิงเร่งปฏิกิริยาของไบโอออยล์ที่ได้จากการไพโรไลซิสกะลาปาล์มกระทำในเครื่องปฏิกรณ์แบบเบดนิ่ง โดยเครื่องปฏิกรณ์ทำจากวัสดุสแตนเลสชนิด 304 มีเส้นผ่านศูนย์กลาง 2.5 เซนติเมตร ความยาว 60 เซนติเมตร ทำการดีออกซิเจนชันเชิงเร่งปฏิกิริยาภายใต้ภาวะความดันบรรยากาศของแก๊สไนโตรเจน ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในการดีออกซิเจนชัน คือ นิกเกิล-โมลิบดีนัมซัลไฟด์บนตัวรองรับแกมมาอะลูมินา เครื่องปฏิกรณ์ที่บรรจุตัวเร่งปฏิกิริยาถูกให้ความร้อนด้วยเตาเผาแบบท่อ และวัดอุณหภูมิจริงภายในเครื่องปฏิกรณ์ด้วยเทอร์โมคัปเปิลไบโอออยล์และแก๊สไนโตรเจนถูกป้อนเข้าทางด้านบนของเครื่องปฏิกรณ์โดยไบโอออยล์ปริมาตร 10 มิลลิลิตร ถูกป้อนด้วยไซริงค์ (Syringe) ขนาด 10 มิลลิลิตร และทำการป้อนอย่างต่อเนื่องด้วยอัตราการป้อนคงที่ที่ 0.2 มิลลิลิตรต่อนาที สำหรับอัตราการไหลของแก๊สไนโตรเจนจะถูกควบคุมด้วย



เครื่องควบคุมอัตราการไหลก่อนผ่านเข้าสู่เครื่องปฏิกรณ์ ให้มีอัตราการไหลเท่ากับภาวะที่  
ต้องการ (40 50 60 70 และ 80 มิลลิลิตร) สำหรับด้านล่างของเครื่องปฏิกรณ์เป็น  
ทางออกของไอระเหยของไบโอเออยล์ที่ผ่านการดีออกซิจีเนชันเชิงเร่งปฏิกิริยาโดยอาศัย  
การไหลของแก๊สไนโตรเจน ทางออกของแก๊สจะต่อกับหลอดแก้วที่แช่อยู่ในน้ำแข็งเพื่อ  
ควบแน่นไอระเหยของไบโอเออยล์ภายหลังการดีออกซิจีเนชันเชิงเร่งปฏิกิริยา  
เก็บผลิตภัณฑ์ไบโอเออยล์ที่ได้ตลอดช่วงของการดีออกซิจีเนชันตั้งแต่เริ่มทำการป้อน  
ไบโอเออยล์เข้าสู่เครื่องปฏิกรณ์จนสิ้นสุดการป้อนไบโอเออยล์ และเก็บต่อเนื่องอีกเป็น  
เวลา 30 นาที ส่วนของไอระเหยที่สามารถไม่ควบแน่นเป็นของเหลวได้จะผ่านเข้าสู่  
ถุงเก็บแก๊สขนาด 1 ลิตร (โดยจะเก็บผลิตภัณฑ์แก๊สในช่วง 30 นาทีแรกของการทดลอง)  
เครื่องปฏิกรณ์ที่ใช้ในการดีออกซิจีเนชันเชิงเร่งปฏิกิริยาแสดงดังรูปที่ 3.2



รูปที่ 3.2 เครื่องปฏิกรณ์แบบเบตนิ่งสำหรับการดีออกซิจีเนชัน: 1) หลอดไซริงค์ 2) เทอร์โมคัปเปิล  
3) เครื่องควบคุมอุณหภูมิ 4) เครื่องปฏิกรณ์แบบเบตนิ่ง 5) เตาเผาแบบท่อ  
6) ระบบควบแน่น 7) ถุงเก็บแก๊ส 8) ถังแก๊สไนโตรเจน และ 9) ถังแก๊สไฮโดรเจน

การศึกษาการดีออกซิเจนชั้นเชิงเร่งปฏิกิริยาในเครื่องปฏิกรณ์แบบเบตนิ่งของไบโอออยล์ที่ได้จากการไพโรไลซิสกะลาปาล์มแบ่งเป็น 2 ส่วน คือ

1. ศึกษาผลของความสูงของชั้นเบตนิ่งในเครื่องปฏิกรณ์แบบเบตนิ่งโดยเบตนิ่งที่ใช้ คือ แกมมาอะลูมินาที่ไม่มีโลหะฝังบนพื้นผิวต่อร้อยละผลได้ของไบโอออยล์ที่ผ่านการดีออกซิเจนชั้น โดยความสูงของชั้นเบตนิ่งที่ศึกษา คือ 5 และ 10 เซนติเมตร ภายใต้ภาวะการดีออกซิเจนชั้นที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส และอัตราการไหลของแก๊สไนโตรเจนเท่ากับ 60 มิลลิลิตรต่ออนาที และเปรียบเทียบกับการศึกษาชั้นโดยที่ไม่มีชั้นเบตนิ่งในเครื่องปฏิกรณ์ เพื่อศึกษาผลของการดีออกซิเจนชั้นด้วยความร้อนโดยไม่อาศัยตัวเร่งปฏิกิริยา

2. ศึกษาผลของปัจจัยต่างๆ ต่อการดีออกซิเจนชั้นเชิงเร่งปฏิกิริยาด้วยนิกเกิล-โมลิบดีนัมซัลไฟด์บนตัวรองรับแกมมาอะลูมินา โดยกำหนดให้ความสูงของชั้นเบตนิ่งที่ใช้คงที่เท่ากับ 5 เซนติเมตร ปัจจัยที่ศึกษา ได้แก่

ก) อุณหภูมิในการรีดักชันของตัวเร่งปฏิกิริยา: 400 550 และ 700 องศาเซลเซียส ภายใต้บรรยากาศของแก๊สไฮโดรเจน ที่อัตราการไหลของแก๊สเท่ากับ 20 มิลลิลิตรต่ออนาที อุณหภูมิสำหรับการดีออกซิเจนชั้นเชิงเร่งปฏิกิริยาเท่ากับ 400 องศาเซลเซียส อัตราการไหลของแก๊สไนโตรเจนเท่ากับ 60 มิลลิลิตรต่ออนาที ปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้เท่ากับ 20 กรัม และปรับความสูงของชั้นเบตนิ่งให้คงที่ที่ 5 เซนติเมตรด้วยแกมมาอะลูมินา (อัตราส่วนโดยน้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยาต่อแกมมาอะลูมินาเท่ากับ 2.85)

ข) อุณหภูมิในการดีออกซิเจนชั้น: 300 350 400 450 และ 500 องศาเซลเซียส โดยอุณหภูมิที่ใช้ในการรีดักชันของตัวเร่งปฏิกิริยาเท่ากับ 550 องศาเซลเซียส อัตราการไหลของแก๊สไนโตรเจนเท่ากับ 60 มิลลิลิตรต่ออนาที ปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้เท่ากับ 20 กรัม และปรับความสูงของชั้นเบตนิ่งให้คงที่ที่ 5 เซนติเมตรด้วยแกมมาอะลูมินา (อัตราส่วนโดยน้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยาต่อแกมมาอะลูมินาเท่ากับ 2.85)

ค) ปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในการดีออกซิเจนชั้น: 0 10 15 20 25 และ 30 กรัม กำหนดให้ความสูงของชั้นเบตนิ่งที่เท่ากับ 5 เซนติเมตร โดยปรับความสูงด้วยแกมมาอะลูมินา ทำให้มีอัตราส่วนโดยน้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยาต่อแกมมาอะลูมินาเท่ากับ 0 0.36 0.50 0.68 0.84 และ 1.0 ตามลำดับ อุณหภูมิที่ใช้ในการรีดักชันของตัวเร่งปฏิกิริยาเท่ากับ 550 องศาเซลเซียส อุณหภูมิในการดีออกซิเจนชั้นเท่ากับ 400 องศาเซลเซียส และอัตราการไหลของแก๊สไนโตรเจนเท่ากับ 60 มิลลิลิตรต่ออนาที

ง) อัตราการไหลของแก๊สไนโตรเจน: 40 50 60 70 และ 80 มิลลิลิตรต่อนาที โดยอุณหภูมิที่ใช้ในการรีดักชันของตัวเร่งปฏิกิริยาเท่ากับ 550 องศาเซลเซียส อุณหภูมิในการดีออกซิจีเนชันเท่ากับ 400 องศาเซลเซียส ปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้เท่ากับ 20 กรัม และปรับความสูงของชั้นเบดให้คงที่ที่ 5 เซนติเมตรด้วยแกมมาอะลูมินา (อัตราส่วนโดยน้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยาต่อแกมมาอะลูมินาเท่ากับ 2.85)

จ) รั้อยละของแก๊สไฮโดรเจนในแก๊สป้อน: รั้อยละ 5 10 30 และ 50 โดยปริมาตรที่อัตราการไหลคงที่ที่ 60 มิลลิลิตรต่อนาที โดยอุณหภูมิที่ใช้ในการรีดักชันของตัวเร่งปฏิกิริยาเท่ากับ 550 องศาเซลเซียส อุณหภูมิในการดีออกซิจีเนชันเท่ากับ 400 องศาเซลเซียส ปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้เท่ากับ 20 กรัม และปรับความสูงของชั้นเบดให้คงที่ที่ 5 เซนติเมตรด้วยแกมมาอะลูมินา (อัตราส่วนโดยน้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยาต่อแกมมาอะลูมินาเท่ากับ 2.85)

ฉ) ปริมาณของโลหะบนตัวรองรับ: รั้อยละ 1 และ รั้อยละ 5 โดยน้ำหนัก อุณหภูมิที่ใช้ในการรีดักชันของตัวเร่งปฏิกิริยาเท่ากับ 550 องศาเซลเซียส อุณหภูมิในการดีออกซิจีเนชันเท่ากับ 400 องศาเซลเซียส อัตราการไหลของแก๊สไนโตรเจนเท่ากับ 60 มิลลิลิตรต่อนาที ปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้เท่ากับ 20 กรัม และปรับความสูงของชั้นเบดให้คงที่ที่ 5 เซนติเมตรด้วยแกมมาอะลูมินา (อัตราส่วนโดยน้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยาต่อแกมมาอะลูมินาเท่ากับ 2.85)

ช) การนำตัวเร่งปฏิกิริยากลับมาใช้ซ้ำในการดีออกซิจีเนชัน โดยศึกษาการนำตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในการดีออกซิจีเนชันแล้วกลับมาใช้ซ้ำโดยไม่ผ่านการเผาที่อุณหภูมิสูง และศึกษาการนำตัวเร่งปฏิกิริยากลับมาใช้ซ้ำโดยทำการเผาตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้แล้วในอากาศ และในบรรยากาศของแก๊สไนโตรเจนที่อุณหภูมิ 700 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 3 ชั่วโมง โดยที่อุณหภูมิที่ใช้ในการรีดักชันของตัวเร่งปฏิกิริยาเท่ากับ 550 องศาเซลเซียส อุณหภูมิในการดีออกซิจีเนชันเท่ากับ 400 องศาเซลเซียส และอัตราการไหลของแก๊สไนโตรเจนเท่ากับ 60 มิลลิลิตรต่อนาที

### 3.3.4 การวิเคราะห์สมบัติของกะลาปาล์ม และไบโอออยล์ก่อนและหลังการดีออกซิจีเนชัน

ก) การวิเคราะห์สมบัติต่างๆ ของกะลาปาล์ม

1. การวิเคราะห์แบบประมาณ (Proximate analysis, ASTM D 3173-3175)

2. การวิเคราะห์แบบแยกธาตุ (Ultimate analysis, ASTM D 3176-89)
  3. องค์ประกอบของกะลาปาล์ม
    - 3.1 เซลลูโลสวิเคราะห์ตามมาตรฐาน TAPPI T203om-88
    - 3.2 ไฮโลเซลลูโลสวิเคราะห์ตามมาตรฐานของ Browning in method of wood chemistry
    - 3.3 เหมิเซลลูโลสวิเคราะห์โดยใช้ปริมาณไฮโลเซลลูโลสลดด้วยปริมาณเซลลูโลส
    - 3.4 ลิกนินวิเคราะห์ตามมาตรฐาน TAPPI T222om-98
  4. ค่าความร้อน ด้วยเครื่อง Bomb calorimeter
  5. อุณหภูมิในการสลายตัวด้วยความร้อนของกะลาปาล์ม ด้วยเครื่อง Thermogravimetric/Differential Thermal Analyzer (Mettler, 850e) ภายใต้บรรยากาศของแก๊สไนโตรเจนที่อัตราการไหลของแก๊สเท่ากับ 50 มิลลิลิตรต่อนาที อุณหภูมิ 30-1000 องศาเซลเซียส ที่อัตราการให้ความร้อนเท่ากับ 20 องศาเซลเซียสต่อนาที
- ข) การวิเคราะห์ปริมาณผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการไพโรไลซิสของกะลาปาล์ม
1. ร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์เหลวหรือไบโอออยล์
  2. ร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์ของแข็ง
  3. ร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์แก๊ส
- ค) การวิเคราะห์ไบโอออยล์ก่อนและหลังการดีออกซิจีเนชัน
1. ปริมาณ (ร้อยละโดยน้ำหนัก) ของธาตุออกซิเจน คำนวณจากผลต่างของ 100 ลดด้วยผลรวมของร้อยละของธาตุคาร์บอน ไฮโดรเจน และไนโตรเจน ซึ่งวิเคราะห์ด้วยเครื่อง CHN analyzer (Perkin Elmer, PE-2400)
  2. ปริมาณน้ำ ด้วยเครื่อง Karl Fischer titration (Mettler Toledo, 20 Volumetric KF Titrator)
  3. ค่าความเป็นกรด ด้วยเครื่อง Compact Titrator (Mettler Toledo, G20 Compact Titrator)
  4. ค่าความร้อน ด้วยเครื่อง Bomb calorimeter (Parr, 6200)
  5. องค์ประกอบไนโบออยล์ด้วยแก๊สโครมาโตกราฟีแบบจำลองการกลั่น (Agilent, 6890N) (ASTM D 2887-2893)

วิเคราะห์ปริมาณขององค์ประกอบต่างๆ ที่อยู่ในผลิตภัณฑ์เหลวตามจุดเดือดขององค์ประกอบ ดังต่อไปนี้

จุดเดือดเริ่มต้น ถึง 200 องศาเซลเซียส	= แนฟทา (Naphtha)
200 ถึง 250 องศาเซลเซียส	= เคโรซีน (Kerosene)
250 ถึง 350 องศาเซลเซียส	= น้ำมันแก๊สเบา (Light gas oil)
350 ถึง 370 องศาเซลเซียส	= น้ำมันแก๊ส (Gas oil)
370 ถึง จุดเดือดสุดท้าย	= กากของแข็ง (Long residue)

วิเคราะห์ด้วยเครื่องแก๊สโครมาโตกราฟี Agilent 6890N พร้อมทั้งดีเทคเตอร์แบบ Flame ionization detector (FID) คอลัมน์ที่ใช้เป็น Capillary column ชนิด Simdis HT 750 ยาว 5 เมตร เส้นผ่านศูนย์กลางภายใน 530 ไมครอน และความหนาของฟิล์ม 2.65 ไมครอน

ภาวะที่ใช้ คือ

- อุณหภูมิหัวฉีด (Injector temperature) 298 องศาเซลเซียส
- อุณหภูมิคอลัมน์หรืออุณหภูมิเตา (Column temperature or oven temperature) เริ่มต้นที่อุณหภูมิ 35 องศาเซลเซียส จากนั้นเพิ่มอุณหภูมิด้วยอัตราการให้ความร้อนที่ 15 องศาเซลเซียสต่อนาที จนถึงอุณหภูมิสุดท้ายที่ 350 องศาเซลเซียส
- อุณหภูมิดีเทคเตอร์ (Detector temperature) 320 องศาเซลเซียส
- แก๊สตัวพา (Carrier gas) เป็นแก๊สฮีเลียมโดยมีอัตราการไหลของแก๊สเท่ากับ 1.5 มิลลิลิตรต่อนาที

#### 6. องค์ประกอบและโครงสร้างทางเคมีของไบโอบอยล์ด้วยเครื่องแก๊สโครมาโตกราฟี-แมสสเปกโตรเมทรี (Shimadzu-2010)

ละลายผลิตภัณฑ์เหลวในตัวทำละลายเมทานอล ให้มีความเข้มข้นเท่ากับ 50 มิลลิกรัมต่อมิลลิลิตร ซึ่งวิเคราะห์ตัวอย่างที่ผ่านการเจือจางแล้วด้วยปริมาตร 1 ไมโครลิตร คอลัมน์ที่ใช้เป็นชนิด DB-5 column

ภาวะที่ใช้ คือ

- อุณหภูมิหัวฉีด 230 องศาเซลเซียส
- อุณหภูมิคอลัมน์หรืออุณหภูมิเตาเริ่มต้นที่อุณหภูมิ 40 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 นาที จากนั้นเพิ่มอุณหภูมิด้วยอัตราการให้ความร้อนที่ 15

องศาเซลเซียสต่อนาที จนถึงอุณหภูมิสุดท้ายที่ 180 องศาเซลเซียส และคงที่ไว้เป็นเวลา 8 นาที

- อุณหภูมิดีเทคเตอร์ 230 องศาเซลเซียส
- แก๊สตัวพาเป็นแก๊สฮีเลียม โดยมีอัตราการไหลของแก๊สเท่ากับ 1.52 มิลลิลิตรต่อนาที

ง) องค์ประกอบของผลิตภัณฑ์แก๊สด้วยเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี (Shimadzu-2014)

คอลัมน์ที่ใช้เป็นชนิด unibeads C packed column พร้อมทั้งดีเทคเตอร์แบบ Thermal conductivity detector (TCD)

ภาวะที่ใช้ คือ

- อุณหภูมิหัวฉีด 120 องศาเซลเซียส
- อุณหภูมิคอลัมน์หรืออุณหภูมิเตาเริ่มต้นที่อุณหภูมิ 50 องศาเซลเซียส จากนั้นเพิ่มอุณหภูมิจนถึงอุณหภูมิสุดท้ายที่ 180 องศาเซลเซียส
- แก๊สตัวพาเป็นแก๊สอาร์กอน (Argon, Ar) โดยมีอัตราการไหลของแก๊สเท่ากับ 30 มิลลิลิตรต่อนาที

### 3.3.5 การวิเคราะห์ลักษณะเฉพาะของตัวเร่งปฏิกิริยา

1. สันฐานวิทยาของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning electron microscope) และวิเคราะห์ธาตุเชิงพลังงานด้วยเอ็กซ์เรย์สเปกโตรสโคปี (Energy dispersive X-ray spectroscopy) (JEOL, JSM-5800LV)

นำตัวเร่งปฏิกิริยา 1%NiMoS/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> จุ่มในไนโตรเจนเหลวก่อนตัดขวางเมื่อดตัวเร่งปฏิกิริยา จากนั้นวางเมื่อดตัวเร่งปฏิกิริยาที่ตัดขวางแล้วบนสตัป (Stub) แล้วติดด้วยเทปคาร์บอนแบบ 2 หน้า วิเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาโดยไม่ผ่านการเคลือบด้วยทองคำที่ 15 กิโลโวลต์

2. การเกิดรีดักชันของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยแก๊สไฮโดรเจนด้วยเทคนิค Temperature Programmed Reduction (TPR)

นำตัวเร่งปฏิกิริยา 1%NiMoS/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ใส่ในท่อควอทซ์ (Quartz tube) เริ่มแล้วไล่ความชื้นเบื้องต้นของตัวเร่งปฏิกิริยา ภายใต้ภาวะของแก๊สไนโตรเจน ด้วยอัตราการไหลของแก๊สเท่ากับ 30 มิลลิลิตรต่อนาที ที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส

โดยการให้ความร้อนจากเตาเผาแบบท่อ (Lenton, LTF 12/38/250) จากนั้นเข้าสู่ขั้นตอนของการรีดักชัน ภายใต้ภาวะของแก๊สไฮโดรเจน ด้วยอัตราการไหลของแก๊สเท่ากับ 30 มิลลิลิตรต่อนาที เพิ่มอุณหภูมิของการรีดักชันจนถึง 950 องศาเซลเซียส ด้วยอัตราการให้ความร้อนเท่ากับ 10 องศาเซลเซียส ปริมาณของแก๊สไฮโดรเจนที่ถูกใช้ไปในระหว่างขั้นตอนการรีดักชันวิเคราะห์ด้วยเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี (Shimadzu-2014)

3.3.6 การคำนวณผลลัพธ์จากการทดลอง

ร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์ (โดยน้ำหนัก) ที่ได้จากการดีออกซิเจนเข้มข้นเชิงเร่งปฏิกิริยาด้วย 1%NiMoS/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> สำหรับไบโอออยล์ที่ได้จากการไพโรไลซิสกะลาปาล์ม สามารถคำนวณจากสมการที่ 3.1-3.5 และคำนวณหาอัตราส่วนโดยโมลของออกซิเจนต่อคาร์บอนจากสมการที่ 3.6

$$\text{ร้อยละผลได้ของน้ำมัน} = 100 \times \left[ \frac{W_o}{W_i} \right] \dots\dots\dots(3.1)$$

$$\text{ร้อยละผลได้ของน้ำ} = 100 \times \left[ \frac{W_{aq}}{W_i} \right] \dots\dots\dots(3.2)$$

$$\text{ร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์เหลว} = \text{ร้อยละผลได้ของน้ำมัน} + \text{ร้อยละผลได้ของน้ำ} \dots\dots(3.3)$$

$$\text{ร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์ของแข็ง} = 100 \times \left[ \frac{W_s}{W_i} \right] \dots\dots\dots(3.4)$$

$$\text{ร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์แก๊ส} = 100 - \text{ร้อยละผลได้ผลิตภัณฑ์เหลว} - \text{ร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์ของแข็ง} \dots\dots\dots(3.5)$$

$$\text{อัตราส่วนโดยโมลของออกซิเจนต่อคาร์บอน} = \frac{\frac{\%O}{16} \times \frac{W_o}{100}}{\frac{\%C}{12} \times \frac{W_o}{100}} \dots\dots\dots(3.6)$$

โดย ของเหลวชั้นน้ำ คือ ของเหลวส่วนบนที่ได้จากการควบแน่นไอรระเหยของ ไบโอดีออกซิเดชันภายหลังการดีออกซิจีเนชันเชิงเร่งปฏิกิริยา เป็นส่วนของเหลวที่ประกอบด้วยน้ำมากกว่าร้อยละ 65 โดยน้ำหนัก และสารประกอบต่างๆ ที่สามารถละลายในน้ำได้ (รูปที่ 3.3)

ของเหลวชั้นน้ำมัน คือ ของเหลวส่วนล่างที่ได้จากการควบแน่นไอรระเหยของ ไบโอดีออกซิเดชันภายหลังการดีออกซิจีเนชันเชิงเร่งปฏิกิริยา เป็นส่วนของเหลวที่ไม่สามารถละลายในน้ำได้ โดยมีปริมาณน้ำในชั้นน้ำมันน้อยกว่าร้อยละ 10 โดยน้ำหนัก (รูปที่ 3.3)

และ  $W_o$  = น้ำหนักของเหลวชั้นน้ำมันภายหลังการดีออกซิจีเนชัน (กรัม)

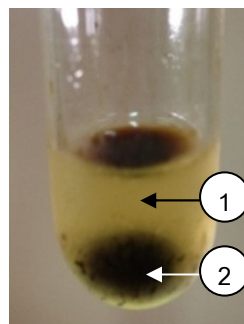
$W_i$  = น้ำหนักของไบโอดีออกซิเดชันเริ่มต้นที่ใช้สำหรับการดีออกซิจีเนชัน (กรัม)

$W_{aq}$  = น้ำหนักของเหลวชั้นน้ำภายหลังการดีออกซิจีเนชัน (กรัม)

$W_s$  = น้ำหนักของแข็งภายหลังการดีออกซิจีเนชัน (กรัม)

$\%O$  = ร้อยละโดยน้ำหนักของออกซิเจนในน้ำมัน

$\%C$  = ร้อยละโดยน้ำหนักของคาร์บอนในน้ำมัน



**รูปที่ 3.3** ผลผลิตภัณฑ์เหลวที่ได้จากการดีออกซิจีเนชันเชิงเร่งปฏิกิริยาของไบโอดีออกซิเดชัน:  
1) ของเหลวชั้นน้ำ และ 2) ของเหลวชั้นน้ำมัน



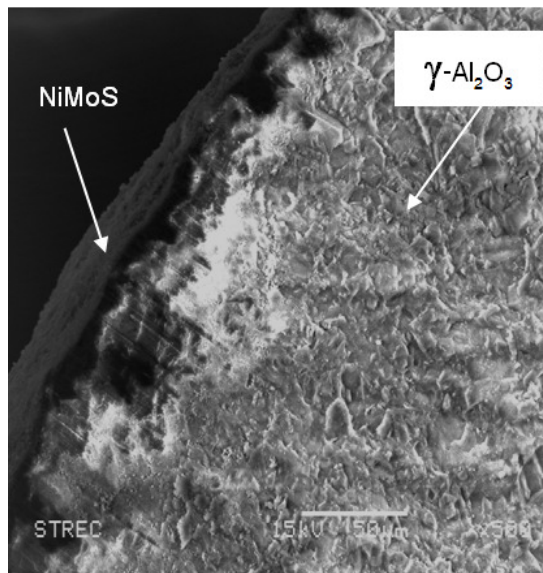
## บทที่ 4

### วิจารณ์ผลการทดลอง

#### 4.1 การวิเคราะห์สมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยา

##### 4.1.1 สัณฐานวิทยา ปริมาณ และชนิดของธาตุบนตัวเร่งปฏิกิริยา 1%NiMoS/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

ตัวเร่งปฏิกิริยา 1%NiMoS/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ที่ได้จากการเตรียมด้วยวิธีฝังเปียกแบบพอดี้เอ็บซุ่ม ถูกวิเคราะห์ลักษณะสัณฐานวิทยาด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดดังแสดงในรูปที่ 4.1 จากรูปภาพตัดขวางจะเห็นชั้นของโลหะนิกเกิล-โมลิบดีนัมซัลไฟด์เคลือบอยู่บริเวณพื้นผิวส่วนนอกของตัวรองรับแกมมาอะลูมินา เมื่อวิเคราะห์ธาตุเชิงพลังงาน เพื่อพิจารณาปริมาณของโลหะนิกเกิล โมลิบดีนัม และซัลเฟอร์บนตัวรองรับแกมมาอะลูมินา ดังแสดงในตารางที่ 4.1 พบว่าอัตราส่วนโดยอะตอมระหว่างนิกเกิลต่อผลรวมของนิกเกิลและโมลิบดีนัม (Ni/Ni+Mo) มีค่าเท่ากับ 0.265



รูปที่ 4.1 ภาพตัดขวางของตัวเร่งปฏิกิริยา 1%NiMoS/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

#### 4.1.2 พื้นที่ผิว และปริมาณรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยา 1%NiMoS/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

ตารางที่ 4.2 แสดงค่าผลการวิเคราะห์พื้นที่ผิว และปริมาณรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยา 1%NiMoS/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ที่เตรียมได้ พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยามีพื้นที่ผิว 235.2 ตารางเมตรต่อกรัม และมีปริมาณรูพรุน 0.375 ลูกบาศก์เซนติเมตรต่อกรัม โดยที่ตัวรองรับ  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> มีพื้นที่ผิว 270 ตารางเมตรต่อกรัม และมีปริมาณรูพรุน 0.38 ลูกบาศก์เซนติเมตรต่อกรัม

#### ตารางที่ 4.1 องค์ประกอบโลหะบนตัวเร่งปฏิกิริยา 1%NiMoS/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

องค์ประกอบ	ร้อยละของโลหะ (โดยอะตอม)
นิกเกิล (Ni)	16.6
โมลิบดีนัม (Mo)	37.0
ซัลเฟอร์ (S)	46.4
โมลิบดีนัมต่อซัลเฟอร์ (Mo/S)	0.797
อัตราส่วนนิกเกิลต่อผลรวมของนิกเกิลและโมลิบดีนัม (Ni/Ni+Mo)	0.265

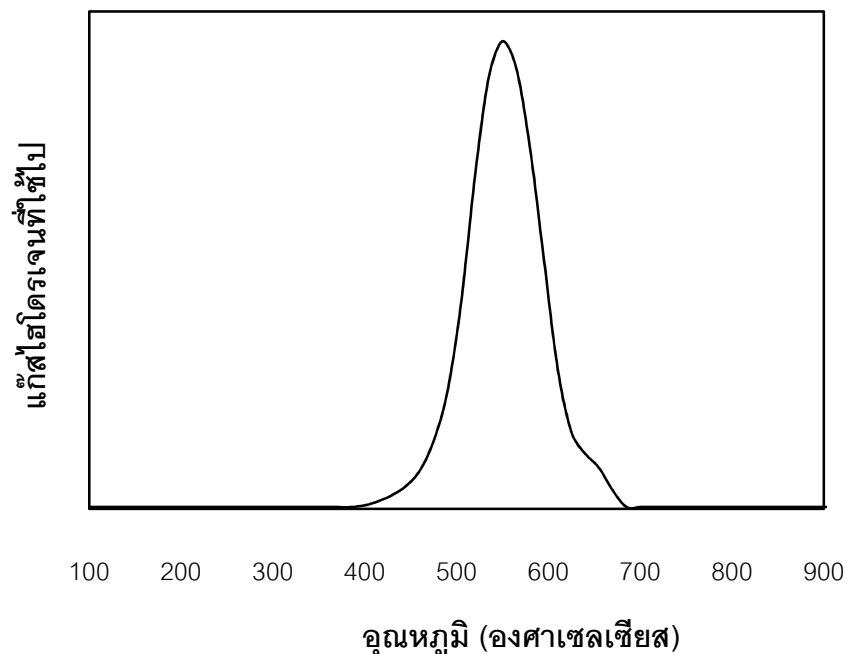
#### ตารางที่ 4.2 การวิเคราะห์พื้นที่ผิว และปริมาณรูพรุนของตัวรองรับ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> และตัวเร่งปฏิกิริยา 1%NiMoS/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

	พื้นที่ผิว (ตารางเมตรต่อกรัม)	ปริมาณรูพรุน (ลูกบาศก์เซนติเมตรต่อกรัม)
$\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> *	270	0.380
1%NiMoS/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	235.2	0.375

\* แหล่งอ้างอิง: [http://www.sumitomo-chem.co.jp/products/docs/en\\_a06011.pdf](http://www.sumitomo-chem.co.jp/products/docs/en_a06011.pdf)

#### 4.1.3 การเกิดรีดักชันด้วยแก๊สไฮโดรเจนด้วยเทคนิค Temperature Programmed Reduction

ตัวเร่งปฏิกิริยา 1%NiMoS/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ที่ใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในการดีออกซิเจนชั้นเชิงเร่งปฏิกิริยาของไบโอดีเซลจะต้องผ่านขั้นตอนรีดักชันด้วยแก๊สไฮโดรเจนก่อนการนำไปใช้ ดังนั้นจึงต้องวิเคราะห์อุณหภูมิที่เหมาะสมที่ใช้ในการเกิดการรีดักชัน จากรูปที่ 4.2 แสดงผลของการใช้แก๊สไฮโดรเจนในการเกิดการรีดักชันที่อุณหภูมิ 100-900 องศาเซลเซียส พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาจะเริ่มเกิดการรีดักชันจากนิกเกิลมีประจุ (Ni<sup>2+</sup>) เป็นโลหะนิกเกิล (Ni<sup>0</sup>) ที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส และจะสิ้นสุดการเกิดรีดักชันที่อุณหภูมิ 700 องศาเซลเซียส จากผลการศึกษาจะเห็นได้ว่าตัวเร่งปฏิกิริยา 1%NiMoS/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> จะเกิดการรีดักชันในช่วงอุณหภูมิสูงในการเปลี่ยนเป็นโลหะนิกเกิลเนื่องจากการเกิดการยึดเหนี่ยวที่แข็งแรงระหว่างนิกเกิลและตัวรองรับแกมมาอะลูมินา โดยอาจเป็นรูปของสารประกอบนิกเกิลอะลูมินेट (Nickel aluminate, NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) บนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา (Xu และคณะ, 2010; Ma และคณะ, 2011; Cecilla และคณะ, 2013)



รูปที่ 4.2 การวิเคราะห์การเกิดการรีดักชันของตัวเร่งปฏิกิริยา 1%NiMoS/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

## 4.2 การวิเคราะห์สมบัติของกะลาปาล์ม

### 4.2.1 การวิเคราะห์แบบประมาณ (Proximate analysis) การวิเคราะห์แบบแยกธาตุ (Ultimate analysis) และค่าความร้อนของกะลาปาล์ม

ตารางที่ 4.3 แสดงสมบัติของกะลาปาล์มจากการวิเคราะห์แบบประมาณและแบบแยกธาตุ องค์ประกอบของลิกโนเซลลูโลซิก (Lignocellulosic content) และค่าความร้อนของกะลาปาล์มซึ่งเป็นชีวมวลที่ใช้ในการไฟโรไลซิสเพื่อให้ได้ไบโอดีเซล พบว่ากะลาปาล์มมีสารระเหยได้สูงถึงร้อยละ 72.6 โดยน้ำหนัก ปริมาณคาร์บอนคงตัว ไม้ และปริมาณความชื้นในกะลาปาล์มต่ำอยู่ที่ร้อยละ 16.8 2.95 และ 7.65 โดยน้ำหนัก ตามลำดับ เมื่อพิจารณาการ

ตารางที่ 4.3 องค์ประกอบและค่าความร้อนของกะลาปาล์ม

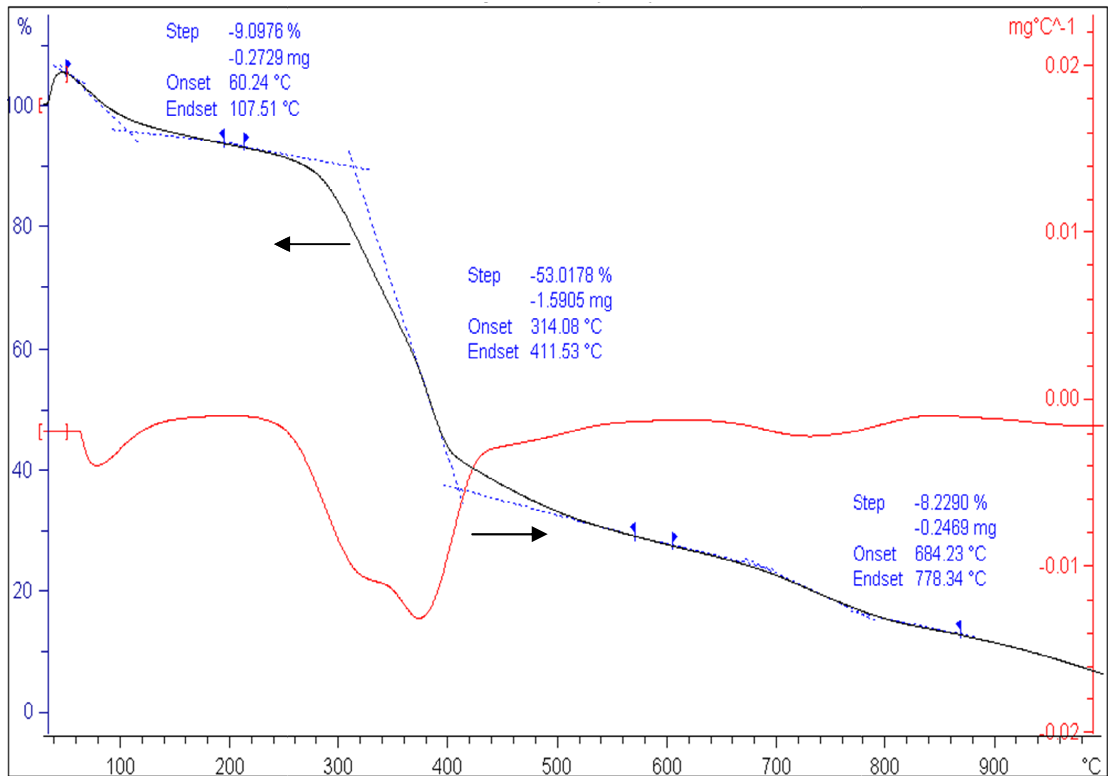
	ร้อยละโดยน้ำหนัก
<b>การวิเคราะห์แบบประมาณ (พื้นฐานที่รับมา)</b>	
ความชื้น	7.65
สารระเหย	72.6
คาร์บอนคงตัว	16.8
ไม้	2.95
<b>การวิเคราะห์แบบแยกธาตุ (พื้นฐานแห้ง)</b>	
คาร์บอน	47.6
ไฮโดรเจน	5.99
ไนโตรเจน	0.46
ออกซิเจน*	38.3
<b>องค์ประกอบของลิกโนเซลลูโลซิก</b>	
เซลลูโลส	27.1
เฮมิเซลลูโลส	26.5
ลิกนิน	43.4
<b>ค่าความร้อน (เมกะจูลต่อกิโลกรัม)</b>	<b>20.7</b>

\*ร้อยละของออกซิเจน = 100 - ร้อยละความชื้น - ผลรวมของร้อยละของธาตุคาร์บอน ไฮโดรเจน และไนโตรเจน

วิเคราะห์แบบแบบแยกธาตุ พบว่าปริมาณออกซิเจนในกะลาปาล์มมีสูงถึงร้อยละ 38.3 และมีปริมาณของคาร์บอนและไฮโดรเจนร้อยละ 47.6 และ 5.99 ตามลำดับ และเมื่อวิเคราะห์องค์ประกอบของลิกโนเซลลูโลสซึ่งเป็นองค์ประกอบหลักของโครงสร้างชีวมวล พบว่ากะลาปาล์มประกอบด้วยลิกนินในปริมาณสูงถึงร้อยละ 43.4 โดยน้ำหนัก และมีปริมาณเซลลูโลสและเฮมิเซลลูโลสร้อยละ 27.1 และ 26.5 โดยน้ำหนัก และจากการวิเคราะห์ค่าความร้อนพบว่ากะลาปาล์มมีค่าความร้อนเท่ากับ 20.7 เมกะจูลต่อกิโลกรัม

#### 4.2.2 อุณหภูมิการสลายตัวของกะลาปาล์ม

เมื่อพิจารณาการสลายตัวด้วยความร้อนของกะลาปาล์ม ด้วยเทคนิคเทอร์โมกราวิเมตริกภายใต้บรรยากาศของแก๊สไนโตรเจนที่อัตราการไหล 50 มิลลิลิตรต่ออนาที และศึกษาการสลายตัวของกะลาปาล์มในช่วง 30-1,000 องศาเซลเซียส ด้วยอัตราการให้ความร้อนที่ 20 องศาเซลเซียสต่ออนาที ผลการวิเคราะห์แสดงดังรูปที่ 4.3 พบว่ากะลาปาล์มมีการสลายตัวในช่วงแรกที่อุณหภูมิต่ำประมาณ 60-100 องศาเซลเซียส ซึ่งเป็นช่วงการระเหยของความชื้นในกะลาปาล์ม อุณหภูมิในการเริ่มสลายตัวของสารระเหย (Initial decomposition temperature) จะเริ่มสลายตัวที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส และจะสลายตัวหมดที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส โดยกะลาปาล์มจะเกิดการสลายตัวได้มากที่สุด (Maximum decomposition temperature) ที่อุณหภูมิประมาณ 380-400 องศาเซลเซียสซึ่งจะเป็นช่วงที่มีอัตราการสูญเสียน้ำหนักมากที่สุดเนื่องจากการสลายตัวของโครงสร้างเฮมิเซลลูโลสและเซลลูโลส ซึ่งการสลายตัวนี้จะเกิดเป็นสารระเหย ในขณะที่การสลายตัวของโครงสร้างลิกนินจะได้ถ่านชาร์เป็นผลิตภัณฑ์หลัก ซึ่งลิกนินจะมีช่วงของการสลายตัวกว้างตั้งแต่อุณหภูมิ 300-800 องศาเซลเซียส แต่จะเกิดการสลายตัวของลิกนินมากในช่วงอุณหภูมิที่สูง โดยปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นในระหว่างการสลายตัวด้วยความร้อนของชีวมวลนั้นจะเกิดปฏิกิริยาคาร์บอนออกซิเลชัน คาร์บอนิลเลชัน และปฏิกิริยาการแตกตัวหรือแครกกิง (Uzun และ Sarioglu, 2009)



รูปที่ 4.3 การสลายตัวด้วยความร้อนของกะลาปาล์มด้วยเทคนิคเทอร์โมกราวิเมตริก

#### 4.3 การวิเคราะห์สมบัติของไบโอออยล์ที่ได้จากการไพโรไลซิส

กะลาปาล์มซึ่งมีขนาดของอนุภาค 1 มิลลิเมตรถูกไพโรไลซิสในเครื่องปฏิกรณ์แบบสกรู ที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส โดยมีอัตราการให้ความร้อนเท่ากับ 25 องศาเซลเซียสต่อนาที ความเร็วของสกรูเท่ากับ 20 รอบต่อนาที ให้ร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์แสดงดังตารางที่ 4.4 พบว่าได้ผลิตภัณฑ์เหลวหรือไบโอออยล์ที่ได้จากการควบแน่นของสารระเหย (Condensable volatile) ที่ได้จากการสลายตัวของกะลาปาล์มร้อยละ 37.1 โดยน้ำหนัก และได้ผลิตภัณฑ์ของแข็งและแก๊สเท่ากับร้อยละ 20.7 และ 42.2 โดยน้ำหนัก ตามลำดับ เมื่อวิเคราะห์องค์ประกอบและสมบัติของไบโอออยล์ที่ได้จากการไพโรไลซิสดังแสดงในตารางที่ 4.5 พบว่าไบโอออยล์ที่ได้จากการไพโรไลซิสมีปริมาณออกซิเจนสูงถึงร้อยละ 54.4 โดยน้ำหนัก มีปริมาณของคาร์บอนและไฮโดรเจนต่ำ คือ มีค่าเท่ากับร้อยละ 37.5 และ 8.00 โดยน้ำหนักตามลำดับ โดยเมื่อพิจารณาอัตราส่วนโดยโมลของออกซิเจนต่อคาร์บอนมีค่าเท่ากับ 1.09 ไบโอออยล์ที่ได้จากการไพโรไลซิสมีปริมาณน้ำสูงร้อยละ 25.3 โดยน้ำหนัก และมีค่าความเป็นกรดเท่ากับ 151 มิลลิกรัมโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ต่อกรัม การที่ไบโอออยล์มีความเป็นกรดมาก ทำให้ไบโอออยล์มีฤทธิ์

ตารางที่ 4.4 ร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการไพโรไลซิสกะลาปาล์ม

ผลิตภัณฑ์	ร้อยละผลได้ (โดยน้ำหนัก)
ของเหลวหรือไบโอออยล์	37.1
ถ่านชาร์	42.2
แก๊ส*	20.7

\* ร้อยละผลได้ของแก๊ส = 100-ผลรวมร้อยละผลได้ของเหลวและถ่านชาร์

ตารางที่ 4.5 องค์ประกอบ ค่าความเป็นกรด และค่าความร้อนของไบโอออยล์ที่ได้จากการไพโรไลซิสกะลาปาล์ม

	ปริมาณ
<b>องค์ประกอบของธาตุ (ร้อยละโดยน้ำหนัก)</b>	
คาร์บอน	37.5
ไฮโดรเจน	8.00
ไนโตรเจน	0
ออกซิเจน*	54.5
<b>สมบัติของไบโอออยล์</b>	
อัตราส่วนของออกซิเจนต่อคาร์บอน (โดยโมล)	1.09
ปริมาณน้ำ (ร้อยละโดยน้ำหนัก)	25.3
ค่าความเป็นกรด (มิลลิกรัมโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ต่อกรัม)	151
ค่าความร้อน (เมกะจูลต่อกิโลกรัม)	19.1

\*ร้อยละของออกซิเจน = 100-ผลรวมของธาตุคาร์บอน ไฮโดรเจน และไนโตรเจน

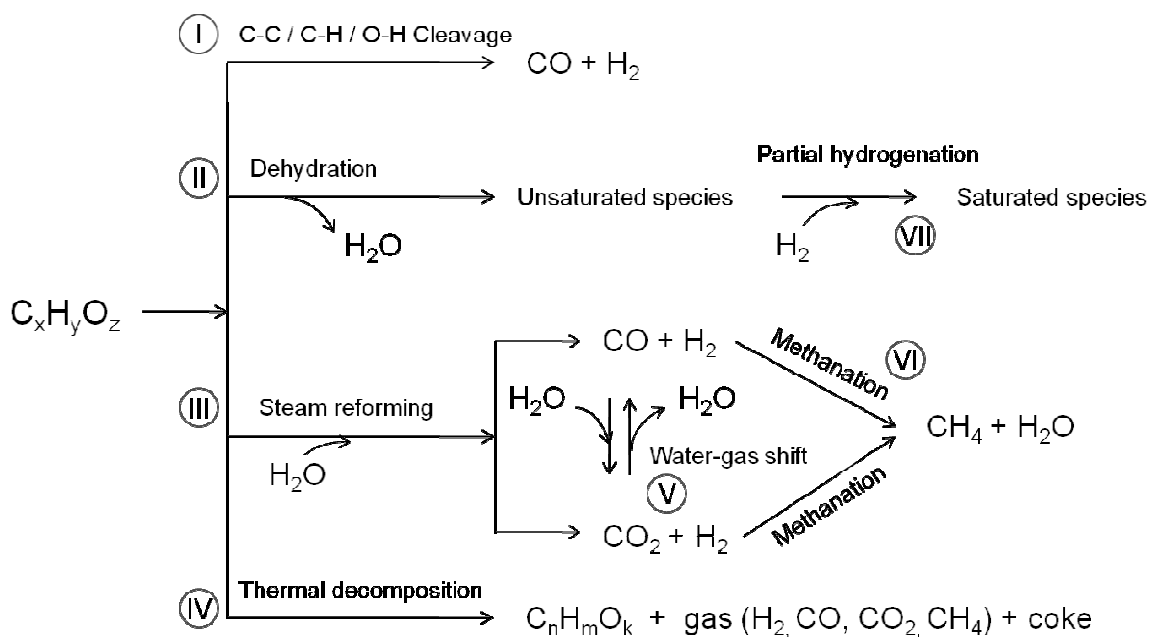
กักความร้อนสูงไม่เหมาะสำหรับการนำไปใช้ อีกทั้งมีค่าความร้อนต่ำเพียง 19.1 เมกะจูลต่อกิโลกรัม เนื่องมาจากการมีปริมาณน้ำในไบโอออยล์สูง การที่ไบโอออยล์มีน้ำในปริมาณมากเนื่องจากปฏิกิริยาดีไฮเดรชัน (Dehydration) ที่เกิดขึ้นจากการสลายตัวด้วยความร้อนระหว่างการไพโรไลซิสของลิกนินในกะลาปาล์มที่มีปริมาณสูงถึงร้อยละ 47.6 โดยน้ำหนัก (Abnisa และคณะ, 2011) การที่ไบโอออยล์ที่ได้จากการไพโรไลซิสมีองค์ประกอบของออกซิเจนและน้ำในปริมาณสูง ทำให้

ไบโอเอทอยล์มีค่าความร้อนต่ำ ดังนั้นไบโอเอทอยล์จึงต้องผ่านการปรับปรุงคุณภาพก่อนนำไปใช้ด้วยการกำจัดสารประกอบออกซิเจนโดยใช้การดีออกซิจีเนชันเชิงเร่งปฏิกิริยา (Catalytic deoxygenation)

#### 4.4 การดีออกซิจีเนชันเชิงเร่งปฏิกิริยาของไบโอเอทอยล์ที่ได้จากการไพโรไลซิสของกะลาปาล์ม

##### 4.4.1 สมมติฐานกลไกการดีออกซิจีเนชันเชิงเร่งปฏิกิริยาด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา 1%NiMoS/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

รูปที่ 4.4 แสดงสมมติฐานของกลไกการดีออกซิจีเนชันเชิงเร่งปฏิกิริยาด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา 1%NiMoS/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ของสารประกอบออกซิเจนในไบโอเอทอยล์ กลไกที่ I แสดงการเกิดการแตกพันธะ C-C พันธะ C-H และพันธะ O-H ของโมเลกุลของสารอินทรีย์ใน



รูปที่ 4.4 สมมติฐานกลไกการเกิดปฏิกิริยาของแก๊สผลิตภัณฑ์จากการดีออกซิจีเนชันเชิงเร่งปฏิกิริยาของไบโอเอทอยล์



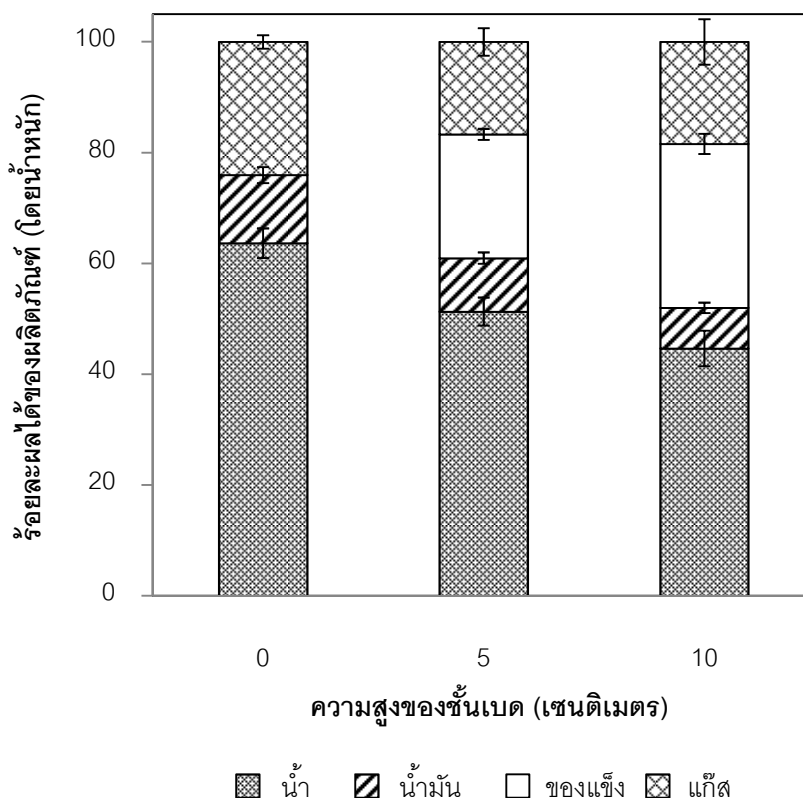
ไบโอเอทอล (C<sub>x</sub>H<sub>y</sub>O<sub>z</sub>) โดยให้ผลิตภัณฑ์เป็นแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์และแก๊สไฮโดรเจน ด้วยการเร่งปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิล (Davda และคณะ, 2005) และกลไกที่ II แสดงการเกิดการกำจัดสารประกอบออกซิเจนในรูปของน้ำหรือปฏิกิริยาดีไฮเดรชันของไบโอเอทอล เริ่มต้นที่มีน้ำปริมาณมากผ่านการเร่งปฏิกิริยาด้วยอะลูมินาซึ่งมีความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาดีไฮเดรชัน จากปฏิกิริยานี้ได้ผลิตภัณฑ์เป็นน้ำและไบโอเอทอลที่มีโครงสร้างไม่อิ่มตัว (Li และคณะ, 2008) ซึ่งน้ำที่เกิดขึ้นนี้สามารถถูกนำไปใช้เป็นสารตั้งต้นในปฏิกิริยารีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำแล้วให้ผลิตภัณฑ์แก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์หรือแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์และแก๊สไฮโดรเจน (Seyedeyn-Azad และคณะ, 2011) ดังแสดงด้วยกลไกที่ III นอกจากนี้โครงสร้างของสารอินทรีย์ต่างๆ ในไบโอเอทอลสามารถเกิดการสลายตัวแล้วทำให้ได้ไบโอเอทอลที่มีโมเลกุลขนาดเล็กกลางและได้ผลิตภัณฑ์ในรูปของแก๊ส ได้แก่ แก๊สไฮโดรเจน แก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์และแก๊สมีเทน รวมทั้งเกิดโค้กพอกพูนบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาระหว่างการดีออกซิจีเนชัน (Seyedeyn-Azad และคณะ, 2011) และผลิตภัณฑ์น้ำที่ได้จากปฏิกิริยาดีไฮเดรชัน (กลไกที่ II) และแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ที่เกิดจากปฏิกิริยารีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำ (กลไกที่ III) จะถูกใช้ในปฏิกิริยาวอเตอร์แก๊สชิฟต์เนื่องจากความว่องไวในการเร่งปฏิกิริยาของโลหะนิกเกิล (Seyedeyn-Azad และคณะ, 2011) โดยแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ที่เกิดขึ้นสามารถเปลี่ยนรูปไปเป็นแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์และได้แก๊สไฮโดรเจนแสดงดังกลไกที่ V นอกจากนี้ยังสามารถเกิดผลิตภัณฑ์แก๊สมีเทนผ่านปฏิกิริยาการสังเคราะห์มีเทน (Methanation) จากสารตั้งต้น คือ แก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์หรือแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์และแก๊สไฮโดรเจนแสดงดังกลไกที่ VI แล้วได้ผลิตภัณฑ์ในรูปของน้ำด้วย (Seyedeyn-Azad และคณะ, 2011) และจากกลไกที่ VII เห็นได้ว่าแก๊สไฮโดรเจนที่เกิดขึ้นจะถูกใช้ไปในการไฮโดรจีเนชันของโครงสร้างไม่อิ่มตัวในไบโอเอทอลจากการเร่งปฏิกิริยาของโลหะนิกเกิล (Marafi และคณะ, 2007) และอะลูมินาซึ่งมีความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาไฮโดรจีเนชัน (Li และคณะ, 2008) ทำให้ไบโอเอทอลหลังผ่านการดีออกซิจีเนชันเชิงเร่งปฏิกิริยามีความเสถียรมากขึ้น

#### 4.4.2 ผลของความสูงของเบด

การเลือกความสูงของเบดในเครื่องปฏิกรณ์แบบเบดนิ่งสำหรับการดีออกซิจีเนชันเชิงเร่งปฏิกิริยามีความสำคัญในการป้องกันการเกิดการสะสมไอของสารระเหยของไบโอเอทอลเหนือส่วนของชั้นเบด โดยเบดที่ใช้ในการทดลอง คือ ตัวรองรับแกมมาอะลูมินาที่ไม่ผ่านการ

ฝั่งโลหะ แกมมาอะลูมินามีความหนาแน่นบัลค์ (Bulk density) เท่ากับ 0.944 กรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตร ศึกษาผลของความสูงของเบดต่อร้อยละผลได้ของไบโอออยล์ที่ได้ ภายหลังจากการดีออกซิจีเนชัน โดยในขั้นแรกจะศึกษาการดีออกซิจีเนชันโดยที่ไม่มีชั้นเบดในเครื่องปฏิกรณ์เพื่อศึกษาผลของการลดออกซิเจนในไบโอออยล์ด้วยความร้อนเพียงอย่างเดียว จากนั้นจึงศึกษาผลของความสูงของชั้นเบดที่ 5 และ 10 เซนติเมตรต่อผลได้ผลิตภัณฑ์ โดยใช้ภาวะการดีออกซิจีเนชันที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส และอัตราการไหลของแก๊สไนโตรเจน เท่ากับ 60 มิลลิลิตรต่ออนาที

ผลของความสูงของชั้นเบดต่อร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์ภายหลังจากการดีออกซิจีเนชัน แสดงดังรูปที่ 4.5 พบว่าเมื่อทำการดีออกซิจีเนชันในเครื่องปฏิกรณ์โดยไม่มีเบดให้ร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์เหลวที่ประกอบด้วยวัฏภาคน้ำมันและน้ำเท่ากับร้อยละ 12.3 และ 63.7



**รูปที่ 4.5** ผลของความสูงของชั้นเบดต่อร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์จากการดีออกซิจีเนชัน (ไบโอออยล์เริ่มต้น = 10 มิลลิลิตร อัตราการป้อนไบโอออยล์ = 0.2 มิลลิลิตรต่ออนาที อุณหภูมิในการดีออกซิจีเนชัน = 400 องศาเซลเซียส และอัตราการไหลของแก๊สไนโตรเจน = 60 มิลลิลิตรต่ออนาที)

แต่เมื่อเพิ่มความสูงของชั้นเบตเป็น 5 และ 10 เซนติเมตร ส่งผลให้ร้อยละผลได้ผลิตภัณฑ์เหลวทั้งสองชนิดมีค่าลดลง โดยที่ความสูงของชั้นเบต 5 เซนติเมตรทำให้ร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์น้ำมันและน้ำลดลงเป็นร้อยละ 9.64 และ 51.3 ตามลำดับ และเมื่อเพิ่มความสูงของชั้นเบตเป็น 10 เซนติเมตร ทำให้ร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์น้ำมันและน้ำลดลงเป็นร้อยละ 7.33 และ 44.7 ตามลำดับ ในขณะที่ร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์ของแข็งและแก๊สเพิ่มขึ้นเมื่อเพิ่มความสูงของชั้นเบต เนื่องจากการเพิ่มความสูงของชั้นเบตในเครื่องปฏิกรณ์เป็นการเพิ่มระยะเวลาที่ไอระเหยของไบโอออยล์สัมผัสกับพื้นผิวที่เป็นกรดของแกมมาอะลูมินาทำให้เกิดปฏิกิริยาการแตกตัวของไบโอออยล์เป็นไอระเหยที่ไม่สามารถควบแน่นได้ จึงทำให้ได้ร้อยละผลได้ของแก๊สมากขึ้น (Uddin, และคณะ 2008) และการเพิ่มความสูงของชั้นเบตทำให้เพิ่มการสะสมของไอระเหยบริเวณเหนือส่วนของชั้นเบตแล้วเกิดปฏิกิริยารีพอลิเมอไรเซชัน (Re-polymerization) ของไอระเหย เกิดเป็นของแข็งพอกพูนที่บริเวณผิวหน้าของชั้นเบต (Venderbosch และคณะ, 2010) จึงส่งผลให้ร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์ของแข็งเพิ่มขึ้นเมื่อเพิ่มความสูงของชั้นเบต ซึ่งการเกิดของแข็งขึ้นในระบบส่งผลให้เกิดการอุดตันของช่องว่างระหว่างเม็ดเบต ไอระเหยที่เกิดขึ้นไม่สามารถผ่านชั้นเบตได้ ทำให้ไอระเหยที่ถูกสะสมเกิดปฏิกิริยาการแตกตัวต่อเนื่องจากการได้รับความร้อน ทำให้โมเลกุลของไอระเหยแตกตัวเป็นโมเลกุลที่มีขนาดเล็กและไม่สามารถควบแน่นได้ ทำให้ร้อยละผลได้ผลิตภัณฑ์ของแก๊สเพิ่มขึ้น และเมื่อพิจารณาสมบัติของไบโอออยล์ภายหลังการดีออกซิเจนชันดังแสดงในตารางที่ 4.6 พบว่าการดีออกซิเจนชันโดยไม่มีเบตในเครื่องปฏิกรณ์สามารถลดปริมาณของออกซิเจนในไบโอออยล์ได้ โดยอัตราส่วนโดยโมลของออกซิเจนต่อ

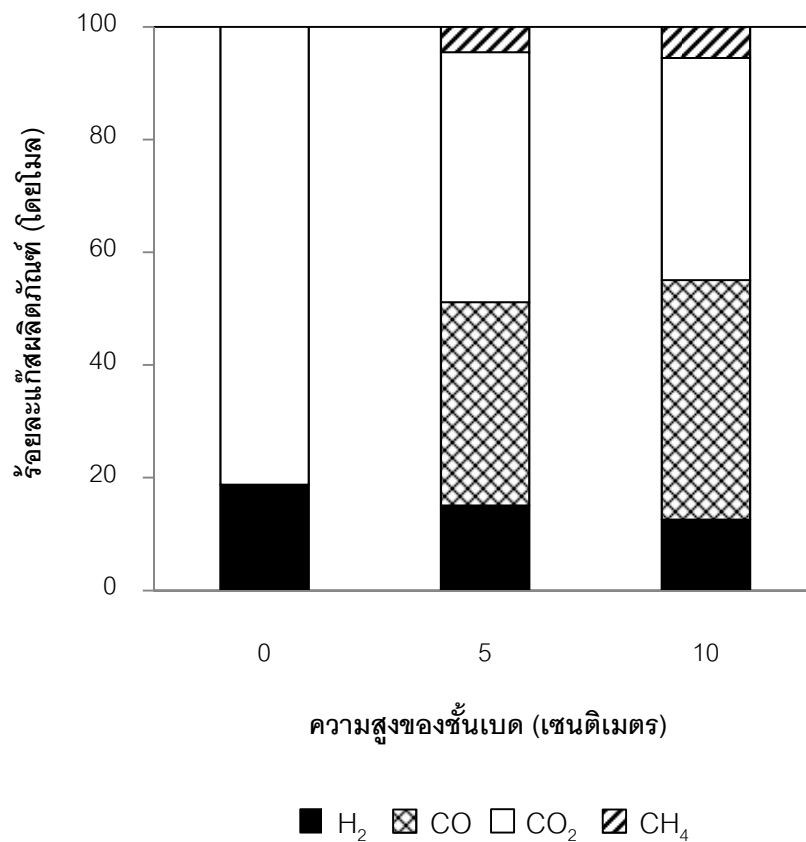
**ตารางที่ 4.6** ผลของความสูงของชั้นเบตต่ออัตราส่วนโดยโมลของออกซิเจนต่อคาร์บอนและค่าความเป็นกรดของไบโอออยล์ภายหลังการดีออกซิเจนชัน

ความสูงของชั้นเบต (เซนติเมตร)	อัตราส่วนโดยโมลของ ออกซิเจนต่อคาร์บอน	ค่าความเป็นกรด (มิลลิกรัมโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ต่อกรัม)
ไบโอออยล์เริ่มต้น	1.09	151
0	0.41	138
5	0.35	86.0
10	0.15	57.3

คาร์บอนลดลงจาก 1.09 เหลือ 0.41 และไบโอออยล์มีค่าความเป็นกรดลดลงจาก 151 เหลือ 138 มิลลิกรัมโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ต่อกรัม โดยการกำจัดออกซิเจนในไบโอออยล์โดยไม่มีเบตในเครื่องปฏิกรณ์เกิดจากปฏิกิริยาการแตกตัวเชิงความร้อน (Thermal cracking) และปฏิกิริยาดีไฮเดรชันของไบโอออยล์ (Senol และคณะ, 2005) เมื่อเบตในเครื่องปฏิกรณ์มีความสูง 5 และ 10 เซนติเมตร ทำให้เกิดการกำจัดออกซิเจนในไบโอออยล์ได้มากขึ้น ทำให้อัตราส่วนโดยโมลของออกซิเจนต่อคาร์บอนในไบโอออยล์มีค่าลดลงเหลือ 0.35 และ 0.15 ตามลำดับ และไบโอออยล์มีค่าความเป็นกรดลดลงเหลือ 86.0 และ 57.3 มิลลิกรัมโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ต่อกรัม เนื่องจากการเพิ่มความสูงของชั้นเบตเป็นการเพิ่มปริมาณของแกมมาอะลูมินาในการดีออกซิจีเนชัน ซึ่งอะลูมินามีความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาดีไฮเดรชันและไฮโดรจีเนชัน (Li และคณะ, 2008) ส่งผลทำให้เกิดการกำจัดออกซิเจนของไบโอออยล์ได้มากขึ้น เมื่อเพิ่มความสูงของชั้นเบตจาก 5 เป็น 10 เซนติเมตร

เมื่อพิจารณาองค์ประกอบของแก๊สผลิตภัณฑ์สะสมที่เกิดขึ้นระหว่างการดีออกซิจีเนชันของไบโอออยล์ซึ่งองค์ประกอบในแก๊สผลิตภัณฑ์สะสมมี 4 ชนิด ได้แก่ แก๊สไฮโดรเจน แก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ และแก๊สมีเทน แสดงดังรูปที่ 4.6 โดยวิเคราะห์องค์ประกอบของแก๊สผลิตภัณฑ์สะสมที่เกิดขึ้นในช่วงเวลา 0-30 นาทีของการดีออกซิจีเนชัน พบว่าเมื่อไม่มีเบตในเครื่องปฏิกรณ์ทำให้แก๊สผลิตภัณฑ์สะสมที่ได้ประกอบด้วยแก๊สไฮโดรเจนและแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ และเมื่อมีชั้นเบตที่ความสูง 5 และ 10 เซนติเมตร พบว่าในแก๊สผลิตภัณฑ์สะสมมีองค์ประกอบของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์และแก๊สมีเทนเพิ่มขึ้น เนื่องจากชั้นเบตแกมมาอะลูมินามีสมบัติความเป็นกรดที่มีความว่องไวในปฏิกิริยาดีคาร์บอนิลเลชัน (Stefanidis และคณะ, 2011) โดยกำจัดสารประกอบออกซิเจนในไบโอออยล์ในรูปของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ จึงทำให้เมื่อเพิ่มความสูงของชั้นเบตซึ่งเป็นการเพิ่มปริมาณแกมมาอะลูมินา ให้สัดส่วนของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ในแก๊สผลิตภัณฑ์เพิ่มขึ้น ในขณะที่แก๊สไฮโดรเจนและแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ลดลง เนื่องจากแก๊สไฮโดรเจนที่เกิดขึ้นจากปฏิกิริยาการแตกตัวของไบโอออยล์บางส่วนถูกใช้ไปในการไฮโดรจีเนชันของโครงสร้างในไบโอออยล์ที่ไม่อิ่มตัวบนตำแหน่งที่เป็นกรดของพื้นผิวแกมมาอะลูมินาซึ่งมีความว่องไวต่อปฏิกิริยาไฮโดรจีเนชัน (Li และคณะ, 2008) นอกจากนี้การเพิ่มความสูงของชั้นเบตส่งผลให้สัดส่วนของแก๊สมีเทนเพิ่มขึ้น เนื่องจากเมื่อปริมาณของแกมมาอะลูมินาในเครื่องปฏิกรณ์ต่อการดีออกซิจีเนชันเพิ่มขึ้นทำให้เกิดปฏิกิริยาการแตกตัวของไบโอออยล์เป็นแก๊สไฮโดรคาร์บอนที่โมเลกุลมีขนาดเล็กในรูปของแก๊สมีเทนมากขึ้น (Uddin และคณะ, 2008)

จากการศึกษาผลของความสูงของชั้นเบตในเครื่องปฏิกรณ์แบบเบตนิ่งต่อร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์ภายหลังการดีออกซิจีเนชัน พบว่าที่ความสูงของชั้นเบตเท่ากับ 5 เซนติเมตร ให้ร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์น้ำมันในปริมาณที่เหมาะสม และเกิดการสะสมของไอระเหยของไบโอเอทอยล์บริเวณเหนือชั้นเบตน้อย ดังนั้นจึงเลือกศึกษาการดีออกซิจีเนชันเชิงเร่งปฏิกิริยาของไบโอเอทอยล์โดยกำหนดให้ความสูงของชั้นเบตในเครื่องปฏิกรณ์คงที่เท่ากับ 5 เซนติเมตร สำหรับการศึกษาดังกล่าวอื่น ๆ ที่มีผลต่อการดีออกซิจีเนชันสำหรับการทดลองในส่วนถัดไป

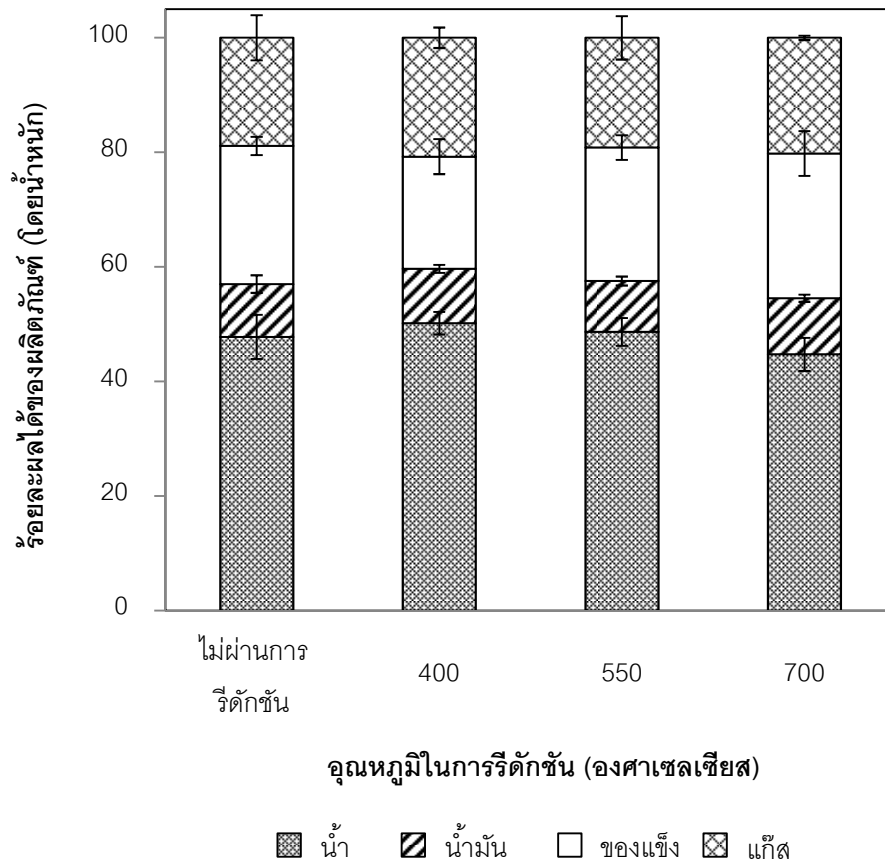


**รูปที่ 4.6** ผลของความสูงของเบตต่อองค์ประกอบของแก๊สผลิตภัณฑ์จากการดีออกซิจีเนชัน (ไบโอเอทอยล์เริ่มต้น = 10 มิลลิลิตร อัตราการป้อนไบโอเอทอยล์ = 0.2 มิลลิลิตรต่ออนาที อุณหภูมิในการดีออกซิจีเนชัน = 400 องศาเซลเซียส และอัตราการไหลของแก๊สไนโตรเจน = 60 มิลลิลิตรต่ออนาที)

#### 4.4.3 ผลของอุณหภูมิในการรีดักชันของตัวเร่งปฏิกิริยา

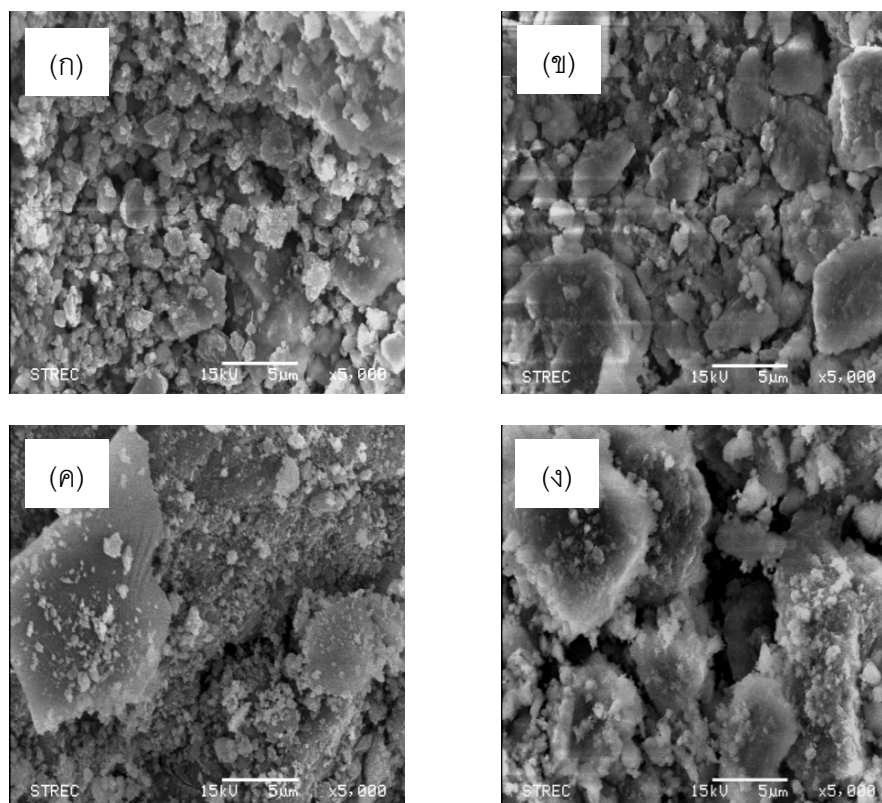
ผลของอุณหภูมิที่ใช้ในการรีดักชันของตัวเร่งปฏิกิริยา  $1\%NiMoS/\gamma-Al_2O_3$  ได้แก่ 400 550 และ 700 องศาเซลเซียสต่อประสิทธิภาพในการลดปริมาณออกซิเจนในไบโอดีเซล โดยศึกษาที่อุณหภูมิของการดีออกซิจีเนชันที่ 400 องศาเซลเซียส อัตราการไหลของแก๊สไนโตรเจนเท่ากับ 60 มิลลิลิตรต่อนาที ปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้เท่ากับ 20 กรัม และปรับความสูงของชั้นเบดด้วยแกมมาอะลูมินาให้ความสูงของชั้นเบดคงที่เท่ากับ 5 เซนติเมตร (อัตราส่วนโดยมวลของตัวเร่งปฏิกิริยาต่อแกมมาอะลูมินาเท่ากับ 2.85)

ผลของอุณหภูมิที่ใช้ในการรีดักชันของตัวเร่งปฏิกิริยาต่อร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์หลังการดีออกซิจีเนชันเชิงเร่งปฏิกิริยาแสดงดังรูปที่ 4.7 พบว่าการรีดักชันตัวเร่งปฏิกิริยาก่อน



**รูปที่ 4.7** ผลของอุณหภูมิในการรีดักชันตัวเร่งปฏิกิริยาต่อร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์จากการดีออกซิจีเนชัน (ไบโอดีเซลเริ่มต้น = 10 มิลลิลิตร อัตราการไหลไบโอดีเซล = 0.2 มิลลิลิตรต่อนาที อุณหภูมิในการดีออกซิจีเนชัน = 400 องศาเซลเซียส ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา = 20 กรัม และอัตราการไหลของแก๊สไนโตรเจน = 60 มิลลิลิตรต่อนาที)

ใช้ในการดีออกซิเจนชั้นส่งผลต่อร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์เล็กน้อย โดยการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านการรีดักชันที่อุณหภูมิ 400 และ 550 องศาเซลเซียสส่งผลให้ร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์ของน้ำเพิ่มขึ้นเล็กน้อยเมื่อเทียบกับการดีออกซิเจนชั้นด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาที่ไม่ผ่านการรีดักชัน เนื่องจากตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านการรีดักชันทำให้เกิดการกำจัดสารประกอบออกซิเจนในไบโอออยล์ในรูปของน้ำและแก๊สผลิตภัณฑ์มากกว่าการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ไม่ผ่านการรีดักชันซึ่งผ่านการรีดักชันซึ่งให้ร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์เหลวและแก๊สน้อยกว่าเมื่อพิจารณาร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการดีออกซิเจนชั้นเมื่อเพิ่มอุณหภูมิที่ใช้ในการรีดักชันของตัวเร่งปฏิกิริยาจาก 400 เป็น 550 และ 700 องศาเซลเซียสพบว่าร้อยละผลได้ของน้ำลดลง เนื่องจากการเพิ่มอุณหภูมิที่ใช้ในการรีดักชันของตัวเร่งปฏิกิริยาอาจลดความสามารถของตัวเร่งปฏิกิริยาในการกำจัดสารประกอบออกซิเจนในไบโอออยล์เพื่อให้ออกมาในรูปของน้ำ และการเพิ่มอุณหภูมิที่ใช้ในการรีดักชันของตัวเร่งปฏิกิริยาส่งผลทำให้ร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์ของแข็งเพิ่มขึ้น เนื่องจากการเพิ่มอุณหภูมิของการรีดักชันเป็นการเพิ่มขนาดอนุภาคของโลหะและเพิ่มการรวมตัวกันของอนุภาคโลหะบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาซึ่งเห็นได้จากสัณฐานวิทยาของตัวเร่งปฏิกิริยาก่อนและหลังการรีดักชันแสดงดังรูปที่ 4.8 ซึ่งแสดงให้เห็นว่าการรีดักชันทำให้อนุภาคของโลหะบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยามีขนาดใหญ่ขึ้นดังรูปที่ 4.8ข 4.8ค และ 4.8ง เมื่อเทียบกับขนาดอนุภาคของโลหะบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาก่อนการรีดักชันดังแสดงในรูปที่ 4.8ก เนื่องจากเมื่อโลหะได้รับความร้อนในระหว่างการรีดักชันที่อุณหภูมิสูงจะเกิดการหลอมรวมตัวกันเกิดเป็นอนุภาคที่มีขนาดใหญ่จึงส่งผลให้ตัวเร่งปฏิกิริยามีพื้นที่ผิวลดลง จึงลดประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาดีออกซิเจนชั้น และอุณหภูมิที่ใช้ในการรีดักชันของตัวเร่งปฏิกิริยาส่งผลมากต่อสมบัติของไบโอออยล์ที่ได้ ภายหลังจากการดีออกซิเจนชั้น ดังแสดงในตารางที่ 4.7 โดยพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา  $1\%NiMoS/\gamma-Al_2O_3$  ที่ไม่ผ่านการรีดักชันสามารถกำจัดออกซิเจนได้ โดยอัตราส่วนโดยโมลของออกซิเจนต่อคาร์บอนจะลดลงเหลือ 0.30 จาก 1.09 โดยตัวเร่งปฏิกิริยาที่ไม่ผ่านการรีดักชันนั้นนิกเกิลเกิดที่อยู่บนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาอยู่ในรูปของนิกเกิลออกไซด์ (Nickel oxide, NiO) ซึ่งมีความว่องไวในการเปลี่ยนโครงสร้างของสารประกอบออกซิเจนต่างๆ ในไบโอออยล์ให้อยู่ในรูปของสารประกอบคีโตนและปลดปล่อยแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ (Stefanidis และคณะ, 2011) ซึ่งสามารถกำจัดออกซิเจนบางส่วนที่มีในไบโอออยล์เริ่มต้นได้



รูปที่ 4.8 ผลของอุณหภูมิรีดักชันต่อสัณฐานวิทยาของตัวเร่งปฏิกิริยา 1%NiMoS/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:

(ก) ไม่ผ่านการรีดักชัน (ข) 400 (ค) 550 และ (ง) 700 องศาเซลเซียส

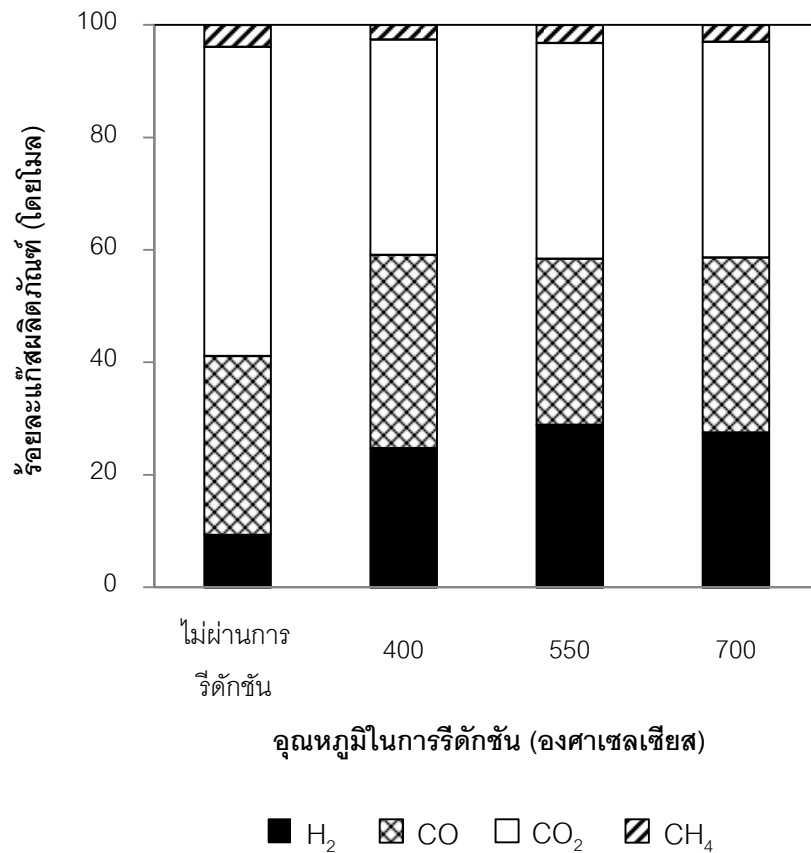
ตารางที่ 4.7 ผลของอุณหภูมิในการรีดักชันของตัวเร่งปฏิกิริยาต่ออัตราส่วนโดยโมลของออกซิเจนต่อคาร์บอน และค่าความเป็นกรดของไบโอออกไซด์ภายหลังการดีออกซิจีเนชัน

อุณหภูมิในการรีดักชัน (องศาเซลเซียส)	อัตราส่วนโดยโมลของ ออกซิเจนต่อคาร์บอน	ค่าความเป็นกรด (มิลลิกรัมโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ ต่อกรัม)
ไบโอออกไซด์เริ่มต้น	1.09	151
ไม่ผ่านการรีดักชัน	0.30	74.1
400	0.23	63.4
550	0.12	51.9
700	0.22	61.0



เมื่อทำการรีดักชันตัวเร่งปฏิกิริยาที่ 400 550 และ 700 องศาเซลเซียส พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านการรีดักชันสามารถกำจัดออกซิเจนได้มากกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่ไม่ผ่านการรีดักชัน โดยเมื่อทำการรีดักชันที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส อัตราส่วนโดยโมลของออกซิเจนต่อคาร์บอนมีค่าลดลงเหลือ 0.23 และเมื่อรีดักชันตัวเร่งปฏิกิริยาที่อุณหภูมิสูงขึ้นไป 550 องศาเซลเซียส พบว่าสามารถกำจัดสารประกอบออกซิเจนในไบโอออยล์ได้มากขึ้น โดยอัตราส่วนโดยโมลของออกซิเจนต่อคาร์บอนมีค่าลดลงเหลือ 0.12 เนื่องจากที่อุณหภูมิในการรีดักชันเท่ากับ 550 องศาเซลเซียสนั้นเป็นอุณหภูมิที่ตัวเร่งปฏิกิริยาเกิดการรีดักชันได้มากที่สุด (รูปที่ 4.2) โดยตัวเร่งปฏิกิริยาจะทำให้แก๊สไฮโดรเจนไปในการเกิดการรีดักชันของนิกเกิลออกไซด์เป็นโลหะนิกเกิลประจุศูนย์บนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยามากที่สุด ซึ่งนิกเกิลในรูปของโลหะนิกเกิลประจุศูนย์เป็นตำแหน่งที่มีความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชัน (Wang และคณะ, 2010) จึงเป็นการเพิ่มความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยาในการกำจัดออกซิเจนในไบโอออยล์ได้มากขึ้น แต่เมื่อใช้อุณหภูมิในการรีดักชันสูงขึ้นไป 700 องศาเซลเซียส พบว่าการกำจัดออกซิเจนเกิดขึ้นได้น้อยลง โดยอัตราส่วนโดยโมลของออกซิเจนต่อคาร์บอนในไบโอออยล์กลับมีค่าเพิ่มขึ้นเป็น 0.22 เนื่องจากการรีดักชันที่อุณหภูมิสูงมากเกินไปทำให้โลหะบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาเกิดการหลอมรวมกัน และตำแหน่งของโลหะส่วนที่มีความว่องไวในการเร่งปฏิกิริยาลดลงเนื่องจากตำแหน่งบางส่วนถูกบดบังและหลุดหายไป (Metal loss) (Ma และคณะ, 2011; Cecilla และคณะ, 2013)

เมื่อพิจารณาผลของอุณหภูมิที่ใช้ในการรีดักชันของตัวเร่งปฏิกิริยาต่อองค์ประกอบของแก๊สผลิตภัณฑ์สะสมจากการดีออกซิเจเนชันเชิงเร่งปฏิกิริยาของไบโอออยล์แสดงดังรูปที่ 4.9 พบว่าการดีออกซิเจเนชันโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ไม่ผ่านการรีดักชันมีสัดส่วนของแก๊สไฮโดรเจนในแก๊สผลิตภัณฑ์น้อยเมื่อเทียบกับการทดลองที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านการรีดักชันซึ่งมีสัดส่วนของแก๊สไฮโดรเจนในแก๊สผลิตภัณฑ์มากกว่า และแก๊สไฮโดรเจนจะเพิ่มขึ้นเมื่อเพิ่มอุณหภูมิที่ใช้ในการรีดักชันตัวเร่งปฏิกิริยาจาก 400 เป็น 550 องศาเซลเซียส โดยแก๊สไฮโดรเจนเกิดจากปฏิกิริยารีฟอร์มมิ่งด้วยไอน้ำแสดงดังรูปที่ 4.4 โดยน้ำที่ใช้เป็นสารตั้งต้นในการรีฟอร์มมิ่งเกิดจากปฏิกิริยาดีไฮเดรชันของไบโอออยล์เริ่มต้นที่มีน้ำปริมาณมาก (ร้อยละ 25.3 โดยน้ำหนัก) หากพิจารณาจากร้อยละผลได้ของน้ำ (รูปที่ 4.7) หลังการดีออกซิเจเนชันด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านการรีดักชันที่อุณหภูมิ 400 และ 550 องศาเซลเซียสให้ร้อยละผลได้ของน้ำมากกว่าการดีออกซิเจเนชันด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาที่ไม่ผ่านการรีดักชัน เนื่องจากตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านการรีดักชันเกิดการกำจัดสารประกอบออกซิเจนในไบโอออยล์ในรูปของ



**รูปที่ 4.9** ผลของอุณหภูมิในการรีดักชันตัวเร่งปฏิกิริยาต่อองค์ประกอบของแก๊สผลิตภัณฑ์จากการดีออกซิจีเนชัน (ไบโอฮออยล์เริ่มต้น = 10 มิลลิลิตร อัตราการป้อนไบโอฮออยล์ = 0.2 มิลลิลิตรต่อเวลาที่ อุณหภูมิในการดีออกซิจีเนชัน = 400 องศาเซลเซียส ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา = 20 กรัม และอัตราการไหลของแก๊สไนโตรเจน = 60 มิลลิลิตรต่อนาที)

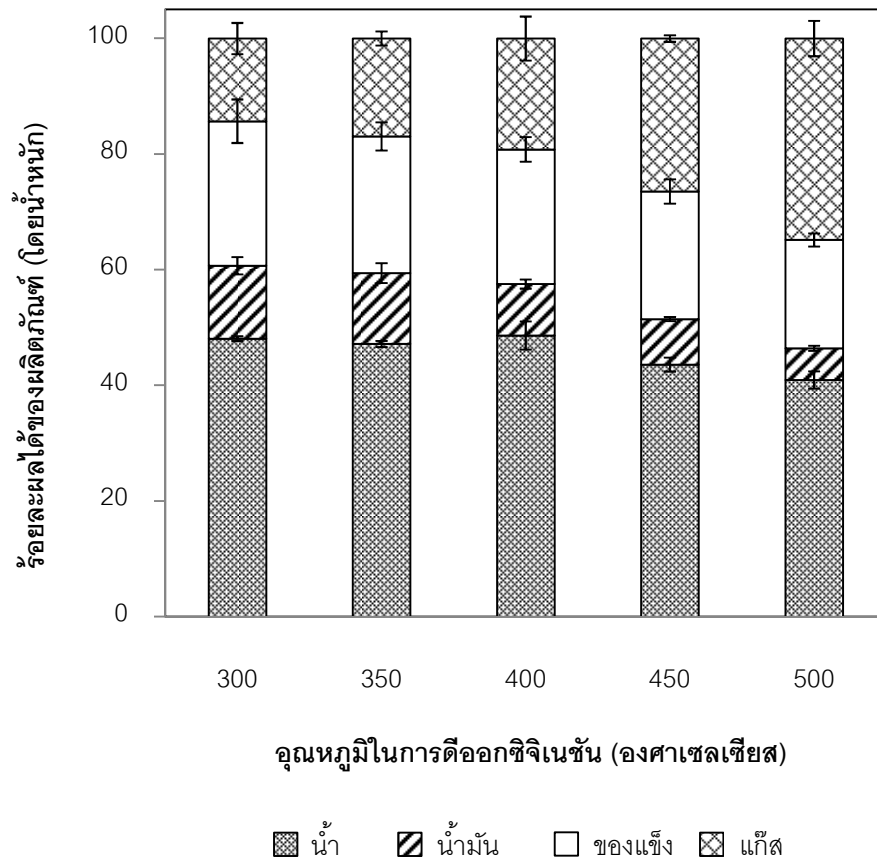
ผลิตภัณฑ์น้ำผ่านปฏิกิริยาดีไฮเดรชัน และน้ำที่เกิดขึ้นบางส่วนสามารถถูกใช้เป็นสารตั้งต้นในการผลิตแก๊สไฮโดรเจนผ่านปฏิกิริยารีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำของไบโอฮออยล์ได้มากกว่าการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ไม่ผ่านการรีดักชัน โดยเห็นได้จากสัดส่วนของแก๊สไฮโดรเจนในแก๊สผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการดีออกซิจีเนชันด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านการรีดักชันสามารถเกิดแก๊สไฮโดรเจนมากกว่าการดีออกซิจีเนชันด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาที่ไม่ผ่านการรีดักชัน โดยจากผลการทดลองพบว่าเกิดการผลิตแก๊สไฮโดรเจนได้มากที่สุดเมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านการรีดักชันที่อุณหภูมิ 550 องศาเซลเซียส แต่เมื่อรีดักชันตัวเร่งปฏิกิริยาที่อุณหภูมิสูงขึ้นเป็นที่ 700

องศาเซลเซียส ส่งผลให้ร้อยละผลได้ของน้ำหลังการดีออกซิจีเนชันมีค่าลดลงเมื่อเทียบกับการดีออกซิจีเนชันด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาที่ไม่ผ่านการรีดักชันและผ่านการรีดักชันที่ 400 และ 550 องศาเซลเซียส เนื่องจากตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านการรีดักชันที่อุณหภูมิ 700 องศาเซลเซียสเกิดการเสื่อมสภาพจากการหลอมรวมของโลหะเมื่อผ่านการรีดักชันที่อุณหภูมิสูงขึ้น และเกิดการยึดเหนี่ยวกันของนิกเกิลและตัวรองรับแกมมาอะลูมินาเกิดเป็นรูปสารประกอบนิกเกิลอะลูมิเนตขึ้นในภาวะที่อุณหภูมิสูง ทำให้ความว่องไวในการเร่งปฏิกิริยาการกำจัดสารประกอบออกซิเจนในไบโอเอทอยล์ในรูปของน้ำลดลงและเกิดการผลิตภัณฑ์แก๊สไฮโดรเจนได้ลดลง (Ma และคณะ, 2011) นอกจากนี้ปฏิกิริยารีฟอร์มมิ่งทำให้เกิดผลิตภัณฑ์แก๊สไฮโดรเจนแล้วยังเกิดแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์หรือแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์อีกด้วย (Seyedeyn-Azad และคณะ, 2011) โดยการดีออกซิจีเนชันด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาที่ไม่ผ่านการรีดักชันสามารถเกิดปฏิกิริยารีฟอร์มมิ่งแล้วให้ผลิตภัณฑ์ในรูปของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์มากกว่าแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ ในขณะที่การดีออกซิจีเนชันด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านการรีดักชันที่อุณหภูมิต่างๆ เกิดผลิตภัณฑ์ในรูปของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์มากกว่าแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ นอกจากนี้แก๊สไฮโดรเจนยังเกิดจากการแตกพันธะ C-C พันธะ C-H และพันธะ O-H ของสารอินทรีย์ในไบโอเอทอยล์และได้ผลิตภัณฑ์แก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์อีกด้วย (Davda และคณะ, 2005) ซึ่งแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ที่เกิดขึ้นจากการแตกพันธะของสารอินทรีย์ในไบโอเอทอยล์และจากปฏิกิริยารีฟอร์มมิ่งด้วยไอน้ำสามารถเปลี่ยนรูปเป็นแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์และได้แก๊สไฮโดรเจนผ่านปฏิกิริยาวอเตอร์แก๊สชิฟต์โดยมีน้ำเป็นสารตั้งต้นของปฏิกิริยา (Seyedeyn-Azad และคณะ, 2011)

#### 4.4.4 ผลของอุณหภูมิในการดีออกซิจีเนชันเชิงเร่งปฏิกิริยา

ผลของอุณหภูมิในการดีออกซิจีเนชันเชิงเร่งปฏิกิริยา ได้แก่ 300 350 400 450 และ 500 องศาเซลเซียสต่อร้อยละผลได้ผลิตภัณฑ์และปริมาณออกซิเจนในไบโอเอทอยล์ถูกศึกษาโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา  $1\%NiMoS/\gamma-Al_2O_3$  ผ่านการรีดักชันที่อุณหภูมิเท่ากับ 550 องศาเซลเซียส อัตราการไหลของแก๊สไนโตรเจนเท่ากับ 60 มิลลิลิตรต่ออนาที ปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้เท่ากับ 20 กรัม และปรับความสูงของชั้นเบดด้วยแกมมาอะลูมินาเพื่อให้ความสูงของชั้นเบดคงที่ที่ 5 เซนติเมตร ซึ่งคิดเป็นอัตราส่วนโดยน้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยาต่อแกมมาอะลูมินาเท่ากับ 2.85

เมื่อพิจารณาร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์ภายหลังการดีออกซิจีเนชันเชิงเร่งปฏิกิริยา ดังแสดงในรูปที่ 4.10 พบว่าร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์เหลวและของแข็งลดลง ในขณะที่ร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์แก๊สเพิ่มขึ้นเมื่อเพิ่มอุณหภูมิในการดีออกซิจีเนชัน จากผลการทดลองเห็นได้ว่าอุณหภูมิในการดีออกซิจีเนชันเชิงเร่งปฏิกิริยาเป็นปัจจัยที่ส่งผลอย่างมากต่อร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์ สามารถอธิบายได้ว่าการเพิ่มอุณหภูมิทำให้เพิ่มการเกิดปฏิกิริยาการแตกตัวขั้นที่สอง (Secondary cracking reaction) ของสารระเหยไบโอออยล์ โดยสารประกอบที่มีขนาดโมเลกุลใหญ่ในไบโอออยล์เกิดการแตกตัวเป็นสารประกอบที่มีขนาดโมเลกุลเล็กลงและไม่สามารถควบแน่นได้ (Non-condensable volatiles) ทำให้ร้อยละผลได้



รูปที่ 4.10 ผลของอุณหภูมิในการดีออกซิจีเนชันต่อร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์จากการดีออกซิจีเนชัน (ไบโอออยล์เริ่มต้น = 10 มิลลิลิตร อัตราการป้อนไบโอออยล์ = 0.2 มิลลิลิตรต่อนาที อุณหภูมิในการรีดักชันของตัวเร่งปฏิกิริยา = 550 องศาเซลเซียส ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา = 20 กรัม อัตราการไหลของแก๊สไนโตรเจน = 60 มิลลิลิตรต่อนาที)

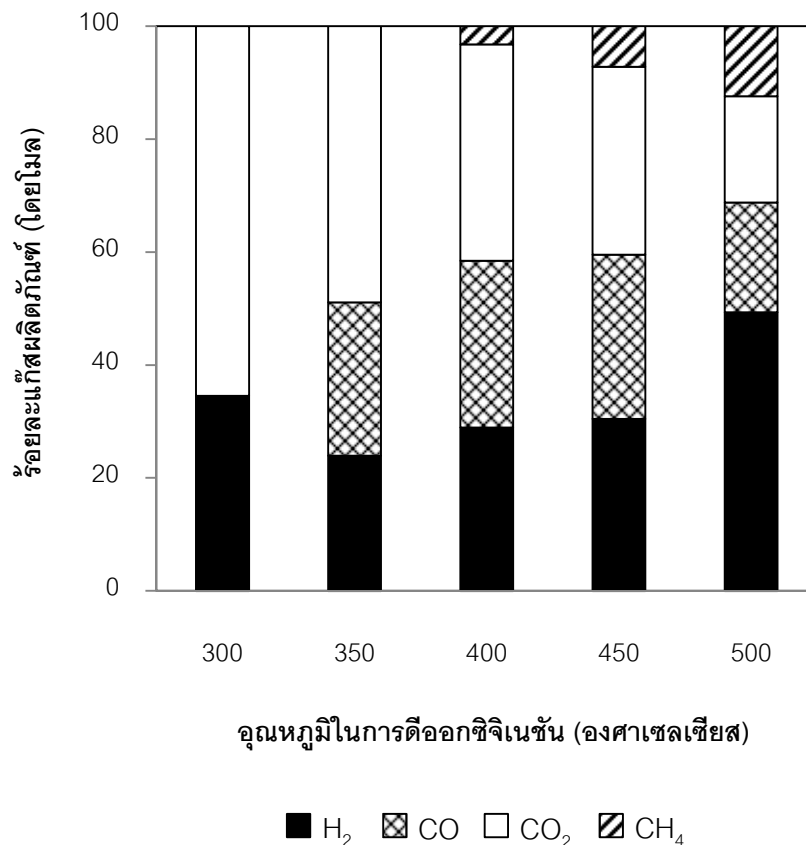
ของผลิตภัณฑ์แก๊สเพิ่มขึ้น อีกทั้งการเพิ่มอุณหภูมิเป็นการเพิ่มความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาแกซิฟิเคชัน (Gasification) ของสารระเหยไบโอออยล์ (Uzun และ Sarioglu, 2009; Zhang และคณะ, 2010) ส่งผลให้ร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์แก๊สเพิ่มขึ้น ในขณะที่ร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์เหลวและของแข็งลดลง เนื่องจากเกิดการแตกตัวทางความร้อน (Thermal cracking) ของสารระเหยไบโอออยล์และการสลายตัวทางความร้อน (Thermal decomposition) ของอนุภาคของแข็งที่เกิดขึ้น และเกิดการไพโรไลซิสซ้ำ (Re-pyrolysis) ของไค้ในระหว่างการดีออกซิจีเนชันเชิงเร่งปฏิกิริยา (Asmadi และคณะ, 2011) ทำให้ผลิตภัณฑ์ของแข็งภายหลังการดีออกซิจีเนชันเชิงเร่งปฏิกิริยามีปริมาณลดลงเมื่อเพิ่มอุณหภูมิในการดีออกซิจีเนชัน

เมื่อพิจารณาถึงการกำจัดสารประกอบออกซิเจนในไบโอออยล์พบว่าเมื่อเพิ่มอุณหภูมิในการดีออกซิจีเนชันทำให้เกิดการกำจัดออกซิเจนในไบโอออยล์ได้มากขึ้น โดยผลการทดลองที่แสดงในตารางที่ 4.8 แสดงให้เห็นว่าเมื่อเพิ่มอุณหภูมิในการดีออกซิจีเนชันเชิงเร่งปฏิกิริยาจาก 300 เป็น 500 องศาเซลเซียส ทำให้อัตราส่วนโดยโมลของออกซิเจนต่อคาร์บอนมีค่าลดลงอย่างมากจาก 0.29 เป็น 0.11 และไบโอออยล์มีค่าความเป็นกรดลดลงจาก 76.6 เป็น 38.4 มิลลิกรัมโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ต่อกรัม สามารถอธิบายได้ว่าการเพิ่มอุณหภูมิในการดีออกซิจีเนชันเป็นการเพิ่มความว่องไวในการเร่งปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาในการกำจัดสารประกอบออกซิเจนในไบโอออยล์ให้อยู่ในรูปของแก๊สผลิตภัณฑ์มากขึ้นโดยเห็นได้จากร้อยละผลได้ของแก๊สผลิตภัณฑ์ที่เพิ่มขึ้นเมื่อเพิ่มอุณหภูมิในการดีออกซิจีเนชัน

**ตารางที่ 4.8** ผลของอุณหภูมิในการดีออกซิจีเนชันต่ออัตราส่วนโดยโมลของออกซิเจนต่อคาร์บอนและค่าความเป็นกรดของไบโอออยล์ภายหลังการดีออกซิจีเนชัน

อุณหภูมิในการดีออกซิจีเนชัน (องศาเซลเซียส)	อัตราส่วนโดยโมลของ ออกซิเจนต่อคาร์บอน	ค่าความเป็นกรด (มิลลิกรัมโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ ต่อกรัม)
ไบโอออยล์เริ่มต้น	1.09	151
300	0.29	76.6
350	0.24	71.0
400	0.12	51.9
450	0.12	49.9
500	0.11	38.4

เมื่อพิจารณาสัดส่วนของแก๊สในแก๊สผลิตภัณฑ์สะสมจากการดีออกซิจีเนชันเชิงเร่งปฏิกิริยาดังแสดงในรูปที่ 4.11 พบว่าการดีออกซิจีเนชันที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียสทำให้เกิดแก๊สไฮโดรเจนและแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ในผลิตภัณฑ์แก๊สเท่านั้น โดยเกิดผ่านปฏิกิริยาไรฟอร์มมิ่งด้วยไอน้ำแสดงด้วยกลไกที่ II ในรูปที่ 4.4 โดยเห็นได้ว่าปฏิกิริยาไรฟอร์มมิ่งสามารถเกิดได้ทั้งผลิตภัณฑ์แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์และ/หรือแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ โดยการดีออกซิจีเนชันที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียสนั้นปฏิกิริยาไรฟอร์มมิ่งเกิดผลิตภัณฑ์แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์และแก๊สไฮโดรเจนเท่านั้นโดยไม่เกิดผลิตภัณฑ์แก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ เมื่อพิจารณาค่าพลังงานเสรีของกิบส์ (Gibbs Free Energy,  $\Delta G$ ) ของผลิตภัณฑ์แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์และแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์พบว่ามีค่า  $-39.44$  และ  $-13.72$  กิโลจูลต่อ



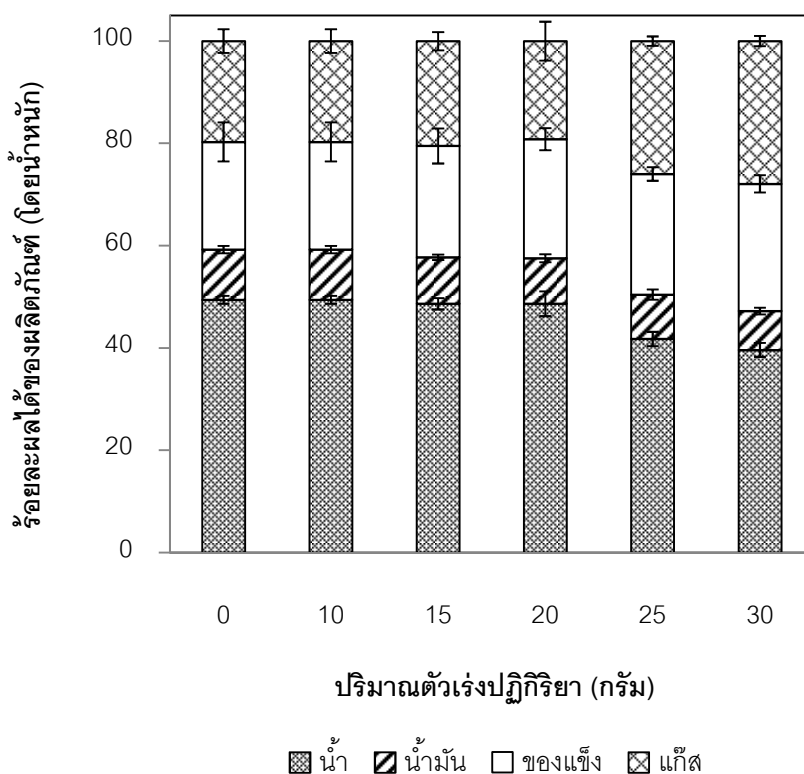
**รูปที่ 4.11** ผลของอุณหภูมิในการดีออกซิจีเนชันต่อองค์ประกอบของแก๊สผลิตภัณฑ์จากการดีออกซิจีเนชัน (ไบโอเอทanol เริ่มต้น = 10 มิลลิลิตร อัตราการป้อนไบโอเอทanol = 0.2 มิลลิลิตรต่ออนาที อุณหภูมิในการรีดักชันของตัวเร่งปฏิกิริยา = 550 องศาเซลเซียส ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา = 20 กรัม และอัตราการไหลของแก๊สไนโตรเจน = 60 มิลลิลิตรต่ออนาที)

กิโกลโมล (ที่ภาวะมาตรฐานของแก๊สอุดมคติที่ 25 องศาเซลเซียส) ตามลำดับ (ภัทรพรรณ ประศาสน์สารกิจ, 2545) โดยค่าพลังงานเสรีกิบบส์มีค่าติดลบแสดงถึงปฏิกิริยาสามารถเกิดเองได้ (Spontaneous reaction) (Nikoo และ Amin, 2011) และพบว่าพลังงานเสรีของกิบบส์ของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์มีค่าต่ำกว่าแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ จึงทำให้จากปฏิกิริยารีฟอร์มมิ่งสามารถเกิดผลิตภัณฑ์ในรูปของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ได้ง่ายกว่าแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ที่อุณหภูมิต่ำ คือ ที่ 300 องศาเซลเซียส แต่เมื่อทำการดีออกซิจีเนชันที่อุณหภูมิสูงกว่า 300 องศาเซลเซียสพบว่า การเพิ่มอุณหภูมิทำให้สามารถเกิดการกำจัดออกซิเจนในไบโอออยล์เป็นแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ได้นอกเหนือจากการเกิดเป็นแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์เพียงอย่างเดียว จึงส่งผลให้การดีออกซิจีเนชันของไบโอออยล์ที่อุณหภูมิสูงกว่า 300 องศาเซลเซียสมีสัดส่วนของแก๊สไฮโดรเจนและแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ในแก๊สผลิตภัณฑ์น้อยกว่าที่ 300 องศาเซลเซียส ขณะที่การดีออกซิจีเนชันของไบโอออยล์ที่อุณหภูมิ 400-500 องศาเซลเซียส มีสัดส่วนของแก๊สไฮโดรเจนเพิ่มขึ้นและสัดส่วนของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์แต่มีสัดส่วนของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ลดลง และเกิดแก๊สมีเทนมากขึ้นในแก๊สผลิตภัณฑ์ อธิบายได้ว่าการเพิ่มอุณหภูมิในการดีออกซิจีเนชันเป็นการเพิ่มความว่องไวในการเร่งปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยา  $1\%NiMoS/\gamma-Al_2O_3$  ในการกำจัดสารประกอบออกซิเจนในไบโอออยล์แล้วเกิดเป็นผลิตภัณฑ์แก๊สมากขึ้น (รูปที่ 4.10) โดยกลไกการเกิดแก๊สผลิตภัณฑ์แสดงในรูปที่ 4.4 พบว่าแก๊สไฮโดรเจนที่เกิดจากการแตกพันธะของสารอินทรีย์ในไบโอออยล์ (กลไกที่ I) ปฏิกิริยารีฟอร์มมิ่ง (กลไกที่ III) การสลายตัวทางความร้อน (กลไกที่ IV) และปฏิกิริยาออกเตอร์แก๊สชิฟต์ (กลไกที่ V) สามารถเกิดได้มากขึ้นส่งผลให้ในแก๊สผลิตภัณฑ์มีสัดส่วนของแก๊สไฮโดรเจนเพิ่มขึ้น และแก๊สไฮโดรเจนที่เกิดขึ้นบางส่วนสามารถใช้ในการสังเคราะห์มีเทน (กลไกที่ VI) ได้มากขึ้นเมื่อเพิ่มอุณหภูมิ ขณะที่สัดส่วนของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์และแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ลดลงเนื่องจากถูกใช้ไปในการสังเคราะห์แก๊สมีเทน แม้ว่าปฏิกิริยาการสังเคราะห์แก๊สมีเทนจากแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์และจากแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์เป็นปฏิกิริยาคายความร้อน (Exothermic reaction) ที่  $-206.2$  และ  $-165$  กิโลจูลต่อโมล แต่การเพิ่มอุณหภูมิแล้วทำให้ปริมาณแก๊สมีเทนเพิ่มขึ้นสามารถเกิดได้ที่อุณหภูมิต่ำกว่า 527 องศาเซลเซียส (Nikoo และ Amin, 2011) อีกทั้งแก๊สมีเทนสามารถเกิดได้จากการสลายตัวของสารระเหยในรูปของการกำจัดพันธะ  $O-CH_3$  ผ่านปฏิกิริยาโฮโมไลซิส (Homolysis) หรือดีเมทิลเลชัน (Demethylation) ในระหว่างการดีออกซิจีเนชันเชิงเร่งปฏิกิริยาของไบโอออยล์อีกด้วย (Asmadi และคณะ, 2011)

#### 4.4.5 ผลของปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา (1%NiMoS/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)

การศึกษาอิทธิพลของปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาต่อการได้ออกซิเจนชั้นเชิงเร่งปฏิกิริยา ศึกษาโดยใช้ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 0 10 15 20 25 และ 30 กรัม โดยตัวเร่งปฏิกิริยาผ่านการรีดักชันที่อุณหภูมิ 550 องศาเซลเซียส และได้ออกซิเจนชั้นเชิงเร่งปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส ภายใต้อัตราการไหลของแก๊สไนโตรเจน 60 มิลลิลิตรต่อนาที กำหนดให้ความสูงของชั้นเบดคงที่ที่ 5 เซนติเมตร โดยปรับความสูงด้วยแกมมาอะลูมินา ซึ่งคิดเป็นอัตราส่วนโดยน้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยาต่อแกมมาอะลูมินาเท่ากับ 0 0.36 0.50 0.68 0.84 และ 1.0 ตามลำดับ

ผลของปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาต่อร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์ที่ได้ภายหลังการได้ออกซิเจนชั้นเชิงเร่งปฏิกิริยาแสดงดังรูปที่ 4.12 เมื่อพิจารณาผลการทดลองพบว่าการเพิ่ม



**รูปที่ 4.12** ผลของปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาต่อร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์จากการได้ออกซิเจนชั้น (ไบโอออยล์เริ่มต้น = 10 มิลลิลิตร อัตราการป้อนไบโอออยล์ = 0.2 มิลลิลิตรต่อนาที อุณหภูมิในการรีดักชันของตัวเร่งปฏิกิริยา = 550 องศาเซลเซียส อุณหภูมิในการได้ออกซิเจนชั้น = 400 องศาเซลเซียส และอัตราการไหลของแก๊สไนโตรเจน = 60 มิลลิลิตรต่อนาที)



ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาจาก 0 เป็น 30 กรัม ส่งผลให้ร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์เหลวลดลง ในขณะที่ร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์ของแข็งและแก๊สเพิ่มมากขึ้น เนื่องจากการเพิ่มปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาในส่วนของชั้นเบตในเครื่องปฏิกรณ์ทำให้เกิดการดีออกซิจีเนชันของไบโอเอออยล์ได้มากขึ้น ทำให้เกิดการสลายพันธะของสารประกอบออกซิเจนในไบโอเอออยล์เพิ่มขึ้น (Fisk และคณะ, 2009) โมเลกุลของสารประกอบบางส่วนมีขนาดเล็กกลายเป็นผลิตภัณฑ์ในรูปของสารระเหยที่ไม่สามารถควบแน่นได้ ทำให้ได้ผลิตภัณฑ์แก๊สมากขึ้น นอกจากนี้การเพิ่มปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาส่งผลให้ร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์ของแข็งมากขึ้น เนื่องจากการเพิ่มปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นการเพิ่มปริมาณของโลหะนิกเกิลในการดีออกซิจีเนชันเชิงเร่งปฏิกิริยาซึ่งทำให้เกิดการสะสมของโค้กบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาจากการแตกพันธะ C-C ของตำแหน่งกรด (Acid sites) บนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีวงไวต่อปฏิกิริยาแครกกิงได้มากขึ้น (Asmadi และคณะ, 2011)

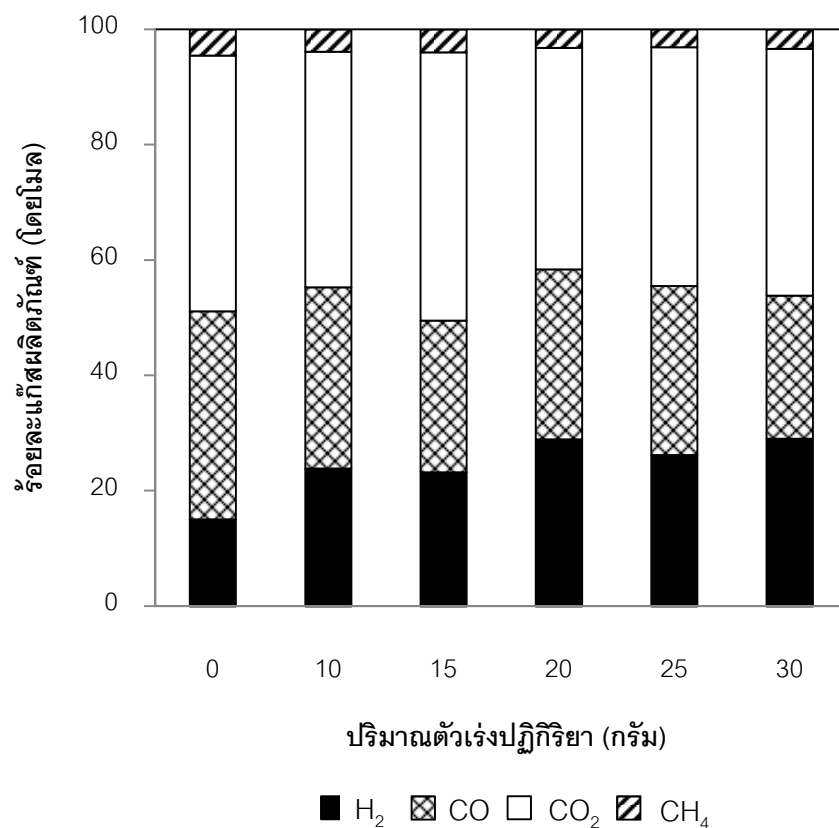
เมื่อพิจารณาการกำจัดออกซิเจนในไบโอเอออยล์จากอัตราส่วนโดยโมลของออกซิเจนต่อคาร์บอนของไบโอเอออยล์หลังการดีออกซิจีเนชันเชิงเร่งปฏิกิริยาดังแสดงในตารางที่ 4.9 พบว่าการเพิ่มปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นการเพิ่มสัดส่วนของปริมาณโลหะที่มีวงไวในการทำปฏิกิริยาในส่วนของชั้นเบตภายในเครื่องปฏิกรณ์ จึงเกิดการดีออกซิจีเนชันเชิงเร่งปฏิกิริยาได้มากขึ้น ทำให้อัตราส่วนโดยโมลของออกซิเจนต่อคาร์บอนในไบโอเอออยล์มีค่าลดลงจาก

**ตารางที่ 4.9** ผลของปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาต่ออัตราส่วนโดยโมลของออกซิเจนต่อคาร์บอนและค่าความเป็นกรดของไบโอเอออยล์ภายหลังการดีออกซิจีเนชัน

ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา (กรัม)	อัตราส่วนโดยโมลของ ออกซิเจนต่อคาร์บอน	ค่าความเป็นกรด (มิลลิกรัมโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ ต่อกรัม)
ไบโอเอออยล์เริ่มต้น	1.09	151
10	0.29	77.2
15	0.24	72.2
20	0.12	51.9
25	0.12	50.2
30	0.11	43.1

0.29 เป็น 0.11 และความเป็นกรดของไบโอออยล์มีค่าลดลงจาก 77.2 เป็น 43.1 มิลลิกรัม โพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ต่อกรัมเมื่อเพิ่มปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา  $1\%NiMoS/\gamma-Al_2O_3$  จาก 10 เป็น 30 กรัม นอกจากนี้เมื่อเปรียบเทียบกับกรดออกซิเจนชั้นโดยใช้เพียงตัวรองรับอะลูมินาที่ไม่มีโลหะฝังบนพื้นผิวที่ความสูงของเบดเท่ากัน (ตารางที่ 4.6) สามารถลดอัตราส่วนโดยโมลของออกซิเจนต่อคาร์บอนเหลือ 0.35 จาก 1.09 ในไบโอออยล์เริ่มต้น แสดงได้ว่าการดีออกซิเจนชั้นโดยมีการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา  $1\%NiMoS/\gamma-Al_2O_3$  ทำให้เกิดการกำจัดสารประกอบออกซิเจนในไบโอออยล์ได้มากกว่าการดีออกซิเจนชั้นด้วยตัวรองรับอะลูมินาที่ไม่มีโลหะฝังบนพื้นผิว

หากพิจารณาองค์ประกอบของแก๊สผลิตภัณฑ์สะสมที่เกิดขึ้นจากการดีออกซิเจนชั้นเชิงเร่งปฏิกิริยาดังแสดงในรูปที่ 4.13 พบว่าการเพิ่มปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาส่งผลต่อการ



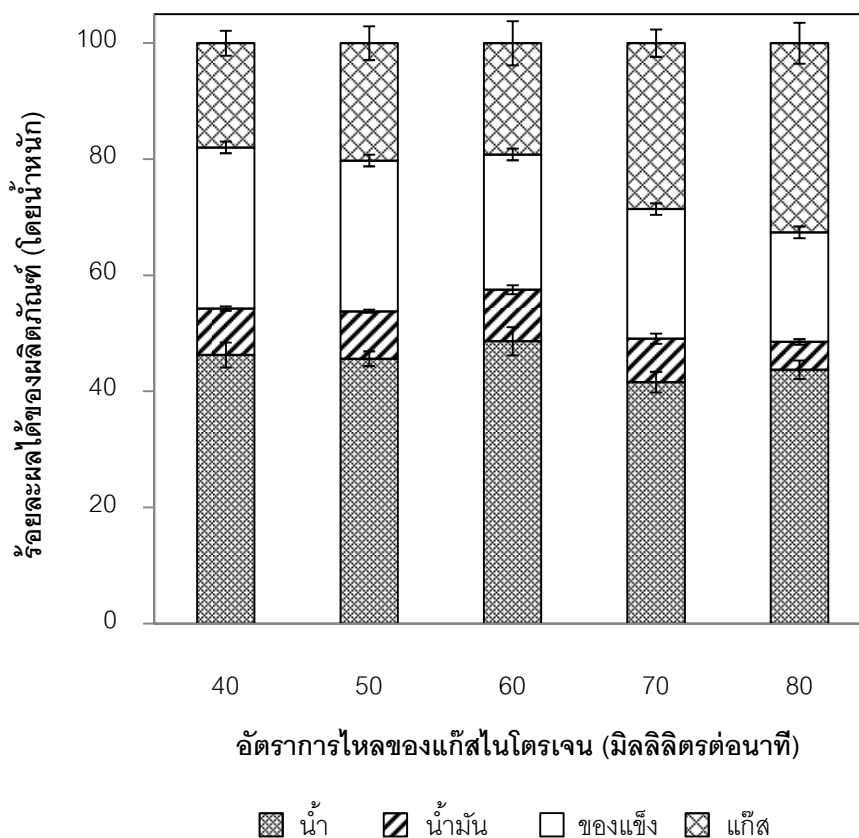
**รูปที่ 4.13** ผลของปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาต่อองค์ประกอบของแก๊สผลิตภัณฑ์จากการดีออกซิเจนชั้น (ไบโอออยล์เริ่มต้น = 10 มิลลิลิตร อัตราการป้อนไบโอออยล์ = 0.2 มิลลิลิตรต่อนาที อุณหภูมิในการรีดักชันของตัวเร่งปฏิกิริยา = 550 องศาเซลเซียส อุณหภูมิในการดีออกซิเจนชั้น = 400 องศาเซลเซียส และอัตราการไหลของแก๊สไนโตรเจน = 60 มิลลิลิตรต่อนาที)

เปลี่ยนแปลงสัดส่วนของแก๊สผลิตภัณฑ์เล็กน้อย พบว่าการเพิ่มปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาทำให้สัดส่วนของแก๊สไฮโดรเจนในแก๊สผลิตภัณฑ์สะสมมีแนวโน้มเพิ่มขึ้นเล็กน้อย เนื่องจากการเพิ่มปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาจาก 10 เป็น 30 กรัม เป็นการเพิ่มสัดส่วนของโลหะนิกเกิลในชั้นเบด ซึ่งโลหะนิกเกิลว่องไวต่อปฏิกิริยาการเกิดได้กหรือปฏิกิริยาพอลิแอโรมาไทเซชัน (Polyaromatization) ซึ่งปฏิกิริยานี้จะปลดปล่อยไฮโดรเจนเรดิคัล ( $\cdot\text{H}$ ) (Asmadi และคณะ, 2011) โดยสัดส่วนของแก๊สไฮโดรเจนในแก๊สผลิตภัณฑ์จะอยู่ในช่วงร้อยละ 23-30 โดยโมล นอกจากนี้การเพิ่มปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาส่งผลให้สัดส่วนของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ลดลงเล็กน้อยจากร้อยละ 31.4 เป็น 24.8 โดยโมล สัดส่วนของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์อยู่ในช่วงร้อยละ 38-42 โดยโมล ขณะที่สัดส่วนของแก๊สมีเทนในแก๊สผลิตภัณฑ์สะสมมีค่าอยู่ในช่วงร้อยละ 3-4 โดยโมล

#### 4.4.6 ผลของอัตราการไหลของแก๊สไนโตรเจน

ผลของอัตราการไหลของแก๊สไนโตรเจน (40-80 มิลลิลิตรต่อนาที) ในการดีออกซิจีเนชันเชิงเร่งปฏิกิริยาต่อร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา  $1\% \text{NiMoS}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  ผ่านการรีดักชันที่อุณหภูมิ 550 องศาเซลเซียส และดีออกซิจีเนชันเชิงเร่งปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส ปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้เท่ากับ 20 กรัม และปรับความสูงของชั้นเบดให้คงที่ที่ 5 เซนติเมตร (อัตราส่วนโดยน้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยาต่อแกมมาอะลูมินาเท่ากับ 2.85)

ร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์แสดงดังรูปที่ 4.14 จากผลการทดลองแสดงให้เห็นว่าเมื่อเพิ่มอัตราการไหลของแก๊สไนโตรเจนจาก 40 เป็น 60 มิลลิลิตรต่อนาที ทำให้อัตราผลได้ของผลิตภัณฑ์เหลวเพิ่มขึ้น เนื่องจากการเพิ่มอัตราการไหลของแก๊สไนโตรเจนส่งผลต่อระยะเวลาที่สารระเหยของไบโอออยล์อยู่ภายในเครื่องปฏิกรณ์ระหว่างการดีออกซิจีเนชัน ทำให้เวลาที่สารระเหยอยู่ภายในเครื่องปฏิกรณ์มีระยเวลาน้อยลงจึงเป็นการลดการเกิดปฏิกิริยาขั้นที่สองของสารระเหย เช่น ปฏิกิริยาการแตกตัวของสารระเหยโมเลกุลใหญ่ไปเป็นสารระเหยที่มีขนาดโมเลกุลเล็กลงแล้วไม่สามารถควบแน่นได้ (Uzun และ Sarioglu, 2009) รวมทั้งปฏิกิริยาคอนเดนเซชันและปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันของของเหลวไปเป็นอนุภาคของแข็งบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาและผิวหน้าของชั้นเบด (Venderbosch และ คณะ, 2010) ทำให้อัตราผลได้ของผลิตภัณฑ์ของแข็งลดลง ดังนั้นการควบคุมระยะเวลาของสารระเหยให้ไหลผ่านไปสู่ส่วนของการควบแน่นเพื่อควบแน่นไอรระเหยให้เป็นของเหลวอย่างเหมาะสมสามารถ



**รูปที่ 4.14** ผลของอัตราการไหลของแก๊สไนโตรเจนต่อร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์จากการดีออกซิเจเนชัน (ไบโอไฮดรอลิซิสเริ่มต้น = 10 มิลลิลิตร อัตราการป้อนไบโอไฮดรอลิซิส = 0.2 มิลลิลิตรต่ออนาที อุณหภูมิในการรีดักชันของตัวเร่งปฏิกิริยา = 550 องศาเซลเซียส อุณหภูมิในการดีออกซิเจเนชัน = 400 องศาเซลเซียส และอัตราการไหลของแก๊สไนโตรเจน = 60 มิลลิลิตรต่ออนาที)

เพิ่มร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์เหลวให้มากขึ้น เมื่อพิจารณาที่อัตราการไหลของแก๊สไนโตรเจนเท่ากับ 60 มิลลิลิตรต่ออนาที จะได้รับร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์เหลวมากที่สุด คือ ร้อยละ 57.5 โดยน้ำหนัก (ร้อยละของน้ำ = 48.7 และร้อยละของน้ำมัน = 8.88 โดยน้ำหนัก) แต่เมื่อเพิ่มอัตราการไหลของแก๊สไนโตรเจนมากขึ้นทำให้ร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์เหลวลดลง แต่ร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์แก๊สเพิ่มขึ้น เนื่องจากอัตราการไหลของแก๊สไนโตรเจนมากขึ้นส่งผลให้สารระเหยไหลจากส่วนของการทำปฏิกิริยาซึ่งมีอุณหภูมิสูงผ่านไปสู่ส่วนของการควบแน่นที่อุณหภูมิต่ำโดยการพาของแก๊สไนโตรเจนอย่างรวดเร็วก่อนการควบแน่นทำให้สารระเหยไม่สามารถควบแน่นได้จึงกลายเป็นผลิตภัณฑ์ในรูปของแก๊สมากกว่า (Abnisa และคณะ, 2011; Venderbosch และคณะ, 2010)

เมื่อพิจารณาผลของอัตราการไหลของแก๊สไนโตรเจนต่ออัตราส่วนโดยโมลของออกซิเจนต่อคาร์บอน พบว่าการเพิ่มอัตราการไหลของแก๊สไนโตรเจนทำให้สารระเหยของไบโอออยล์ไหลออกจากส่วนของการดีออกซิจีเนชันอย่างรวดเร็ว ทำให้ระยะเวลาของสารระเหยที่สัมผัสกับพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาลดลง จึงเกิดการดีออกซิจีเนชันเชิงเร่งปฏิกิริยาของสารประกอบออกซิเจนได้น้อยลงดังแสดงในตารางที่ 4.10 โดยอัตราส่วนโดยโมลของออกซิเจนต่อคาร์บอนมีค่าเพิ่มขึ้นจาก 0.11 เป็น 0.22 และค่าความเป็นกรดของไบโอออยล์มีค่าเพิ่มขึ้นจาก 50.0 เป็น 62.9 มิลลิกรัมโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ต่อกรัม เมื่อเพิ่มอัตราการไหลของแก๊สไนโตรเจนจาก 40 เป็น 80 มิลลิลิตรต่อนาที

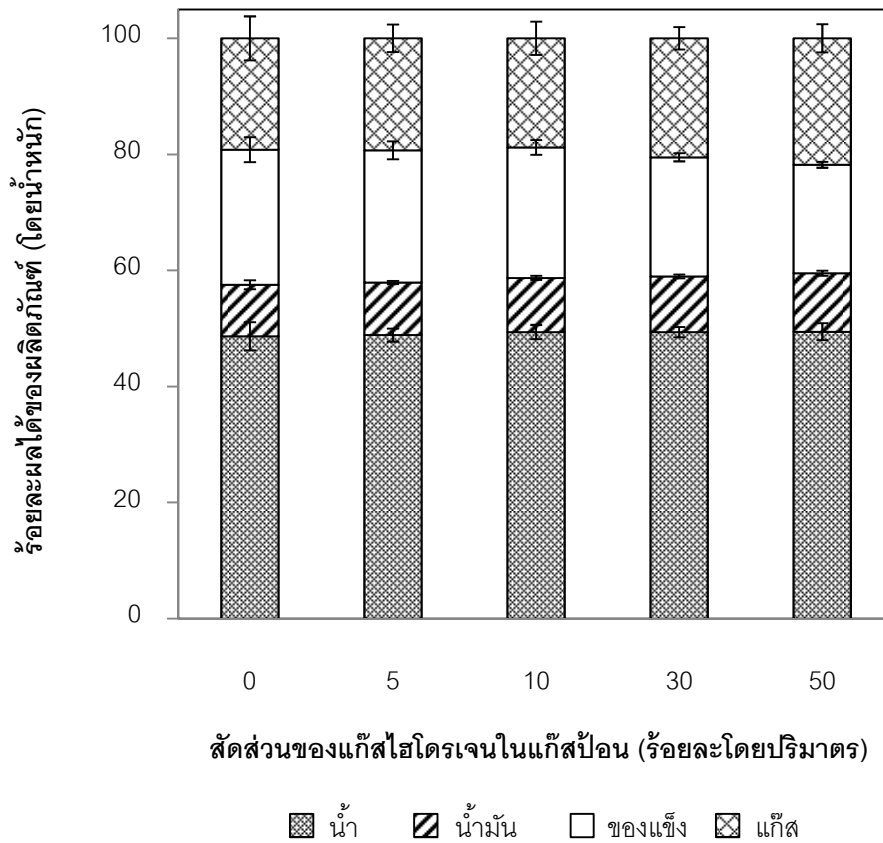
#### 4.4.7 ผลของสัดส่วนแก๊สไฮโดรเจนในแก๊สป้อนในการดีออกซิจีเนชันเชิงเร่งปฏิกิริยา

ผลของสัดส่วนแก๊สไฮโดรเจนในแก๊สป้อน ได้แก่ ร้อยละ 5 10 30 และ 50 โดยปริมาตรต่อร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์และอัตราส่วนโดยโมลของออกซิเจนต่อคาร์บอนในไบโอออยล์ที่ได้จากการดีออกซิจีเนชันเชิงเร่งปฏิกิริยาโดยทำการทดลองโดยใช้อัตราการไหลของแก๊สป้อนคงที่ที่ 60 มิลลิลิตรต่อนาที ตัวเร่งปฏิกิริยา 1%NiMoS $\gamma$ -Al $_2$ O $_3$  ผ่านการรีดักชันที่อุณหภูมิ 550 องศาเซลเซียส และดีออกซิจีเนชันเชิงเร่งปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส ปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้เท่ากับ 20 กรัม และปรับความสูงของชั้นเบดให้คงที่ที่ 5 เซนติเมตรด้วยแกมมาอะลูมินา (อัตราส่วนโดยน้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยาต่อแกมมาอะลูมินาเท่ากับ 2.85)

**ตารางที่ 4.10** ผลของอัตราการไหลของแก๊สไนโตรเจนต่ออัตราส่วนโดยโมลของออกซิเจนต่อคาร์บอนและค่าความเป็นกรดของไบโอออยล์ภายหลังการดีออกซิจีเนชัน

อัตราการไหลของแก๊ส ไนโตรเจน (มิลลิลิตรต่อนาที)	อัตราส่วนโดยโมลของ ออกซิเจนต่อคาร์บอน	ค่าความเป็นกรด (มิลลิกรัมโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ ต่อกรัม)
ไบโอออยล์เริ่มต้น	1.09	151
40	0.11	50.0
50	0.12	50.8
60	0.12	51.9
70	0.16	58.0
80	0.22	62.9

ผลของสัดส่วนแก๊สไฮโดรเจนในแก๊สป้อนต่อร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์แสดงดังรูปที่ 4.15 พบว่าการดีออกซิเจนชั้นเชิงเร่งปฏิกิริยาที่มีการป้อนแก๊สไฮโดรเจนร่วมกับไนโตรเจนในการดีออกซิเจนชั้นส่งผลให้ร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์เหลวมีค่าเพิ่มขึ้นเล็กน้อย โดยร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์ของแข็งลดลงเล็กน้อยเมื่อเปรียบเทียบกับปฏิกิริยาที่ใช้เพียงแก๊สไนโตรเจนเป็นแก๊สตัวพาเพียงอย่างเดียว อธิบายได้ว่าการมีแก๊สไฮโดรเจนในแก๊สป้อนช่วยยับยั้งการเกิดของแข็งหรือโค้กผ่านปฏิกิริยารีพอลิเมอไรเซชันของสารระเหย อีกทั้งแก๊สไฮโดรเจนยังช่วยในการเกิดปฏิกิริยาไฮโดรแครกกิง (Hydrocracking) ของสารประกอบไนโบไอออยล์ (Venderbosch และคณะ, 2010) และช่วยในการสลายตัว



รูปที่ 4.15 ผลของสัดส่วนแก๊สไฮโดรเจนในแก๊สป้อนต่อร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์จากการดีออกซิเจนชั้น (ไบโอออยล์เริ่มต้น = 10 มิลลิลิตร อัตราการป้อนไบโอออยล์ = 0.2 มิลลิลิตรต่อนาที อุณหภูมิในการรีดักชันของตัวเร่งปฏิกิริยา = 550 องศาเซลเซียส อุณหภูมิในการดีออกซิเจนชั้น = 400 องศาเซลเซียส ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา = 20 กรัม และอัตราการไหลของแก๊สไนโตรเจน = 60 มิลลิลิตรต่อนาที)

ของได้ผ่านปฏิกิริยาแกซีฟิชั่นของคาร์บอนในรูปของแข็งให้เปลี่ยนไปอยู่ในรูปของสารระเหยที่มีขนาดโมเลกุลเล็กและสามารถควบแน่นเป็นของเหลวได้โดยที่สารระเหยบางส่วนจากการสลายตัวมีขนาดโมเลกุลขนาดเล็กที่ไม่สามารถควบแน่นเป็นของเหลวได้จะกลายเป็นผลิตภัณฑ์ในส่วนของแก๊ส ทำให้ภายหลังการดีออกซิเจนชันเชิงเร่งปฏิกิริยาโดยมีแก๊สไฮโดรเจนร่วมในแก๊สป้อนมีร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์เหลวและแก๊สเพิ่มขึ้น ในขณะที่ร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์ของแข็งลดลง นอกจากนี้การมีแก๊สไฮโดรเจนในแก๊สป้อนระหว่างการดีออกซิเจนชันเชิงเร่งปฏิกิริยาช่วยลดการเกิดโค้กบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาผ่านปฏิกิริยาไฮโดรจีเนชันของตัวเร่งปฏิกิริยา  $1\%NiMoS/\gamma-Al_2O_3$  ซึ่งโลหะนิกเกิลมีความไวต่อปฏิกิริยานี้ (Marafi และคณะ, 2007; Xiong และคณะ, 2011) มากขึ้นในภาวะที่มีปริมาณของแก๊สไฮโดรเจนสูงขึ้น ดังนั้นโมเลกุลของไฮโดรคาร์บอนที่ไม่อิ่มตัวในไบโอออยล์จะถูกเปลี่ยนให้โครงสร้างมีความอิ่มตัวมากขึ้น และภาวะที่มีปริมาณของแก๊สไฮโดรเจนยังเพิ่มการแตกตัวของโมเลกุลในไบโอออยล์ จึงส่งผลให้มีร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์เหลวและแก๊สมากขึ้น เมื่อพิจารณาร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์เหลวพบว่าเมื่อเพิ่มสัดส่วนของแก๊สไฮโดรเจนในแก๊สป้อนเป็นที่สัดส่วนร้อยละ 50 โดยปริมาตร ส่งผลให้ได้ร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์เหลวเพิ่มขึ้นเป็นร้อยละ 10.1 โดยน้ำหนัก เมื่อเปรียบเทียบกับระบบที่ไม่ใช้แก๊สไฮโดรเจนซึ่งจะมีร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์เหลวเท่ากับ 8.88 โดยน้ำหนัก

เมื่อพิจารณาอิทธิพลของแก๊สไฮโดรเจนต่อการดีออกซิเจนชันเชิงเร่งปฏิกิริยาของไบโอออยล์ดังแสดงตารางที่ 4.11 พบว่าการกำจัดออกซิเจนในไบโอออยล์เพิ่มสูงขึ้นเมื่อเพิ่มสัดส่วนของแก๊สไฮโดรเจนในแก๊สป้อนจากร้อยละ 0-50 โดยปริมาตร โดยที่อัตราส่วนโดยโมลของออกซิเจนต่อคาร์บอนมีค่าลดลงเล็กน้อยจาก 0.12 เป็น 0.11 และค่าความเป็นกรดในไบโอออยล์มีค่าลดลงจาก 51.9 เป็น 36.3 มิลลิกรัมโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ต่อกรัมสารประกอบออกซิเจนในไบโอออยล์ถูกกำจัดได้มากขึ้น เนื่องจากการป้อนแก๊สไฮโดรเจนในระบบของการดีออกซิเจนชันเชิงเร่งปฏิกิริยานั้น แก๊สไฮโดรเจนจะถูกใช้ในหลายปฏิกิริยาระหว่างการกำจัดออกซิเจน (Bykova และคณะ, 2012; Zhao และคณะ, 2009) ได้แก่ ปฏิกิริยาดีไฮเดรชัน ปฏิกิริยาไฮโดรจีเนชันของพันธะที่ไม่อิ่มตัวในไบโอออยล์ ปฏิกิริยาไฮโดรจีเนชันของพันธะ C-O ซึ่งสารประกอบออกซิเจนในไบโอออยล์ใช้แก๊สไฮโดรเจนไปในการแตกพันธะ C-O และเกิดผลิตภัณฑ์น้ำขึ้นจากการแตกพันธะนี้ (Davda และคณะ, 2005) อีกทั้งแก๊สไฮโดรเจนยังถูกใช้ในปฏิกิริยาไฮโดรดีออกซิเจนชันจากการเร่งปฏิกิริยาของโลหะ

**ตารางที่ 4.11** ผลของสัดส่วนของแก๊สไฮโดรเจนในแก๊สป้อนต่ออัตราส่วนโดยโมลของออกซิเจนต่อคาร์บอนและค่าความเป็นกรดของไบโอออยล์ภายหลังการดีออกซิจีเนชัน

สัดส่วนของแก๊สไฮโดรเจน ในแก๊สป้อน (ร้อยละโดยปริมาตร)	อัตราส่วนโดยโมลของ ออกซิเจนต่อคาร์บอน	ค่าความเป็นกรด (มิลลิกรัมโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ ต่อกรัม)
ไบโอออยล์เริ่มต้น	1.09	151
0	0.12	51.9
5	0.12	51.3
10	0.12	50.8
30	0.11	40.8
50	0.11	36.3

โมลิตินัมบนตัวเร่งปฏิกิริยา โดยจะเกิดการกำจัดออกซิเจนออกจากไบโอออยล์ในรูปของน้ำ (Kubicka และ Kaluza, 2010)

#### 4.4.8 ผลของปริมาณของนิกเกิล-โมลิตินัมซัลไฟด์บนตัวรองรับแกมมาอะลูมินา

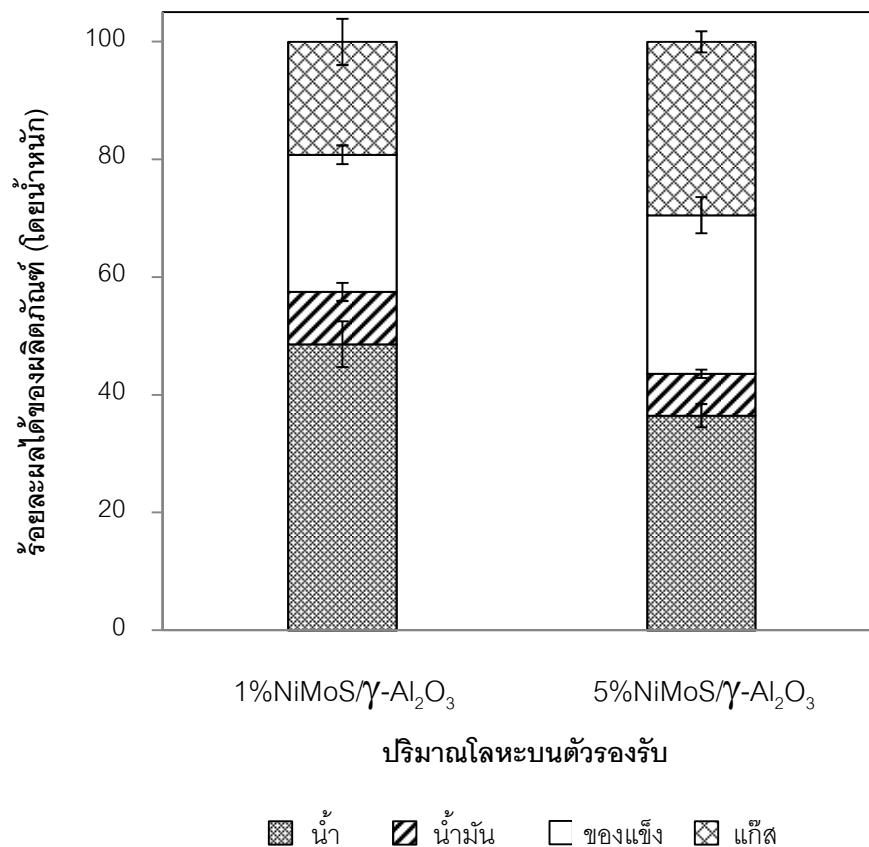
ผลของปริมาณของโลหะบนตัวรองรับของตัวเร่งปฏิกิริยา NiMoS/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ได้แก่ ปริมาณร้อยละ 1 โดยน้ำหนัก (1%NiMoS/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) และปริมาณร้อยละ 5 โดยน้ำหนัก (5%NiMoS/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) ต่อร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์และอัตราส่วนโดยโมลของออกซิเจนต่อคาร์บอนในไบโอออยล์ที่ผ่านการดีออกซิจีเนชัน ศึกษาโดยให้ตัวเร่งปฏิกิริยาผ่านการรีดักชันที่อุณหภูมิ 550 องศาเซลเซียส อุณหภูมิในการดีออกซิจีเนชัน 400 องศาเซลเซียส อัตราการไหลของแก๊สไฮโดรเจนเท่ากับ 60 มิลลิลิตรต่อนาที ปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้เท่ากับ 20 กรัม ปรับความสูงของชั้นเบดให้คงที่ที่ 5 เซนติเมตรด้วยแกมมาอะลูมินา (อัตราส่วนโดยน้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยาต่อแกมมาอะลูมินาเท่ากับ 2.85)

ผลของปริมาณของโลหะบนตัวรองรับต่อร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์แสดงดังรูปที่ 4.16 พบว่าการเพิ่มปริมาณของโลหะนิกเกิล-โมลิตินัมซัลไฟด์บนตัวรองรับแกมมาอะลูมินาส่งผลให้ร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์ของแข็งและแก๊สเพิ่มขึ้น แต่ร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์เหลว



ลดลง เนื่องจากการเพิ่มปริมาณของโลหะเป็นร้อยละ 5 โดยน้ำหนัก ( $5\%NiMoS/\gamma-Al_2O_3$ ) เป็นการเพิ่มปริมาณของโลหะนิกเกิลบนตัวเร่งปฏิกิริยาด้วย ซึ่งโลหะนิกเกิลส่งผลทำให้เกิดได้กับพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยามากขึ้น จึงมีผลทำให้ปริมาณของแข็งภายหลังการดีออกซิเจนเพิ่มขึ้นเมื่อเทียบกับการดีออกซิเจนด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา  $1\%NiMoS/\gamma-Al_2O_3$  และของแข็งที่เกิดขึ้นบางส่วนจะเกิดปฏิกิริยาการแตกตัวขั้นที่สองไปเป็นสารระเหยโมเลกุลขนาดเล็กไปอยู่ในรูปของแก๊สที่ไม่สามารถควบแน่นได้

เมื่อพิจารณาผลของปริมาณของโลหะต่อการกำจัดออกซิเจนในไบโอออยล์ดังแสดงเป็นอัตราส่วนโดยโมลของออกซิเจนต่อคาร์บอนในตารางที่ 4.12 จะเห็นว่าอัตราส่วน



**รูปที่ 4.16** ผลของปริมาณโลหะบนตัวรองรับต่อร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์จากการดีออกซิเจนชั้น (ไบโอออยล์เริ่มต้น = 10 มิลลิลิตร อัตราการป้อนไบโอออยล์ = 0.2 มิลลิลิตรต่อนาที อุณหภูมิในการรีดักชันของตัวเร่งปฏิกิริยา = 550 องศาเซลเซียส อุณหภูมิในการดีออกซิเจนชั้น = 400 องศาเซลเซียส ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา = 20 กรัม อัตราการไหลของแก๊สไนโตรเจน = 60 มิลลิลิตรต่อนาที)

**ตารางที่ 4.12** ผลของปริมาณโลหะบนตัวรองรับต่ออัตราส่วนโดยโมลของออกซิเจนต่อคาร์บอนและค่าความเป็นกรดของไบโอออกไซด์ภายหลังการดีออกซิเจนชั้น

ปริมาณโลหะบนตัวรองรับ	อัตราส่วนโดยโมลของออกซิเจนต่อคาร์บอน	ค่าความเป็นกรด (มิลลิกรัมโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ต่อกรัม)
ไบโอออกไซด์เริ่มต้น	1.09	151
1%NiMoS/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.12	51.9
5%NiMoS/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.22	61.7

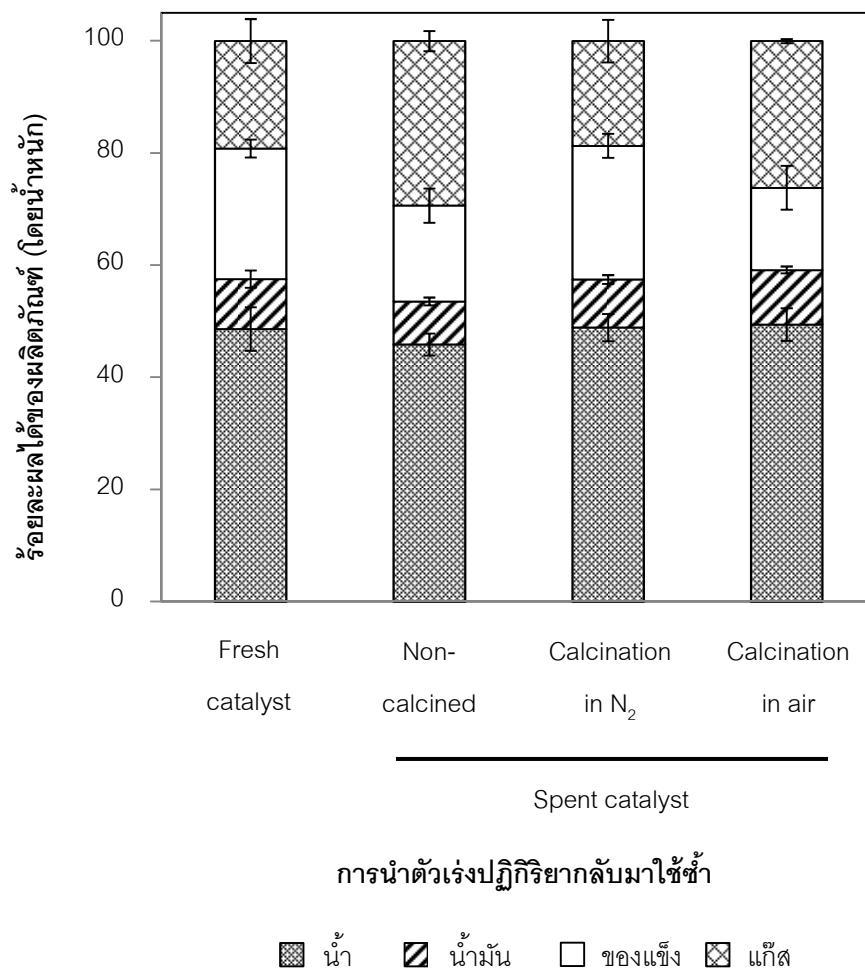
โดยโมลของออกซิเจนต่อคาร์บอนจากการดีออกซิเจนชั้นเชิงเร่งปฏิกิริยาด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา 5%NiMoS/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> เท่ากับ 0.22 ซึ่งมีค่าสูงกว่าเมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 1%NiMoS/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ที่มีอัตราส่วนโดยโมลของออกซิเจนต่อคาร์บอนในไบโอออกไซด์เท่ากับ 0.12 เนื่องจากการเพิ่มปริมาณของโลหะบนตัวรองรับอาจทำให้โลหะมีการกระจายตัวที่ไม่ดีบนพื้นผิวของตัวรองรับและเกิดการรวมกลุ่มกันของโลหะเป็นอนุภาคที่มีขนาดใหญ่ขึ้น (Agglomeration) ทำให้ตำแหน่งที่ว่างไวในการเร่งปฏิกิริยาบางส่วนถูกปิดบังเนื่องจากปริมาณโลหะที่มากเกินไป จึงทำให้ความว่างไวในการเร่งปฏิกิริยาดีออกซิเจนชั้นลดลง (Biswas และ Kunzru, 2007)

#### 4.4.9 การนำตัวเร่งปฏิกิริยากลับมาใช้ซ้ำในการดีออกซิเจนชั้นเชิงเร่งปฏิกิริยา

การนำตัวเร่งปฏิกิริยากลับมาใช้ซ้ำในการดีออกซิเจนชั้นเชิงเร่งปฏิกิริยา ศึกษาโดยการนำตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในการดีออกซิเจนชั้นแล้วกลับมาใช้ซ้ำโดยไม่ผ่านการเผาที่อุณหภูมิสูง (Non calcined) และผ่านการเผาตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้แล้วในอากาศ (Calcination in air) และในบรรยากาศของแก๊สไนโตรเจน (Calcination in N<sub>2</sub>) ที่อุณหภูมิ 700 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 3 ชั่วโมง โดยที่อุณหภูมิที่ใช้ในการรีดักชันของตัวเร่งปฏิกิริยา 550 องศาเซลเซียส อุณหภูมิในการดีออกซิเจนชั้น 400 องศาเซลเซียส และอัตราการไหลของแก๊สไนโตรเจนเท่ากับ 60 มิลลิลิตรต่อนาที

สำหรับการเผาตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้แล้วจะเผาที่อุณหภูมิ 700 องศาเซลเซียสก่อนนำกลับมาใช้ซ้ำในการดีออกซิเจนชั้นเชิงเร่งปฏิกิริยาเพื่อกำจัดโค้กที่เกิดขึ้นบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา (Vitolo และคณะ, 2001) ซึ่งโค้กที่สะสมอยู่บนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยานี้ส่งผลให้

พื้นที่ผิวส่วนที่ว่องไวในการเร่งปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาลดลง และทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาเสื่อมสภาพเร็ว (Marafi และคณะ, 2007; Cecilla และคณะ, 2013) รูปที่ 4.17 แสดงร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์ภายใต้การเร่งปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาออกซิเจนชั้นเชิงเร่งปฏิกิริยาโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 1%NiMoS/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ที่ผ่านการใช้งานในการเร่งปฏิกิริยาออกซิเจนชั้นแล้วกลับมาใช้ซ้ำ (Spent catalyst) และเปรียบเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาที่ยังไม่ผ่านการใช้ (Fresh catalyst) จากผลการทดลองพบว่าเมื่อนำตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้แล้วกลับมาใช้ซ้ำโดยที่ไม่ผ่านการเผาก่อน มีร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์เหลวและของแข็งลดลง ในขณะที่ร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์



**รูปที่ 4.17** การนำตัวเร่งปฏิกิริยากลับมาใช้ซ้ำต่อร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์จากการออกซิเจนชั้น (ไบโอเอทanolเริ่มต้น = 10 มิลลิลิตร อัตราการป้อนไบโอเอทanol = 0.2 มิลลิลิตรต่อเวลาที่ อุณหภูมิในการรีดักชันของตัวเร่งปฏิกิริยา = 550 องศาเซลเซียส อุณหภูมิในการออกซิเจนชั้น = 400 องศาเซลเซียส และอัตราการไหลของแก๊สไนโตรเจน = 60 มิลลิลิตรต่อเวลาที่)

แก๊สเพิ่มขึ้น เนื่องจากสารระเหยของไบโอออยล์ภายหลังการดีออกซิจีเนชันจะไหลผ่านส่วนของชั้นเบตได้ยากขึ้นเนื่องจากชั้นเบตเกิดการอุดตันจากอนุภาคของแข็งหรือไค้ที่เกิดขึ้นและพอกพูนอยู่บนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา ทำให้เกิดการสะสมของสารระเหยของไบโอออยล์เหนือชั้นเบตภายในเครื่องปฏิกรณ์แล้วเกิดปฏิกิริยาการแตกตัวชั้นที่สองของสารระเหยเป็นสารระเหยที่มีขนาดโมเลกุลเล็กลงไม่สามารถควบแน่นเป็นของเหลวได้สารระเหยโมเลกุลเล็กนั้นจึงเป็นผลิตภัณฑ์ในรูปของแก๊ส

สำหรับการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา  $1\% \text{NiMoS}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  ที่ผ่านการใช้งานแล้วและนำมาเผาภายใต้บรรยากาศของแก๊สไนโตรเจนและอากาศก่อนนำกลับมาใช้ซ้ำในการดีออกซิจีเนชันไม่ส่งผลต่อร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์เหลวเมื่อเทียบการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ไม่ผ่านการใช้งานโดยมีค่าร้อยละผลได้คงที่ร้อยละ 57-59 โดยน้ำหนัก แต่พบว่าการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านการเผาในบรรยากาศของอากาศมีปริมาณของแข็งลดลง แต่มีปริมาณของแก๊สมากขึ้น เนื่องจากตัวเร่งปฏิกิริยาใช้แล้วที่ผ่านการเผาในอากาศจะทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงรูปของสารประกอบซัลไฟด์ไปอยู่ในรูปของสารประกอบออกไซด์และเกิดการสูญเสียโลหะนิกเกิล-โมลิบดีนัมซัลไฟด์ที่ฝังบนพื้นผิวของตัวรองรับอะลูมินา ทำให้การเกิดไค้บนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาลดลงเนื่องจากการลดลงของปริมาณโลหะนิกเกิลบนตัวรองรับอะลูมินาจึงส่งผลให้ร้อยละผลได้ของแข็งมีค่าลดลง ทำให้สารระเหยของไบโอออยล์หลังการดีออกซิจีเนชันสามารถควบแน่นเป็นผลิตภัณฑ์เหลวได้มากขึ้นโดยไม่เกิดการพอลิเมอไรเซชันของโมเลกุลของไบโอออยล์ไปเป็นของแข็ง และสารระเหยของไบโอออยล์บางส่วนเกิดการแตกตัวเนื่องจากตำแหน่งที่เป็นกรดของพื้นผิวอะลูมินาซึ่งมีการฝังของโลหะที่ลดลงเนื่องจากเกิดการสูญเสียของโลหะบางส่วนระหว่างการเผาในอากาศก่อนนำมาใช้ซ้ำ จึงทำให้มีปริมาณของแก๊สผลิตภัณฑ์เพิ่มขึ้น

เมื่อพิจารณาผลของการกำจัดออกซิเจนจากค่าอัตราส่วนโดยโมลของออกซิเจนต่อคาร์บอนดังแสดงในตารางที่ 4.13 เห็นได้ว่าการดีออกซิจีเนชันเชิงเร่งปฏิกิริยาด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านการใช้งานแล้วมีความว่องไวในการเร่งปฏิกิริยาลดลง โดยไบโอออยล์ที่ผ่านการดีออกซิจีเนชันมีอัตราส่วนโดยโมลของออกซิเจนต่อคาร์บอนสูงกว่าไบโอออยล์ที่ผ่านการดีออกซิจีเนชันด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาที่ยังไม่ผ่านการใช้งาน ซึ่งการดีออกซิจีเนชันด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้แล้วโดยผ่านการเผาภายใต้บรรยากาศของแก๊สไนโตรเจนสามารถกำจัดออกซิเจนในไบโอออยล์ได้มากกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาใช้แล้วที่ผ่านการเผาในอากาศ โดยมีอัตราส่วนโดยโมลของออกซิเจนต่อคาร์บอนเท่ากับ 0.19 ในขณะที่ไบโอออยล์ภายหลังการดีออกซิจีเนชันด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้แล้วโดยผ่านการเผาภายใต้บรรยากาศของอากาศจะมี

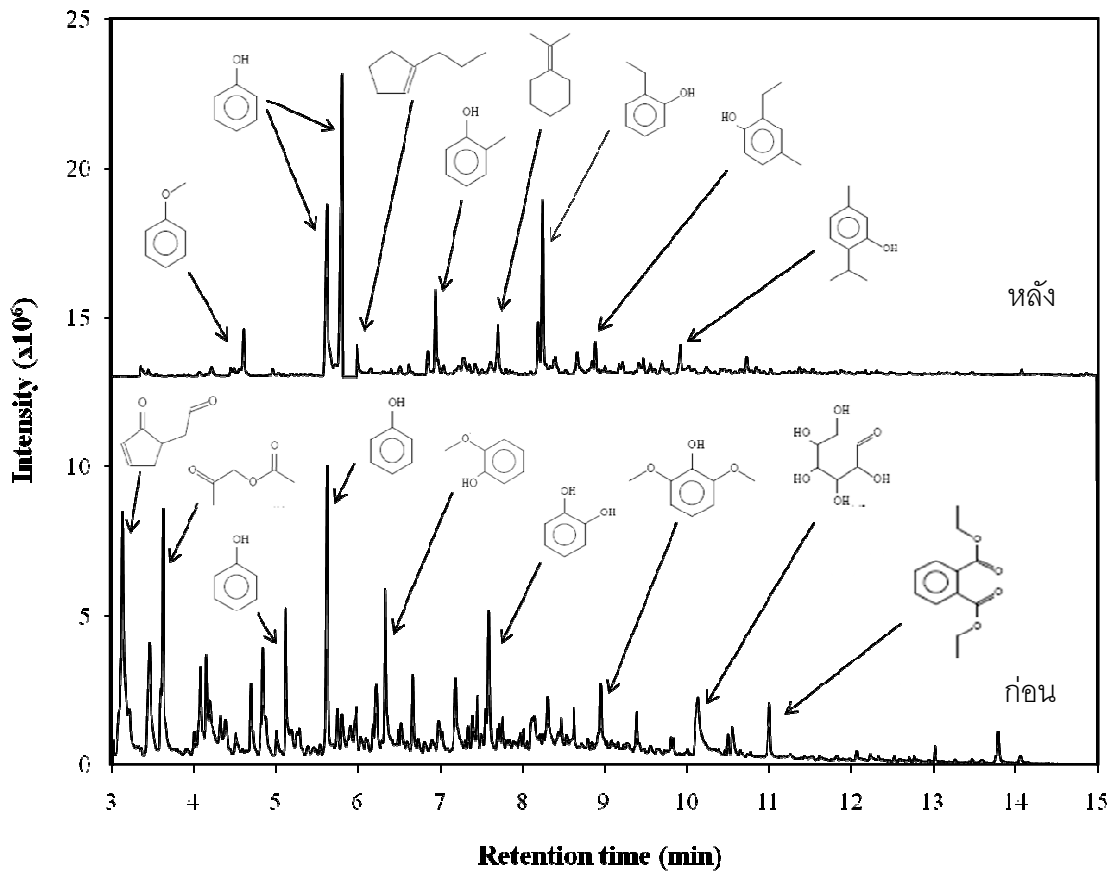
อัตราส่วนโดยโมลของออกซิเจนต่อคาร์บอนเท่ากับ 0.29 ซึ่งกำจัดออกซิเจนในไบโอออยล์ได้น้อยกว่า เนื่องจากสารประกอบโมลิบดีนัมซัลไฟด์ (Molybdenum sulfide, MoS<sub>2</sub>) บนตัวเร่งปฏิกิริยา 1%NiMoS/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ถูกเปลี่ยนรูปไปอยู่ในรูปของสารประกอบออกไซด์ในระหว่างการเผา และปลดปล่อยแก๊สซัลเฟอร์ไดออกไซด์ (Sulfur dioxide, SO<sub>2</sub>) ซึ่งทำให้เกิดการสูญเสียโมลิบดีนัมในรูปที่มีความว่องไวต่อการดีออกซิเจนขึ้น สำหรับการเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาเกิดขึ้นเนื่องจากการหลอมของโลหะ (Sintering) ความเป็นพิษของตัวเร่งปฏิกิริยา (Poisoning) (Cecilla และคณะ, 2013) การเกิดโค้กและการถูกบดบังของส่วนที่ว่องไวในการเร่งปฏิกิริยาการกำจัดสารประกอบออกซิเจน (Ma และคณะ, 2011) รวมทั้งปริมาณน้ำที่มีอยู่มากในไบโอออยล์เริ่มต้นจากการไพโรไลซิสส่งผลต่อตัวรองรับอะลูมินา ทำให้อะลูมินาเปลี่ยนไปอยู่ในรูปของไฮดรอกไซด์ทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยามีความว่องไวลดลงหรือเกิดการเสื่อมสภาพ (Venderbosch และคณะ, 2010)

**ตารางที่ 4.13** ผลของการนำตัวเร่งปฏิกิริยากลับมาใช้ซ้ำต่ออัตราส่วนโดยโมลของออกซิเจนต่อคาร์บอนและค่าความเป็นกรดของไบโอออยล์ภายหลังการดีออกซิเจนขึ้น

การนำตัวเร่งปฏิกิริยากลับมาใช้ซ้ำ	อัตราส่วนโดยโมลของออกซิเจนต่อคาร์บอน	ค่าความเป็นกรด (มิลลิกรัมโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ต่อกรัม)
ไบโอออยล์เริ่มต้น	1.09	151
Fresh catalyst	0.16	51.9
Spent catalyst		
- Non calcined	0.23	66.7
- Calcination in N <sub>2</sub>	0.19	61.1
- Calcination in air	0.29	74.6

#### 4.5 องค์ประกอบของไบโอออยล์ก่อนและหลังการดีออกซิจีเนชัน

การวิเคราะห์องค์ประกอบของไบโอออยล์ด้วยเทคนิคแก๊สโครมาโตกราฟี-แมสเปกโทรสโกปีของไบโอออยล์ก่อนและหลังการดีออกซิจีเนชันเชิงเร่งปฏิกิริยาด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา 1%NiMoS/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ที่ผ่านการรีดักชันที่อุณหภูมิ 550 องศาเซลเซียส และทำการดีออกซิจีเนชันที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส ภายใต้อัตราการไหลของแก๊สไนโตรเจนเท่ากับ 60 มิลลิลิตรต่อนาที มีค่าอัตราส่วนโดยโมลของออกซิเจนต่อคาร์บอน 0.11 (ตารางที่ 4.8) แสดงดังรูปที่ 4.18 พบว่าไบโอออยล์เริ่มต้นประกอบด้วยสารประกอบออกซิเจนเชิงซ้อนในไบโอออยล์ซึ่งประกอบด้วยสารประกอบแอลดีไฮด์ (Aldehydes) เช่น 3-ไซโคลเพนทีน-1-อะซีตัลดีไฮด์ (3-cyclopentene-1-acetaldehyde) (3.13 นาที) สารประกอบคีโตน (Ketones) เช่น 1-ไฮดรอกซี-2-โพรพานอน (1-hydroxy-2-propanone) (3.62 นาที) เฮกโซส (Hexose) (10.142 นาที) ไดเมทิลฟอสทาเลต (Diethyl phthalate) (11.008 นาที) และส่วนมากประกอบด้วยโครงสร้างของฟีนอล (Phenol) และอนุพันธ์ของฟีนอล (Phenol derivatives) เช่น 2-เมทอกซี-ฟีนอล (2-Methoxy-phenol) หรือออโร-กัวอะคอล (o-Guaiacol) (6.33 นาที) 1,2-เบนซีนไดออล (1,2-Benzenediol) หรือไพโรคาทีคอล (Pyrocatechol) (7.55 นาที) และ 2,6-ไดเมทอกซี-ฟีนอล (2,6-Dimethoxy-phenol) หรือไซริงคอล (Syringol) (8.96 นาที) โดยสารประกอบออกซิเจนเหล่านี้เกิดจากการสลายตัวของโครงสร้างเฮมิเซลลูโลส เซลลูโลส และลิกนินในกะลาปาล์มระหว่างการไพโรไลซิส และหมู่ฟังก์ชันไฮดรอกซิลหรือ -OH (Hydroxyl group) เกิดจากการสลายตัวของโครงสร้างของลิกนินซึ่งมีอยู่มากในกะลาปาล์ม และเมื่อพิจารณาองค์ประกอบเหล่านี้เปรียบเทียบกับองค์ประกอบจากโครมาโตแกรมของไบโอออยล์ภายหลังการดีออกซิจีเนชันเชิงเร่งปฏิกิริยาพบว่ามีแนวโน้มลดลงหรือไม่ปรากฏ นอกจากนี้ภายหลังการดีออกซิจีเนชันยังพบองค์ประกอบของฟีนอล 2-เมทิล-ฟีนอล (2-Methyl-phenol) หรือออโร-ครีซอล (o-Cresol) (5.98 นาที) และเมทอกซีเบนซีน (Methoxybenzene) (4.23 นาที) หมู่ฟังก์ชันเมทอกซีหรือ -OCH<sub>3</sub> (Methoxy group) จะเกิดปฏิกิริยาดีเมทิลเลชัน (Demethylation, DME) โดยปฏิกิริยาไฮโดรจีโนไลซิส (Hydrogenolysis) ของพันธะ C<sub>aromatic</sub>-OCH<sub>3</sub> ในโครงสร้างแโรมาติกของกัวอะคอลและเกิดเป็นคาทีคอล โดยปลดปล่อยแก๊สมีเทนในระหว่างปฏิกิริยาดังกล่าว หรืออาจเกิดปฏิกิริยาดีเมทอกซีเลชัน (Demethoxylation) ผ่านกลไกการแตกพันธะของ C<sub>aromatic</sub>-OCH<sub>3</sub> แล้วเกิดเป็นผลิตภัณฑ์ในรูปแบบของฟีนอลและน้ำหรือเมทานอล ซึ่งปฏิกิริยาเหล่านี้สามารถเกิดได้ด้วยการเร่งปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาจำพวกกรด เช่น แกมมาอะลูมินา หรือซิลิกา-อะลูมินา (Bykova และคณะ, 2012; Zhao และคณะ, 2009; Zhao และคณะ, 2011) ซึ่งพันธะ C<sub>aromatic</sub>-O ในโครงสร้างแโรมาติกมีความ

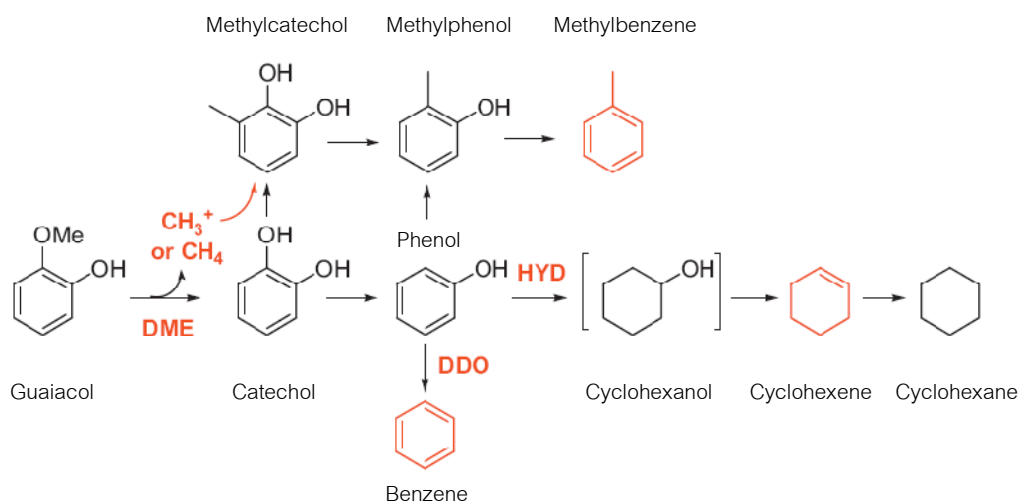


รูปที่ 4.18 องค์ประกอบทางเคมีของไบโอดีเซลที่ได้จากการไพโรไลซิสก่อนและหลังผ่านการดีออกซิเจนชันเชิงเร่งปฏิกิริยา

แข็งแรงกว่าพันธะ  $C_{aromatic}-OCH_3$  ดังนั้นจึงพบองค์ประกอบของโครงสร้างแอมโรมาติกที่ไม่มีออกซิเจนปรากฏในโครงสร้างในปริมาณน้อย เมื่อพิจารณาจากโครมาโตแกรมของไบโอดีเซลหลังการดีออกซิเจนชันเชิงเร่งปฏิกิริยาจะพบองค์ประกอบที่ไม่มีออกซิเจนในโครงสร้าง เช่น โครงสร้างของ 1-โพรพิล-ไซโคลเพนทีน (1-propyl-cyclopentene) (5.96 นาที) และ (1-เมทิลเอทิลิดีน)-ไซโคลเฮกเซน ((1-methylethylidene)-cyclohexane) (7.64 นาที) สำหรับกลไกการกำจัดออกซิเจนออกจากโครงสร้างแอมโรมาติกไฮโดรคาร์บอนในไบโอดีเซลแสดงดังรูปที่ 4.19 โดย Bui และคณะ, 2011 อธิบายกลไกการกำจัดสารประกอบออกซิเจนในไบโอดีเซลผ่านปฏิกิริยาไฮโดรดีออกซิเจนชันของกำมะถันที่มีโครงสร้างเป็นวงแอมโรมาติก โดยกำมะถันเกิดการเปลี่ยนรูปเพื่อกำจัดออกซิเจนในโครงสร้างผ่านปฏิกิริยาดีเมทิลเลชันของหมู่ฟังก์ชันเมทอกซีในโครงสร้างแอมโรมาติกในไบโอดีเซล และเกิดการแตกพันธะ  $C_{aromatic}-OCH_3$  โดยจะเกิดเป็น  $CH_3^+$  บนพื้นผิวของตัวรองรับแล้วจึงเกิดปฏิกิริยาดีเมทิลเลชันของวงแอมโรมาติกต่อเนื่องไปแล้วได้ผลิตภัณฑ์หลัก

ในรูปของคาทีคอล (Catechol) และ/หรือเมทิลคาทีคอล (Methylcatechol) หรือรวมเรียกผลิตภัณฑ์เหล่านี้ว่าสารประกอบเมทิลเลต (Methylated compounds) โดยผลิตภัณฑ์สารประกอบเมทิลเลตที่เกิดขึ้นสามารถเปลี่ยนรูปต่อไปเป็นสารประกอบฟีนอลหรือเมทิลฟีนอล (Methylphenol) ได้ และสารประกอบฟีนอลสามารถเกิดปฏิกิริยาดีออกซิเจนเนชันโดยตรง (Direct deoxygenation) แล้วได้เบนซีน (Benzene) เป็นผลิตภัณฑ์ รวมทั้งได้เมทานอลหรือแก๊สมีเทนจากปฏิกิริยาดังนี้ โดยผลิตภัณฑ์ปฐมภูมิ (Primary product) จากปฏิกิริยาไฮโดรดีออกซิเจนเนชัน ได้แก่ เมทิลเบนซีน (Methylbenzene) และไซโคลเฮกซีน (Cyclohexene) ซึ่งเป็นโครงสร้างแอโรมาติกที่ไม่มีออกซิเจนเป็นผลิตภัณฑ์แรกจากปฏิกิริยาไฮโดรดีออกซิเจนเนชัน และไซโคลเฮกซีนสามารถเกิดปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันภายใต้บรรยากาศของแก๊สไฮโดรเจนได้เป็นผลิตภัณฑ์ไซโคลเฮกเซน (Cyclohexane) นอกจากนี้สามารถเกิดการเปลี่ยนรูปของฟีนอลผ่านปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันและปฏิกิริยาดีไฮเดรชันไปเป็นไซโคลเฮกซานอล (Cyclohexanol) แล้วได้ผลิตภัณฑ์ไซโคลเฮกซีนและไซโคลเฮกเซน

นอกจากการดีออกซิเจนเนชันเชิงเร่งปฏิกิริยาของไบโอออยล์ส่งผลทำให้อัตราส่วนโดยโมลของออกซิเจนต่อคาร์บอนมีค่าลดลง และทำให้องค์ประกอบของไบโอออยล์ภายหลังการดีออกซิเจนเนชันเปลี่ยนแปลงไปจากสารประกอบออกซิเจนเชิงซ้อนที่มีอยู่มากในไบโอออยล์เริ่มต้น ถูกกำจัดให้อยู่ในรูปของสารประกอบฟีนอลและเมทอกซีฟีนอล แล้วจึงส่งผลต่อค่าความร้อนและปริมาณน้ำในไบโอออยล์ ทำให้ไบโอออยล์มีค่าความร้อนเพิ่มขึ้นจาก 19.1 เมกะจูลต่อกิโลกรัมของไบโอออยล์เริ่มต้นเป็น 29.3 เมกะจูลต่อกิโลกรัมและมีปริมาณน้ำลดลงจากร้อยละ 25.3 เป็นร้อยละ 3.81 โดยน้ำหนัก

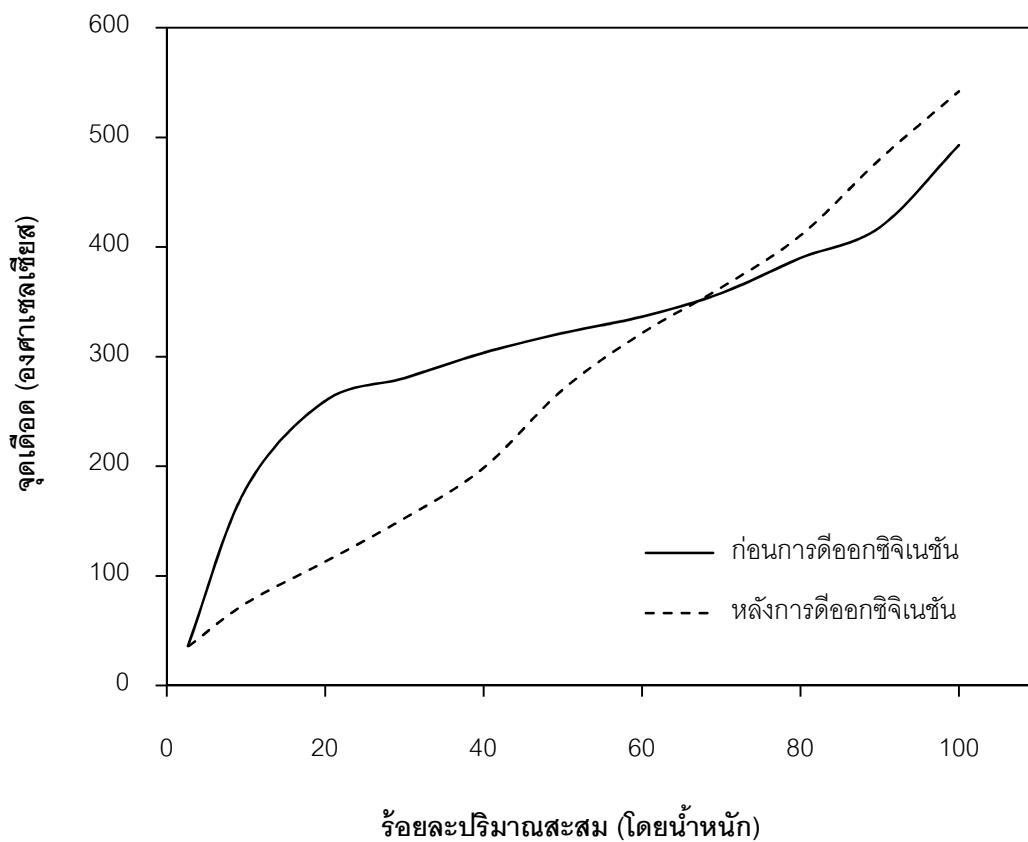


**รูปที่ 4.19** กลไกการกำจัดออกซิเจนออกจากโครงสร้างแอโรมาติกไฮโดรคาร์บอนในไบโอออยล์ (Bui และคณะ, 2011)



#### 4.6 การวิเคราะห์องค์ประกอบตามจุดเดือดของไบโอดีเซลก่อนและหลังการดีออกซิเจนชั้นด้วย Simulated distillation gas chromatography (GC-SIMDIS)

เมื่อนำไบโอดีเซลที่ได้จากการไพโรไลซิสกะลาปาล์มก่อนและหลังการดีออกซิเจนชั้นเชิงเร่งปฏิกิริยาด้วย 1%NiMoS/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ที่ภาวะการรีดักชันตัวเร่งปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 550 องศาเซลเซียส ทำการดีออกซิเจนชั้นที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส ภายใต้อัตราการไหลของแก๊สไนโตรเจนเท่ากับ 60 มิลลิลิตรต่อนาที (อัตราส่วนโดยโมลของออกซิเจนต่อคาร์บอนเท่ากับ 0.11) มาวิเคราะห์ด้วยแก๊สโครมาโตกราฟีแบบจำลองการกลั่น โดยแบ่งชนิดของน้ำมันได้ตามช่วงจุดเดือดขององค์ประกอบต่างๆ ในน้ำมันดังนี้ อุณหภูมิจุดเดือดเริ่มต้นถึง 200 องศาเซลเซียสเป็นส่วนของแนฟทา (Naphtha) ช่วงอุณหภูมิ 200-250 องศาเซลเซียสเป็นส่วนของเคโรซีน (Kerosene) ช่วงอุณหภูมิ 250-350 องศาเซลเซียสเป็นส่วนของน้ำมันแก๊สเบา (Light gas oil) ช่วงอุณหภูมิ 350-370 องศาเซลเซียสเป็นส่วนของน้ำมันแก๊สหนัก (Heavy gas oil) และช่วงอุณหภูมิ 370 องศาเซลเซียสถึงอุณหภูมิจุดเดือดสุดท้ายเป็นส่วนของกากของแข็ง (Long residue) ผลการวิเคราะห์องค์ประกอบของไบโอดีเซลก่อนและหลังการดีออกซิเจนชั้นแสดงดังรูปที่ 4.20 และตารางที่ 4.14 พบว่าไบโอดีเซลก่อนการดีออกซิเจนชั้นมีส่วนของน้ำมันแก๊สเบาและน้ำมันแก๊สหนัก (250-350 องศาเซลเซียส) และกากของแข็งในปริมาณสูง ภายหลังการดีออกซิเจนชั้นเชิงเร่งปฏิกิริยาแล้วไบโอดีเซลที่ได้มีปริมาณสารในช่วงน้ำมันแก๊สเบาลดลงจากร้อยละ 20 เป็นร้อยละ 8 โดยน้ำหนัก และน้ำมันแก๊สหนักลดลงจากร้อยละ 28 เป็นร้อยละ 10 โดยน้ำหนัก ในขณะที่มีปริมาณส่วนของแนฟทา (100-200 องศาเซลเซียส) เพิ่มขึ้นจากร้อยละ 12 เป็นร้อยละ 40 โดยน้ำหนัก เนื่องจากกระบวนการดีออกซิเจนชั้นเชิงเร่งปฏิกิริยานั้นสารประกอบที่มีโมเลกุลขนาดใหญ่ในไบโอดีเซลที่ได้จากการไพโรไลซิสเกิดการแตกตัวด้วยความร้อนเชิงเร่งปฏิกิริยาเป็นสารประกอบที่มีขนาดโมเลกุลเล็กลงจึงทำให้มีองค์ประกอบในช่วงของแนฟทามากขึ้น สำหรับองค์ประกอบของเคโรซีนมีปริมาณเพิ่มขึ้นเล็กน้อยจากร้อยละ 6 เป็นร้อยละ 8 โดยน้ำหนัก ในขณะที่ส่วนของกากของแข็งมีปริมาณคงที่เท่ากับร้อยละ 34 โดยน้ำหนัก



รูปที่ 4.20 ร้อยละปริมาณสะสมและจุดเดือดของไบโอเอทอลก่อนและหลังการดีออกซิจีเนชัน

ตารางที่ 4.14 องค์ประกอบตามจุดเดือดของไบโอเอทอลก่อนและหลังการดีออกซิจีเนชัน

องค์ประกอบ	ร้อยละโดยน้ำหนักในไบโอเอทอล	
	ก่อนการดีออกซิจีเนชัน	หลังการดีออกซิจีเนชัน
แนฟทา	12	40
เคโรซีน	6.0	8.0
น้ำมันแก๊สเบา	20	8.0
น้ำมันแก๊สหนัก	28	10
กากของแข็ง	34	34

## บทที่ 5

### สรุปผลการวิจัยและข้อเสนอแนะ

#### 5.1 สรุปผลการวิจัย

จากการศึกษาการปรับปรุงคุณภาพของไบโอออยล์ที่ได้จากการไพโรไลซิสกะลาปาล์มโดยการดื้อออกซิเจนชั้นเชิงเร่งปฏิกิริยาเพื่อลดปริมาณออกซิเจนในไบโอออยล์ ด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา  $1\%NiMoS/\gamma-Al_2O_3$  ที่ผ่านการเตรียมด้วยวิธีฝังเปียกแบบพอดิเอ็บซุ่ม โดยศึกษาปัจจัย ได้แก่ ความสูงของชั้นเบต อุณหภูมิในการรีดักชันของตัวเร่งปฏิกิริยา อุณหภูมิในการดื้อออกซิเจนชั้น ปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยา อัตราการไหลของแก๊สไนโตรเจน สัดส่วนแก๊สไฮโดรเจนในแก๊สป้อน ปริมาณของโลหะนิกเกิล-โมลิบดีนัมซัลไฟด์บนตัวรองรับแกมมาอะลูมินา และการนำตัวเร่งปฏิกิริยากลับมาใช้ซ้ำต่อร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์ อัตราส่วนโดยโมลของออกซิเจนต่อคาร์บอนในไบโอออยล์ และองค์ประกอบของแก๊สผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการดื้อออกซิเจนชั้นเชิงเร่งปฏิกิริยา จากการศึกษาปัจจัยดังกล่าว สามารถสรุปผลการวิจัยได้ ดังนี้

- 5.1.1 กะลาปาล์มที่ใช้ในการไพโรไลซิสมีปริมาณสารระเหยสูงร้อยละ 72.6 โดยน้ำหนัก มีปริมาณออกซิเจนร้อยละ 41.5 โดยน้ำหนัก และมีค่าความร้อน 20.7 เมกะจูลต่อกิโลกรัม กะลาปาล์มเกิดการสลายตัวทางความร้อนมากที่สุดในช่วง 380-400 องศาเซลเซียส ภายใต้บรรยากาศของแก๊สไนโตรเจน
- 5.1.2 ผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการไพโรไลซิสของกะลาปาล์มประกอบด้วยผลิตภัณฑ์เหลวหรือไบโอออยล์ร้อยละ 37.1 ถ่านชาร์ร้อยละ 42.2 และแก๊สร้อยละ 20.7 โดยน้ำหนัก เมื่อวิเคราะห์สมบัติของไบโอออยล์พบว่าปริมาณออกซิเจนสูงร้อยละ 54.5 ปริมาณน้ำร้อยละ 25.3 โดยน้ำหนัก ค่าความเป็นกรดเท่ากับ 151 มิลลิกรัมโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ต่อกรัม และค่าความร้อน 19.1 เมกะจูลต่อกิโลกรัม
- 5.1.3 การศึกษาผลของความสูงของเบตด้วยตัวรองรับแกมมาอะลูมินาที่ไม่ผ่านการฝังโลหะ พบว่าการดื้อออกซิเจนชั้นโดยที่ไม่มีชั้นเบตสามารถลดปริมาณของออกซิเจนในไบโอออยล์ได้จากการแตกตัวเชิงความร้อนและปฏิกิริยาดิไฮเดรชัน และการเพิ่มความสูงของชั้นเบตเป็นการเพิ่มปริมาณของแกมมาอะลูมินาซึ่งมีความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาดิไฮเดรชันและไฮโดรจิเนชันส่งผลทำให้เกิดการกำจัด

ออกซิเจนได้มากขึ้น โดยที่ความสูงของชั้นเบดเท่ากับ 5 เซนติเมตรให้ร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์น้ำมันในปริมาณที่เหมาะสม (ร้อยละ 9.64) และเกิดการสะสมของไอระเหยบริเวณเหนือชั้นเบดน้อย ดังนั้นจึงเลือกศึกษาการดีออกซิเจนชั้นเชิงเร่งปฏิกิริยาของไบโอออยล์ที่ความสูงของชั้นเบดคงที่ที่ 5 เซนติเมตร

- 5.1.4 การศึกษาผลของอุณหภูมิในการรีดักชันของตัวเร่งปฏิกิริยา  $1\%NiMoS/\gamma-Al_2O_3$  พบว่าเมื่อทำการรีดักชันตัวเร่งปฏิกิริยาก่อนสามารถเกิดการกำจัดออกซิเจนได้มากกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่ไม่ผ่านการรีดักชัน โดยอุณหภูมิที่เหมาะสมที่สุดในการรีดักชันเท่ากับ 550 องศาเซลเซียส เนื่องจากเป็นอุณหภูมิที่นิกเกิลออกไซด์เกิดการรีดักชันเป็นโลหะนิกเกิลประจุนยได้มากที่สุด ซึ่งมีความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชัน นอกจากนี้ปฏิกิริยารีฟอร์มมิ่งด้วยไอน้ำและวอเตอร์แก๊สชิฟต์เป็นปฏิกิริยาสำคัญต่อการกำจัดออกซิเจนในรูปของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ และได้แก๊สไฮโดรเจนเป็นผลิตภัณฑ์ ซึ่งถูกใช้ในการไฮโดรจิเนชันของไฮโดรคาร์บอนในไบโอออยล์ที่ไม่อิ่มตัวและปฏิกิริยาการสังเคราะห์แก๊สมีเทน
- 5.1.5 อุณหภูมิในการดีออกซิเจนชั้นเชิงเร่งปฏิกิริยาเป็นปัจจัยสำคัญที่ส่งผลอย่างมากต่อร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์และการกำจัดออกซิเจน โดยที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียสเกิดการกำจัดออกซิเจนได้มากที่สุด มีอัตราส่วนโดยโมลของออกซิเจนต่อคาร์บอนในไบโอออยล์ลดลงเหลือเพียง 0.11 ซึ่งการเพิ่มอุณหภูมิเป็นการเพิ่มความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยาต่อการกำจัดออกซิเจนในไบโอออยล์ แต่การเพิ่มอุณหภูมิเป็นการเพิ่มการเกิดปฏิกิริยาแตกตัวขั้นที่สองของสารระเหยส่งผลให้ร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์แก๊สเพิ่มขึ้น ในขณะที่ปริมาณของเหลวและของแข็งมีค่าลดลง
- 5.1.6 การเพิ่มปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา  $1\%NiMoS/\gamma-Al_2O_3$  ทำให้ร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์แก๊สเพิ่มขึ้น แต่ร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์เหลวลดลง และยังคงผลให้ร้อยละผลได้ของแข็งมากขึ้น เนื่องจากการเพิ่มปริมาณของโลหะนิกเกิลส่งผลให้เกิดการสะสมของโค้กบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา และการเพิ่มปริมาณตัวเร่ง

ปฏิกิริยาทำให้เกิดการกำจัดออกซิเจนได้มากขึ้นโดยเกิดการสลายพันธะ C-C และ C-O ของสารประกอบออกซิเจนในไบโอออยล์เพิ่มขึ้น

- 5.1.7 อัตราการไหลของแก๊สไนโตรเจนส่งผลต่อระยะเวลาที่สารระเหยของไบโอออยล์ อยู่ภายในเครื่องปฏิกรณ์ระหว่างการดีออกซิจีเนชัน ดังนั้นการควบคุมระยะเวลา ของสารระเหยให้ไหลผ่านไปสู่ส่วนของการควบแน่นไอรระเหยให้เป็นของเหลว อย่างเหมาะสมสามารถเพิ่มร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์เหลวให้มากขึ้น และการ เพิ่มอัตราการไหลของแก๊สไนโตรเจนมากเกินไป (> 60 มิลลิลิตรต่อนาที) ทำให้ ระยะเวลาของสารระเหยที่สัมผัสกับพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาลดลง จึงเกิดการ ดีออกซิจีเนชันเชิงเร่งปฏิกิริยาของสารประกอบออกซิเจนได้น้อยลง
- 5.1.8 การดีออกซิจีเนชันเชิงเร่งปฏิกิริยาที่มีการป้อนแก๊สไฮโดรเจนร่วมกับไนโตรเจน ส่งผลให้การกำจัดออกซิเจนในไบโอออยล์เพิ่มสูงขึ้น เนื่องจากแก๊สไฮโดรเจนถูกใช้ไป ในปฏิกิริยาดีไฮเดรชัน ปฏิกิริยาไฮโดรจีเนชัน ปฏิกิริยาไฮโดรจีโนไลซิส และ ปฏิกิริยาไฮโดรดีออกซิจีเนชัน โดยที่ร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์เหลวมีค่าเพิ่มขึ้น ในขณะที่ร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์ของแข็งลดลง โดยแก๊สไฮโดรเจนในแก๊ส ป้อนช่วยยับยั้งการเกิดโค้ก อีกทั้งช่วยในการเกิดปฏิกิริยาไฮโดรแครกกิงและการ สลายตัวของโค้กผ่านปฏิกิริยาแกซิฟิชั่นให้เปลี่ยนไปอยู่ในรูปของสารระเหยที่มี ขนาดโมเลกุลเล็กลงและสามารถควบแน่นเป็นของเหลวได้มากขึ้น
- 5.1.9 การเพิ่มปริมาณของโลหะส่งผลให้ร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์ของแข็งและแก๊ส เพิ่มขึ้น แต่ร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์เหลวลดลง เนื่องจากการเพิ่มปริมาณของ โลหะเป็น 5%NiMoS/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> เป็นการเพิ่มปริมาณของโลหะนิกเกิลบนตัวเร่ง ปฏิกิริยาด้วย ส่งผลทำให้เกิดโค้กมากขึ้น และของแข็งที่เกิดขึ้นบางส่วนจะ เกิดปฏิกิริยาการแตกตัวขั้นที่สองไปเป็นสารระเหยโมเลกุลขนาดเล็กไปอยู่ในรูป ของแก๊สที่ไม่สามารถควบแน่นได้ และการเพิ่มปริมาณของโลหะอาจทำให้โลหะมี การกระจายตัวที่ไม่ดีบนพื้นผิวของตัวรองรับ และเกิดการรวมกลุ่มกันของโลหะ เป็นอนุภาคที่มีขนาดใหญ่ขึ้น ทำให้ตำแหน่งที่ว่างไวในการเร่งปฏิกิริยาบางส่วน ถูกบดบังเนื่องจากปริมาณโลหะที่มากเกินไป ทำให้ความว่างไวในการเร่ง ปฏิกิริยาดีออกซิจีเนชันลดลง

- 5.1.10 การศึกษาผลของการนำตัวเร่งปฏิกิริยากลับมาใช้ซ้ำในการดีออกซิจีเนชัน พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านการใช้แล้วสามารถนำกลับมาใช้ซ้ำได้ โดยที่การเผาตัวเร่งปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 700 องศาเซลเซียส ภายใต้บรรยากาศของแก๊สไนโตรเจนก่อนนำกลับมาใช้ซ้ำนั้นเป็นภาวะที่ตัวเร่งปฏิกิริยายังสามารถกำจัดออกซิเจนในไบโอบอยล์ได้มากที่สุด โดยให้อัตราส่วนโดยโมลของออกซิเจนต่อคาร์บอนในไบโอบอยล์เท่ากับ 0.19 เมื่อเทียบกับในภาวะของการไม่เผาตัวเร่งปฏิกิริยาก่อนการนำกลับมาใช้หรือทำการเผาตัวเร่งปฏิกิริยาภายใต้บรรยากาศของอากาศที่ให้อัตราส่วนโดยโมลของออกซิเจนต่อคาร์บอนในไบโอบอยล์มีค่าสูงกว่าคือมีค่าเท่ากับ 0.23 และ 0.29 ตามลำดับ
- 5.1.11 ไบโอบอยล์ภายหลังการดีออกซิจีเนชันเชิงเร่งปฏิกิริยาด้วย  $1\% \text{NiMoS}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  ที่ภาวะการรีดักชันตัวเร่งปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 550 องศาเซลเซียส ทำการดีออกซิจีเนชันที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส ภายใต้อัตราการไหลของแก๊สไนโตรเจนเท่ากับ 60 มิลลิลิตรต่อนาที เป็นภาวะที่สามารถกำจัดออกซิเจนได้มากที่สุด โดยไบโอบอยล์ให้อัตราส่วนโดยโมลของออกซิเจนต่อคาร์บอน 0.11 มีค่าความเป็นกรด 31.7 มิลลิกรัมโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ต่อกรัม มีปริมาณน้ำร้อยละ 3.81 โดยน้ำหนัก มีค่าความร้อน 29.3 เมกะจูลต่อกิโลกรัม และมีองค์ประกอบของสารประกอบออกซิเจนภายหลังการดีออกซิจีเนชัน ได้แก่ ฟีนอลและอนุพันธ์ของฟีนอล เช่น 2-เมทิล-ฟีนอล และเมทอกซีเบนซีน และเม็อวิเคราะห้องค์ประกอบตามจุดเดือดพบว่าไบโอบอยล์ภายหลังการดีออกซิจีเนชันมีองค์ประกอบหลักอยู่ในช่วงเนฟทาโดยมีน้ำร้อยละ 40 โดยน้ำหนัก

## 5.2 ข้อเสนอแนะ

- 5.2.1 การไพโรไลซิสกะลาปาล์มให้ร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์ถ่านชาร์ในปริมาณสูงถึงร้อยละ 42.2 โดยน้ำหนัก ดังนั้นจึงควรมีการนำถ่านชาร์ที่ได้จากการไพโรไลซิสไปพัฒนาให้สมบัติของถ่านชาร์มีความเหมาะสมต่อการนำไปใช้เป็นเชื้อเพลิงแข็ง (Solid fuels) หรือเป็นตัวดูดซับของเสียในอุตสาหกรรม

- 5.2.2 ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในการเร่งปฏิกิริยาดีออกซิเจเนชันเชิงเร่งปฏิกิริยาเพื่อกำจัดสารประกอบออกซิเจนนั้นสามารถนำกลับมาใช้ซ้ำในกระบวนการได้
- 5.2.3 แก๊สผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการดีออกซิเจเนชันเชิงเร่งปฏิกิริยามีองค์ประกอบของแก๊สไฮโดรเจน แก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ รวมทั้งแก๊สมีเทน ซึ่งแก๊สเหล่านี้ให้ค่าความร้อนสูงสามารถใช้เป็นแก๊สเชื้อเพลิงได้

## รายการอ้างอิง

### ภาษาไทย

นคร ทิพย์าวงศ์. **เทคโนโลยีการแปลงสภาพชีวมวล**. พิมพ์ครั้งที่ 1. กรุงเทพมหานคร: สมาคมส่งเสริมเทคโนโลยี (ไทย-ญี่ปุ่น), 2552.

พลังงาน, กระทรวง. **สถานการณ์พลังงานปี 2554 และแนวโน้มปี 2555**. [ออนไลน์]. แหล่งที่มา: [http://www.energy.go.th/sites/all/files/situation54\\_trend55.pdf](http://www.energy.go.th/sites/all/files/situation54_trend55.pdf) [2556, มีนาคม 14]

ภัทรพรพรรณ ประศาสน์สารกิจ. **เทอร์โมไดนามิกส์วิศวกรรมเคมี**. พิมพ์ครั้งที่ 1. กรุงเทพมหานคร: โรงพิมพ์แห่งจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย, 2545.

### ภาษาอังกฤษ

Abnisa, F., Wan Daud, W.M.A. and Sahu, J.N. Utilization possibilities of palm shell as a source of biomass energy in Malaysia by producing bio-oil in pyrolysis process. **Biomass and Bioenergy** 35 (2011): 1863-1872.

Ammendola, P., Lisi, L. and Ruoppolo, G. Rh-perovskite catalysts for conversion of tar from biomass pyrolysis. **Chemical Engineering Journal** 154(2009): 361-368.

Asmadi, M., Kawamoto, H. and Saka, S. Production of hydrogen by steam reforming of bio-oil over Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts: Effect of addition of promoter and preparation procedure. **Fuel Processing Technology** 92 (2011): 88-98.

Beis, S.H., Ohnay, O. and Kockar, O.M. Fixed-bed pyrolysis of safflower seed: influence of pyrolysis parameters on product yields and compositions. **Renewable Energy** 26 (2002): 21-32.

Biswas, P. and Kunzru, D. Steam reforming of ethanol for production of hydrogen over Ni/CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> catalyst: Effect of support and metal loading. **International Journal of Hydrogen Energy** 32 (2007): 969-980.

Brown, R.C. **Thermochemical Processing of Biomass**. Britain: A John Wiley and Sons, 2011.



- Bui, V.N., Laurenti, D., Delichere, P. and Geantet, C. Hydrodeoxygenation of guaiacol: Part II: Support effect for CoMoS catalysts on HDO activity and selectivity. **Applied Catalysis B: Environmental** 101 (2011) 246-255.
- Bykova, M.V., Ermakov, D.Yu., Kaichev, V.V. and Yakovlev, V.A. Ni-based sol-gel catalysts as promising systems for crude bio-oil upgrading: Guaiacol hydrodeoxygenation study. **Applied Catalysis B: Environmental** 113-114 (2012): 296-307.
- Cecilla, J.A., Jiménez-Morales, I., Infantes-Molina, A and Jiménez-López, A. Influence of the silica support on the activity of Ni and Ni<sub>2</sub>P based catalysts in the hydrodechlorination of chlorobenzene. Study of factors governing catalyst deactivation. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical** 368-369 (2013): 78-87.
- Centi, G. and Santer, R.A. **Catalysis for Renewables**. Germany: Federal Republic, 2007.
- Czernik, S., French, R. and Feik, C. Hydrogen by catalytic steam reforming of liquid byproducts from biomass thermoconversion processes. **Industrial & Engineering Chemistry Research** 41 (2002): 4209-4215.
- Davda, R.R., Shabaker, J.W. and Dumesic, J.A. A review of catalytic issues and process conditions for renewable hydrogen and alkanes by aqueous-phase reforming of oxygenated hydrocarbons over supported metal catalysts. **Applied Catalysis B: Environmental** 56 (2005): 171-186.
- Demirbas, A. Effect of initial moisture content on the yields of oily products from pyrolysis of biomass. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis** 71(2) (2004): 803-815.
- Diebold, J.P. A review of the chemical and physical mechanisms of the storage stability of fast pyrolysis bio-oils. In **Fast Pyrolysis of Biomass: A Handbook**, Bridgwater, A.V., Ed.; CPL Press: Newbury, U.K., Vol 2., (2002):, p 424.
- Fisk, C.A., Morgan, T., Ji, Y., Crocker, M., Crofcheck, C. and Lewis, S.A. Bio-oil upgrading over platinum catalysts using in situ generated hydrogen. **Applied Catalysis A: General** 358 (2009): 150- 156.

- Garcia, L., French, R. and Czernik, S. Catalytic steam reforming of bio-oils for the production of hydrogen: effects of catalyst composition. **Applied Catalysis A: General** 201 (2000): 225–239.
- Gutierrez, A., Kaila, R.K., Honkela, M.L., Slioor, R. and Krause, A.O.I. Hydrodeoxygenation of guaiacol on noble metal catalysts. **Catalysis Today** 147 (2009): 239–246.
- Hiltten, R., Speir, R. and Das, K.C. Production of fuel from the catalytic cracking of pyrolyzed poultry DAF skimmings. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis** 88 (2010): 30-38.
- Kerdsuwan, S. and Laohalidanond, K. Renewable Energy from Palm Oil Empty Fruit Bunch. **Renewable Energy - Trends and Applications**, Nayeripour, M., Ed.; InTech, (2011):, p 123.
- Klass, D.L. **Biomass for Renewable Energy, Fuels, and Chemicals**. Academic Press, 1998.
- Kubicka, D. and Kaluza, L. Deoxygenation of vegetable oils over sulfide Ni, Mo and NiMo catalysts. **Applied Catalysis A: General** 372 (2010): 199-208.
- Laurent, E. and Delmon, B. Influence of water in the deactivation of a sulfided NiMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst during hydrodeoxygenation. **Journal of Catalysis** 146 (1994): 281-291.
- Li, J., Xiang, L., Feng, X. and Wang, Z. Influence of hydrothermally modified  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> on the properties of NiMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst. **Applied Surface Science** 254 (2008): 2077-2080.
- Ma, S., Tan, Y. and Han, Y. Methanation of syngas over coral reef-like Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts. **Journal of Natural Gas Chemistry** 20 (2011): 435-440.
- Mannan, M. A. and Ganapathy, C. Concrete from an agricultural waste-oil palm shell (OPS). **Building and Environment** 39(4) (2004): 441-448.
- Marafi, A., Hauser, A. and Stanislaus, A. Deactivation patterns of Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ni-Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Ni-MoP/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts in atmospheric residue hydrodesulphurization. **Catalysis Today** 125 (2007): 192-202.

- Mohan, D., Pittman, C.U. and Steele, P.H. Pyrolysis of Wood/Biomass for Bio-oil: A Critical Review. **Energy & Fuels** 20 (2006): 848-889.
- Mortensen, P.M., Grunwaldt, J.D., Jensen, P.A., Knudsen, K.G. and Jensen, A.D. A review of catalytic upgrading of bio-oil to engine fuels. **Applied Catalysis A: General** 407 (2011): 1-19.
- Na-Ranong, D., Yuangsawad, R., Tago, T. and Masuda, T. Recovery of useful chemicals from oil palm shell-derived oil using zirconia supporting iron oxide catalysts. **Korean Journal of Chemical Engineering** 25(3) (2008): 426-430.
- Nikoo, M.K. and Amin, N.A.S. Thermodynamic analysis of carbon dioxide reforming of methane in view of solid carbon formation. **Fuel Processing Technology** 92 (2011): 678-691.
- Nokkosmaki, M.I., Kuoppala, E.T., Leppamaki, E.A. and Krause, A.O.I. Catalytic conversion of biomass pyrolysis vapours with zinc oxide. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis** 55 (2000): 119-131.
- Parihar, M.F., Kamil, M. and Bhatnagar A.K. An experimental study on pyrolysis of biomass. **Trans IChemE, Part B, Process Safety and Environmental Protection** 85 (2007) 458-465.
- Pindoria, R.V., Lim, J., Hawkes, J.E. and Kandiyoti, R. Structural characterization of biomass pyrolysis tars/oils from eucalyptus wood wastes: effect of H<sub>2</sub> pressure and samples configuration. **Fuel** 76(11) (1997): 1013-1023.
- Pleanjai, S., Gheewala, S. H. and Garivait S. Environmental Evaluation of Biodiesel Production from Palm Oil in a Life Cycle Perspective. **Asian Journal on Energy and Environment** 8 (2007): 15-32.
- Popov, A., Kondratieva, E., Goupil, J.M., Mariey, L., Bazin, P. and Mauge, F. Bio-oils Hydrodeoxygenation: Adsorption of Phenolic Molecules on Oxidic Catalyst Supports. **The Journal of Physical Chemistry C** 114 (2010): 15661–15670.
- Qi, Z., Jie, C. and Ying, X. Review of biomass pyrolysis oil properties and upgrading research. **Energy Conversion and Management** 48 (2007): 87-92.

- Romero, Y., Richard, F. and Brunet, S. Hydrodeoxygenation of 2-ethylphenol as a model compound of bio-crude over sulfided Mo-based catalysts: Promoting effect and reaction mechanism. **Applied Catalysis B: Environmental** 98 (2010): 213–223.
- Senol, O.I., Viljava, T.R. and Krause, A.O.I. Hydrodeoxygenation of methyl esters on sulphided NiMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and CoMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts. **Catalysis Today** 100 (2005): 331-335.
- Seyedeyn-Azad, F., Salehi, E., Abedi, J. and Harding, T. Biomass to hydrogen via catalytic steam reforming of bio-oil over Ni-supported alumina catalysts. **Fuel Processing Technology** 92 (2011): 563-569.
- Shihadeh, A. and Hochgreb, S. Impact of biomass pyrolysis oil process conditions on ignition delay in compression ignition engines. **Energy & Fuels** 16 (2002): 552-561.
- Sipil  , K., Kuoppala, E., Fagern  s, L. and Oasmaa, A. Characterization of biomass-based flash pyrolysis oils. **Biomass and Bioenergy** 14(2) (1998): 103-113.
- Stefanidis, S.D., Kalogiannis, K.G. and Pilavachi, P.A. In-situ upgrading of biomass pyrolysis vapors: Catalyst screening on a fixed-bed reactor. **Bioresource Technology** 102 (2011): 8261-8267.
- Uddin, M.A., Tsuda, H., Wu, S. and Sasaoka, E. Catalytic decomposition of biomass tars with iron oxide catalysts. **Fuels** 87 (2008): 451-459.
- Uzun, B.B. and Sarioglu, N. Rapid and catalytic pyrolysis of corn stalks. **Fuel Processing Technology** 90 (2009): 705-716.
- Venderbosch, R.H., Ardiyanti, A.R. and Heeres, H.J. Stabilization of biomass-derived pyrolysis oils. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology** 85 (2010): 674-686.
- Vitolo, S., Bresci, B., Seggiani, M. and Gallo, M.G. Catalytic upgrading of pyrolytic oils over HZSM-5 zeolite: behaviour of the catalyst when used in repeated upgrading-regenerating cycles. **Fuel** 80 (2001): 17-26.
- Wang, W., Yang, Y., Luo, H. and Liu, W. Effect of additive (Co,La) for Ni-Mo-B amorphous catalyst and its hydrodeoxygenation properties. **Catalysis Communications** 11 (2010): 803-807.

- Xiong, W., Fu, Y., Zeng, F. and Guo, Q. An in situ reduction approach for bio-oil hydroprocessing. **Fuel Processing Technology** 92 (2011): 1599-1605.
- Xu, Y., Wang, T. and Liang, W. Upgrading of the liquid fuel from fast pyrolysis of biomass over MoNi/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts. **Applied Energy** 87 (2010): 2886-2891.
- Zhang, S.P., Yan, Y., Li, T. and Len, Z. Upgrading of liquid fuel from the pyrolysis of biomass. **Bioresource Technology** 96 (2005): 545-550.
- Zhang, Y., Kajitani, S. and Ashizawa, M. Tar destruction and coke formation during rapid pyrolysis and gasification of biomass in a drop-tube furnace. **Fuel** 89 (2010): 302-309.
- Zhao, C., Kou, Y., Li, X. and Lercher, A. Highly Selective Catalytic Conversion of Phenolic Bio-oil to Alkanes. **Angewandte Chemie International Edition** 48 (2009): 3987-3990.
- Zhao, H.Y., Li D. and Oyama, S.T. Hydrodeoxygenation of guaiacol as model compound for pyrolysis oil on transition metal phosphide hydroprocessing catalysts. **Applied Catalysis A: General** 391 (2011): 305-310.

ภาคผนวก

## ภาคผนวก ก

## การคำนวณ

## 1. การคำนวณร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์จากการไฟโรไลซิส

## 1.1 การคำนวณร้อยละผลได้ของไบโอดีเซล

$$\text{ร้อยละผลได้ของไบโอดีเซล} = 100 \times \frac{W_b}{W_i}$$

## 1.2 การคำนวณร้อยละผลได้ของถ่านชาร์

$$\text{ร้อยละผลได้ของถ่านชาร์} = 100 \times \frac{W_c}{W_i}$$

## 1.3 การคำนวณร้อยละผลได้ของแก๊ส

$$\text{ร้อยละผลได้ของแก๊ส} = 100 - \text{ร้อยละผลได้ของไบโอดีเซล} - \text{ร้อยละผลได้ของถ่านชาร์}$$

$$\text{โดย } W_i = \text{น้ำหนักของกะลาปาล์มเริ่มต้น (กรัม)}$$

$$W_b = \text{น้ำหนักของไบโอดีเซล (กรัม)}$$

$$W_c = \text{น้ำหนักของถ่านชาร์ (กรัม)}$$

## ตัวอย่างการคำนวณ

ภาวะที่ใช้ไฟโรไลซิส

$$\text{ขนาดของกะลาปาล์ม} = 1 \text{ มิลลิเมตร}$$

$$\text{อัตราการป้อนกะลาปาล์ม} = 1 \text{ กิโลกรัมต่อชั่วโมง}$$

$$\text{อุณหภูมิในการไฟโรไลซิส} = 400 \text{ องศาเซลเซียส}$$

$$\text{อัตราการให้ความร้อน} = 25 \text{ องศาเซลเซียสต่อนาที}$$

ความเร็วรอบของมอเตอร์	=	20	รอบต่อนาที
อุณหภูมิของระบบน้ำหล่อเย็น	=	8	องศาเซลเซียส

#### การคำนวณ

น้ำหนักของกะลาปาล์มเริ่มต้น	=	1798	กรัม
น้ำหนักของไบโอดีเซล	=	666.8	กรัม
น้ำหนักของถ่านชาร์	=	758.8	กรัม

#### ดังนั้น

$$\begin{aligned}
 \text{ร้อยละผลได้ของไบโอดีเซล} &= 100 \times \frac{W_b}{W_i} \\
 &= 100 \times \frac{666.8}{1798} \\
 &= 37.10 \\
 \text{ร้อยละผลได้ของถ่านชาร์} &= 100 \times \frac{W_c}{W_i} \\
 &= 100 \times \frac{758.8}{1798} \\
 &= 42.20 \\
 \text{ร้อยละผลได้ของแก๊ส} &= 100 - 37.10 - 42.20 \\
 &= 20.70
 \end{aligned}$$



## 2. การคำนวณร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์และอัตราส่วนโดยโมลของออกซิเจนต่อคาร์บอนของไบโอออยล์หลังการดีออกซิจีเนชันเชิงเร่งปฏิกิริยา

### 2.1 การคำนวณร้อยละผลได้ของเหลวชั้นน้ำมันหรือไบโอออยล์

$$\text{ร้อยละผลได้ของเหลวชั้นน้ำมันหรือไบโอออยล์} = 100 \times \frac{W_o}{W_i}$$

### 2.2 การคำนวณร้อยละผลได้ของเหลวชั้นน้ำ

$$\text{ร้อยละผลได้ของเหลวชั้นน้ำ} = 100 \times \frac{W_{aq}}{W_i}$$

### 2.3 การคำนวณร้อยละผลได้ของเหลว

$$\text{ร้อยละผลได้ของเหลว} = \text{ร้อยละผลได้ของเหลวชั้นน้ำมันหรือไบโอออยล์} + \text{ร้อยละผลได้ของเหลวชั้นน้ำ}$$

### 2.4 การคำนวณร้อยละผลได้ของแข็ง

$$\text{ร้อยละผลได้ของแข็ง} = 100 \times \frac{W_s}{W_i}$$

### 2.5 การคำนวณร้อยละผลได้ของแก๊ส

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

### 2.6 การคำนวณอัตราส่วนโดยโมลของออกซิเจนต่อคาร์บอนของของเหลวชั้นน้ำมันหรือไบโอออยล์หลังการดีออกซิจีเนชันเชิงเร่งปฏิกิริยา

$$\text{อัตราส่วนโดยโมลของออกซิเจนต่อคาร์บอน} = \frac{\frac{\%O}{16} \times \frac{W_o}{100}}{\frac{\%C}{12} \times \frac{W_o}{100}}$$

โดย	%O	=	ร้อยละโดยน้ำหนักของออกซิเจนในของเหลวชั้นน้ำมันหรือไปโอออยล์ภายหลังการดีออกซิเจเนชัน
	%C	=	ร้อยละโดยน้ำหนักของคาร์บอนในของเหลวชั้นน้ำมันหรือไปโอออยล์ภายหลังการดีออกซิเจเนชัน
	$W_o$	=	น้ำหนักของเหลวชั้นน้ำมันหรือไปโอออยล์ภายหลังการดีออกซิเจเนชัน (กรัม)
	$W_i$	=	น้ำหนักของไปโอออยล์เริ่มต้นสำหรับการดีออกซิเจเนชัน (กรัม)
	$W_{aq}$	=	น้ำหนักของเหลวชั้นน้ำภายหลังการดีออกซิเจเนชัน (กรัม)
	$W_s$	=	น้ำหนักของแข็งภายหลังการดีออกซิเจเนชัน (กรัม)

### ตัวอย่างการคำนวณ

ภาวะที่ใช้ดีออกซิเจเนชันเชิงเร่งปฏิกิริยาด้วย 1%NiMoS/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

ความสูงของชั้นเบด	=	5	เซนติเมตร
อุณหภูมิในการรีดักชันตัวเร่งปฏิกิริยา	=	550	องศาเซลเซียส
อุณหภูมิในการดีออกซิเจเนชัน	=	400	องศาเซลเซียส
อัตราการไหลของแก๊สไนโตรเจน	=	60	มิลลิลิตรต่ออนาที
ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา	=	20	กรัม

### การคำนวณ

น้ำหนักของไปโอออยล์เริ่มต้น	=	12.4	กรัม
น้ำหนักของเหลวชั้นน้ำมันภายหลังการดีออกซิเจเนชัน	=	1.17	กรัม
น้ำหนักของเหลวชั้นน้ำภายหลังการดีออกซิเจเนชัน	=	5.82	กรัม
น้ำหนักของแข็งภายหลังการดีออกซิเจเนชัน	=	2.70	กรัม

ดังนั้น

$$\begin{aligned}
 \text{ร้อยละผลได้ของเหลวชั้นน้ำมันหรือไบโอดีเซล} &= 100 \times \frac{W_o}{W_i} \\
 &= 100 \times \frac{1.17}{12.4} \\
 &= 9.44
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \text{ร้อยละผลได้ของเหลวชั้นน้ำ} &= 100 \times \frac{W_{aq}}{W_i} \\
 &= 100 \times \frac{5.82}{12.4} \\
 &= 46.94
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \text{ร้อยละผลได้ของเหลว} &= \text{ร้อยละผลได้ของเหลวชั้นน้ำมันหรือไบโอดีเซล} + \\
 &\quad \text{ร้อยละผลได้ของเหลวชั้นน้ำ} \\
 &= 9.44 + 46.94 = 56.38
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \text{ร้อยละผลได้ของแข็ง} &= 100 \times \frac{W_s}{W_i} \\
 &= 100 \times \frac{2.70}{12.4} \\
 &= 21.77
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \text{ร้อยละผลได้ของแก๊ส} &= 100 - \text{ร้อยละผลได้ของเหลว} - \text{ร้อยละผลได้ของแข็ง} \\
 &= 100 - 56.38 - 21.77 \\
 &= 21.85
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \text{อัตราส่วนโดยโมลของออกซิเจนต่อคาร์บอน} &= \frac{\frac{\%O}{16} \times \frac{W_o}{100}}{\frac{\%C}{12} \times \frac{W_c}{100}} \\
 &= \frac{12.4}{79.4} \times \frac{1.17}{1.17} \\
 &= \frac{0.009}{0.077} = 0.12
 \end{aligned}$$

### 3. การคำนวณร้อยละโดยโมลของแก๊สผลิตภัณฑ์จากการดีออกซิเจนชั้นเชิงเร่งปฏิกิริยา

#### 3.1 การคำนวณโมลของแก๊สผลิตภัณฑ์

โดยปริมาตรของแก๊สคำนวณจากการวิเคราะห์พื้นที่ใต้กราฟของโครมาโตแกรม

$$\text{จาก ปริมาตรของแก๊ส A ใดๆ} = V_{A,Standard} \times \frac{A_A}{A_{A,Standard}}$$

$$\text{โดย } A_A = \text{พื้นที่ใต้กราฟของแก๊สผลิตภัณฑ์ A ใดๆ}$$

$$A_{A,Standard} = \text{พื้นที่ใต้กราฟของแก๊ส A ในแก๊สผสมมาตรฐาน}$$

$$V_{A,Standard} = \text{ปริมาตรของแก๊ส A ในแก๊สผสมมาตรฐาน}$$

#### 3.2 การคำนวณร้อยละโดยโมลของแก๊สแต่ละองค์ประกอบ

$$\text{ร้อยละโดยโมลของแก๊ส A ใดๆ} = 100 \times \frac{\text{โมลของแก๊ส A ใดๆ}}{\text{ผลรวมโมลของแก๊สผลิตภัณฑ์}}$$

### ตัวอย่างการคำนวณ

ภาวะที่ใช้ดีออกซิเจนชั้นเชิงเร่งปฏิกิริยาด้วย 1%NiMoS/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

ความสูงของชั้นเบด	=	5	เซนติเมตร
อุณหภูมิในการรีดักชันตัวเร่งปฏิกิริยา	=	550	องศาเซลเซียส
อุณหภูมิในการดีออกซิเจนชั้น	=	400	องศาเซลเซียส
อัตราการไหลของแก๊สไนโตรเจน	=	60	มิลลิลิตรต่อนาที
ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา	=	20	กรัม

ภาวะของการเก็บแก๊สผลิตภัณฑ์จากการดีออกซิเจนชั้นเชิงเร่งปฏิกิริยา

อุณหภูมิของแก๊สผลิตภัณฑ์ขาออก	=	25	องศาเซลเซียส
ความดันของแก๊ส	=	1	บรรยากาศ

ผลการวิเคราะห์องค์ประกอบของแก๊สผลิตภัณฑ์จากแก๊สโครมาโตกราฟี

ตัวอย่างสำหรับแก๊สไฮโดรเจนในแก๊สผลิตภัณฑ์

พื้นที่ใต้กราฟของแก๊สไฮโดรเจนในแก๊สผลิตภัณฑ์	=	12747.2
พื้นที่ใต้กราฟของแก๊สไฮโดรเจนในแก๊สผสมมาตรฐาน	=	37882.6
ร้อยละโดยปริมาตรของแก๊สไฮโดรเจนในแก๊สผสมมาตรฐาน	=	1.01

การคำนวณ

$$\begin{aligned} \text{ร้อยละโดยปริมาตรของแก๊สไฮโดรเจน} &= 1.01 \times \frac{12747.2}{37882.6} \\ &= 0.34 \end{aligned}$$

ร้อยละโดยปริมาตรของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ แก๊สมีเทน แก๊สไนโตรเจน และแก๊สอื่นๆ ที่อุณหภูมิ 25 องศาเซลเซียส และความดัน 1 บรรยากาศ เท่ากับ 1.43 2.09 0.15 93.34 และ 0.65 ตามลำดับ

ดังนั้นร้อยละโดยโมลของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ และแก๊สมีเทน เท่ากับ 1.43 2.09 0.15 93.34 และ 0.65 ตามลำดับ

$$\begin{aligned} \text{ผลรวมโมลของแก๊สทั้งหมด} &= 0.34 + 1.43 + 2.09 + 0.15 + 93.34 \\ &+ 0.65 \\ &= 98.0 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{โมลของแก๊สผลิตภัณฑ์ (ไม่รวมแก๊สไฮโดรเจนและแก๊สอื่นๆ)} &= 98.0 - 93.34 - 0.65 \\ &= 4.00 \end{aligned}$$

ดังนั้น

$$\text{ร้อยละโดยโมลของแก๊สไฮโดรเจน} = 100 \times \frac{0.34}{4.00}$$

$$= 8.50$$

$$\text{ร้อยละโดยโมลของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์} = 100 \times \frac{1.43}{4.00}$$

$$= 35.75$$

$$\text{ร้อยละโดยโมลของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์} = 100 \times \frac{2.09}{4.00}$$

$$= 52.25$$

$$\text{ร้อยละโดยโมลของแก๊สมีเทน} = 100 \times \frac{0.15}{4.00}$$

$$= 3.75$$

## ภาคผนวก ข

### การวิเคราะห์สมบัติของแข็ง

#### 1. การวิเคราะห์ของแข็งแบบประมาณ (Proximate analysis: ASTM D 3173-3175)

##### 1.1 ปริมาณความชื้นในตัวอย่างชีวมวล

##### หลักการ

นำตัวอย่างชีวมวลคัดขนาดเล็กลงกว่า 250 ไมโครเมตร อบแห้งที่อุณหภูมิ 105-110 องศาเซลเซียส เพื่อให้ไอน้ำระเหยจากของแข็ง ค่าความชื้นคำนวณได้จากน้ำหนักของแข็งที่เหลือ

##### เครื่องมือ

1. ตู้อบ
2. ถ้วยกระเบื้อง (Porcelain crucible) พร้อมฝาปิด
3. เดซิเคเตอร์ (Desiccator)

##### วิธีการทดลอง

1. อบถ้วยกระเบื้องพร้อมฝาในตู้อบที่อุณหภูมิ 105-110 องศาเซลเซียส ประมาณ 30 นาที ทิ้งให้เย็นในเดซิเคเตอร์ ประมาณ 15 นาที ซึ่งน้ำหนักและบันทึกผล
2. ชั่งตัวอย่างชีวมวลประมาณ 1 กรัม ใส่ถ้วยกระเบื้องที่ทราบน้ำหนักแน่นอน ปิดฝาทันที บันทึกน้ำหนักตัวอย่างชีวมวล
3. นำเข้าตู้อบที่อุณหภูมิ 105-110 องศาเซลเซียส นาน 1 ชั่วโมง (จนกระทั่งน้ำหนักของตัวอย่างชีวมวลคงที่) ทิ้งให้เย็นในเดซิเคเตอร์
4. ชั่งน้ำหนักถ้วยกระเบื้องที่มีตัวอย่างของแข็งที่อบแล้วพร้อมฝาปิด บันทึกผล

##### การคำนวณ

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

เมื่อ	M	=	ร้อยละปริมาณความชื้น
	$W_1$	=	น้ำหนักของถ้วยกระเบื้องพร้อมฝาปิดรวมน้ำหนักของแข็ง เริ่มต้นก่อนอบ (กรัม)
	$W_2$	=	น้ำหนักของถ้วยกระเบื้องพร้อมฝาปิดรวมน้ำหนักของแข็ง เริ่มต้นหลังอบ (กรัม)
	W	=	น้ำหนักของชีวมวล (กรัม)

## 1.2 ปริมาณถ้ำในตัวอย่างชีวมวล

### หลักการ

นำตัวอย่างชีวมวลร่อนคัดขนาดเล็กลงกว่า 250 ไมโครเมตร ให้ความร้อนในเตาเผา (Muffle furnace) มีอุณหภูมิ 750 องศาเซลเซียสจนน้ำหนักคงที่ ร้อยละปริมาณถ้ำคำนวณจากน้ำหนักของแข็งที่เหลือหลังจากเผา

### เครื่องมือ

1. เตาเผา
2. ถ้วยกระเบื้องพร้อมฝาปิด
3. เดซิเคเตอร์

### วิธีการทดลอง

1. นำชีวมวลไล่ความชื้นด้วยเตาอบที่อุณหภูมิ 105 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง
2. ปิดฝาและเผาถ้วยกระเบื้องพร้อมฝาที่อุณหภูมิ 750 องศาเซลเซียส นาน 1 ชั่วโมง นำออกมาทิ้งไว้ให้เย็นในเดซิเคเตอร์ ชั่งน้ำหนักและบันทึกผล
3. ชั่งตัวอย่างชีวมวลอบแห้ง (จากข้อ 1) ประมาณ 1 กรัม ใส่ถ้วยกระเบื้องที่ทราบน้ำหนักแน่นอน ปิดฝาทันที บันทึกน้ำหนักตัวอย่างชีวมวล
4. นำถ้วยกระเบื้องที่มีตัวอย่างชีวมวลพร้อมฝา เข้าเตาเผาที่อุณหภูมิห้องโดยไม่ต้องปิดฝา ค่อยๆ ให้ความร้อนด้วยอัตราการเพิ่มอุณหภูมิที่ทำให้อุณหภูมิของเตาเผาเท่ากับ 400-500 องศาเซลเซียส ภายใน 1 ชั่วโมง เมื่ออุณหภูมิเตาเผาถึง 750 องศาเซลเซียส เผาชีวมวลจนกระทั่งน้ำหนักของชีวมวลคงที่



5. นำถ้วยกระเบื้องและฝาออกจากเตาเผา ทิ้งให้เย็นในเดซิเคเตอร์
6. ชั่งน้ำหนักถ้วยกระเบื้องที่มีตัวอย่างของแข็งที่เผาแล้วพร้อมฝาปิด บันทึกผล

### การคำนวณ

$$A = \frac{W_3 - W_4}{W_d} \times 100$$

เมื่อ	M	=	ร้อยละของเถ้า
	$W_3$	=	น้ำหนักของถ้วยกระเบื้องพร้อมฝาปิดและเถ้า (กรัม)
	$W_4$	=	น้ำหนักของถ้วยกระเบื้องพร้อมฝาปิด (กรัม)
	$W_d$	=	น้ำหนักของซีมมวล (กรัม)

### 1.3 ปริมาณสารระเหยในตัวอย่างซีมมวล

#### หลักการ

นำตัวอย่างซีมมวลร่อนคัดขนาดเล็กลงกว่า 250 ไมโครเมตร ให้ความร้อนในเตาเผาแบบท่อ (Tubular furnace) ปริมาณสารระเหยคำนวณได้จากน้ำหนักของซีมมวลที่หายไปหลังจากเผา

#### เครื่องมือ

1. เตาเผาแบบท่อ
2. ถ้วยกระเบื้องนิกเกิลพร้อมฝาปิด
3. เดซิเคเตอร์

#### วิธีการทดลอง

1. เผาถ้วยกระเบื้องพร้อมฝาในเตาเผาที่อุณหภูมิ 950 องศาเซลเซียส นาน 30 นาที
2. นำออกจากเตาเผา ทิ้งให้เย็นในเดซิเคเตอร์ จนถึงอุณหภูมิห้อง ชั่งน้ำหนักถ้วยกระเบื้องพร้อมฝา บันทึกผล

3. ชั่งตัวอย่างซีวมวลประมาณ 1 กรัม ใส่ถ้วยกระเบื้องที่ทราบน้ำหนักแน่นอน ปิดฝาทันที บันทึกน้ำหนักตัวอย่างซีวมวล
4. นำถ้วยกระเบื้องพร้อมตัวอย่างซีวมวลเผาในเตาเผาแบบท่อ ให้ความร้อนที่บริเวณด้านบนของเตาเผาแบบท่อนาน 3 นาที และบริเวณกลางเตาเผาอุณหภูมิ 950 องศาเซลเซียส 7 นาที ตามลำดับ
5. นำถ้วยกระเบื้องออกจากเตาเผา ทิ้งให้เย็นในเดซิเคเตอร์ ชั่งน้ำหนักของถ้วยพร้อมฝาและของแข็งที่เหลือ บันทึกผล
6. ชั่งน้ำหนักถ้วยกระเบื้องที่มีตัวอย่างของแข็งที่เผาแล้วพร้อมฝาปิด บันทึกผล

#### การคำนวณ

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

เมื่อ	V	=	ร้อยละของสารระเหย
	M	=	ร้อยละของความชื้น
	$W_5$	=	น้ำหนักของถ้วยกระเบื้องนิกเกิลพร้อมฝาปิดและซีวมวลก่อนเผา (กรัม)
	$W_4$	=	น้ำหนักของถ้วยกระเบื้องนิกเกิลพร้อมฝาปิดและซีวมวลหลังเผา (กรัม)
	$W_d$	=	น้ำหนักของซีวมวล (กรัม)

#### 1.4 ปริมาณคาร์บอนคงตัวในตัวอย่างซีวมวล

##### การคำนวณ

$$\text{ร้อยละของคาร์บอนคงตัว} = 100 - \text{ร้อยละของความชื้น} - \text{ร้อยละของเถ้า} - \text{ร้อยละของสารระเหย}$$

**ภาคผนวก ค**  
**ข้อมูลจากการทดลอง**

**ตารางที่ ค1** ร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์จากการดีออกซิจีเนชันเชิงเร่งปฏิกิริยา

ตัวเร่งปฏิกิริยา	ความสูงของชั้นเบด (cm)	อุณหภูมิการ ดีออกซิจีเนชัน (°C)	อัตราการไหลของ N <sub>2</sub> (mL/min)	สัดส่วนของ H <sub>2</sub> ในแก๊สป้อน (% vol)	ร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์			
					น้ำมัน	น้ำ	ของแข็ง	แก๊ส
$\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0	400	60	0	12.3	63.7	0	24.0
$\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5	400	60	0	9.64	51.3	22.3	16.7
$\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10	400	60	0	7.33	44.7	29.6	18.4

ตารางที่ ค1 (ต่อ)

ตัวเร่งปฏิกิริยา	อุณหภูมิ การรีดักชัน (°C)	อุณหภูมิการ ดีออกซิจีเนชัน (°C)	ปริมาณ ของตัวเร่ง ปฏิกิริยา (กรัม)	อัตราการ ไหลของ N <sub>2</sub> (mL/min)	สัดส่วนของ H <sub>2</sub> ในแก๊สป้อน (ร้อยละโดย ปริมาตร)	ร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์							
						น้ำมัน	SD	น้ำ	SD	ของแข็ง	SD	แก๊ส	SD
1% NiMoS/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	ไม่ผ่านการ รีดักชัน	400	20	60	0	9.23	1.54	47.78	3.87	24.09	1.59	18.90	3.93
1% NiMoS/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	400	400	20	60	0	9.49	0.70	50.17	1.97	19.59	3.06	20.74	1.79
1% NiMoS/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	550	400	20	60	0	8.88	0.78	48.65	2.43	23.30	2.15	19.17	3.79
1% NiMoS/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	700	400	20	60	0	9.79	0.62	44.73	2.90	25.29	3.91	20.19	0.38
1% NiMoS/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	550	300	20	60	0	12.62	1.48	48.09	0.42	24.99	3.76	14.30	2.70
1% NiMoS/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	550	350	20	60	0	12.25	1.71	47.18	0.51	23.64	2.43	16.93	1.23
1% NiMoS/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	550	450	20	60	0	7.88	0.34	43.61	1.19	22.06	2.10	26.45	0.57
1% NiMoS/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	550	500	20	60	0	5.48	0.44	40.95	1.48	18.74	1.14	34.83	3.06
1% NiMoS/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	550	400	10	60	0	9.81	0.71	49.42	0.77	21.07	3.80	19.70	2.32
1% NiMoS/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	550	400	15	60	0	9.09	0.53	48.64	1.10	21.76	3.42	20.50	1.78
1% NiMoS/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	550	400	25	60	0	8.68	0.99	41.77	1.39	23.57	1.32	25.98	0.92
1% NiMoS/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	550	400	30	60	0	7.58	0.66	39.62	1.36	24.89	1.70	27.91	1.00

ตารางที่ ค1 (ต่อ)

ตัวเร่งปฏิกิริยา	อุณหภูมิ การรีดักชัน (°C)	อุณหภูมิการ ดีออกซิจีเนชัน (°C)	ปริมาณ ของตัวเร่ง ปฏิกิริยา (กรัม)	อัตราการ ไหลของ N <sub>2</sub> (mL/min)	สัดส่วนของ H <sub>2</sub> ในแก๊สป้อน (ร้อยละโดย ปริมาตร)	ร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์							
						น้ำมัน	SD	น้ำ	SD	ของแข็ง	SD	แก๊ส	SD
1% NiMoS/γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	550	400	20	40	0	8.00	0.38	46.29	2.14	27.75	0.39	17.96	2.16
1% NiMoS/γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	550	400	20	50	0	8.19	0.27	45.64	1.26	25.95	1.37	20.22	2.90
1% NiMoS/γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	550	400	20	70	0	7.49	0.89	41.61	1.77	22.33	1.47	28.57	2.35
1% NiMoS/γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	550	400	20	80	0	4.80	0.47	43.74	1.60	18.88	1.47	32.58	3.54
1% NiMoS/γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	550	400	20	60	5	9.08	0.26	48.85	1.11	22.77	1.53	19.30	2.38
1% NiMoS/γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	550	400	20	60	10	9.34	0.37	49.37	1.24	22.48	1.26	18.80	2.87
1% NiMoS/γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	550	400	20	60	30	9.58	0.33	49.38	0.88	20.54	0.71	20.50	1.92
1% NiMoS/γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	550	400	20	60	50	10.08	0.44	49.45	1.47	18.67	0.51	21.80	2.42
1% NiMoS/γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ที่ใช้แล้วโดยไม่ผ่าน การเผา	550	400	20	60	0	7.68	0.72	45.9	1.29	17.1	0.44	29.3	1.57

ตารางที่ ค1 (ต่อ)

ตัวเร่งปฏิกิริยา	อุณหภูมิ การรีดักชัน (°C)	อุณหภูมิการ ดีออกซิจีเนชัน (°C)	ปริมาณ ของตัวเร่ง ปฏิกิริยา (กรัม)	อัตราการ ไหลของ N <sub>2</sub> (mL/min)	สัดส่วนของ H <sub>2</sub> ในแก๊สป้อน (ร้อยละโดย ปริมาตร)	ร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์							
						น้ำมัน	SD	น้ำ	SD	ของแข็ง	SD	แก๊ส	SD
1% NiMoS/γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ที่ใช้แล้วผ่านการเผา ใน N <sub>2</sub>	550	400	20	50	0	8.56	0.48	48.9	1.12	23.8	0.67	18.7	2.27
1% NiMoS/γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ที่ใช้แล้วผ่านการเผา ในอากาศ	550	400	20	70	0	9.74	0.77	49.4	0.63	14.7	0.40	26.2	1.80
5% NiMoS/γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	550	400	20	60	0	7.10	0.36	36.5	4.03	26.9	0.70	29.4	5.10

ตารางที่ ค2 ผลการวิเคราะห์ธาตุองค์ประกอบในไบโอออยล์จากการดีออกซิเจนชั้นเชิงเร่งปฏิกิริยา

ตัวเร่งปฏิกิริยา	ความสูงของชั้น	อุณหภูมิการ ดีออกซิเจนชั้น (°C)	อัตราการไหลของ N <sub>2</sub> (mL/min)	สัดส่วนของ H <sub>2</sub> ในแก๊สป้อน (% vol)	โมลขององค์ประกอบ				O/C (โดยโมล)
	เบด (cm)				C	H	N	O	
		ไบโอออยล์เริ่มต้น			3.125	8.040	0	3.404	1.089
$\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0	400	60	0	0.075	0.123	0	0.031	0.415
$\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5	400	60	0	0.063	0.097	0	0.022	0.345
$\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10	400	60	0	0.057	0.075	0	0.009	0.152

ตารางที่ ค2 (ต่อ)

ตัวเร่งปฏิกิริยา	อุณหภูมิ การรีดักชัน (°C)	อุณหภูมิการ ดีออกซิเจเนชัน (°C)	ปริมาณ ของตัวเร่ง ปฏิกิริยา (กรัม)	อัตราการ ไหลของ N <sub>2</sub> (mL/min)	สัดส่วนของ H <sub>2</sub> ในแก๊สป้อน (ร้อยละโดย ปริมาตร)	โมลขององค์ประกอบ				O/C (โดยโมล)
						C	H	N	O	
		ไบโอออยล์เริ่มต้น				3.125	8.040	0	3.404	1.089
1% NiMoS/γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	ไม่ผ่านการ รีดักชัน	400	20	60	0	0.064	0.092	0	0.018	0.285
1% NiMoS/γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	400	400	20	60	0	0.070	0.092	0	0.016	0.223
1% NiMoS/γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	550	400	20	60	0	0.072	0.090	0	0.009	0.121
1% NiMoS/γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	700	400	20	60	0	0.071	0.090	0	0.016	0.219
1% NiMoS/γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	550	300	20	60	0	0.085	0.127	0	0.025	0.291
1% NiMoS/γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	550	350	20	60	0	0.088	0.109	0	0.021	0.235
1% NiMoS/γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	550	450	20	60	0	0.065	0.077	0	0.008	0.117
1% NiMoS/γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	550	500	20	60	0	0.046	0.055	0	0.005	0.110
1% NiMoS/γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	550	400	10	60	0	0.069	0.082	0	0.020	0.289
1% NiMoS/γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	550	400	15	60	0	0.065	0.078	0	0.016	0.239
1% NiMoS/γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	550	400	25	60	0	0.071	0.074	0	0.008	0.118
1% NiMoS/γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	550	400	30	60	0	0.061	0.065	0	0.007	0.114



ตารางที่ ค2 (ต่อ)

ตัวเร่งปฏิกิริยา	อุณหภูมิ การรีดักชัน (°C)	อุณหภูมิการ ดีออกซิจีเนชัน (°C)	ปริมาณ ของตัวเร่ง ปฏิกิริยา (กรัม)	อัตราการ ไหลของ N <sub>2</sub> (mL/min)	สัดส่วนของ H <sub>2</sub> ในแก๊สป้อน (ร้อยละโดย ปริมาตร)	โมลขององค์ประกอบ				O/C (โดยโมล)
						C	H	N	O	
1% NiMoS/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	550	400	20	40	0	0.066	0.072	0	0.008	0.115
1% NiMoS/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	550	400	20	50	0	0.068	0.072	0	0.008	0.116
1% NiMoS/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	550	400	20	70	0	0.059	0.066	0	0.010	0.164
1% NiMoS/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	550	400	20	80	0	0.035	0.041	0	0.008	0.223
1% NiMoS/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	550	400	20	60	5	0.074	0.079	0	0.009	0.120
1% NiMoS/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	550	400	20	60	10	0.076	0.088	0	0.009	0.118
1% NiMoS/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	550	400	20	60	30	0.079	0.084	0	0.009	0.112
1% NiMoS/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	550	400	20	60	50	0.083	0.091	0	0.009	0.110
1% NiMoS/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ที่ใช้แล้วโดยไม่ผ่าน การเผา	550	400	20	60	0	0.056	0.068	0	0.013	0.228

ตารางที่ ค2 (ต่อ)

ตัวเร่งปฏิกิริยา	อุณหภูมิ การรีดักชัน (°C)	อุณหภูมิการ ดีออกซิเจเนชัน (°C)	ปริมาณ ของตัวเร่ง ปฏิกิริยา (กรัม)	อัตราการ ไหลของ N <sub>2</sub> (mL/min)	สัดส่วนของ H <sub>2</sub> ในแก๊สป้อน (ร้อยละโดย ปริมาตร)	โมลขององค์ประกอบ				O/C (โดยโมล)
						C	H	N	O	
1% NiMoS/γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ที่ใช้แล้วผ่านการเผา ใน N <sub>2</sub>	550	400	20	50	0	0.064	0.076	0	0.012	0.191
1% NiMoS/γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ที่ใช้แล้วผ่านการเผา ในอากาศ	550	400	20	70	0	0.067	0.093	0	0.019	0.288
5% NiMoS/γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	550	400	20	60	0	0.052	0.063	0	0.011	0.219

ตารางที่ ค3 ผลการวิเคราะห์ห้องค์ประกอบของแก๊สจากการดีออกซิเจนชั้นเชิงเร่งปฏิกิริยา

ตัวเร่งปฏิกิริยา	ความสูงของ ชั้นเบด (cm)	อุณหภูมิการ ดีออกซิเจนชั้น (°C)	อัตราการไหล ของ N <sub>2</sub> (mL/min)	สัดส่วนของ H <sub>2</sub> ในแก๊สป้อน (% vol)	ร้อยละของแก๊สผลิตภัณฑ์ (ร้อยละโดยโมล)			
					H <sub>2</sub>	CO	CH <sub>4</sub>	CO <sub>2</sub>
γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0	400	60	0	18.8	0	0	81.2
γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5	400	60	0	15.1	36.1	4.51	44.4
γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10	400	60	0	12.6	42.5	5.56	39.4

ตารางที่ ค3 (ต่อ)

ตัวเร่งปฏิกิริยา	อุณหภูมิการ รีดักชัน (°C)	อุณหภูมิการ ดีออกซิจีเนชัน (°C)	ปริมาณของ ตัวเร่งปฏิกิริยา (กรัม)	อัตราการไหล ของ N <sub>2</sub> (mL/min)	สัดส่วนของ H <sub>2</sub> ในแก๊สป้อน (ร้อยละโดย ปริมาตร)	ร้อยละของแก๊สผลิตภัณฑ์ (ร้อยละโดยโมล)			
						H <sub>2</sub>	CO	CH <sub>4</sub>	CO <sub>2</sub>
1% NiMoS/γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	ไม่ผ่านการ รีดักชัน	400	20	60	0	9.37	31.8	3.85	55.0
1% NiMoS/γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	400	400	20	60	0	24.7	34.4	2.54	38.3
1% NiMoS/γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	550	400	20	60	0	28.9	29.5	3.18	38.4
1% NiMoS/γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	700	400	20	60	0	27.6	31.1	2.97	38.3
1% NiMoS/γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	550	300	20	60	0	34.6	0	0	65.4
1% NiMoS/γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	550	350	20	60	0	23.9	27.2	0	48.9
1% NiMoS/γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	550	450	20	60	0	30.5	29.1	7.15	33.3
1% NiMoS/γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	550	500	20	60	0	49.3	19.5	12.4	18.8
1% NiMoS/γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	550	400	10	60	0	23.9	31.4	3.85	40.8
1% NiMoS/γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	550	400	15	60	0	23.2	26.3	3.92	46.5
1% NiMoS/γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	550	400	25	60	0	26.2	29.3	3.06	41.4
1% NiMoS/γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	550	400	30	60	0	29.1	24.8	3.32	42.8

### ประวัติผู้เขียนวิทยานิพนธ์

นางสาววารินทร์ หาญอุดมลาภยศ เกิดวันที่ 11 กรกฎาคม 2531 สำเร็จการศึกษาระดับปริญญาตรีวิทยาศาสตร์บัณฑิต ภาควิชาเคมีเทคนิค คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ปีการศึกษา 2552 และได้เข้าศึกษาต่อในหลักสูตรวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต สาขาเคมีเทคนิค ภาควิชาเคมีเทคนิค คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ปีการศึกษา 2553 และเข้าร่วมงานประชุมวิชาการนานาชาติ International Conference on Power and Energy Engineering (ICPEE 2012) ระหว่างวันที่ 1-2 พฤศจิกายน 2555 และงานวิจัยได้รับการตีพิมพ์ในวารสาร Advanced Materials Research ฉบับที่ 622-623 ปี 2013 หน้า 535-539