



ใบรับรองวิทยานิพนธ์
บัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์

วิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต (วิศวกรรมเคมี)

ปริญญา

| วิศวกรรมเคมี | วิศวกรรมเคมี |
|---------------------------------|---|
| สาขา | ภาควิชา |
| เรื่อง | การปรับปรุงคุณภาพน้ำมันชีวมวลจากซังข้าวโพดที่ใช้สำหรับเป็นอาหารสัตว์โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Ni-Co/SBA-15 และผลของสารเคมีในการสกัดต่อคุณภาพน้ำมัน |
| | Upgrading of Bio-oil from Corn Cob for Animal Feed over Ni-Co/SBA-15 Catalyst and Effect of Extracted Chemical on Upgraded Bio-oil |
| นามผู้วิจัย | นางสาวเวณิกา สุวรรณสิงห์ |
| ได้พิจารณาเห็นชอบโดย | |
| อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก | (..... รองศาสตราจารย์อภิญญา ดวงจันทร์, Ph.D.) |
| อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม | (..... ผู้ช่วยศาสตราจารย์อรรถศักดิ์ จารีย์, Ph.D.) |
| หัวหน้าภาควิชา | (..... รองศาสตราจารย์อภิญญา ดวงจันทร์, Ph.D.) |

บัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์รับรองแล้ว

(..... รองศาสตราจารย์กัญญา วีระกุล, D.Agr.)

คณบดีบัณฑิตวิทยาลัย

วันที่ เดือน พ.ศ.

วิทยานิพนธ์

เรื่อง

การปรับปรุงคุณภาพน้ำมันชีวมวลจากซังข้าวโพดที่ใช้สำหรับเป็นอาหารสัตว์โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา
Ni-Co/SBA-15 และผลของสารเคมีในการสกัดต่อคุณภาพน้ำมัน

Upgrading of Bio-oil from Corn Cob for Animal Feed over Ni-Co/SBA-15 Catalyst and Effect of
Extracted Chemical on Upgraded Bio-oil

โดย

นางสาวเวณิกา สุวรรณสิงห์

เสนอ

บัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์
เพื่อความสมบูรณ์แห่งปริญญาวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต (วิศวกรรมเคมี)

พ.ศ. 2557

เวณิกา สุวรรณสิงห์ 2557: การปรับปรุงคุณภาพน้ำมันชีวมวลจากซังข้าวโพดที่ใช้สำหรับ
เป็นอาหารสัตว์โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Ni-Co/SBA-15 และผลของสารเคมีในการสกัดต่อ
คุณภาพน้ำมัน ปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต (วิศวกรรมเคมี) สาขาวิศวกรรมเคมี
ภาควิชาวิศวกรรมเคมี อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก: รองศาสตราจารย์
อภิญา ควงจันทร์, Ph.D. 100 หน้า

งานวิจัยนี้ศึกษาการปรับปรุงคุณภาพน้ำมันชีวมวลจากซังข้าวโพดที่ได้จากการไพโรไลซิส
ด้วยกระบวนการไฮโดรจีเนชัน โดยสังเคราะห์ SBA-15 เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ทำการแยกน้ำมันชีว
มวลวัฏภาคน้ำและวัฏภาคอินทรีย์ออกจากกันและนำมาผสมกันใหม่ โดยใช้อัตราส่วนระหว่างวัฏ
ภาคอินทรีย์และวัฏภาคน้ำของน้ำมันชีวมวล เป็น 3 ต่อ 7 โดยปริมาตร ทำการทดลองในปฏิกรณ์
ขนาด 70 มิลลิลิตร ที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส ภายใต้ความดันเริ่มต้น 1 บรรยากาศของ
ไฮโดรเจน เป็นเวลา 1 ชั่วโมง เมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา SBA-15 ปรับปรุงคุณภาพน้ำมันชีวมวล ค่า
ความร้อนในส่วนวัฏภาคอินทรีย์สูงขึ้นจาก 25.45 เป็น 26.20 เมกะจูลต่อกิโลกรัม และวัฏภาคน้ำ
สูงขึ้นจาก 1.61 เป็น 1.73 เมกะจูลต่อกิโลกรัม และเมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เติม โคบอลต์และนิกเกิล
ที่สัดส่วนโดยโมลเท่ากับ 1 ต่อ 1 บนตัวรองรับ SBA-15 พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา Ni-Co/SBA-15 ทำให้
ค่าความร้อนของน้ำมันชีวมวลวัฏภาคอินทรีย์และวัฏภาคน้ำเพิ่มขึ้นเป็น 28.14 และ 1.87 เมกะจูลต่อ
กิโลกรัม ตามลำดับ และใช้ตัวทำละลาย 3 ชนิด ได้แก่ นอร์มอลเพนเทน โทลูอิน และ เมทานอล
สกัดสารจากวัฏภาคอินทรีย์ตามลำดับ และแต่ละส่วนที่สกัดได้นำมาระเหยตัวทำละลายออกแล้ว
ปรับปรุงคุณภาพน้ำมันในแต่ละส่วนโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Ni-Co/SBA-15 วิเคราะห์น้ำมันชีว
มวลวัฏภาคอินทรีย์ด้วยแก๊สโครมาโทกราฟีแมสสเปกโตรสโคปี และบอมบ์แคลอริมิเตอร์ ค่าความ
ร้อนของน้ำมันในแต่ละส่วนเพิ่มเป็น 34.67, 33.88 และ 32.41 เมกะจูลต่อกิโลกรัม ตามลำดับ พบว่า
น้ำมันในส่วนที่สกัดได้จากเพนเทน ให้ค่าอัตราส่วนโดยโมลระหว่างไฮโดรเจนต่อคาร์บอนสูงสุด
คือ 1.736 และมีอะลิฟาติกไฮโดรคาร์บอนเพิ่มขึ้น 53.9 เปอร์เซ็นต์ แต่ปริมาณของฟินอลลดลง 14.9
เปอร์เซ็นต์เทียบกับน้ำมันชีวมวลที่ได้จากวัฏภาคอินทรีย์

ลายมือชื่อนิสิต

ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก

Wenika Suwannasing 2014: Upgrading of Bio-oil from Corn Cob for Animal Feed over Ni-Co/SBA-15 Catalyst and Effect of Extracted Chemical on Upgraded Bio-oil. Master of Engineering (Chemical Engineering), Major Field: Chemical Engineering, Department of Chemical Engineering. Thesis Advisor: Associate Professor Apinya Duangchan, Ph.D. 100 pages.

This work studied upgrading of bio-oil obtained from corn cob via hydrogenation reaction. SBA-15 was synthesized and used as a catalyst. The organic phase and aqueous phase of the bio-oil were separated and remixed at a ratio of 3:7 by volume to represent total bio-oil. Upgrading of the bio-oil was performed in a 70 ml batch reactor at 300°C, initial hydrogen pressure of 1 atm and reaction time of 1 h. Compared with the raw bio-oil, the results of catalytic upgrading of the bio-oil, using SBA-15 catalyst showed slightly increase of the heating values of both organic and aqueous phases from 25.45 to 26.20 and 1.61 to 1.73 MJ/kg, respectively. In this work effect of bi metal, Co and Ni, loading with Co:Ni molar ratio of 1:1 over SBA-15 on bio-oil upgrading was investigated. Ni-Co/SBA-15 catalyst increased heating values of both phases to 28.14 and 1.87 MJ/kg, respectively. Three solvents, n-pentane, toluene and methanol, were used to extract the organic phase of the raw bio-oil to produce the n-pentane, toluene and methanol fractions, respectively. After removing the solvent, each fraction was upgraded by Ni-Co/SBA-15 catalyst and the organic portion of the liquid product was analyzed by GC-MS and bomb calorimeter. The heating values of the n-pentane fraction, toluene fraction and methanol fraction were 34.67, 33.88 and 32.41 MJ/kg, respectively. The n-pentane fraction showed the highest H/C ratio of 1.736 and the increase of aliphatic hydrocarbons by 53.9% but lower in phenol group by 14.9% compared with the raw organic bio-oil.

Student's signature

Thesis Advisor's signature

กิตติกรรมประกาศ

ข้าพเจ้าขอขอบพระคุณ รศ.ดร.อภิญา ดวงจันทร์ ประธานกรรมการที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ ที่กรุณาให้คำปรึกษา แนะนำ และแก้ไขวิทยานิพนธ์ฉบับนี้จนเสร็จสมบูรณ์ และขอขอบพระคุณ ผศ.ดร.อรรถศักดิ์ จารีย์ และ ดร.พิพัฒน์ พิเชษฐพงษ์ ที่กรุณาสละเวลาในการตรวจแก้ไข วิทยานิพนธ์ฉบับนี้ให้มีความสมบูรณ์ยิ่งขึ้น

ขอขอบคุณ สถาบันเทคโนโลยีนิวเคลียร์แห่งชาติ และดร.พิพัฒน์ พิเชษฐพงษ์ ที่กรุณา สนับสนุนมอบความอนุเคราะห์ทางด้านเครื่องมือในการไฟโรไลซิส

ขอขอบคุณ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย-สระบุรี ศูนย์ส่งเสริมศักยภาพชีวมวล ฯ และ ศ.ดร. ธรารพงษ์ วิทิตสานต์ ที่กรุณาสนับสนุนมอบความอนุเคราะห์ทางด้านเครื่องมือและเครื่องวิเคราะห์

ขอขอบคุณ สถาบันวิจัยและเทคโนโลยี ปตท ที่กรุณาสนับสนุนมอบความอนุเคราะห์ ทางด้านเครื่องวิเคราะห์

ขอขอบคุณ เจ้าหน้าที่ห้องปฏิบัติการ ภาควิชาวิศวกรรมเคมี มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์ คุณชนาธิป อุทัย คุณสุพัตรา ศรีจิว คุณปริญญา บุญทัน คุณวิเชียร กลิ่นอบ และคุณขงยุทธ อินนุรักษ์ ที่กรุณาอบรมการใช้เครื่องมือและซ่อมแซมอุปกรณ์การทำวิจัย

ขอขอบคุณทุนวิจัยจาก โครงการพัฒนาบัณฑิตศึกษาและวิจัย ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะ วิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์ ภายใต้ศูนย์ความเป็นเลิศแห่งชาติด้านปิโตรเลียม ปิโตรเคมีและวัสดุขั้นสูง (PPAM-PERDO)

สุดท้ายนี้ขอกราบขอบพระคุณ บิดา-มารดา ญาติพี่น้องและเพื่อน ๆ ที่เป็นกำลังใจเสมอมา จนสำเร็จการศึกษา

เวณิกา สุวรรณสิงห์

กรกฎาคม 2557

สารบัญ

หน้า

| | |
|--|-----|
| สารบัญ | (1) |
| สารบัญตาราง | (2) |
| สารบัญภาพ | (5) |
| คำนำ | 1 |
| วัตถุประสงค์การวิจัย | 4 |
| การตรวจเอกสาร | 5 |
| อุปกรณ์และวิธีการ | 29 |
| อุปกรณ์ | 29 |
| วิธีการ | 32 |
| ผลและวิจารณ์ | 35 |
| สรุปและข้อเสนอแนะ | 51 |
| สรุป | 51 |
| ข้อเสนอแนะ | 52 |
| เอกสารและสิ่งอ้างอิง | 53 |
| ภาคผนวก | 58 |
| ภาคผนวก ก ตัวอย่างการคำนวณค่าความร้อนโดยเทียบต่อน้ำหนักของชีวมวล | 59 |
| ภาคผนวก ข มาตรฐานรูปแบบ XRD ของตัวเร่งปฏิกิริยา | 65 |
| ภาคผนวก ค ข้อมูลการวิเคราะห์ BET ตัวเร่งปฏิกิริยา | 67 |
| ภาคผนวก ง ข้อมูลการวิเคราะห์ TPR ตัวเร่งปฏิกิริยา | 71 |
| ภาคผนวก จ ข้อมูลการวิเคราะห์ XRF ตัวเร่งปฏิกิริยา | 73 |
| ภาคผนวก ฉ ข้อมูลการวิเคราะห์ GC-MS ของน้ำมันชีวมวล | 75 |
| ประวัติการศึกษาและการทำงาน | 100 |

สารบัญตาราง

| ตารางที่ | | หน้า |
|---------------------|--|------|
| 1 | ธาตุองค์ประกอบแบบละเอียดของชีวมวลชังข้าวโพด | 8 |
| 2 | สมบัติของชีวมวลและค่าความร้อนที่ได้จากชีวมวลของชังข้าวโพดและลำต้นข้าวโพด | 9 |
| 3 | องค์ประกอบหลักของพืชพลังงาน (วิเคราะห์เป็นเปอร์เซ็นต์โดยใช้พื้นฐานแห้ง) | 10 |
| 4 | ผลการวิเคราะห์ธาตุองค์ประกอบแบบละเอียดด้วยเทคนิค elemental analysis ของชีวมวลชังข้าวโพด | 36 |
| 5 | ผลการวิเคราะห์ธาตุองค์ประกอบแบบละเอียดด้วยเครื่อง elemental analysis ของน้ำมันชีวมวลที่ได้จากการไพโรไลซิสชังข้าวโพด | 38 |
| 6 | องค์ประกอบสารหลักในน้ำมันชีวมวลดิบที่ได้จากการไพโรไลซิสชังข้าวโพด ที่ 400 องศาเซลเซียส | 39 |
| 7 | ปริมาณธาตุที่เป็นองค์ประกอบของตัวเร่งปฏิกิริยา และพื้นที่ผิวจำเพาะของตัวเร่งปฏิกิริยา SBA-15 และ Ni-Co/SBA-15 | 41 |
| 8 | ผลการวิเคราะห์ธาตุองค์ประกอบแบบละเอียดด้วยเครื่อง elemental analyzer ของน้ำมันชีวมวลที่ได้จากการไพโรไลซิสชังข้าวโพดก่อน-หลัง การปรับปรุงคุณภาพน้ำมันชีวมวล | 47 |
| 9 | ผลการวิเคราะห์ธาตุองค์ประกอบแบบละเอียดด้วยเครื่อง elemental analyzer ของน้ำมันชีวมวลในส่วนที่สกัดสารองค์ประกอบจากเมทานอล ก่อน-หลัง การปรับปรุงคุณภาพน้ำมันชีวมวล | 48 |
| 10 | สรุปองค์ประกอบสารหลักในน้ำมันชีวมวลก่อน และหลังผ่านการปรับปรุงคุณภาพด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา Ni-Co/SBA-15 โดยเครื่อง GC-MS | 49 |
| | | |
| ตารางผนวกที่ | | |
| ก1 | เปอร์เซ็นต์ผลได้ของเหลว ปริมาณวัฏภาคอินทรีย์ และค่าความร้อนจากการทำไพโรไลซิสที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส | 60 |

สารบัญตาราง (ต่อ)

| ตารางผนวกที่ | หน้า | |
|--------------|--|----|
| ก2 | เปอร์เซ็นต์ผลได้ของเหลวในวัฏภาคอินทรีย์ และค่าความร้อน หลังปรับปรุงคุณภาพโดยตัวเร่งปฏิกิริยา SBA-15 และ Ni-Co/SBA-15 โดยใช้อัตราส่วนนิกเกิลต่อโคบอลต์ เป็น 1 ต่อ 1 ปริมาณ 1 เปอร์เซ็นต์ โดยน้ำหนักของน้ำมันชีวมวล ที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส ความดันไฮโดรเจนเริ่มต้น 1 บรรยากาศ | 60 |
| ก3 | เปอร์เซ็นต์ผลได้ของเหลว ปริมาณวัฏภาคอินทรีย์ และค่าความร้อน ตามความสามารถในการละลายได้ในตัวทำละลาย 3 ชนิด | 61 |
| ก4 | เปอร์เซ็นต์ผลได้ของเหลว ปริมาณวัฏภาคอินทรีย์ และค่าความร้อน ตามความสามารถในการละลายได้ในตัวทำละลาย 3 ชนิด ปรับปรุงคุณภาพโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Ni-Co/SBA-15 โดยใช้อัตราส่วนนิกเกิลต่อโคบอลต์ เป็น 1 ต่อ 1 ปริมาณ 1 เปอร์เซ็นต์ โดยน้ำหนักของน้ำมันชีวมวล ที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส ความดันไฮโดรเจนเริ่มต้น 1 บรรยากาศ | 62 |
| ก5 | เปอร์เซ็นต์ผลได้ของเหลว ปริมาณวัฏภาคอินทรีย์ และค่าความร้อน จากการทำปฏิกิริยาที่ภาวะเหนือวิกฤตเมทานอลโดยใช้ที่อุณหภูมิ 260 องศาเซลเซียส ความดันไฮโดรเจนเริ่มต้น 1 บรรยากาศ โดยใช้อัตราส่วนเมทานอลต่อน้ำมันชีว มวลเท่ากับ 3 ต่อ 1 โดยน้ำหนัก และใส่ตัวเร่งปฏิกิริยา Ni-Co/SBA-15 ปริมาณ 1 เปอร์เซ็นต์ โดยน้ำหนักของน้ำมันชีวมวล | 63 |
| ฉ1 | ผลของโครมาโทแกรมภาพผนวกที่ ฉ1 ประกอบด้วย ตำแหน่งพีค ชื่อสารประกอบ และปริมาณสาร | 77 |
| ฉ2 | ผลของโครมาโทแกรมภาพผนวกที่ ฉ2 ประกอบด้วย ตำแหน่งพีค ชื่อสารประกอบ และปริมาณสาร | 80 |
| ฉ3 | ผลของโครมาโทแกรมภาพผนวกที่ ฉ3 ประกอบด้วย ตำแหน่งพีค ชื่อสารประกอบ และปริมาณสาร | 83 |
| ฉ4 | ผลของโครมาโทแกรมภาพผนวกที่ ฉ4 ประกอบด้วย ตำแหน่งพีค ชื่อสารประกอบ และปริมาณสาร | 86 |

สารบัญตาราง (ต่อ)

| ตารางผนวกที่ | หน้า |
|---|------|
| ฅ5 ผลของโครมาโทแกรมภาพผนวกที่ ฅ5 ประกอบด้วย ตำแหน่งพิก ชื่อสารประกอบ และปริมาณสาร | 88 |
| ฅ6 ผลของโครมาโทแกรมภาพผนวกที่ ฅ6 ประกอบด้วย ตำแหน่งพิก ชื่อสารประกอบ และปริมาณสาร | 90 |
| ฅ7 ผลของโครมาโทแกรมภาพผนวกที่ ฅ7 ประกอบด้วย ตำแหน่งพิก ชื่อสารประกอบ และปริมาณสาร | 94 |
| ฅ8 องค์ประกอบสารในน้ำมันชีวมวลก่อน-หลังผ่านการปรับปรุงคุณภาพด้วยโดยตัวเร่งปฏิกิริยา Ni-Co/SBA-15 โดยใช้อัตราส่วนนิกเกิลต่อโคบอลต์ เป็น 1 ต่อ 1 ปริมาณ 1 เปอร์เซ็นต์ โดยน้ำหนักของน้ำมันชีวมวล ที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส ความดันไฮโดรเจนเริ่มต้น 1 บรรยากาศโดยเครื่อง GC-MS | 95 |

สารบัญภาพ

| ภาพที่ | หน้า |
|--------|------|
| 1 | 8 |
| 2 | 12 |
| 3 | 12 |
| 4 | 13 |
| 5 | 14 |
| 6 | 18 |
| 7 | 20 |
| 8 | 23 |
| 9 | 29 |
| 10 | 30 |
| 11 | 37 |
| 12 | 40 |
| 13 | 42 |
| 14 | 44 |

สารบัญญภาพ (ต่อ)

| ภาพผนวกที่ | หน้า | |
|------------|--|----|
| ข1 | มาตรฐานรูปแบบ XRD ของตัวเร่งปฏิกิริยา SBA-15 (วัดมุมต่ำ) | 66 |
| ง1 | กราฟแสดงค่ากระแสไฟฟ้าของน้ำเทียบกับอุณหภูมิจากการทำ TPR ตัวเร่งปฏิกิริยา Ni-Co/SBA-15 | 72 |
| จ1 | ปริมาณธาตุโลหะที่เป็นองค์ประกอบของตัวเร่งปฏิกิริยา Ni-Co/SBA-15 | 74 |
| ฉ1 | โครมาโทแกรมองค์ประกอบสารในน้ำมันชีวมวลส่วนวิทยาศาสตร์ที่ได้จากการไพโรไลซิสซังข้าวโพด ที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส | 76 |
| ฉ2 | โครมาโทแกรมองค์ประกอบสารในน้ำมันชีวมวลส่วนวิทยาศาสตร์ที่ได้จากการไพโรไลซิสซังข้าวโพด หลังการปรับปรุงคุณภาพด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา Ni-Co/SBA-15 โดยใช้อัตราส่วนนิกเกิลต่อโคบอลต์ เป็น 1 ต่อ 1 ปริมาณ 1 เปอร์เซ็นต์ โดยน้ำหนักของน้ำมันชีวมวล ที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส ความดันไฮโดรเจนเริ่มต้น 1 บรรยากาศ | 79 |
| ฉ3 | โครมาโทแกรมองค์ประกอบสารในน้ำมันชีวมวลส่วนวิทยาศาสตร์ที่ได้จากการไพโรไลซิสซังข้าวโพด ที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส แล้วสกัดแยกสารองค์ประกอบด้วยเพนเทน | 82 |
| ฉ4 | โครมาโทแกรมองค์ประกอบสารในน้ำมันชีวมวลส่วนวิทยาศาสตร์ที่ได้จากการไพโรไลซิสซังข้าวโพด ที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส แล้วสกัดแยกสารองค์ประกอบด้วยโทลูอิน | 85 |
| ฉ5 | โครมาโทแกรมองค์ประกอบสารในน้ำมันชีวมวลส่วนวิทยาศาสตร์ที่ได้จากการไพโรไลซิสซังข้าวโพด ที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส แล้วสกัดแยกสารองค์ประกอบด้วยเมทานอล | 87 |
| ฉ6 | โครมาโทแกรมองค์ประกอบสารในน้ำมันชีวมวลส่วนวิทยาศาสตร์ที่สกัดแยกด้วยเพนเทน หลังการปรับปรุงคุณภาพด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา Ni-Co/SBA-15 โดยใช้อัตราส่วนนิกเกิลต่อโคบอลต์ เป็น 1 ต่อ 1 ปริมาณ 1 เปอร์เซ็นต์ โดยน้ำหนักของน้ำมันชีวมวล ที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส ความดันไฮโดรเจนเริ่มต้น 1 บรรยากาศ | 89 |

สารบัญภาพ (ต่อ)

ภาพผนวกที่

หน้า

- ฉ7 โครมาโทแกรมองค์ประกอบสารในน้ำมันชีวมวลส่วนวิทยาศาสตร์ที่สกัดแยกด้วยโทลูอิน หลังการปรับปรุงคุณภาพด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา Ni-Co/SBA-15 โดยใช้อัตราส่วนนิกเกิลต่อโคบอลต์ เป็น 1 ต่อ 1 ปริมาณ 1 เปอร์เซ็นต์ โดยน้ำหนักของน้ำมันชีวมวล ที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส ความดันไฮโดรเจนเริ่มต้น 1 บรรยากาศ

93

การปรับปรุงคุณภาพน้ำมันชีวมวลจากซังข้าวโพดที่ใช้สำหรับเป็นอาหารสัตว์โดยใช้ ตัวเร่งปฏิกิริยา Ni-Co/SBA-15 และผลของสารเคมีในการสกัดต่อคุณภาพน้ำมัน

Upgrading of Bio-oil from Corn Cob for Animal Feed over Ni-Co/SBA-15

Catalyst and Effect of Extracted Chemical on Upgraded Bio-oil

คำนำ

ในปัจจุบันนี้ งานวิจัยและพัฒนาทางด้านพลังงานทดแทนได้รับความสนใจและสนับสนุนจากทั่วโลก หนึ่งในพลังงานทดแทนที่มีการพัฒนาอย่างต่อเนื่อง และคาดว่าจะจะเป็นความหวังในอนาคต คือ เทคโนโลยี เซลล์เชื้อเพลิง ซึ่งมีงานวิจัยอย่างต่อเนื่องทั้งในประเทศและต่างประเทศ เพื่อนำไปสู่การทดแทนพลังงานจากน้ำมันเชื้อเพลิงฟอสซิล และพลังงานทดแทนจากชีวมวลซึ่งเป็นหนึ่งในพลังงานทดแทนที่สำคัญและได้รับความสนใจอย่างมาก เนื่องจากมีปริมาณของซัลเฟอร์และไนโตรเจนที่น้อยมาก จึงนับได้ว่าเป็นพลังงานที่สะอาดที่สามารถลดภาวะเรือนกระจกได้ (Tsai *et al.*, 2007)

ในงานวิจัยที่ผ่านมาได้มีการนำซังข้าวโพดมาผลิตเป็นน้ำมันชีวมวล โดยผ่านกระบวนการไพโรไลซิส ได้ผลิตภัณฑ์ออกมาในรูปของ ของแข็งคือถ่าน ของเหลว และแก๊ส ผลิตภัณฑ์ที่เป็นของเหลวคือน้ำมันชีวมวล ซึ่งการนำน้ำมันชีวมวลไปใช้เป็นเชื้อเพลิงโดยตรงพบว่ามีข้อเสียคือ มีความหนืดที่สูงกว่าน้ำมันดีเซล ทำให้เกิดการอุดตันสร้างความเสียหายในหัวฉีดและกระบอกสูบเป็นอันตรายต่อเครื่องยนต์ ความไม่เสถียรทางความร้อน มีออกซิเจนอยู่มาก และมีองค์ประกอบทางเคมีที่ซับซ้อน จึงเป็นอุปสรรคอย่างมากก่อนที่จะนำไปใช้ประโยชน์ได้อย่างเต็มประสิทธิภาพ (Mullen *et al.*, 2010; Lknur *et al.*, 2012) จึงต้องมีการปรับปรุงคุณภาพน้ำมันชีวมวลก่อนการนำไปใช้

ดังนั้นวิธีแก้ปัญหา คือการเปลี่ยนโครงสร้างทางเคมีของน้ำมันชีวมวล โดยการปรับปรุงคุณภาพน้ำมันด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา กระบวนการบำบัดโดยไฮโดรเจนและตัวเร่งปฏิกิริยา (catalytic hydrotreatment) เป็นเทคนิคที่ดี ในการเพิ่มความเสถียรของน้ำมันชีวมวล และกระบวนการกำจัดออกซิเจนออกเรียกว่าไฮโดรดีออกซิจีเนชัน (hydrodeoxygenation) กระบวนการปรับปรุงคุณภาพ

น้ำมันชีวมวลด้วยตัวเร่งปฏิกิริยานิยมใช้โลหะโคบอลต์กับ โมลิบดีนัม นิกเกิลกับ โมลิบดีนัม และพวกออกไซด์ของโลหะ เคลือบบนตัวรองรับ ภายใต้สภาวะแก๊สไฮโดรเจนหรือแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ ทำให้ออกซิเจนถูกกำจัดออกในรูปของน้ำและแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ ส่งผลให้ค่าความร้อนสูงขึ้น (Qi *et al.*, 2007)

ตัวเร่งปฏิกิริยามีผลต่อการปรับปรุงคุณภาพน้ำมันชีวมวล ซึ่งลักษณะของตัวรองรับวัสดุที่เกิดที่มีรูพรุนขนาดกลาง (mesoporous) และแบบแผนของโครงสร้างรูพรุนมีการศึกษามากขึ้น ตัวรองรับจำพวก SBA-15 ที่มีรูพรุนขนาดกลางและโครงสร้างเป็นแบบเฮกซะโกนอล (hexagonal structure) นิยมนำไปเตรียมเป็นตัวรองรับ สำหรับ SBA-15 มีสมบัติทางด้านกายภาพที่น่าสนใจมาก คือ มีพื้นที่ผิวสูงถึง 600-1000 ตารางเมตรต่อกรัม และมีขนาดของรูพรุนที่กว้างกว่า MCM-41 (Mukaddes *et al.*, 2005) ซึ่งเหมาะสำหรับน้ำมันชีวมวลที่มีโมเลกุลทั้งขนาดเล็กและขนาดใหญ่ ทำให้สามารถผ่านเข้าไปในผิวชั้นในของรูพรุน ซึ่งมีส่วนในการเร่งปฏิกิริยา ทำให้โมเลกุลที่เข้าไปสัมผัสถูกเร่งปฏิกิริยาเกิดการกำจัดออกซิเจน ดังงานวิจัยของ Wang *et al.* (2010) ทำการไพโรไลซิสร่วมระหว่างชีวมวลกับตัวเร่งปฏิกิริยา SBA-15 MCM-41 และ HZSM-5 ผลของตัวเร่งปฏิกิริยาต่อคุณภาพน้ำมันชีวมวลเป็นดังนี้ SBA-15 > MCM-41 > HZSM-5 ซึ่ง SBA-15 มีรูพรุนขนาดกลาง เช่นเดียวกับ MCM-41 แต่ HZSM-5 มีขนาดรูพรุนขนาดเล็ก จึงแสดงให้เห็นว่ารูพรุนขนาดกลางเหมาะสมกับน้ำมันชีวมวลมากกว่ารูพรุนขนาดเล็ก

ชนิดของตัวโลหะที่เติมในตัวเร่งปฏิกิริยา ทำให้คุณภาพของน้ำมันชีวมวลหลังการปรับปรุงคุณภาพดีขึ้น การเลือกชนิดของโลหะจำเป็นต้องเลือกให้เหมาะสมกับการนำไปใช้ เช่น โลหะโคบอลต์มีความสามารถในการเกิดปฏิกิริยาการกำจัดซัลเฟอร์ออก (desulfonation) และปฏิกิริยาไฮโดรแครกกิง (hydrocracking) สูงมาก (Nava *et al.*, 2009; Hossain *et al.*, 2004) และมีความสามารถในการเลือกเกิดเป็นผลิตภัณฑ์พาราฟินที่มีสายโซ่โมเลกุลยาวมากกว่าเกิดเป็นแก๊ส (Zhang *et al.*, 2007) ส่วนโลหะนิกเกิลเป็นตัวช่วยเพิ่มความเสถียรให้กับตัวเร่งปฏิกิริยา ช่วยให้ตัวเร่งปฏิกิริยามีความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาสูงขึ้น มีความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาในการกำจัดออกซิเจน และปฏิกิริยาการกำจัดซัลเฟอร์ได้ดี (Kubicka and Kaluza, 2009) เป็นต้น

และการปรับปรุงคุณภาพน้ำมันชีวมวลยังมีอีกเทคนิคหนึ่งที่ใช้การสกัดด้วยตัวทำละลายที่เหมาะสม โดยการสกัดด้วยของเหลว (liquid-liquid extraction, LLE) เป็นเทคนิคในการแยกสารออกจากของผสมโดยใช้ตัวทำละลายที่เหมาะสม ทำหน้าที่สกัดสารที่ต้องการออกจากของเหลว

ผสมโดยใช้ตัวทำละลาย (solvent) ซึ่งสารที่ต้องการสามารถละลาย (solubility) ในตัวทำละลายได้ดีกว่าสารอื่นที่อยู่ในของเหลวผสม เครื่องสกัดของเหลวมักนิยมใช้ในการแยกสารไฮโดรคาร์บอนในอุตสาหกรรมปิโตรเลียม ในงานวิจัยของ Uzun *et al.* (2006) ซึ่งทำการไพโรไลซิสกากถั่วเหลือง ได้สกัดแยกองค์ประกอบสารโดยการชะล้างด้วยตัวทำละลาย เพนเทน โทลูอิน และเมทานอล พบว่าสารสกัดที่แยกออกมานั้นเป็นสารกลุ่ม อะลิฟาติก อะโรแมติก และโพลาร์ ตามลำดับ และเมื่อไปวิเคราะห์ค่าองค์ประกอบธาตุ สารกลุ่มอะลิฟาติก ที่ชะล้างด้วยตัวทำละลายเพนเทนมีค่าอัตราส่วนโดยโมลระหว่างไฮโดรเจนกับคาร์บอนสูงถึง 1.9 มีค่าเกือบใกล้เคียงกับน้ำมันปิโตรเลียม

ดังนั้นงานวิจัยนี้สนใจที่จะปรับปรุงคุณภาพน้ำมันชีวมวลที่ได้จากการไพโรไลซิสซังข้าวโพด มาปรับปรุงคุณภาพด้วยปฏิกิริยาแบบแกว่งขนาดเล็กละลายได้ความดันบรรยากาศไฮโดรเจน โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Ni-Co/SBA-15 และศึกษาการปรับปรุงคุณภาพน้ำมันชีวมวลในแต่ละส่วนที่สกัดได้ด้วยสารละลาย เพื่อให้ได้น้ำมันชีวมวลที่มีคุณภาพมากขึ้น

วัตถุประสงค์การวิจัย

ผลิตน้ำมันชีวมวลจากซังข้าวโพดชนิดสำหรับเลี้ยงสัตว์ โดยกระบวนการไพโรไลซิส และศึกษาความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาของ Ni-Co/SBA-15 ในการปรับปรุงคุณภาพน้ำมันชีวมวลที่ได้ทั้งหมด และในแต่ละส่วนที่ถูกสกัดด้วยตัวทำละลาย

ขอบเขตการวิจัย

1. ผลิตน้ำมันชีวมวลจากการไพโรไลซิสซังข้าวโพดด้วยปฏิกรณ์แบบท่อขับเคลื่อนด้วยสกรู
2. ทำการปรับปรุงคุณภาพน้ำมันชีวมวลที่ได้จากการไพโรไลซิสซังข้าวโพด ด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา Ni-Co/SBA-15 ในอัตราส่วนโดยโมลของนิกเกิลต่อโคบอลต์เป็น 1 ต่อ 1 และใช้ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 1 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักของน้ำมันชีวมวล ทดลองในปฏิกรณ์ขนาด 70 มิลลิลิตร ที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส ความดันไฮโดรเจนเริ่มต้น 1 บรรยากาศ
3. ปรับปรุงคุณภาพน้ำมันที่ได้ในแต่ละส่วนตามที่ถูกสกัดด้วยตัวทำละลาย 3 ชนิด ได้แก่ นอร์มอลเพนเทน (n-pentane) โทลูอีน (toluene) และ เมทานอล (methanol) ตามลำดับ
4. เตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา SBA-15 โดยวิธีโซล-เจล (sol-gel) และเติมโลหะนิกเกิลและโคบอลต์ ลงบนตัวรองรับ SBA-15 ด้วยวิธีเอ็บซุ่ม (wet impregnation)

ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

1. ได้น้ำมันชีวมวลที่ผ่านการปรับปรุงคุณภาพ มีสมบัติดีขึ้นใช้ทดแทนเชื้อเพลิงปิโตรเลียมบางส่วนได้
2. เป็นการเพิ่มพลังงานทางเลือกที่มีประสิทธิภาพ และลดปริมาณการใช้เชื้อเพลิงปิโตรเลียม

การตรวจเอกสาร

ชีวมวล

ชีวมวล คือ สารอินทรีย์ที่เป็นแหล่งกักเก็บพลังงานจากธรรมชาติและสามารถนำมาใช้ผลิตพลังงานได้และยังเป็นการปกป้องสิ่งแวดล้อมอีกด้วย เช่น เศษวัสดุเหลือใช้ทางการเกษตร หรือกากจากกระบวนการผลิตในอุตสาหกรรมการเกษตร ซึ่งเป็นแหล่งพลังงานที่สำคัญที่หาได้ในประเทศ

ข้อดีของพลังงานจากชีวมวล คือ เป็นพลังงานที่ไม่มีวันหมด วงจรชีวิตของพืชมีระยะสั้น ต่างจากฟอสซิลซึ่งใช้เวลาสะสมพลังงานนานหลายพันปี ซึ่งส่งผลกระทบต่อมลภาวะน้อยกว่า เชื้อเพลิงจากฟอสซิล ที่ปล่อยแก๊สไนโตรเจนออกไซด์ และแก๊สซัลเฟอร์ไดออกไซด์ ซึ่งเป็นตัวก่อฝนกรดและไม่เพิ่มระดับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ เนื่องจากพืชต้องดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์เพื่อนำไปใช้ในการเจริญเติบโต และชีวมวลแต่ละชนิดมีสมบัติแตกต่างกันไป ชีวมวลที่ทำการศึกษางานวิจัยนี้ คือ ช้างข้าวโพด เนื่องจากมีปริมาณมาก และข้าวโพดสามารถปลูกได้ตลอดทั้งปีทั่วประเทศ

ข้าวโพด

ข้าวโพด (Indian corn หรือ Maize) มีชื่อทางวิทยาศาสตร์ว่า *Zea mays* Linn (ซีเมส์: *Zea mays*) เป็นพืชตระกูลเดียวกับหญ้า ที่มีลำต้นสูงโดยเฉลี่ย 2.2 เมตร ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของลำต้น 0.5-2.0 นิ้ว ข้าวโพดเป็นธัญพืชสำคัญอย่างหนึ่งของโลก รองจากข้าวเจ้าและข้าวสาลี นับเป็นพืชอาหารหลักที่ใช้ประโยชน์ได้อย่างกว้างขวาง ในต่างประเทศ เช่น เม็กซิโก อินเดีย อินโดนีเซีย อิตาลี ประชาชนรับประทานข้าวโพดเป็นอาหารประจำวันในรูปแบบต่าง ๆ กัน นอกจากใช้เป็นอาหารมนุษย์ และสัตว์โดยตรงแล้ว เมล็ดข้าวโพดและส่วนอื่น ๆ เช่น ต้น ใบ และชัง ยังใช้ประโยชน์ในอุตสาหกรรมได้หลายชนิด เมล็ดอาจนำมาสกัดน้ำมัน น้ำตาล และทำแป้ง น้ำตาลที่สกัด จากเมล็ด ใช้ทำสารเคมี วัตถุระเบิด สีย้อมผ้า แป้ง ใช้ทำสบู่ หมัก กาว น้ำมัน นอกจากใช้รับประทาน แล้ว ยังใช้ทำสีทาบ้าน ยาขัดเงา ลำต้นและใบ ใช้ทำกระดาษ กระดาษอัด ชังใช้ทำจุกขวด กล้องยาสูบและเชื้อเพลิง ผลิตภัณฑ์อุตสาหกรรมที่สำคัญ ๆ ซึ่งใช้ข้าวโพดเป็นส่วนประกอบ มีประมาณกว่า 500 ชนิด สำหรับในประเทศไทย ข้าวโพดที่ผลิตได้เกือบทั้งหมด ส่งไปจำหน่ายต่างประเทศ

ลักษณะทางพฤกษศาสตร์

ข้าวโพดเป็นพืชจำพวกหญ้า มีลำต้นตั้งตรงแข็งแรงสูงประมาณ 1.4 เมตร เนื้อภายในคล้าย ฟองน้ำ ใบเป็นเส้นตรงปลายแหลมยาวประมาณ 30-100 เซนติเมตร เส้นกลางของใบจะเห็นได้ชัดเจนขอบใบมีขนอ่อน ๆ ดอกตัวผู้และดอกตัวเมียอยู่ในตัวเดียวกัน ช่อดอกตัวผู้อยู่ส่วนยอดของลำต้นช่อดอกตัวเมียอยู่ต่ำลงมาอยู่ระหว่างกาบของใบและลำต้น ฝักเกิดจากดอกตัวเมียที่เจริญเติบโตแล้วฝักอ่อนมีสีเขียว พอแก่เป็นสีนวล ปัจจุบันนิยมปลูกแพร่หลายและสามารถปลูกได้ในสภาพที่ภูมิอากาศแตกต่างกันมาก ๆ เป็นแหล่งอาหารที่สำคัญของสัตว์ได้ทั้ง ต้น ใบ และเมล็ด

ซังข้าวโพด

ซังข้าวโพดได้จากการสีข้าวโพดเพื่อนำเมล็ดมาใช้งานส่วนใหญ่เป็นข้าวโพดเลี้ยงสัตว์ใน ส่วนของลำต้นจะถูกตัดหลังจากการเก็บเกี่ยวแล้ว ปัจจุบันการสีข้าวโพดจะใช้เครื่องจักรที่สามารถเคลื่อนที่ไปตามไร่ข้าวโพด ดังนั้นจะสามารถหาซังข้าวโพดได้ตามไร่ข้าวโพด ซังข้าวโพดมีประโยชน์หลายอย่าง นำไปเป็นวัตถุดิบผลิตแอลกอฮอล์ เป็นเชื้อเพลิงผสมกับโมลาสเพื่อเลี้ยงสัตว์ เป็นต้น จุดเด่นของซังข้าวโพดคือ มีค่าความร้อนสูงเมื่อเทียบกับชีวมวลอื่น ๆ จุดด้อยของซังข้าวโพดคือ มีการนำไปใช้ประโยชน์หลายอย่าง ดังนั้นต้องพิจารณาถึงแหล่งที่มีการนำไปใช้งานน้อยที่สุด เพื่อไม่ให้มีการแย่งกันซื้อ

สมบัติของชีวมวล

สมบัติทางกายภาพ

ชีวมวลมีลักษณะเป็นของแข็ง มีความชื้นซึ่งหมายถึงปริมาณน้ำในชีวมวล และสิ่งเจือปนเป็นเอกลักษณ์เฉพาะของชีวมวลแต่ละชนิด

สมบัติทางเคมี

การวิเคราะห์สมบัติทางเคมีของชีวมวล มี 2 แบบ คือ

1. การวิเคราะห์แบบประมาณ (proximate analysis) คือ การวิเคราะห์หาองค์ประกอบของเชื้อเพลิงประกอบด้วย ความชื้น (moisture) ส่วนที่เป็นสารระเหย (volatile matter) คาร์บอนคงตัว (fixed carbon) หรือส่วนให้ความร้อน ซึ่งยังมีค่ามาก ค่าความร้อนยิ่งสูง และเถ้า (ash) หรือส่วนที่เผาไหม้ไม่ได้

2. การวิเคราะห์แบบละเอียด (ultimate analysis) เป็นการวิเคราะห์หาสัดส่วนของธาตุ ซึ่งประกอบด้วย 4 ธาตุหลักคือ คาร์บอน (C) ไฮโดรเจน (H) ไนโตรเจน (N) และออกซิเจน (O) และธาตุอื่น ๆ ที่มีสัดส่วนน้อยคือ กำมะถัน (S)

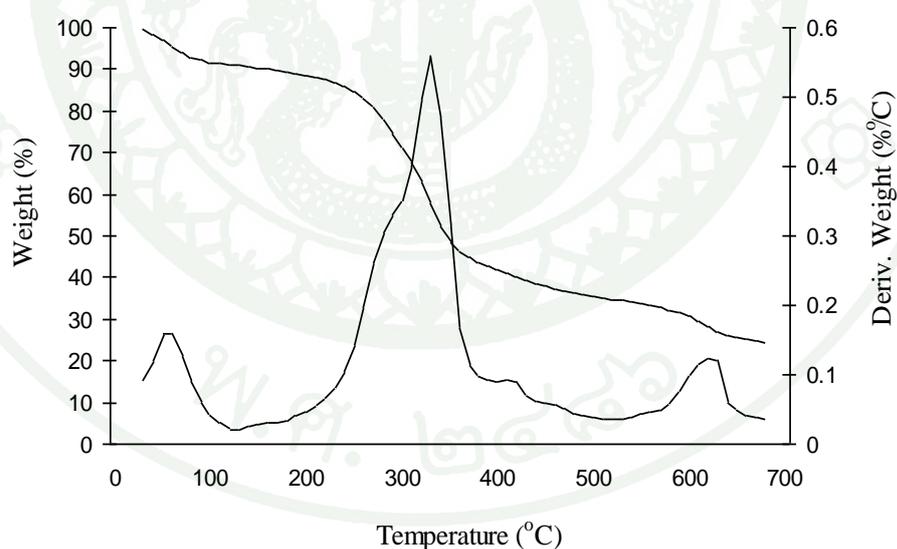
จากงานวิจัยของ อภิชาติ (2555) ศึกษาองค์ประกอบของธาตุจากซังข้าวโพด วิเคราะห์ด้วยเครื่อง elemental analyzer พบว่าซังข้าวโพดมี C 45.52%, H 6.10%, N 0.28%, S 0.18% และ O 47.92% โดยน้ำหนัก โดยมีปริมาณซัลเฟอร์ค่อนข้างต่ำ และมีออกซิเจนสูง อัตราส่วนโดยโมลของ H/C ของซังข้าวโพดมีค่าเท่ากับ 1.61 องค์ประกอบทางเคมีโดยเฉลี่ยของซังข้าวโพด สามารถแสดงเป็นสูตรอย่างง่ายคือ $CH_{1.61}O_{0.79}N_{0.005}$ ซังข้าวโพดมีค่าความร้อน 16.84 เมกกะจูลต่อกิโลกรัม ดังแสดงในตารางที่ 1 ทำให้เห็นว่าชีวมวลนี้เมื่อนำมาผลิตน้ำมันชีวมวลได้น้ำมันชีวมวลที่มีออกซิเจนสูงจึงไม่เหมาะที่จะใช้เป็นเชื้อเพลิงในการขนส่ง

จากงานวิจัยของ วรदान (2551) ซึ่งศึกษาการสลายตัวของสารด้วยความร้อนด้วยเครื่อง TGA เพื่อทราบช่วงอุณหภูมิการสลายตัวสูงสุดของซังข้าวโพดซึ่งทำให้ทราบอุณหภูมิที่เหมาะสมในการไพโรไลซิสของซังข้าวโพด แสดงในภาพที่ 1 พบว่าการสลายตัวในช่วงเริ่มต้นจากอุณหภูมิห้องถึง 100 องศาเซลเซียส เป็นช่วงของการระเหยของน้ำซึ่งบอกถึงปริมาณความชื้นที่มีอยู่ในวัตถุดิบ มีค่าประมาณ 5 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก หลังจากนั้นเปอร์เซ็นต์น้ำหนักที่เหลือลดลงอย่างช้าจนถึงอุณหภูมิ 200 องศาเซลเซียส และลดลงอย่างรวดเร็วจนถึงอุณหภูมิ 370 องศาเซลเซียส เมื่อถึงอุณหภูมิ 700 องศาเซลเซียส เปอร์เซ็นต์น้ำหนักที่เหลือลดลงอย่างช้าจนกระทั่งคงที่ เหลือกากของแข็งประมาณ 24 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก และได้ทำการศึกษาไพโรไลซิสซังข้าวโพดที่อุณหภูมิ 300-550 องศาเซลเซียส พบว่าได้ผลได้ของเหลวสูงที่สุดที่ 400 องศาเซลเซียส งานวิจัยนี้จึงศึกษาการปรับปรุงคุณภาพของน้ำมันชีวมวลที่ได้จากการไพโรไลซิสที่ 400 องศาเซลเซียส

ตารางที่ 1 ธาตุองค์ประกอบแบบละเอียดของชีวมวลซังข้าวโพด

| Ultimate analysis (wt%) | Corn cob |
|-------------------------|---|
| C | 45.52 |
| H | 6.10 |
| N | 0.28 |
| S | 0.18 |
| O (diff.) | 47.92 |
| H/C molar ratio | 1.61 |
| O/C molar ratio | 0.79 |
| Empirical formula | $\text{CH}_{1.61}\text{O}_{0.79}\text{N}_{0.005}$ |
| Heating value (MJ/kg) | 16.84 |

ที่มา: อภิชาติ (2555)



ภาพที่ 1 เปรอเซ็นต์น้ำหนักของซังข้าวโพดที่เหลือจากการสลายตัวที่อุณหภูมิต่าง ๆ ในเครื่อง TGA อัตราการให้ความร้อน 10 องศาเซลเซียสต่อนาที ภายใต้บรรยากาศไนโตรเจน

ที่มา: วรดาณ (2551)

พลังงานที่ได้จากชีวมวล

ชีวมวลแต่ละประเภทจะให้พลังงานจากการเผาไหม้ที่แตกต่างกัน ตามลักษณะองค์ประกอบต่าง ๆ ของชีวมวลแต่ละชนิด และสัดส่วนความชื้นที่สะสมอยู่ในชีวมวล ซึ่งหมายถึงปริมาณน้ำที่มีอยู่ในชีวมวล โดยค่าความร้อนหรือพลังงานที่ได้จากการเผาไหม้ชีวมวล แสดงได้เป็น

1. ค่าความร้อนต่ำ (low heating value, LHV) เป็นค่าพลังงานที่สามารถนำมาใช้ได้จริงจากการเผาไหม้เชื้อเพลิงชีวมวล ซึ่งได้หักพลังงานส่วนหนึ่งที่ต้องใช้ในการระเหยน้ำที่สะสมอยู่ในชีวมวลออกไประหว่างการเผาไหม้ โดยทั่วไปจะมีหน่วยเป็น กิโลจูลต่อกิโลกรัมชีวมวล (kJ/kg) หรือ กิโลแคลอรีต่อกิโลกรัมชีวมวล (kcal/kg)

2. ค่าความร้อนสูง (high heating value, HHV) เป็นค่าพลังงานทั้งหมดที่ได้จากการเผาไหม้ชีวมวล มีหน่วยเป็น กิโลจูลต่อกิโลกรัม หรือ กิโลแคลอรีต่อกิโลกรัมชีวมวล

ตารางที่ 2 ได้แสดงการเปรียบเทียบระหว่างซังข้าวโพดกับลำต้นข้าวโพด จะเห็นว่าซังข้าวโพดมีค่าความร้อนที่ต่ำกว่าลำต้นข้าวโพด แต่มีเปอร์เซ็นต์ความชื้น ถ่าน สารระเหย และค่าเปอร์เซ็นต์คาร์บอนคงตัวสูงกว่า จึงเหมาะที่จะไปผลิตเป็นน้ำมันชีวมวล

ตารางที่ 2 สมบัติของชีวมวลและค่าความร้อนที่ได้จากชีวมวลของซังข้าวโพดและลำต้นข้าวโพด

| สมบัติชีวมวล | ความชื้น (%) | เถ้า (%) | สารระเหย (%) | คาร์บอนคงตัว (%) | ค่าความร้อนสูง (kJ/kg) | ค่าความร้อนต่ำ (kJ/kg) |
|--------------|--------------|----------|--------------|------------------|------------------------|------------------------|
| ซังข้าวโพด | 40.00 | 0.90 | 45.42 | 13.68 | 11,298 | 9,615 |
| ลำต้นข้าวโพด | 41.70 | 3.70 | 46.46 | 8.14 | 11,704 | 9,830 |

ที่มา: ศูนย์ส่งเสริมพลังงานชีวมวล มุฉนธิพลังงานเพื่อสิ่งแวดล้อมประเทศไทย (2555)

เชื้อเพลิงเหลว

การผลิตเชื้อเพลิงเหลวจากพืช กระบวนการที่ใช้ในการผลิตเชื้อเพลิงเหลวจากพืช มีดังนี้

1. กระบวนการทางชีวมวล ทำการย่อยสลายแป้ง น้ำตาล และเซลลูโลสจากพืชผลทางการเกษตร เช่น อ้อย มันสำปะหลัง ข้าวโพด ข้าวฟ่างหวาน กากน้ำตาล และเศษลำต้นอ้อย ให้เป็นเอทานอล เพื่อใช้เป็นเชื้อเพลิงเหลวในเครื่องยนต์เบนซิน
2. กระบวนการทางฟิสิกส์และเคมี โดยสกัดน้ำมันออกจากพืชน้ำมัน จากนั้นจึงนำน้ำมันที่ได้ไปผ่านกระบวนการทรานส์เอสเทอริฟิเคชัน (transesterification) เพื่อผลิตเป็นไบโอดีเซล
3. กระบวนการใช้ความร้อนสูง เช่น กระบวนการไพโรไลซิส เมื่อชีวมวลได้รับความร้อนสูงในสภาพไร้ออกซิเจน จะเกิดการสลายตัวเกิดเป็นเชื้อเพลิงในรูปของเหลวและแก๊สผสมกัน

กลไกการเกิดไพโรไลซิส

การไพโรไลซิสสามารถอธิบายได้โดยศึกษาพฤติกรรมขององค์ประกอบแต่ละตัวที่มีอยู่ภายในชีวมวล ได้แก่ เซลลูโลส เฮมิเซลลูโลส และลิกนิน ซึ่งแต่ละชนิดมีโครงสร้างและองค์ประกอบทางเคมีแตกต่างกัน ทำให้ได้ปริมาณของผลิตภัณฑ์ที่ต่างกัน โดยชีวมวลส่วนใหญ่มีปริมาณไฮโดรเซลลูโลส (เซลลูโลสรวมกลุ่มกับเฮมิเซลลูโลส) เป็นส่วนใหญ่ ซึ่งซึ่งข้าวโพดมีเซลลูโลส 32 เปอร์เซ็นต์ เฮมิเซลลูโลส 44 เปอร์เซ็นต์ และลิกนิน 13 เปอร์เซ็นต์ โดยองค์ประกอบหลักที่สำคัญของตัวอย่างพืชพลังงานแสดงในตารางที่ 3 (Prasertsan and Sajjakulnukit, 2006)

ตารางที่ 3 องค์ประกอบหลักของพืชพลังงาน (วิเคราะห์เป็นเปอร์เซ็นต์โดยใช้พื้นฐานแห้ง)

| ชนิดชีวมวล | เซลลูโลส | เฮมิเซลลูโลส | ลิกนิน | อื่น ๆ |
|-------------|----------|--------------|--------|--------|
| ฟางข้าว | 38 | 36 | 16 | 10 |
| ต้นข้าวโพด | 53 | 15 | 16 | 16 |
| ซึ่งข้าวโพด | 32 | 44 | 13 | 11 |
| ชานอ้อย | 35 | 25 | 20 | 20 |
| ไม้โตเร็ว | 50 | 23 | 22 | 5 |
| ไม้ไผ่ | 41 | 26 | 27 | 7 |

ที่มา: Prasertsan and Sajjakulnukit (2006)

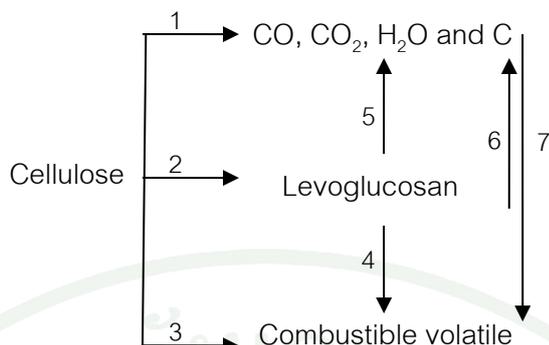
นอกจากนี้อาจศึกษาถึงสารต่าง ๆ ที่แยกได้จากปฏิกิริยา เช่น ไฮโดรคาร์บอน ทาร์ แก๊ส เป็นต้น ส่วนการกระจายของผลิตภัณฑ์ต่าง ๆ สามารถควบคุมได้ถ้าทราบถึงกลไกและจลนพลศาสตร์ของการเกิดปฏิกิริยา

เซลล์โลส

กลไกการเกิดไพโรไลซิสของเซลล์โลสแบ่งออกได้เป็น 3 ช่วงอุณหภูมิกว้าง ๆ คือ ช่วงอุณหภูมิต่ำ (<250 องศาเซลเซียส) ในช่วงเริ่มต้นของการไพโรไลซิสจะมีการแตกพันธะไกลโคซิดิก (glycosidic) ที่บริเวณขอบเขตระหว่างโครงสร้างรูปผลึกและอสัณฐานด้วยอัตราการเกิดปฏิกิริยาอันดับศูนย์ ทำให้อัตราการเกิดพอลิเมอร์ไรเซชันลดลงอย่างรวดเร็วจาก 1000 หน่วยมาคงที่ประมาณ 200 หน่วยในโครงสร้างทั้งที่เป็นรูปผลึกและอสัณฐาน สายของพอลิเมอร์จะไม่จับตัวเข้าคู่กัน (unzipping) ซึ่งในโครงสร้างรูปผลึกจะมีการเปลี่ยนโครงสร้างไปเป็นพวกเลวอกลูโคซาน ส่วนโครงสร้างอสัณฐานจะมีการแตกของสายเซลล์โลส ซึ่งเกิดจากการแยกตัวของอะตอมไฮโดรเจนจากอะตอมของคาร์บอน ทำให้มีการดึงไฮโดรเจนจากสายพอลิเมอร์ข้างเคียง สายของพอลิเมอร์ทั้งสองจะมีส่วนที่ว่องไวต่อปฏิกิริยาสูง (active site) ทำให้เกิดปฏิกิริยาเชื่อมต่อระหว่างโมเลกุล (cross link)

ช่วงอุณหภูมิมานกลาง (250-500 องศาเซลเซียส) จะเกิดการแตกตัวของเซลล์โลสอย่างรวดเร็วและสมบูรณ์ และเกิดการสลายตัวแข่งกันของปฏิกิริยาดิพอลิเมอร์ไรเซชันกับการไล่น้ำออก (dehydration) แสดงดังภาพที่ 2 ปฏิกิริยาที่ 1 เกี่ยวข้องกับผลิตภัณฑ์ขั้นกลาง (intermediate) ทำให้เกิดการไล่น้ำออกและเกิดชาร์ขึ้น ซึ่งปฏิกิริยาเกิดเร็วกว่าปฏิกิริยาที่ 2 และ 3 ที่อุณหภูมิต่ำ

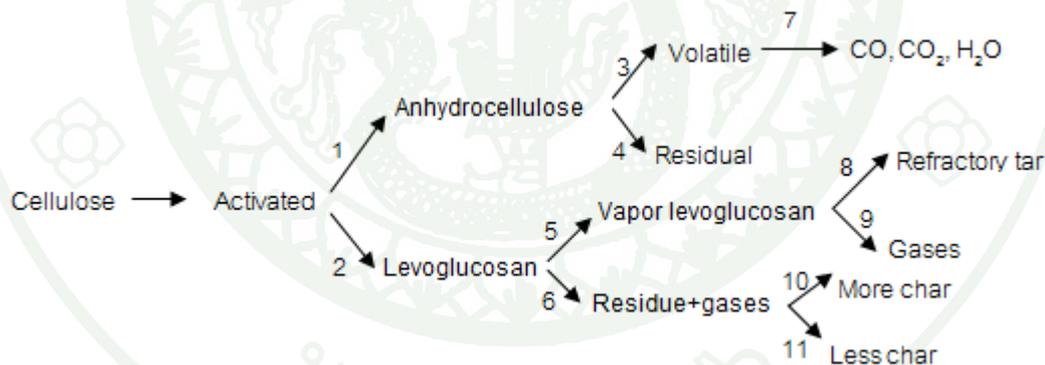
ปฏิกิริยาที่ 2 จะมีการแลกเปลี่ยนอิออนระหว่างพันธะไกลโคซิดิก (transglucosylation) ทำให้เกิดเลวอกลูโคซานขึ้น โดยกลไกที่เกี่ยวข้องประกอบด้วย 2 กลไกคือ กลไกแรกเป็นการแตกพันธะไกลโคซิดิกแบบโฮโมไลติก (homolytically) และเกิดการดิพอลิเมอร์ไรเซชันตามกลไกของอนุมูลอิสระ (free radical) กลไกที่สองเป็นการแตกพันธะแบบเฮเทอโรไลติก (heterolytically) และเกิดการดิพอลิเมอร์ไรเซชันของผลิตภัณฑ์ขั้นกลางของคาร์บอนเนียมอิออน (carbonium ion) ในปฏิกิริยาที่ 3 เป็นปฏิกิริยาฟิชชัน (fission) และการแตกแยกกัน (disproportionation) ปัจจัยที่มีผลกระทบอย่างมากต่อปฏิกิริยาเหล่านี้ ได้แก่ อุณหภูมิ ระยะเวลาให้ความร้อน บรรยากาศแวดล้อม ออกซิเจน น้ำแก๊สเฉื่อย และตัวทำปฏิกิริยาอื่น ๆ และองค์ประกอบของชีวมวล



ภาพที่ 2 การเกิดไพโรไลซิสของเซลลูโลสที่แข่งขันกัน

ที่มา: Antal and Varhegyi (1995)

ช่วงอุณหภูมิสูง (> 500 องศาเซลเซียส) กลไกการเกิดไพโรไลซิสที่อุณหภูมิสูงแสดงดังภาพที่ 3 ซึ่งเมื่อความดันสูงขึ้นมีแนวโน้มที่จะเกิดปฏิกิริยาที่ 4 และ 6 ได้ช้าลงในขณะที่การเกิดสารระเหยได้ผ่านปฏิกิริยาที่ 3 และ 5 ต้องใช้ความดันต่ำลง



ภาพที่ 3 การเกิดไพโรไลซิสของเซลลูโลสที่อุณหภูมิสูง

ที่มา: Antal and Varhegyi (1995)

เฮมิเซลลูโลส

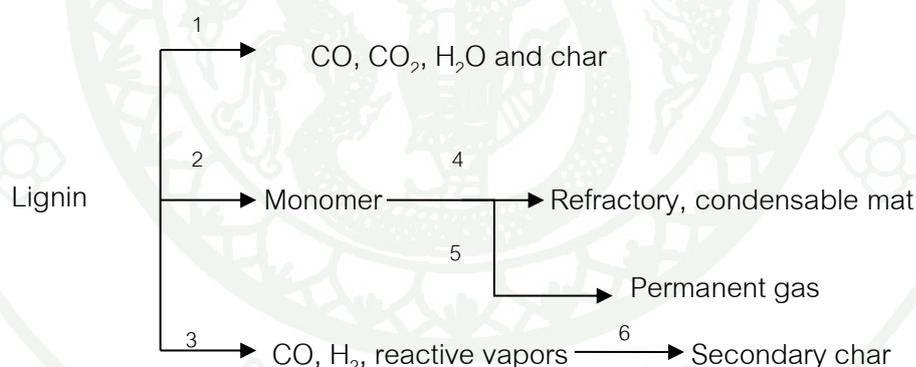
การไพโรไลซิสเฮมิเซลลูโลสหรือพอลิเมอร์ของน้ำตาลจะได้ผลิตภัณฑ์ในรูปของแก๊สมากกว่า และน้ำมันทาร์น้อยกว่าเซลลูโลสในช่วงอุณหภูมิเดียวกัน เมื่อพิจารณาถึงปฏิกิริยาที่ทำให้

ได้สารที่สามารถควบแน่นได้พบว่ามีลักษณะเช่นเดียวกับเซลลูโลส โดยกลไกการเกิดไพโรไลซิสของเฮมิเซลลูโลสมีการสลายตัว 2 ขั้นตอน เริ่มจากการดีพอลิเมอไรเซชันไปเป็นพวกที่ละลายน้ำได้ แล้วตามด้วยการสลายตัวไปเป็นสารระเหยได้

ในช่วงแรกมีการแตกสลายพันธะระหว่าง คาร์บอนอะตอมและออกซิเจนอะตอมไปเป็นเพนโตซาน (pentosan) ที่จะนำไปสู่การเกิดกรดอะซิดิก พอร์มัลดีไฮด์ คาร์บอนมอนอกไซด์ และไฮโดรเจน ที่อาจมีผลกระทบต่อไพโรไลซิสของเซลลูโลสและลิกนิน

ลิกนิน

ลิกนินเป็นโมเลกุลใหญ่ที่มีโครงสร้างต่าง ๆ มาประกอบรวมกัน จึงทำให้มีกลไกในการเกิดปฏิกิริยาได้หลายทางที่จะได้สารประกอบอินทรีย์ที่สามารถควบแน่นได้ โดยการเกิดปฏิกิริยาที่สำคัญแสดงดังภาพที่ 4 ซึ่งชนิดของชีวมวลและภาวะที่ใช้ในการทดลองมีผลต่อการเกิดปฏิกิริยาอย่างมาก โครงสร้างของปฏิกิริยาเหล่านี้คล้ายกับการเกิดไพโรไลซิสของเซลลูโลส



ภาพที่ 4 การเกิดไพโรไลซิสของลิกนิน

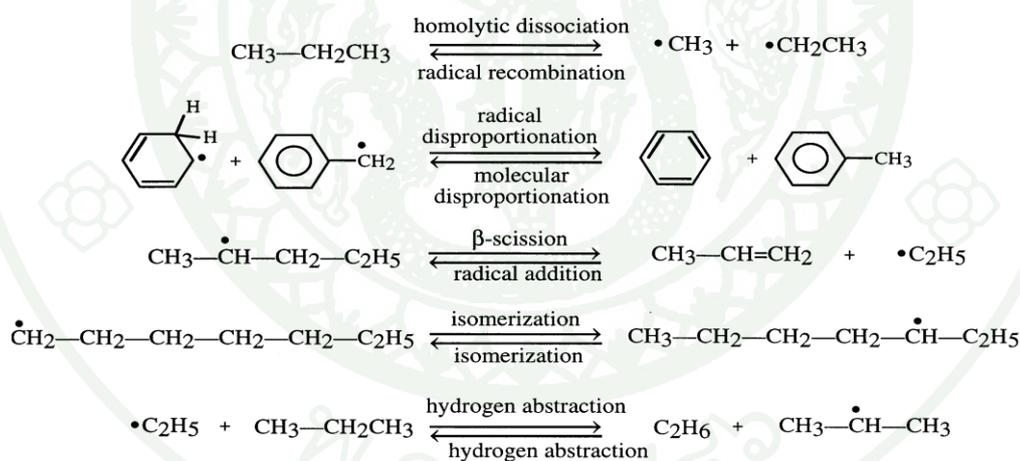
ที่มา: Antal and Varhegyi (1995)

ช่วงอุณหภูมิต่ำ (< 240 องศาเซลเซียส) เกิดปฏิกิริยาการไล่น้ำออกตามปฏิกิริยาที่ 1 และเกิดปฏิกิริยาเชื่อมต่อระหว่างโมเลกุล ทำให้ได้ถ่านชาร์และแก๊สมากขึ้น

ช่วงอุณหภูมิปานกลาง (240-500 องศาเซลเซียส) จะเกิดลิกนินมอนอเมอร์ขึ้นจากปฏิกิริยาที่ 2 โดยที่อัตราการให้ความร้อนสูงและความดันต่ำทำให้เกิดมอนอเมอร์ของลิกนินได้ดี

ช่วงอุณหภูมิสูง (>500 องศาเซลเซียส) แบ่งการเกิดปฏิกิริยาได้เป็น 2 พวก คือมอนอเมอร์ต่าง ๆ ที่เกิดจากปฏิกิริยาที่ 2 เริ่มมีการแตกตัวในวัฏภาคไอและเกิดการไพโรไลซิสตามปฏิกิริยาที่ 4 และ 5 การควบแน่นของวัฏภาคไอที่อุณหภูมิต่ำตามปฏิกิริยาที่ 4 ได้วัสดุทนไฟและสารที่ควบแน่นได้ดีขึ้น ในขณะที่การแตกสลาย (cracking) ของวัฏภาคไอที่อุณหภูมิสูงกว่าตามปฏิกิริยาที่ 5 ได้แก๊สพวกคาร์บอนมอนอกไซด์ มีเทน และไฮโดรคาร์บอนอื่น ๆ เมื่อถูกให้ความร้อนอย่างรวดเร็วจะเกิดปฏิกิริยาที่ 3 และ 6 และเมื่อเกิดการควบแน่นของสารที่เหลืออยู่ในไอในภาวะอิ่มตัวยิ่งยวดจะเกิดชาร์ขึ้น ซึ่งการไพโรไลซิสที่อุณหภูมิสูงจะเกิดปฏิกิริยาแตกตัวตามปฏิกิริยาที่ 3 และได้แก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ในปริมาณที่สูง

กระบวนการไพโรไลซิส



ภาพที่ 5 ปฏิกิริยาของการไพโรไลซิสไฮโดรคาร์บอน

ที่มา: Savage *et al.* (2000)

กระบวนการสลายตัวของสารด้วยความร้อนในสถานะไร้ออกซิเจน ในที่นี้คือกระบวนการที่เปลี่ยนอนุพันธ์ของสารประกอบไฮโดรคาร์บอนในชีวมวลซึ่งเป็นวัตถุดิบประกอบไปด้วยเซลลูโลส เฮมิเซลลูโลส และลิกนิน ให้เกิดการแตกของพันธะของโมเลกุลในองค์ประกอบจากสาย

โซ่พันธะเคมียาว กลายเป็นสายโซ่สั้น ส่วนที่เป็นองค์ประกอบคาร์บอนที่ระเหยได้กลายเป็นแก๊ส เชื้อเพลิง และบางส่วนของที่ถูกควมแน่นกลายเป็นของเหลว เรียกว่าน้ำมันชีวมวล และส่วนที่เป็น องค์ประกอบคาร์บอนไม่ระเหยกลายเป็นถ่านชาร์ ปฏิริยาของการไพโรไลซิสไฮโดรคาร์บอน แสดงในภาพที่ 5

หลักการของกระบวนการไพโรไลซิส

ในระหว่างปฏิริยาไฮโดรไลซิส ความชื้นจะระเหยก่อนที่อุณหภูมิ 100-110 องศาเซลเซียส หลังจากนั้นเฮมิเซลลูโลสจะสลายตัวที่อุณหภูมิ 200-260 องศาเซลเซียส ตามด้วยเซลลูโลสที่ อุณหภูมิ 240-340 องศาเซลเซียส และลิกนินที่อุณหภูมิ 280-500 องศาเซลเซียส ที่อุณหภูมิ 500 องศา เซลเซียส ปฏิริยาไพโรไลซิสจะสิ้นสุด ดังนั้นที่อัตราการให้ความร้อนเท่ากับ 10 องศาเซลเซียสต่อ วินาที ปฏิริยาไพโรไลซิสจะสิ้นสุดภายใน 1 นาทีขณะที่ถ้าอัตราการให้ความร้อนเท่ากับ 100 องศา เซลเซียสต่อวินาที ปฏิริยาไพโรไลซิสจะสิ้นสุดภายใน 5 นาที อัตราการให้ความร้อนที่สูงมีผลทำ ให้อัตราการเกิดของผลิตภัณฑ์ที่เป็นไอน้ำรวดเร็วขึ้น ความดันเพิ่มขึ้น เวลาที่ใช้ในการเกิดปฏิริยา ของผลิตภัณฑ์ที่เป็นไอในเครื่องปฏิกรณ์น้อยลงและมีผลผลิตของของเหลวมากขึ้น ซึ่งเรียกว่า กระบวนการไพโรไลซิสแบบรวดเร็วหรือ ไพโรไลซิสแบบแฟลช ไดนาโมทิฟ (แคนาดา) และ บี ทีจี (เนเธอร์แลนด์) ได้ทำการพัฒนาเครื่องปฏิกรณ์ไพโรไลซิสแบบรวดเร็วซึ่งมีผลผลิตของ ของเหลวสูงถึง 60-80 เปอร์เซ็นต์ การถ่ายเทความร้อนนั้นมีความสำคัญมากในปฏิริยาไพโรไลซิส แบบรวดเร็ว ดังนั้นจึงต้องมีการนำวัตถุดิบไปอบให้เป็นอนุภาคที่มีขนาดเล็กกลงก่อน

การทำให้ชีวมวลซึ่งเป็นวัตถุดิบที่ประกอบไปด้วยเซลลูโลส เฮมิเซลลูโลส และลิกนิน ที่มี ความชื้นประมาณเปอร์เซ็นต์ 20-30 โดยน้ำหนักนั้นปราศจากน้ำ โดยอาศัยกระบวนการทำชีวมวล ให้แห้ง หลังจากนั้นชีวมวลจะถูกให้ความร้อนจนมีอุณหภูมิประมาณ 500-600 องศาเซลเซียส เพื่อ ทำลายพันธะทางเคมีของโมเลกุลซึ่งเป็นขั้นตอนของกระบวนการไพโรไลซิสได้เป็นผลิตภัณฑ์ จำพวกแก๊สต่าง ๆ ได้แก่ คาร์บอนมอนอกไซด์ แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ แก๊สมีเทน และแก๊ส ไฮโดรเจน ผลิตภัณฑ์ของเหลวที่สามารถกลั่นตัวได้ เช่น น้ำ กรดอะซิติก กรดฟอร์มิก อะซิโตน เมธานอล เมทิลอะซิเตท ฟีนอล เป็นต้น รวมทั้งพวกทาร์และชาร์ หลังจากนั้นเมื่อมีการให้ความร้อน เพิ่มขึ้นไปอีกจนมีอุณหภูมิประมาณ 900-1,100 องศาเซลเซียสประกอบกับการเติมตัวออกซิไดส์ ให้แก่ระบบจะทำให้ทาร์และถ่านชาร์เกิดการแตกตัวได้เป็นผลิตภัณฑ์แก๊สต่อไป ซึ่งขั้นตอนนี้นั้น เป็นขั้นตอนของกระบวนการแก๊สซิฟิเคชันนั่นเอง

วิธีการไพโรไลซิส

วิธีการไพโรไลซิสแบ่งตามวิธีการให้ความร้อนได้เป็น 2 ประเภทหลัก ๆ ได้แก่

1. การไพโรไลซิสแบบปกติ (conventional pyrolysis) หรือ (slow pyrolysis) เป็นการทำให้ไพโรไลซิสโดยให้อัตราความร้อนน้อยกว่า 10 องศาเซลเซียสต่อวินาที อุณหภูมิที่ใช้ต่ำกว่า 500 องศาเซลเซียส โดยผลิตภัณฑ์ที่ได้ส่วนใหญ่จะเป็นน้ำมันดิน (tar) และถ่านไม้ (charcoal)
2. การไพโรไลซิสแบบรวดเร็ว (flash pyrolysis) หรือ (fast pyrolysis) เป็นการไพโรไลซิสโดยให้อัตราความร้อนอยู่ในช่วง 10-10,000 องศาเซลเซียสต่อวินาที และอุณหภูมิที่อยู่ระหว่าง 400-1,000 องศาเซลเซียส โดยผลิตภัณฑ์ที่ได้คือแก๊สและของเหลวเป็นส่วนใหญ่

Demiral *et al.* (2012) ได้ศึกษาการผลิตน้ำมันชีวมวลจากชังข้าวโพดโดยใช้กระบวนการไพโรไลซิสในปฏิกรณ์แบบเบดนิ่ง (fixed bed reactor) ที่อุณหภูมิในการไพโรไลซิสที่แตกต่างกันที่ 400, 450, 500 และ 550 องศาเซลเซียส พบว่าที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส ให้เปอร์เซ็นต์ผลได้ของน้ำมันชีวมวลมากที่สุดคือ 26.44 เปอร์เซ็นต์

Yanik *et al.* (2007) ได้ทำการไพโรไลซิสชีวมวลจากวัสดุเหลือทิ้งจากอุตสาหกรรมการเกษตร 3 ชนิด ได้แก่ ชังข้าวโพด ฟางข้าว และก้านใบจากต้นออริแกนัม ทำการไพโรไลซิสโดยใช้ปฏิกรณ์แบบฟลูอิดไดซ์เบด (fluidized bed reactor) ใช้ไนโตรเจนไหล 2 สาย สายแรกไหลไปที่ปฏิกรณ์ สายที่สองไหลไปที่ส่วนของชีวมวล ใช้อัตราการไหล 15-18 มิลลิลิตรต่อนาที การป้อนชีวมวลทำโดยผ่านกรวยที่มีสกรูสำหรับหมุนเปิด-ปิด อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา 500 องศาเซลเซียส ใช้ชีวมวล 100 กรัม ขนาดอนุภาคไม่เกิน 1 มิลลิเมตร ผลิตภัณฑ์ที่ต้องการคือ ของเหลวที่เกิดการกลั่นตัวที่อุณหภูมิ 0 องศาเซลเซียส ซึ่งแบ่งได้เป็น ส่วนของวัฏภาคน้ำ (aqueous phase) และส่วนของน้ำมัน (oil phase) ซึ่งส่วนที่ละลายน้ำส่วนนี้ประกอบไปด้วย น้ำ กรดที่ระเหยได้ง่าย แอลกอฮอล์ น้ำตาล และส่วนที่ไม่ละลายน้ำ ประกอบไปด้วยอนุพันธ์ของลิคินิน จากผลการทดลองพบว่า ชังข้าวโพดเป็นชีวมวลที่ให้น้ำมันชีวมวลมากที่สุด รองลงมาคือ ก้านออริแกนัม และสุดท้ายคือ ฟางข้าว

การปรับปรุงคุณภาพน้ำมันชีวมวล

การปรับปรุงน้ำมันชีวมวลสามารถทำได้หลายเทคนิคและที่นำมาพิจารณาได้แก่

1. การแตกสลายโดยตัวเร่งปฏิกิริยา (catalytic cracking)

ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ถูกนำมาใช้ในกระบวนการแตกสลายอาจเป็น ซิลิกา-อะลูมินา หรือซีโอไลต์ จากงานวิจัยพบว่า ซิลิกา-อะลูมินา มีความเลือกเกิดสูง (selectivity) ต่อการเกิดผลิตภัณฑ์ประเภทเคโรซีน (Katikaneni *et al.*, 1995) ในขณะที่ซีโอไลต์มีความเลือกเกิดโดยรูปร่าง ซึ่งลักษณะความเป็นรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยามีความสำคัญมาก และผลิตภัณฑ์ส่วนใหญ่จะเป็นพวกแก๊สโซลีน (Sang *et al.*, 2003) ซึ่งกระบวนการแตกสลายโดยตัวเร่งปฏิกิริยา เป็นทางเลือกที่พิจารณาว่าไม่ค่อยดีนัก โดยกระบวนการเปลี่ยนแปลงสารป้อนที่มีพวกออกซิเจนอยู่ (oxygenated compound) ไปเป็นองค์ประกอบที่เล็กลง แต่ผลที่ได้ทำให้มีปริมาณโค้ก (coke) สูงและมีคุณภาพความเป็นเชื้อเพลิงต่ำ (Zhang *et al.*, 2005)

Zhang *et al.* (2008) ทำการไพโรไลซิสซังข้าวโพดแบบใช้และไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา โดยใช้ปฏิกรณ์แบบฟลูอิดไดซ์เบด โดยสภาวะที่ทำให้ได้ผลิตภัณฑ์ของเหลวมากที่สุดถึง 56.8 เปอร์เซ็นต์ คือ ใช้อุณหภูมิ 550 องศาเซลเซียส อัตราการป้อนแก๊สไนโตรเจน 3.4 ลิตรต่ออนาที และเมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ HZSM-5 ทำให้ลดส่วนประกอบของน้ำมันที่มีมวลโมเลกุลใหญ่ เพิ่มปริมาณน้ำ ถ่านโค้ก และส่วนของแก๊สที่ไม่ควบแน่น เมื่อพิจารณาองค์ประกอบในส่วนของน้ำมันได้ ปริมาณอัตราส่วนโดยโมลระหว่างไฮโดรเจนกับคาร์บอนเท่ากับ 1.51 อัตราส่วนระหว่างออกซิเจนกับคาร์บอนเท่ากับ 0.149 และค่าความร้อนเท่ากับ 34.6 เมกะจูลต่อกิโลกรัม

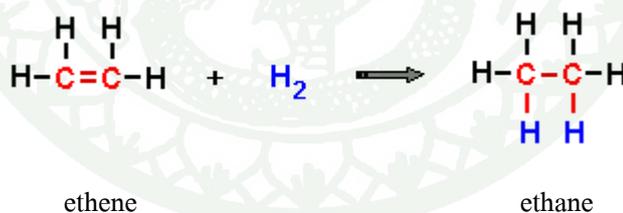
2. การบำบัดโดยไฮโดรเจน (hydrogenation)

เป็นกระบวนการที่เพิ่มไฮโดรเจนเข้าไปในน้ำมันคุณภาพต่ำ ที่อุณหภูมิสูงกว่า 315.6 องศาเซลเซียส และความดันมากกว่า 3.45 เมกะพาสกาล (MPa) ร่วมกับตัวเร่งปฏิกิริยา ทำให้เกิดการกำจัดสิ่งปนเปื้อน ช่วยทำให้องค์ประกอบในน้ำมันมีความเสถียร และช่วยเพิ่มระยะเวลาในการใช้งานของน้ำมัน เช่น การกำจัดออกซิเจนออกโดยไฮโดรเจน (hydrodeoxygenation) การแตกสลายโดยไฮโดรเจน (hydrocracking) เป็นต้น

การเพิ่มไฮโดรเจนให้กับโมเลกุล เป็นปฏิกิริยาเคมีที่เกิดขึ้นในโมเลกุลที่ไม่อิ่มตัวในสารอินทรีย์ คือมีพันธะคู่ที่อะตอมของคาร์บอน โดยอะตอมของไฮโดรเจนจะเข้าไปทำพันธะกับอะตอมของคาร์บอนจนเกิดพันธะเดี่ยวรอบ ๆ คาร์บอนครบ 4 พันธะ ทำให้เกิดการแตกสลายได้ง่าย

นอกจากนี้ กระบวนการไฮโดรจิเนชันยังสามารถเปลี่ยนกรดไขมันไม่อิ่มตัวให้กลายเป็นกรดไขมันอิ่มตัวได้อีกด้วย แต่ในความเป็นจริงแล้ว กระบวนการนี้ก็ไม่ได้ทำได้อย่างสมบูรณ์มากนัก เนื่องจากในน้ำมันพืชมักมีกรดไขมันที่มีพันธะคู่มากกว่า 1 พันธะ แต่ก็สามารถลดจำนวนของพันธะคู่ระหว่างคาร์บอนในกรดไขมันนั้นได้ เช่น ในการผลิตเนยเทียม สามารถเปลี่ยนน้ำมันพืชซึ่งเป็นของเหลวให้กลายเป็นของแข็งหรือกึ่งของแข็งได้ เนื่องจากการเปลี่ยนแปลงสภาพความอิ่มตัวของกรดไขมันนี้ ซึ่งแสดงการเกิดไฮโดรจิเนชันดังภาพที่ 6 และยังมีผลทางกายภาพต่อกรดไขมัน เช่น ลดจุดหลอมเหลว เป็นต้น น้ำมันพืชที่ถูกทำให้อิ่มตัวนี้ได้ถูกใช้อย่างกว้างขวาง โดยเฉพาะในการอบขนมปัง เนื่องจากมีราคาไม่สูงมากนัก และยังมีสมบัติที่ดีอื่น ๆ อีก เช่น ทนต่อกระบวนการออกซิเดชัน ทำให้ไม่เน่าเสียง่าย

ซึ่งเป็นกระบวนการบำบัดโดยไฮโดรเจนด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นเทคนิคที่ดีในการเพิ่มความเสถียรของน้ำมันชีวมวล จะได้แอลเคนเป็นผลิตภัณฑ์



ภาพที่ 6 การเกิดไฮโดรจิเนชันโดยการเติมไฮโดรเจน

3. การกำจัดออกซิเจนออกโดยไฮโดรเจน

การกำจัดออกซิเจนออกโดยไฮโดรเจน (hydrodeoxygenation) เป็นกระบวนการปรับปรุงคุณภาพน้ำมันชีวมวล ซึ่งเป็นกระบวนการบำบัดโดยไฮโดรเจนด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา เป็นเทคนิคที่ดีในการเพิ่มความเสถียรให้กับน้ำมันชีวมวล โดยการกำจัดออกซิเจนออก (Zhang *et al.*, 2005) โดยทั่วไปแล้ว ปฏิกิริยาไฮโดรดีออกซิจีเนชัน ส่วนใหญ่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่สามารถเร่ง

ปฏิกิริยาการกำจัดกำมะถันออก (hydrodesulfurization) ไปด้วย ซึ่งวัตถุประสงค์อย่างแรกของการทำปฏิกิริยาไฮโดรไดออกซิเจเนชันของน้ำมันชีวมวล คือการเพิ่มค่าความร้อนให้กับน้ำมันชีวมวล โดยการกำจัดโมเลกุลออกซิเจนออกในรูปของน้ำ มีปฏิกิริยาหลักดังปฏิกิริยาที่ (1) คือ



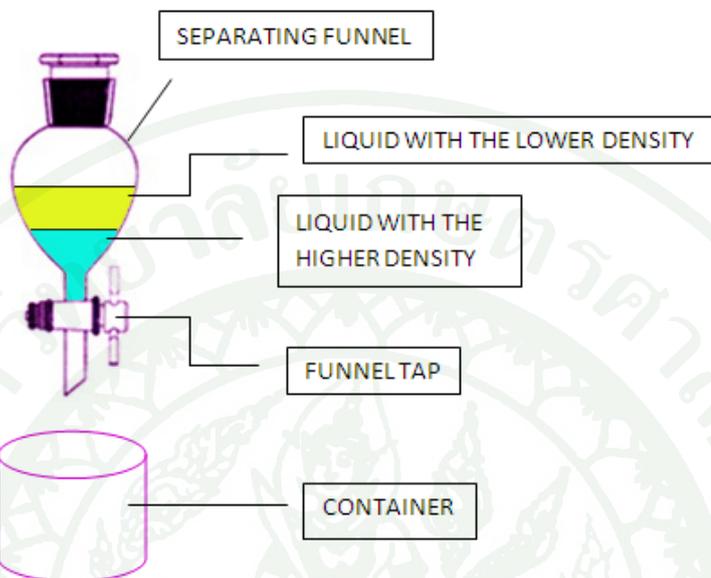
การทำปฏิกิริยาไฮโดรไดออกซิเจเนชันน้ำมันชีวมวลด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา สามารถทำได้หลายวิธี เช่น ทำในสภาวะอุณหภูมิปานกลาง และความดันไฮโดรเจนสูง ซึ่งกระบวนการที่เกิดขึ้นมี 2 ช่วง โดยช่วงแรกที่อุณหภูมิต่ำคือ ช่วงอุณหภูมิ 252-302 องศาเซลเซียส เป็นช่วงที่ทำให้น้ำมันชีวมวลมีความเสถียร ต่อมาช่วงที่สองคือ ช่วงอุณหภูมิ 302-402 องศาเซลเซียส เป็นช่วงที่เกิดปฏิกิริยากำจัดโมเลกุลออกซิเจนออก (Demirbas *et al.*, 2009) ตัวอย่างตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้เช่น นิกเกิล-โมลิบดีนัม หรือ โคบอลต์-โมลิบดีนัมบนตัวรองรับอลูมินา และมีความสามารถเร่งปฏิกิริยาในรูปของซัลไฟด์มากกว่าในรูปของออกไซด์ (Senol *et al.*, 2007)

4. การสกัดน้ำมันชีวมวลทางเคมี (extracting chemicals)

การสกัดด้วยตัวทำละลายเป็นเทคนิคในการแยกสารออกจากของผสมโดยใช้ตัวทำละลายที่เหมาะสม ซึ่งเป็นเทคนิคที่มีประโยชน์มากในเคมีอินทรีย์ เช่น การแยกสารออกจากของผสมที่ได้จากการสังเคราะห์ และแยกสารออกจากของผสมที่การสกัดด้วยตัวทำละลายที่ใช้ในปัจจุบันอาจแบ่งตามเฟสของตัวสกัดได้เป็น การสกัดด้วยวัฏภาคของเหลว (liquid-liquid extraction, LLE) และการสกัดด้วยวัฏภาคของแข็ง (solid-phase extraction, SPE)

เทคนิคการสกัดด้วยวัฏภาคของเหลว (liquid-liquid extraction, LLE) เป็นวิธีการสกัดของเหลวด้วยของเหลว เป็นการแยกสารที่ต้องการจากสารละลายด้วยเฟสของเหลว อาศัยหลักการละลายได้ของสารที่สนใจ (analyte) ในตัวทำละลายที่แตกต่างกันระหว่างเฟสสองเฟสคือ เฟสตัวอย่างและเฟสตัวทำละลายที่ใช้สกัด โดยจะแยกสารอินทรีย์ออกจากสารอินทรีย์ โดยวิธีนี้สารจะถูกถ่ายเทจากตัวทำละลายหนึ่งไปยังตัวทำละลายอีกตัวหนึ่ง โดยที่ตัวทำละลายทั้งสองไม่ละลายซึ่งกันและกัน (immiscible) หรือละลายเป็นบางส่วน (partially miscible) สารละลายที่นำมาสกัดเรียกว่า สารป้อน (feed) ส่วนตัวทำละลายที่ใช้เป็นตัวสกัด เรียกว่า ตัวทำละลาย (solvent) เมื่อสิ้นสุดกระบวนการสกัดแล้วของเหลวที่มีตัวถูกละลายอยู่มาก เรียกว่า ผลิตภัณฑ์สกัด (extract) ส่วน

ของเหลวผสมที่เหลือจากการสกัด เรียกว่า แรฟไฟเนต (raffinate) โดยทั่วไปสารหนึ่ง ๆ จะละลายในตัวทำละลาย 2 ชนิด ในอัตราส่วนที่คงที่ที่อุณหภูมิหนึ่งซึ่งแสดงแผนภาพของการสกัดได้ดังภาพที่ 7



ภาพที่ 7 แผนภาพของการสกัดแบบ Liquid-Liquid Extraction

ที่มา: คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์ (2553)

Ljudmila and Jazbinšek (2012) ได้ทำการศึกษาถึงกระบวนการแยกฟินอลออกจากน้ำมันซีวมวลที่ได้จากกระบวนการไพโรไลซิสอย่างรวดเร็วจากไม้ เริ่มต้นสกัดส่วนที่เป็นวัฏภาคน้ำและอีกวิธีหนึ่งที่มีสารละลายที่มีขี้และต่อต้านตัวทำละลายในการสกัดน้ำมันซีวมวล ในทั้งสองกรณีคำนวณค่าสัมประสิทธิ์การกระจายของฟินอล จากตัวทำละลายที่มีขี้ต่าง ๆ การทดสอบด้วย methyl isobutyl ketone (MIBK) พบว่าเป็นตัวทำละลายที่ใช้ในการสกัดฟินอลได้อย่างมีประสิทธิภาพมากที่สุด ร่วมกับ 0.1 หรือ 0.5 โมลาร์ของโซเดียมไฮดรอกไซด์ และบิวทิลอะซิเตต

Patel *et al.* (2011) ทำการศึกษาความเป็นไปได้ของการสกัดฟินอลออกจากน้ำมันซีวมวลที่ได้จากการไพโรไลซิสของมะม่วงหิมพานต์และชานอ้อย อัตราการสกัดฟินอลโดยใช้เทคนิค supercritical fluid extraction เป็นเทคนิคการสกัดสารด้วยของไหลวิกฤตยิ่งยวด (supercritical fluid) คือสถานะสารมีสถานะอยู่ระหว่างก๊าซและของเหลว โดยใช้แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ (CO_2) ทำการหาพารามิเตอร์ที่เหมาะสมที่ให้ค่าความเข้มข้นของฟินอลและคาร์ดานอล (cardanol) สูงสุด ให้ค่า

เปอร์เซ็นต์ผลได้ของน้ำมันชีวมวลที่ 50 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก พร้อมกับความเข้มข้นที่สูงขึ้นของ ฟีนอลและคาร์ดานอล ได้ทดลองในช่วงความดันระหว่าง 120-300 บาร์ ที่ช่วงอุณหภูมิ 30-60 องศาเซลเซียส และการไหลมวลในช่วงอัตรา 0.7-1.2 กิโลกรัมต่อชั่วโมง และทำการวิเคราะห์องค์ประกอบของสาร โดย GC-MS และหุ้ฟูงักซันโดย Fourier Transform Infra-Red Spectroscopy (FTIR)

Uzun *et al.* (2009) ได้ศึกษาการทำน้ำมันชีวมวลจากกากถั่วเหลืองโดยใช้กระบวนการไพโรไลซิสในปฏิกรณ์แบบฟิซซ์เบด (fixed bed reactor) ที่อุณหภูมิในการไพโรไลซิสที่แตกต่างกันที่ 400, 500, 500 และ 700 องศาเซลเซียส พบว่าที่อุณหภูมิ 550 องศาเซลเซียส ให้เปอร์เซ็นต์ผลได้ของน้ำมันชีวมวลมากที่สุดคือ 48.63 เปอร์เซ็นต์ และศึกษาองค์ประกอบของสารในน้ำมันชีวมวลด้วยการสกัดแยกโดยใช้โครมาโทกราฟีของเหลวแบบคอลัมน์ ตัวทำละลายที่ใช้ในการสกัดคือ เพนเทน โทลูอิน และเมทานอล เมื่อวิเคราะห์องค์ประกอบของธาตุพบว่าสารที่สกัดได้จากเพนเทนให้ค่า H/C สูงที่สุดมีค่าเท่ากับ 1.82 และองค์ประกอบสารส่วนใหญ่เป็นแอลเคนและแอลคีน ซึ่งถ้ามีส่วนนี้ไปปรับปรุงคุณภาพจะได้น้ำมันชีวมวลที่มีค่าความร้อนที่สูงขึ้น

ตัวเร่งปฏิกิริยา

ตัวเร่งปฏิกิริยา SBA-15

SBA-15 เป็นซิลิกา (silica) ที่มีขนาดรูพรุน (pore size) ประมาณ 5-30 นาโนเมตร จัดเป็นกลุ่มของซิลิกาแบบเมโซพอร์ส (mesoporous silica) ที่มีโครงสร้างเป็นหกเหลี่ยม ที่สามารถนำไปใช้งานทางด้านปิโตรเคมีได้

งานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา SBA-15

Cao และ Kruk (2010) ทำการสังเคราะห์ซิลิกาที่มีรูพรุนขนาดใหญ่ของ SBA-15 ที่อุณหภูมิต่ำ ที่มีโครงสร้างเป็นแบบหกเหลี่ยมสองมิติ (2D) โดยใช้ tetraethyl orthosilicate (TEOS) เป็นแหล่งซิลิกา และใช้พลูโรนิก pluronic P123 ($\text{EO}_{20}\text{PO}_{70}\text{EO}_{20}$) เป็นแม่แบบและใช้ 1,3,5-triisopropylbenzene ในรูปร่างแห การสังเคราะห์เริ่มต้นด้วยการปรับอุณหภูมิ เวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา และสารช่วยพองตัว เพื่อให้ได้ SBA-15 มีขนาดมากกว่าสามยอดที่มีการกระเจิงรังสีเอ็กซ์

มุ่มต่ำ และระยะห่างของระนาบที่สมมาตรกันในช่วง 15 ถึง 22 นาโนเมตร และมีเส้นผ่านศูนย์กลางรูพรุนมากถึง 21 นาโนเมตร วัสดุเหล่านี้แสดงการกระจายขนาดของรูพรุนแคบและปริมาตรรูพรุนที่มีสูงกว่า 1 ลูกบาศก์เซนติเมตรต่อกรัม

Mureseanu *et al.* (2008) ได้ทำการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา SBA-15 และศึกษาหน้าที่ของ n-Propylsalicylaldimino ในตัวซีโอไลต์ เมื่อทำการสังเคราะห์ SBA-15 ได้ หลังจากนั้นทำการทดสอบความสามารถในการดูดซับโลหะหนัก ทำการวิเคราะห์ความเป็นผลึกของ SBA-15 ที่สังเคราะห์ได้โดยเทคนิค XRD และหาพื้นที่ผิวและขนาดของรูพรุน โดยวิธีการดูดซับด้วยไนโตรเจน และทำการทดสอบการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างตามอุณหภูมิโดยเครื่อง TGA และหาหมู่ฟังก์ชันโดยเทคนิค FTIR ผลการทดลองพบว่า SBA-15 สามารถดูดซับโลหะหนักได้ดีในสารละลาย โดยเฉพาะทองแดง (Cu) รองลงมาคือ นิกเกิล (Ni) สังกะสี (Zn) และโคบอลต์ (Co) ตัวดูดซับนี้สามารถนำกลับมาใช้ใหม่ได้โดยใช้กรดในการบำบัดมาใช้ใหม่

Zhoa *et al.* (1998) ได้พัฒนา SBA-15 ที่มีโครงสร้างเป็นแบบเมโซซีลิกา ที่มีลักษณะรูพรุนเป็นรูปทรงกระบอก ที่มีแกนเป็นรูปหกเหลี่ยม ซึ่ง SBA-15 จะมีขนาดของรูพรุนที่กว้างกว่า MCM-41 ซึ่งขนาดรูพรุนของ SBA-15 จะอยู่ในช่วง 5-30 นาโนเมตร และมีปริมาตรของรูพรุนที่สูงมากกว่านั้นเมื่อเทียบกับวัสดุที่มีโครงสร้างเป็นแบบเมโซซีลิกา เหมือนกันพบว่า SBA-15 จะมีผนังที่หนากว่า ซึ่งมีความหนาประมาณ 3.1 ถึง 6.4 นาโนเมตร

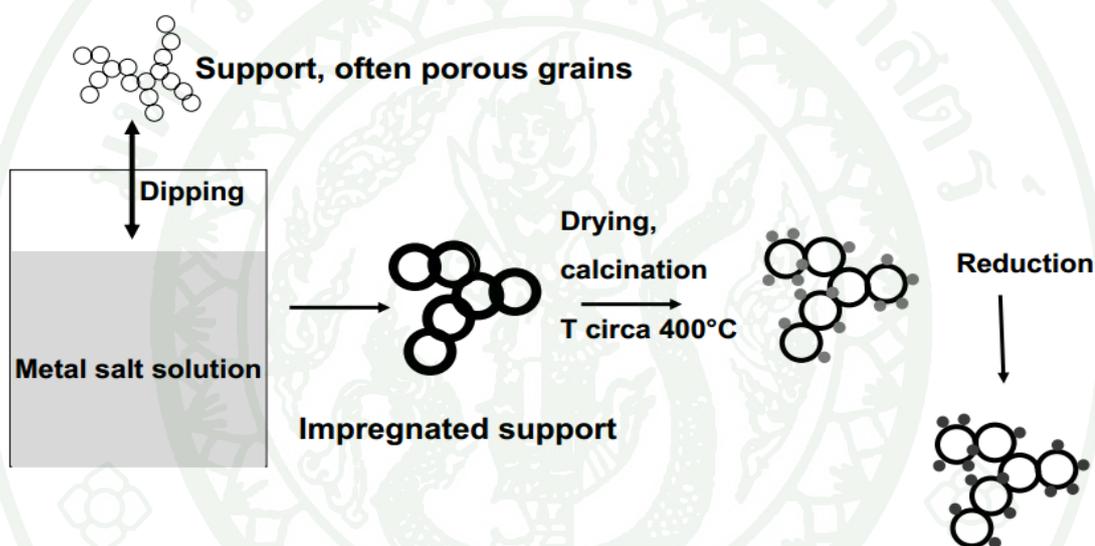
การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโดยการเติมโลหะลงบนตัวรองรับ

การทำให้เอิบซุ่ม (impregnation)

เทคนิคการทำให้เอิบซุ่ม เป็นเทคนิคที่ง่ายและสะดวกที่สุดเพราะเป็นการจับตัวรองรับโดยตรง จุดประสงค์คือต้องการเติมรูพรุนด้วยสารละลายเกลือของโลหะที่มีความเข้มข้นเพียงพอสำหรับค่าปริมาณโลหะที่ต้องการ สารละลายที่ใช้ต้องมีปริมาณที่จะเติมรูพรุนได้พอดี เรียกว่าค่า incipient wetness ขั้นตอนการเตรียมเริ่มจากการให้ความร้อนแก่ตัวรองรับหรือนำไปดูดอากาศออกด้วยสูญญากาศเพื่อกำจัดความชื้นในรูพรุน ซึ่งจะช่วยให้การแพร่ของสารละลายเข้าไปในรูพรุนเกิดได้ดีขึ้น จากนั้นหยดสารละลายในปริมาณที่พอดีที่จะเติมรูพรุนและทำให้ผิวหน้าภายนอกของตัวรองรับเปียกพอดี ลงไปบนตัวรองรับ ซึ่งปริมาณดังกล่าวสามารถคำนวณได้ก่อนการเตรียมจาก

ปริมาณรูพรุนหรือทำการทดสอบก่อนโดยใช้ตัวทำละลายหยดลงบนตัวรองรับที่ทราบปริมาณแน่นอนแล้วทำการวัดปริมาตรที่ทำให้ตัวรองรับเปียกพอดี แล้วจึงนำปริมาตรตัวทำละลายที่ได้มาใช้ในการคำนวณความเข้มข้นของสารละลายเพื่อให้ได้ปริมาณโลหะ ตามต้องการ

การเคลือบเป็นขั้นตอนหนึ่งที่สำคัญ เพราะถ้าตัวเร่งปฏิกิริยาเจอกับความชื้นในอากาศ ผลึกในรูพรุนอาจจะละลายในน้ำที่เกิดจากการควบแน่นได้ การเคลือบเป็นการเปลี่ยนเกลือโลหะให้อยู่ในรูปของโลหะหรือออกไซด์ และจะหยุดการกระจายของสารละลายได้ ขั้นตอนการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาแสดงในภาพที่ 8



ภาพที่ 8 ขั้นตอนในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยวิธีการทำให้เอิบชุ่ม

ที่มา: Strak *et al.* (2005)

โลหะนิกเกิล (nickel)

นิกเกิล คือธาตุที่มีหมายเลขอะตอม 28 และสัญลักษณ์คือ Ni อยู่ในตารางธาตุหมู่ 10 คาบที่ 4 นิกเกิลเป็นโลหะที่มีความมันวาวสีขาวยเงิน อยู่กลุ่มเดียวกับเหล็กมีความแข็งแต่ตีเป็นแผ่นได้ ในธรรมชาติจะทำปฏิกิริยาเคมีกับกำมะถันเกิดเป็นแร่มิลเลอร์ไรต์ (millerite) ถ้าทำปฏิกิริยาเคมีกับสารหนู (arsenic) จะเกิดเป็นแร่นิกกอไลต์ (niccolite) แต่ถ้าทำปฏิกิริยาเคมีกับทั้งสารหนูและกำมะถัน

จะเป็นก้อนนิเกิลกลานซ์ (nickel glance) โลหะนิเกิล เป็นตัวเร่งสำหรับปฏิกิริยาบางประเภท เช่น Raney nickel ใช้เร่งปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของน้ำมันพืช (Nava *et al.*, 2009)

งานวิจัยที่ใช้โลหะนิเกิลเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา

ปทุมพงศ์ และ สุวาน (2543) ศึกษาผลของสนามแม่เหล็กต่อการเร่งปฏิกิริยาการเติมไฮโดรเจนบนสารตั้งต้นอะเซทิลีน โดยใช้ปฏิกรณ์แบบเบดนิ่ง ที่มีโลหะนิเกิลบนตัวรองรับ SBA-15 เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา และทำการศึกษาเปรียบเทียบผลของการเร่งปฏิกิริยาการเติมไฮโดรเจนบนอะเซทิลีนในสภาวะที่ไม่มีตัวเร่งปฏิกิริยา มีตัวเร่งปฏิกิริยาและมีตัวเร่งปฏิกิริยาควบคู่กับสนามแม่เหล็ก โดยปัจจัยที่ศึกษา ได้แก่ ผลของอุณหภูมิ ความเข้มของสนามแม่เหล็ก และอัตราส่วนสารตั้งต้นขาเข้าพบว่า ที่อุณหภูมิต่ำกว่า 70 องศาเซลเซียส ไม่เกิดปฏิกิริยาการเติมไฮโดรเจนบนอะเซทิลีน และอัตราการเกิดปฏิกิริยาจะมากขึ้นเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น โดยแม่เหล็กจำนวน 8 ชิ้น (ให้ค่าความเข้มสนามแม่เหล็กสูงสุดที่ 51.4 มิลลิเทสลา (mT) ส่งผลช่วยเสริมการเร่งปฏิกิริยาการเติมไฮโดรเจนบนอะเซทิลีนสูงที่สุด นอกจากนี้พบว่า อัตราการไหลของแก๊ส $C_2H_2:H_2$ ขาเข้าเท่ากับ 1 ต่อ 3 ให้เปอร์เซ็นต์ผลได้ของเอทิลีนมากที่สุด แสดงให้เห็นว่า สนามแม่เหล็กส่งผลช่วยเสริมการเร่งปฏิกิริยาให้มากขึ้น โดยปรับปรุงการจัดเรียงตัวของตัวเร่งปฏิกิริยาให้มีทิศทางที่เหมาะสมในการเกิดปฏิกิริยา

สนฤพร (2011) ทำการศึกษาความสามารถเร่งปฏิกิริยาและความเลือกจำเพาะของตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลบนซิลิเกตธรรมชาติสำหรับไฮโดรจิเนชันน้ำมันถั่วเหลืองโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 10 เปอร์เซ็นต์ นิกเกิลบนตัวรองรับบอลเคลย์ (ball clay) ไชนาเคลย์ (china clay) ไดอะตอมไมท์ (diatomite) และทีเซลแก้ว โดยทำการศึกษถึงผลของอุณหภูมิ ความดัน เวลา และความเข้มข้นของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในปฏิกิริยา จากการศึกษาที่สภาวะอุณหภูมิ 180 องศาเซลเซียส ความดันไฮโดรเจน 13.61 บรรยากาศ เวลาในการเกิดปฏิกิริยา 3 ชั่วโมง ความเร็วรอบของการกวน 600 รอบต่อนาทีและใช้ปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยา 0.05 เปอร์เซ็นต์ นิกเกิลต่อน้ำหนักของน้ำมันถั่วเหลืองพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา 10 เปอร์เซ็นต์ นิกเกิลบนตัวรองรับบอลเคลย์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีความสามารถเร่งปฏิกิริยามากที่สุด และตัวเร่งปฏิกิริยา 10 เปอร์เซ็นต์ นิกเกิลบนตัวรองรับไชนาเคลย์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีความเลือกจำเพาะมากที่สุด ซึ่งสภาวะที่เหมาะสมในการเกิดกรดโอลิอิกโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 10 เปอร์เซ็นต์ นิกเกิลบนตัวรองรับบอลเคลย์ ให้ปริมาณกรดโอลิอิกมากที่สุด เมื่อเปรียบเทียบกับผลิตภัณฑ์ที่ได้จากตัวเร่งปฏิกิริยาอื่น ภายใต้ภาวะการทดลองเดียวกัน ความเลือก

จำเพาะของปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันน้ำมันถั่วเหลืองไม่ได้ขึ้นอยู่กับตัวรองรับเท่านั้น ยังขึ้นอยู่กับ
 ภาวะที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาด้วย

Habimana *et al.* (2009) ได้ศึกษาชุดการทดลองของตัวเร่งปฏิกิริยาที่มี Ni/SBA-15 ที่มีความเข้มข้นของนิกเกิล 5-15 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก พบว่าที่ความเข้มข้นชุด 12.5 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักของนิกเกิลให้ค่าใกล้เคียงและดีที่สุดที่ใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาบน SBA-15 และโหลดโลหะทองแดงเป็นตัวที่สองลงบนตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีความเข้มข้น 1-10 เปอร์เซ็นต์ โดยวิธีเอ็บซุ่มและนำไปวิเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาโดย XRD, TEM, BET เมื่อทดสอบด้วยเทคนิค H₂-TPR พบว่าการเติมทองแดงลงบนตัวเร่งปฏิกิริยาให้ประสิทธิภาพที่ดีกว่าไม่มีโลหะทองแดง และพบว่าที่ 12.5 เปอร์เซ็นต์ Ni/2.5 เปอร์เซ็นต์ Cu/SBA-15 ที่อุณหภูมิ 850 องศาเซลเซียส ให้ค่าการเปลี่ยนแปลงไปเป็นผลิตภัณฑ์ถึง 97.9 เปอร์เซ็นต์ ลักษณะตำแหน่งองศาของ NiO และวิเคราะห์ TPR พบว่ามีปฏิสัมพันธ์ที่ดีระหว่าง Ni กับ Cu และ SBA-15 ที่ใช้เป็นตัวรองรับ และปฏิสัมพันธ์นี้อาจเพิ่มขึ้นอย่างมีนัยสำคัญซึ่งสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยารีดอกซ์ที่เกิดขึ้นกระตุ้นการเร่งปฏิกิริยาที่สูงขึ้น

Rajesh *et al.* (2006) ศึกษาผลกระทบจากขนาดของเม็ดโลหะนิกเกิลในตัวเร่งปฏิกิริยาในปฏิกิริยาดีไฮโดรจิเนชัน (dehydrogenation) ของไซโคลเฮกเซน (cyclohexane) โดยเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/SiO₂ โดยใช้ไมโครอิมัลชัน และการนำตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/SiO₂ ที่มีขนาดของเม็ดโลหะนิกเกิลต่างกันไปทดสอบ พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/SiO₂ ที่เตรียมโดยใช้ไมโครอิมัลชันที่ได้ นั้น มีลักษณะที่ขึ้นกับภาวะในการเตรียมเป็นอย่างมาก กล่าวคือเมื่อใช้ปริมาณน้ำมากเกินไปก็ดี เมื่อใช้สารลดแรงตึงผิวชนิดที่มีประจุบวกก็ดี เมื่อใช้สารเคมีในการเกิดสารประกอบเชิงซ้อนกับโลหะนิกเกิลที่มีขนาดใหญ่เกินไปก็ดี เมื่อใส่แอมโมเนียลงไปช่วยเร่งปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสของสารตั้งต้นของซิลิกาที่ดี ต่างก็ทำให้ได้ตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/SiO₂ ที่มีลักษณะเป็นก้อนซิลิกาทรงกลมขนาดใหญ่ที่มีเม็ดโลหะนิกเกิลขนาดเล็กหลาย ๆ เม็ดอยู่ภายใน ซึ่งแตกต่างไปจากลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/SiO₂ ที่เตรียมโดยใช้น้ำเป็น 6 เท่าโดยโมลเมื่อเทียบกับสารลดแรงตึงผิว ใช้สารลดแรงตึงผิวชนิดที่ไม่มีประจุ ใช้ไฮดราซีนเป็นสารเคมีในการเกิดสารประกอบเชิงซ้อนกับโลหะนิกเกิล และไม่ใส่แอมโมเนียลงไปช่วยเร่งปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสของสารตั้งต้นของซิลิกา ที่มีลักษณะเป็นเม็ดโลหะนิกเกิลขนาดเล็กกระจายตัวอยู่บนก้อนซิลิกาทรงแท่งขนาดเล็กเช่นกัน ความแตกต่างนี้อาจเนื่องมาจากความเสถียรของนิกเกิลในรูปแบบต่าง ๆ ในไมเซลล์ของไมโครอิมัลชัน

ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมขึ้นมาด้วยวิธีไมโครอิมัลชันโดยใช้ภาวะในการเตรียมต่าง ๆ กันนี้ ถ้านับเฉพาะพวกที่มีการกระจายตัวในขนาดของเม็ดโลหะ निकเกิดที่แคบแล้ว ก็มีขนาดของเม็ดโลหะแตกต่างกันออกไปในช่วงไม่กี่นาโนเมตรถึงสิบกว่านาโนเมตร ซึ่งไม่เหมาะกับการเกิดปฏิกิริยา dehydrogenation ของ cyclohexane ไม่เหมือนกับตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/SiO₂ ที่เตรียมโดยใช้วิธี deposition-precipitation และวิธี โซล-เจล (sol-gel) ที่สามารถใช้เร่งปฏิกิริยาดังกล่าวได้บ้าง และได้ดีมาก ตามลำดับ เนื่องจากภาพถ่าย TEM แสดงให้เห็นว่าตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/SiO₂ ที่เตรียมโดยใช้วิธี deposition-precipitation นั้นมีขนาดของเม็ดโลหะ निकเกิดที่ใหญ่ไม่มากนัก ในขณะที่ตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/SiO₂ ที่เตรียมโดยใช้วิธี sol-gel นั้นมีขนาดของเม็ดโลหะ निकเกิดที่ใหญ่มาก จึงสรุปได้ว่าปฏิกิริยา dehydrogenation ของ cyclohexane จะเกิดได้ดีเมื่อเม็ดโลหะ निकเกิดมีขนาดใหญ่

โลหะโคบอลต์ (cobalt)

โคบอลต์ เป็นธาตุโลหะทรานซิชันในคาบที่ 4 หมู่ 8B เลขอะตอม 27 น้ำหนักอะตอม 58.93 กรัมต่อโมล เป็นของแข็งสีเทาขาวมีสัญลักษณ์ คือ Co มีความหนาแน่นที่อุณหภูมิห้อง 8.90 กรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตร จุดเดือดและจุดหลอมเหลว 2,927 และ 1,495 องศาเซลเซียส ตามลำดับ ในธรรมชาติไม่พบโคบอลต์บริสุทธิ์แต่มักพบเป็นองค์ประกอบของแร่โลหะ निकเกิดและคอปเปอร์โดยอยู่ร่วมกับซัลเฟอร์และอาร์เซนิก เช่น cobaltite (CoAsS) และ safflorite (CoAs₂) การใช้ประโยชน์ของโคบอลต์ ได้แก่ ใช้ในการผลิตโลหะเจือ (alloy) ซึ่งคือ โลหะผสมของ निकเกิด-โคบอลต์ มีสมบัติเชิงกลที่ดี พื้นผิวที่เสถียร และต้านทานการกัดกร่อนหรือการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน หรือนำไปใช้ผลิตแบตเตอรี่ เช่น ลิเทียมโคบอลต์ออกไซด์ (LiCoO₂) นิยมใช้เป็นขั้วอิเล็กโทรด และนำไปใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา เช่น ตัวเร่งปฏิกิริยา Co-Mo-Al₂O₃ ในกระบวนการรีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำ และกระบวนการกำจัดซัลเฟอร์ออก ในอุตสาหกรรมปิโตรเคมี

เหตุผลที่เลือกใช้โลหะโคบอลต์

1. โลหะโคบอลต์มีความสามารถในการเกิดปฏิกิริยาการกำจัดซัลเฟอร์ออก และปฏิกิริยาแตกสลายด้วยน้ำสูงมาก (Nava *et al.*, 2009)
2. โลหะโคบอลต์มีความสามารถในการเลือกเกิดเป็นผลิตภัณฑ์พาราฟินสายโซ่ยาวมากกว่าเกิดเป็นแก๊ส (Zhang *et al.*, 2007)

งานวิจัยที่ใช้โลหะโคบอลต์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา

ชมลวรรณ (2553) ได้ศึกษาคุณลักษณะของตัวรองรับอะลูมินาซีลิกาบนพื้นผิวของซีลิกาทรงกลมโดยใช้ปฏิกิริยาไฮโดรลิซิสของอะลูมิเนียมไอโซโพรพอกไซด์ โดยการเปลี่ยนปริมาณอะลูมินาบนซีลิกา หรือ AISSP รวมทั้งการเผาไหม้ในอากาศที่อุณหภูมิ 650 และ 1000 องศาเซลเซียส นอกจากนี้ศึกษาคุณลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์บนซีลิกา หรือ CoSSP และโคบอลต์อะลูมินาซีลิกาหรือ CoAISSP รวมทั้งศึกษาความว่องไวและค่าการเลือกเกิดมีเทนของตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์บนซีลิกา และอะลูมินาซีลิกาคด้วยปฏิกิริยาคาร์บอนไดออกไซด์ไฮโดรจิเนชันที่อุณหภูมิของปฏิกิริยา 220 องศาเซลเซียส ผลการศึกษาพบความเสถียรภาพทางความร้อนดีขึ้นเมื่อเติมอะลูมินาบนซีลิกา อีกทั้งการเพิ่มปริมาณอะลูมินามีผลให้ขนาดของโครงสร้างผลึกใหญ่ขึ้นเมื่อเปลี่ยนปริมาณอะลูมินาบนซีลิกา ยิ่งกว่านั้นการกระจายตัวของอนุภาคอะลูมินาบนซีลิกามีลักษณะดี และพบว่าอะลูมินาช่วยขัดขวางการเกิดซินเทอริง (sintering) เมื่อเผาไหม้ในอากาศที่อุณหภูมิสูง นอกจากนี้ความสามารถในการรีดิวซ์ของตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์ค่อย ๆ ลดลงบนตัวรองรับชนิดวัสดุเชิงประกอบอะลูมินาซีลิกา สำหรับผลการศึกษาปฏิกิริยาคาร์บอนไดออกไซด์ไฮโดรจิเนชัน พบว่า เฟอร์เซ็นต์การเปลี่ยนแปลงสูงสุดและค่าการเลือกเกิดมีเทนของตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์บนวัสดุเชิงประกอบอะลูมินาซีลิกา คือ 26.12 เฟอร์เซ็นต์ และ 94.02 เฟอร์เซ็นต์ ตามลำดับที่อุณหภูมิของปฏิกิริยา 220 องศาเซลเซียส

Nava *et al.* (2009) ศึกษาโครงสร้างของตัวรองรับที่มีผลกับตัวเร่งปฏิกิริยาที่เคลือบโลหะโคบอลต์และ โมลิบดีนัมซึ่งนำไปใช้ในการปรับปรุงคุณภาพน้ำมันชีวมวลโดยใช้ปฏิกิริยาแบบเบดนิ่งที่อุณหภูมิ 250 องศาเซลเซียส ความดัน 3 เมกะพาสคาล ตัวรองรับ 4 ชนิดคือ SBA-15, SBA-16, DMS-1 และ HMS ลักษณะโครงสร้างเป็นรูพรุนขนาดกลาง (mesoporous) เมื่อพิจารณาในเรื่องความสามารถในการกำจัดออกซิเจนออก ผลที่ได้พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา CoMo/SBA-16, CoMo/SBA-15 และ CoMo/DMS-1 มีความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาสูงกว่า CoMo/HMS มาก แต่เมื่อพิจารณาองค์ประกอบในน้ำมันชีวมวล แสดงถึงการเลือกเกิดเป็นผลิตภัณฑ์ที่ต้องการ ตัวเร่งปฏิกิริยา CoMo/SBA-16 เป็นตัวที่ให้ผลดีที่สุด

Zhang *et al.* (2005) ศึกษาการนำจีเลี่ยไปผ่านกระบวนการไพโรไลซิส ในปฏิกิริยาแบบฟลูอิดไคซ์เบด จากการทดลองที่อุณหภูมิ 470 องศาเซลเซียส ได้ปริมาณน้ำมันชีวมวลสูงสุดถึง 70 เฟอร์เซ็นต์โดยปริมาตร และทำการปรับปรุงคุณภาพน้ำมันชีวมวลที่ได้ โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Co-

Mo-P/Al₂O₃ ทำในปฏิกรณ์แบบถึงกวน (autoclave) จากผลการทดลองสภาวะที่เหมาะสมที่สุดคือที่ อุณหภูมิ 360 องศาเซลเซียส ระยะเวลาการเกิดปฏิกิริยา 30 นาที และที่ความดัน 2 เมกะพาสกาล น้ำมันชีวมวลที่ผ่านการปรับปรุงคุณภาพแล้วมีปริมาณองค์ประกอบคาร์บอนและไฮโดรเจนเพิ่มขึ้น จาก 60.4 และ 6.9 เป็น 87.7 และ 8.9 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก แต่ปริมาณองค์ประกอบออกซิเจนและ ไนโตรเจนลดลงจาก 41.8 และ 0.9 เป็น 3 และ 0.4 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ส่วนค่าความร้อนสูงขึ้น จาก 21.3 เป็น 41.4 เมกะจูลต่อกิโลกรัม และความหนาแน่นมีค่าลดลงจาก 1.12 เป็น 0.93 กรัมต่อ ลูกบาศก์เซนติเมตร

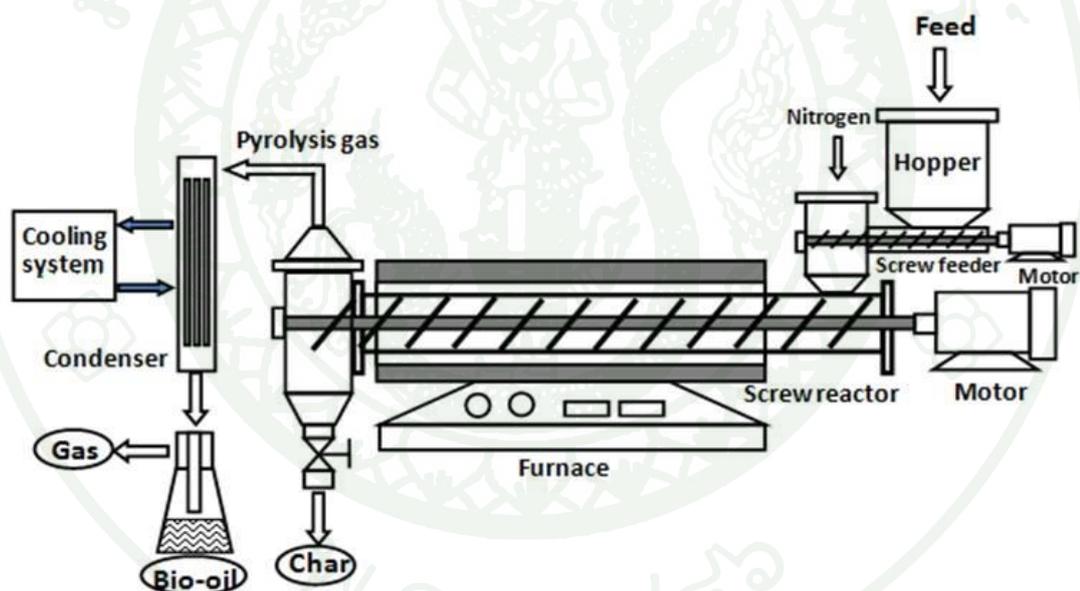
งานวิจัยนี้จึงสนใจศึกษาการปรับปรุงคุณภาพน้ำมันชีวมวลด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา Ni-Co/SBA-15 และศึกษาผลของการปรับปรุงคุณภาพน้ำมันชีวมวลส่วนที่ถูกสกัดด้วยตัวทำละลายชนิดต่าง ๆ

อุปกรณ์และวิธีการ

อุปกรณ์

ปฏิกิริยาที่ใช้ในการไพโรไลซิส

ปฏิกิริยาทำด้วยเหล็กแบบท่อทรงกระบอก 1 ชั้น ทำงานแบบต่อเนื่อง (screw feeder reactor) โดยใส่วัตถุดิบเข้าที่ถังพัก (hopper) ด้านบนของปฏิกิริยา หลังจากนั้นวัตถุดิบจะถูกป้อนเข้าปฏิกิริยาด้วยสกรูป้อน โดยใช้แก๊สไนโตรเจนเป็นตัวพาเข้าไปในปฏิกิริยา ต่อท่อทางออกของผลิตภัณฑ์ที่เป็นไอเข้าสู่เครื่องควบแน่น ส่วนผลิตภัณฑ์ของแข็งมีสกรูดันไปยังถังเก็บถ่านชาร์ ขณะเกิดการไพโรไลซิสจะมีเครื่องควบคุมการทำงานอัตโนมัติ แสดงดังรูป 9



ภาพที่ 9 อุปกรณ์ไพโรไลซิสแบบสกรูท่อ 1 ชั้น

ปฏิกิริยาปรับปรุงคุณภาพน้ำมันชีวมวล

ทำการทดลองในปฏิกิริยาแบบแกว่งขนาดเล็ก 70 มิลลิลิตร ให้ความร้อนจากขดลวดไฟฟ้า สวมติดกับปฏิกิริยา และมีฉนวนหุ้มเพื่อป้องกันการสูญเสียความร้อน และใช้เทอร์โมคัปเปิล

(thermocouple) วัดอุณหภูมิในปฏิกรณ์ อุณหภูมิและความเร็วรอบควบคุมการทำงานอัตโนมัติ แสดงดังภาพที่ 10



(ก)

(ข)

ภาพที่ 10 ภาพถ่ายปฏิกรณ์แบบแกว่ง (ก) ด้านหน้า (ข) ด้านข้าง

วัตถุดิบ

การเตรียมวัตถุดิบ

นำซังข้าวโพดมาตากแห้งเพื่อลดปริมาณความชื้น เมื่อทำให้แห้งแล้วนำมาเข้าเครื่องบด ศูนย์กลาง คัดแยกขนาดเพื่อนำไปใช้ประมาณ 0.2 มิลลิเมตร

การวิเคราะห์วัตถุดิบ

นำซังข้าวโพดที่ได้ไปวิเคราะห์แบบละเอียด (ultimate analysis) เพื่อวิเคราะห์หาสัดส่วนองค์ประกอบของธาตุ ซึ่งประกอบด้วย 4 ธาตุหลักคือ คาร์บอน (carbon) ไฮโดรเจน (hydrogen) ไนโตรเจน (nitrogen) และออกซิเจน (oxygen) และธาตุอื่น ๆ ที่มีสัดส่วนน้อยคือ กำมะถัน (sulfur) ด้วยเครื่อง elemental analyzer และตรวจวัดค่าความร้อน (heating value) ของวัตถุดิบด้วยบอมบ์แคลอรีมิเตอร์ (bomb calorimeter)

การศึกษาการสลายตัวของซังข้าวโพดด้วยเครื่อง TGA

ศึกษาการสลายตัวด้วยความร้อนด้วยเครื่อง Thermogravimetric analyzer (TGA) รุ่น SDT 2960 PN 925605.001 ผลิตโดยบริษัท Perkin Elmer ประเทศสหรัฐอเมริกา โดยให้ความร้อนในบรรยากาศไนโตรเจน อัตราการให้ความร้อน 10 องศาเซลเซียสต่อนาที

การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา

ตัวรองรับ SBA-15 ด้วยเทคนิคโซล-เจล

เตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา SBA-15 ตามวิธีของ Zhao *et al.* (2011) โดยซังพลูโรนิก (pluronic, P-123) 4 กรัม ละลายในกรดไฮโดรคลอริกความเข้มข้น 1.6 โมลาร์ ปริมาตร 150 มิลลิลิตร กวนที่อุณหภูมิห้อง เป็นเวลา 1 ชั่วโมง จากนั้นนำสารละลายเตตระเอทิลออร์โทซิลิเกต (tetraethyl orthosilicate, TEOS) ปริมาณ 8.8 กรัมเติมลงไป นำเข้าเครื่อง digital hot plate and stirrer โดยกวนที่อุณหภูมิ 40 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 20 ชั่วโมง เทสารประกอบเจลที่ได้ใส่ลงไปในถ้วยเทฟลอน (teflon-lined autoclave) และเก็บใส่ตู้อบลมร้อนทิ้งไว้ 24 ชั่วโมง ภายใต้อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส นำผลิตภัณฑ์ที่ได้มากรอง และล้างด้วยน้ำดีไอจนกระทั่ง pH เท่ากับ 7 แล้วนำไปอบแห้งที่ตู้อบลมร้อนที่อุณหภูมิ 120 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง หลังจากนั้นนำไปคัลไซน์ที่อุณหภูมิ 550 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 5 ชั่วโมง อัตราการให้ความร้อนเท่ากับ 1.8 องศาเซลเซียสต่อนาที

ตัวเร่งปฏิกิริยา Ni-Co/SBA-15

โหลดโลหะร่วม นิกเกิล-โคบอลต์ ลงบนตัวรองรับ SBA-15 ด้วยวิธีการเอ็บซุ่ม (wet impregnating) เตรียมจากสารละลายผสมของ นิกเกิลไนเตรต ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 97%, ORëC) และโคบอลต์ไนเตรต ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 98%, Ajax) ในอัตราส่วนโดยโมลของนิกเกิลต่อโคบอลต์ เป็น 1 ต่อ 1 ที่ 10 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยา SBA-15 จากนั้นค่อย ๆ หยดสารละลายผสมลงไปบนตัวรองรับ SBA-15 ที่เตรียมไว้ กวนที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 1 ชั่วโมง อบแห้งโดยใช้เตาอบที่อุณหภูมิ 120 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมงเพื่อไล่ความชื้นและปรับปรุงการกระจายตัวของโลหะนิกเกิล-โคบอลต์บนตัวรองรับ และนำไปคัลไซน์ที่อุณหภูมิ 550 องศาเซลเซียสเป็นเวลา

5 ชั่วโมง เพื่อให้โลหะ निकเกิลและโคบอลต์ที่อยู่ในรูปของไนเตรต เปลี่ยนไปเป็นนิกเกิลออกไซด์ (NiO) และโคบอลต์ออกไซด์ (CoO) ตามลำดับ

การวิเคราะห์คุณลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยา

ตัวเร่งปฏิกิริยา SBA-15 ที่สังเคราะห์ได้ถูกนำไปยืนยันโครงสร้าง วิเคราะห์ด้วยเครื่อง Low angle x-ray diffraction (XRD) เมื่อทำการ โหลดโลหะบนตัวเร่งปฏิกิริยา SBA-15 วิเคราะห์หาพื้นที่ผิวจำเพาะแบบ Brunauer Emmett Teller (BET) ด้วยเครื่อง Autosorb รุ่น AUTOSORB-1-C/MS บริษัท Quantachrome instrument วิเคราะห์อุณหภูมิในการรีดิวซ์ด้วยเทคนิค temperature programmed reduction (TPR) และนำไปวิเคราะห์หาปริมาณองค์ประกอบของธาตุในตัวเร่งปฏิกิริยา ด้วยเทคนิค X-ray fluorescence spectrometry (XRF)

วิธีการ

วิธีการไพโรไลซิส

นำชีวมวลที่ผ่านการย่อยและทำให้แห้งแล้ว บรรจุลงในปฏิกรณ์แบบสกรูท้อ 1 ชั้น ซึ่งทำงานแบบต่อเนื่อง เปิดเครื่องร่อนกระทั่งอุณหภูมิถึง 400 องศาเซลเซียส เปิดแก๊สในโตรเจน ป้อนวัตถุดิบด้วยสกรูป้อน สารระเหยที่ได้จากกระบวนการไพโรไลซิสถูกลดอุณหภูมิและความดัน ส่วนผลิตภัณฑ์ของแข็งจะถูกสกรูดันไปยังถังเก็บถ่านชาร์ ผลิตภัณฑ์ของเหลวและถ่านชาร์ ที่ได้นำมาชั่งน้ำหนัก และนำของเหลวที่ได้มาแยกส่วนวัฏภาคอินทรีย์และส่วนวัฏภาคสารน้ำ มาวิเคราะห์ค่าความร้อน โดยเครื่องบอมป์แคลอรีมิเตอร์ และวิเคราะห์หาองค์ประกอบของธาตุ ด้วยเครื่อง elemental analyzer

การคำนวณหาค่าเปอร์เซ็นต์ผลได้ (yield) ของน้ำมันชีวมวลที่ได้จากการไพโรไลซิส หาได้โดยใช้สมการ ดังนี้

$$\text{เปอร์เซ็นต์ผลได้ (\%yield)} = \frac{\text{น้ำหนักน้ำมันชีวมวลที่ได้จากการไพโรไลซิส} \times 100}{\text{น้ำหนักของชีวมวลที่ใช้ในการไพโรไลซิส}}$$

การสกัดองค์ประกอบสารจากน้ำมันซีมวล

นำน้ำมันซีมวลหลังผ่านการไพโรไลซิสมาทำการแยกส่วนน้ำมันซีมวลโดยใช้กรวยแยกได้เป็นวัฏภาคน้ำ และวัฏภาคอินทรีย์ เลือกใช้เฉพาะส่วนวัฏภาคอินทรีย์ ซึ่งน้ำหนักน้ำมันซีมวลใส่ลงในขวดแก้วรูปชมพู่มีฝาปิดสนิท นำมาสกัดด้วยตัวทำละลายเพนเทนปริมาตร 200 มิลลิลิตร จากนั้นนำไปเขย่าโดยใช้คลื่นความถี่สูงในเครื่องอัลตราโซนิก (ultrasonic bath) เป็นเวลา 15 นาที เทใส่กรวยแยกขนาด 500 มิลลิลิตร ตั้งทิ้งไว้รอให้แยกชั้น จากนั้นแยกน้ำมันซีมวลที่ไม่ละลายในตัวทำละลายเพนเทน นำไปละลายในตัวทำละลายโทลูอินและตัวทำละลายเมทานอลในปริมาตรเช่นเดียวกันกับวิธีข้างต้นที่กล่าวมาแล้ว หลังจากนั้นได้สารตามความสามารถการละลายแบ่งออกเป็น 3 ส่วน นำแต่ละส่วนที่ได้ไประเหยตัวทำละลายออกที่จุดเดือดของแต่ละตัวทำละลาย (37 องศาเซลเซียส สำหรับเพนเทน 110 องศาเซลเซียส สำหรับโทลูอิน และ 65 องศาเซลเซียส สำหรับเมทานอล) ด้วยเครื่องระเหยสุญญากาศ (vacuum rotary evaporator) ได้เป็นน้ำมันซีมวล 3 ส่วนคือ ส่วนที่สกัดได้จากเพนเทน ส่วนที่สกัดได้จากโทลูอินและส่วนที่สกัดได้จากเมทานอล

การวิเคราะห์น้ำมันซีมวลส่วนที่สกัดได้

นำไปวิเคราะห์ค่าความร้อนด้วยบอมบ์แคลอริมิเตอร์ (bomb calorimeter) วิเคราะห์หาองค์ประกอบของธาตุด้วยเครื่อง elemental analyzer และจำแนกองค์ประกอบทางเคมีด้วยเครื่อง gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS)

การปรับปรุงน้ำมันซีมวล

การปรับปรุงคุณภาพน้ำมันซีมวล

นำน้ำมันซีมวลที่ทำการแยกส่วนเป็นวัฏภาคน้ำ และวัฏภาคอินทรีย์ มาทำการปรับปรุงคุณภาพน้ำมันซีมวลด้วยปฏิกรณ์แบบแกว่ง โดยใช้น้ำมันซีมวล 15 กรัม และตัวเร่งปฏิกิริยา SBA-15 ปริมาณ 1 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักของน้ำมันซีมวล บรรจุลงในปฏิกรณ์ ทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง ความดันเริ่มต้นภายใต้บรรยากาศไฮโดรเจนที่ 1 บรรยากาศ เมื่อครบเวลาทำการปิดสวิทซ์ขดลวดไฟฟ้าและลดอุณหภูมิลงจนถึงอุณหภูมิจุดเดือด ทำการกรองตัวเร่งปฏิกิริยาออกจากน้ำมันซีมวล นำน้ำมันซีมวลที่กรองแยกตัวเร่งปฏิกิริยาออกมาแล้ว

เติมโซเดียมซัลเฟต (Na_2SO_4) เพื่อลดความชื้น จากนั้นกรองน้ำมันชีวมวลออก และทำการทดลองอีกครั้งเปลี่ยนตัวเร่งปฏิกิริยาเป็น Ni-Co/SBA-15 ทำเช่นเดียวกัน แล้วนำไปวิเคราะห์เพื่อเปรียบเทียบ

การปรับปรุงคุณภาพน้ำมันชีวมวลที่ได้จากการสกัดสารองค์ประกอบเคมี

นำน้ำมันชีวมวลที่แยกตามสัดส่วนการละลายและระเหยตัวทำละลายออกแล้ว ได้เป็น 3 ส่วน ได้แก่ ส่วนที่สกัดได้จากเพนเทน ส่วนที่สกัดได้จากโทลูอินและส่วนที่สกัดได้จากเมทานอล นำแต่ละส่วนมาปรับปรุงคุณภาพเช่นเดียวกับข้างต้น แล้วนำแต่ละส่วนที่ได้ไปวิเคราะห์เพื่อเปรียบเทียบ

การวิเคราะห์น้ำมันชีวมวล

นำผลิตภัณฑ์น้ำมันชีวมวลทั้งก่อนและหลังผ่านการปรับปรุงคุณภาพมา หาค่าความร้อนวัดด้วยเครื่องบอมบ์แคลอริมิเตอร์ วิเคราะห์สารประกอบในน้ำมันชีวมวลด้วยเครื่อง gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS) วิเคราะห์หาค่าองค์ประกอบของธาตุ C, H, O, N และ S ด้วยเครื่อง elemental analyzer จากนั้นนำค่าที่ได้เปรียบเทียบน้ำมันชีวมวลก่อนและหลังการปรับปรุงคุณภาพ

ผลและวิจารณ์

ในการทดลองการปรับปรุงคุณภาพน้ำมันชีวมวลที่ได้จากการไพโรไลซิสซังข้าวโพดโดยตัวเร่งปฏิกิริยา Ni-Co/SBA-15 ได้ทำการศึกษาซังข้าวโพดโดยวิธีวิเคราะห์แบบละเอียด และศึกษาการสลายตัวทางความร้อน จากนั้นหาคุณลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยา โดยวิธี XRD, XRF และ BET ส่วนน้ำมันชีวมวลที่ได้จากการไพโรไลซิส และการปรับปรุงคุณภาพ ทำการวิเคราะห์คุณสมบัติต่างๆ คือ การแยกวัฏภาคอินทรีย์ และวัฏภาคน้ำ การวิเคราะห์ธาตุองค์ประกอบ ค่าความร้อน และวิเคราะห์สารประกอบของน้ำมันโดย GC-MS ได้ผลดังนี้

1. องค์ประกอบของซังข้าวโพด

องค์ประกอบของธาตุในซังข้าวโพดจากการวิเคราะห์ด้วยเครื่อง elemental analyzer แสดงในตารางที่ 4 พบว่าซังข้าวโพดมี C 44.36, H 6.04, N 0.29, S 0.16 และ O 49.15 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก โดยมีปริมาณไนโตรเจนและซัลเฟอร์ค่อนข้างต่ำ และมีออกซิเจนสูง ให้ค่าอัตราส่วนโดยโมลของ ไฮโดรเจนกับคาร์บอน ของซังข้าวโพดมีค่าเท่ากับ 1.63 และอัตราส่วนโมลของ O/C มีค่าเท่ากับ 0.83 องค์ประกอบทางเคมีโดยเฉลี่ยของซังข้าวโพด สามารถแสดงเป็นสูตรอย่างง่ายได้ดังนี้ $\text{CH}_{1.63}\text{O}_{0.83}\text{N}_{0.006}$ ส่วนค่าความร้อนของซังข้าวโพดเท่ากับ 16.24 เมกกะจูลต่อกิโลกรัม แสดงดังตารางที่ 4 ทำให้เห็นว่าชีวมวลนี้เมื่อนำมาผลิตน้ำมันชีวมวล มักได้น้ำมันชีวมวลที่มีออกซิเจนสูงไม่เหมาะที่จะใช้เป็นเชื้อเพลิงในการขนส่งเนื่องจากมีค่าความร้อนต่ำ ดังนั้นจึงต้องนำมาปรับปรุงคุณภาพน้ำมันจากชีวมวลก่อนการนำไปใช้ ในบางงานวิจัยนำน้ำมันชีวมวลมาใช้เป็นสารตั้งต้นเพื่อเตรียมไบโอดีเซล โดยนำมาทำปฏิกิริยากับเมทานอล และโพรเพน ภายใต้สภาวะเหนือวิกฤต เพื่อให้เกิดปฏิกิริยาทรานส์เอสเตอร์ฟิเคชัน (Cao *et al.*, 2005)

2. การศึกษาการสลายตัวของซังข้าวโพดด้วยเครื่อง TGA

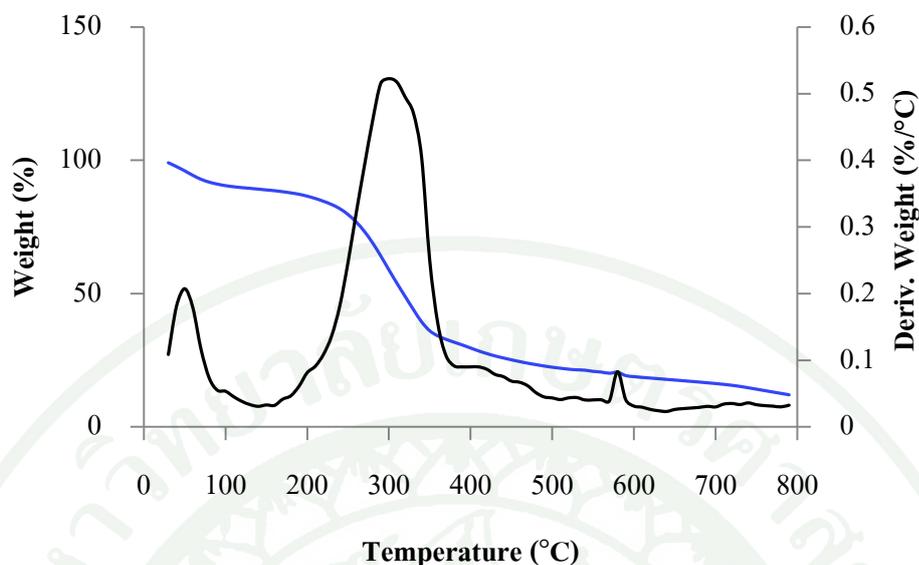
ก่อนการไพโรไลซิสเบื้องต้นจำเป็นต้องศึกษาการสลายตัวของสารด้วยความร้อน เพื่อทราบช่วงอุณหภูมิการสลายตัวสูงสุดของซังข้าวโพด ซึ่งทำให้ทราบอุณหภูมิที่เหมาะสมในการไพโรไลซิส ผลการวิเคราะห์ช่วงอุณหภูมิการสลายตัวของซังข้าวโพด ภาพที่ 11 แสดงการสลายตัวของซังข้าวโพดด้วยความร้อนด้วยเครื่อง TGA โดยให้ความร้อนในบรรยากาศไนโตรเจน อัตราการให้

ความร้อน 5 องศาเซลเซียสต่อนาที พบว่าการสลายตัวของชีวมวลซังข้าวโพดในช่วงเริ่มต้นจากอุณหภูมิห้องถึง 100 องศาเซลเซียส เป็นการระเหยของน้ำซึ่งบอกถึงปริมาณความชื้นที่มีอยู่ในวัตถุดิบประมาณ 8.6 เปอร์เซ็นต์ หลังจากนั้นเปอร์เซ็นต์น้ำหนักของซังข้าวโพดที่เหลือค่อยลดลงอย่างช้าจนถึงอุณหภูมิ 200 องศาเซลเซียส และลดลงอย่างรวดเร็วจนถึงอุณหภูมิ 360 องศาเซลเซียส เมื่อถึงอุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส เปอร์เซ็นต์น้ำหนักที่เหลือลดลงอย่างช้าจนกระทั่งคงที่ เหลือกากของแข็งประมาณ 16 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก

ตารางที่ 4 ผลการวิเคราะห์ธาตุองค์ประกอบแบบละเอียดด้วยเทคนิค elemental analysis ของชีวมวลซังข้าวโพด

| Ultimate analysis (wt%) | Corn cob |
|-------------------------|---|
| C | 44.36 |
| H | 6.04 |
| N | 0.29 |
| S | 0.16 |
| O (diff.) | 49.15 |
| H/C molar ratio | 1.63 |
| O/C molar ratio | 0.83 |
| Empirical formula | $\text{CH}_{1.63}\text{O}_{0.83}\text{N}_{0.006}$ |
| Heating value (MJ/kg) | 16.24 |

งานวิจัยของ วรดาณ (2551) ศึกษาไพโรไลซิสน้ำมันชีวมวลจากซังข้าวโพดที่ช่วงอุณหภูมิ 300-550 องศาเซลเซียส พบว่าได้เปอร์เซ็นต์ผลได้ของเหลวสูงสุดที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส และในงานวิจัยนี้ได้นำซังข้าวโพดที่อบแห้งไปผ่านเข้าเครื่องไพโรไลซิสแบบสกรูท้อ 1 ชั้น โดยใช้ อุณหภูมิในการไพโรไลซิส 400 องศาเซลเซียส หลังจากนั้นนำน้ำมันชีวมวลดิบที่ได้มาใช้ในการปรับปรุงคุณภาพ



ภาพที่ 11 เปอร์เซนต์น้ำหนักของขังข้าวโพดที่เหลือจากการสลายตัวที่อุณหภูมิต่าง ๆ ในเครื่อง TGA อัตราการให้ความร้อน 10 องศาเซลเซียสต่อนาที ภายใต้บรรยากาศไนโตรเจน

3. สมบัติของน้ำมันชีวมวลที่ผลิตได้

น้ำมันชีวมวลที่ได้จากการไพโรไลซิสขังข้าวโพด พบว่าสัดส่วนของผลิตภัณฑ์ที่ได้ประกอบด้วยของแข็ง ของเหลว และแก๊ส มีค่าเท่ากับ 41.23, 28.35 และ 30.42 เปอร์เซนต์โดยน้ำหนัก ตามลำดับ และของเหลวที่ได้ แยกออกได้เป็น 2 ส่วน คือ วัฏภาคอินทรีย์และวัฏภาคน้ำ อัตราส่วนระหว่างวัฏภาคอินทรีย์และวัฏภาคน้ำของน้ำมันชีวมวล เป็น 3 ต่อ 7 โดยปริมาตร

3.1 สมบัติทางกายภาพและค่าความร้อน

จากการศึกษาลักษณะทางกายภาพของน้ำมันชีวมวล ที่ได้จากการไพโรไลซิสขังข้าวโพด พบว่าเมื่อตั้งทิ้งไว้เกิดการแยกชั้นเป็น 2 วัฏภาค เป็นวัฏภาคน้ำ และวัฏภาคอินทรีย์

วัฏภาคน้ำ มีลักษณะเป็นเนื้อเดียวกัน เหลว สีส้มมีกลิ่นคาวไหม้ มีค่าความร้อน 1.61 เมกกะจูลต่อกิโลกรัม และวัฏภาคอินทรีย์ มีลักษณะเป็นเนื้อเดียวกัน ชัน สีน้ำตาลเข้ม มีค่าความร้อน 25.45 เมกกะจูลต่อกิโลกรัม

3.2 สมบัติทางเคมี

3.2.1 องค์ประกอบของธาตุ C, H, O, N และ S

จากการนำน้ำมันชีวมวลดิบไปวิเคราะห์ด้วยเครื่อง elemental analyzer ปริมาณที่พบแสดงในตารางที่ 5 พบว่าน้ำมันชีวมวลดิบในวัฏภาคอินทรีย์มี C 58.08, H 7.42, N 0.65, S 0.13 และ O 33.72 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก และวัฏภาคน้ำมี C 13.41, H 9.40, N 0.06, S 0.10 และ O 77.03 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก พบว่าทั้งสองวัฏภาคมีปริมาณไนโตรเจนและซัลเฟอร์ค่อนข้างต่ำ วัฏภาคน้ำมีปริมาณออกซิเจนเป็นส่วนใหญ่ และในส่วนวัฏภาคอินทรีย์นั้นมีปริมาณคาร์บอนสูงที่สุด แต่ยังคงมีปริมาณออกซิเจนที่สูง อัตราส่วนของไฮโดรเจนกับคาร์บอน มีค่าเท่ากับ 1.533 และ 8.41 ตามลำดับ จึงต้องมีการปรับปรุงคุณภาพก่อนการนำไปใช้

ตารางที่ 5 ผลการวิเคราะห์ธาตุองค์ประกอบแบบละเอียดด้วยเครื่อง elemental analysis ของน้ำมันชีวมวลที่ได้จากการไพโรไลซิสขังข้าวโพด ที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส

| Ultimate analysis (wt%) | Bio-oil in organic phase | Bio-oil in aqueous phase |
|-------------------------|---|---|
| C | 58.08 | 13.41 |
| H | 7.42 | 9.40 |
| N | 0.65 | 0.06 |
| S | 0.13 | 0.10 |
| O (diff.) | 33.72 | 77.03 |
| H/C molar ratio | 1.53 | 8.41 |
| O/C molar ratio | 0.44 | 4.31 |
| Empirical formula | $\text{CH}_{1.53}\text{O}_{0.44}\text{N}_{0.010}$ | $\text{CH}_{8.41}\text{O}_{4.31}\text{N}_{0.004}$ |
| Heating value (MJ/kg) | 25.45 | 1.61 |

3.2.2 องค์ประกอบสารในน้ำมันชีวมวลดิบด้วยเทคนิค GC-MS

จากการนำน้ำมันชีวมวลดิบเฉพาะวัฏภาคอินทรีย์ไปวิเคราะห์ด้วยเทคนิคแก๊สโครมาโทกราฟี แมสสเปกโตรสโคปี (GC-MS) ทำให้ทราบว่าน้ำมันชีวมวลดิบประกอบไปด้วย

สารประกอบต่าง ๆ มากกว่า 30 ชนิด (ตารางภาคผนวกที่ ๑) สรุปลงเป็น 7 กลุ่ม ดังแสดงในตารางที่ 6 ซึ่งประกอบด้วยสารประกอบหลักคือ ฟีนอล 67.7 เปอร์เซ็นต์ รองลงมาคือกรด 15.3 เปอร์เซ็นต์ คีโตน 9.2 เปอร์เซ็นต์ อะโรแมติก 3.1 เปอร์เซ็นต์ อะลิฟาติก 1.3 เปอร์เซ็นต์ เอสเทอร์ 1.3 เปอร์เซ็นต์ แอลกอฮอล์ 1.2 เปอร์เซ็นต์ และ แอลดีไฮด์ 1.0 เปอร์เซ็นต์

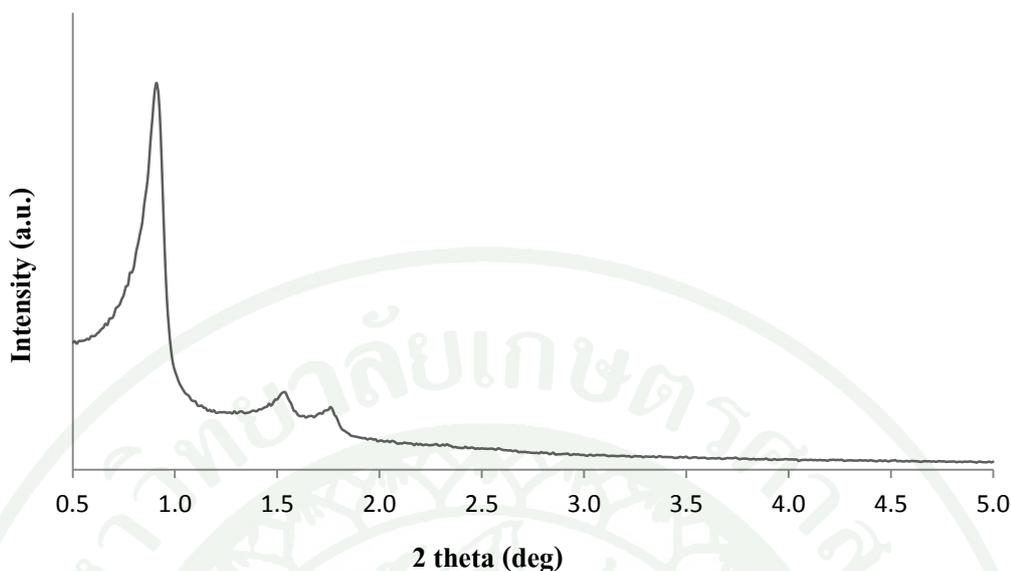
ตารางที่ 6 องค์ประกอบสารหลักในน้ำมันชีวมวลดิบที่ได้จากการไพโรไลซิสซังข้าวโพด ที่ 400 องศาเซลเซียส

| Groups | % of Total |
|---------------|------------|
| Aliphatic | 1.30 |
| Aromatic | 3.05 |
| Alcohol/ether | 1.23 |
| Ester | 1.26 |
| Ketone | 9.21 |
| Acid | 15.32 |
| Aldehyde | 0.98 |
| Phenol | 67.65 |

4. สมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์

4.1 การวิเคราะห์ด้วยเครื่อง XRD (X-Ray diffraction)

ตัวเร่งปฏิกิริยา SBA-15 ที่สังเคราะห์ได้ แสดงดังภาพที่ 12 วัดด้วยมุมต่ำ ซึ่งแสดงพิกของรูพรุนขนาดกลาง (mesoporous) ที่มุมเท่ากับ 0.91 องศา และแสดงพิกของการจัดเรียงตัวแบบทรงหกเหลี่ยม (hexagonal) ที่ 1.54 และ 1.76 องศา ซึ่งเมื่อเปรียบเทียบกับรูปแบบมาตรฐาน XRD ของ Zhao *et al.* (2011) (ในภาคผนวก ข) พบว่ามีลักษณะเหมือนกัน ในขั้นตอนการสังเคราะห์ SBA-15 ค่า pH มีผลต่อโครงสร้าง ถ้าค่า pH ของสารละลายซิลิกามากกว่า 11.5 ทำให้ตัวซิลิกามีโครงสร้างเป็นอสัณฐาน (amorphous)



ภาพที่ 12 รูปแบบ XRD ของตัวเร่งปฏิกิริยา SBA-15 หลังการคัดไชน์ที่ 500 องศาเซลเซียส

4.2 พื้นที่ผิวจำเพาะแบบ Brunauer Emmett Teller (BET)

ตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ขึ้น นำไปตรวจสอบหาพื้นที่ผิวจำเพาะแบบ (BET) โดยเครื่อง autosorb โดยเลือกการคำนวณแบบ multipoints ได้ค่าแสดงดังตารางที่ 7 พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา SBA-15 มีขนาดรูเท่ากับ 849.6 ตารางเมตรต่อกรัม ปริมาตรรูพรุน 1.05 ลูกบาศก์เซนติเมตรต่อกรัมและมีขนาดรูพรุน 85 อังสตรอม ซึ่งเมื่อทำการเติมโลหะนิกเกิล-โคบอลต์ลงไปบน SBA-15 พบว่ามีพื้นที่ผิวลดลงเหลือ 593.7 ตารางเมตรต่อกรัม ปริมาตรรูพรุน 0.72 ลูกบาศก์เซนติเมตรต่อกรัมและมีขนาดรูพรุน 80.9 อังสตรอมเมื่อเปรียบเทียบกับของ Cristina *et al.* (2013) ซึ่งสังเคราะห์ SBA-15 มีพื้นที่ผิวเท่ากับ 854 ตารางเมตรต่อกรัม ปริมาตรรูพรุน 1.20 ลูกบาศก์เซนติเมตรต่อกรัมและมีขนาดรูพรุน 109 อังสตรอม ซึ่งเมื่อทำการเติมโลหะนิกเกิลลงไปบน SBA-15 ทำให้พื้นที่ผิวลดลงเหลือเท่ากับ 588 ตารางเมตรต่อกรัม และปริมาตรรูพรุนก็ลดลงเป็น 0.92 ลูกบาศก์เซนติเมตรต่อกรัม และมีขนาดรูพรุน 83 อังสตรอม เมื่อทำการเติมโลหะโคบอลต์ลงไปบน SBA-15 ทำให้พื้นที่ผิวลดลงเหลือเท่ากับ 558 ตารางเมตรต่อกรัม และปริมาตรรูพรุนก็ลดลงเหลือ 0.88 และมีขนาดรูพรุน 83 อังสตรอม เมื่อเปรียบเทียบกันแล้วมีแนวโน้มไปทางเดียวกัน เนื่องจากตัวโลหะที่เติมลงไปเข้าไปเกาะตามผิวหน้า และข้างในรูพรุนของ SBA-15 จึงส่งผลลดลงของพื้นที่ผิว ปริมาตรรูพรุน และขนาดของรูพรุน

4.3 ผลองค์ประกอบของธาตุของตัวเร่งปฏิกิริยา Ni-CO/SBA-15

ในตารางที่ 7 แสดงปริมาณธาตุที่เป็นองค์ประกอบของตัวเร่งปฏิกิริยา Ni-CO/SBA-15 ที่อัตราส่วนโดยโมลนิกเกิลต่อโคบอลต์เท่ากับ 1 ต่อ 1 ต่าง ๆ จากการคำนวณเปรียบเทียบกับค่าที่ได้จากเทคนิค XRF พบว่า มีปริมาณของ ซิลิกา โคบอลต์ และนิกเกิล เท่ากับ 88.43, 5.55 และ 6.02 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักตามลำดับ

ตารางที่ 7 ปริมาณธาตุที่เป็นองค์ประกอบของตัวเร่งปฏิกิริยา และพื้นที่ผิวจำเพาะของตัวเร่งปฏิกิริยา SBA-15 และ Ni-Co/SBA-15

| Sample | Si (wt%) | Co (wt%) | Ni (wt%) | BET surface area (m ² /g) | Pore volume (cm ³ /g) | Pore size (Å) |
|--------------|----------|----------|----------|--------------------------------------|----------------------------------|---------------|
| SBA-15 | 100.00 | - | - | 849.0 | 1.05 | 85.0 |
| Ni-Co/SBA-15 | 88.43 | 5.55 | 6.02 | 593.7 | 0.72 | 80.9 |

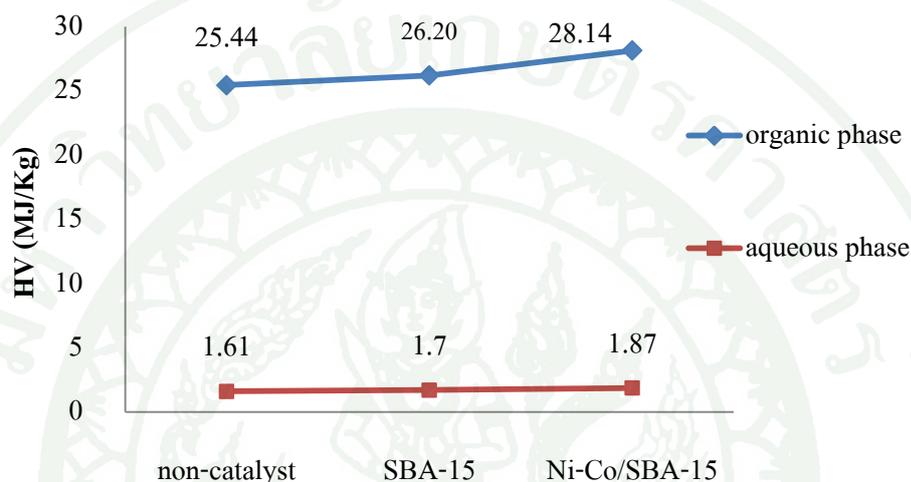
5. ผลของการปรับปรุงคุณภาพน้ำมันชีวมวล

การปรับปรุงคุณภาพน้ำมันชีวมวลโดยตัวเร่งปฏิกิริยา ได้เลือกใช้ SBA-15 เนื่องจากมีรูพรุนขนาดกลาง ปริมาตรรูพรุนสูง และมีความเป็นกรดอ่อน ทำให้สามารถเปลี่ยนรูปสารโมเลกุลใหญ่ที่ได้จากการไพโรไลซิสชีวมวลให้เป็นสารที่มีโมเลกุลเล็กลง (Mureseanu *et al.*, 2008) และในงานวิจัยของ Cao *et al.* (2010) ได้ทำการปรับปรุงคุณภาพน้ำมันชีวมวลที่ได้จากพืชเลี้ยงผสมกับยางด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา SBA-15, MCM-41 และ HZSM-5 โดยตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีรูพรุนขนาดกลางคือ SBA-15 และ MCM-41 ให้ผลที่ดีกว่า HZSM-5 ที่มีรูพรุนขนาดเล็ก ในการปรับปรุงคุณภาพน้ำมันชีวมวล เช่น ค่าความร้อน และค่าความหนืด

5.1 ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา SBA-15

จากการทดลองนำน้ำมันชีวมวลมาทำการปรับปรุงคุณภาพ ที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส ความดันเริ่มต้น 1 บรรยากาศของแก๊สไฮโดรเจน โดยใช้ น้ำมันชีวมวล 15 กรัม และใส่

ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา SBA-15 1 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักของน้ำมันชีวมวล ใช้เวลาในการทำปฏิกิริยา 1 ชั่วโมง และเมื่อนำน้ำมันชีวมวลที่ได้ไปหาค่าความร้อนพบว่าให้ค่าความร้อนของวัฏภาคอินทรีย์เพิ่มขึ้นจาก 25.44 เป็น 26.20 เมกกะจูลต่อกิโลกรัม และวัฏภาคน้ำเพิ่มขึ้นจาก 1.61 เป็น 1.70 เมกกะจูลต่อกิโลกรัม เปรียบเทียบกับน้ำมันชีวมวลดิบ แสดงดังภาพที่ 13



ภาพที่ 13 ค่าความร้อนของน้ำมันชีวมวล ก่อน-หลัง การปรับปรุงคุณภาพน้ำมันชีวมวล โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา SBA-15 และ Ni-Co/SBA-15 ที่อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา 300 องศาเซลเซียส ความดันไฮโดรเจนเริ่มต้น 1 บรรยากาศ

5.2 ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Ni-Co/SBA-15

จากการทดลองนำน้ำมันชีวมวลมาทำการปรับปรุงคุณภาพ โดยใช้อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส ความดันเริ่มต้น 1 บรรยากาศของแก๊สไฮโดรเจน โดยใช้ไขมันชีวมวล 15 กรัม และใส่ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา Ni-Co/SBA-15 1 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักของน้ำมันชีวมวล โดยใช้อัตราส่วนโดยโมล นิกเกิลต่อโคบอลต์เท่ากับ 1:1 ใช้เวลาในการทำปฏิกิริยา 1 ชั่วโมง และเมื่อนำน้ำมันชีวมวลที่ได้ไปหาค่าความร้อน แสดงดังภาพที่ 13 พบว่าให้ค่าความร้อนของวัฏภาคอินทรีย์เพิ่มขึ้นจาก 25.44 เป็น 28.14 เมกกะจูลต่อกิโลกรัม และวัฏภาคน้ำเพิ่มขึ้นจาก 1.61 เป็น 1.87 เมกกะจูลต่อกิโลกรัม เปรียบเทียบกับน้ำมันชีวมวลดิบ จะเห็นว่าตัวเร่งปฏิกิริยา Ni-Co/SBA-15 มีผลเพียงเล็กน้อยต่อการเพิ่มขึ้นของค่าความร้อน แต่ตัวเร่งปฏิกิริยาช่วยปรับปรุงคุณภาพน้ำมันชีวมวลได้ดี

ขึ้น และค่าความร้อนในส่วนของวัฏภาคน้ำมันมีค่าน้อยมาก จึงไม่นำน้ำมันชีวมวลในส่วนของวัฏภาคน้ำมันไปปรับปรุงคุณภาพ

5.3 การสกัดสารองค์ประกอบเคมีในวัฏภาคน้ำมันชีวมวลดิบ

5.3.1 ไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา

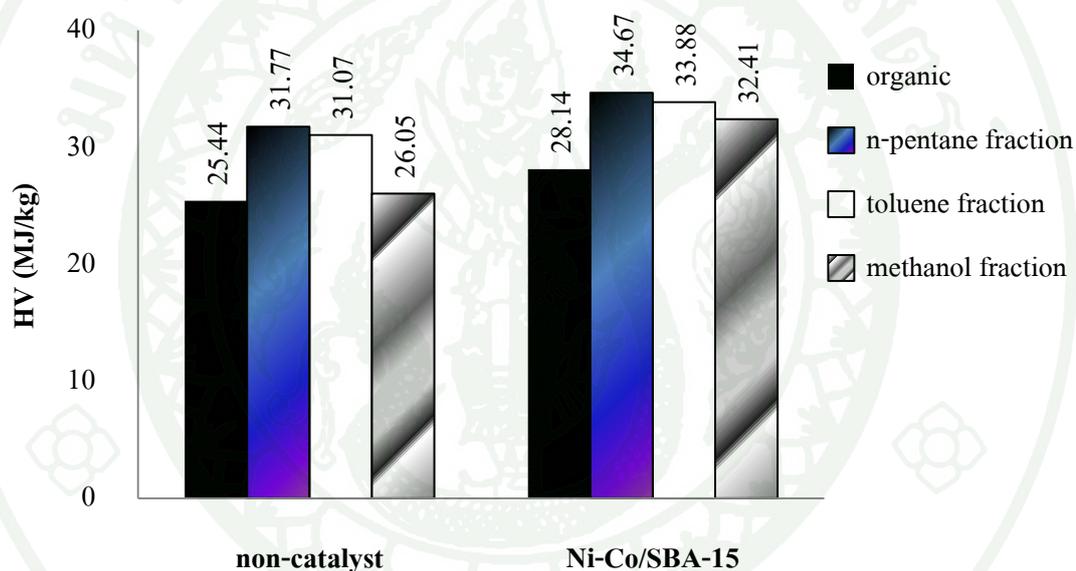
จากการทดลองนำน้ำมันชีวมวลมาสกัดแยกตามสัดส่วนการละลายด้วยตัวทำละลาย 3 ชนิด พบว่าปริมาณสารองค์ประกอบในวัฏภาคน้ำมันชีวมวลดิบ มีปริมาณสัดส่วนที่ละลายได้ในโทลูอินมากที่สุดคือ 40.0 เปอร์เซ็นต์ รองลงมาคือ ละลายได้ในเมทานอล 38.7 เปอร์เซ็นต์ และละลายได้น้อยที่สุดในเพนเทน 21.3 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก เมื่อเปรียบเทียบกับงานวิจัยของ Uzun *et al.* (2006) ได้สกัดสารองค์ประกอบในวัฏภาคน้ำมันชีวมวลที่ได้จากกากถั่วเหลือง มีปริมาณสัดส่วนที่ละลายได้ในเพนเทนมากที่สุด 42.5 เปอร์เซ็นต์ รองลงมาคือ ละลายได้ในเมทานอล 34.5 เปอร์เซ็นต์ และละลายได้น้อยที่สุดในโทลูอิน 21.35 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ซึ่งแตกต่างจากงานวิจัยนี้อาจเนื่องจากชนิดของชีวมวลและวิธีในการสกัดแยกที่ต่างกัน จึงได้ปริมาณสัดส่วนไม่เหมือนกัน

นำน้ำมันชีวมวลที่แยกแต่ละส่วนแล้วนำไประเหยตัวทำละลายออกที่จุดเดือดของแต่ละสาร ได้เป็น 3 ส่วนคือ ส่วนที่สกัดได้จากเพนเทน ส่วนที่สกัดได้จากโทลูอินและส่วนที่สกัดได้จากเมทานอล นำแต่ละส่วนมาหาค่าความร้อน (แสดงดังภาพที่ 13) พบว่าส่วนที่สกัดได้จากเพนเทนมีค่าความร้อนสูงที่สุดคือ 31.77 เมกกะจูลต่อกิโลกรัม รองลงมาเป็นส่วนที่สกัดได้จากโทลูอิน 31.07 เมกกะจูลต่อกิโลกรัม และส่วนที่สกัดได้จากเมทานอลมีค่าความร้อนน้อยที่สุดคือ 26.05 เมกกะจูลต่อกิโลกรัม พบว่าหลังการสกัดแยกสารองค์ประกอบออกจากน้ำมันชีวมวลดิบทำให้ค่าความร้อนในส่วนที่แยกออกมาแต่ละส่วนมีค่าสูงขึ้นกว่าเดิมจากที่ไม่ได้สกัดแยก

5.3.2 ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Ni-Co/SBA-15

นำน้ำมันชีวมวลที่แยกแล้วได้เป็น 3 ส่วนคือ ส่วนที่สกัดได้จากเพนเทน ส่วนที่สกัดได้จากโทลูอินและส่วนที่สกัดได้จากเมทานอล นำแต่ละส่วนทำการปรับปรุงคุณภาพโดยใช้อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส ความดันเริ่มต้น 1 บรรยากาศของแก๊สไฮโดรเจน โดยใช้ น้ำมัน

ชีวมวล 15 กรัม และใส่ตัวเร่งปฏิกิริยา Ni-Co/SBA-15 ปริมาณ 1 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักของน้ำมันชีวมวล ใช้เวลาในการทำปฏิกิริยา 1 ชั่วโมง และเมื่อนำน้ำมันชีวมวลแต่ละส่วนที่ได้ไปหาค่าความร้อน (แสดงดังภาพที่ 14) มาหาค่าความร้อนพบว่า ส่วนที่สกัดได้จากเพนเทนมีค่าความร้อนเพิ่มขึ้นจาก 28.14 เป็น 34.67 เมกกะจูลต่อกิโลกรัม และส่วนที่สกัดได้จากโทลูอีนเพิ่มขึ้นเป็น 33.88 เมกกะจูลต่อกิโลกรัม แต่น้ำมันชีวมวลในส่วนที่สกัดได้จากเมทานอลหลังปรับปรุงคุณภาพน้ำมัน พบว่าผลิตภัณฑ์ที่ได้เป็นของแข็งทั้งหมด จึงไม่สามารถนำส่วนนี้มาปรับปรุงคุณภาพน้ำมันด้วยเทคนิควิธีไฮโดรจิเนชันได้ ต้องใช้เทคนิควิธีอื่นที่เหมาะสมและให้ผลิตภัณฑ์ออกมาในรูปของของเหลว จากค่าความร้อนที่ได้พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา Ni-Co/SBA-15 มีผลต่อการเพิ่มขึ้นของค่าความร้อนช่วยปรับปรุงคุณภาพน้ำมันชีวมวลให้ดีขึ้น



ภาพที่ 14 ค่าความร้อนของน้ำมันชีวมวลที่ได้จากการสกัดแยกสารองค์ประกอบสารแต่ละส่วนตามความสามารถในการละลายออกจากน้ำมันชีวมวลดิบก่อน-หลัง การปรับปรุงคุณภาพน้ำมันชีวมวลโดยใช้ตัวเร่ง Ni-Co/SBA-15 ที่อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา 300 องศาเซลเซียส ความดันไฮโดรเจนเริ่มต้น 1 บรรยากาศ

5.3.3 ภาวะเหนือวิกฤตเมทานอล และใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Ni-Co/SBA-15

จากการทดลองได้นำน้ำมันชีวมวลส่วนที่สกัดได้จากเมทานอลมาทำการปรับปรุงคุณภาพ โดยใช้อุณหภูมิ 260 องศาเซลเซียส ความดันเริ่มต้น 1 บรรยากาศของแก๊สไฮโดรเจน เป็นเวลา 1 ชั่วโมง อัตราส่วนเมทานอลต่อน้ำมันชีวมวลเท่ากับ 3 ต่อ 1 โดยปริมาตร

และใส่ตัวเร่งปฏิกิริยา Ni-Co/SBA-15 ปริมาณ 1 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักน้ำมันชีวมวล เมื่อนำน้ำมันที่ได้ไปหาค่าความร้อนพบว่าให้ค่าความร้อนเพิ่มขึ้นจาก 26.05 เป็น 26.98 เมกกะจูลต่อกิโลกรัม

6. การวิเคราะห์ธาตุองค์ประกอบของผลิตภัณฑ์น้ำมันชีวมวลที่ได้จากการปรับปรุงคุณภาพ

เมื่อนำผลิตภัณฑ์น้ำมันชีวมวลที่ได้จากการไพโรไลซิสช่วงช้าวโปกก่อนและหลังจากปรับปรุงคุณภาพแล้ว ไปวิเคราะห์ธาตุองค์ประกอบแบบละเอียดด้วยเครื่อง elemental analysis จากตารางที่ 8 แสดงปริมาณธาตุองค์ประกอบได้แก่ คาร์บอน ไฮโดรเจน ออกซิเจน ไนโตรเจน และซัลเฟอร์ ของน้ำมันชีวมวลที่ได้ก่อนและหลังปรับปรุงคุณภาพน้ำมันชีวมวลพบว่า

ก่อนการปรับปรุงคุณภาพ

น้ำมันชีวมวลดิบเมื่อนำมาสกัดด้วยสารละลายแยกสารองค์ประกอบออกแล้วนั้น ในส่วนของสารที่สกัดได้จากเพนเทนและโทลูอิน เมื่อแยกออกมาแล้วมีปริมาณของไฮโดรเจนเพิ่มขึ้น แต่ส่วนที่สกัดได้จากเมทานอลนั้นกลับลดลงเมื่อพิจารณาค่าอัตราส่วนโดยโมลของไฮโดรเจนต่อคาร์บอนพบว่า ส่วนที่สกัดแยกด้วยเพนเทนมีค่าสูงจากเดิมเทียบกับน้ำมันชีวมวลดิบเพิ่มจาก 1.533 ไปเป็น 1.634 แต่ส่วนที่สกัดได้จากโทลูอินและเมทานอลกลับลดลง แต่เมื่อพิจารณาค่าอัตราส่วนโดยโมลระหว่างออกซิเจนกับคาร์บอน แต่ละส่วนที่แยกออกมานั้นมีค่าลดลงโดยส่วนที่สกัดได้จากเพนเทนมีค่าน้อยที่สุด ลดลงจากเดิม 0.435 ไปเป็น 0.209

หลังการปรับปรุงคุณภาพ

น้ำมันชีวมวลดิบและน้ำมันชีวมวลที่ได้จากการสกัดด้วยสารละลายแยกสารองค์ประกอบแต่ละส่วนออกแล้วนั้น นำมาปรับปรุงคุณภาพน้ำมันชีวมวลด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา Ni-Co/SBA-15 พบว่าในส่วนของปรับปรุงคุณภาพน้ำมันชีวมวลดิบมีปริมาณของธาตุคาร์บอนและธาตุไฮโดรเจนเพิ่มขึ้น แต่ปริมาณของธาตุออกซิเจนลดลง โดยเมื่อพิจารณาค่าอัตราส่วนโดยโมลระหว่างไฮโดรเจนกับคาร์บอน พบว่าเพิ่มขึ้นเป็น 1.619 ซึ่งเพิ่มขึ้นมาประมาณ 5.6 เปอร์เซ็นต์ และอัตราส่วนโดยโมลของออกซิเจนต่อคาร์บอนลดลงเป็น 0.281 ซึ่งลดลงอย่างมากถึง 35 เปอร์เซ็นต์ ส่งผลให้ค่าความร้อนสูงขึ้น แสดงว่าตัวเร่งปฏิกิริยา Ni-Co/SBA-15 สามารถใช้ในปฏิกิริยาไฮโดรดีออกซิจีเนชัน เนื่องจากมีการลดลงของออกซิเจนสูง

น้ำมันชีวมวลที่ได้จากการสกัดแยกสารองค์ประกอบออกแต่ละส่วนแล้วนั้นพบว่า ค่าความร้อนมีค่าสูงขึ้นจากน้ำมันชีวมวลดิบ และเมื่อนำมาปรับปรุงคุณภาพน้ำมันชีวมวลด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา Ni-Co/SBA-15 ส่งผลในทำนองเดียวกันกับน้ำมันชีวมวลดิบ คือมีปริมาณการเพิ่มขึ้นของคาร์บอน และปริมาณของออกซิเจนลดลง และในส่วนของสารที่สกัดได้จากเพนเทนนั้นการเพิ่มขึ้นของปริมาณคาร์บอนสูงมากเท่ากับ 84.2 เปอร์เซ็นต์ และปริมาณไฮโดรเจนเพิ่มเป็น 12.2 เปอร์เซ็นต์ ทำให้อัตราส่วนโดยโมลระหว่างไฮโดรเจนกับคาร์บอน เพิ่มสูงขึ้นเช่นกันเป็น 1.736 ซึ่งเพิ่มขึ้นมากกว่าที่ไม่ได้แยกสารองค์ประกอบออกแล้วนำไปปรับปรุงคุณภาพ 7.2 เปอร์เซ็นต์ และการที่ปริมาณออกซิเจนลดลงอย่างมากเหลือเพียง 3.351 ซึ่งเมื่อเทียบกับไม่ได้แยกสารองค์ประกอบออกนั้นลดลงไปถึง 86.4 เปอร์เซ็นต์ ซึ่งลดลงอย่างมากและส่งผลทำให้ค่าความร้อนสูงขึ้นเช่นกัน ส่วนสารสกัดที่ได้จากโทลูอิน นั้นมีค่าอัตราส่วนโดยโมลระหว่างไฮโดรเจนกับคาร์บอนน้อยกว่าไม่ได้แยกเพียงเล็กน้อย แต่สำหรับอัตราส่วนโดยโมลระหว่างออกซิเจนกับคาร์บอนลดลง 40 เปอร์เซ็นต์ จึงส่งผลให้ค่าความร้อนสูงกว่าน้ำมันชีวมวลดิบที่ผ่านการปรับปรุงคุณภาพน้ำมันชีวมวลด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาและสถานะในการทำปฏิกิริยาเดียวกัน

ตารางที่ 8 ผลการวิเคราะห์ธาตุองค์ประกอบแบบละเอียดด้วยเครื่อง elemental analyzer ของน้ำมันชีวมวลที่ได้จากการไพโรไลซิสซังข้าวโพดก่อน-หลัง การปรับปรุงคุณภาพน้ำมันชีวมวล

| Component (wt%) | Before upgrading | | | | After upgrading | | | |
|----------------------|-----------------------------|-----------------------------|------------------------------|------------------------------|------------------------------|-----------------------------|--------------------------------------|--------------------------------------|
| | Bio-oil | Pentane fraction | Toluene fraction | Methanol fraction | Bio-oil/SBA-15 | Bio-oil/Ni- Co/SBA-15 | Pentane fraction/Ni- Co/SBA-15 | Toluene fraction/Ni- Co/SBA-15 |
| C | 58.080 | 70.477 | 68.227 | 65.070 | 61.020 | 65.644 | 84.184 | 73.184 |
| H | 7.418 | 9.596 | 8.506 | 6.951 | 7.930 | 8.858 | 12.177 | 9.741 |
| N | 0.654 | 0.155 | 0.400 | 0.803 | 0.520 | 0.797 | 0.158 | 0.430 |
| S | 0.125 | 0.149 | 0.135 | 0.176 | 0.130 | 0.126 | 0.130 | 0.129 |
| O (diff.) | 33.722 | 19.623 | 22.732 | 27.001 | 30.400 | 24.575 | 3.351 | 16.516 |
| H/C | 1.533 | 1.634 | 1.496 | 1.282 | 1.559 | 1.619 | 1.736 | 1.597 |
| O/C | 0.435 | 0.209 | 0.250 | 0.311 | 0.374 | 0.281 | 0.030 | 0.169 |
| Empirical formula | $CH_{1.53}O_{0.44}N_{0.01}$ | $CH_{1.53}O_{0.44}N_{0.01}$ | $CH_{1.50}O_{0.25}N_{0.005}$ | $CH_{1.28}O_{0.31}N_{0.011}$ | $CH_{1.56}O_{0.37}N_{0.007}$ | $CH_{1.57}O_{0.25}N_{0.01}$ | $CH_{1.74}O_{0.03}N_{0.002}$ | $CH_{1.60}O_{0.17}N_{0.005}$ |

ในส่วนสารที่สกัดได้จากเมทานอลเมื่อทำการปรับปรุงคุณภาพด้วยปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันภาวะเหนือวิกฤตเมทานอล และใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Ni-Co/SBA-15 ส่งผลให้ค่าความร้อนสูงขึ้นเพียงเล็กน้อย เมื่อพิจารณาธาตุองค์ประกอบ แสดงในตารางที่ 9 น้ำมันชีวมวลก่อนการปรับปรุงมีปริมาณออกซิเจนสูงเท่ากับ 27.01 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก แต่เมื่อผ่านการปรับปรุงคุณภาพ ทำให้ปริมาณออกซิเจนลดลงเหลือ 24.47 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ซึ่งทำให้ค่าอัตราส่วนโดยโมลระหว่างออกซิเจนกับคาร์บอนลดลงจาก 0.31 เหลือ 0.28 ซึ่งการที่ออกซิเจนลดลงนั้นจึงทำให้ค่าความร้อนสูงขึ้น และเมื่อพิจารณาปริมาณคาร์บอน เพิ่มขึ้นจาก 65.07 เป็น 70.01 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก จึงทำให้ค่า อัตราส่วนโดยโมลระหว่างไฮโดรเจนกับคาร์บอน มีค่าสูงขึ้นจาก 1.28 เป็น 1.41 ซึ่งเมื่อดูผลจากค่าความร้อนพบว่าให้ค่าความร้อนเพิ่มขึ้นจาก 26.05 เป็น 26.98 เมกกะจูลต่อกิโลกรัม นั้นแสดงว่าเมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาจะให้ผลดีกว่าไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเพียงเล็กน้อย

ตารางที่ 9 ผลการวิเคราะห์ธาตุองค์ประกอบแบบละเอียดด้วยเครื่อง elemental analyser ของน้ำมันชีวมวลในส่วนที่สกัดสารองค์ประกอบจากเมทานอล ก่อน-หลัง การปรับปรุงคุณภาพน้ำมันชีวมวลด้วยปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชัน ภาวะเหนือวิกฤตเมทานอล ที่อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา 260 องศาเซลเซียส ความดันไฮโดรเจนเริ่มต้น 1 บรรยากาศ

| Component (wt%) | Before upgrading | After upgrading |
|-----------------------|---|---|
| C | 65.070 | 70.010 |
| H | 6.951 | 8.249 |
| N | 0.803 | 0.675 |
| S | 0.176 | 0.201 |
| O (diff.) | 27.001 | 24.465 |
| H/C | 1.282 | 1.413 |
| O/C | 0.311 | 0.223 |
| Heating value (MJ/kg) | 26.05 | 26.98 |
| Empirical formula | $\text{CH}_{1.28}\text{O}_{0.31}\text{N}_{0.011}$ | $\text{CH}_{1.41}\text{O}_{0.22}\text{N}_{0.008}$ |

7. การวิเคราะห์องค์ประกอบของสารในน้ำมันชีวมวล

เมื่อนำน้ำมันชีวมวลที่ไม่ผ่านกระบวนการปรับปรุงคุณภาพน้ำมันไปวิเคราะห์ด้วยเทคนิคแก๊สโครมาโทกราฟี แมสสเปกโตรสโกปี (GC-MS) ทำให้ทราบว่าน้ำมันชีวมวลดิบประกอบไปด้วยสารประกอบต่างๆ (ตารางภาคผนวกที่ ฉ1-ฉ8) พบว่าผลิตภัณฑ์ที่ได้ส่วนใหญ่ประกอบไปด้วย ฟีนอล รองลงมาคือ กรด คีโตน อะโรแมติก อะลิฟาติก เอสเทอร์ แอลกอฮอล์ และ อัลดีไฮด์เพียงเล็กน้อย ดังตารางที่ 10

ตารางที่ 10 สรุปลองค์ประกอบสารหลักในน้ำมันชีวมวลก่อน และหลังผ่านการปรับปรุงคุณภาพด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา Ni-Co/SBA-15 ที่อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา 300 องศาเซลเซียส ความดันไฮโดรเจนเริ่มต้น 1 บรรยากาศ โดยเครื่อง GC-MS

| Groups | % of total (before upgrading) | | | | % of total (after upgrading) | | |
|---------------|-------------------------------|------------------|------------------|-------------------|------------------------------|------------------|------------------|
| | Crude bio-oil | Pentane fraction | Toluene fraction | Methanol fraction | Crude bio-oil | Pentane fraction | Toluene fraction |
| Aliphatic | 1.30 | 0.84 | - | - | 4.45 | 6.85 | 5.64 |
| Aromatic | 3.05 | 2.24 | 18.07 | 4.26 | 18.38 | 32.85 | 37.50 |
| Alcohol/ether | 1.23 | - | - | 1.91 | - | 0.36 | - |
| Ester | 1.26 | 3.69 | - | - | 3.18 | 1.11 | - |
| Ketone | 9.21 | 8.64 | - | 7.16 | 2.29 | 1.77 | - |
| Acid | 15.32 | 6.78 | - | 2.47 | 5.80 | 0.96 | - |
| Aldehyde | 0.98 | - | - | - | - | - | - |
| Phenol | 67.65 | 77.81 | 81.93 | 84.20 | 65.90 | 56.10 | 56.86 |

เมื่อเปรียบเทียบกับน้ำมันชีวมวลที่ผ่านการปรับปรุงคุณภาพด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา Ni-Co/SBA-15 พบว่าผลิตภัณฑ์ที่ได้มีปริมาณของสารจำพวกอะลิฟาติก เพิ่มขึ้นอย่างเห็นได้ชัด คือจาก 1.30 เพิ่มขึ้นเป็น 4.45 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก และปริมาณของสารประกอบที่ลดลงอย่างเห็นได้ชัดคือ คีโตน จาก 9.21 ลดลงเป็น 2.29 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก และสารประกอบจำพวกกรด ลดลงเช่นกันจาก 15.32 ลดลงเป็น 5.80 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ส่วนแอลกอฮอล์และอัลดีไฮด์ไม่พบใน

น้ำมันชีวมวลที่ผ่านกระบวนการปรับปรุงคุณภาพแล้ว แสดงให้เห็นว่าการปรับปรุงคุณภาพน้ำมันชีวมวลด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา Ni-Co/SBA-15 นั้นมีประสิทธิภาพในการปรับปรุงคุณภาพในกระบวนการบำบัดโดยไฮโดรเจนด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา และเมื่อเปรียบเทียบกับสารประกอบฟินอล พบว่ามีค่าลดลงเพียงเล็กน้อยคือ ลดลงจาก 67.65 เป็น 65.90 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก เมื่อพิจารณาจากองค์ประกอบของสาร พบว่าน้ำมันชีวมวลที่ผ่านกระบวนการปรับปรุงคุณภาพ มีสารประกอบจำพวกฟินอลมีโซ่กิ่งที่เล็กลงแสดงให้เห็นว่ากระบวนการปรับปรุงคุณภาพน้ำมันชีวมวลช่วยทำให้โมเลกุลของสารประกอบเล็กลงและลดปริมาณกรดลง

เมื่อเปรียบเทียบน้ำมันชีวมวลที่ได้สกัดแยกองค์ประกอบของสารในแต่ละส่วนตามความสามารถในการละลาย พบว่าเมื่อนำแต่ละส่วนไปปรับปรุงคุณภาพด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา Ni-Co/SBA-15 พบว่าส่วนที่สกัดแยกด้วยเพนเทน มีปริมาณของสารจำพวกอะโรแมติกเพิ่มขึ้นมากที่สุดอย่างเห็นได้ชัดมาก จาก 2.24 เพิ่มขึ้นเป็น 32.85 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก และสารจำพวกอะลิฟาติกก็เพิ่มขึ้นเช่นกัน คือเพิ่มจาก 0.84 เพิ่มขึ้นเป็น 6.85 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก และมีการเพิ่มขึ้นของแอลกอฮอล์จาก 0 เป็น 0.36 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก สารประกอบจำพวกกรดมีปริมาณลดลง 85.84 เปอร์เซ็นต์ คีโตนลดลง 79.51 เปอร์เซ็นต์ เอสเทอร์ลดลง 69.92 เปอร์เซ็นต์ และฟินอลลดลง 27.90 เปอร์เซ็นต์ ตามลำดับ ในทำนองเดียวกับส่วนที่สกัดแยกด้วยโทลูอิน พบว่าปริมาณของอะโรแมติกและอะลิฟาติกเพิ่มขึ้น คือมีปริมาณของสารจำพวกอะโรแมติกจาก 18.07 เพิ่มขึ้นเป็น 37.50 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก และสารจำพวกอะลิฟาติกเกิดขึ้นจาก 0 เป็น 5.64 เปอร์เซ็นต์ เช่นกันแต่น้อยกว่าสารที่สกัดแยกด้วยเพนเทน ไม่พบสารจำพวกแอลกอฮอล์ เอสเทอร์ คีโตน กรด และแอลดีไฮด์ ในน้ำมันชีวมวลที่สกัดด้วยโทลูอินที่ผ่านกระบวนการปรับปรุงคุณภาพแล้ว และมีการลดลงของฟินอลอย่างมากคือลดลงจาก 81.93 เป็น 56.86 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก

พบว่าน้ำมันชีวมวลที่ผ่านการสกัดแยกสารองค์ประกอบออกก่อนแล้วนำไปปรับปรุงคุณภาพน้ำมันชีวมวล ทำให้ค่าความร้อนสูงขึ้น และพบว่าสารที่สกัดแยกด้วยเพนเทนนั้นให้ค่าความร้อน ค่าอัตราส่วนโดยโมลระหว่างไฮโดรเจนกับคาร์บอนสูงที่สุด นั้นเมื่อเทียบกับผลการวิเคราะห์องค์ประกอบของสารในน้ำมันชีวมวล มีสารประกอบจำพวก อะโรแมติก อะลิฟาติก ไฮโดรคาร์บอนเพิ่มขึ้นอย่างมาก ซึ่งส่งผลให้มีปริมาณของคาร์บอนคงตัวเพิ่มสูงขึ้น และปริมาณของออกซิเจนที่ลดลงเนื่องจากสารประกอบอินทรีย์จำพวกฟินอลลดลงมีโซ่กิ่งที่เล็กลง จึงทำให้การปรับปรุงคุณภาพน้ำมันชีวมวลดีขึ้นกว่าน้ำมันชีวมวลดิบที่ไม่ผ่านการสกัดแยกแต่ละส่วน

สรุปและข้อเสนอแนะ

สรุป

งานวิจัยนี้เป็นการศึกษาการปรับปรุงคุณภาพน้ำมันชีวมวลที่ได้จากการไพโรไลซิสซึ่ง
ข้าวโพด ด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา Ni-Co/SBA-15 และผลการปรับปรุงน้ำมันส่วนที่สกัดด้วยตัวทำละลาย
ต่างๆ ซึ่งสามารถสรุปผลได้ดังต่อไปนี้

1. เมื่อโหลดโลหะร่วมกันเกิดต่อโคบอลต์ ในอัตราส่วนโดยโมล 1 ต่อ 1 ลงบนตัวรองรับ
SBA-15 พบว่าเมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Ni-Co/SBA-15 ทำให้ค่าความร้อนเพิ่มขึ้นจาก 25.44 เป็น
28.14 เมกะจูลต่อกิโลกรัม ให้อัตราส่วนโมลของไฮโดรเจนต่อคาร์บอนเพิ่มขึ้นจาก 1.533 เป็น
1.619 และอัตราส่วนโมลของออกซิเจนต่อคาร์บอนลดลงจาก 0.435 เป็น 0.281 การโหลดโลหะ
นิกเกิลและโคบอลต์บน SBA-15 มีความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาการแตกสลาย และเร่งปฏิกิริยา
การกำจัดออกซิเจน สามารถปรับปรุงคุณภาพน้ำมันชีวมวลให้มีค่าความร้อนเพิ่มมากขึ้น

2. การปรับปรุงคุณภาพน้ำมันชีวมวลด้วยการสกัดแยกสารองค์ประกอบออกจากน้ำมัน
ชีวมวลดิบเป็นแต่ละส่วนด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา Ni-Co/SBA-15 พบว่าค่าความร้อนสารที่สกัดได้จาก
เพนเทนมีค่าสูงที่สุดคือ 34.67 เมกะจูลต่อกิโลกรัม รองลงมาเป็นสารที่สกัดได้จากโทลูอีนคือ 33.88
เมกะจูลต่อกิโลกรัม และอัตราส่วนโดยโมลระหว่างไฮโดรเจนกับคาร์บอนสารที่สกัดได้จากเพน
เทนมีค่าสูงที่สุดคือ 1.736 และปริมาณออกซิเจนก็ลดลงอย่างมากทำให้อัตราส่วนโดยโมลระหว่าง
ออกซิเจนกับคาร์บอนลดลงเท่ากับ 0.03

ข้อเสนอแนะ

1. ปรับปรุงประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาให้ดีขึ้น ซึ่งการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีรูพรุนขนาดกลางนั้นเหมาะสมแล้ว เนื่องจากสารประกอบโมเลกุลใหญ่ของน้ำมันชีวมวล สามารถเข้ามาจับกับ active site ภายในรูพรุนได้ เช่น ปรับปรุงการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยวิธีสเปรย์ไพโรไลซิส เพราะสามารถเพิ่มปริมาณพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา หรือเปลี่ยนชนิดของโลหะหรือตัวรองรับโลหะออกไซด์ หรือเติมโลหะอื่นเพิ่มเติม
2. ศึกษาเกี่ยวกับการนำตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านการใช้งานแล้วนำกลับมาใช้ใหม่ เพื่อลดต้นทุน

เอกสารและสิ่งอ้างอิง

- คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์. 2553. เทคนิคการสกัดด้วยตัวทำละลาย (Liquid-Liquid Extraction, LLE). แหล่งที่มา: <http://share.psu.ac.th/blog/sci-discus/16336>, 13 ตุลาคม 2553.
- ชมฉวรรณ เจษฎานุรักษ์. 2553. ไฮโดรเจนชั้นของคาร์บอนไดออกไซด์โดยตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์บนวัสดุเชิงประกอบอะลูมินาซิลิกา. วิทยานิพนธ์ปริญญาโท, จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย.
- ปฐมพงศ์ คงช่วย และ สุววัน เปรมจิตต์. 2553. การศึกษาการเร่งปฏิกิริยาการเติมไฮโดรเจนของอะเซทิลีนบนตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/SBA-15 ภายใต้สนามแม่เหล็ก-2. วิทยานิพนธ์ปริญญาตรี, มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์.
- วรदान์ มูลศรีแก้ว. 2551. การผลิตน้ำมันชีวมวลจากชังข้าวโพด ต้นสบู่ดำ และกากผลมะนาว และปรับปรุงคุณภาพด้วยตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลบนถ่านกัมมันต์ที่ผลิตจากผลิตภัณฑ์ถ่านชาร์. วิทยานิพนธ์ปริญญาโท, มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์.
- ศูนย์ส่งเสริมพลังงานชีวมวล มูลนิธิพลังงานเพื่อสิ่งแวดล้อมประเทศไทย. 2555. สมบัติทางกายภาพและสมบัติทางเคมีของชีวมวลประเภทต่างๆ และค่าความร้อนที่ได้จากชีวมวล. แหล่งที่มา: <http://www.fruitboard.doae.go.th/situation2009.htm>, 17 มีนาคม 2555.
- สนฤพร วงศ์หน่อไฉ. 2544. แอกทิวิตีและความเลือกจำเพาะของนิกเกิลบนซิลิเกตธรรมชาติสำหรับไฮโดรเจนชั้นน้ำมันถั่วเหลือง. วิทยานิพนธ์ปริญญาโท, จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย.
- อภิชาติ จินดารัตน์. 2555. การปรับปรุงคุณภาพน้ำมันชีวมวลจากชังข้าวโพด ด้วยปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชันในภาวะเหนือวิกฤตของเอทานอล โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา MgO-ZnO. วิทยานิพนธ์ปริญญาโท, มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์.

- Antal, M.J. and G. Varhegyi. 1995. Cellulose Pyrolysis Kinetics: The Current state of Knowledge. **Industrial Engineering Chemistry Research** 34: 703-717.
- Cao, L. and M. Kruk. 2010. Synthesis of the large-pore SBA-15 silica using poly(ethylene oxide)-poly(methyl acrylate) diblock copolymers. **Aspects** 357: 91-96.
- Cao, W., H. Han and J. Zhang. 2005. Preparation of biodiesel from soybean oil using supercritical methanol and co-solvent. **Fuel** 84: 347-351.
- Demiral, I., A. Eryazıcı and S. Sensoz. 2012. Bio-oil production from pyrolysis of corncob (*Zea mays* L.). **Biomass and Bioenergy** 36: 43-49.
- Demirbas, M.F., M. Balat and H. Balat. 2009. Potential contribution of biomass to the sustainable energy development. **Energy Convers Manage** 50: 1746-60.
- Enol, O., T. Viljava and A. Krause. 2005. The hydrodeoxygenation of methyl esters on sulphided NiMo/g-Al₂O₃ and CoMo/g-Al₂O₃ catalysts. **Catalyst Today** 100: 331-5.
- Habimana, F., X. Li, S. Ji, B. Lang, D. Sun and C. Li. 2009. Effect of Cu promoter on Ni-based SBA-15 catalysts for partial oxidation of methane to syngas. **Natural Gas Chemistry** 18: 392-398.
- Hossain, M.M., M.A. Al-Saleh, M.A. Shalabi, T. Kimura and T. Inui. 2004. Pd-Rh promoted Co/HPS catalysts for heavy oil upgrading. **Applied Catalysis A: General** 278: 65-71.
- Katikanene, S.P.R., J.D. Adjaye and N.N. bakhshi. 1995. Catalytic conversion of canola oil to fuels and chemical over various cracking catalysts. **Can J Chem Eng** 73: 484-497.

- Kubicka, D. and L. Kaluza. 2009. Deoxygenation of vegetable oils over sulfide Ni, Mo and NiMo catalysts. **Applied Catalysis A: General** 372: 199-208.
- Lknur, D., E. Alper and S. sevgi. 2012. Bio-oil production from pyrolysis of corn cob (*Zea mays* L.). **Biomass and Bioenergy** 36: 43-49.
- Mukaddes, C., A. Burcu, A. Yilmas, U. Deniz and P. Viorica. 2005. Synthesis and characterization of Co-Pb/SBA-15 mesoporous catalysts. **Chemosphere** 29: 287-293.
- Mullen, C.A., A.A. Boateng, N.M. Goldberg, I.M. Lima, D.A. Laird and K.B. Hicks. 2010. Bio-oil and bio-char production from corn cobs and stover by fast pyrolysis. **Biomass Bioenergy** 34: 67-74.
- Mureseanu, M., R. Aurora, I. Stefanescu, E. David, G. Renard, V. Hulea and P. Viorica. 2008. Modified SBA-15 mesoporous silica for heavy metal ions remediation. **Chemosphere** 73: 1499-1504.
- Nava, R., B. Pawelec, P. Castano, M.C. Alvarez-Galvan, C.V. Loricera and J.L.G. Fierro. 2009. Upgrading of bio-liquids on different mesoporous silica-supported CoMo catalysts. **Applied Catalysis B: Environmental** 92: 154-167.
- Prasertsan, S. and B. Sajjakulnukit. 2006. Biomass and biogas energy in Thailand: Potential, opportunity and barriers. **Renewable Energy** 31(5): 599-610.
- Qi, Z., C. Jie, W. Tiejun and X. Ying. 2007. Review of biomass pyrolysis oil properties and upgrading research. **Energy Conversion and Management** 48: 87-92.

- Rajesh, N., S. Patel, B. Santanu and A. Ganesh. 2011. A simple model for super critical fluid extraction of bio oils from biomass. **Energy Conversion and Management** 52: 652-657.
- Rajesh, N., S. Patel, B. Santanu and A. Ganesh. 2011. Extraction of cardanol and phenol from bio-oils obtained through vacuum pyrolysis of biomass using supercritical fluid extraction. **Energy** 36: 1535-1542.
- Rasrendra, C.B., B. Girisuta, H.H. van de Bovenkamp, J.G.M. Winkelman, E.J. Leijenhorst, R.H. Venderbosch, M. Windt, D. Meier and H.J. Heeres. 2011. Recovery of acetic acid from an aqueous pyrolysis oil phase by reactive extraction using tri-n-octylamine. **Chemical Engineering Journal** 176-177: 244-252.
- Savage, P.E. 2000. Mechanisms and kinetics models for hydrocarbon pyrolysis. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis** 54: 109-126.
- Senol, O.I., E.M. Ryymin, T.R. Viljava and A.O.I. Krause. 2007. Reactions of methyl heptanoate hydrodeoxygenation on sulphided catalysts. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical** 268: 1-8
- Stark, W.J., A. Baiker and S.E. Pratsinis. 2005. How to make catalysts. **Cat React Eng.** 19: 306-311
- Tsai, W.T., M.K. Lee and Y.M. Chang. 2007. Fast pyrolysis of rice husk: Product yields and compositions. **Bioresource Technology** 98: 22-28.
- Uzun, B.B., A.E. Putun and E. Putun. 2006. Fast pyrolysis of soybean cake: Product yields and compositions. **Bioresource Technology** 97: 569-579.

- Wang, P., S. Zhan, H. Yu, X. Xue and N. Hong. 2010. The effects of temperature and catalysts on the pyrolysis of industrial wastes (herb residue). **Bioresource Technology** 101: 3236-3241
- Yanik, J.C. Kornmayer, M. Saglam and M. Yuksel. 2007. Fast pyrolysis of agricultural wastes: Characterization of pyrolysis products. **Fuel Processing Technology** 88: 942-947.
- Zhang, Q., J. Chang, T.J. Wang, T. Wang and X. Ying. 2008. Review of biomass pyrolysis oil properties and upgrading research. **Energy Convers Manage** 48(1): 87-92.
- Zhang, Y., Y. Liu, G. Yang, S. Sun and N. Tsubaki. 2007. Effects of impregnation solvent on Co/SiO₂ catalyst for Fischer-Tropsch synthesis: A highly active and stable catalyst with bimodal sized cobalt particles. **Applied Catalysis A: General** 321: 79-85.
- Zhang, S., Y. Yan, T. Li and Z. Ren. 2005. Upgrading of liquid fuel from the pyrolysis of biomass. **Bioresource Technology** 96: 545-550.
- Zhao, D., J. Feng, Q. Huo, N. Melosh, G.H. Fredrickson, B.F. Chmelka and G.D. Stucky. 1998. Triblock copolymer syntheses of mesoporous silica with periodic 50 to 300 Angstrom pore. **Science** 279: 548-552.
- Zhao, M., T.L. Church and A.T. Harris. 2011. SBA-15 supported Ni-Co bimetallic catalyst for enhanced hydrogen production during cellulose decomposition. **Applied Catalysis B: Environmental** 101: 522-530.





การคำนวณค่าความร้อนโดยเทียบต่อน้ำหนักของชีวมวล

ตารางผนวกที่ ก1 เปอร์เซ็นต์ผลได้ของเหลว ปริมาณวัฏภาคอินทรีย์ และค่าความร้อน จากการ
ทำไพโรไลซิสที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส

| ชนิดน้ำมันชีวมวล | เปอร์เซ็นต์ผลได้ของเหลว | ค่าความร้อน (MJ/kg) |
|------------------|-------------------------|---------------------|
| น้ำมันชีวมวล | 28.350 | - |
| วัฏภาคอินทรีย์ | 8.505 | 25.45 |

การคำนวณค่าความร้อนต่อน้ำหนักของชีวมวลของวัฏภาคอินทรีย์

| | | |
|-------------------|----------------------|----------------------------|
| 28.350 kg bio-oil | 25.45 MJ | 8.505 kg organic phase oil |
| 100 kg biomass | kg organic phase oil | 100 kg bio-oil |

ได้ค่าเท่ากับ 0.610 เมกะจูลต่อกิโลกรัมของชีวมวล

ตารางผนวกที่ ก2 เปอร์เซ็นต์ผลได้ของเหลวในวัฏภาคอินทรีย์ และค่าความร้อน หลังปรับปรุง
คุณภาพโดยตัวเร่งปฏิกิริยา SBA-15 และ Ni-Co/SBA-15 โดยใช้อัตราส่วน
นิกเกิลต่อโคบอลต์ เป็น 1 ต่อ 1 ปริมาณ 1 เปอร์เซ็นต์ โดยน้ำหนักของน้ำมันชีว
มวล ที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส ความดันไฮโดรเจนเริ่มต้น 1 บรรยากาศ

| ตัวเร่งปฏิกิริยา | เปอร์เซ็นต์ผลได้ของเหลว | ค่าความร้อน (MJ/kg) |
|------------------|-------------------------|---------------------|
| SBA-15 | 51.00 | 26.20 |
| Ni-Co/SBA-15 | 53.04 | 28.14 |

การคำนวณค่าความร้อนต่อน้ำหนักของชีวมวลโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา SBA-15

| | | | |
|------------------|----------------------|----------------------------|-----------------------|
| 28.35 kg bio-oil | 26.20 MJ | 8.505 kg organic phase oil | 51 organic phase oil |
| 100 kg biomass | kg organic phase oil | 100 kg bio-oil | 100 organic phase oil |

ได้ค่าเท่ากับ 0.322 เมกะจูลต่อกิโลกรัมของชีวมวล

การคำนวณค่าความร้อนต่อน้ำหนักของชีวมวลโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Ni-Co/SBA-15

| | | | |
|------------------|----------------------|----------------------------|-------------------------|
| 28.35 kg bio-oil | 28.14 MJ | 8.505 kg organic phase oil | 53.04 organic phase oil |
| 100 kg biomass | kg organic phase oil | 100 kg bio-oil | 100 organic phase oil |

ได้ค่าเท่ากับ 0.360 เมกะจูลต่อกิโลกรัมของชีวมวล

ตารางผนวกที่ ก3 เเปอร์เซ็นต์ผลได้ของเหลว ปริมาณวัฏภาคอินทรีย์ และค่าความร้อน ตามความสามารถในการละลายได้ในตัวทำละลาย 3 ชนิด

| ตัวอย่าง | เปอร์เซ็นต์ผลได้ของเหลว | ค่าความร้อน (MJ/kg) |
|--------------------------|-------------------------|---------------------|
| ส่วนที่สกัดได้จากเพนเทน | 21.40 | 31.77 |
| ส่วนที่สกัดได้จากโทลูอิน | 39.93 | 31.07 |
| ส่วนที่สกัดได้จากเมทานอล | 38.67 | 26.05 |

การคำนวณค่าความร้อนต่อน้ำหนักของชีวมวลส่วนที่สกัดได้จากเพนเทน

| | | | |
|------------------|----------------------|----------------------------|-------------------------|
| 28.35 kg bio-oil | 31.77 MJ | 8.505 kg organic phase oil | 21.40 organic phase oil |
| 100 kg biomass | kg organic phase oil | 100 kg bio-oil | 100 organic phase oil |

ได้ค่าเท่ากับ 0.164 เมกะจูลต่อกิโลกรัมของชีวมวล

การคำนวณค่าความร้อนต่อน้ำหนักของชีวมวลส่วนที่สกัดได้จากโทลูอิน

| | | | |
|------------------|----------------------|----------------------------|-------------------------|
| 28.35 kg bio-oil | 31.07 MJ | 8.505 kg organic phase oil | 39.93 organic phase oil |
| 100 kg biomass | kg organic phase oil | 100 kg bio-oil | 100 organic phase oil |

ได้ค่าเท่ากับ 0.299 เมกะจูลต่อกิโลกรัมของชีวมวล

การคำนวณค่าความร้อนต่อน้ำหนักของชีวมวลส่วนที่สกัดได้จากเมทานอล

| | | | |
|------------------|----------------------|----------------------------|-------------------------|
| 28.35 kg bio-oil | 26.05 MJ | 8.505 kg organic phase oil | 38.67 organic phase oil |
| 100 kg biomass | kg organic phase oil | 100 kg bio-oil | 100 organic phase oil |

ได้ค่าเท่ากับ 0.243 เมกะจูลต่อกิโลกรัมของชีวมวล

ตารางผนวกที่ ก4 เปอร์เซนต์ผลได้ของเหลว ปริมาณวัฏภาคอินทรีย์ และค่าความร้อน ตามความสามารถในการละลายได้ในตัวทำละลาย 3 ชนิด ปรับปรุงคุณภาพโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Ni-Co/SBA-15 โดยใช้อัตราส่วนนิกเกิลต่อโคบอลต์ เป็น 1 ต่อ 1 ปริมาณ 1 เปอร์เซนต์ โดยน้ำหนักของน้ำมันชีวมวล ที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส ความดันไฮโดรเจนเริ่มต้น 1 บรรยากาศ

| ตัวอย่าง | เปอร์เซนต์ผลได้ของเหลว | ค่าความร้อน (MJ/kg) |
|--------------------------|------------------------|---------------------|
| ส่วนที่สกัดได้จากเพนเทน | 58.93 | 34.67 |
| ส่วนที่สกัดได้จากโทลูอิน | 44.20 | 33.88 |

การคำนวณค่าความร้อนต่อน้ำหนักของชีวมวลส่วนที่สกัดได้จากเพนเทน

| | | | | |
|------------------|----------------------|----------------------------|-------------------------|---------------------------|
| 28.35 kg bio-oil | 34.67 MJ | 8.505 kg organic phase oil | 58.93 organic phase oil | 21.40 kg pentane fraction |
| 100 kg biomass | kg organic phase oil | 100 kg bio-oil | 100 organic phase oil | 100 organic phase oil |

ได้ค่าเท่ากับ 0.11 เมกะจูลต่อกิโลกรัมของชีวมวล

การคำนวณค่าความร้อนต่อน้ำหนักของชีวมวลส่วนที่สกัดได้จากโทลูอิน

| | | | | |
|------------------|----------------------|----------------------------|-------------------------|---------------------------|
| 28.35 kg bio-oil | 33.88 MJ | 8.505 kg organic phase oil | 44.20 organic phase oil | 39.93 kg pentane fraction |
| 100 kg biomass | kg organic phase oil | 100 kg bio-oil | 100 organic phase oil | 100 organic phase oil |

ได้ค่าเท่ากับ 0.14 เมกะจูลต่อกิโลกรัมของชีวมวล

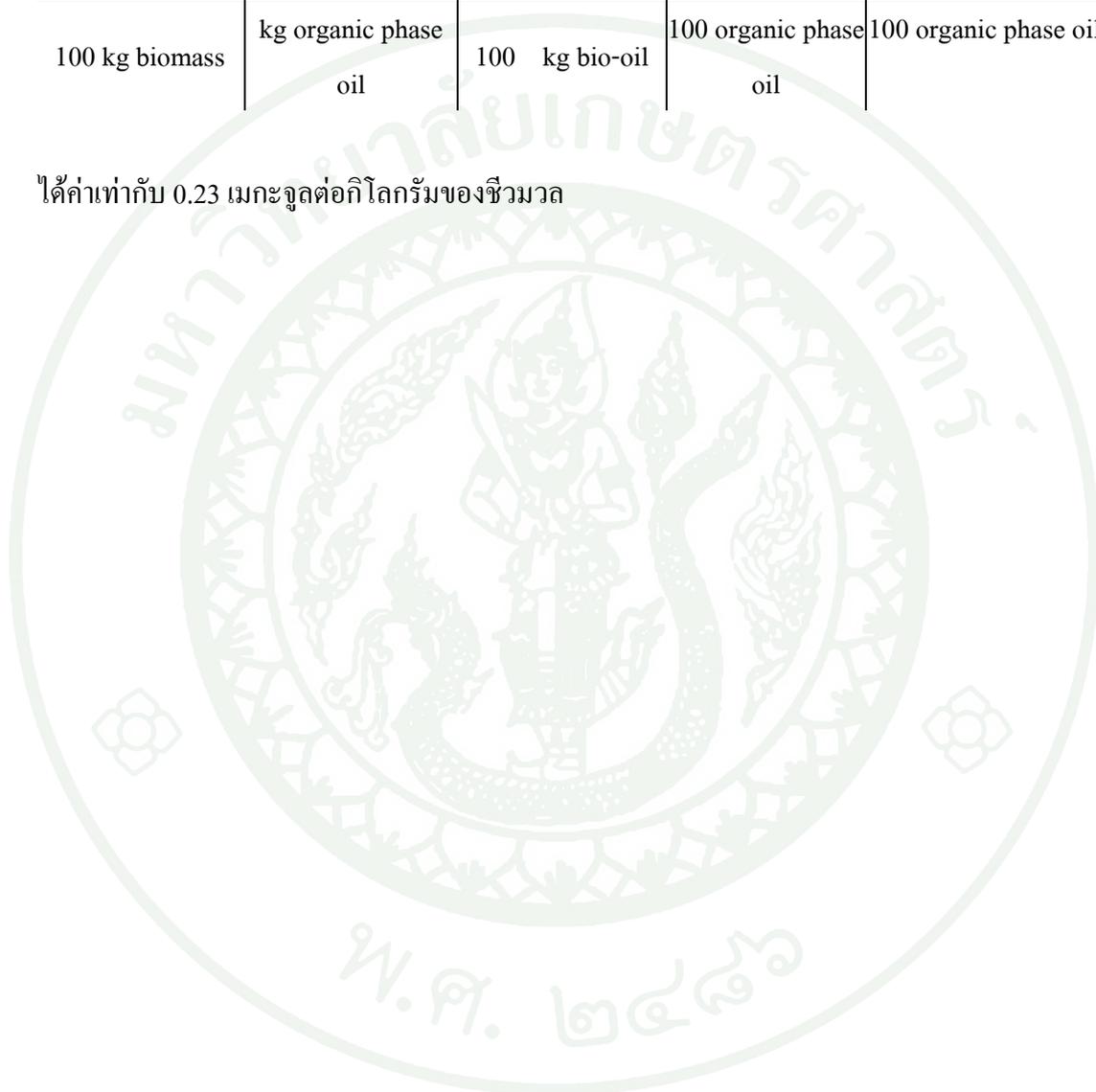
ตารางผนวกที่ 5 เเปอร์เซ็นต์เปอร์เซ็นต์ผลได้ของเหลว ปริมาณวัฏภาคอินทรีย์ และค่าความร้อน จากการทำปฏิกิริยาที่ภาวะเหนือวิกฤตเมทานอล โดยใช้ที่อุณหภูมิ 260 องศาเซลเซียส ความดันไฮโดรเจนเริ่มต้น 1 บรรยากาศ โดยใช้อัตราส่วนเมทานอลต่อน้ำมันชีว มวลเท่ากับ 3 ต่อ 1 โดยน้ำหนัก และใส่ตัวเร่งปฏิกิริยา Ni-Co/SBA-15 ปริมาณ 1 เเปอร์เซ็นต์ โดยน้ำหนักของน้ำมันชีวมวล

| น้ำมันชีวมวลส่วนที่สกัดได้จากเมทานอล | ปริมาณที่ได้ |
|--------------------------------------|--------------|
| เปอร์เซ็นต์ผลได้ของเหลว | 91.53 |
| ปริมาณส่วนที่สกัดได้จากเมทานอล | 38.67 |
| ค่าความร้อน (MJ/kg) | 26.98 |

การคำนวณค่าความร้อนต่อน้ำหนักของชีวมวล

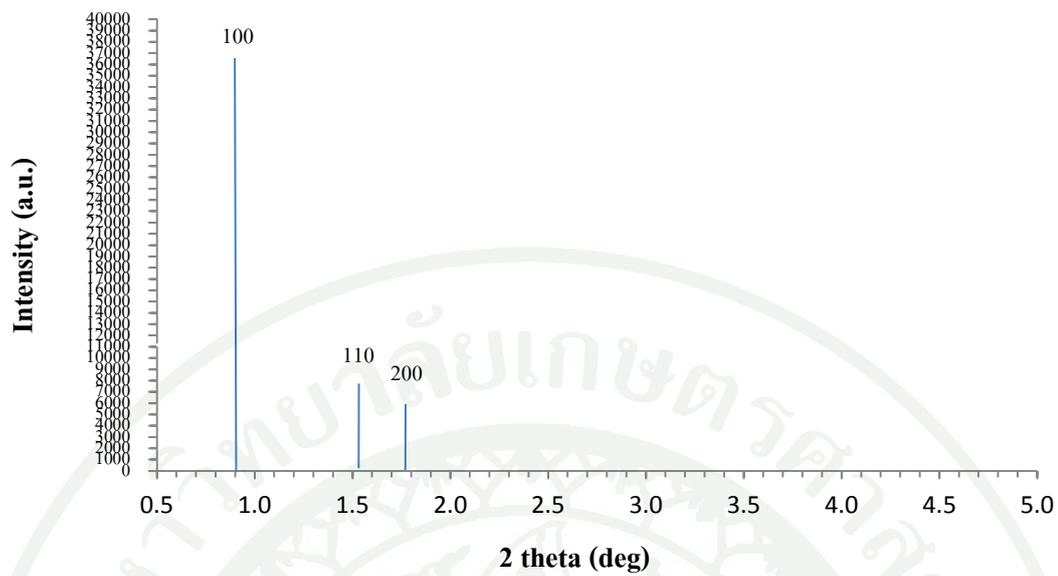
| | | | | |
|------------------|----------------------|----------------------------|-------------------------|----------------------------|
| 28.35 kg bio-oil | 26.98 MJ | 8.505 kg organic phase oil | 91.53 organic phase oil | 38.67 kg methanol fraction |
| 100 kg biomass | kg organic phase oil | 100 kg bio-oil | 100 organic phase oil | 100 organic phase oil |

ได้ค่าเท่ากับ 0.23 เมกะจูลต่อกิโลกรัมของชีวมวล





ภาคผนวก ข
มาตรฐานรูปแบบ XRD ของตัวเร่งปฏิกิริยา



ภาพผนวกที่ ข1 มาตรฐานรูปแบบ XRD ของตัวเร่งปฏิกิริยา SBA-15 (วัดมุมต่ำ)



ภาคผนวก ก
ข้อมูลการวิเคราะห์ BET ตัวเร่งปฏิกิริยา

ข้อมูลจากการวิเคราะห์การหาพื้นที่แบบ BET ของตัวเร่งปฏิกิริยา SBA-15

AREA-VOLUME-PORE SIZE SUMMARY

SURFACE AREA DATA

| | |
|--|-----------------------------|
| Multipoint BET..... | 8.493E+02 m ² /g |
| Langmuir Surface Area..... | 1.327E+03 m ² /g |
| BJH Method Cumulative Adsorption Surface Area..... | 8.483E+02 m ² /g |
| BJH Method Cumulative Desorption Surface Area..... | 9.059E+02 m ² /g |
| DH Method Cumulative Adsorption Surface Area..... | 8.708E+02 m ² /g |
| DH Method Cumulative Desorption Surface Area..... | 9.259E+02 m ² /g |
| t-Method External Surface Area..... | 7.802E+02 m ² /g |
| t-Method Micro Pore Surface Area..... | 6.808E+01 m ² /g |
| DR Method Micro Pore Area..... | 1.201E+03 m ² /g |

PORE VOLUME DATA

| | |
|---|----------------|
| Total Pore Volume for pores with Diameter | |
| less than 3543.2 Å at P/Po = 0.98768..... | 1.053E+00 cc/g |
| BJH Method Cumulative Adsorption Pore Volume..... | 0.898E+00 cc/g |
| BJH Method Cumulative Desorption Pore Volume..... | 0.894E+00 cc/g |
| DH Method Cumulative Adsorption Pore Volume..... | 0.854E+00 cc/g |
| DH Method Cumulative Desorption Pore Volume..... | 1.150E+00 cc/g |
| t-Method Micro Pore Volume..... | 2.343E+02 cc/g |
| DR Method Micro Pore Volume..... | 3.269E-01 cc/g |
| HK Method Cumulative Pore Volume..... | 2.527E-01 cc/g |
| SF Method Cumulative Pore Volume..... | 2.599E-01 cc/g |

PORE SIZE DATA

| | |
|---|-------------|
| Average Pore Diameter..... | 8.517E+01 Å |
| BJH Method Adsorption Pore Diameter (Mode)..... | 8.590E+01 Å |
| BJH Method Desorption Pore Diameter (Mode)..... | 6.490E+01 Å |
| DH Method Adsorption Pore Diameter (Mode)..... | 8.590E+01 Å |
| DH Method Desorption Pore Diameter (Mode)..... | 6.490E+01 Å |
| DR Method Micro Pore Width..... | 1.103E+02 Å |
| DA Method Pore Diameter (Mode)..... | 1.800E+01 Å |
| HK Method Pore Width (Mode)..... | 1.462E-01 Å |
| SF Method Pore Diameter (Mode)..... | 2.768E-01 Å |

ข้อมูลจากการวิเคราะห์การหาพื้นที่แบบ BET ของตัวเร่งปฏิกิริยา Ni-Co/SBA-15

AREA-VOLUME-PORE SIZE SUMMARY

SURFACE AREA DATA

| | |
|--|-----------------------------|
| Multipoint BET..... | 5.937E+02 m ² /g |
| Langmuir Surface Area..... | 4.937E+02 m ² /g |
| BJH Method Cumulative Adsorption Surface Area..... | 4.411E+02 m ² /g |
| BJH Method Cumulative Desorption Surface Area..... | 4.256E+02 m ² /g |
| DH Method Cumulative Adsorption Surface Area..... | 3.118E+02 m ² /g |
| DH Method Cumulative Desorption Surface Area..... | 3.259E+02 m ² /g |
| t-Method External Surface Area..... | 3.834E+02 m ² /g |
| t-Method Micro Pore Surface Area..... | 5.727E+01 m ² /g |
| DR Method Micro Pore Area..... | 3.541E+03 m ² /g |

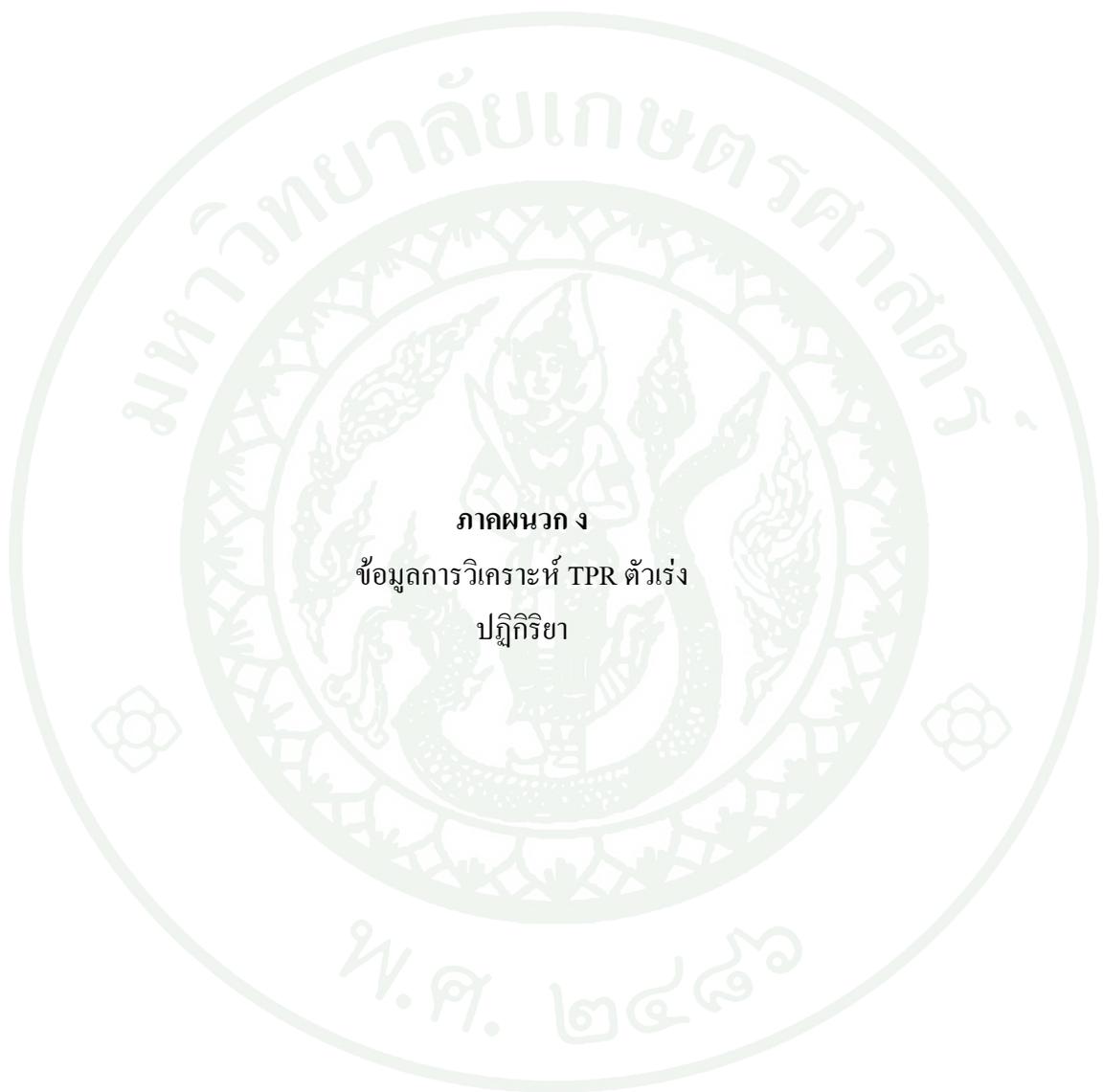
PORE VOLUME DATA

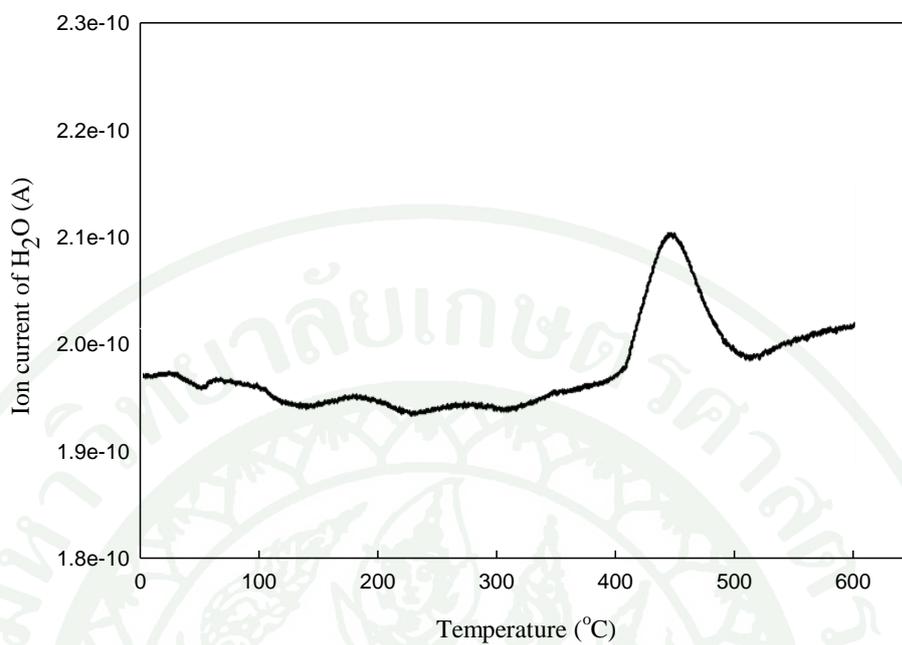
Total Pore Volume for pores with Diameter

| | |
|---|----------------|
| less than 3543.2 Å at P/Po = 0.98768..... | 0.723E+00 cc/g |
| BJH Method Cumulative Adsorption Pore Volume..... | 0.017E+00 cc/g |
| BJH Method Cumulative Desorption Pore Volume..... | 0.819E+00 cc/g |
| DH Method Cumulative Adsorption Pore Volume..... | 0.721E+00 cc/g |
| DH Method Cumulative Desorption Pore Volume..... | 0.017E+00 cc/g |
| t-Method Micro Pore Volume..... | 0.819E+02 cc/g |
| DR Method Micro Pore Volume..... | 0.817E-01 cc/g |
| HK Method Cumulative Pore Volume..... | 1.731E-01 cc/g |
| SF Method Cumulative Pore Volume..... | 1.584E-01 cc/g |

PORE SIZE DATA

| | |
|---|-------------|
| Average Pore Diameter..... | 8.093E+01 Å |
| BJH Method Adsorption Pore Diameter (Mode)..... | 8.545E+01 Å |
| BJH Method Desorption Pore Diameter (Mode)..... | 7.198E+01 Å |
| DH Method Adsorption Pore Diameter (Mode)..... | 8.590E+01 Å |
| DH Method Desorption Pore Diameter (Mode)..... | 8.905E+01 Å |
| DR Method Micro Pore Width..... | 5.112E+02 Å |
| DA Method Pore Diameter (Mode)..... | 4.235E+01 Å |
| HK Method Pore Width (Mode)..... | 3.255E-01 Å |
| SF Method Pore Diameter (Mode)..... | 3.698E-01 Å |

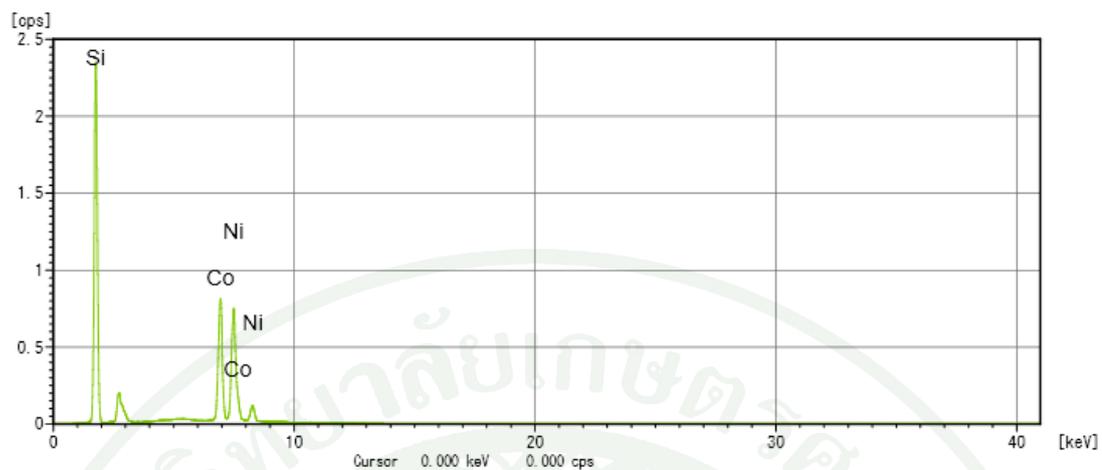




ภาพผนวกที่ ๑1 กราฟแสดงค่ากระแสไฟฟ้าของน้ำเทียบกับอุณหภูมิจากการทำ TPR ตัวเร่งปฏิกิริยา Ni-Co/SBA-15



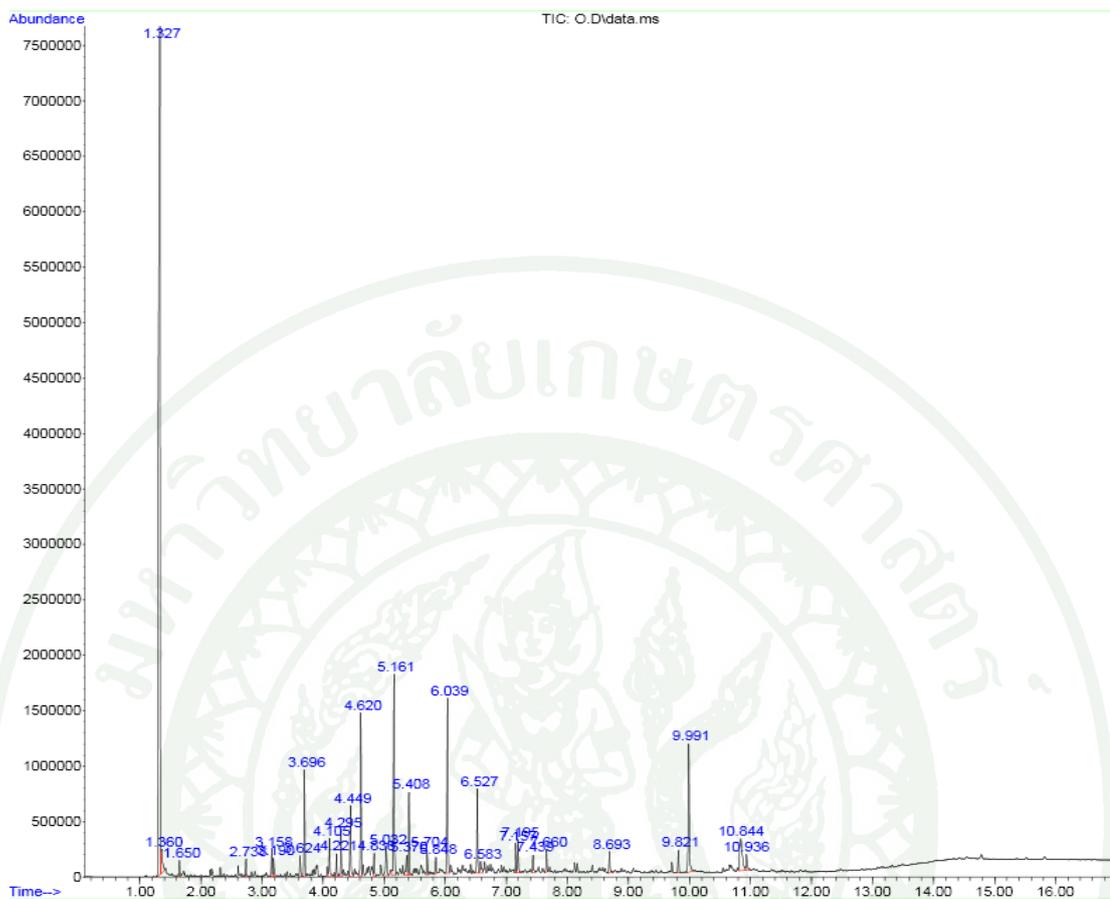
ภาคผนวก จ
ข้อมูลการวิเคราะห์ XRF ตัวเร่งปฏิกิริยา



ภาพผนวกที่ ๑1 ปริมาณธาตุโลหะที่เป็นองค์ประกอบของตัวเร่งปฏิกิริยา Ni-Co/SBA-15



ภาคผนวก ฉ
ข้อมูลการวิเคราะห์ GC-MS ของน้ำมันชีวมวล



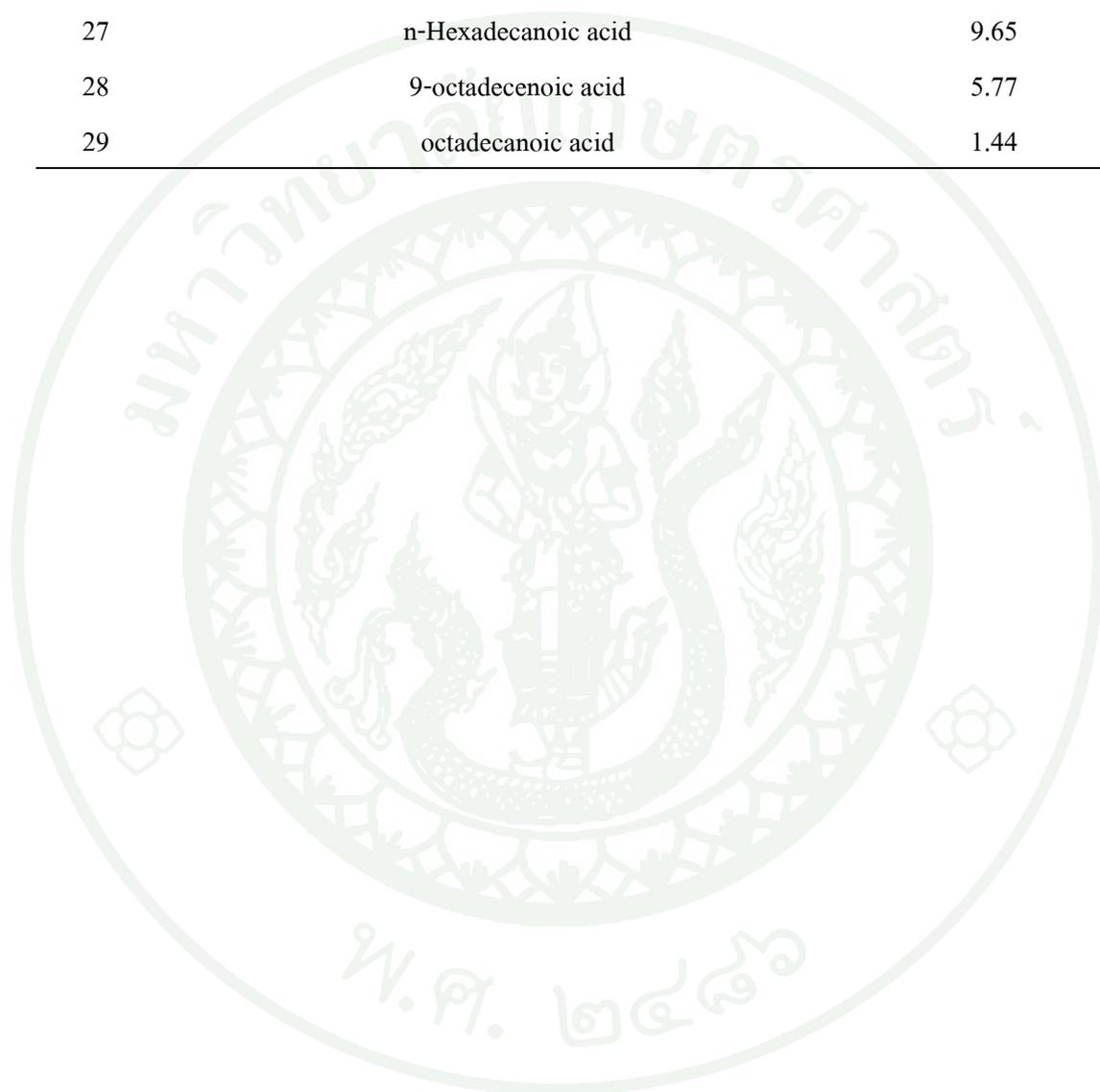
ภาพผนวกที่ ๑1 โครมาโทแกรมองค์ประกอบสารในน้ำมันชีวมวลส่วนวิทยาศาสตร์ที่ได้จากการไพโรไลซิสซังข้าวโพด ที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส

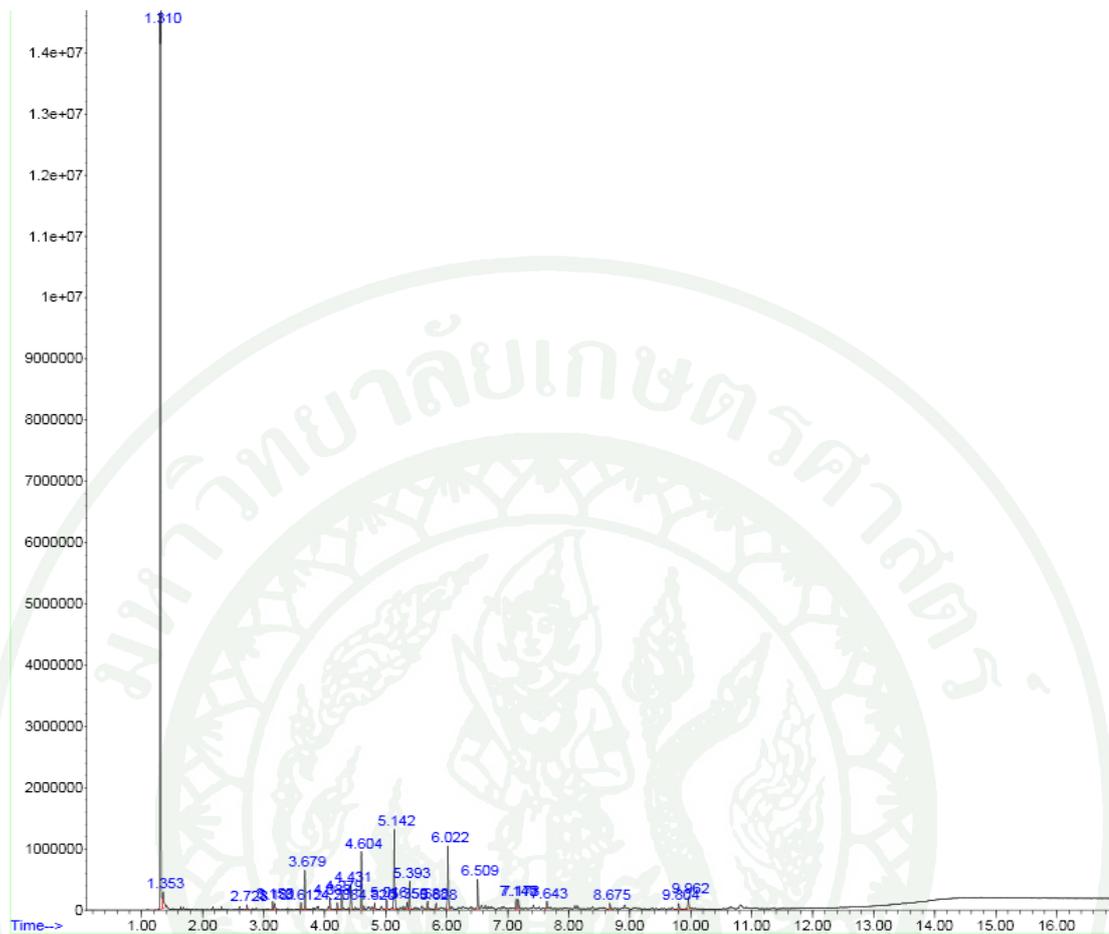
ตารางผนวกที่ ๑1 ผลของโครมาโทแกรมภาพผนวกที่ ๑1 ประกอบด้วย ตำแหน่งพีค ชื่อสารประกอบ และปริมาณสาร

| Peak | Component | % of Total |
|------|-------------------------------------|------------|
| 1 | 2-Furanmethanol | 0.98 |
| 2 | 2-Cyclopenten-1-one, 2-methyl- | 1.40 |
| 3 | Ethanone, 1-(2-furanyl)- | 1.25 |
| 4 | 2-Cyclopenten-1-one, 3-methyl- | 1.40 |
| 5 | Phenol | 5.52 |
| 6 | 1,2-Cyclopentanedione, 3-methyl- | 2.51 |
| 7 | 2-Cyclopenten-1-one, 2,3-dimethyl- | 1.25 |
| 8 | Phenol, 2-methyl- | 2.55 |
| 9 | p-Cresol | 4.62 |
| 10 | Phenol, 2-methoxy- | 9.57 |
| 11 | 2-Cyclopenten-1-one, 3-ethyl-2-h... | 1.40 |
| 12 | Phenol, 2,4-dimethyl- | 2.72 |
| 13 | Phenol, 4-ethyl- | 12.35 |
| 14 | Catechol | 1.63 |
| 15 | Creosol | 4.81 |
| 16 | Phenol, 4-ethyl-3-methyl- | 1.53 |
| 17 | 1,2-Benzenediol, 3-methyl- | 1.23 |
| 18 | Phenol, 4-ethyl-2-methoxy- | 11.06 |
| 19 | Phenol, 2,6-dimethoxy- | 4.81 |
| 20 | Eugenol | 1.17 |
| 21 | Benzenamine, 2-methoxy-4-nitro | 1.71 |
| 22 | trans-Isoeugenol | 1.99 |
| 23 | pentadecane | 1.30 |
| 24 | benzene,1,2,3-trimethoxy-5-methyl- | 1.34 |
| 25 | Phenol, 2,6-dimethoxy-4-(2-prope... | 1.57 |

ตารางผนวกที่ ๑1 (ต่อ)

| Peak | Component | % of Total |
|------|------------------------------|------------|
| 26 | pentadecanoic acid,14-methyl | 1.46 |
| 27 | n-Hexadecanoic acid | 9.65 |
| 28 | 9-octadecenoic acid | 5.77 |
| 29 | octadecanoic acid | 1.44 |





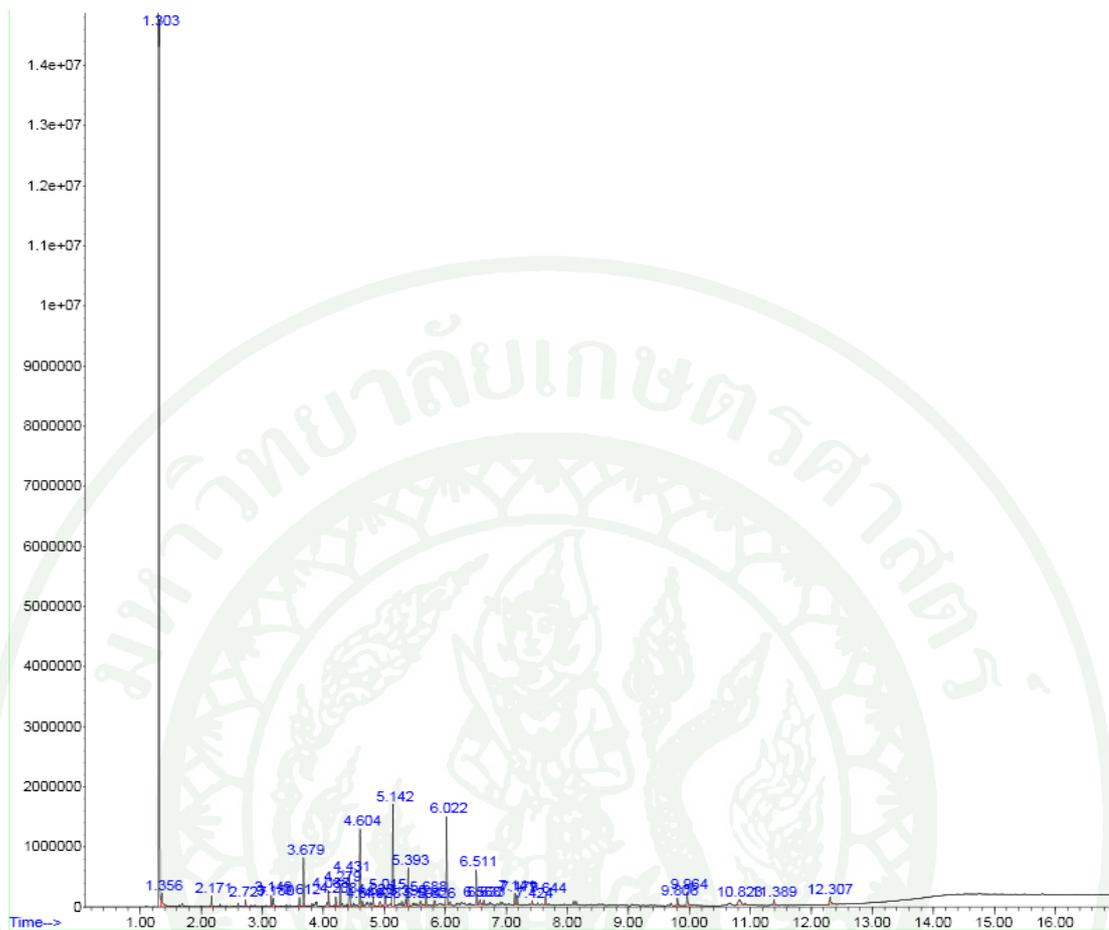
ภาพผนวกที่ ๑๒ โครมาโทแกรมองค์ประกอบสารในน้ำมันชีวมวลส่วนวิทยาศาสตร์ที่ได้จากการไพโรไลซิสซังข้าวโพด หลังการปรับปรุงคุณภาพด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา Ni-Co/SBA-15 โดยใช้อัตราส่วนนิกเกิลต่อโคบอลต์ เป็น 1 ต่อ 1 ปริมาณ 1 เปอร์เซ็นต์ โดยน้ำหนักของน้ำมันชีวมวล ที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส ความดันไฮโดรเจนเริ่มต้น 1 บรรยากาศ

ตารางผนวกที่ ๑๒ ผลของโครมาโทแกรมภาพผนวกที่ ๑๒ ประกอบด้วย ตำแหน่งพีค ชื่อสารประกอบ และปริมาณสาร

| Peak | Component | % of Total |
|------|---------------------------------------|------------|
| 1 | Toluene | 1.14 |
| 2 | phenol | 1.14 |
| 3 | Phenol, 2-methyl- | 7.33 |
| 4 | p-Cresol | 7.17 |
| 5 | Phenol, 2,5-dimethyl- | 8.15 |
| 6 | Benzene, 1-ethyl-4-methoxy- | 2.16 |
| 7 | Phenol, 2-ethyl- | 1.84 |
| 8 | Phenol, 2,3-dimethyl- | 3.02 |
| 9 | Phenol, 4-ethyl- | 7.05 |
| 10 | Phenol, 2-ethyl-5-methyl- | 13.71 |
| 11 | Phenol, 3,4-dimethyl- | 1.10 |
| 12 | Phenol, 3-(1methylethyl)- | 1.45 |
| 13 | Phenol, 2,4,6-trimethyl- | 1.92 |
| 14 | Phenol, 2-ethyl-6-methyl- | 1.25 |
| 15 | 1H-Benzimidazole,5,6-dimethyl- | 3.10 |
| 16 | Phenol, 3-ethyl-5-methyl- | 1.29 |
| 17 | Phenol, 3-ethyl-5-methyl- | 6.78 |
| 18 | Phenol, 3-ethyl-5-methyl- | 1.14 |
| 19 | Phenol, 2,4,6-trimethyl- | 2.82 |
| 20 | Thymol | 1.14 |
| 21 | Naphthalene, 1-methyl- | 2.27 |
| 22 | Benzene, 1-methoxy-4-(1-methylethyl-) | 1.37 |
| 23 | 4-methyl-2-propylphenol | 3.61 |
| 24 | Benzene, 1-butyl-4-methoxy- | 1.21 |
| 25 | Tetradecane | 2.04 |

ตารางผนวกที่ ๓2 (ต่อ)

| Peak | Component | % of Total |
|------|-------------------------|------------|
| 26 | Pentadecane | 5.29 |
| 27 | Heptadecane | 2.12 |
| 28 | Tetradecanoic acid | 4.35 |
| 29 | n-Hexadecanoic acid | 1.45 |
| 30 | Tributyl acetylacrylate | 1.18 |



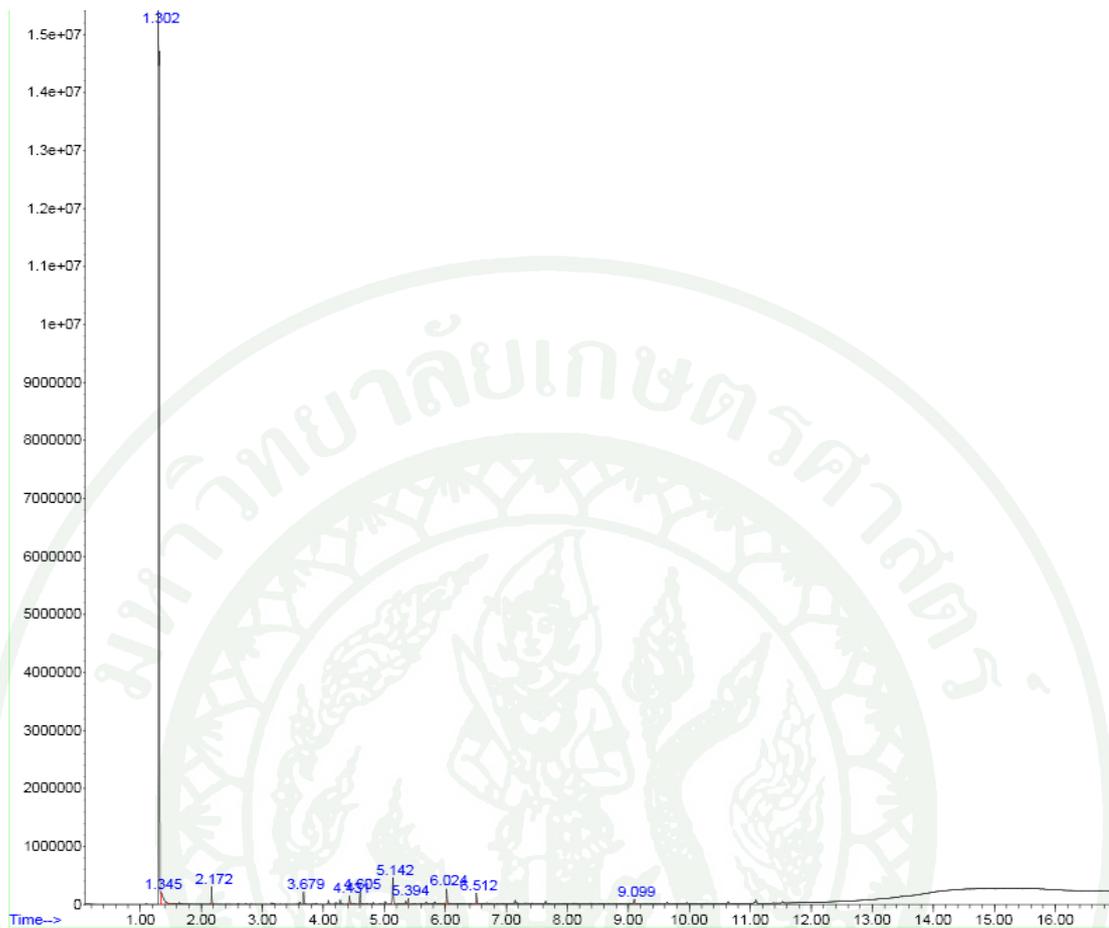
ภาพผนวกที่ ๓ โครมาโทแกรมองค์ประกอบสารในน้ำมันชีวมวลส่วนวิฤภาคอินทรีย์ที่ได้จากการไพโรไลซิสซังข้าวโพด ที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส แล้วสกัดแยกสารองค์ประกอบด้วยเพนเทน

ตารางผนวกที่ ๓ ผลของโครมาโทแกรมภาพผนวกที่ ๓ ประกอบด้วย ตำแหน่งพีค ชื่อสารประกอบ และปริมาณสาร

| Peak | Component | % of Total |
|------|-------------------------------------|------------|
| 1 | Toluene | 1.34 |
| 2 | Furanmethanol | 0.90 |
| 3 | 2-Cyclopenten-1-one, 2-methyl- | 1.43 |
| 4 | Ethanone, 1-(2-furanyl)- | 1.22 |
| 5 | 2-Cyclopenten-1-one, 3-methyl- | 1.34 |
| 6 | Phenol | 5.64 |
| 7 | 1,2-Cyclopentanedione, 3-methyl- | 2.06 |
| 8 | 2-Cyclopenten-1-one, 2,3-dimethyl- | 1.22 |
| 9 | Phenol, 2-methyl- | 2.87 |
| 10 | p-Cresol | 4.84 |
| 11 | Phenol, 2-methoxy- | 10.90 |
| 12 | 2-Mercaptophenol | 0.84 |
| 13 | 2-Cyclopenten-1-one, 3-ethyl-2-h... | 1.37 |
| 14 | Phenol, 2-ethyl- | 1.16 |
| 15 | Phenol, 2,4-dimethyl- | 3.01 |
| 16 | Phenol, 4-ethyl- | 15.13 |
| 17 | Catechol | 1.40 |
| 18 | Creosol | 5.52 |
| 19 | Phenol, 3-(1-methylethyl)- | 1.19 |
| 20 | Phenol, 3-ethyl-5-methyl- | 1.82 |
| 21 | Phenol, 2-ethyl-4-methyl- | 1.01 |
| 22 | Phenol, 4-ethyl-2-methoxy- | 12.96 |
| 23 | Phenol, 2,6-dimethoxy- | 4.69 |
| 24 | Eugenol | 1.34 |
| 25 | Phenol, 2-methoxy-4-propyl- | 1.01 |

ตารางผนวกที่ ๓ (ต่อ)

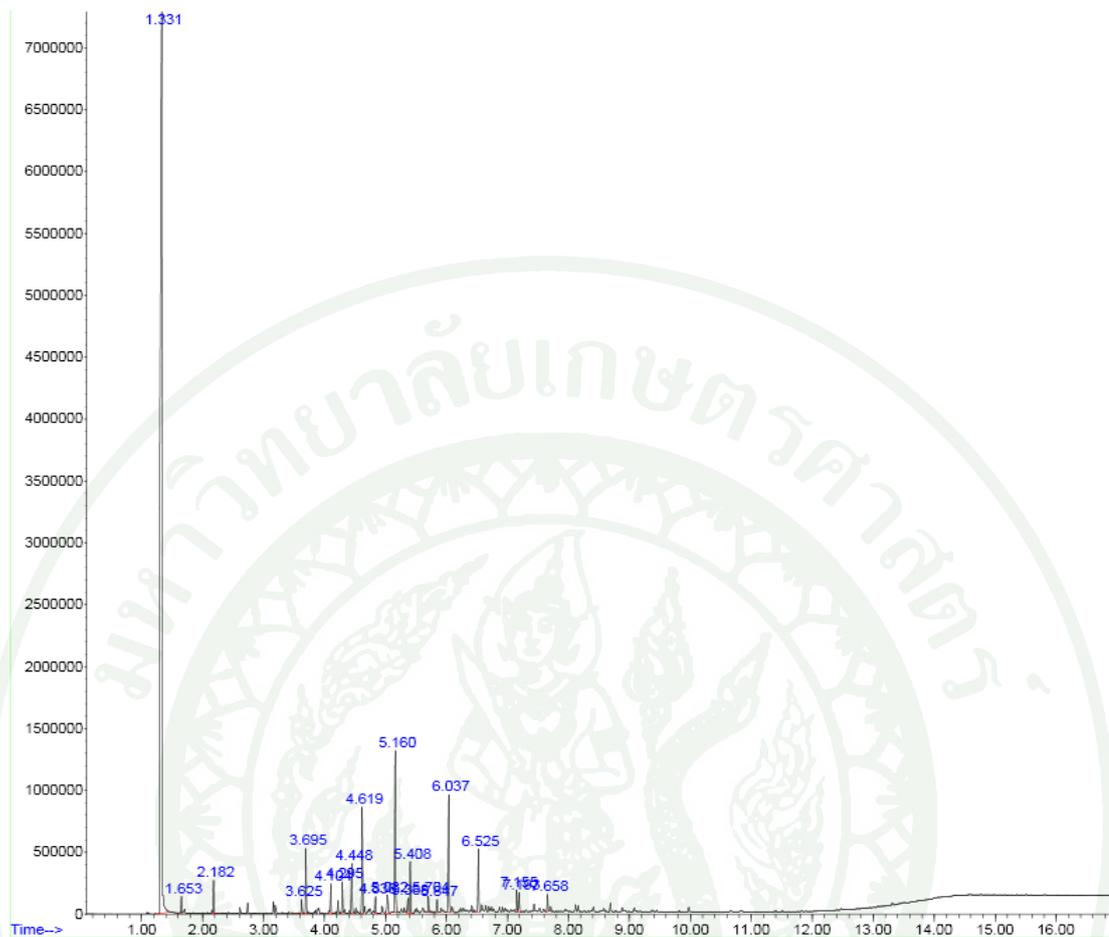
| Peak | Component | % of Total |
|------|-------------------------------------|------------|
| 26 | Benzoic acid, 4-hydroxy-3-methoxy- | 1.64 |
| 27 | Phenol, 2-methoxy-4-(1-propenyl)... | 1.40 |
| 28 | Pentadecane | 0.84 |
| 29 | Hydroquinone mono-trimethylsilyl... | 1.34 |
| 30 | Hexadecanoic acid, methyl ester | 1.25 |
| 31 | n-Hexadecanoic acid | 2.57 |
| 32 | 9-Octadecenoic acid, (E)- | 2.27 |
| 33 | Tributyl acetylcitrate | 1.01 |
| 34 | Acetic acid, 4-methylphenyl ester | 1.43 |



ภาพผนวกที่ ๓4 โครมาโทแกรมองค์ประกอบสารในน้ำมันชีวมวลส่วนวิทยาศาสตร์ที่ได้จากการไพโรไลซิสซังข้าวโพด ที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส แล้วสกัดแยกสารองค์ประกอบด้วยโทลูอีน

ตารางผนวกที่ ๓4 ผลของโครมาโทแกรมภาพผนวกที่ ๓4 ประกอบด้วย ตำแหน่งพีค ชื่อสารประกอบ และปริมาณสาร

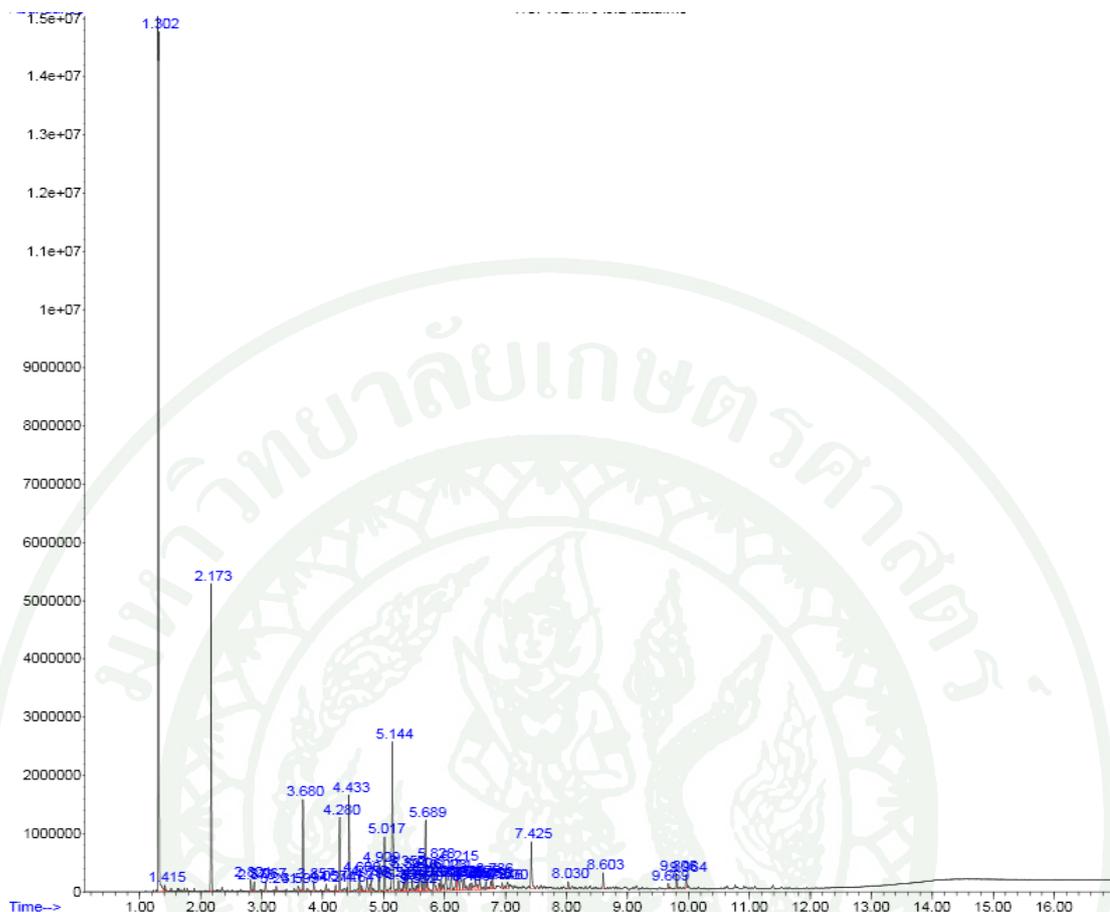
| Peak | Component | % of Total |
|------|----------------------------------|------------|
| 1 | Toluene | 12.53 |
| 2 | Phenol | 9.37 |
| 3 | p-Cresol | 8.31 |
| 4 | Phenol, 2-methoxy- | 10.69 |
| 5 | Phenol, 4-ethyl- | 25.20 |
| 6 | Creosol | 5.28 |
| 7 | Phenol, 4-ethyl-2-methoxy- | 13.32 |
| 8 | Phenol, 2,6-dimethoxy- | 9.76 |
| 9 | 2-[2-Thienyl]-4-acetyl quinoline | 5.54 |



ภาพผนวกที่ ๑5 โครมาโทแกรมองค์ประกอบสารในน้ำมันชีวมวลส่วนวัฏภาคอินทรีย์ที่ได้จากการไพโรไลซิสซังข้าวโพด ที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส แล้วสกัดแยกสารองค์ประกอบด้วยเมทานอล

ตารางผนวกที่ ๕ ผลของโครมาโทแกรมภาพผนวกที่ ๕ ประกอบด้วย ตำแหน่งพีค ชื่อสารประกอบ และปริมาณสาร

| Peak | Component | % of Total |
|------|-------------------------------------|------------|
| 1 | Benzene | 1.25 |
| 2 | Toluene | 3.01 |
| 3 | 2-Cyclopentane-1-one,3-methyl- | 2.03 |
| 4 | Phenol | 6.44 |
| 5 | 1,2-Cyclopentanedione, 3-methyl- | 3.22 |
| 6 | Phenol, 2-methyl- | 3.07 |
| 7 | p-Cresol | 6.32 |
| 8 | Phenol, 2-methoxy- | 11.62 |
| 9 | 2-Cyclopentane-1-one,3-ethyl-2-h... | 1.91 |
| 10 | Phenol, 2,4-dimethyl- | 3.40 |
| 11 | Phenol, 4-ethyl- | 18.50 |
| 12 | Catechol | 1.88 |
| 13 | Creosol | 5.63 |
| 14 | Phenol, 4-ethyl-3-methyl- | 1.79 |
| 15 | 1,2-Benzenediol, 3-methyl- | 1.91 |
| 16 | Phenol, 4-ethyl-2-methoxy- | 13.89 |
| 17 | Phenol, 2,6-dimethyl- | 7.42 |
| 18 | Benzoic acid, 4-hydroxy-3-methoxy- | 2.47 |
| 19 | trans-Isoeugenol | 2.35 |
| 20 | Phenol, 3-[(trimethylsilyl)oxy]- | 1.91 |



ภาพผนวกที่ ๓๖ โครมาโทแกรมองค์ประกอบสารในน้ำมันชีวมวลส่วนวัฏภาคอินทรีย์ที่สกัดแยกด้วยเพนเทน หลังการปรับปรุงคุณภาพด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา Ni-Co/SBA-15 โดยใช้อัตราส่วนนิกเกิลต่อโคบอลต์ เป็น 1 ต่อ 1 ปริมาณ 1 เปอร์เซ็นต์ โดยน้ำหนักของน้ำมันชีวมวล ที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส ความดันไฮโดรเจนเริ่มต้น 1 บรรยากาศ

ตารางผนวกที่ ๖ ผลของโครมาโทแกรมภาพผนวกที่ ๖ ประกอบด้วย ตำแหน่งพีค ชื่อสารประกอบ และปริมาณสาร

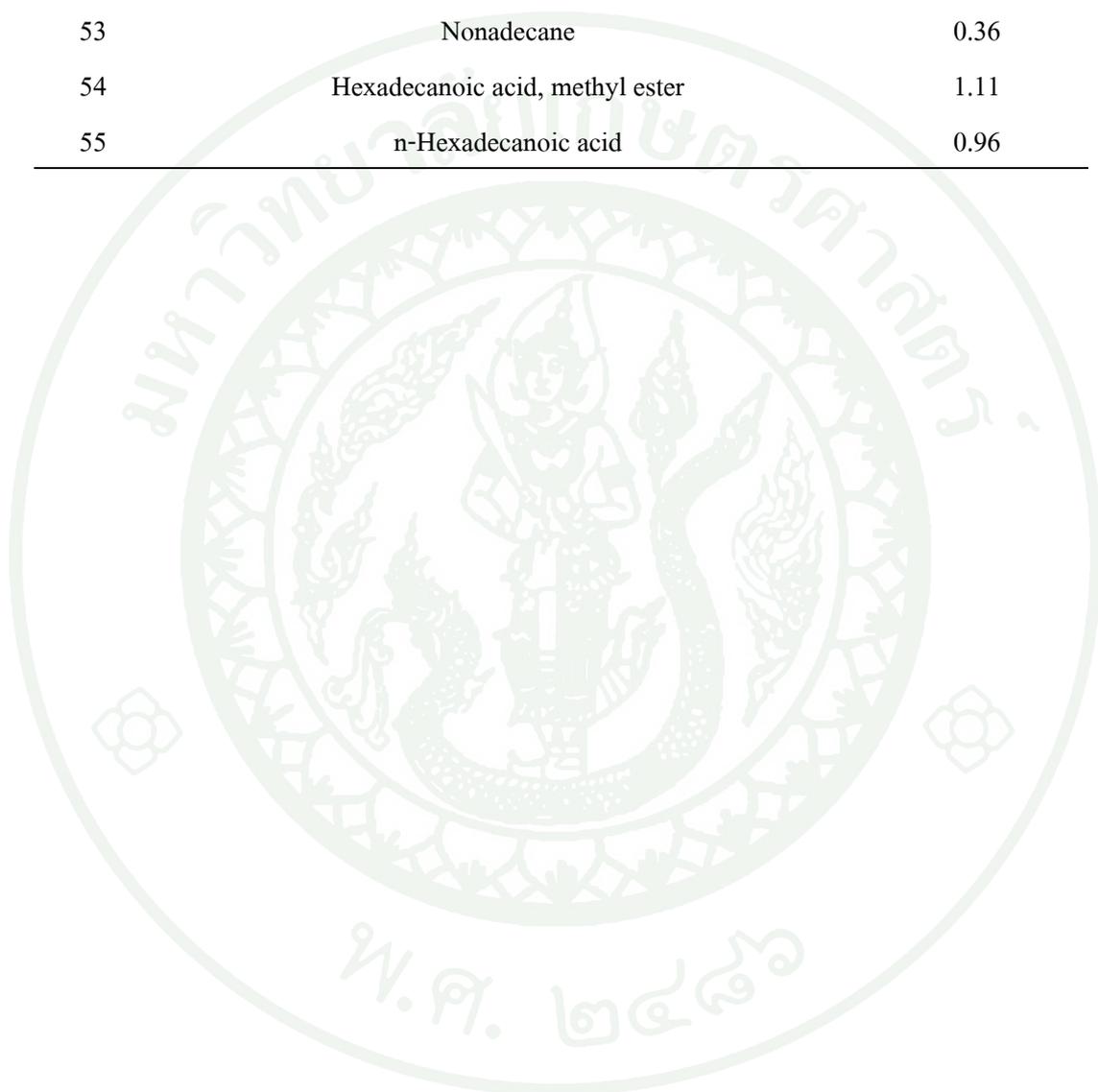
| Peak | Component | % of Total |
|------|------------------------------|------------|
| 1 | 2-Butanone | 0.40 |
| 2 | Toluene | 16.31 |
| 3 | Ethylbenzene | 0.74 |
| 4 | p-Xylene | 0.62 |
| 5 | o-Xylene | 0.77 |
| 6 | Anisole | 0.36 |
| 7 | Benzene, 1-ethyl-3-methyl- | 0.53 |
| 8 | Phenol | 5.24 |
| 9 | Benzene, 1,2,3-trimethyl- | 0.68 |
| 10 | Benzene, 1-methoxy-4-methyl- | 0.45 |
| 11 | Benzene, 2-propenyl- | 0.45 |
| 12 | Phenol, 2-methyl- | 4.55 |
| 13 | p-Cresol | 6.60 |
| 14 | Phenol, 2-methoxy- | 1.15 |
| 15 | Undecane | 0.43 |
| 16 | Phenol, 2,6-dimethyl- | 1.15 |
| 17 | Benzene, 1-ethyl-4-methoxy- | 1.02 |
| 18 | Phenol, 2-ethyl- | 1.72 |
| 19 | Phenol, 2,3-dimethyl- | 4.60 |
| 20 | Phenol, 4-ethyl- | 11.60 |
| 21 | Phenol, 2,3-dimethyl- | 0.77 |
| 22 | Phenol, 2-ethyl-5-methyl- | 0.55 |
| 23 | Phenol, 3,4-dimethyl- | 1.38 |
| 24 | Creosol | 1.45 |
| 25 | Phenol, 2,3,5-trimethyl- | 0.70 |

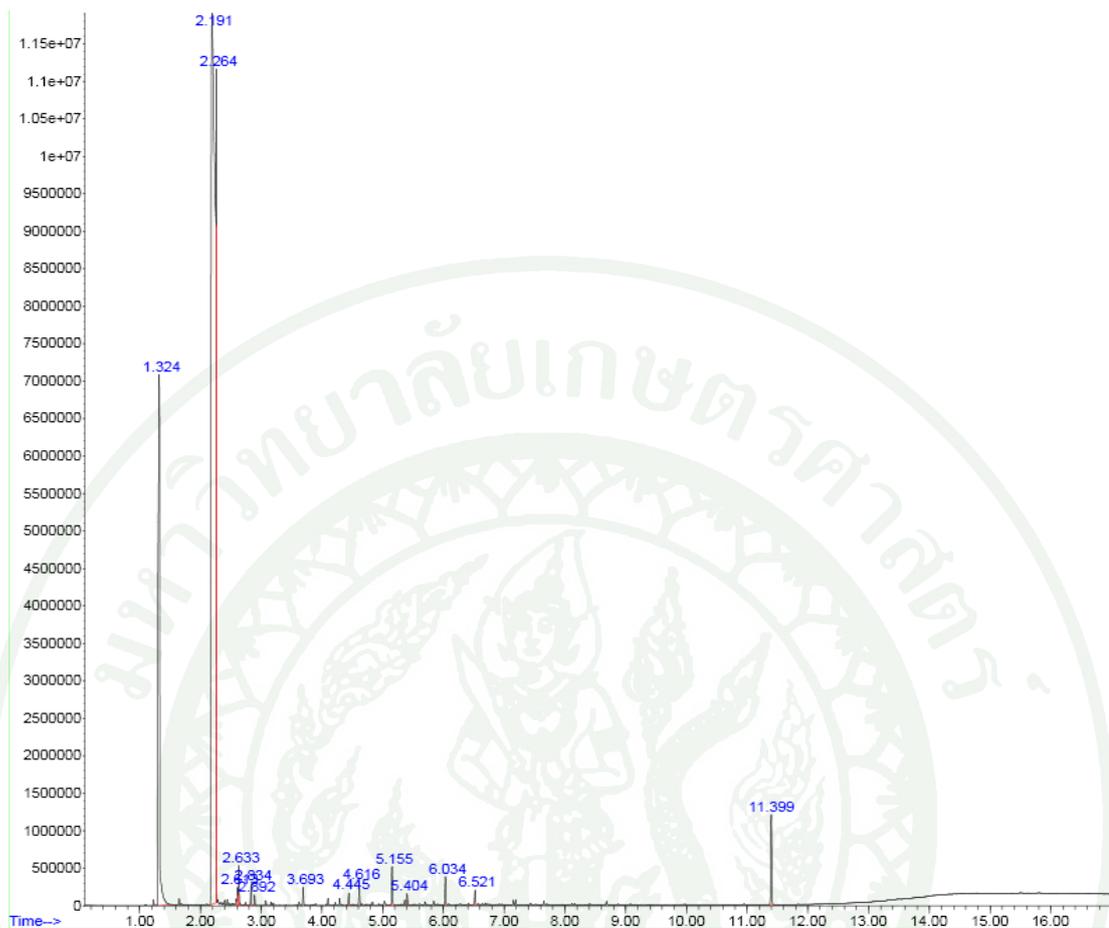
ตารางผนวกที่ ๓6 (ต่อ)

| Peak | Component | % of Total |
|------|-------------------------------------|------------|
| 26 | 1H-Benzimidazole, 5,6-dimethyl- | 0.36 |
| 27 | Phenol, 2-propyl- | 0.45 |
| 28 | Phenol, 3-ethyl-5-methyl- | 2.11 |
| 29 | Phenol, 2-ethyl-5-methyl- | 0.83 |
| 30 | Benzene, 1-ethyl-4-methoxy- | 4.51 |
| 31 | Phenol, 2-ethyl-4-methyl- | 0.77 |
| 32 | Phenol, 3-ethyl-5-methyl- | 2.55 |
| 33 | Phenol, 2,4,5-trimethyl- | 0.66 |
| 34 | Phenol, 2,4,6-trimethyl- | 0.85 |
| 35 | Pyrazine, 2-methoxy-3-(1-methyle... | 1.66 |
| 36 | Thymol | 1.43 |
| 37 | Naphthalene, 1-methyl- | 0.91 |
| 38 | 2,5-Diethylphenol | 2.32 |
| 39 | Naphthalene, 1,2,3,4-tetrahydro... | 1.53 |
| 40 | Benzene, 1-methoxy-4-propyl- | 0.94 |
| 41 | 2,5,6-Trimethylbenzimidazole | 0.43 |
| 42 | Ethanone, 1-(6,6-dimethylbicyclo... | 0.62 |
| 43 | Phenol, 2,6-dimethoxy- | 1.06 |
| 44 | Phenol, 2-(1,1-dimethylethyl)-5-... | 1.08 |
| 45 | Benzene, 2-fluoro-1,3,5-trimethyl- | 0.53 |
| 46 | 2-Ethyl-5-n-propylphenol | 0.53 |
| 47 | Tetradecane | 1.00 |
| 48 | Naphthalene, 1,2,3,4-tetrahydro... | 0.41 |
| 49 | 1H-Inden-1-one, 2,3-dihydro-3,4,... | 0.75 |
| 50 | Pentadecane | 3.45 |
| 51 | Hexadecane | 0.53 |

ตารางผนวกที่ ๓6 (ต่อ)

| Peak | Component | % of Total |
|------|---------------------------------|------------|
| 52 | Heptadecane | 1.08 |
| 53 | Nonadecane | 0.36 |
| 54 | Hexadecanoic acid, methyl ester | 1.11 |
| 55 | n-Hexadecanoic acid | 0.96 |





ภาพผนวกที่ ๗ โครมาโทแกรมองค์ประกอบสารในน้ำมันชีวมวลส่วนวัฏภาคอินทรีย์ที่สกัดแยกด้วยโทลูอีน หลังการปรับปรุงคุณภาพด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา Ni-Co/SBA-15 โดยใช้อัตราส่วนนิกเกิลต่อโคบอลต์ เป็น 1 ต่อ 1 ปริมาณ 1 เปอร์เซ็นต์ โดยน้ำหนักของน้ำมันชีวมวล ที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส ความดันไฮโดรเจนเริ่มต้น 1 บรรยากาศ

ตารางผนวกที่ ๗ ผลของโครมาโทแกรมภาพผนวกที่ ๗ ประกอบด้วย ตำแหน่งพีค ชื่อสารประกอบ และปริมาณสาร

| Peak | Component | % of Total |
|------|---------------------------|------------|
| 1 | Benzene | 82.80 |
| 2 | Toluene | 10.24 |
| 3 | Cyclopentane, propyl- | 0.34 |
| 4 | Cyclopentane, ethyl- | 0.77 |
| 5 | Ethylbenzene | 0.38 |
| 6 | p-Xylene | 0.21 |
| 7 | Phenol | 0.33 |
| 8 | p-Cresol | 0.29 |
| 9 | Phenol, 2-methoxy- | 0.47 |
| 10 | Phenol, 4-ethyl- | 0.86 |
| 11 | Creosol | 0.23 |
| 12 | Phenol, 4-ethyl-2-methoxy | 0.61 |
| 13 | Phenol, 2,6-dimethoxy- | 0.33 |
| 14 | Tributyl acetylacrylate | 2.14 |
| 15 | Phenol, 2-methoxy- | 0.23 |

ตารางผนวกที่ ๑๘ องค์ประกอบสารในน้ำมันชีวมวลก่อน-หลังผ่านการปรับปรุงคุณภาพด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา Ni-Co/SBA-15 โดยใช้อัตราส่วนนิกเกิลต่อโคบอลต์ เป็น 1 ต่อ 1 ปริมาณ 1 เปอร์เซ็นต์ โดยน้ำหนักน้ำมันชีวมวล ที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส ความดันไฮโดรเจน เริ่มต้น 1 บรรยากาศโดยเครื่อง GC-MS

| Group component | % of total (before upgrading) | | | | % of total (After upgrading) | | |
|--------------------------------------|----------------------------------|------|-------|------|---------------------------------|-------|-------|
| | S1 | E1 | E2 | E3 | S1 | E1 | E2 |
| Aliphatic | | | | | | | |
| -Pentadecane | 1.30 | 0.84 | - | - | 2.29 | 3.45 | 5.64 |
| -Tetradecane | - | - | - | - | 1.04 | 1.00 | - |
| -Heptadecane | - | - | - | - | 1.12 | 1.08 | - |
| -Undecane | - | - | - | - | - | 0.43 | - |
| -Hexadecane | - | - | - | - | - | 0.53 | - |
| -Nonadecane | - | - | - | - | - | 0.36 | - |
| -Cyclopentane, propyl- | - | - | - | - | - | - | - |
| -Cyclopentane, ethyl- | - | - | - | - | - | - | - |
| Total | 1.30 | 0.84 | - | - | 4.45 | 6.85 | 5.64 |
| Aromatic | | | | | | | |
| -benzene, 1,2,3-trimethoxy-5-methyl- | 1.34 | - | - | - | - | - | - |
| -Toluene | - | 1.34 | 12.53 | 3.01 | 2.14 | 16.31 | 7.01 |
| -Benzene, 1-ethyl-4- methoxy- | - | - | - | - | 2.16 | 5.53 | 30.49 |
| -Benzene | - | - | - | 1.25 | - | - | - |
| -Benzene,1-methoxy-4-(1methylethyl-) | - | - | - | - | 1.37 | - | - |
| -Naphthalene, 1-methyl- | - | - | - | - | 2.27 | 0.91 | - |
| -Benzene, 1-butyl-4-methoxy- | - | - | - | - | 2.21 | - | - |
| -Ethylbenzene | - | - | - | - | - | 0.74 | - |
| -p-Xylene | - | - | - | - | - | 0.62 | - |
| -o-Xylene | - | - | - | - | - | 0.77 | - |

ตารางผนวกที่ ๘ (ต่อ)

| Group component | % of total | | | | % of total | | |
|--------------------------------------|--------------------|------|-------|------|-------------------|-------|-------|
| | (before upgrading) | | | | (After upgrading) | | |
| | S1 | E1 | E2 | E3 | S1 | E1 | E2 |
| Aromatic (ต่อ) | | | | | | | |
| -Benzene, 1-ethyl-3-methyl- | - | - | - | - | 2.13 | 0.53 | - |
| -Benzene,1,2,3-trimethoxy- | - | - | - | - | - | 0.68 | - |
| -Benzene, 1-methoxy-4-methyl- | - | - | - | - | 1.50 | 0.45 | - |
| - Benzene, 2-propenyl- | - | - | - | - | - | 0.45 | - |
| - Naphthalene, 1,2,3,4-tetrahydro... | - | - | - | - | 1.50 | 1.94 | - |
| - Benzene, 1-methoxy-4-propyl | - | - | - | - | - | 0.94 | - |
| -Benzene, 2-fluoro-1,3,5 trimethyl- | - | - | - | - | - | 0.53 | - |
| -Benzenamine, 2-methoxy-4-nitro | 1.71 | - | - | - | - | - | - |
| -1H-Benzimidazole,5,6-dimethyl- | - | - | - | - | 3.10 | 0.36 | - |
| -Furanmethanol | - | 0.90 | - | - | - | - | - |
| -2-[2-Thienyl]-4-acetyl quinoline | - | - | 5.54 | - | - | - | - |
| -Pyrazine, 2-methoxy-3-(1-methyle... | - | - | - | - | - | 1.66 | - |
| -2,5,6-Trimethylbenzimidazole | - | - | - | - | - | 0.43 | - |
| Total | 3.05 | 2.24 | 18.07 | 4.26 | 18.38 | 32.85 | 37.50 |
| Alcohol/ether | | | | | | | |
| -1,2-Benzenediol, 3-methyl- | 1.23 | - | - | 1.91 | - | - | - |
| -Anisole | - | - | - | - | - | 0.36 | - |
| Total | 1.23 | - | - | 1.91 | - | 0.36 | - |
| Ester | | | | | | | |
| -Hexadecanoic acid, methyl ester | 1.26 | 1.25 | - | - | - | 1.11 | - |
| -Tributyl acetylcitrate | - | 1.01 | - | - | 3.18 | - | - |
| -Acetic acid, 4-methylphenyl ester | - | 1.43 | - | - | - | - | - |
| Total | 1.26 | 3.69 | - | - | 3.18 | 1.11 | - |

ตารางผนวกที่ ๘ (ต่อ)

| Group component | % of total | | | | % of total | | |
|--------------------------------------|--------------------|------|----|------|-------------------|------|----|
| | (before upgrading) | | | | (After upgrading) | | |
| | S1 | E1 | E2 | E3 | S1 | E1 | E2 |
| Ketone | | | | | | | |
| -2-Cyclopenten-1-one, 2-methyl- | 1.40 | 1.43 | - | - | 0.62 | - | - |
| -2-Cyclopenten-1-one, 3-methyl- | 1.40 | 1.34 | - | 2.03 | - | - | - |
| -1,2-Cyclopentanedione, 3-methyl- | 2.51 | 2.06 | - | 3.22 | 1.25 | - | - |
| -2-Cyclopenten-1-one, 3-ethyl-2-h... | 1.40 | 1.37 | - | 1.91 | - | - | - |
| -2-Cyclopenten-1-one, 2,3-dimethyl- | 1.25 | 1.22 | - | - | 0.42 | - | - |
| -Ethanone, 1-(6,6-dimethylbicyclo... | - | - | - | - | - | 0.62 | - |
| -1H-Inden-1-one, 2,3-dihydro-3,4,... | - | - | - | - | - | 0.75 | - |
| -Ethanone, 1-(2-furanyl)- | 1.25 | 1.22 | - | - | - | - | - |
| -2-Butanone | - | - | - | - | - | 0.40 | - |
| Total | 9.21 | 8.64 | - | 7.16 | 2.29 | 1.77 | - |
| Acid | | | | | | | |
| -pentadecanoic acid, 1,4-methyl | 1.46 | - | - | - | - | - | - |
| -n-Hexadecanoic acid | 7.65 | 2.57 | - | - | 1.45 | 0.96 | - |
| -9-octadecenoic acid | 4.77 | 2.27 | - | - | - | - | - |
| -octadecanoic acid | 1.44 | - | - | - | - | - | - |
| -Tetradecanoic acid | - | - | - | - | 4.35 | - | - |
| -Benzoic acid, 4-hydroxy-3-methoxy- | - | 1.64 | - | 2.47 | - | - | - |
| Total | 15.32 | 6.78 | - | 2.47 | 5.80 | 0.96 | - |
| Aldehyde | | | | | | | |
| -Furfural | - | - | - | - | - | - | - |
| -2-Furanmethanol | 0.98 | - | - | - | - | - | - |
| Total | 0.98 | - | - | - | - | - | - |

ตารางผนวกที่ ๘ (ต่อ)

| Group component | % of total | | | | % of total | | |
|--------------------------------------|--------------------|-------|-------|-------|-------------------|-------|-------|
| | (before upgrading) | | | | (After upgrading) | | |
| | S1 | E1 | E2 | E3 | S1 | E1 | E2 |
| Phenol | | | | | | | |
| -Phenol | 1.14 | 5.64 | 9.37 | 6.44 | 5.52 | 5.24 | 9.45 |
| -Phenol, 2-methyl- | 7.33 | 2.87 | - | 3.07 | 2.55 | 4.55 | 7.93 |
| -Phenol, 2-methoxy- | - | 10.90 | 10.69 | 11.62 | 9.57 | 1.15 | |
| -Phenol, 2,4-dimethyl- | - | 3.01 | - | 3.40 | 2.72 | - | 7.32 |
| -Phenol, 4-ethyl- | 7.05 | 15.13 | 25.20 | 18.50 | 12.35 | 11.60 | 20.58 |
| -Phenol, 4-ethyl-3-methyl- | - | - | - | 1.79 | 1.53 | - | - |
| -Phenol, 4-ethyl-2-methoxy- | - | 12.96 | 13.32 | 13.89 | 11.06 | - | |
| -Phenol, 2,6-dimethoxy- | - | 4.69 | 9.76 | - | 4.81 | 1.06 | |
| -Phenol, 2,6-dimethoxy-4-(2-prope... | - | - | - | - | 1.57 | - | - |
| -Phenol, 2,5-dimethyl- | 8.15 | - | - | 7.42 | - | 1.15 | - |
| -Phenol, 2-ethyl- | 1.84 | 1.16 | - | - | - | 1.72 | - |
| -Phenol, 2,3-dimethyl- | 3.02 | - | - | - | - | 5.37 | - |
| -Phenol, 2-ethyl-5-methyl- | 12.71 | - | - | - | - | 1.38 | - |
| -Phenol, 3,4-dimethyl- | 1.10 | - | - | - | - | 1.38 | - |
| -Phenol, 3-(1methylethyl)- | 1.45 | 1.19 | - | - | - | - | - |
| -Phenol, 2,4,6-trimethyl- | 4.74 | - | - | - | - | 0.85 | - |
| -Phenol, 2-ethyl-6-methyl- | 1.25 | - | - | - | - | - | - |
| -Phenol, 3-ethyl-5-methyl- | 8.21 | 1.82 | - | - | - | 4.66 | - |
| -4-methyl-2-propylphenol | 2.35 | - | - | - | - | - | - |
| -2-Mercaptophenol | - | 0.84 | - | - | - | - | - |
| -Phenol, 2-ethyl-4-methyl- | - | 1.01 | - | - | - | 0.77 | - |
| -Phenol, 2-methoxy-4-propyl | - | 1.01 | - | - | - | - | - |
| -Phenol, 2-methoxy-4-(1-propenyl)... | - | 1.40 | - | - | - | - | - |
| -Phenol, 3-[(trimethylsilyl)oxy]- | - | - | - | 1.91 | - | - | - |

ตารางผนวกที่ ๘ (ต่อ)

| Group component | % of total | | | | % of total | | |
|--------------------------------------|--------------------|-------|-------|-------|-------------------|-------|-------|
| | (before upgrading) | | | | (After upgrading) | | |
| | S1 | E1 | E2 | E3 | S1 | E1 | E2 |
| Phenol | | | | | | | |
| -Phenol, 2-propyl- | - | - | - | - | - | 0.45 | - |
| -Phenol, 2-ethyl-5-methyl- | - | - | - | - | - | - | - |
| -Phenol, 2,4,5-trimethyl- | - | - | - | - | - | 0.66 | - |
| -2,5-Diethylphenol- | - | - | - | - | - | 2.32 | - |
| -Phenol, 2-(1,1-dimethylethyl)-5- | - | - | - | - | - | 1.08 | - |
| -Phenol, 2,3,6-trimethyl- | - | - | - | - | - | 0.70 | - |
| -2-Ethyl-5-n-propylphenol | - | - | - | - | - | 0.53 | - |
| -p-Cresol | 6.17 | 4.84 | 8.31 | 6.32 | 4.62 | 6.60 | 11.59 |
| -Catechol | - | 1.40 | - | 1.88 | 1.63 | - | - |
| -Creosol | - | 5.52 | 5.28 | 5.63 | 4.81 | 1.45 | - |
| -Eugenol | - | 1.34 | - | - | 1.17 | - | - |
| -trans-Isoeugenol | - | - | - | 2.33 | 1.99 | - | - |
| -Hydroquinone mono-trimethylsilyl... | - | 1.08 | - | - | - | - | - |
| -Thymol | 1.14 | - | - | - | - | 1.43 | - |
| Total | 67.65 | 77.81 | 81.93 | 84.20 | 65.90 | 56.10 | 56.86 |

หมายเหตุ S1 = Raw bio-oil, E1 = Pentane fraction, E2 = Toluene fraction, E3 = Mathanol fraction

ประวัติการศึกษา และการทำงาน

| | |
|-----------------|--|
| ชื่อ-นามสกุล | นางสาวเวณิกา สุวรรณสิงห์ |
| เกิดวันที่ | 28 มีนาคม 2527 |
| สถานที่เกิด | เลย |
| ประวัติการศึกษา | ระดับอุดมศึกษา วศ.บ. ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์ |
| ที่อยู่ปัจจุบัน | 17 ถนนศิรีรัฐ ตำบลกุดป่อง อำเภอเมือง จังหวัดเลย 42000 |
| ประวัติการทำงาน | บริษัท C.C.S. ENGINEERING CO., LTD & C.C.S. ADVANCE TECH CO., LTD บางใหญ่ นนทบุรี Process Engineer บริษัท TERAL THAI CO., LTD นิคมอุตสาหกรรมบางปะอิน พระนครศรีอยุธยา Production Engineer |