



ใบรับรองวิทยานิพนธ์  
บัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์

วิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต (วิศวกรรมเคมี)

ปริญญา

วิศวกรรมเคมี

วิศวกรรมเคมี

สาขา

ภาควิชา

เรื่อง การผลิตไบโอไฮโดรเจนจากน้ำมันชีวมวลด้วยปฏิกิริยารีฟอร์มมิ่งด้วยไอน้ำ ออโตเทอร์มัลรีฟอร์มมิ่ง และปฏิกิริยาอวเทอร์แก๊สชิฟท์

Biohydrogen Production from Bio-oil using Steam Reforming, Autothermal Reforming and Water-gas Shift Reactions

นามผู้วิจัย นายทรงพล สมนานพิบูลย์ผล

ได้พิจารณาเห็นชอบโดย

อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก

( รองศาสตราจารย์อภิญา ควงจันทร์, Ph.D. )

อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม

( ผู้ช่วยศาสตราจารย์อรรถศักดิ์ จารีย์, Ph.D. )

หัวหน้าภาควิชา

( รองศาสตราจารย์อภิญา ควงจันทร์, Ph.D. )

บัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์รับรองแล้ว

( รองศาสตราจารย์กัญญา วีระกุล, D.Agr. )

คณบดีบัณฑิตวิทยาลัย

วันที่ ..... เดือน ..... พ.ศ. ....

วิทยานิพนธ์

เรื่อง

การผลิตไบโอไฮโดรเจนจากน้ำมันชีวมวลด้วยปฏิกิริยารีฟอร์มมิ่งด้วยไอน้ำ ออโตเทอร์มัลรีฟอร์มมิ่ง  
และปฏิกิริยาอวเทอร์แก๊สชิฟท์

Biohydrogen Production from Bio-oil using Steam Reforming, Autothermal Reforming and  
Water-gas Shift Reactions

โดย

นายทรงพล สมานพิบูลย์ผล

เสนอ

บัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์

เพื่อความสมบูรณ์แห่งปริญญาวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต (วิศวกรรมเคมี)

พ.ศ. 2557

ทรงพล สมานพิบูลย์ผล 2557: การผลิตไบโอไฮโดรเจนจากน้ำมันชีวมวลด้วยปฏิกิริยา  
รีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำ ออโตเทอร์มัลรีฟอร์มมิง และปฏิกิริยาออกเตอร์แก๊สซิฟท์  
ปริญญาวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต (วิศวกรรมเคมี) สาขาวิศวกรรมเคมี  
ภาควิชาวิศวกรรมเคมี อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก: รองศาสตราจารย์  
อภิญา ดวงจันทร์, Ph.D. 97 หน้า

งานวิจัยนี้ศึกษากระบวนการรีฟอร์มมิงน้ำมันชีวมวลวัฏภาคน้ำ ด้วยปฏิกิริยา รีฟอร์มมิงด้วย  
ไอน้ำ ออโตเทอร์มัลรีฟอร์มมิง และปฏิกิริยาออกเตอร์แก๊สซิฟท์ เพื่อให้ได้ผลิตภัณฑ์เป็น ไบโอ  
ไฮโดรเจน โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Cu-Ni-Sn/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ขนาดนาโนเมตร น้ำมันชีวมวลที่ผลิตจาก  
การไพโรไลซิสซังข้าวโพดแยกเป็น 2 วัฏภาคได้แก่ วัฏภาคอินทรีย์และวัฏภาคน้ำ ทำการป้อน  
น้ำมันชีวมวลวัฏภาคน้ำและไอน้ำสู่ปฏิกรณ์อย่างต่อเนื่องอัตราการป้อนอากาศเท่ากับ 200  
cm<sup>3</sup>/min และอัตราส่วนโดยโมลไอน้ำต่อคาร์บอนเท่ากับ 10:1 โดยให้ความร้อนในการรีฟอร์มมิง  
อยู่ที่ 750°C และในการทดลองเบื้องต้นได้ใช้เอทานอล (ethanol) ทำปฏิกิริยารีฟอร์มมิง ผลปรากฏว่า  
เมื่อไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาผลได้ของแก๊สไฮโดรเจนเท่ากับ 81.0% และเมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา  $\gamma$ -  
Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Cu-Ni/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> และ Cu-Ni-Sn/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ผลได้ของแก๊สไฮโดรเจนเท่ากับ 51.1%, 55.6%  
และ 70.0% ตามลำดับ จากผลการทดลองเบื้องต้นทำให้ทราบว่าที่ภาวะข้างต้น ตัวเร่งปฏิกิริยา  
Cu-Ni-Sn/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ให้ผลผลิตแก๊สไฮโดรเจนสูงสุด จากนั้นจึงนำเอาน้ำมันชีวมวลวัฏภาคน้ำมาทำ  
การรีฟอร์มมิงโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Cu-Ni-Sn/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> โดยทำการแปรผันอุณหภูมิจาก 185-850  
องศาเซลเซียส และ อัตราส่วนโดยโมลระหว่างไอน้ำต่อคาร์บอนจาก 7.5: 1-10.5: 1 จากผลการ  
ทดลองทำให้ทราบว่าสภาวะที่เหมาะสมที่สุดในการเกิดผลิตภัณฑ์แก๊สไฮโดรเจนคือที่อุณหภูมิ  
230 องศาเซลเซียส อัตราส่วนโดยโมลระหว่างไอน้ำต่อคาร์บอนที่ 10.5 : 1 ซึ่งภายใต้สภาวะนี้ทำ  
ให้ผลได้ของแก๊สไฮโดรเจนมีค่าเท่ากับ 90.8%

Songpon Samanpiboonphol 2014: Biohydrogen Production from Bio-oil using Steam Reforming, Autothermal Reforming and Water-gas Shift Reactions. Master of Engineering (Chemical Engineering), Major Field: Chemical Engineering, Department of Chemical Engineering. Thesis Advisor: Associate Professor Apinya Duangchan, Ph.D. 97 pages.

This work studied hydrogen production from aqueous phase of bio-oil by steam reforming, autothermal reforming, and water gas shift reactions. Production of hydrogen via catalytic steam reforming by using Cu-Ni-Sn/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> was investigated. Bio-oil produced by pyrolysis of corn cob was separated into two phases: aqueous phase and organic phase. The aqueous phase and steam were fed continuously into a reactor. The steam to carbon mole ratio (S/C) was 10:1, the air flow rate was 200 cm<sup>3</sup>/min and the reactor was operated at 750°C. Prior to using bio-oil, ethanol was used as a model compound. The hydrogen yields were 81.0, 55.1%, 55.6% and 70.0%, using non catalyst,  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Cu-Ni/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Cu-Ni-Sn/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, respectively. The results demonstrated that the highest hydrogen gas produced was from Cu-Ni-Sn/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst. Then the bio-oil aqueous phase was used to produce hydrogen gas via Cu-Ni-Sn/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst. The operating temperature was varied from 185-850°C and the steam to carbon mole ratio (S/C) was varied from 7.5:1-10.5:1. From the results, the optimum conditions of this work were, the air flow rate of 200 cm<sup>3</sup>/min, the steam to carbon mole ratio (S/C) of 10.5:1 and the temperature of 230°C. The highest hydrogen gas yield was 90.8%.

---

Student's signature

---

Thesis Advisor's signature

## กิตติกรรมประกาศ

ข้าพเจ้าขอขอบพระคุณ รศ.ดร.อภิญา ควงจันทร์ อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ ที่กรุณาให้คำปรึกษา แนะนำ และแก้ไขวิทยานิพนธ์ฉบับนี้จนเสร็จสมบูรณ์ และขอขอบพระคุณ ผศ.ดร.อรรถศักดิ์ จารีย์ รศ.ดร.ศิริกัลยา สุวจิตานนท์ และ ดร.พิพัฒน์ พิเชษฐพงษ์ ที่กรุณาสละเวลาในการตรวจแก้ไขวิทยานิพนธ์ฉบับนี้ให้มีความสมบูรณ์ยิ่งขึ้น

ขอขอบคุณ สถาบันเทคโนโลยีนิวเคลียร์แห่งชาติ และดร.พิพัฒน์ พิเชษฐพงษ์ ที่กรุณาสนับสนุนและมอบความอนุเคราะห์ทางด้านเครื่องมือที่ใช้ในงานวิจัย

ขอขอบคุณ สถาบันวิจัยและเทคโนโลยี การปิโตรเลียมแห่งประเทศไทย (ปตท.) วังน้อย ที่กรุณาให้ความอนุเคราะห์ให้ใช้เครื่องมือวิเคราะห์ที่เป็นประโยชน์ต่องานวิจัย

ขอขอบคุณ เจ้าหน้าที่ห้องปฏิบัติการ ภาควิชาวิศวกรรมเคมี มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์ คุณชนาธิป อุทัย คุณสุพัตรา ศรีจิว คุณปริญญา บุญทัน และคุณยงยุทธ อินนุรักษ์ ที่กรุณาอบรมการใช้เครื่องมือและซ่อมแซมอุปกรณ์การทำวิจัย

สุดท้ายนี้ขอกราบขอบพระคุณ บิดา-มารดา ญาติพี่น้องที่เป็นกำลังใจเสมอมา จนสำเร็จการศึกษา

ทรงพล สمانพิบูลย์ผล  
กรกฎาคม 2557

## สารบัญ

	หน้า
สารบัญ	(1)
สารบัญตาราง	(2)
สารบัญภาพ	(6)
คำนำ	1
วัตถุประสงค์	4
การตรวจเอกสาร	5
อุปกรณ์และวิธีการ	31
อุปกรณ์	31
วิธีการ	35
ผลและวิจารณ์	39
สรุปและข้อเสนอแนะ	52
สรุป	52
ข้อเสนอแนะ	53
เอกสารและสิ่งอ้างอิง	54
ภาคผนวก	58
ภาคผนวก ก การคำนวณในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา	59
ภาคผนวก ข ผลการวิเคราะห์ธาตุองค์ประกอบในตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเครื่อง X-Ray Fluorescence (XRF)	62
ภาคผนวก ค ตัวอย่างการคำนวณการเตรียมกรดในขวดเก็บแก๊ส	64
ภาคผนวก ง การคำนวณอัตราส่วนโดยโมลระหว่างไอน้ำต่อคาร์บอน	66
ภาคผนวก จ ผลการวิเคราะห์จากเครื่องแก๊สโครมาโตกราฟี (GC)	68
ภาคผนวก ฉ การหา standard calibration curve จากเครื่องแก๊สโครมาโตกราฟี (GC)	87
ภาคผนวก ช การคำนวณผลได้ของแก๊สไฮโดรเจนจากผลที่ได้จากเครื่อง แก๊สโครมาโตกราฟี (GC)	91
ภาคผนวก ซ การเปรียบเทียบผลได้ของแก๊สไบโอไฮโดรเจนต่อน้ำหนักของชีวมวล	94
ประวัติการศึกษาและการทำงาน	97

## สารบัญตาราง

ตารางที่		หน้า
1	ผลการวิเคราะห์ธาตุองค์ประกอบแบบละเอียด ของชีวมวลชั่งข้าวโพด	11
2	การออกแบบการทดลองโดยโปรแกรม Minitab โดยได้แปรผันค่าอุณหภูมิ จาก 185-850 องศาเซลเซียส และอัตราส่วนโดยโมลระหว่างไอน้ำต่อคาร์บอน 7.5: 1-10.5: 1	37
3	ผลการวิเคราะห์ธาตุองค์ประกอบแบบละเอียด ของชั่งข้าวโพด	39
4	ผลการวิเคราะห์ธาตุองค์ประกอบแบบละเอียด ของน้ำมันชีวมวลวัฏภาค อินทรีย์ที่ได้จากชั่งข้าวโพด โดยใช้อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียสในการไพโรไลซิส	42
5	ผลการวิเคราะห์ธาตุองค์ประกอบแบบละเอียด ของน้ำมันชีวมวลวัฏภาคน้ำ ที่ได้จากชั่งข้าวโพด โดยใช้อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียสในการไพโรไลซิส	43
6	X-ray Fluorescence (XRF) เมื่อเติมโลหะลงบนตัวรองรับ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	44
7	แก๊สผลิตภัณฑ์จากกระบวนการรีฟอร์มมิงของสารละลายเอทานอลใน อัตราส่วนโดยโมลของไอน้ำต่อคาร์บอนเท่ากับ 10 :1 อุณหภูมิในการ เกิดปฏิกิริยา 750 องศาเซลเซียส	44
8	จำนวน โมลและเปอร์เซ็นต์ผลได้ของแก๊สไฮโดรเจนที่ได้จากกระบวนการ รีฟอร์มมิงสารละลายเอทานอลโดยใช้แก๊สนำพาสองชนิดคืออากาศและ ไนโตรเจน ซึ่งทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 230-750 องศาเซลเซียส และอัตราส่วน โดยโมลระหว่างไอน้ำต่อคาร์บอน 10: 1 โดยมี $\text{Cu-Ni-Sn}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ เป็น ตัวเร่งปฏิกิริยา	46
9	ผลได้ของแก๊สไฮโดรเจนจากกระบวนการรีฟอร์มมิงน้ำมันชีวมวลวัฏภาคน้ำ โดยการออกแบบการทดลองที่อุณหภูมิ 185-850 องศาเซลเซียส อัตราส่วน โดยโมลระหว่างไอน้ำต่อคาร์บอน 7.5-10: 1	48
10	ผลได้ของแก๊สไฮโดรเจนจากกระบวนการรีฟอร์มมิงน้ำมันชีวมวลวัฏภาคน้ำ ที่อุณหภูมิ 230 องศาเซลเซียส อัตราส่วน โดยโมลระหว่างไอน้ำต่อคาร์บอน 10.5-12: 1	51

## สารบัญตาราง (ต่อ)

ตารางผนวกที่		หน้า
ก1	มวลโมเลกุลของเกลือโลหะที่ใช้ในการทดลอง	60
จ1	พื้นที่ใต้กราฟ และเวลาที่เกิดฟิสิกของแก๊สมาตรฐานที่ปริมาตร 0.4 mL	69
จ2	พื้นที่ใต้กราฟ และเวลาที่เกิดฟิสิกของแก๊สมาตรฐานที่ปริมาตร 0.8 mL	70
จ3	พื้นที่ใต้กราฟ และเวลาที่เกิดฟิสิกของแก๊สมาตรฐานที่ปริมาตร 1.0 mL	71
จ4	พื้นที่ใต้กราฟ และเวลาที่เกิดฟิสิกของแก๊สมาตรฐานที่ปริมาตร 2.0 mL	72
จ5	พื้นที่ใต้กราฟ และเวลาที่เกิดฟิสิกของแก๊สมาตรฐานที่ปริมาตร 3.0 mL	73
จ6	พื้นที่ใต้กราฟ และเวลาที่เกิดฟิสิกของแก๊สผลิตภัณฑ์จากการรีฟอร์มมิงของ สารละลายเอทานอลแบบไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา	74
จ7	พื้นที่ใต้กราฟ และเวลาที่เกิดฟิสิกของแก๊สผลิตภัณฑ์จากการรีฟอร์มมิงของ สารละลายเอทานอลแบบใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	75
จ8	พื้นที่ใต้กราฟ และเวลาที่เกิดฟิสิกของแก๊สผลิตภัณฑ์จากการรีฟอร์มมิงของ สารละลายเอทานอลแบบใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{Cu-Ni}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	76
จ9	พื้นที่ใต้กราฟ และเวลาที่เกิดฟิสิกของแก๊สผลิตภัณฑ์จากการรีฟอร์มมิงของ สารละลายเอทานอลแบบใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{Cu-Ni-Sn}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	77
จ10	พื้นที่ใต้กราฟ และเวลาที่เกิดฟิสิกของแก๊สผลิตภัณฑ์จากการรีฟอร์มมิงของ น้ำมันชีวมวลวัฏภาคน้ำ โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{Cu-Ni-Sn}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ที่ อัตราส่วน โดยโมลระหว่างไอน้ำต่อคาร์บอน 7.5: 1 และอุณหภูมิ 490 องศา เซลเซียส	78
จ11	พื้นที่ใต้กราฟ และเวลาที่เกิดฟิสิกของแก๊สผลิตภัณฑ์จากการรีฟอร์มมิงของ น้ำมันชีวมวลวัฏภาคน้ำ โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{Cu-Ni-Sn}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ที่ อัตราส่วน โดยโมลระหว่างไอน้ำต่อคาร์บอน 8: 1 และอุณหภูมิ 230 องศา เซลเซียส	79

## สารบัญตาราง (ต่อ)

ตารางผนวกที่		หน้า
จ12	พื้นที่ได้กราฟ และเวลาที่เกิดฟิซของแก๊สผลิตภัณฑ์จากการรีฟอร์มมิงของน้ำมันชีวมวลวัฏภาคน้ำ โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Cu-Ni-Sn/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ที่อัตราส่วนโดยโมลระหว่างไอน้ำต่อคาร์บอน 8: 1 และอุณหภูมิ 750 องศาเซลเซียส	80
จ13	พื้นที่ได้กราฟ และเวลาที่เกิดฟิซของแก๊สผลิตภัณฑ์จากการรีฟอร์มมิงของน้ำมันชีวมวลวัฏภาคน้ำ โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Cu-Ni-Sn/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ที่อัตราส่วนโดยโมลระหว่างไอน้ำต่อคาร์บอน 9: 1 และอุณหภูมิ 185 องศาเซลเซียส	81
จ14	พื้นที่ได้กราฟ และเวลาที่เกิดฟิซของแก๊สผลิตภัณฑ์จากการรีฟอร์มมิงของน้ำมันชีวมวลวัฏภาคน้ำ โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Cu-Ni-Sn/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ที่อัตราส่วนโดยโมลระหว่างไอน้ำต่อคาร์บอน 9: 1 และอุณหภูมิ 490 องศาเซลเซียส	82
จ15	พื้นที่ได้กราฟ และเวลาที่เกิดฟิซของแก๊สผลิตภัณฑ์จากการรีฟอร์มมิงของน้ำมันชีวมวลวัฏภาคน้ำ โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Cu-Ni-Sn/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ที่อัตราส่วนโดยโมลระหว่างไอน้ำต่อคาร์บอน 9: 1 และอุณหภูมิ 850 องศาเซลเซียส	83
จ16	พื้นที่ได้กราฟ และเวลาที่เกิดฟิซของแก๊สผลิตภัณฑ์จากการรีฟอร์มมิงของน้ำมันชีวมวลวัฏภาคน้ำ โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Cu-Ni-Sn/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ที่อัตราส่วนโดยโมลระหว่างไอน้ำต่อคาร์บอน 10.5: 1 และอุณหภูมิ 490 องศาเซลเซียส	84
จ17	พื้นที่ได้กราฟ และเวลาที่เกิดฟิซของแก๊สผลิตภัณฑ์จากการรีฟอร์มมิงของน้ำมันชีวมวลวัฏภาคน้ำ โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Cu-Ni-Sn/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ที่อัตราส่วนโดยโมลระหว่างไอน้ำต่อคาร์บอน 10.5: 1 และอุณหภูมิ 230 องศาเซลเซียส	85

## สารบัญตาราง (ต่อ)

ตารางผนวกที่		หน้า
จ18	พื้นที่ใต้กราฟ และเวลาที่เกิดพิกของแก๊สผลิตภัณฑ์จากการรีฟอร์มมิงของน้ำมันชีวมวลวัฏภาคน้ำโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Cu-Ni-Sn/ $\gamma$ - $Al_2O_3$ ที่อัตราส่วนโดยโมลระหว่างไอน้ำต่อคาร์บอน 12: 1 และอุณหภูมิ 230 องศาเซลเซียส	86
ฉ1	โมลของแก๊สมาตรฐานคำนวณจากปริมาตรต่างๆ	88

## สารบัญภาพ

ภาพที่		หน้า
1	เปอร์เซ็นต์องค์ประกอบต่างๆของชีวมวลชนิดต่างๆ (ก) เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักเซลลูโลสของตัวอย่างพืชชนิดต่างๆ (ข) เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักเฮมิเซลลูโลสของตัวอย่างพืชชนิดต่างๆ (ค) เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักลิกนินของตัวอย่างพืชชนิดต่างๆ	6
2	โครงสร้างของเซลลูโลส	7
3	โครงสร้างของเฮมิเซลลูโลส	7
4	โครงสร้างของลิกนิน	8
5	เส้นทางการเกิดปฏิกิริยาเพื่อให้ได้ผลิตภัณฑ์แก๊สไฮโดรเจนจากกระบวนการรีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำของเอทิลีนไกลคอล	20
6	ปัจจัยที่มีผลต่อการเกิดผลิตภัณฑ์จากกระบวนการรีฟอร์มมิงของน้ำมันชีวมวลวัฏภาคน้ำ (ก) โลหะ (ข) ตัวรองรับ (ค) ความเป็นกรด-ด่าง (ง) ชนิดของชีวมวล	21
7	ประเภทของอุตสาหกรรมที่ใช้แก๊สไฮโดรเจน	27
8	ตัวเร่งปฏิกิริยา Süd Chemie เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาแบบใช้ในเชิงพาณิชย์	29
9	รูปแบบของเครื่องปฏิกรณ์และแพคเกจของตัวเร่งปฏิกิริยาภายในปฏิกรณ์	30
10	ภาพปฏิกรณ์ไฟโรไลซิสแบบสกรูในท่อแนวนอน	33
11	แผนภาพแสดงกระบวนการผลิตไบโอไฮโดรเจนด้วยกระบวนการรีฟอร์มมิง	34
12	เปอร์เซ็นต์น้ำหนักของซังข้าวโพดที่เหลือจากการสลายตัวที่อุณหภูมิต่างๆ ในเครื่อง TGA อัตราการให้ความร้อน 10 องศาต่อนาที ภายใต้บรรยากาศไนโตรเจน	40
13	น้ำมันชีวมวลจากการไฟโรไลซิสซังข้าวโพดด้วยปฏิกรณ์แบบสกรูในท่อแนวนอน โดยทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส	41
14	แผนภูมิแสดงผลได้ของแก๊สไฮโดรเจนจากกระบวนการรีฟอร์มมิงของสารละลายเอ-ทานอล ที่อุณหภูมิ 750 องศาเซลเซียส อัตราส่วนระหว่างไอน้ำต่อคาร์บอนเท่ากับ 10: 1	45

## สารบัญภาพ (ต่อ)

ภาพที่		หน้า
15	ผลได้ของแก๊สไฮโดรเจนที่ได้จากกระบวนการรีฟอร์มมิ่งน้ำมันชีวมวลวัฏภาคน้ำของซังข้าวโพดที่อุณหภูมิตั้งแต่ 185-850 องศาเซลเซียส และอัตราส่วนระหว่างไอน้ำต่อคาร์บอนตั้งแต่ 7.5-10.5: 1	49
16	สภาวะของอุณหภูมิและอัตราส่วนโดยโมลระหว่างไอน้ำต่อคาร์บอนที่ทำให้ผลได้ของไฮโดรเจนจากกระบวนการรีฟอร์มมิ่งน้ำมันชีวมวลวัฏภาคน้ำของซังข้าวโพดสูงสุด	49
<b>ภาพผนวกที่</b>		
ข1	ภาพแสดงผลการวิเคราะห์ธาตุองค์ประกอบในตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเครื่อง X-Ray Fluorescence (XRF)	63
จ1	การวิเคราะห์แก๊สมาตรฐานที่ปริมาตร 0.4 mL	69
จ2	การวิเคราะห์แก๊สมาตรฐานที่ปริมาตร 0.8 mL	70
จ3	การวิเคราะห์แก๊สมาตรฐานที่ปริมาตร 1.0 mL	71
จ4	การวิเคราะห์แก๊สมาตรฐานที่ปริมาตร 2.0 mL	72
จ5	การวิเคราะห์แก๊สมาตรฐานที่ปริมาตร 3.0 mL	73
จ6	การวิเคราะห์แก๊สผลิตภัณฑ์จากการรีฟอร์มมิ่งของสารละลายเอทานอลแบบไม่ใช่ตัวเร่งปฏิกิริยา	74
จ7	การวิเคราะห์แก๊สผลิตภัณฑ์จากการรีฟอร์มมิ่งของสารละลายเอทานอลแบบใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	75
จ8	การวิเคราะห์แก๊สผลิตภัณฑ์จากการรีฟอร์มมิ่งของสารละลายเอทานอลแบบใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Cu-Ni/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	76
จ9	การวิเคราะห์แก๊สผลิตภัณฑ์จากการรีฟอร์มมิ่งของสารละลายเอทานอลแบบใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Cu-Ni-Sn/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	77

## สารบัญภาพ (ต่อ)

ภาพผนวกที่		หน้า
จ10	การวิเคราะห์แก๊สผลิตภัณฑ์จากการรีฟอร์มมิงของน้ำมันชีวมวลวัฏภาคน้ำ โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Cu-Ni-Sn/ $\gamma$ - $Al_2O_3$ ที่อัตราส่วนโดยโมลระหว่างน้ำต่อคาร์บอน 7.5: 1 และอุณหภูมิ 490 องศาเซลเซียส	78
จ11	การวิเคราะห์แก๊สผลิตภัณฑ์จากการรีฟอร์มมิงของน้ำมันชีวมวลวัฏภาคน้ำ โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Cu-Ni-Sn/ $\gamma$ - $Al_2O_3$ ที่อัตราส่วนโดยโมลระหว่างน้ำต่อคาร์บอน 8: 1 และอุณหภูมิ 230 องศาเซลเซียส	79
จ12	การวิเคราะห์แก๊สผลิตภัณฑ์จากการรีฟอร์มมิงของน้ำมันชีวมวลวัฏภาคน้ำ โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Cu-Ni-Sn/ $\gamma$ - $Al_2O_3$ ที่อัตราส่วนโดยโมลระหว่างน้ำต่อคาร์บอน 8: 1 และอุณหภูมิ 750 องศาเซลเซียส	80
จ13	การวิเคราะห์แก๊สผลิตภัณฑ์จากการรีฟอร์มมิงของน้ำมันชีวมวลวัฏภาคน้ำ โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Cu-Ni-Sn/ $\gamma$ - $Al_2O_3$ ที่อัตราส่วนโดยโมลระหว่างน้ำต่อคาร์บอน 9: 1 และอุณหภูมิ 185 องศาเซลเซียส	81
จ14	การวิเคราะห์แก๊สผลิตภัณฑ์จากการรีฟอร์มมิงของน้ำมันชีวมวลวัฏภาคน้ำ โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Cu-Ni-Sn/ $\gamma$ - $Al_2O_3$ ที่อัตราส่วนโดยโมลระหว่างน้ำต่อคาร์บอน 9: 1 และอุณหภูมิ 490 องศาเซลเซียส	82
จ15	การวิเคราะห์แก๊สผลิตภัณฑ์จากการรีฟอร์มมิงของน้ำมันชีวมวลวัฏภาคน้ำ โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Cu-Ni-Sn/ $\gamma$ - $Al_2O_3$ ที่อัตราส่วนโดยโมลระหว่างน้ำต่อคาร์บอน 9: 1 และอุณหภูมิ 850 องศาเซลเซียส	83
จ16	การวิเคราะห์แก๊สผลิตภัณฑ์จากการรีฟอร์มมิงของน้ำมันชีวมวลวัฏภาคน้ำ โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Cu-Ni-Sn/ $\gamma$ - $Al_2O_3$ ที่อัตราส่วนโดยโมลระหว่างน้ำต่อคาร์บอน 10.5: 1 และอุณหภูมิ 490 องศาเซลเซียส	84
จ17	การวิเคราะห์แก๊สผลิตภัณฑ์จากการรีฟอร์มมิงของน้ำมันชีวมวลวัฏภาคน้ำ โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Cu-Ni-Sn/ $\gamma$ - $Al_2O_3$ ที่อัตราส่วนโดยโมลระหว่างน้ำต่อคาร์บอน 10.5: 1 และอุณหภูมิ 230 องศาเซลเซียส	85

## สารบัญภาพ (ต่อ)

ภาพผนวกที่		หน้า
จ18	การวิเคราะห์แก๊สผลิตภัณฑ์จากการรีฟอร์มมิงของน้ำมันซีวมวลวิฤภาคน้ำ โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Cu-Ni-Sm $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ที่อัตราส่วนโดยโมลระหว่างน้ำต่อ คาร์บอน 12: 1 และอุณหภูมิ 230 องศาเซลเซียส	86
ฉ1	Standard calibration curve ของแก๊สไฮโดรเจน	89
ฉ2	Standard calibration curve ของแก๊สมีเทน	89
ฉ3	Standard calibration curve ของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์	90
ฉ4	Standard calibration curve ของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์	90

## การผลิตไบโอไฮโดรเจนจากน้ำมันชีวมวลด้วยปฏิกิริยารีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำ ออโตเทอร์มัลรีฟอร์มมิง และปฏิกิริยาอวเทอร์แก๊สชิฟท์

### Biohydrogen Production from Bio-oil using Steam Reforming, Autothermal Reforming and Water-gas Shift Reactions

#### คำนำ

จากปัญหาปริมาณเชื้อเพลิงที่กำลังจะหมดไป การพัฒนาพลังงานทดแทนที่ได้จากสิ่งมีชีวิต นอกจากจะเป็นการลดปริมาณการใช้เชื้อเพลิงฟอสซิลแล้วยังเป็นการลดปริมาณแก๊สพิษที่แพร่ในอากาศอีกด้วย พลังงานทดแทนที่ได้จากแหล่งพลังงานธรรมชาติมีข้อดีคือเมื่อใช้แล้วธรรมชาติสามารถสร้างทดแทนได้ อาทิ พลังงานแสงอาทิตย์ ลม น้ำ พลังงานชีวมวล และพลังงานใต้พื้นพิภพ แต่ที่น่าสนใจมากคือพลังงานจากชีวมวล เนื่องจากชีวมวลอาจได้จากสิ่งของเหลือใช้ทางการเกษตร ซึ่งเป็นการลดปริมาณขยะอีกทั้งยังเป็นการเพิ่มมูลค่าของผลผลิตทางการเกษตรอีกด้วย

แต่เดิมชีวมวลถูกใช้ในการเผาให้ความร้อนโดยตรงในการทำอาหารในภาคครัวเรือนและใช้ให้ความร้อนเพื่อใช้ในการผลิตกระแสไฟฟ้าในโรงงานอุตสาหกรรม การเผาชีวมวลโดยตรงเพื่อให้ได้พลังงานความร้อนจากปฏิกิริยาการเผาไหม้มักนิยมใช้ชีวมวลที่ได้จากต้นไม้ซึ่งมีองค์ประกอบเป็น ลิกนิน เซลลูโลส และเฮมิเซลลูโลส ชีวมวลประเภทนี้อาจหมายถึง พวงเศษซากที่เหลือจากการเกษตรที่มนุษย์ไม่สามารถนำมาบริโภค หรือ ใช้ประโยชน์ได้ ซึ่งเป็นการลดปริมาณขยะจากการเกษตร แต่การเผาไหม้ชีวมวลโดยตรงนอกจากจะสูญเสียพลังงานความร้อนแล้วยังก่อให้เกิดแก๊ส คาร์บอนไดออกไซด์ และคาร์บอนมอนอกไซด์ ซึ่งเป็นแก๊สเรือนกระจกส่งผลกระทบต่อสิ่งแวดล้อม จึงมีความจำเป็นต้องพัฒนาการใช้ประโยชน์จากชีวมวลด้วยวิธีอื่นที่ลดอัตราการสูญเสียพลังงานความร้อนการเกิดมลภาวะลง หนึ่งในวิธีนั้นคือการแปรรูปชีวมวลให้อยู่ในรูปน้ำมันชีวมวล

การแปรรูปชีวมวลให้อยู่ในรูปน้ำมันชีวมวลยังเป็นการลดการใช้พื้นที่ในการขนส่งอีกด้วย การแปรรูปชีวมวลนั้นอาจทำได้โดย กระบวนการไพโรไลซิส แก๊สซิฟิเคชัน และการหมัก เป็นต้น โดยแต่ละวิธีมีผลิตภัณฑ์ที่ได้ และข้อดีข้อเสียต่างกันไป

น้ำมันชีวมวลนอกจากจะนำไปใช้เป็นเชื้อเพลิงโดยตรงแล้ว ยังสามารถนำไปเป็นสารตั้งต้นในการผลิตแก๊สไฮโดรเจนโดยผลิตผ่านกระบวนการ thermal cracking, steam reforming และ water gas shift เป็นต้น ซึ่งแก๊สไฮโดรเจน ( $H_2$ ) เป็นแหล่งพลังงานที่สะอาดและยั่งยืน ซึ่งเป็นวัตถุดิบที่มีความสำคัญในทางอุตสาหกรรมเคมี และอาจสามารถใช้เป็นเชื้อเพลิงสำหรับการขนส่งและผลิตกระแสไฟฟ้าจากเซลล์เชื้อเพลิงได้ ในปัจจุบันกระบวนการที่ใช้สำหรับผลิตไฮโดรเจนมีมากมาย ได้แก่ กระบวนการ steam reforming ด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาจากแก๊สธรรมชาติ กระบวนการ partial oxidation ของน้ำมันหนักและ coal gasification เป็นต้น (Chaubey *et.al.*2013)

อย่างไรก็ตามการผลิตไฮโดรเจนจากผลิตภัณฑ์ปิโตรเลียมจะมีการปล่อยแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ ( $CO_2$ ) ออกสู่สิ่งแวดล้อมในปริมาณมากส่งผลให้เกิดปัญหาสิ่งแวดล้อมและภาวะเรือนกระจกตามมา

ดังนั้นในงานวิจัยนี้จึงสนใจศึกษาการผลิตไบโอไฮโดรเจนจากน้ำมันชีวมวล ซึ่งน้ำมันชีวมวลเป็นผลผลิตที่ได้จากกระบวนการไพโรไลซิสโดยมากมักใช้เศษวัสดุที่เหลือทิ้งจากการเกษตรมาทำการไพโรไลซิสเพื่อลดปริมาณขยะและเป็นการเพิ่มมูลค่าของวัสดุทางการเกษตรอีกด้วย อย่างไรก็ตามแม้ว่าการผลิตแก๊สไฮโดรเจนโดยกระบวนการรีฟอร์มมิ่งด้วยไอน้ำ และปฏิกิริยาออคโตเรอร์แก๊สซิฟท์ ทำให้ได้แก๊สไฮโดรเจนเป็นผลิตภัณฑ์หลักก็ตามแต่ผลิตภัณฑ์ที่ได้เพิ่มมาด้วยกลับเป็นแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ และแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ จึงจำเป็นต้องหาทางนำแก๊สดังกล่าวมาใช้ประโยชน์ ซึ่งจากปฏิกิริยาออคโตเรอร์แก๊สซิฟท์มีการใช้แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์เป็นสารตั้งต้นในการเกิดปฏิกิริยาและทำให้ค่าผลได้ของแก๊สไฮโดรเจนสูงขึ้น และกระบวนการนี้ นอกจากเกิดปฏิกิริยาควบคุมความร้อนเพื่อใช้ในการสลายโมเลกุลของสารตั้งต้นแล้วยังคายพลังงานออกมาในรูปแบบพลังงานความร้อนด้วยทำให้ช่วยลดการใช้พลังงานในการผลิตไบโอไฮโดรเจน จึงเป็นการใช้ประโยชน์จากชีวมวลในการผลิตแก๊สไฮโดรเจนสูงสุด

เนื่องจากน้ำมันชีวมวลมีปริมาณออกซิเจนที่สูงอีกทั้งยังมีสารประกอบจำพวกแอลกอฮอล์อยู่เป็นจำนวนมาก ในงานวิจัยนี้จึงเลือกใช้เอทานอลเป็นสารตั้งต้นแบบ โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Cu-Ni-Sn/ $\gamma$ - $Al_2O_3$  เนื่องจากในงานวิจัยของ Wang *et al.* (2010) ได้ทำการศึกษาการทำปฏิกิริยารีฟอร์มมิ่งด้วยไอน้ำ ของไดเมทิลอีเทอร์ โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Cu-Ni/ $\gamma$ - $Al_2O_3$  เผยให้เห็นว่าโลหะ Ni ช่วยส่งเสริมการกระจายตัวของโลหะ Cu ซึ่งจะช่วยให้เพิ่มการทำงานร่วมกันระหว่างอนุภาคของโลหะ Cu กับตัวรองรับ  $\gamma$ - $Al_2O_3$  อีกทั้งยังยับยั้งการเกิด sintering ของโลหะ Cu อีกด้วย และ Shabaker *et*

al. (2004) ศึกษากระบวนการ รีฟอร์มมิงน้ำมันชีวมวลวัฏภาคน้ำ โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาตัดแปลง Sn-Ni กับตัวรองรับ  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  ซึ่งการเติมโลหะ Sn ลงในโลหะ Ni มีส่วนสำคัญอย่างยิ่งต่อการลดลงของการเกิดมีเทน (methane formation) จากการสลายของพันธะระหว่าง C-O ในขณะที่ส่งเสริมการสลายพันธะระหว่าง C-C ซึ่งส่งผลให้เกิดปฏิกิริยาการเกิดไฮโดรเจน (hydrogen formation)

การผลิตน้ำมันชีวมวลควรทำที่แหล่งของวัตถุดิบเพื่อเปลี่ยนวัตถุดิบปริมาณใหญ่สู่น้ำมันชีวมวลซึ่งมีปริมาณลดลงมากและประหยัดค่าขนส่ง โดยขนส่งในรูปแบบน้ำมันชีวมวลแทนชีวมวลสู่โรงงานผลิตไบโอดีเซลซึ่งโรงงานนี้ควรตั้งอยู่ ณ แหล่งที่ต้องการใช้ไฮโดรเจนปริมาณมาก เช่น หน่วยปรับปรุงคุณภาพน้ำมัน ซึ่งการผลิตน้ำมันชีวมวลในประเทศแคนาดาได้มีการผลิตเชิงพาณิชย์แล้วและมีความต้องการผลิตไบโอดีเซลเพื่อใช้ในการปรับปรุงคุณภาพน้ำมันบิโทูเมนหรือน้ำมันหนัก (heavy oil) ให้มีคุณภาพสูงขึ้นสามารถเพิ่มมูลค่าของน้ำมันหนักได้ อีกทั้งยังเป็นการลดคาร์บอนฟุตพริ้นต์ด้วย (Sarkar and Kumar, 2010)

ในประเทศไทยมีความเหมาะสมในการผลิตน้ำมันชีวมวลและไบโอดีเซลมาก เนื่องจากเป็นประเทศเกษตรกรรมมีขยะทางการเกษตรจำนวนมากตลอดทั้งปี การผลิตไบโอดีเซลจากชีวมวลจึงเป็นการเพิ่มมูลค่าของผลิตภัณฑ์ที่เหลือใช้จากการเกษตร และไบโอดีเซลที่ผลิตได้ยังสามารถใช้ปรับปรุงคุณภาพน้ำมันชีวมวลให้มีคุณภาพดีเหมาะสมกับการใช้เป็นพลังงานทดแทนสำหรับการขนส่ง และเป็นการเพิ่มมูลค่าของน้ำมันชีวมวลอีกด้วย

## วัตถุประสงค์

1. ผลิตน้ำมันชีวมวล (bio-oil) ด้วยปฏิกรณ์ไพโรไลซิสขับเคลื่อนด้วยสกรูแบบต่อเนื่อง
2. ผลิตแก๊สไฮโดรเจน จากน้ำมันชีวมวลด้วยปฏิกิริยา steam reforming, water gas shift และ autothermal reforming โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Cu-Ni-Sn / $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

## ขอบเขตการวิจัย

1. ใช้น้ำมันชีวมวลที่ผลิตจากชังข้าวโพด
2. อัตราส่วนโดยโมลไอน้ำ (S) ต่อปริมาณคาร์บอน (C) เท่ากับ 10: 1
3. อัตราการไหลของอากาศต่อน้ำมันชีวมวลไม่เกิน 200 cm<sup>3</sup>/min
4. ศึกษาผลของอุณหภูมิต่อการเกิดปฏิกิริยาที่อุณหภูมิไม่เกิน 900°C

## ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

1. นำชังข้าวโพดวัตถุดิบเหลือทิ้งทางการเกษตรที่ผลิตได้ภายในประเทศมาแปรรูปเป็นเชื้อเพลิง
2. ทราบภาวะที่เหมาะสมในการผลิตแก๊สไบโอไฮโดรเจน โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Cu-Ni-Sn/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> เพื่อให้ได้ผลได้ของแก๊สไบโอไฮโดรเจนสูงที่สุด
3. เพื่อใช้ประโยชน์จากน้ำมันชีวมวลวัตถุดิบ โดยการแปรให้อยู่ในรูปแบบแก๊สไบโอไฮโดรเจน

## การตรวจเอกสาร

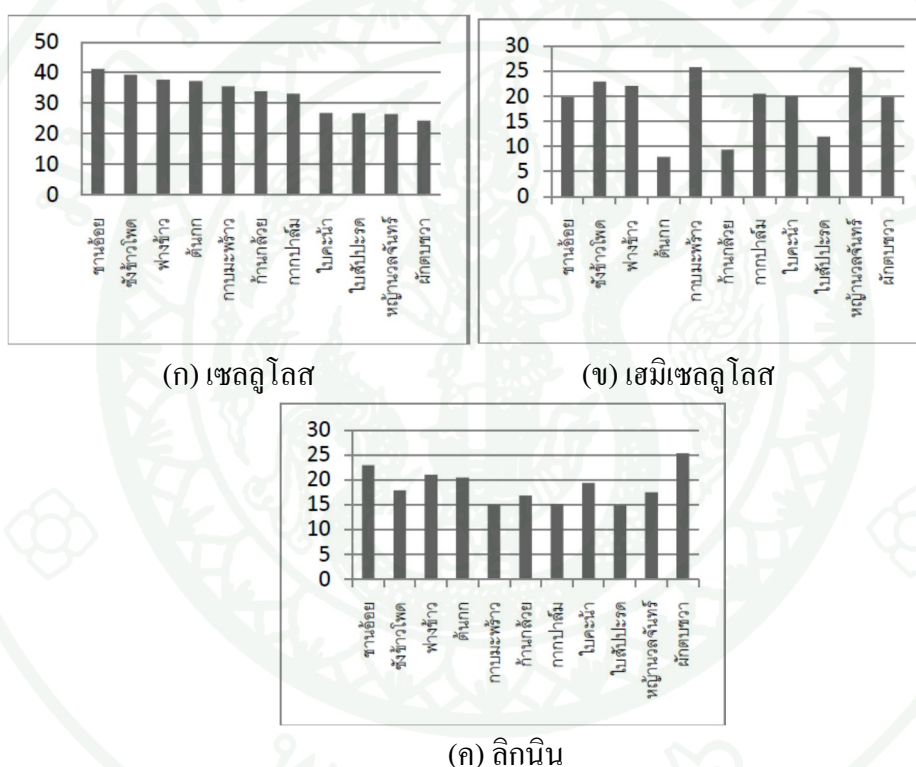
### ชีวมวล

ชีวมวล คือ สารอินทรีย์ที่เป็นแหล่งกักเก็บพลังงานจากธรรมชาติเพื่อใช้ในการเจริญเติบโตของพืชที่สามารถนำมาใช้ในการผลิตพลังงานหรือให้พลังงานได้ โดยมากชีวมวลที่ได้มักมาจากพืชเศรษฐกิจเนื่องจากเป็นพืชที่มีการเพาะปลูกที่แพร่หลายและมีจำนวนมาก โดยที่ชีวมวลส่วนมากเป็นขยะจากการเพาะปลูกที่เหลือทิ้ง รอกการกำจัด หรือรอกหมักเป็นปุ๋ยเพื่อใช้ในการเพาะปลูกต่อไป ซึ่งในอดีตนิยมกำจัดชีวมวลด้วยการเผาเพื่อให้ความร้อนโดยตรงเพื่อใช้ประโยชน์จากความร้อนจากการเผาไหม้ โดยชีวมวลแต่ละประเภทจะให้พลังงานจากการเผาไหม้แตกต่างกัน ตามลักษณะองค์ประกอบต่างๆ ของชีวมวลแต่ละชนิด และสัดส่วนความชื้นที่สะสมอยู่ในชีวมวล โดยทั่วไปแล้วองค์ประกอบต่างๆของชีวมวลจะมีเซลลูโลส เฮมิเซลลูโลส และลิกนิน โดยชีวมวลแต่ละชนิดจะมีองค์ประกอบต่างๆที่แตกต่างกันตามภาพที่ 1

เซลลูโลส ( $C_6H_{10}O_5$ )<sub>n</sub> เป็นสารประกอบอินทรีย์ที่เกิดจากกลูโคสประมาณ 50,000 โมเลกุลมาเชื่อมต่อกันเป็นสายยาว แต่ละสายของเซลลูโลสเรียงขนานกันไป มีแรงยึดเหนี่ยวระหว่างสายทำให้มีลักษณะเป็นเส้นใย พบเฉพาะในพืช ไม่พบในเซลล์สัตว์ เซลลูโลสไม่ละลายน้ำเมื่อถูกทำให้แตกตัวจะได้น้ำตาลกลูโคสจำนวนมาก โครงสร้างของเซลลูโลสเป็นดังภาพที่ 2

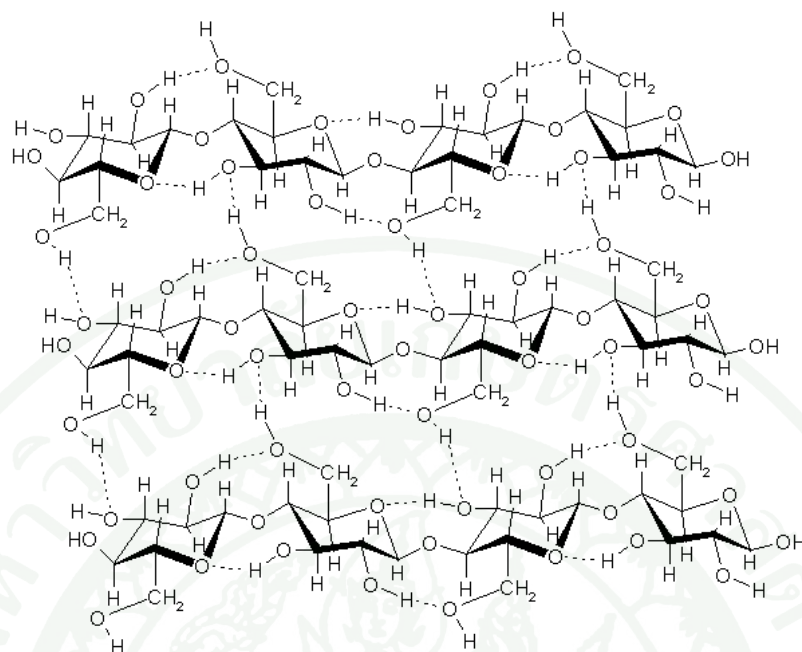
เฮมิเซลลูโลส (hemicellulose) เป็นคาร์โบไฮเดรต (carbohydrate) ประเภทพอลิแซ็กคาไรด์ (polysaccharide) เป็นองค์ประกอบในผนังเซลล์ของพืชที่อยู่ร่วมกับเซลลูโลสพบมากในผัก และผลไม้ โมเลกุลของเฮมิเซลลูโลส เป็น heteropolysaccharide ที่ประกอบด้วยน้ำตาลหลายชนิด มีน้ำตาลไซโลส (xylose) เชื่อมต่อกันด้วยพันธะไกลโคไซด์ (glycosidic bond) ที่ตำแหน่ง บีตา (1-4) เป็นโซ่หลัก อาจมีน้ำตาลแมนโนส (mannose) กาแล็กโทส (galactose) หรือกลูโคส (glucose) มาต่อกันเป็นโซ่หลักด้วยและมีน้ำตาลชนิดอื่นมาต่อกันเป็นโซ่สาขา หรือโซ่แขนงได้แก่ น้ำตาลอะราบินโนส (arabinose) กรดกลูคูโรนิก (glucuronic acid) เฮมิเซลลูโลส จัดเป็นเส้นใยอาหาร (dietary fiber) ที่ไม่ละลายน้ำ สามารถละลายได้ในสารละลายต่างเจือจาง เฮมิเซลลูโลส มีลักษณะโซ่โมเลกุลที่แตกต่างกันมากกว่า 250 แบบ จำแนกตามชนิดของน้ำตาลที่เป็นองค์ประกอบ เฮมิเซลลูโลสมีโครงสร้างดังภาพที่ 3

ลิกนิน (Lignin) หรือ lignen เป็นสารเคมีที่มีความซับซ้อนมากที่สุดที่เป็นส่วนหนึ่งของผนังเซลล์ของพืช และสาหร่ายบางชนิด คำว่าลิกนินเป็นที่รู้จักใน ค.ศ. 1819 โดย de Candolle ลิกนินเป็นสารประกอบเชิงซ้อนที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูง มักพบอยู่ร่วมกับเซลลูโลส ลิกนินเป็นสารที่ประกอบด้วยคาร์บอน ไฮโดรเจน และ ออกซิเจนรวมกันเป็นหน่วยย่อยหลายชนิด ลิกนินมีโครงสร้างเป็นอะโรมาติก มีน้ำหนักโมเลกุลระหว่าง 1,000-4,500 ดาลตัน ลิกนินไม่ละลายน้ำไม่มีสมบัติทางการยืดหยุ่นเพราะฉะนั้นจึงทำให้พืชที่มีลิกนินมากมีความแข็งแรงทนทาน ลิกนินไม่สลายทั้งในกรดและด่างแก่ โครงสร้างของลิกนินมีลักษณะตามภาพที่ 4



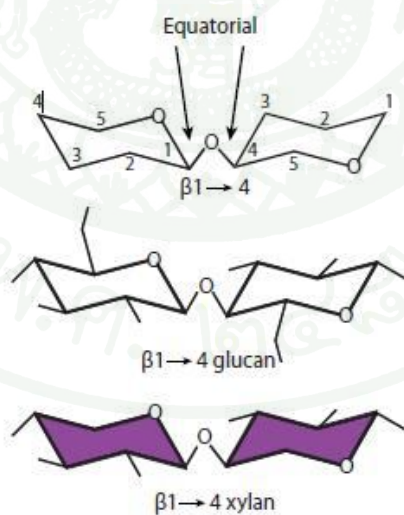
ภาพที่ 1 เเปอร์เซ็นต์องค์ประกอบต่างๆของชีวมวลชนิดต่างๆ (ก) เเปอร์เซ็นต์โดยมวลเซลลูโลสของตัวอย่างพืชชนิดต่างๆ (ข) เเปอร์เซ็นต์โดยมวลเฮมิเซลลูโลสของตัวอย่างพืชชนิดต่างๆ (ค) เเปอร์เซ็นต์โดยมวลลิกนินของตัวอย่างพืชชนิดต่างๆ

ที่มา: วิทวัส และ กฤษณเวช (2554)



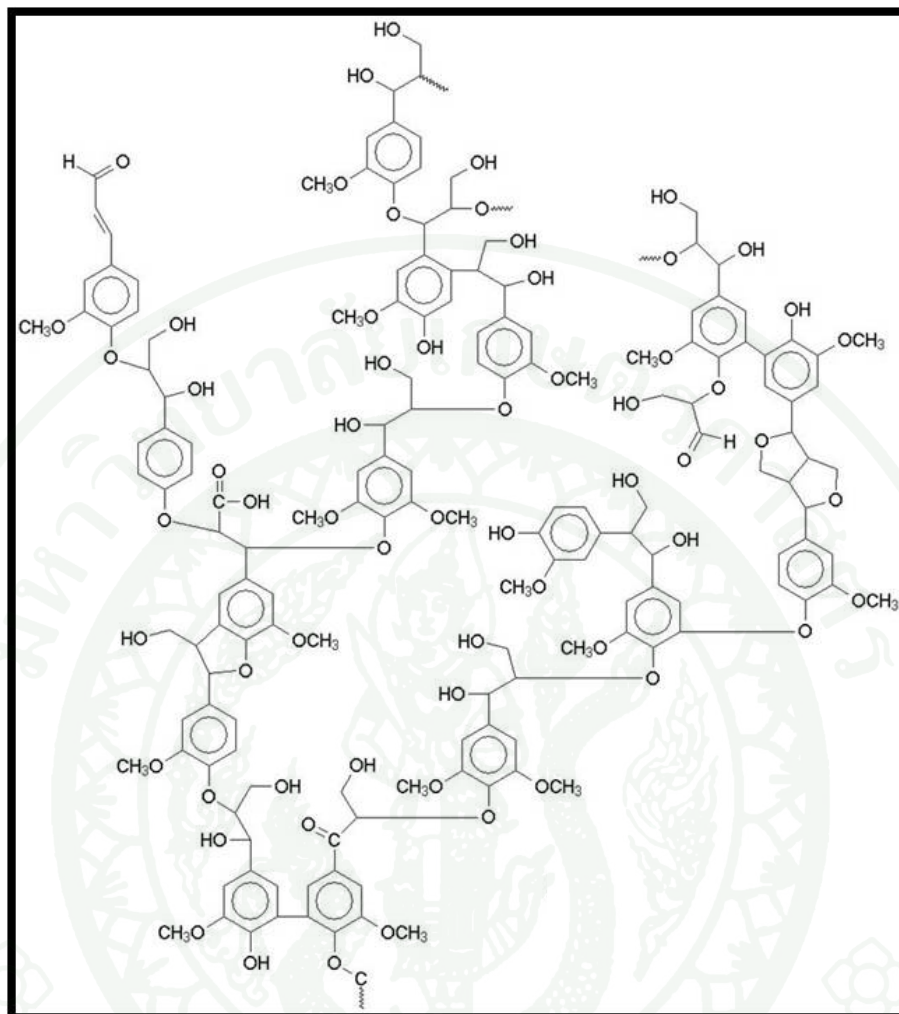
ภาพที่ 2 โครงสร้างของเซลลูโลส

ที่มา: Teaching and Learning Package University of Cambridge (2013)



ภาพที่ 3 โครงสร้างของเฮมิเซลลูโลส

ที่มา: Scheller and Ulvskov (2010)



ภาพที่ 4 โครงสร้างของลิกนิน

ที่มา: Plant Structure and Function University of Waikato (2014)

นอกจากนี้แล้วชีวมวลยังมีขี้เถ้า (ash) เป็นองค์ประกอบอีกด้วย ขี้เถ้าคือส่วนที่เผาไหม้ไม่ได้ ชีวมวลส่วนใหญ่จะมีขี้เถ้าประมาณ 1-3 เปอร์เซ็นต์ยกเว้นแกลบและฟางข้าวจะมีสัดส่วนขี้เถ้าประมาณ 10-20 เปอร์เซ็นต์ซึ่งจะมีปัญหาการเผาไหม้และกำจัดพอสมควร

## ข้าวโพด

### 1. ข้อมูลทั่วไป

ข้าวโพด (ชื่อวิทยาศาสตร์: *Zea Mays* Linn) เป็นพืชตระกูลเดียวกับหญ้ามีลำต้นสูงประมาณ 2.2 เมตร ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของลำต้นประมาณ 0.5 - 2.0 นิ้ว ปัจจุบันนิยมปลูกแพร่หลายในแถบอเมริกา แคนาดา สามารถปลูกได้ในสภาพที่ภูมิอากาศแตกต่างกันมาก ๆ เป็นแหล่งอาหารที่สำคัญของสัตว์ เมล็ดจากฝักใช้เป็นอาหารคนและสัตว์ ซึ่งข้าวโพดใช้เป็นอาหารสัตว์ได้ ลำต้นและใบใช้ในกระบวนการหมักเพื่อผลิตเอทานอล ซึ่งข้าวโพดยังเป็นชีวมวลชนิดลิกโนเซลลูโลสที่ใช้กันอย่างแพร่หลาย

### 2. ลักษณะทางพฤกษศาสตร์

ข้าวโพดเป็นพืชจำพวกหญ้า รากชั่วคราว เรียกว่า 'ไพรี' หลังจากข้าวโพดเจริญเติบโตได้ประมาณ 7 - 10 วัน รากถาวรจะงอกขึ้นรอบ ๆ ในระดับใต้พื้นดินประมาณ 1-2 นิ้ว รากของข้าวโพดเป็นระบบรากฝอย ลำต้นสดมีสีเขียว ใบ ขาวรี เป็นเส้นตรงปลายแหลม ยาวประมาณ 30-100 ซม. เส้นกลางของใบจะเห็นได้ชัด ตรงขอบใบมีขนอ่อนๆ มีสีเขียวใบ ลักษณะของใบรวมทั้งสีของใบแตกต่างกันไป แล้วแต่ชนิดของพันธุ์ บางพันธุ์ใบสีเขียว บางพันธุ์ใบสีม่วงและบางพันธุ์ใบลาย จำนวนใบก็เช่นเดียวกันอาจมีตั้งแต่ 8-48 ใบ ฝักข้าวโพดเกิดจากการผสมกันของดอกข้าวโพดที่มีดอกตัวผู้และดอกตัวเมียอยู่ในต้นเดียวกัน ฝักเกิดจากดอกตัวเมียที่เจริญเติบโตแล้ว ฝักอ่อนจะมีสีเขียว พอแก่เป็นสีน้ำตาล

### 3. ชนิดของข้าวโพด

โดยทั่วไปข้าวโพดจัดออกเป็น 5 กลุ่ม คือ

#### 3.1 ข้าวโพดเลี้ยงสัตว์ (Field Corn)

ปัจจุบันเรียก ข้าวโพดหัวนูน (Dent Corn) และข้าวโพดหัวแข็ง (Flint Corn) ซึ่งเป็นการเรียกตามลักษณะของเมล็ด ข้าวโพดชนิดนี้เมื่อเมล็ดแห้งแล้ว ตรงส่วนหัวบนสุดจะมีรอยนูนลงไป

### 3.2 ข้าวโพดหวาน (Sweet Corn)

เป็นข้าวโพดที่คนใช้รับประทาน ไม่มีการแปรรูป เมล็ดมักจะใสและเหี่ยวเมื่อแก่เต็มที่ เพราะมีน้ำตาลมาก ก่อนที่จะสุกจะมีรสหวานมากกว่าชนิดอื่นๆ จึงเรียกข้าวโพดหวาน มีหลายสายพันธุ์แพร่กระจายไปตามแหล่งเพาะปลูก เป็นข้าวโพดที่มีราคาสูงที่สุด

### 3.3 ข้าวโพดคั่ว (Pop Corn)

เป็นข้าวโพดที่คนใช้รับประทาน ไม่มีการแปรรูป เมล็ดค่อนข้างแข็ง เมื่อแก่จัดสามารถนำมาตากแห้งแล้วอบทำเป็นคั่วได้

### 3.4 ข้าวโพดแป้ง (Flour Corn)

เมล็ดมีสีหลายชนิด เช่น ขาว (ขุ่น ๆ หรือปนเหลืองนิด ๆ) หรือสีน้ำเงินคล้ำหรือมีทั้งสีขาวและสีน้ำเงินคล้ำ ในฝักเดียวกันเนื่องจากกลายพันธุ์พวกที่มีเมล็ดสีคล้ำและพวกกลายพันธุ์เรียกว่าข้าวโพดอินเดียนแดง (squaw corn) หรือเรียกได้อีกชื่อว่า ข้าวโพดพันธุ์พื้นเมือง (native corn) เป็นข้าวโพดที่มีคาร์โบไฮเดรตเป็นองค์ประกอบสูง มีแป้งมากเหมาะสำหรับนำมาทำเป็นแป้งข้าวโพด

### 3.5 ข้าวโพดเทียน (Waxy Corn)

เป็นข้าวโพดที่คนใช้รับประทาน จะมีลักษณะเฉพาะคือ นุ่มเหนียว ขนาดของเมล็ดขึ้นอยู่กับพันธุ์ ฝักจะมีขนาดเล็ก เมล็ดมีความเป็นเงา มีแป้งอยู่จำนวนมาก โดยทั่วไปเมล็ดจะมีเส้นผ่านศูนย์กลางอยู่ในช่วง 0.5 - 0.8 เซนติเมตร

## 4. องค์ประกอบทางกายภาพของซังข้าวโพด

องค์ประกอบของธาตุของซังข้าวโพดจากการวิเคราะห์ด้วยเครื่อง elemental analyzer ประกอบด้วย ธาตุคาร์บอน (C) ไฮโดรเจน (H) ไนโตรเจน (N) ออกซิเจน (O) และซัลเฟอร์ (S) รวมถึงค่าพลังงานความร้อน และสูตรอย่างง่าย พบว่าซังข้าวโพดมี C 45.52%, H 6.10%, N

0.28%, S 0.18% และ O 47.92% โดยน้ำหนัก โดยมีปริมาณคาร์บอน และออกซิเจนสูง ส่วนไนโตรเจน และซัลเฟอร์ค่อนข้างต่ำ อัตราส่วนโดยโมลของ H/C ของซังข้าวโพดมีค่าเท่ากับ 1.60 และอัตราส่วนโดยโมลของ O/C มีค่าเท่ากับ 0.79 องค์ประกอบทางเคมีโดยเฉลี่ยของสารชีวมวลของซังข้าวโพด สามารถแสดงเป็นสูตรอย่างง่ายได้ดังนี้ คือ  $\text{CH}_{1.60}\text{O}_{0.79}\text{N}_{0.005}$  ส่วนค่าพลังงานความร้อนของซังข้าวโพดเท่ากับ 16.84 เมกกะจูลต่อกิโลกรัม ดังแสดงในตารางที่ 1

ตารางที่ 1 ผลการวิเคราะห์ธาตุองค์ประกอบแบบละเอียด ของชีวมวลซังข้าวโพด

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	1.60
O/C molar ratio	0.79
Empirical formula	$\text{CH}_{1.60}\text{O}_{0.79}\text{N}_{0.005}$
Heating value (MJ/kg)	16.84

ที่มา: อภิชาติ (2555)

## 5. กระบวนการแปรรูปชีวมวล

พลังงานชีวมวล คือ การแปลงพลังงานแสงอาทิตย์ที่พืชนำมาใช้ในการสังเคราะห์แสงเพื่อใช้ในการเจริญเติบโต เกิดเป็นผลผลิตทางการเกษตรส่วนที่เหลือซึ่งสามารถนำชีวมวลมาแปรสภาพเป็นพลังงานในรูปแบบต่างๆ โดยผ่านกระบวนการ ดังต่อไปนี้

1. กระบวนการเปลี่ยนองค์ประกอบทางเคมีโดยใช้ความร้อน (thermochemical conversion process)
2. กระบวนการเปลี่ยนองค์ประกอบทางชีวเคมี (biochemical conversion)

ในงานวิจัยนี้ได้ศึกษากระบวนการเปลี่ยนองค์ประกอบทางเคมีโดยใช้ความร้อน ซึ่งแบ่งได้ดังนี้

### 5.1 การเผาไหม้โดยตรง (Direct Combustion)

เป็นกระบวนการใช้ออกซิเจนในอากาศเป็นองค์ประกอบ ในการเกิดปฏิกิริยาสันดาป โดยจะเกิดปฏิกิริยาอย่างสมบูรณ์หรือไม่สมบูรณ์นั้นขึ้นอยู่กับปริมาณออกซิเจนที่ใช้ในปฏิกิริยาสันดาป หากเกิดปฏิกิริยาสันดาปสมบูรณ์ผลิตภัณฑ์ที่ได้จะมีเพียงแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์และน้ำเท่านั้น แต่หากปฏิกิริยาสันดาปเกิดไม่สมบูรณ์จะได้แก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์เพิ่มมาด้วย กระบวนการนี้เป็นกระบวนการที่นิยมใช้กันมาแต่ดั้งเดิมเนื่องจากเป็นกระบวนการที่ง่ายและไม่ซับซ้อน โดยมีการใช้ในรูปแบบถ่านไม้ หรือฟืน และยังคงใช้กันอยู่จนถึงปัจจุบัน โดยเฉพาะอย่างยิ่งในแถบชนบทของประเทศที่กำลังพัฒนา แต่มีข้อเสียคือการเสียความร้อนจากเตาที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยาสันดาปทำให้ประสิทธิภาพของการเผาไหม้ต่ำ และก่อให้เกิดแก๊สเรือนกระจกอีกด้วย

### 5.2 กระบวนการไพโรไลซิส (Pyrolysis Process)

เป็นกระบวนการสลายอนุภาคของชีวมวล ด้วยกระบวนการความร้อนเคมีโดยจำกัดปริมาณอากาศ (destructive distillation) ผลผลิตที่ได้จากการไพโรไลซิสขึ้นอยู่กับอุณหภูมิ ความดัน วิธีการไพโรไลซิส ชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยาเคมี (ในกรณีที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเคมี) ปริมาณความชื้นที่อยู่ในชีวมวล และชนิดของชีวมวล โดยทั่วไปผลผลิตหลักที่ได้มี 3 สถานะ คือ ของแข็ง ผลผลิตมักอยู่ในรูปของถ่านคาร์บอน (charcoal) และ ขี้เถ้า (ash) ของเหลวผลผลิตที่ได้ คือ น้ำมันจากการไพโรไลซิส (bio-oil) โดยมีองค์ประกอบของผลิตภัณฑ์ต่างๆเป็นพวก น้ำมัน เมทานอล กรดน้ำส้มและอื่นๆโดยเราสามารถจำแนกน้ำมันชีวมวลได้เป็น 2 ภูมิภาค คือ ภูมิภาคอินทรีย์ และภูมิภาคน้ำ และแก๊สผลิตภัณฑ์ มีองค์ประกอบเป็นแก๊สต่างๆ เช่น ไฮโดรเจน มีเทน คาร์บอนไดออกไซด์ และคาร์บอนมอนอกไซด์

### 5.3 กระบวนการแก๊สซิฟิเคชัน (Gasification Process)

เป็นกระบวนการพาร์เชียลออกซิเดชันหรือออกซิเดชันแบบบางส่วน (partial oxidation) ที่ใช้อุณหภูมิสูง ผลิตภัณฑ์ที่ได้ส่วนใหญ่อยู่ในสถานะแก๊ส โดยมากประกอบไปด้วยแก๊สไฮโดรเจน และคาร์บอนมอนอกไซด์ อีกทั้งยังมี มีเทน คาร์บอนไดออกไซด์ และไอน้ำ ในกระบวนการแก๊สซิฟิเคชันนี้ใช้ได้ทั้งออกซิเจนบริสุทธิ์หรืออากาศ ถ้าใช้ออกซิเจนบริสุทธิ์ประสิทธิภาพของแก๊สซิฟิเคชันจะสูงกว่าเมื่อใช้อากาศ และที่อุณหภูมิมากกว่า 850 องศาเซลเซียส จะเกิดกระบวนการ autothermal reforming ทำให้ได้แก๊สผลิตภัณฑ์เป็น ไฮโดรเจนเพิ่มขึ้น อีกทั้งยังทำให้เกิดปฏิกิริยาคายความร้อนเป็นการช่วยลดพลังงานที่ใช้ในการให้ความร้อนกับปฏิกรณ์

### 5.4 กระบวนการรีฟอร์มมิง

กระบวนการรีฟอร์มมิง เป็นกระบวนการในการแปรรูปเชื้อเพลิงในสถานะของเหลวหรือแก๊ส ให้ได้ผลิตภัณฑ์ใหม่เป็นแก๊สสังเคราะห์ โดยอาศัยสารตั้งต้นร่วมทำปฏิกิริยาด้วย เช่น คาร์บอนไดออกไซด์ และไอน้ำ กระบวนการที่รู้จักกันอย่างแพร่หลายและใช้ในอุตสาหกรรม ได้แก่ กระบวนการรีฟอร์มมิงมีเทนด้วยไอน้ำ (steam methane reforming, SMR) กระบวนการนี้เป็นการเกิดปฏิกิริยาระหว่างมีเทน และไอน้ำ ซึ่งได้แก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ และไฮโดรเจนเป็นผลิตภัณฑ์ โดยทั่วไปกระบวนการนี้จะเกิดที่อุณหภูมิประมาณ 600-800 องศาเซลเซียส และมีการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเพื่อเพิ่มเปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนของปฏิกิริยาด้วย

ในงานวิจัยนี้ใช้กระบวนการในการแปรรูปพลังงานชีวมวลทั้งสิ้น 2 กระบวนการ คือ กระบวนการไพโรไลซิส และกระบวนการรีฟอร์มมิง โดยมีจุดมุ่งหมายในการผลิตแก๊สไฮโดรเจนจากปฏิกิริยาต่างๆ ดังจะกล่าวในช่วงต่อไปของวิทยานิพนธ์ฉบับนี้

### กระบวนการไพโรไลซิส

กระบวนการไพโรไลซิส คือ กระบวนการสลายตัวของชีวมวลด้วยความร้อนในสภาวะไร้ออกซิเจน ซึ่งเป็นกระบวนการที่เปลี่ยนอนุพันธ์ของสารประกอบไฮโดรคาร์บอนด้วยความร้อน (thermal cracking) โดยเกิดการแตกของพันธะโมเลกุลในองค์ประกอบ จากสายโซ่พันธะเคมียาวๆ ของเซลลูโลส เฮมิเซลลูโลส และลิกนิน กลายเป็นสายโซ่สั้นๆ โดยผลิตภัณฑ์ที่ได้แบ่งออกเป็น

องค์ประกอบคาร์บอนระเหยได้เป็นก๊าซเชื้อเพลิง บางส่วนที่ถูกควบแน่นก็กลายเป็นของเหลว ซึ่งเรียกว่าน้ำมันชีวมวล ส่วนที่เป็นองค์ประกอบคาร์บอนระเหยไม่ได้ คือถ่านคาร์บอน และโลหะบางชนิดที่อยู่ในชีวมวล วิธีการให้ความร้อนแบ่งได้เป็น 2 ประเภท ได้แก่

Conventional pyrolysis หรือ slow pyrolysis คืออัตราการให้ความร้อนน้อยกว่า 10 องศาเซลเซียสต่อวินาที อุณหภูมิที่ใช้ต่ำกว่า 500 องศาเซลเซียส โดยผลิตภัณฑ์ที่ได้ส่วนใหญ่จะเป็น น้ำมันดิน (tar) และถ่านไม้ (charcoal)

Flash pyrolysis หรือ fast pyrolysis คืออัตราการให้ความร้อนอยู่ในช่วง 10 ถึง 10,000 องศาเซลเซียสต่อวินาที และอุณหภูมิอยู่ระหว่าง 400 ถึง 1,000 องศาเซลเซียส โดยผลิตภัณฑ์ที่ได้คือแก๊สและของเหลวเป็นส่วนใหญ่

กลไกการเกิดไพโรไลซิสสามารถเข้าใจได้โดยศึกษาพฤติกรรมขององค์ประกอบแต่ละตัวที่มีอยู่ภายใน ได้แก่ พอลิเมอร์ของเซลลูโลส เฮมิเซลลูโลส และลิกนิน ซึ่งแต่ละชนิดมีโครงสร้างและองค์ประกอบทางเคมีแตกต่างกันทำให้ได้ปริมาณของผลิตภัณฑ์ที่ต่างกัน

สถานะที่มีผลต่อกระบวนการไพโรไลซิส โดยทั่วไปแล้วการไพโรไลซิสจะได้น้ำมันประมาณ 38-56% และได้แก๊สประมาณ 10-30% ส่วนที่เหลือเป็นของแข็ง น้ำมันที่ได้ส่วนใหญ่จะประกอบด้วย น้ำมันเบนซิน น้ำมันก๊าด น้ำมันดีเซล น้ำมันเตา และน้ำมันหนักผสมรวมกัน ปริมาณและคุณภาพของน้ำมันและแก๊สที่ได้จากกระบวนการไพโรไลซิสนั้นจะมากน้อยเพียงใด ขึ้นอยู่กับตัวแปรดังต่อไปนี้

- 1.1 สถานะที่ใช้ในการไพโรไลซิส เช่น อุณหภูมิ ความดัน อัตราการให้ความร้อน อุณหภูมิในการไพโรไลซิส เวลาที่ใช้ บรรยากาศในปฏิกรณ์ และระบบการป้อนสาร เป็นต้น
- 1.2 ชนิดของปฏิกรณ์ซึ่งมีผลต่ออัตราการให้ความร้อนและเวลาที่ใช้ในกระบวนการ
- 1.3 วัตถุดิบที่ป้อนเข้า เช่น ขนาดของสาร ชนิดและส่วนผสมของสาร เป็นต้น

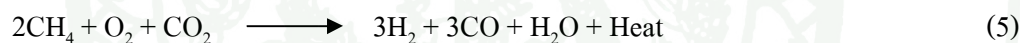


Thermal cracking เป็นการใช้ความร้อนในการสลายตัวของสารประกอบพวกออกซิเจน ได้ผลิตภัณฑ์อยู่ในรูปแก๊สหลายชนิด แก๊สที่เกิดขึ้นจะสามารถเกิดการสลายต่อไปได้อีก และถ่านคาร์บอนที่เกิดขึ้นจะไปสะสมอยู่บนตัวเร่งปฏิกิริยาทำให้ประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาลดลงจึงต้องนำไปทำการ regeneration ภายใต้ออกซิเจนเพื่อขจัดคาร์บอนออก



ปฏิกิริยา autothermal ใช้ออกซิเจน และคาร์บอนไดออกไซด์ หรือน้ำร่วมกับสารไฮโดรคาร์บอนเช่นแก๊สมีเทน ได้ผลิตภัณฑ์เป็นแก๊สสังเคราะห์ (syngas) โดยมีเทนจะถูกออกซิไดซ์บางส่วนปฏิกิริยานี้เป็นปฏิกิริยาคายความร้อนซึ่งความร้อนที่ได้สามารถนำไปให้ความร้อนกับปฏิกิริยา steam reforming

เมื่อใช้  $\text{CO}_2$  อัตราส่วนของ  $\text{H}_2$ :  $\text{CO}$  ที่ได้เท่ากับ 1: 1

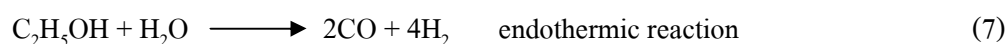


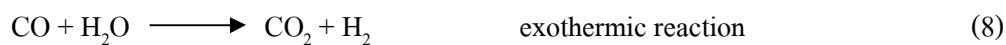
และเมื่อใช้  $\text{H}_2\text{O}$  อัตราส่วนของ  $\text{H}_2$ :  $\text{CO}$  ที่ได้เท่ากับ 2.5: 1



ส่วนกระบวนการ autothermal reforming ของแอลกอฮอล์ด้วยน้ำ และอากาศ ผลิตภัณฑ์ที่ได้คือคาร์บอนไดออกไซด์ ไฮโดรเจน และไนโตรเจน (Rampe *et al.*, 2000)

กระบวนการ autothermal reforming เป็นปฏิกิริยาคูดความร้อน (endothermic reaction) ประกอบด้วยปฏิกิริยา 2 ขั้นตอนคือ กระบวนการคูดความร้อนที่เอทานอล ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ) ทำปฏิกิริยากับน้ำ ได้คาร์บอนมอนอกไซด์ และไฮโดรเจนดังเช่นสมการที่ (7) และเกิดปฏิกิริยาต่อเนื่องเป็นปฏิกิริยาคายความร้อน เมื่อคาร์บอนมอนอกไซด์ทำปฏิกิริยากับน้ำ ได้คาร์บอนไดออกไซด์ และไฮโดรเจนดังสมการที่ (8)





จากปฏิกิริยาทั้ง 2 ข้างต้นนี้จะเห็นว่ามีแก๊สไฮโดรเจนเป็นผลิตภัณฑ์ทั้ง 2 ปฏิกิริยา ซึ่งไฮโดรเจนที่ได้สามารถนำไปใช้เป็นพลังงานในการเผาไหม้ได้โดยตรง

### งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

#### 1. การไพโรไลซิส

Cao *et al.* (2004) ศึกษาการไพโรไลซิสซังข้าวโพด โดยใช้ปฏิกรณ์แบบท่อ (tube-type stainless steel reactor) ภายใต้อุณหภูมิช่วง 350-600 องศาเซลเซียส อัตราการให้ความร้อนเท่ากับ 30 องศาเซลเซียสต่อนาที พบว่าเมื่อเพิ่มอุณหภูมิของการไพโรไลซิสสูงขึ้นทำให้เปอร์เซ็นต์ผลได้ของผลิตภัณฑ์ที่เป็นของแข็งและของเหลวลดลง (31.6-23.6% และ 41.0-34.0% ตามลำดับ) ในขณะที่ผลิตภัณฑ์ที่เป็นแก๊สเพิ่มขึ้น (27.0-41.0%) ผลิตภัณฑ์แก๊สนำไปวิเคราะห์ด้วยเครื่อง GC พบว่ามี CO<sub>2</sub>, CO, H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> และแก๊สชนิดอื่นๆ ในช่วงอุณหภูมิ 350-400 องศาเซลเซียส องค์ประกอบของผลิตภัณฑ์แก๊สมี CO<sub>2</sub> และ CO เท่ากับ 80-95% (v/v) ถ้าเพิ่มอุณหภูมิสูงขึ้นจะทำให้ปริมาณ H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> และ C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> เพิ่มมากขึ้น ส่วนผลิตภัณฑ์ที่เป็นของเหลวนำไปวิเคราะห์ด้วยเครื่อง GC-MS พบว่ามี phenol, 2-furanmethanol, 2-cyclopentanedione และสารประกอบอื่นๆ อิทธิพลของอัตราการให้ความร้อนพบว่านอกจากจะมีผลต่อค่าพลังงานกระตุ้นแล้วยังมีผลในส่วนของปฏิกิริยา

Yanik *et al.* (2007) ศึกษาการไพโรไลซิสชีวมวลจากอุตสาหกรรมการเกษตร 3 ชนิด ได้แก่ ซังข้าวโพด ฟางข้าว และก้านใบจากต้นออริแกนัม ทำการไพโรไลซิสโดยใช้ปฏิกรณ์แบบฟลูอิดไดซ์เบด (fluidized bed reactor) เส้นผ่านศูนย์กลางภายใน 40 มิลลิเมตร สูง 300 มิลลิเมตร ใช้ไนโตรเจนไหล 2 สาย สายแรกไหลไปที่ปฏิกรณ์ สายที่สองไหลไปที่ส่วนของชีวมวล ใช้อัตราการไหล 0.25-0.30 ลูกบาศก์เมตรต่อวินาที ระยะเวลาที่ไนโตรเจนอยู่ในปฏิกรณ์ประมาณ 1-2 วินาที ก่อนที่จะป้อนชีวมวลเข้าเครื่อง การป้อนชีวมวลทำโดยผ่านกรวยที่มีสกรูสำหรับหมุนเปิด-ปิด ไพ

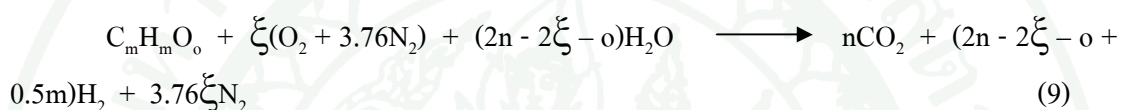
โรไลซิสที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส ใช้ชีวมวล 100 กรัม ขนาดอนุภาคไม่เกิน 1 มิลลิเมตร ผลิตภัณฑ์ที่ต้องการคือ ส่วนของของเหลวซึ่งได้จากการกลั่นตัวโดยใช้ที่รองรับที่มีอุณหภูมิ 0 องศาเซลเซียส ส่วนของของเหลวแบ่งได้เป็น ส่วนของสารละลาย (aqueous phase) และส่วนของน้ำมัน (oil phase) ซึ่งส่วนของน้ำมันยังแบ่งได้เป็น ส่วนที่ละลายน้ำ (water soluble) ซึ่งส่วนนี้ประกอบไปด้วย น้ำ กรดที่ระเหยได้ง่าย (volatile acid) แอลกอฮอล์ น้ำตาล และส่วนที่ไม่ละลายน้ำ (water insoluble) ประกอบไปด้วย อนุพันธ์ของลิกนิน จากผลการทดลองพบว่า ชังข้าวโพดเป็นชีวมวลที่ให้น้ำมันชีวมวลมากที่สุด รองลงมาคือ ก้านออริแกนัม และสุดท้ายคือ ฟางข้าว

Zhang *et al.* (2009) เปรียบเทียบการไพโรไลซิสแบบเร็วด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาและไม่มีตัวเร่งปฏิกิริยาของชังข้าวโพดโดยใช้ปฏิกรณ์แบบฟลูอิดไคซ์เบด ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา HZSM-5 zeolite พบว่าปริมาณของเหลวผลิตภัณฑ์ในช่วงแรกจะเพิ่มขึ้นแล้วลดลงเมื่อเพิ่มอุณหภูมิจาก 400 องศาเซลเซียสไปเป็น 700 องศาเซลเซียส ขนาดอนุภาคของวัตถุดิบที่ป้อนเข้าปฏิกรณ์ควรมีขนาดน้อยกว่า 2 มิลลิเมตรเพื่อที่จะให้ปริมาณของเหลวผลิตภัณฑ์มาก โดยสภาวะการไพโรไลซิสที่เหมาะสมเพื่อที่จะให้ผลได้ของผลิตภัณฑ์ของเหลวมากที่สุด (56.8%) คือที่อุณหภูมิ 550 องศาเซลเซียส อัตราเร็วของแก๊สเท่ากับ 3.4 ลิตรต่อนาที ขนาดอนุภาค 1-2 มิลลิเมตร

Chena *et al.* (2014) ศึกษาการไพโรไลซิสร่วมระหว่างชังข้าวโพดกับน้ำมันพีซีใช้แล้วด้วยปฏิกรณ์แบบเบดนิ่ง (fixed bed reactor) โดยใช้อุณหภูมิในการทำการทดลองที่ 500, 550 และ 600 องศาเซลเซียส และทำการแปรผันอัตราส่วนในการผสมระหว่างชังข้าวโพดต่อน้ำมันพีซีใช้แล้วเป็น 1:0, 1:0.1, 1:0.5, 1:1 และ 0:1 ผลปรากฏว่าการผสมกันระหว่างชังข้าวโพดกับน้ำมันพีซีใช้แล้วทำให้ผลได้ของผลิตภัณฑ์ที่เป็นของเหลวมีค่ามากขึ้นเมื่อเทียบกับการไพโรไลซิสชังข้าวโพดอย่างเดียว และผลิตภัณฑ์ที่ได้ขึ้นอยู่กับอุณหภูมิและอัตราส่วนในการผสมระหว่างชังข้าวโพดกับน้ำมันพีซีใช้แล้ว โดยที่อุณหภูมิ 550 องศาเซลเซียส อัตราส่วนระหว่างชังข้าวโพดต่อน้ำมันพีซีใช้แล้วเป็น 1:1 ให้ผลได้ของผลิตภัณฑ์ที่เป็นของเหลวสูงสุดคือ 68.6 wt% และให้ค่าความร้อนสูงถึง 32.78 MJ/kg ส่วนค่าความร้อนของผลิตภัณฑ์ที่เป็นของแข็งคือ 24.96 MJ/kg ในขณะที่เกิดผลิตภัณฑ์ให้ค่าความร้อนเท่ากับ 16.06 MJ/Nm<sup>3</sup> ซึ่งค่าความร้อนนี้สามารถใช้เป็นเชื้อเพลิงในการให้พลังงานแก่ boiler

## 2. การผลิตไบโอไฮโดรเจน

Rampe *et al.* (2000) ศึกษาการผลิตไฮโดรเจนจากชีวมวลเพื่อใช้ในเซลล์เชื้อเพลิงโดยอาศัยเทคโนโลยี reforming จากเชื้อเพลิงหลายๆชนิดโดยเชื้อเพลิงที่เหมาะสมที่จะทำการผลิตไบโอไฮโดรเจนในการทดลองนี้คือ แก๊สมีเทน โพรเพน แก๊สโซลีน แอลกอฮอล์ และน้ำมันชีวมวล โดยมีจุดมุ่งหมายในการพัฒนาระบบการผลิตไฮโดรเจนด้วยกระบวนการ autothermal reforming เชื้อเพลิง อากาศ และน้ำ ถูกใช้ในการทำปฏิกิริยาในปฏิกรณ์พร้อมๆกันและปฏิกิริยา autothermal reforming ที่เกิดขึ้นเป็นไปตามสมการ (9)

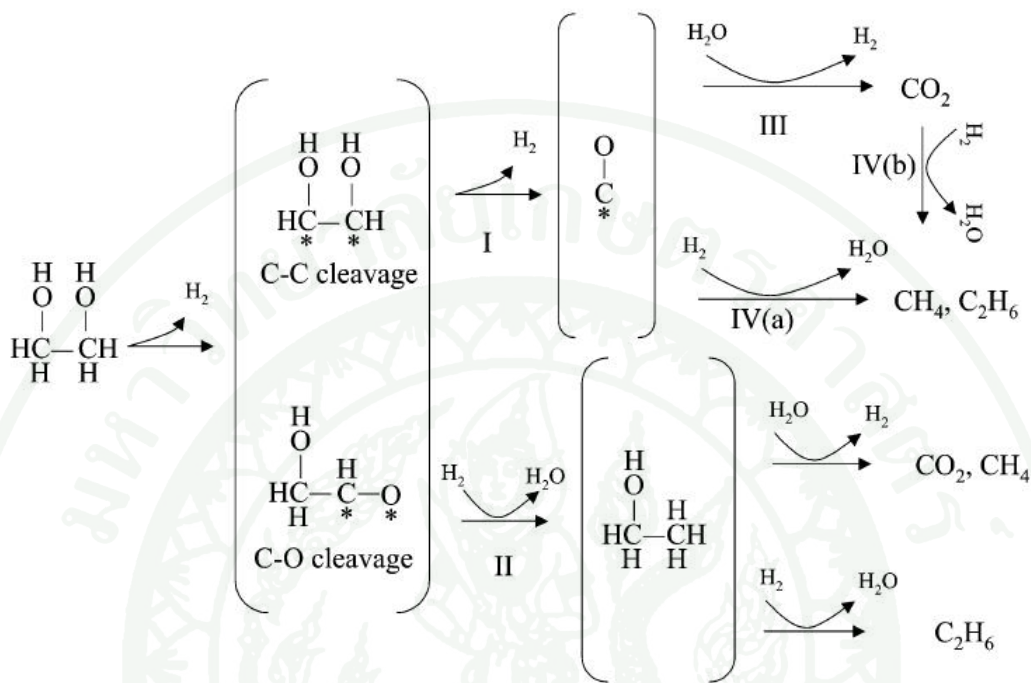


เมื่อทำการทดลองโดยใช้เชื้อเพลิงเป็น โพรเพนกระบวนการ propane reforming เกิดขึ้นที่อุณหภูมิ 700 องศาเซลเซียส โดยใช้อัตราส่วนระหว่างโพรเพนและอากาศเท่ากับ 0.4 และอัตราส่วนระหว่างไอน้ำต่อคาร์บอนเท่ากับ 1.0 จะได้ผลิตภัณฑ์ตามสมการ (10)



Shabaker *et al.* (2004) ศึกษากระบวนการ aqueous phase reforming โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาตัดแปด Sn-Ni ในการทดลองนี้ได้ทำการเปรียบเทียบตัวเร่งปฏิกิริยาอยู่หลายชนิด คือ Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, NiSn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Raney-Ni และ Raney-NiSn ที่อุณหภูมิ 498 และ 538 K โดยทำการ aqueous phase reforming จากสารต่างๆ ได้แก่ sorbitol, glycerol และ ethylene glycol ผลิตภัณฑ์สังเคราะห์ได้ 50-70%mol H<sub>2</sub>, 30-40%mol CO<sub>2</sub>, และ 2-11%mol แอลเคน การเติมโลหะ Sn ลงในโลหะ Ni ทำให้ผลิตภัณฑ์ที่ได้เป็นแก๊สไฮโดรเจนเพิ่มขึ้นจาก 35% เป็น 51% ที่อัตราส่วนโดยโมลระหว่าง Ni : Sn เท่ากับ 270 : 1 ในขณะที่ผลิตภัณฑ์เป็นสารจำพวกแอลเคนลดลงจาก 44% เป็น 33% ที่อัตราส่วนระหว่าง Ni : Sn เท่ากับ 14 : 1 ผลได้ของแก๊สไฮโดรเจนเพิ่มถึง 90% เมื่อผลิตภัณฑ์เป็นสารจำพวกแอลเคนหมดไป สภาวะที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาคืออุณหภูมิ 498 K ความดัน 25.1 bar การเติมโลหะ Sn ลงในโลหะ Ni มีส่วนสำคัญอย่างยิ่งต่อการลดลงของการเกิดปฏิกิริยา methane formation จากการสลายของพันธะระหว่าง C-O ในขณะที่ส่งเสริมการสลายพันธะระหว่าง C-C ซึ่งส่งผลให้

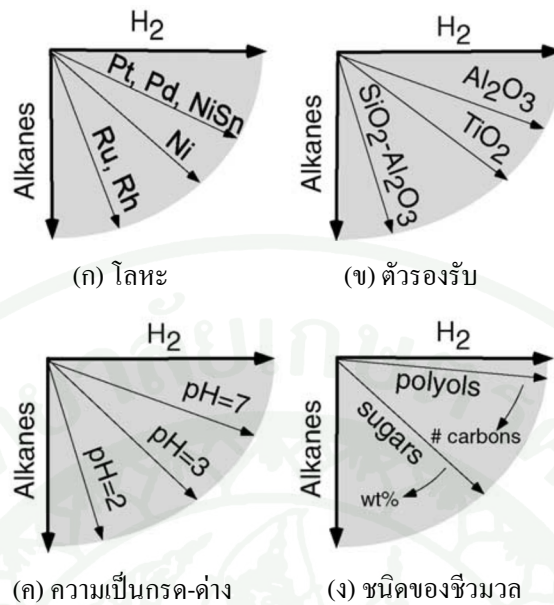
เกิดปฏิกิริยา hydrogen formation ดังได้แสดงเส้นทางการเกิดปฏิกิริยาจากกระบวนการรีฟอร์มมิ่งด้วยไอน้ำของเอทานอลไกลคอลล



ภาพที่ 5 เส้นทางการเกิดปฏิกิริยาเพื่อให้ได้ผลิตภัณฑ์แก๊สไฮโดรเจนจากกระบวนการรีฟอร์มมิ่งด้วยไอน้ำของเอทานอลไกลคอลล

ที่มา: Shabaker *et al.* (2004)

Davda *et al.* (2005) ได้ทำการรวบรวมงานวิจัยการพัฒนาระบบการผลิตไฮโดรเจนแบบใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาโดยงานวิจัยนี้สนใจกระบวนการรีฟอร์มมิ่งของน้ำมันชีวมวลวิฤภาคน้ำ โดยสนใจกระบวนการทางอุณหพลศาสตร์ กระบวนการจลนศาสตร์ และได้ทำการรวบรวมตัวรองรับ โลหะ และสถานะที่เหมาะสมในการเกิดผลิตภัณฑ์โดยสนใจการเกิดผลิตภัณฑ์ของแอลเคนและไฮโดรเจนเป็นหลักจากการรวบรวมข้อมูลงานวิจัยต่างๆทำให้ทราบว่า โลหะที่ส่งเสริมการเกิดผลิตภัณฑ์เป็นแก๊สไฮโดรเจนคือ Pt, Pd และโลหะผสม NiSn ส่วนตัวรองรับที่ส่งเสริมการเกิดผลิตภัณฑ์เป็นแก๊สไฮโดรเจนคือ  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ความเป็นกรดที่ส่งเสริมให้เกิดผลิตภัณฑ์แก๊สไฮโดรเจนคือที่  $\text{pH}=7$  และชนิดของวัสดุคิบที่นำมาใช้ในการรีฟอร์มมิ่งถ้ามี polyols ที่มีคาร์บอนต่ำๆจะส่งเสริมการเกิดไฮโดรเจน ดังภาพที่ 6



ภาพที่ 6 ปัจจัยที่มีผลต่อการเกิดผลิตภัณฑ์จากการบวนการรีฟอร์มมิงของน้ำมันชีวมวลวัฏภาคน้ำ  
(ก) โลหะ (ข) ตัวรองรับ (ค) ความเป็นกรด-ด่าง (ง) ชนิดของชีวมวล

ที่มา: Davda *et al.* (2005)

Czernik *et al.* (2007) ศึกษาการผลิตแก๊สไฮโดรเจนด้วยปฏิกิริยา steam reforming ของน้ำมันชีวมวลที่ได้จากการไพโรไลซิส โดยแบ่งเป็น 2 ขั้นตอน ขั้นตอนแรกคือการไพโรไลซิสแบบเร็วจากชีวมวลที่ได้จากไม้เนื้อแข็ง โดยบริษัท Dynamotive ในประเทศแคนาดา ส่วนที่สองเป็นการผลิตแก๊สไฮโดรเจนด้วยปฏิกิริยา steam reforming ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้คือ C11-NK ที่ผลิตโดยบริษัท Sud-Chemie และตัวเร่งปฏิกิริยาอีก 4 ชนิดโดยบริษัท NREL ที่เตรียมในห้องปฏิบัติการสมมติฐานที่ใช้ในงานวิจัยนี้คือกลไกของการเกิดปฏิกิริยา reforming ด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะของสารประกอบอินทรีย์ที่มีออกซิเจนเป็นองค์ประกอบสมมติฐานกลไกการเกิดปฏิกิริยา คือ โมเลกุลของสารอินทรีย์ดูดซับแบบแตกตัวบนผิวของตัวรองรับ (อะลูมินา) เกิดการกำจัดไฮโดรเจนอะตอมออกจากโมเลกุล (dehydrogenation) และปฏิกิริยาในส่วนของโมเลกุลของสารอินทรีย์กับหมู่ไฮดรอกซิลที่เคลื่อนย้ายมาจากตัวรองรับอะลูมินาไปยังผิวหน้า (interface) ระหว่างผลิตภัณฑ์เกิดกับอะลูมินาได้เป็นแก๊สไฮโดรเจน สภาวะของการทดลองที่อุณหภูมิ 850 องศาเซลเซียส อัตราส่วน S/C เท่ากับ 5.8 จากการทดลองพบว่าการทำงานปฏิกิริยา steam reforming โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาในเชิงพาณิชย์ (C11-NK) จากน้ำมันชีวมวลพบว่าประสบผลสำเร็จในการผลิตแก๊สไฮโดรเจนโดยให้เปอร์เซ็นต์ผลได้ของไฮโดรเจนเท่ากับ 70-80% ส่วนการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่บริษัท NREL เตรียมได้

ค่า activity ค่อนข้างต่ำแต่จะมีความทนทานต่อการกัดสีมากกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา C11-NK ซึ่งน่าจะเป็นเพราะว่ามี water-gas shift activity ที่ต่ำและพบว่า การเพิ่มปริมาณนิกเกิลและ coke gasification promoter สามารถเพิ่มประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาได้

Wang *et al.* (2007) ทำการทดลองผลิตแก๊สไฮโดรเจนจากน้ำมันชีวมวลโดยปฏิกิริยา steam reforming ด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะบน  $C_{12}A_7-O^- ([Ca_{24}Al_{28}O_{64}]^{4+} \cdot 4O^-/M, M=Mg, K, Ce)$  ได้ศึกษาอิทธิพลของอุณหภูมิ ชนิดและปริมาณของโลหะบนตัวรองรับ และค่าอัตราส่วน S/C ที่มีผลต่อปริมาณแก๊สไฮโดรเจนที่ผลิตได้ (hydrogen yield) การเปลี่ยนแปลงของคาร์บอน (carbon conversion) และการกระจายชนิดของผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นในปฏิกรณ์แบบนิ่งแบบไหลต่อเนื่อง (fixed-bed continuous flow reactor) ในส่วนของการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา  $C_{12}A_7-O^-$  เตรียมโดยใช้ปฏิกิริยาสถานะของแข็ง (solid-state reaction) ที่อุณหภูมิ 1,350 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 6 ชั่วโมง ได้เม็ดของ  $C_{12}A_7-O^-$  มีลักษณะเป็นผงและนำไปผสมกับโลหะออกไซด์ ( $MgO, KHCO_3$  และ  $CeO_2$ ) ที่ปริมาณต่างๆกัน นำของผสมที่ได้ไปแคลไซน์ภายใต้แก๊สออกซิเจนที่อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 4 ชั่วโมง สุดท้ายนำไปบดให้เป็นเม็ดเล็กขนาด 60-80 เมช การทดลองในส่วนของการ steam reforming ทำในปฏิกรณ์แบบนิ่งแบบต่อเนื่องภายใต้ความดันบรรยากาศ จากการทดลองพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา  $C_{12}A_7-O^-/18\%Mg$  ให้ค่าเปอร์เซ็นต์ผลได้ของไฮโดรเจนและการเปลี่ยนแปลงของคาร์บอนมากที่สุดคือ 80% และ 96% ตามลำดับ การศึกษาผลของอุณหภูมิกับอัตราส่วน S/C ช่วงอุณหภูมิที่ศึกษาคือ 250-750 องศาเซลเซียส แปรค่าอัตราส่วน S/C เท่ากับ 1.9, 4.0 และ 9.0 (ตัวเร่งปฏิกิริยาคือ  $C_{12}A_7-O^-/18\%Mg$ ) พบว่าค่าเปอร์เซ็นต์ผลได้ของไฮโดรเจนมีค่าต่ำกว่า 5% ที่อุณหภูมิต่ำกว่า 450 องศาเซลเซียส และในช่วงอุณหภูมิ 500-750 องศาเซลเซียส ค่าเปอร์เซ็นต์ผลได้ของไฮโดรเจนจะมากขึ้นเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น ซึ่งให้ค่าสูงสุดคือ 82% ที่ 750 องศาเซลเซียส ที่ค่าอัตราส่วน S/C เท่ากับ 9.0

Domine *et al.* (2008) ศึกษาการผลิตแก๊สไฮโดรเจนจาก น้ำมันชีวมวลซึ่งได้จากการไพโรไลซิสต้นบิช ที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส ใช้ residence time น้อยกว่า 1 วินาที น้ำมันชีวมวลต้องนำไปผ่านการกรองเพื่อกำจัดสิ่งเจือปนก่อน อุณหภูมิที่ให้แก่ท่อไม่เกิน 80 องศาเซลเซียส (ให้ความร้อนประมาณ 50 องศาเซลเซียส) เพื่อป้องกันการระเหยเป็นไอก่อนถึงปฏิกรณ์ในการผลิตไฮโดรเจน การทดลองนี้พิจารณา 2 ปฏิกิริยา ในการเกิดแก๊สไฮโดรเจน คือปฏิกิริยา steam reforming ปฏิกิริยานี้เป็นการใช้อุณหภูมิทำปฏิกิริยากับสารที่มีออกซิเจนเป็นองค์ประกอบในน้ำมันชีวมวล จึงจำเป็นต้องมีท่อส่งน้ำมันยังปฏิกรณ์ กับ thermal cracking ปฏิกิริยานี้ใช้ความร้อนโดยตรงใน

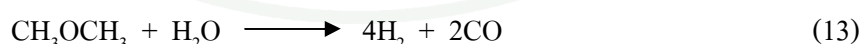
การสลายของคาร์บอเนต จึงไม่จำเป็นต้องมีน้ำในกระบวนการ ใช้ วาล์วทำหน้าที่ในการเปิดและปิด ท่อส่งไอน้ำในแต่ละปฏิกิริยาที่กำลังศึกษา อุณหภูมิที่ใช้เท่ากับ 780 องศาเซลเซียส ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ได้แก่ Pt/Ce<sub>0.5</sub>Zr<sub>0.5</sub>O<sub>2</sub> กับ Rh /Ce<sub>0.5</sub>Zr<sub>0.5</sub>O<sub>2</sub> จากผลการทดลองพบว่า ในปฏิกิริยา steam reforming โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/Ce<sub>0.5</sub>Zr<sub>0.5</sub>O<sub>2</sub> ได้ แก๊สไฮโดรเจน 70% ส่วนตัวเร่ง Rh /Ce<sub>0.5</sub>Zr<sub>0.5</sub>O<sub>2</sub> ได้ ไฮโดรเจน 52% ในปฏิกิริยา thermal cracking ปริมาณไฮโดรเจนเมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาทั้ง 2 ชนิด จะมีค่าใกล้เคียงกัน แต่ไม่มากเท่ากับในปฏิกิริยา steam reforming

Vagia and Angeliki (2008) ศึกษาการผลิตแก๊สไฮโดรเจนจากปฏิกิริยา steam reforming จากน้ำมันชีวมวลโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิล (5 wt%) และโลหะมีตระกูล (0.5 wt% Rh หรือ Ir) บนตัวรองรับแคลเซียมอะลูมินา (CaO.2Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> และ 12CaO.7Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) แบบจำลองของสารประกอบที่ใช้ในงานวิจัยนี้ได้แก่กรดอะซิติก (acetic acid) เป็นตัวแทนขององค์ประกอบส่วนใหญ่ของน้ำมันชีวมวลและอะซิโตน (acetone) เป็นตัวแทนของสารประกอบคีโตน ขั้นตอนการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา ตัวรองรับแคลเซียมอะลูมินาเตรียมจากการทำปฏิกิริยาสถานะของแข็งระหว่าง CaCO<sub>3</sub> กับ  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> จากนั้นทำการฝังตัวแบบเปียก (wet impregnation) ด้วยสารละลายของ Ni, Rh และ Ir ในการทดลองปฏิกิริยา steam reforming ช่วงของอุณหภูมิที่ศึกษาคือ 550-750 องศาเซลเซียส ณ ความดันบรรยากาศ ระยะเวลาที่ใช้ทำการทดลองของแต่ละอุณหภูมิคือ 1 ชั่วโมง อัตราส่วนโดยโมลไอน้ำต่อคาร์บอน (S/C) เท่ากับ 3 จากการทดลองพบว่ากรดอะซิติกเกิดปฏิกิริยาบนตัวเร่งปฏิกิริยาไปเป็นแก๊สไฮโดรเจนได้ง่ายกว่าอะซิโตน ปริมาณแก๊สไฮโดรเจนที่ได้ขึ้นกับชนิดของโลหะ ปริมาณโลหะ และอัตราส่วนของ CaO ต่อ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ของตัวรองรับ โดยที่ตัวเร่งปฏิกิริยา 5 wt %Ni/CaO.2Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ให้ปริมาณไฮโดรเจนมากที่สุด ขณะที่ 0.5 wt% Rh/CaO.2Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> มีความทนทานต่อการเกิดโค้กมากที่สุด

Wu *et al.* (2008) ศึกษาการผลิตแก๊สไฮโดรเจนจากปฏิกิริยา steam reforming ด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาของน้ำมันชีวมวลที่ได้จากกระบวนการไพโรไลซิสแบบเร็วในปฏิกรณ์แบบเบดนิ่ง 2 เครื่อง (2-stage fixed bed reactor) ปฏิกรณ์แรกใช้โดโลไมต์ (dolomite) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาซึ่งเป็นสินแร่ราคาถูกเนื่องจากตัวเร่งปฏิกิริยานี้จะสัมผัสกับน้ำมันชีวมวลและไอน้ำโดยตรงทำให้เกิดโค้กมาอุดตันบนผิวของตัวเร่งปฏิกิริยามาก ทำให้ประสิทธิภาพเสื่อมลงอย่างรวดเร็ว ตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/MgO ใช้ในปฏิกรณ์เครื่องที่ 2 เพื่อเพิ่มความบริสุทธิ์และปริมาณของผลิตภัณฑ์ที่ต้องการ ชีวมวลที่ใช้ในการไพโรไลซิสเพื่อผลิตน้ำมันชีวมวลคือขี้เลื่อย (sawdust) ส่วนของปฏิกิริยา steam reforming จากผลการทดลอง Ni/MgO ให้ค่า conversion ของ CH<sub>4</sub> เท่ากับ 100% โดยที่ค่าอัตราส่วน

S/CH<sub>4</sub> ไม่ต่ำกว่า 2 และอุณหภูมิไม่ต่ำกว่า 800 องศาเซลเซียส ที่ค่า GHSV (material space velocity) ต่ำๆทำให้ผลิตภัณฑ์ที่ต้องการมีความบริสุทธิ์ถึง 100% และให้ค่าผลได้ของไฮโดรเจนเท่ากับ 81.1% โดยค่า GHSV จะมีค่าไม่เกิน 3,600 ชั่วโมง<sup>-1</sup> การศึกษาการเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/MgO โดยการทำให้ปฏิกิริยา steam reforming ที่อุณหภูมิต่างๆ (700, 800 และ 900 องศาเซลเซียส) พบว่าเมื่ออุณหภูมิที่ทำการทดลองมากขึ้นปริมาณคาร์บอนบนผิวตัวเร่งปฏิกิริยาจะลดลงถึงแม้ว่าที่อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียส หรือใกล้เคียงก็ยังไม่สามารถหลีกเลี่ยงปัญหานี้ได้จึงแนะนำให้ลดการสัมผัสกันโดยตรงระหว่างน้ำมันชีวมวลกับโลหะตัวเร่งปฏิกิริยาโดยใช้ปฏิกรณ์แบบเบดนิ่ง 2 เครื่องต่อกัน

Wang *et al.* (2010) ศึกษาปฏิกิริยา steam reforming ของ dimethyl ether โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Cu-Ni/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ที่เตรียมโดยวิธี deposition precipitation method โดยมีการวิเคราะห์ลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยาโดยใช้ BET หาพื้นที่ผิวจำเพาะ XRD และ hydrogen temperature-programmed reduction (H<sub>2</sub>-TPR) เผยให้เห็นว่าโลหะ Ni ช่วยส่งเสริมการกระจายตัวของโลหะ Cu ซึ่งจะช่วยให้เพิ่มการทำงานร่วมกันระหว่างอนุภาคของโลหะ Cu กับตัวรองรับ γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> อีกทั้งยังยับยั้งการเกิด sintering ของโลหะ Cu อีกด้วย จากผลของการวิเคราะห์ด้วย ammonia temperature-programmed desorption (NH<sub>3</sub>-TPD) ทำให้ทราบว่าอนุภาคของโลหะ Cu ซบอบอยู่ในสถานะเป็นกรด ทำให้การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา Cu-Ni/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> จึงต้องเตรียมในสถานะที่เป็นเบส pH = 9 ความเป็นกรดทำให้การโหลดโลหะทำได้ยากขึ้น γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> เป็นตัวรองรับที่ลดการเกิดกระบวนการ methane formation และยังเพิ่มอัตราการเกิดแก๊สไฮโดรเจนอีกด้วย จากการทดลองทำให้ทราบว่ากลไกการเกิดปฏิกิริยาเป็นไปตามสมการ (11) – (13)

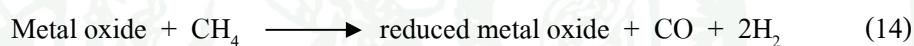


อัตราส่วนที่เหมาะสมของตัวเร่งปฏิกิริยาอยู่ที่ 2Cu-1Ni-17γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Sarkar และ Kumar (2010) ได้ทำการศึกษากระบวนการผลิตไบโอไฮโดรเจน ขนาดใหญ่จากน้ำมันชีวมวล โดยปกติแล้วปริมาณไฮโดรเจนจำนวนมากถูกนำไปใช้ในการปรับปรุงคุณภาพของบิโธเม้น และ ไฮโดรเจนผลิตจากแก๊สธรรมชาติในประเทศแคนาดา ในการทดลองนี้ชีวมวลถูก

เปลี่ยนให้กลายเป็นน้ำมันชีวมวลโดยกระบวนการไพโรไลซิสแบบเร็ว น้ำมันชีวมวลที่ได้นำมาทำปฏิกิริยา steam reforming ในบริเวณที่ใกล้กับโรงงานปรับปรุงคุณภาพปิโตรเม้น เพื่อที่จะผลิตไฮโดรเจน เทคโนโลยีประหยัด (techno-economic model) ถูกจำลองและปรับปรุงขึ้นเพื่อประเมินราคาการผลิตแก๊สไฮโดรเจนจากชีวมวลด้วยวิธีการไพโรไลซิสแบบเร็ว โดยมีวัตถุประสงค์ในการจำลองอยู่ 3 ชนิด คือ ไม้ทั้งต้น เศษไม้จากป่า (กิ่งไม้และท่อนซุง) และฟางข้าว (ข้าวสาลีและข้าวบาเลย์) โดยใช้โปรแกรม Aspen Plus 2010 ในการจำลองกระบวนการผลิตไบโอไฮโดรเจน ผลที่ได้คือต้นทุนการผลิตไบโอไฮโดรเจน จากไม้ทั้งต้น เศษไม้จากป่า(กิ่งไม้และท่อนซุง) และฟางข้าว (ข้าวสาลีและข้าวบาเลย์) เท่ากับ \$2.4, \$3.0, และ \$4.55 ต่อกิโลกรัมของแก๊สไฮโดรเจนตามลำดับ

Jeong *et al.* (2011) ได้ทำการศึกษาการผลิตแก๊สสังเคราะห์และแก๊สไฮโดรเจนด้วยกระบวนการ methane reforming และ water splitting โดยการทำให้ cerium oxide redox system ตามปฏิกิริยา (14) – (15)



โดยได้ทำการศึกษาสถานะที่เหมาะสมในกระบวนการ โดยที่ต้องคำนึงถึงการสะสมตัวของคาร์บอนให้เกิดขึ้นน้อยที่สุด ในการเกิดปฏิกิริยาทั้งสองคือ methane reforming และ water splitting อุณหภูมิที่ใช้ในกระบวนการอยู่ที่ 800 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 30 นาที เมื่อ methane reforming และ water splitting เกิดเป็นวัฏจักรผลได้ของแก๊สสังเคราะห์ และ แก๊สไฮโดรเจน ลดลงในระหว่างวัฏจักรที่หนึ่งไปวัฏจักรที่สอง อย่างไรก็ตามในวัฏจักรที่สองไปจนถึงวัฏจักรที่ห้าผลได้ของแก๊สไฮโดรเจนมีค่าคงที่และไม่มีแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์เกิดขึ้นในกระบวนการ water splitting เมื่อปริมาณ cerium oxide ในตัวรองรับเพิ่มขึ้นผลได้ของแก๊สต่อโมลของ cerium oxide ลดลง แต่ว่าผลได้ของแก๊สผลิตภัณฑ์เพิ่มขึ้นเมื่อเทียบกับน้ำหนักของตัวรองรับ

Lai *et al.* (2012) ศึกษาการสังเคราะห์แก๊สไฮโดรเจนโดยวิธี dry autothermal reforming (DATR) จากแก๊สที่ผลิตได้จากชีวมวลโดยปฏิกิริยา DATR ได้รวมเอาข้อดีของปฏิกิริยา partial oxidation และ dry reforming เอาไว้ด้วยกัน ในงานวิจัยนี้ได้ศึกษาและพบว่าปัจจัยที่มีผลต่อกระบวนการ reforming คือ อัตราการป้อนเชื้อเพลิง อัตราส่วนโดยโมลของ แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ต่อแก๊สมีเทน ( $\text{CO}_2/\text{CH}_4$ ) และแก๊สออกซิเจนต่อแก๊สมีเทน ( $\text{O}_2/\text{CH}_4$ ) โดย

สังเกตจาก selectivity ของแก๊สมีเทนและแก๊สสังเคราะห์ ผลของการทดลองทำให้สามารถบอกได้ว่าปฏิกิริยา DATR ไม่เพียงแต่ให้พลังงานสำหรับการเกิดปฏิกิริยา self-sustained เท่านั้นแต่ยังหลีกเลี่ยงการเกิด coke ได้อีกด้วย โดยกระบวนการสังเคราะห์แก๊สเกิดขึ้นที่อุณหภูมิระหว่าง 650 ถึง 900°C และปริมาณพลังงานที่สูงไปในกระบวนการ reforming เท่ากับ 15 และ 30 เปอร์เซ็นต์ตามลำดับ มากไปกว่านั้นความเข้มข้นของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ในการเกิดปฏิกิริยาสูงๆจะเป็นแรงโน้มถ่วงที่สำคัญในการปลดปล่อยพลังงานในกระบวนการ oxidation และเนื่องด้วยเหตุนี้เองทำให้อุณหภูมิที่ใช้ในกระบวนการสังเคราะห์แก๊สลดลง ซึ่งทำให้อัตราส่วนความเข้มข้นของแก๊สสังเคราะห์ต่อองค์ประกอบที่ขัดขวางการเผาไหม้ (assisting/impeding) ใดๆก็ดีเนื่องจากการผันกลับของปฏิกิริยา water gas shift ทำให้เกิดแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์มาก ปริมาณของแก๊สมีเทนมีอิทธิพลต่ออุณหภูมิในการเกิดปฏิกิริยาโดยที่อัตราส่วน แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ต่อแก๊สมีเทน (CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>) สูงๆจะทำให้ลดอัตราส่วน assisting/impeding และความเข้มข้นของแก๊สสังเคราะห์ซึ่งช่วยให้อัตราการเกิดแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์

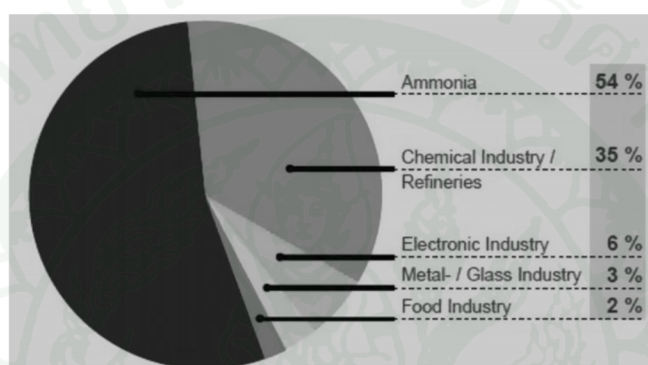
Cristian and Jordi (2012) ได้ศึกษาการเกิดปฏิกิริยาของ dimethyl ether (DME) steam reforming และ autothermal reforming โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์โดยการเคลือบ ZrO<sub>2</sub> ลงบนวัสดุรองรับรูปร่างสี่เหลี่ยม และโลหะทองแดง (Cu) และ สังกะสี (Zn) ในอัตราส่วนต่างๆกันโดยตัวเร่งปฏิกิริยาที่ให้ผลเปอร์เซ็นต์ผลได้ของแก๊สไฮโดรเจนและแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์สูงสุดมีอัตราส่วนของ Cu : Zn โดยโมลอยู่ที่ 1 : 10 และเมื่อทำปฏิกิริยา autothermal reforming ที่อุณหภูมิ 550 องศาเซลเซียส ทำให้ได้อัตราส่วนของ ใช้น้ำต่อคาร์บอน (S/C) และ ออกซิเจนต่อไดเมทิลอีเทอร์ (O<sub>2</sub>/DME) ตามสมการ (16)



จากผลการทดลองทำให้ทราบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา CuZn/ ZrO<sub>2</sub> ส่งเสริมการเกิดปฏิกิริยา dimethyl ether steam reforming มากกว่าปฏิกิริยา autothermal reforming เมื่อเปรียบเทียบเปอร์เซ็นต์ผลได้ของแก๊สไฮโดรเจนและแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์

Chaubey *et al.* (2013) ได้ทำการรวบรวมการพัฒนากระบวนการผลิตไฮโดรเจนในโรงงานอุตสาหกรรมเพื่อใช้เป็นพลังงานทดแทน และพัฒนาให้เป็นพลังงานที่ยั่งยืน โดยกระบวนการผลิตไฮโดรเจนที่รวบรวมมามีหลากหลายกระบวนการอาทิ steam methane reformation, partial oxidation, autothermal reforming, steam iron, plasma reforming, thermo chemical water splitting

และ biological processes ในปัจจุบันกระบวนการผลิตไฮโดรเจนที่นิยมมากที่สุดคือกระบวนการ steam methane reformation เนื่องจากได้ผลผลิตที่สูงถึง 85% จึงมีโรงงานผลิตไฮโดรเจนใช้กระบวนการนี้ถึง 50% ของโรงงานทั้งหมด โดยงานวิจัยต่างๆจึงมุ่งเน้นไปในทางเศรษฐศาสตร์มากกว่าการพัฒนาประสิทธิภาพการผลิต กระบวนการ partial oxidation และ autothermal reforming เป็นอีกสองกระบวนการที่นิยมใช้กันในการผลิตไฮโดรเจนในโรงงานอุตสาหกรรม โดยที่ปริมาณการใช้แก๊สไฮโดรเจนในโรงงานอุตสาหกรรมต่างๆเป็นไปดังภาพที่ 7



ภาพที่ 7 ประเภทของอุตสาหกรรมที่ใช้แก๊สไฮโดรเจน

ที่มา: Chaubey *et al.* (2013)

ใช้มากที่สุดคือในโรงงานผลิตแอมโมเนีย 54% รองลงมาคือ โรงงานอุตสาหกรรมเคมีและโรงกลั่นน้ำมัน 35% ที่เหลือเป็น โรงงานผลิตอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ โรงงานโลหะและแก้ว และโรงงานอาหาร มีการใช้แก๊สไฮโดรเจนเท่ากับ 6, 3 และ 2% ตามลำดับ

Hajjaji *et al.* (2013) ศึกษากระบวนการผลิตแก๊สไฮโดรเจนจากไขมันวัวด้วยวิธีการออโตเทอร์มัลรีฟอร์มมิง (autothermal reforming) โดยเน้นศึกษาเกี่ยวกับอุณหพลศาสตร์ของการเกิดปฏิกิริยาจากการคำนวณ Gibbs free energy minimization method เพื่อหาสภาวะที่เหมาะสมในการเกิดปฏิกิริยาในความดันบรรยากาศที่มีอุณหภูมิตั้งแต่ 400-1,200 องศาเซลเซียส อัตราส่วนโดยน้ำหนักระหว่างไอน้ำต่อไขมันวัวตั้งแต่ 1-15:1 และอัตราส่วนโดยน้ำหนักระหว่างออกซิเจนต่อไขมันวัวตั้งแต่ 0-2:1 จากผลการทดลองแสดงให้เห็นว่าช่วงอุณหภูมิที่เหมาะสมที่สุดในการเกิดปฏิกิริยาคือตั้งแต่ 700-900 องศาเซลเซียส และอัตราส่วนโดยน้ำหนักระหว่างไอน้ำต่อไขมันวัวประมาณ 5:1 โดยที่สภาวะที่เหมาะสมที่สุดคือที่อุณหภูมิ 700 องศาเซลเซียส อัตราส่วนโดยน้ำหนัก

ระหว่างไอน้ำต่อไขมันวัวเท่ากับ 5:1 ทำให้ได้ผลได้ของแก๊สไฮโดรเจนเท่ากับ 170 mol H<sub>2</sub>/kg ไขมันวัว และความเข้มข้นของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ในแก๊สสังเคราะห์เท่ากับ 4.77% โดยโมล

Lin *et al.* (2013) ศึกษากระบวนการ autothermal steam reforming จากกลีเซอรอลเพื่อผลิตแก๊สไฮโดรเจน โดยปฏิกรณ์แบบเบดนิ่งและแบบ Pd/Ag membrane โดยการเติมแก๊สออกซิเจนเป็นแบบ partial oxidation เพื่อเป็นการประหยัดพลังงาน ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/CeO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> โดยทำการแปรผันอุณหภูมิ ค่า WHSV (weight hourly space velocity) ค่าอัตราส่วนโดยโมลระหว่างน้ำต่อกลีเซอรอล และอัตราส่วนโดยโมลระหว่างออกซิเจนต่อกลีเซอรอล โดยในปฏิกรณ์แบบเบดนิ่งได้สภาวะที่เหมาะสมที่สุดในการเกิดปฏิกิริยาคือที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส WHSV เท่ากับ 5 h<sup>-1</sup> อัตราส่วนโดยโมลระหว่างน้ำต่อกลีเซอรอลเท่ากับ 9:1 และอัตราส่วนโดยโมลระหว่างออกซิเจนต่อกลีเซอรอลเท่ากับ 0.15:1 มีผลได้ของไฮโดรเจนอยู่ที่ 85.26% เมื่อเทียบกับปฏิกรณ์แบบ Pd/Ag membrane พบว่าผลได้ของกลีเซอรอลเพิ่มขึ้นเมื่อความดันเพิ่มขึ้นแต่ผลได้ของไฮโดรเจนลดลง

Jung *et al.* (2013) ได้ทำการศึกษากระบวนการ autothermal reforming ของไอโซออกเทนและแก๊สโซลีน โดยมีตัวเร่งปฏิกิริยาเป็น โลหะโรเดียมบนตัวรองรับ CeO<sub>2</sub>, γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> และ ZrO<sub>2</sub> เพื่อผลิตแก๊สไฮโดรเจน โดยเริ่มต้นได้ทำการทดลองที่อุณหภูมิ 700 องศาเซลเซียส อัตราส่วนระหว่างไอน้ำต่อคาร์บอนเท่ากับ 2:1 และอัตราส่วนระหว่างออกซิเจนต่อคาร์บอนเท่ากับ 0.84:1 ผลปรากฏว่าตัวเร่งปฏิกิริยา Rh/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ให้ผลได้ของไฮโดรเจนที่สูงกว่า Rh/CeO<sub>2</sub> และ Rh/ZrO<sub>2</sub> อย่างไรก็ตามตัวเร่งปฏิกิริยา Rh/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> เสื่อมสภาพภายในเวลา 4 ชั่วโมงทำให้มีพัฒนาตัวรองรับให้เป็นแบบ Rh/CeO<sub>2</sub>/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ซึ่งทำให้เพิ่มระยะเวลาการใช้งานตัวเร่งปฏิกิริยาและสามารถพัฒนาไปใช้ในกระบวนการรีฟอร์มมิงแก๊สโซลีนเพื่อความสะดวกของน้ำมันแก๊สโซลีน

de Souza *et al.* (2014) ได้ทำการวิเคราะห์ทางด้านอุณหพลศาสตร์ของการเกิดกระบวนการ autothermal reforming ของมีเทน โดยวิธีการ entropy maximization เพื่อผลิตแก๊สไฮโดรเจน โดยได้ทำการคำนวณเพื่อหาสภาวะที่เหมาะสมที่สุดในการเกิดปฏิกิริยา โดยมีตัวแปรที่สนใจคือ อัตราส่วนโดยโมลระหว่างออกซิเจนต่อมีเทน อัตราส่วนโดยโมลระหว่างไอน้ำต่อมีเทน อุณหภูมิและความดันที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยา โดยผลการคำนวณมุ่งเน้นไปที่ผลได้ของไฮโดรเจน การเกิดคาร์บอนมอนอกไซด์ การเปลี่ยนแปลงของมีเทน การเกิด coke และอุณหภูมิที่สภาวะสมดุล โดยที่ทำการคำนวณเพื่อหาสภาวะที่เหมาะสมที่สุดเพื่อให้ผลได้ของแก๊สไฮโดรเจนสูงสุดได้เลือกกำหนดให้ทำที่ความดัน 1 bar โดยใช้โปรแกรม GAMS และใช้วิธี CONOPT2 solver ผลที่ได้คือแก๊ส

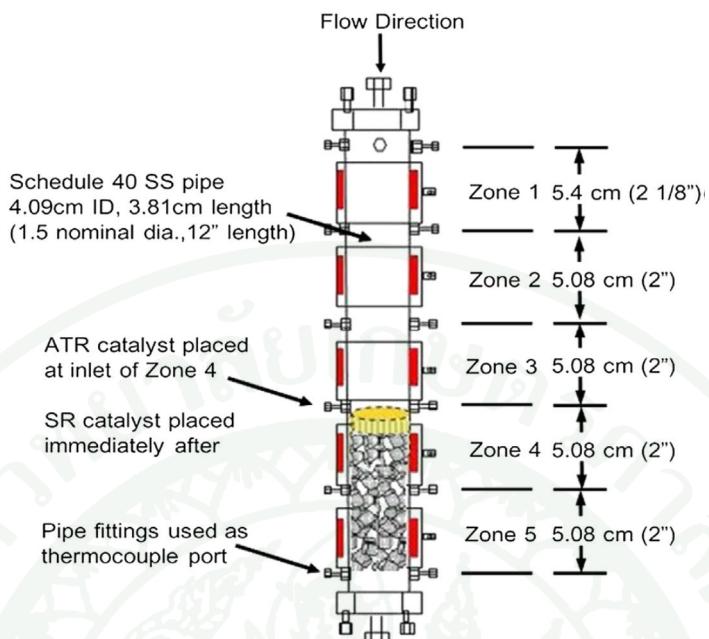
ไฮโดรเจนที่ผลิตได้จะมีค่าเป็น 3 เท่าของแก๊สมีเทนที่ป้อนเข้าไป ภายใต้สภาวะที่อุณหภูมิ 1000 องศาเซลเซียส ความดัน 1 bar อัตราส่วนโดยโมลระหว่างไอน้ำต่อมีเทนเท่ากับ 5:1 และอัตราส่วนโดยโมลระหว่างออกซิเจนต่อมีเทนเท่ากับ 0.18:1

Richard *et al.* (2014) ทำการศึกษาตัวเร่งปฏิกิริยาที่เหมาะสมต่อกระบวนการผลิตไฮโดรเจนในขนาดเล็กจากกระบวนการ autothermal reforming ของเมทานอลโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงพาณิชย์ในปฏิกรณ์ตัวเดียว โดยระบบจะเดินอย่างต่อเนื่องแบบ autothermally การศึกษานี้สนใจอัตราการเกิดเชื้อเพลิงและอุณหภูมิระหว่างเกิดปฏิกิริยา (reactor temperature profile) โดยการแปรผันค่าอัตราส่วนโดยโมลระหว่างออกซิเจนต่อเมทานอล ผลการศึกษาพบว่าระบบจะให้ผลได้ของเชื้อเพลิงดีก็ต่อเมื่ออัตราส่วนโดยโมลระหว่างออกซิเจนต่อเมทานอลมีค่าต่ำ มากไปกว่านั้นยังทำให้ผลได้ของไฮโดรเจนเพิ่มขึ้นแต่ผลได้ของคาร์บอนมอนอกไซด์ลดลง โดยตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้คือ Süd Chemie โดยภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา และแพคเกจของตัวเร่งปฏิกิริยาภายในปฏิกรณ์ได้แสดงอยู่ในภาพที่ 8 และ 9 ตามลำดับ



ภาพที่ 8 ตัวเร่งปฏิกิริยา Süd Chemie เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาแบบใช้ในเชิงพาณิชย์

ที่มา: Richard *et al.* (2014)



ภาพที่ 9 รูปแบบของเครื่องปฏิกรณ์และแพคเกจของตัวเร่งปฏิกิริยาภายในปฏิกรณ์

ที่มา: Richard *et al.* (2014)

## อุปกรณ์และวิธีการ

### อุปกรณ์

#### การเตรียมวัสดุดิบ

วัสดุดิบที่ใช้ในการไฟโรไลซิส คือ ชั่งข้าวโพดสำหรับบริโภคที่เหลือทิ้งจากร้านค้าทั่วไป นำวัสดุดิบมาตากแห้งเพื่อลดปริมาณความชื้น เมื่อแห้งแล้วนำมาตัดโดยมีคอกผลไม้ปาดเศษเมล็ดข้าวโพดที่ติดค้างอยู่ที่ชั่งข้าวโพดออกให้หมดก่อนเพื่อให้แน่ใจว่ามีเฉพาะชั่งข้าวโพดเท่านั้น จากนั้นย่อยให้มีขนาดเล็กลงด้วยเครื่องย่อยจนได้ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางประมาณ 0.5-2.5 เซนติเมตร

#### การวิเคราะห์วัสดุดิบ

##### องค์ประกอบ

นำวัสดุดิบไปวิเคราะห์แบบละเอียด (ultimate analysis) เพื่อหาสัดส่วนของธาตุ ซึ่งประกอบด้วย 4 ธาตุหลักคือ คาร์บอน (C) ไฮโดรเจน (H) ไนโตรเจน (N) และออกซิเจน (O) และธาตุอื่นๆ ที่มีสัดส่วนน้อยคือ กำมะถัน (S) ด้วยเครื่อง elemental analyzer รุ่น CHNS 932 determinator (LECO-VTF-900 Series)

##### ค่าความร้อน

ตรวจวัดค่าความร้อน (calorific value) ของวัสดุดิบด้วยบอมบ์แคลอริมิเตอร์ (bomb calorimeter)

##### การสลายตัวทางความร้อน

ตรวจวัดช่วงอุณหภูมิในการสลายตัวของชีวมวลด้วยวิธี thermogravimetric analysis (TGA) โดยใช้เครื่อง Thermogravimetric analyzer รุ่น SDT 2960 PN 925605.001 ผลิต

โดยบริษัท Perkin Elmer ประเทศสหรัฐอเมริกา โดยให้ความร้อนในบรรยากาศไนโตรเจน อัตราการให้ความร้อน 10 องศาเซลเซียสต่อนาที

### การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา

#### ตัวรองรับ $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$

โดยใช้ Commercial grade จากบริษัท Hongwa Nanometer เมือง Guangzhou ประเทศจีน ซึ่งมีคุณสมบัติทางกายภาพคือ มีขนาดอนุภาค ระหว่าง 15-20 nm และมีพื้นที่ผิว 220  $\text{m}^2/\text{g}$

#### ตัวเร่งปฏิกิริยา Cu-Ni/ $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$

ตัวเร่งปฏิกิริยา Cu-Ni/ $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  เตรียมโดยวิธีจุ่มชุ่มแบบเปียก (wet impregnation) โดยนำตัวรองรับ  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  มาหดยสารละลาย  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (99% Ajax) และ  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (99% Ajax) ในอัตราส่วนโดยโมล Cu: Ni:  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  เท่ากับ 2: 1: 17 คนให้เข้ากันเป็นเวลา 30 นาทีที่อุณหภูมิห้อง แล้วนำมาอบระเหยที่อุณหภูมิ 105 องศาเซลเซียสเป็นเวลาหนึ่งคืนจากนั้นนำไปแคลไซน์ในเตาเผา อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 4 ชั่วโมงตามวิธีของ Wang *et al.* (2010)

#### ตัวเร่งปฏิกิริยา Cu-Ni-Sn/ $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$

เตรียมโดยวิธีจุ่มชุ่มแบบเปียก (wet impregnating) ด้วยการนำตัวเร่งปฏิกิริยา Cu-Ni/ $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  มาหดยสารละลาย  $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (99% Ajax) ในอัตราส่วนโดยโมล Cu: Ni : Sn:  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  เท่ากับ 2: 1: 0.25: 17 คนให้เข้ากันเป็นเวลา 30 นาทีที่อุณหภูมิห้อง แล้วนำมาอบระเหยที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียสเป็นเวลาหนึ่งคืนจากนั้นนำไปแคลไซน์ในเตาเผาที่ อุณหภูมิ 350 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมงตามวิธีของ Shabaker *et al.* (2004)

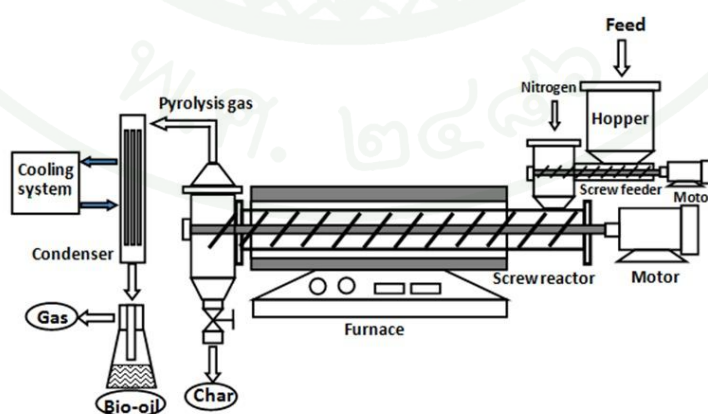
### การวิเคราะห์คุณลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยา

ตัวรองรับ  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  เป็นแบบ commercial grade 99.9 % จากบริษัท Hongwa Nanometer เมือง Guangzhou ประเทศจีนที่มีใบรับรองจาก China National Analytical Center เมือง Guangzhou ว่ามีขนาดอนุภาค และพื้นที่ผิวเท่ากับ 15 nm และ  $220\text{m}^2/\text{g}$  ตามลำดับ

หลังจากทำการเติมโลหะลงบนตัวรองรับ  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  แล้วนำไปวิเคราะห์หาปริมาณองค์ประกอบของธาตุในตัวเร่งปฏิกิริยา ด้วยเครื่อง X-ray fluorescence (XRF)

### ปฏิกรณ์ที่ใช้ในกระบวนการไพโรไลซิส

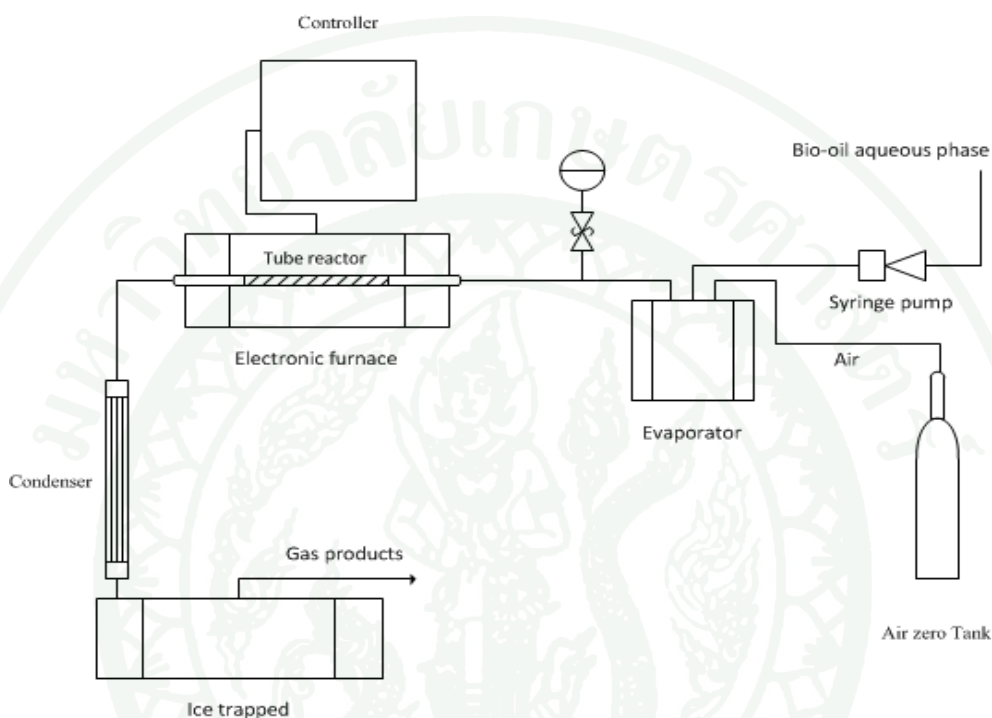
ปฏิกรณ์ทำด้วยเหล็กเป็นแบบท่อยาวทรงกระบอก ทำงานแบบต่อเนื่อง (screw feeder reactor) โดยใส่วัตถุดิบเข้าที่ถังพัก (hopper) ด้านบนของปฏิกรณ์ หลังจากนั้นวัตถุดิบจะตกลงมาที่ตัวปฏิกรณ์ด้านบนและถูกป้อนให้เข้าไปในปฏิกรณ์ตามแนวท่อด้วยสกรูป้อน ปฏิกรณ์ได้รับความร้อนจากไฟฟ้า โดยควบคุมอุณหภูมิด้วยแผงควบคุมอุณหภูมิ ระหว่างที่วัตถุดิบผ่านท่อปฏิกรณ์ วัตถุดิบจะเกิดการสลายตัวด้วยความร้อนไปเรื่อยๆเกิดเป็นแก๊สผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการไพโรไลซิส ซึ่งจะถูกควบคุมโดยเครื่องควบคุม เมื่อผ่านกระบวนการทั้งหมดแล้ว วัตถุดิบที่เหลือซึ่งไม่สามารถสลายตัวได้ก็จะถูกเก็บไว้ที่ถังเก็บถ่านชาร์โดยภาพเครื่องปฏิกรณ์ได้แสดงในภาพที่ 10



ภาพที่ 10 ภาพปฏิกรณ์ไพโรไลซิสแบบสกรูในท่อแนวนอน

## ปฏิกรณ์สำหรับผลิตแก๊สไบโอไฮโดรเจน

กระบวนการผลิตไบโอไฮโดรเจนด้วยกระบวนการรีฟอร์มมิงแสดงในภาพที่ 11 ประกอบด้วยไซริงค์ปั๊ม (syringe pump) เตาระเหย (evaporator) ปฏิกรณ์ และ เครื่องควบแน่น



ภาพที่ 11 แผนภาพแสดงกระบวนการผลิตไบโอไฮโดรเจนด้วยกระบวนการรีฟอร์มมิง

1. ไซริงค์ปั๊ม (syringe pump) ที่ใช้คือ Razel รุ่น A-99 เป็นปั๊มที่ทำหน้าที่ในการป้อนของเหลวเข้าสู่เตาระเหยโดยไซริงค์ปั๊มจะมีส่วนประกอบคือเข็มไซริงค์และตัวเครื่องปั๊มซึ่งจะทำงานโดยการหมุนเกลียวเพื่อผลักเข็มไซริงค์เข้าไปเรื่อยๆจนกระทั่งของเหลวในไซริงค์หมดซึ่งสามารถควบคุมอัตราการหมุนเกลียวของปั๊มได้ แต่อัตราการไหลของของเหลวในไซริงค์ไม่ได้ขึ้นอยู่กับอัตราการหมุนเกลียวเพียงอย่างเดียว ยังขึ้นอยู่กับอัตราการป้อนอากาศอีกด้วย หากป้อนอากาศด้วยแรงดันที่สูงอัตราการไหลของของเหลวในไซริงค์ก็จะช้าลงไปด้วย โดยเข็มไซริงค์ที่ใช้มีขนาด 50 ml.

2. เตาระเหย (evaporator) มีลักษณะเป็นท่อทรงกระบอกทำจากสแตนเลส ให้ความร้อนด้วยเตาขดลวดไฟฟ้า

3. ปฏิกรณ์ทำด้วยท่อสแตนเลสขนาด 3/8 นิ้ว ความยาว 85 เซนติเมตร มีท่อสแตนเลสตันขนาด 1/4 นิ้ว ยาว 30 เซนติเมตร จำนวน 2 ท่อ สอดที่หัวท้ายของท่อขนาด 3/8 นิ้ว ระหว่างท่อขนาด 1/4 นิ้ว ทั้งสองมีช่องว่างใช้บรรจุตัวเร่งปฏิกิริยาโดยตัวเร่งปฏิกิริยาจะถูกบรรจุลงตรงกลางระหว่างท่อทั้งสองเพื่อป้องกันไม่ให้เกิดการฟุ้งกระจายของตัวเร่งปฏิกิริยา ให้ความร้อนแก่ปฏิกรณ์โดยเตาขดลวดไฟฟ้าแบบท่อแวนอน (tube furnace) โดยมีชุดควบคุมอุณหภูมิ ระบบมีการติดตั้งเกจวัดความดันและระบบป้องกันความดันเกินกว่ากำหนดในกรณีที่เกิดการอุดตันของท่อปฏิกรณ์เพื่อความปลอดภัยในการทำการทดลอง

4. เครื่องควบแน่นแบบกับดักน้ำแข็ง (ice trapped condenser) ทำหน้าที่ในการควบแน่นแก๊สร้อนให้ลดอุณหภูมิลงก่อนที่จะเก็บแก๊สผลิตภัณฑ์ในขวดเก็บแก๊ส

ขวดเก็บแก๊สที่ใช้ภายในบรรจุกรดไฮโดรคลอริกเจือจาง pH เท่ากับ 2

## วิธีการ

### วิธีการไพโรไลซิส

นำซังข้าวโพดที่ผ่านการย่อยให้มีขนาด 0.5-2.5 เซนติเมตร บรรจุลงในถังพัก (hopper) ด้านบนของปฏิกรณ์แบบสกรู ซึ่งทำงานแบบต่อเนื่อง ตรวจสอบวาล์วและท่อต่างๆว่าไม่มีการตันของวาล์วและท่อ ให้ความร้อนด้วยไฟฟ้าผ่านชุดควบคุมอุณหภูมิ รอจนกว่าอุณหภูมิถึง 400 องศาเซลเซียส เริ่มป้อนวัตถุดิบด้วยสกรูป้อน สารระเหยที่ได้จากกระบวนการไพโรไลซิสถูกลดอุณหภูมิและควบแน่นในหน่วยควบแน่น แก๊สที่ไม่ควบแน่นไหลออกไป ส่วนผลิตภัณฑ์ของแข็งจะถูกสกรูดันไปยังถังเก็บถ่าน ผลิตภัณฑ์ของเหลวและถ่านที่ได้นำมาชั่งน้ำหนัก

### การวิเคราะห์สมบัติน้ำมันชีวมวล

นำผลิตภัณฑ์น้ำมันชีวมวลทั้ง 2 วัฏภาคมา ทดสอบด้วยบอมบ์แคลอรีมิเตอร์เพื่อหาค่าความร้อน และวิเคราะห์หา C, H, O, N และ S ด้วยเครื่อง elemental analyzer

## วิธีการผลิตแก๊สไฮโดรเจน

การผลิตแก๊สไฮโดรเจนแบ่งออกได้เป็น 2 ขั้นตอนคือ

1. การผลิตไฮโดรเจนด้วยเอทานอล เพื่อจำลองการเกิดแก๊สผลิตภัณฑ์ ทำโดยการผสมเอทานอลกับน้ำในอัตราส่วนโดยโมล ไอน้ำต่อคาร์บอน (S/C) เท่ากับ 10: 1 ป้อนเข้าสู่เครื่องระเหยโดยใช้ไซริงค์ปั๊ม (syringe pump) ผ่านท่อขนาดเล็กอุณหภูมิที่ให้แก่ท่อไม่เกิน 50 องศาเซลเซียส เพื่อป้องกันการเกิดปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชัน อัตราการป้อน 1-5 มิลลิลิตรต่อชั่วโมง สารละลายเอทานอลจะเข้ามาทางด้านบนของปฏิกรณ์ อุณหภูมิ 120-180 องศาเซลเซียสเพื่อระเหยเอาเฉพาะส่วนที่เป็นแก๊สไปทำปฏิกิริยากับตัวเร่งปฏิกิริยาที่บรรจุอยู่ภายในเตาปฏิกรณ์แบบท่อที่วางในแนวนอนอยู่ในเตาเผาแบบ tube furnace ซึ่งในกระบวนการนี้ทำให้เกิดปฏิกิริยาออกโตเทอร์มัลรีฟอร์มมิง อุณหภูมิอยู่ระหว่าง 700-850 องศาเซลเซียส โดยมีอากาศเป็นตัวพา (carrier gas) และอากาศเข้าไปทำปฏิกิริยาเกิดแก๊สผลิตภัณฑ์ขึ้นจากนั้นควบแน่น โดยเครื่องควบแน่นแบบ ice trapped ในขั้นตอนนี้ได้มีการทดลองกับตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดต่างๆคือ ไม่ใช่ตัวเร่งปฏิกิริยา,  $\gamma$ - $Al_2O_3$ , Cu-Ni/ $\gamma$ - $Al_2O_3$  และ Cu-Ni-Sn/ $\gamma$ - $Al_2O_3$  เพื่อหาว่าตัวเร่งปฏิกิริยาใดที่เหมาะสมกับการเกิดผลิตภัณฑ์มากที่สุด โดยทำการเลือกอุณหภูมิที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยาเพียงอุณหภูมิเดียวคือ 750 องศาเซลเซียส (Wang *et al.*, 2007)

2. น้ำมันชีวมวลที่ได้จากการไพโรไลซิสซังข้าวโพด นำไปกรองแยกสิ่งเจือปนออก จากนั้นนำไปใส่กรวยแยกทิ้งไว้ 1 คืน ผลิตภัณฑ์ที่ได้จะแยกออกเป็น 2 วัฏภาค คือวัฏภาคอินทรีย์ มีลักษณะสีดำเข้มและชั้นหนืดอยู่ชั้นล่าง ส่วนวัฏภาคน้ำ มีลักษณะเป็นของเหลวใสสีเหลืองอ่อนอยู่ชั้นบนดังภาพที่ 13 นำเอาน้ำมันชีวมวลเฉพาะวัฏภาคน้ำมาใช้ในการผลิตแก๊สไฮโดรเจนเนื่องจากน้ำมันชีวมวลวัฏภาคน้ำมีค่าความร้อนต่ำมากอีกทั้งยังมีสถานะเป็นกรดไม่สามารถนำมาใช้เป็นเชื้อเพลิงได้ ก่อนที่จะฉีดน้ำมันชีวมวลวัฏภาคน้ำเข้าสู่ปฏิกรณ์เพื่อทำการผลิตไฮโดรเจน ต้องนำน้ำมันชีวมวลมาผสมกับน้ำในอัตราส่วนโดยโมล ไอน้ำต่อคาร์บอน (S/C) ต่างๆ ตั้งแต่ 7.5: 1-10.5: 1 และทำที่อุณหภูมิตั้งแต่ 185-850 องศาเซลเซียส โดยใช้โปรแกรมออกแบบการทดลอง Minitab program เพื่อหาสภาวะที่เหมาะสมที่สุดในการเกิดแก๊สผลิตภัณฑ์ การออกแบบดังแสดงในตารางที่ 2

ตารางที่ 2 การออกแบบการทดลองโดยโปรแกรม Minitab โดยได้แปรผันค่าอุณหภูมิจาก 185-850 องศาเซลเซียส และอัตราส่วนโดยโมลระหว่างไอน้ำต่อคาร์บอน 7.5: 1-10.5: 1

Number	S:C molar ratio	Temperature
1	7.5	490
2	7.5	490
3	8	230
4	8	230
5	8	750
6	8	750
7	9	185
8	9	185
9	9	490
10	9	490
11	9	490
12	9	490
13	9	490
14	9	490
15	9	490
16	9	490
17	9	490
18	9	490
19	9	850
20	9	850
21	10	230
22	10	230
23	10	750
24	10	750
25	10.5	490
26	10.5	490

จากผลการออกแบบการทดลองสังเกตได้ว่าการแบ่งช่วงของอุณหภูมิและอัตราส่วนโดยโมลระหว่างไอน้ำต่อคาร์บอนออกเป็น 5 ช่วง โดยในแต่ละช่วงมีการทำซ้ำอย่างน้อย 2 ครั้ง เพื่อให้เกิดการกระจายตัวของข้อมูลอย่างเป็นระเบียบและสามารถใช้ในการทำนายผลการทดลองได้อย่างแม่นยำจึงมีการออกแบบการทดลองให้ผลการทดลองกระจายตัวในลักษณะเส้นโค้งส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐาน (standard deviation curve)

### วิธีการวิเคราะห์แก๊สผลิตภัณฑ์

ใช้เครื่องแก๊สโครมาโตกราฟ (gas chromatograph, GC) ยี่ห้อ Shimadzu รุ่น GC 2014 โดยใช้หัววัด (detector) แบบเทอร์มอลคอนดักติวิตี (thermal conductivity detector, TCD) และใช้คอลัมน์ชนิด Unibeads C ซึ่งใช้ในการวิเคราะห์หาปริมาณแก๊สผลิตภัณฑ์ โดยก่อนอื่นจะต้องทำ standard calibration curve ขึ้นมาก่อนเพื่อใช้ในการเปรียบเทียบแก๊สผลิตภัณฑ์กับแก๊สมาตรฐาน (standard gas) โดยการฉีด standard gas ที่มีองค์ประกอบของแก๊สผสมที่แน่ชัด เช่น  $H_2$  25%,  $CH_4$  25%,  $CO$  25% และ  $CO_2$  25% ในปริมาณต่างๆกันเข้าไปก่อนเพื่อนำผลที่ได้มาทำเป็น standard curve เมื่อได้ standard curve จากนั้นจึงสามารถวัดปริมาณแก๊สผลิตภัณฑ์ที่ได้เทียบจาก standard calibration curve

## ผลและวิจารณ์

### องค์ประกอบของธาตุในชังข้าวโพด

องค์ประกอบของธาตุจากการวิเคราะห์ด้วยเครื่อง elemental analyzer ประกอบด้วย ธาตุคาร์บอน (C) ไฮโดรเจน (H) ไนโตรเจน (N) ออกซิเจน (O) และซัลเฟอร์ (S) รวมถึงค่าพลังงานความร้อน และสูตรอย่างง่าย พบว่าชังข้าวโพดมี C 46.22%, H 6.44%, N 0.21%, S 0.17% และ O 46.96% โดยน้ำหนัก โดยมีปริมาณคาร์บอน และออกซิเจนสูง ส่วนไนโตรเจน และซัลเฟอร์ค่อนข้างต่ำ อัตราส่วนของ H/C ของชังข้าวโพดมีค่าเท่ากับ 1.67 และอัตราส่วนของ O/C มีค่าเท่ากับ 0.76 องค์ประกอบทางเคมีโดยเฉลี่ยของสารชีวมวลของชังข้าวโพด สามารถแสดงเป็นสูตรอย่างง่ายได้ดังนี้ คือ  $\text{CH}_{1.67}\text{O}_{0.76}\text{N}_{0.004}$  ส่วนค่าพลังงานความร้อน ชังข้าวโพด 16.25 เมกกะจูลต่อกิโลกรัม ดังแสดงในตารางที่ 3

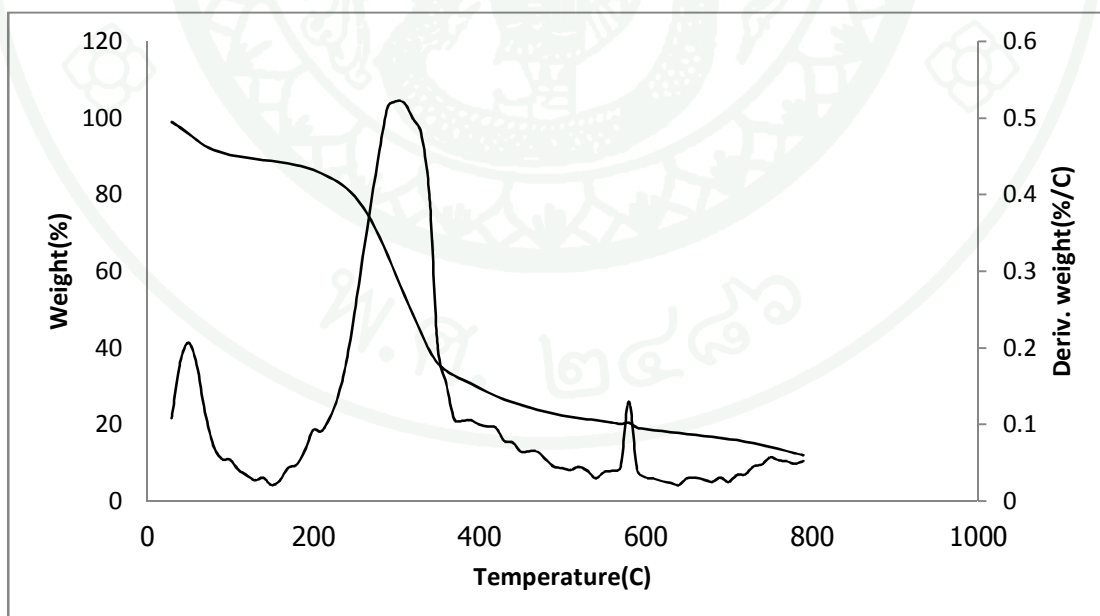
ตารางที่ 3 ผลการวิเคราะห์ธาตุองค์ประกอบแบบละเอียด ของชังข้าวโพด

Ultimate analysis (wt%)	Corn Cob <sup>(a)</sup>	Corn Cob <sup>(b)</sup>
C	46.22	44.36
H	6.44	6.04
N	0.21	0.29
S	0.17	0.16
O (diff.)	46.96	49.15
H/C molar ratio	1.67	1.63
O/C molar ratio	0.76	0.83
Empirical formula	$\text{CH}_{1.67}\text{O}_{0.76}\text{N}_{0.004}$	$\text{CH}_{1.63}\text{O}_{0.83}\text{N}_{0.006}$
Heating value (MJ/kg)	16.25	16.24

(a) งานวิจัยนี้

(b) งานวิจัยของวรดาณ์ (2551)

จากการวิเคราะห์สมบัติของซังข้าวโพดที่นำมาใช้ในงานวิจัยนี้ พบว่ามีสมบัติใกล้เคียงกับซังข้าวโพดที่ใช้ในงานวิจัยของ วรคาน์ (2551) ผลการสลายตัวด้วยความร้อน ได้แสดงไว้ในภาพที่ 12 พบว่าการสลายตัวในช่วงเริ่มต้นจากอุณหภูมิ 25 ถึง 100 องศาเซลเซียส เป็นช่วงของการระเหยน้ำซึ่งแสดงถึงปริมาณความชื้นที่มีอยู่ในวัตถุดิบ มีค่าประมาณ 10 เปอร์เซ็นต์ หลังจากนั้นเปอร์เซ็นต์น้ำหนักที่เหลือค่อยลดลงอย่างช้าจนถึงอุณหภูมิ 180-350 องศาเซลเซียสมี้อัตราการสลายตัวมากที่สุด น้ำหนักสารลดลงอย่างรวดเร็วและลดลงอย่างช้าๆจนถึงอุณหภูมิ 590 องศาเซลเซียส มีอัตราการสลายตัวของสารมากแต่น้อยกว่าช่วง 180-350 องศาเซลเซียสจนสุดท้ายที่ 800 องศาเซลเซียสเหลือกากของแข็งประมาณ 19 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ผลของการสลายตัวด้วยความร้อนด้วยเครื่อง TGA ในงานวิจัยนี้มีความสอดคล้องกันกับผลการสลายตัวด้วยความร้อนจากงานวิจัยของ วรคาน์ (2551) ซึ่งได้ศึกษาการสลายตัวด้วยความร้อน และทดลองไพโรไลซิสที่อุณหภูมิ 300-550 องศาเซลเซียสด้วยอุปกรณ์แบบเบดนิ่ง และได้รายงานผลได้ของเหลวสูงที่สุดที่อุณหภูมิของการไพโรไลซิส เท่ากับ 400 องศาเซลเซียส ในงานวิจัยนี้ได้นำซังข้าวโพดที่อบแห้งไปผ่านเข้าเครื่องไพโรไลซิสแบบสกรู ใช้อุณหภูมิในการไพโรไลซิส 400 องศาเซลเซียส หลังจากนั้นได้นำน้ำมันชีวมวลมาแยกวัฏภาคอินทรีย์และวัฏภาคน้ำ และนำส่วนที่เป็นวัฏภาคน้ำมาใช้ในการผลิตไบโอไฮโดรเจนต่อไป



ภาพที่ 12 เปอร์เซ็นต์น้ำหนักของซังข้าวโพดที่เหลือจากการสลายตัวที่อุณหภูมิต่างๆ ในเครื่อง TGA อัตราการให้ความร้อน 10 องศาเซลเซียสต่อนาที ภายใต้บรรยากาศไนโตรเจน

### ผลได้ผลิตภัณฑ์

จากการทำไพโรไลซิสได้ผลิตภัณฑ์ทั้งหมด 3 สถานะ โดยมีผลได้ของแข็งเท่ากับ 41.23 % แก๊ส 30.42% และของเหลวเท่ากับ 28.35 % ซึ่งผลิตภัณฑ์ที่เป็นของเหลวคือน้ำมันชีวมวล พบว่าน้ำมันชีวมวลที่ผลิตได้มีสองวัฏภาคคือวัฏภาคอินทรีย์และวัฏภาคน้ำโดยอัตราส่วนระหว่างน้ำมันชีวมวลวัฏภาคอินทรีย์ต่อน้ำมันชีวมวลวัฏภาคน้ำคือ 3: 7 โดยน้ำหนัก ภาพน้ำมันชีวมวลภายหลังจากการตั้งทิ้งไว้หนึ่งคืนเพื่อแยกวัฏภาคแสดงในภาพที่ 13



ภาพที่ 13 น้ำมันชีวมวลจากการไพโรไลซิสซังข้าวโพดด้วยปฏิกรณ์แบบสกรูในท่อแวนอน โดยทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส

### สมบัติของน้ำมันชีวมวลวัฏภาคอินทรีย์

จากการศึกษาลักษณะทางกายภาพของน้ำมันชีวมวลวัฏภาคอินทรีย์ ที่ได้จากการไพโรไลซิสซังข้าวโพด พบว่ามีลักษณะเป็นเนื้อเดียวกัน ชื่น สีน้ำตาลเข้มจนถึงดำ มีความหนืดสูง มีค่าความร้อน 24.32 เมกกะจูลต่อกิโลกรัม มีผลการวิเคราะห์ธาตุองค์ประกอบด้วยเครื่อง elemental analysis ได้ผลแสดงในตารางที่ 4 โดยที่มีปริมาณ C สูงที่สุดคือมี 60.56% อัตราส่วนโดยโมลระหว่าง H/C เท่ากับ 1.41 และ O/C เท่ากับ 0.39

**ตารางที่ 4** ผลการวิเคราะห์ธาตุองค์ประกอบแบบละเอียด ของน้ำมันชีวมวลวัฏภาคอินทรีย์ที่ได้จาก  
ซังข้าวโพด โดยใช้อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียสในการไพโรไลซิส

Ultimate analysis (wt%)	Organic Phase
C	60.56
H	7.12
N	0.45
S	0.11
O (diff.)	31.76
H/C molar ratio	1.41
O/C molar ratio	0.39
Empirical formula	$\text{CH}_{1.41}\text{O}_{0.39}\text{N}_{0.006}$
Heating value (MJ/kg)	24.32

**สมบัติของน้ำมันชีวมวลวัฏภาคน้ำ**

จากการศึกษาลักษณะทางกายภาพของน้ำมันชีวมวลวัฏภาคน้ำ ที่ได้จากการไพโรไลซิสซังข้าวโพด พบว่ามีลักษณะสีเหลืองอมน้ำตาลอ่อน ไม่หนืด แสงสามารถส่องผ่านได้ มีค่าความร้อน 0.97 เมกกะจูลต่อกิโลกรัม มีผลการวิเคราะห์ธาตุองค์ประกอบด้วยเครื่อง elemental analysis ได้ผลแสดงในตารางที่ 5 โดยที่มีปริมาณ O สูงที่สุดคือมี 78.39 % อัตราส่วนโดยโมลระหว่าง H/C เท่ากับ 1.41 และ O/C เท่ากับ 0.39

ตารางที่ 5 ผลการวิเคราะห์ธาตุองค์ประกอบแบบละเอียด ของน้ำมันชีวมวลวัฏภาคน้ำที่ได้จากซังข้าวโพด โดยใช้อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียสในการทำปฏิกิริยา

Ultimate analysis (wt%)	Aqueous Phase
C	11.57
H	9.75
N	0.167
S	0.12
O (diff.)	78.39
H/C molar ratio	10.11
O/C molar ratio	5.08
Empirical formula	$\text{CH}_{10.11}\text{O}_{5.08}\text{N}_{0.012}$
Heating value (MJ/kg)	0.97

ผลการวิเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา

ตัวรองรับ  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  เป็นแบบ commercial grade 99.9% จากบริษัท Hongwa Nanometer เมือง Guangzhou ประเทศจีน ที่มีใบรับรองจาก China National Analytical Center, Guangzhou ว่ามีขนาดอนุภาค และพื้นที่ผิวเท่ากับ 15 nm และ 220  $\text{m}^2/\text{g}$  ตามลำดับ

หลังจากทำการเติมโลหะลงบนตัวรองรับ  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  แล้วนำไปวิเคราะห์หาปริมาณองค์ประกอบของธาตุในตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเครื่อง X-ray Fluorescence (XRF) ผลที่ได้คือ พบโลหะอลูมิเนียม (Al) นิกเกิล (Ni) ทองแดง (Cu) และดีบุก (Sn) ในอัตราส่วนโดยโมล Cu: Ni: Sn:  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  เท่ากับ 2.3: 1: 0.57: 24.2 ดังแสดงในตารางที่ 6

ตารางที่ 6 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักและโดยโมลของโลหะที่เติมบนตัวรองรับ  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  ซึ่งวิเคราะห์โดยวิธี X-ray Fluorescence (XRF)

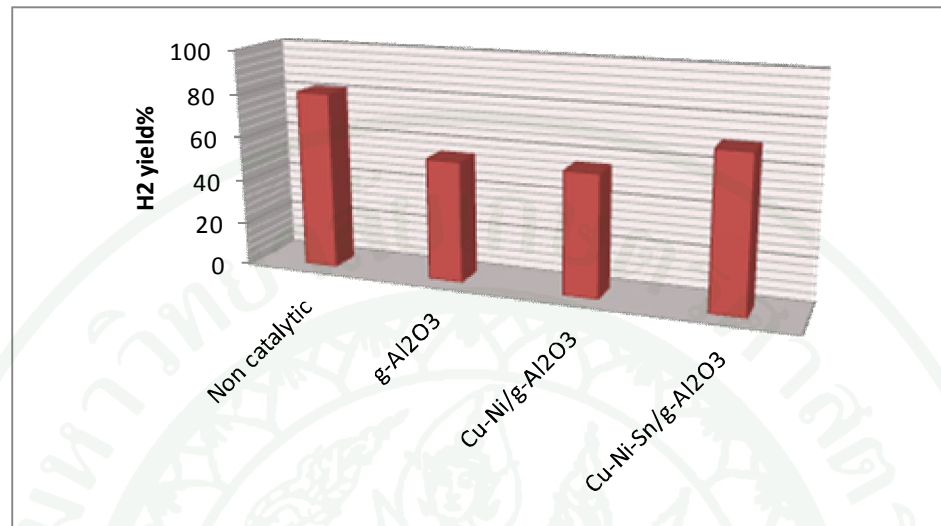
Metal	%wt	%mol	Molar ratio
Al	70.38	86	24.2
Cu	15.92	8.25	2.3
Ni	6.37	3.56	1
Sn	7.33	2.04	0.57

#### การผลิตไฮโดรเจนด้วยเอทานอล

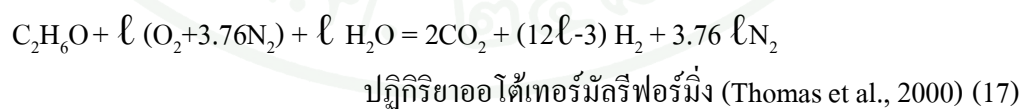
การผลิตไฮโดรเจนด้วยเอทานอลทำภายใต้อุณหภูมิ 750 องศาเซลเซียส เนื่องจากในงานวิจัยของ Wang *et al.* (2007) ได้ผลิตไฮโดรเจนโดยกระบวนการรีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำโดยใช้ปฏิกรณ์แบบ fixed bed ซึ่งได้ทดลองโดยใช้อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาที่ 750 องศาเซลเซียส โดยในการทดลองนี้ให้อัตราการไหลของอากาศเท่ากับ 200 ml/min อัตราส่วนโดยโมลของไอน้ำต่อคาร์บอน (S: C) เท่ากับ 10: 1 อัตราการไหลของสารละลายเอทานอลเท่ากับ 27 ml/h โดยได้ทำการเปรียบเทียบตัวเร่งปฏิกิริยาต่างๆ ได้แก่ ไม่ใช่ตัวเร่งปฏิกิริยา,  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , Cu-Ni/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  และ Cu-Ni-Sn/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  ผลแสดงดังตารางที่ 7 และผลได้ของแก๊สไฮโดรเจนแสดงอยู่ในภาพที่ 14

ตารางที่ 7 แก๊สผลิตภัณฑ์จากกระบวนการรีฟอร์มมิงของสารละลายเอทานอลในอัตราส่วนโดยโมลของไอน้ำต่อคาร์บอนเท่ากับ 10: 1 อุณหภูมิในการเกิดปฏิกิริยา 750 องศาเซลเซียส

Catalyst	H <sub>2</sub> (mol)	CH <sub>4</sub> (mol)	CO (mol)	CO <sub>2</sub> (mol)	H <sub>2</sub> yield (%)
Non catalytic	1.18x10 <sup>-4</sup>	0	0	2.36x10 <sup>-7</sup>	81.05
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	8.04x10 <sup>-5</sup>	2.8x10 <sup>-6</sup>	6.5x10 <sup>-7</sup>	1.3x10 <sup>-6</sup>	55.22
Cu-Ni/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	8.10x10 <sup>-5</sup>	4.2x10 <sup>-6</sup>	6.44x10 <sup>-7</sup>	2.1x10 <sup>-6</sup>	55.63
Cu-Ni-Sn/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	1.02x10 <sup>-4</sup>	0	2.36x10 <sup>-8</sup>	8.39x10 <sup>-7</sup>	70.06



**ภาพที่ 14** แผนภูมิแสดงผลได้ของแก๊สไฮโดรเจนจากกระบวนการรีฟอร์มมิงของสารละลายเอทานอล ที่อุณหภูมิ 750 องศาเซลเซียส อัตราส่วนระหว่างไอน้ำต่อคาร์บอนเท่ากับ 10: 1 จากผลการวิเคราะห์ด้วยเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟีจะเห็นว่าปริมาณแก๊สผลิตภัณฑ์ของการทดลองที่ไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา มีแก๊สไฮโดรเจนเป็นองค์ประกอบหลักเนื่องจากเกิดปฏิกิริยาการสลายตัวไปเป็นคาร์บอน (สมการ(16)) ปฏิกิริยาออกไซด์เทอร์มัลรีฟอร์มมิง (สมการ(17)) และอาจเกิดปฏิกิริยาวอเตอร์แก๊สชิฟท์ (สมการ(19)) เพราะพบเพียง ไฮโดรเจนและคาร์บอนไดออกไซด์เท่านั้น



การเติมตัวเร่งปฏิกิริยา  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  พบว่ามีปริมาณ  $\text{H}_2$  ลดลงแต่เกิด  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$  และสารไฮโดรคาร์บอนเช่น  $\text{CH}_4$  ทั้งนี้อาจเนื่องจาก  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  ช่วยเร่งปฏิกิริยาฟอर्मิงด้วยไอน้ำ (สมการ (18)) และปฏิกิริยาออกเตอร์แก๊สซิฟท์ (สมการ(19)) เพิ่มเติมจึงเกิดคาร์บอนมอนอกไซด์ขึ้นแต่คาร์บอนมอนอกไซด์ไปทำปฏิกิริยากับไฮโดรเจน ดังสมการ Fischer Tropsch (สมการ(21)) ทำให้เกิดมีเทนขึ้นและไฮโดรเจนมีปริมาณลดลงจากเดิม

การเติมโลหะ Cu และ Ni พบว่ามีเทนและคาร์บอนไดออกไซด์เพิ่มขึ้นเนื่องจาก Ni สนับสนุนให้เกิดปฏิกิริยาออกเตอร์แก๊สซิฟท์ (สมการ(19)) และ Fischer Tropsch (สมการ(21)) (Davda *et al.*, 2005) ทำให้เกิดคาร์บอนไดออกไซด์ และมีเทนมากขึ้น ส่วนคาร์บอนมอนอกไซด์ลดลง และเมื่อเติมโลหะ Sn ซึ่ง Shabaker *et al.* (2004) รายงานว่า Sn ทำให้เกิดการยับยั้งปฏิกิริยาการเกิดมีเทนจะเห็นได้ว่ามีเทนหายไปแต่ไฮโดรเจนเพิ่มขึ้นเมื่อเทียบกับ  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  และ Cu-Ni/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  ปริมาณไฮโดรเจนใกล้เคียงกับเมื่อไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแต่มีคาร์บอนมอนอกไซด์และคาร์บอนไดออกไซด์มากกว่า

จากนั้นได้ทำการทดลองกระบวนการรีฟอร์มมิงสารละลายเอทานอลโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดเดียวคือ Cu-Ni-Sn/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  โดยทำการแปรผันแก๊สนำพาระหว่างอากาศ กับ ไนโตรเจน และค่าอุณหภูมิเป็นช่วงกว้างๆจากอุณหภูมิ 230-750 องศาเซลเซียสซึ่งผลได้แสดงอยู่ในตารางที่ 8

**ตารางที่ 8** จำนวน โมลและเปอร์เซ็นต์ผลได้ของแก๊สไฮโดรเจนที่ได้จากกระบวนการรีฟอร์มมิง

สารละลายเอทานอลโดยใช้แก๊สนำพาสองชนิดคืออากาศและไนโตรเจน ซึ่งทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 230-750 องศาเซลเซียส และอัตราส่วน โดยโมลระหว่างไอน้ำต่อคาร์บอน 10: 1 โดยมี Cu-Ni-Sn/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา

Carrier gas-flow rate	Temperature (°C)	mol $\text{H}_2$	$\text{H}_2$ yield (%)
Air-200 ml/min	230	$1.23 \times 10^{-4}$	84.48
	500	$1.20 \times 10^{-4}$	82.43
	750	$1.19 \times 10^{-4}$	81.74

N <sub>2</sub> -200 ml/min	230	9.81x10 <sup>-5</sup>	67.38
	500	8.53x10 <sup>-5</sup>	58.60
	750	8.10x10 <sup>-5</sup>	55.64

จากผลการทดลองทำให้ทราบว่าแก๊สไนโตรเจนมีส่วนในการเกิดปฏิกิริยาเป็นอย่างมาก โดยเข้าร่วมเป็นสารตั้งต้นในการเกิดปฏิกิริยา โดยเฉพาะอย่างยิ่งในกระบวนการออกซิเดชันของคาร์บอนมอนอกไซด์ (สมการ(17)) ซึ่งมีอากาศเป็นหนึ่งในสารตั้งต้นในการทำปฏิกิริยา (Thomas *et al.*, 2000) ดังนั้น การเติมไนโตรเจนลงไปเพียงอย่างเดียวทำให้ไม่เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของคาร์บอนมอนอกไซด์ ซึ่งส่งผลทำให้แก๊สผลิตภัณฑ์ที่ได้มีผลได้ของแก๊สไฮโดรเจนลดลง แต่ที่ยังเกิดแก๊สไฮโดรเจนอยู่เป็นจำนวนพอสมควรอาจเนื่องมาจากตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้โดยที่  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ช่วยเร่งปฏิกิริยาฟอสฟอริ่งด้วยไอน้ำ (สมการ(18)) และปฏิกิริยาออกซิเดชันแก๊สซิฟิเคชัน (สมการ(19)) ส่วนโลหะ Cu และ Ni ช่วยส่งเสริมให้เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันแก๊สซิฟิเคชัน (สมการ(19)) และ Fischer Tropsch (สมการ(21)) (Davda *et al.*, 2005) ซึ่งจะทำให้ได้ผลิตภัณฑ์เป็นแก๊สไฮโดรเจน คาร์บอนไดออกไซด์ และมีเทน แต่เนื่องจาก Shabaker *et al.* (2004) รายงานว่า Sn ทำให้เกิดการยับยั้งปฏิกิริยาการเกิดมีเทน ดังนั้นผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นจึงไม่มีแก๊สมีเทนหลงเหลือแต่ไฮโดรเจนและคาร์บอนไดออกไซด์เป็นแก๊สผลิตภัณฑ์

#### การผลิตไฮโดรเจนด้วยน้ำมันชีวมวลวัฏภาคน้ำ

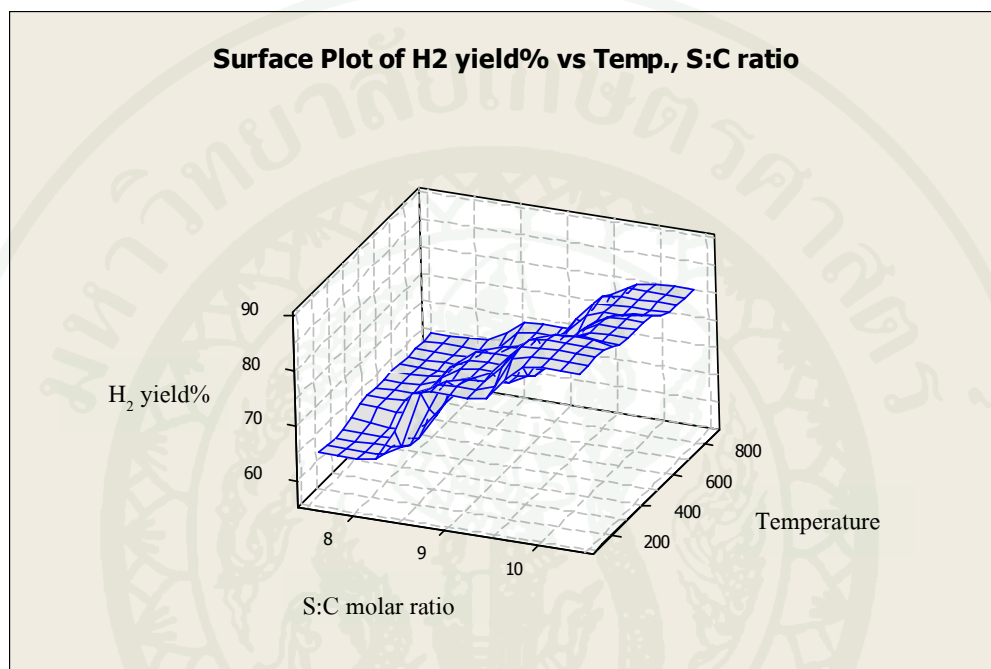
การผลิตไฮโดรเจนด้วยน้ำมันชีวมวลวัฏภาคน้ำ จากการทดลองที่ผ่านมาทำให้ทราบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา Cu-Ni-Sn/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ให้ผลได้ของไฮโดรเจนสูงสุดแต่เมื่อเทียบกับไม่เติมตัวเร่งปฏิกิริยายังพบว่าเมื่อไม่เติมตัวเร่งปฏิกิริยาให้ผลได้ของแก๊สไฮโดรเจนสูงกว่าทั้งนี้อาจเกิดจากอุณหภูมิที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา คือ 750 องศาเซลเซียส ซึ่งจุดหลอมเหลวของโลหะดีบุกเท่ากับ 230 องศาเซลเซียส ดังนั้นอุณหภูมิที่ใช้จึงสูงเกินจุดหลอมเหลวของโลหะดีบุก (Sn) อาจเกิดการซินเทอริง (sintering) จนเป็นผลทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยามีคุณสมบัติลดลงส่งผลให้แก๊สผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นลดลง ในการทดลองนี้จึงต้องทำการแปรผันอุณหภูมิในการเกิดปฏิกิริยา อีกทั้งยังได้ทำการแปรผันอัตราส่วนโดยโมลระหว่างไอน้ำต่อคาร์บอน (S: C) โดยได้ใช้โปรแกรมออกแบบการทดลอง Minitab program โดยโปรแกรมได้ออกแบบให้ทำการทดลองที่อุณหภูมิ 185-850 องศาเซลเซียส และอัตราส่วนโดยโมลของไอน้ำต่อคาร์บอน (S: C) ที่ 7.5-10.5 โดยทำการทดลองทั้งสิ้น 26 ครั้งซึ่งทำในลักษณะสุ่มไม่เรียงอุณหภูมิและอัตราส่วนโดยโมลระหว่างไอน้ำต่อคาร์บอนเพื่อป้องกันความผิดพลาดอันอาจเกิดจากสภาวะแวดล้อมต่างๆ จากการทำการทดลองตามที่โปรแกรมได้ออกแบบมา

ทำให้ได้สภาวะที่เหมาะสมที่สุดในการเกิดแก๊สผลิตภัณฑ์ ซึ่งผลการทดลองได้แสดงตามตารางที่ 9 ผลได้ของแก๊สไฮโดรเจนได้แสดงอยู่ในภาพที่ 15 และสภาวะที่เหมาะสมที่สุดในการเกิดปฏิกิริยาได้แสดงอยู่ในภาพที่ 16

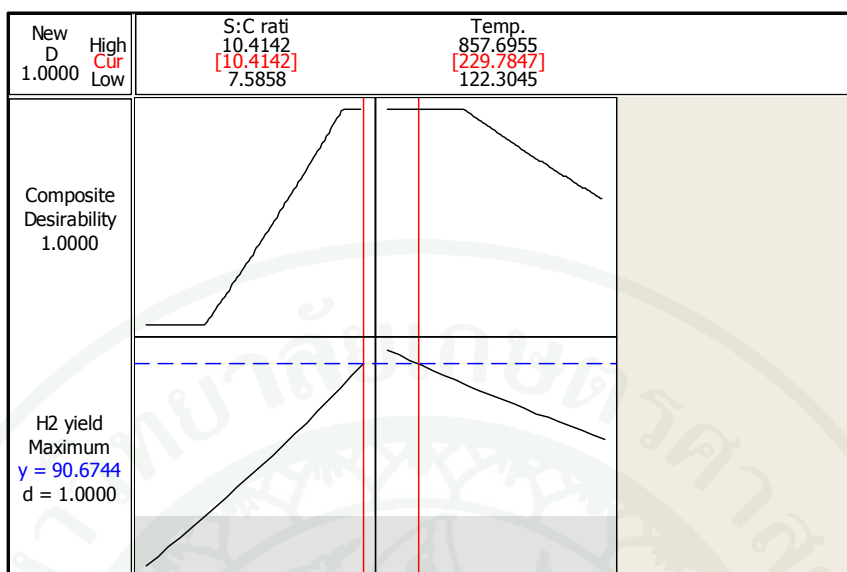
ตารางที่ 9 ผลได้ของแก๊สไฮโดรเจนจากกระบวนการรีฟอร์มมิ่งน้ำมันชีวมวลวัฏภาคน้ำ โดย การออกแบบการทดลองที่อุณหภูมิ 185-850 องศาเซลเซียส อัตราส่วนโดยโมลระหว่างไอน้ำกับคาร์บอน 7.5-10.5: 1

Run No.	S:C molar ratio	Temperature (°C)	H <sub>2</sub> yield (%)
1	10	750	81.73
2	9	490	67.43
3	9	490	77.43
4	9	850	73.68
5	10.5	490	84.19
6	9	490	74.30
7	8	230	57.06
8	9	850	67.43
9	9	490	73.06
10	9	185	78.67
11	8	750	59.89
12	9	490	73.06
13	7.5	490	67.41
14	9	490	76.80
15	8	230	71.19
16	10	230	84.48
17	9	490	74.30
18	10	750	81.05
19	9	490	72.43
20	9	490	74.30
21	7.5	490	64.74
22	10.5	490	84.19
23	8	750	71.75

24	9	185	78.67
25	10	230	88.60
26	9	490	76.80



ภาพที่ 15 ผลได้ของแก๊สไฮโดรเจนที่ได้จากกระบวนการรีฟอร์มมิ่งน้ำมันชีวมวลวัฏภาคน้ำของซังข้าวโพดที่อุณหภูมิตั้งแต่ 185-850 องศาเซลเซียส และอัตราส่วนไอน้ำต่อคาร์บอนตั้งแต่ 7.5-10.5: 1



**ภาพที่ 16** สถานะของอุณหภูมิและอัตราส่วนโดยโมลระหว่างไอน้ำต่อคาร์บอน ที่ทำให้ผล  
ได้ของไฮโดรเจนจากกระบวนการรีฟอร์มมิ่งน้ำมันชีวมวลวิฤภาคน้ำของซังข้าวโพด  
สูงสุด

จากผลการทดลองทำให้ทราบว่าอัตราส่วน โดยโมลระหว่างไอน้ำต่อคาร์บอน (S: C) มีผลต่อการเกิดแก๊สผลิตภัณฑ์มากกว่าอุณหภูมิ โดยที่อัตราส่วนระหว่างไอน้ำต่อคาร์บอนยิ่งสูงผลได้ของแก๊สผลิตภัณฑ์ก็ยิ่งเพิ่มขึ้น ซึ่งแปรผกผันกันกับอุณหภูมิ ซึ่งเมื่ออุณหภูมิต่ำลงผลได้ของแก๊สผลิตภัณฑ์จะยิ่งสูงขึ้น ซึ่งสอดคล้องกับสมมติฐานที่ว่าอาจเกิดการ sintering ของดีบุกจึงส่งผลทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยามีความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาลดลง โดยโปรแกรมออกแบบการทดลอง Minitab ได้คำนวณสถานะที่เหมาะสมในการเกิดปฏิกิริยาแล้วพบว่า อุณหภูมิที่เหมาะสมที่สุดคือ 230 องศาเซลเซียส และ อัตราส่วนโดยโมลระหว่างไอน้ำต่อคาร์บอน (S: C) เท่ากับ 10.5: 1

เมื่อเปรียบเทียบการทดลองทั้งสองการทดลองพบว่าที่สถานะเดียวกันผลได้ของแก๊สไฮโดรเจนที่ได้จากกระบวนการรีฟอร์มมิ่งสารละลายเอทานอลกับกระบวนการรีฟอร์มมิ่งน้ำมันชีวมวลวิฤภาคน้ำนั้นมีค่าใกล้เคียงกันคือ จากตารางที่ 7 และตารางที่ 8 จะสังเกตเห็นว่าผลได้ของแก๊สไฮโดรเจนที่เกิดจากกระบวนการรีฟอร์มมิ่งสารละลายเอทานอลกับผลได้ของแก๊สไฮโดรเจนที่เกิดจากกระบวนการรีฟอร์มมิ่งน้ำมันชีวมวลวิฤภาคน้ำ ที่อุณหภูมิ 230 องศาเซลเซียส อัตราส่วนระหว่างไอน้ำต่อคาร์บอนเท่ากับ 10: 1 มีค่าที่เท่ากันที่ 84.48% แตกต่างกันเพียงที่จำนวนโมลของแก๊สไฮโดรเจนที่ได้เพียงเล็กน้อยเท่านั้น ดังนั้นจึงสามารถสรุปได้ว่าแบบจำลองเอทานอลที่เลือกใช้มีความสอดคล้องกันกับผลการทดลองของน้ำมันชีวมวลวิฤภาคน้ำ

จากนั้นได้ทำการทดลองตามสภาวะที่เหมาะสมในการเกิดปฏิกิริยาที่สุดที่ได้จากการคำนวณโดยโปรแกรม Minitab คือที่อุณหภูมิ 230 องศาเซลเซียสและ อัตราส่วนโดยโมลระหว่างไอน้ำต่อคาร์บอน (S: C) เท่ากับ 10.5: 1 และได้ทำการทดลองต่อไปที่อัตราส่วนโดยโมลระหว่างไอน้ำต่อคาร์บอนเท่ากับ 11: 1, 11.5: 1 และ 12: 1 โดยอุณหภูมิที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยาคือ 230 องศาเซลเซียสเพียงอุณหภูมิเดียว ผลแสดงอยู่ในตารางที่ 10

จากผลการทดลองเพื่อทำการเปรียบเทียบกับการคำนวณผลได้ของแก๊สไฮโดรเจนจากโปรแกรมทำให้ทราบว่าที่อัตราส่วนโดยโมลระหว่างไอน้ำต่อคาร์บอนเท่ากับ 10.5: 1 ให้ผลได้ของแก๊สไฮโดรเจนสูงสุดคือ 90.93% สูงกว่าผลของแก๊สไฮโดรเจนที่ได้จากการคำนวณเพียงเล็กน้อยคือ 90.67% และเป็นสภาวะที่เหมาะสมที่สุดโดยสังเกตจากการเพิ่มอัตราส่วนโดยโมลระหว่างไอน้ำต่อคาร์บอนให้สูงกว่า 10.5: 1 คือตั้งแต่ 11-12: 1 ผลได้ของไฮโดรเจนมีค่าลดลงเรื่อยๆ ดังนั้นจากการทดลองนี้จึงสามารถสรุปได้ว่าสภาวะที่เหมาะสมที่สุดในการเกิดแก๊สไฮโดรเจนในกระบวนการรีฟอร์มมิ่งโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Cu-Ni-Sn/ $\gamma$ - $Al_2O_3$  คืออุณหภูมิ 230 องศาเซลเซียส อัตราส่วนโดยโมลระหว่างไอน้ำต่อคาร์บอนที่ 10.5: 1 ซึ่งทำให้ได้ผลได้ของแก๊สไฮโดรเจนสูงสุดที่ 90.93%

**ตารางที่ 10** ผลได้ของแก๊สไฮโดรเจนจากกระบวนการรีฟอร์มมิ่งน้ำมันชีวมวลวัฏภาคน้ำ ที่อุณหภูมิ 230 องศาเซลเซียส อัตราส่วนโดยโมลระหว่างไอน้ำกับคาร์บอน 10.5-12: 1

Temperature ( $^{\circ}C$ )	S:C molsr ratio	mol $H_2$	$H_2$ yield (%)
230	10.5:1	$1.28 \times 10^{-4}$	90.93
230	11:1	$1.26 \times 10^{-4}$	88.89
230	11.5:1	$1.19 \times 10^{-4}$	84.14
230	12:01	$1.00 \times 10^{-4}$	70.91

จากการคำนวณผลได้ของไฮโดรเจนต่อน้ำหนักซังข้าวโพดพบว่า ซังข้าวโพด 1 kg สามารถผลิตไปไฮโดรเจนได้ 6.859 mol หรือประมาณ 153.640 L ที่อุณหภูมิและความดันมาตรฐาน ( $25^{\circ}C$ , 1 atm)

## สรุปและข้อเสนอแนะ

### สรุป

งานวิจัยนี้เป็นการศึกษาการผลิตไบโอไฮโดรเจนจากซังข้าวโพดด้วยกระบวนการในการเปลี่ยนชีวมวลเป็นพลังงานทดแทนทั้งสิ้น 2 กระบวนการ คือกระบวนการไพโรไลซิส และกระบวนการรีฟอร์มมิ่ง โดยใช้เอทานอลเป็นสารประกอบโมเดลก่อนทดลองด้วยน้ำมันชีวมวลจากซังข้าวโพด

การทดลองรีฟอร์มมิ่งสารละลายเอทานอลโดยใช้สภาวะที่กำหนดให้คือ อุณหภูมิ 750 องศาเซลเซียส อัตราส่วนโดยโมลของไอน้ำต่อคาร์บอนเท่ากับ 10:1 ทำโดยการเปลี่ยนแปลงตัวเร่งปฏิกิริยา คือ ไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา,  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Cu-Ni}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  และ  $\text{Cu-Ni-Sn}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  จากผลการทดลองพบว่าถ้าเปรียบเทียบกันเฉพาะที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแล้ว  $\text{Cu-Ni-Sn}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  คือตัวเร่งปฏิกิริยาที่ให้ผลได้ของแก๊สไฮโดรเจนสูงสุด และผลได้ไฮโดรเจนเมื่อไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา (81.05%) สูงกว่าเมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{Cu-Ni-Sn}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  (70.06%)

การทดลองรีฟอร์มมิ่งน้ำมันชีวมวลวัฏภาคน้ำ จากการออกแบบการทดลองโดยใช้โปรแกรม Minitab โดยทำการแปรผันอุณหภูมิจาก 185-850 องศาเซลเซียส และแปรผันอัตราส่วนโดยโมลระหว่างไอน้ำต่อคาร์บอนจาก 7.5-10.5: 1 ผลปรากฏว่าสภาวะที่เหมาะสมที่สุดที่ทำให้เกิดแก๊สไฮโดรเจนสูงสุดคือที่อุณหภูมิ 230 องศาเซลเซียส และอัตราส่วนโดยโมลของไอน้ำต่อคาร์บอนคือ 10.5: 1 ซึ่งจะทำให้ได้ผลได้ของไฮโดรเจนสูงถึง 90.67% ใกล้เคียงกับค่าจากการทดลองจริง (90.93%)

การเปรียบเทียบผลการทดลองระหว่างกระบวนการรีฟอร์มมิ่งสารละลายเอทานอลกับน้ำมันชีวมวลวัฏภาคน้ำพบว่า แบบจำลองเอทานอลให้ผลได้ของแก๊สผลิตภัณฑ์ที่ใกล้เคียงกับน้ำมันชีวมวลวัฏภาคน้ำมากคือเมื่อทำการทดลองที่อุณหภูมิ 230 องศาเซลเซียส อัตราส่วนโดยโมลระหว่างไอน้ำต่อคาร์บอนเท่ากับ 10: 1 ผลได้ของแก๊สไฮโดรเจนมีค่าเท่ากับ 84.48%

### ข้อเสนอแนะ

1. ปรับปรุงวิธีการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา เนื่องจากงานวิจัยนี้ได้ทำการเติมโลหะลงบนตัวรองรับ โดยวิธีจุ่มแบบเปียกซึ่งเป็นวิธีที่ง่ายและสะดวกที่สุด ซึ่งผลของการเติมโลหะอาจไม่เสถียรเท่ากับการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยวิธีอื่น

2. การใช้น้ำมันชีวมวลในงานวิจัยนี้ได้ทำการแยกวัฏภาคของน้ำมันชีวมวลก่อนที่จะนำมารีฟอร์มมิง ซึ่งหากจะนำมาประยุกต์ใช้ให้สามารถผลิตแก๊สไฮโดรเจนได้จริงในเชิงพาณิชย์ กระบวนการนี้ควรอยู่ต่อจากกระบวนการไพโรไลซิสเลยโดยไม่ต้องเอาน้ำมันชีวมวลมาทำการแยกวัฏภาคก่อนซึ่งอาจเกิดความล่าช้าและขาดความต่อเนื่องในการผลิตแก๊สไฮโดรเจน

## เอกสารและสิ่งอ้างอิง

- วรदान์ มุลศรีแก้ว. 2551. การผลิตน้ำมันชีวภาพจากขังข้าวโพด ต้นสับดูดำ และกากผลมะนาว และปรับปรุงคุณภาพด้วยตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลบนถ่านกัมมันต์ที่ผลิตจากผลิตภัณฑ์ถ่านชาร์ วิทยานิพนธ์ปริญญาโท, มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์.
- วิทวัส จิรัฐพงศ์ และ กฤษณเวช ทรงชนศักดิ์. 2554. การศึกษาปริมาณเซลล์โลส เฮมิเซลล์โลส และ ลิกนินจากของเหลือทิ้งจากพืชเพื่อใช้ในการผลิตแผ่นฟิล์มพลาสติกชีวภาพ, การประชุมวิชาการนานาชาติวิศวกรรมเคมีและเคมีประยุกต์แห่งประเทศไทย ครั้งที่ 21, อำเภอหาดใหญ่ จังหวัดสงขลา
- อภิชาติ จินดารัตน์. 2555. การปรับปรุงคุณภาพน้ำมันชีวภาพจากขังข้าวโพด ด้วยปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันในภาวะเหนือวิกฤตของเอทานอล โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา MgO-Zn. วิทยานิพนธ์ปริญญาโท, มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์.
- Cao, Q., X. Ke. Chang, B. W. Ren and S. S. Guang. 2004. Pyrolytic behavior of waste corn cob. **Bioresource Technology** 94 (1): 83-89.
- Chaubey R., S. Sahu, O. O. James and S. Maity. 2013. A review on development of industrial processes and emerging techniques for production of hydrogen from renewable and sustainable sources. **Renewable and Sustainable Energy Reviews** 23: 443–462
- Chena G., C. Liua, W. Maa, X. Zhanga, Y. Lia, B. Yana, W. Zhou. 2014. Co-pyrolysis of corn cob and waste cooking oil in a fixed bed. **Bioresource Technology** 166: 500-507.
- Cristian, L. and J. Llorca. 2013. CuZn/ZrO<sub>2</sub> catalytic honeycombs for dimethyl ether steam reforming and autothermal reforming. **Fuel** 104: 711-716

- Czernik, S., E. Robert and F. Richard. 2007. Hydrogen from biomass-production by steam reforming of biomass pyrolysis oil. **Catalysis Today** 129 (3–4): 265-268.
- Davda R.R., J.W. Shabaker, G.W. Huber, R.D. Cortright<sup>1</sup>, J.A. Dumesic. 2005. A review of catalytic issues and process conditions for renewable hydrogen and alkanes by aqueous-phase reforming of oxygenated hydrocarbons over supported metal catalysts. **Applied Catalysis** 56: 171–186.
- de Souza. T. L., C. C. R. S. Rossi, C. G. Alonso, R. Guirardello, V. F. Cabral, N. R. C. F. Machado, S. Specchia, M. S. Zabaloy, L. C. Filho. 2014. Thermodynamic analysis of autothermal reforming of methane via entropy maximization: Hydrogen production. **International Journal of Hydrogen Energy** 39: 8257-8270.
- Domine. M. E., I. E. Emil, D. Thomas, G. Nolgen and M. Claude. 2008. Hydrogen production from biomass-derived oil over monolithic Pt- and Rh-based catalysts using steam reforming and sequential cracking processes. **Catalysis Today** 133–135: 565-573.
- Hajjaji. N. and M. N. Pons. 2013. Hydrogen production via steam and autothermal reforming of beef tallow: A thermodynamic investigation. **International Journal of Hydrogen Energy** 38: 2199-2211.
- Scheller, H. V. and P. Ulvskov. 2010. Hemicellulose. **Annual Review of Plant Biology** 61: 263-289.
- Jeong. H. H., K. J. Hun, H. G. Young and Y. K. June. 2011. Stepwise production of syngas and hydrogen through methane reforming and water splitting by using a cerium oxide redox system. **International Journal of Hydrogen Energy** 36(23): 15221-15230.

- Jung, Y.G., Y. Kim, D. H. Lee, S.C. Jang, S. W. Nama, J. H. Han, S. A. Hong, D. K. Choi and C. W. Yoon. 2013. Autothermal reforming of iso-octane and gasoline over Rh-based catalysts: Influence of CeO<sub>2</sub>/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> based mixed oxides on hydrogen production. **International Journal of Hydrogen Energy** 38: 15140-15151.
- Lai, W. H., L. M. Pin and H. R. Fang. 2012. Study on hydrogen-rich syngas production by dry autothermal reforming from biomass derived gas. **International Journal of Hydrogen Energy** 37 (12): 9619-9629.
- Lin K.H., Alex C.-C. Chang, Wen-Hsiung Lin, Shin-Hung Chen, Cheng-Yang Chang, Hsin-Fu Chang. 2013. Autothermal steam reforming of glycerol for hydrogen production over packed-bed and Pd/Ag alloy membrane reactors. **International journal of hydrogen energy** 38: 12946-2952.
- Plant structure and function. 2014. Cellulose and lignin. **University of Waikato**. Available source: <http://sci.waikato.ac.nz/farm/content/plantstructure.html>, July 23, 2014.
- Rampe, T., H. Angelika and V. Bernhard. 2000. Hydrogen generation from biogenic and fossil fuels by autothermal reforming. **Journal of Power Sources** 86(1–2): 536-541.
- Richard. N. O. and P. A. Erickson. 2014. An investigation of a stratified catalyst bed for small-scale hydrogen production from methanol autothermal reforming. **International Journal of Hydrogen Energy** xxx: 1-7.
- Sarkar, S. and K. Amit. 2010. Large-scale biohydrogen production from bio-oil. **Bioresource Technology** 101(19): 7350-7361.
- Shabaker, J. W., G. W. Huber and J. A. Dumesic. 2004. Aqueous-phase reforming of oxygenated hydrocarbons over Sn-modified Ni catalysts. **Journal of Catalysis** 222(1): 180-191.

- Teaching and learning package. 2013. The structure and mechanical behaviour of wood, The structure of wood (I). **University of Cambridge**. Available source: [http://www.doitpoms.ac.uk/tlplib/wood/structure\\_wood\\_pt1.php](http://www.doitpoms.ac.uk/tlplib/wood/structure_wood_pt1.php), July 23, 2014.
- Vagia, E. C. and A. A. Lemonidou. 2008. Hydrogen production via steam reforming of bio-oil components over calcium aluminate supported nickel and noble metal catalysts. **Applied Catalysis A: General** 351(1): 111-121.
- Wang, X., P. Xiangmin, L. Rui, K. Suyuan, Z. Weibing and M. J. Xin. 2010. Steam reforming of dimethyl ether over Cu-Ni/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bi-functional catalyst prepared by deposition-precipitation method. **International Journal of Hydrogen Energy** 35(9): 4060-4068.
- Wang, Z., P. Yue, D. Ting, Z. Xifeng, K. Tao, Y. Lixia, T. Youshifumi, S. Masayoshi and L. Quanxin. 2007. Production of hydrogen from catalytic steam reforming of bio-oil using C12A7-O--based catalysts. **Applied Catalysis A: General** 320: 24-34.
- Wu, C., Q. Huang, M. Sui, Y. Yan and F. Wang. 2008. Hydrogen production via catalytic steam reforming of fast pyrolysis bio-oil in a two-stage fixed bed reactor system. **Fuel Processing Technology** 89(12): 1306-1316.
- Yanik, J., K. Christoph, S. Mehmet and Y. Mithat. 2007. Fast pyrolysis of agricultural wastes: Characterization of pyrolysis products. **Fuel Processing Technology** 88(10): 942-947.
- Zhang, H., X. Rui, H. He and X. Gang. 2009. Comparison of non-catalytic and catalytic fast pyrolysis of corncob in a fluidized bed reactor. **Bioresource Technology** 100(3): 1428-1434.





ภาคผนวก ก  
การคำนวณการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา

## การคำนวณการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา

### การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา

ตัวเร่งปฏิกิริยา Cu-Ni-Sn/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> โดยวิธีการอิมเพรกเนชันแบบเปียกทำโดยการเตรียมตัวรองรับ  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ทำการผสมในน้ำกลั่นโดยชั่งน้ำหนักของ  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ก่อนและหลังจากการผสมกับน้ำกลั่นเพื่อทราบว่ามีปริมาณน้ำกลั่นที่พอดีกับตัวรองรับ โดยสังเกตว่าปริมาณน้ำจะต้องไม่มากเกินไปจนเกินไปคือเมื่อผสมน้ำลงไปแล้วจะต้องแห้งมีลักษณะคล้ายขี้ไก่ เมื่อทราบปริมาณน้ำที่พอดีกับปริมาณตัวรองรับ ให้นำปริมาณเดียวกันนี้ไปทำการละลายเกลือโลหะที่ต้องการโดยชนิดของเกลือโลหะที่ใช้ในการทดลองได้แสดงไว้ในตารางผนวกที่ ก1

### ตารางผนวกที่ ก1 มวลโมเลกุลของเกลือโลหะที่ใช้ในการทดลอง

ชนิดเกลือโลหะ	มวลโมเลกุล (กรัมต่อโมล)
Ni(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> •6H <sub>2</sub> O	290.81
Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> •3H <sub>2</sub> O	241.60
SnCl <sub>2</sub> •2H <sub>2</sub> O	225.63

ตัวอย่าง การคำนวณปริมาณสารในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา Cu-Ni-Sn/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ที่มีอัตราส่วนโดยโมล Cu : Ni : Sn :  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> เท่ากับ 2 : 1 : 0.25 : 17

ส่วนที่ 1 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา Cu-Ni/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ละลายสารละลายผสมของเกลือในเตรตของโลหะ 2 ชนิด โดยใช้อัตราส่วนโดยโมล 1:2 ระหว่างสารละลาย Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>•6H<sub>2</sub>O กับสารละลาย Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>•3H<sub>2</sub>O ตามลำดับ โดยละลายในน้ำกลั่นปริมาณ 5 มิลลิลิตร (เป็นปริมาณที่พอดีกับปริมาณตัวรองรับ) สามารถคำนวณได้ดังนี้

เริ่มจากกำหนดน้ำหนักของเกลือโลหะที่ต้องใช้ก่อนซึ่งในที่นี้เลือกกำหนดให้ใช้ Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>•6H<sub>2</sub>O น้ำหนัก 1 กรัม

โดย  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  1 โมล มีน้ำหนัก 290.81 กรัมและมีน้ำหนักเฉพาะโลหะ Ni อยู่ 58.69 กรัม ถ้า  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  น้ำหนัก 1 กรัมจะมีน้ำหนักของโลหะ Ni อยู่ 0.202 กรัม

$$\text{ดังนั้น Ni } 0.202 \text{ กรัมจะมี } 0.202 \text{ g} \times (1/290.81) \text{ mol/g} = 6.95 \times 10^{-4} \text{ mol}$$

เมื่อเราต้องการใช้อัตราส่วนโดยโมลระหว่าง Ni : Cu เท่ากับ 1 : 2 ดังนั้นโลหะ Cu ต้องมีจำนวนโมลเป็นสองเท่าของโลหะ Ni คือมี  $2 \times 6.95 \times 10^{-4} \text{ mol} = 1.39 \times 10^{-3} \text{ mol}$  ซึ่งเมื่อคิดเป็นน้ำหนักเฉพาะโลหะ Cu จะเท่ากับ  $1.39 \times 10^{-3} \text{ mol} \times 63.546 \text{ g/mol} = 0.088 \text{ g}$

ถ้าต้องการน้ำหนักของโลหะ Cu เท่ากับ 0.038 กรัม จะต้องใช้เกลือ  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  เท่ากับ 0.144 กรัม

ในทำนองเดียวกันเมื่อต้องการโลหะ Ni :  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  ในอัตราส่วนโดยโมลเท่ากับ 1 : 17 ดังนั้นต้องใช้  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 = 17 \times 6.95 \times 10^{-4} \text{ mol} = 0.0118 \text{ mol}$  ซึ่งเมื่อทำเป็นน้ำหนักจะได้  $0.0118 \text{ mol} \times 101.96 \text{ g/mol} = 1.203 \text{ g}$

ดังนั้นน้ำหนักของเกลือโลหะและตัวรองรับที่ต้องการคือ

$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  1 กรัม :  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  0.144 กรัม :  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  1.223 กรัม

**ส่วนที่ 2** การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา Cu : Ni : Sn :  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  ทำโดยละลายสารละลายเกลือคลอไรด์ของโลหะ  $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  โดยใช้ปริมาณน้ำกลั่น 5 มิลลิลิตร (เป็นปริมาณที่พอดีกับปริมาณตัวรองรับ) ในอัตราส่วนโดยโมลของ Ni : Sn เท่ากับ 1 : 0.25 จากนั้นหยดสารละลายเกลือโลหะ Sn ลงบนตัวเร่งปฏิกิริยา Cu : Ni :  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  ที่ได้จากการเตรียมในส่วนแรก โดยสามารถคำนวณได้ดังนี้

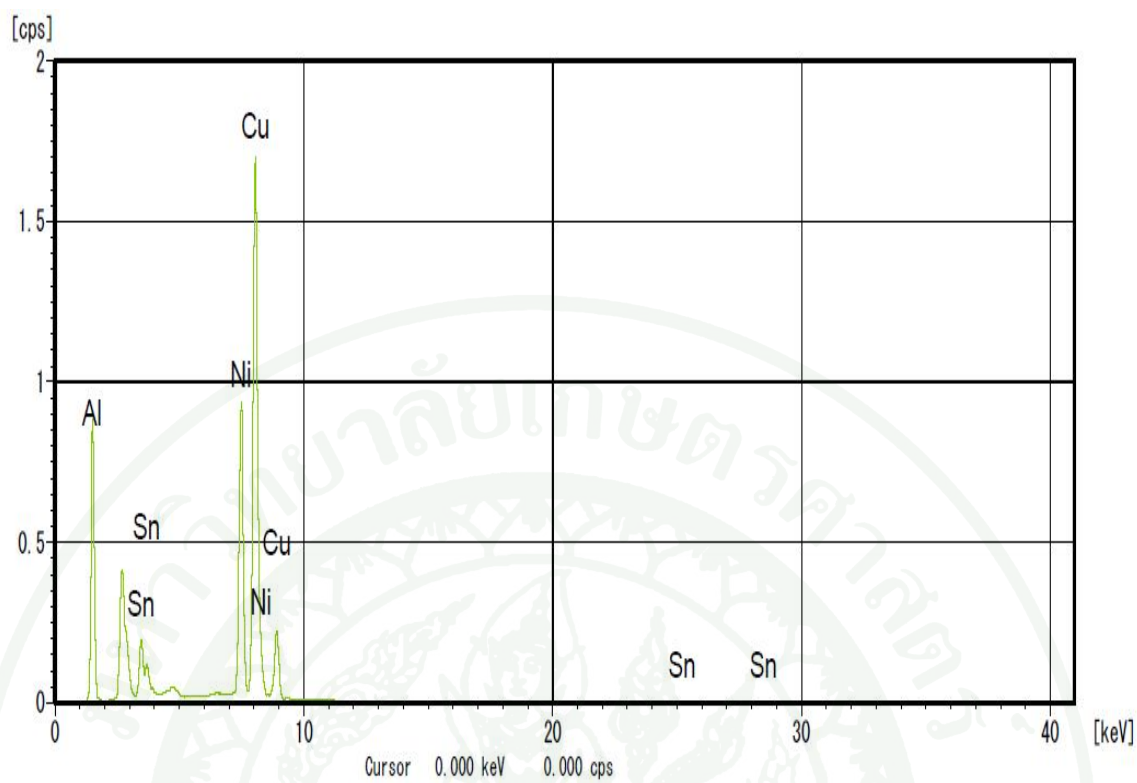
เกลือโลหะ  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  1 กรัม มีโลหะ Ni อยู่  $6.95 \times 10^{-4} \text{ mol}$  ถ้าต้องการอัตราส่วนโดยโมลระหว่างโลหะ Ni : Sn เท่ากับ 1 : 0.25 ดังนั้นต้องใช้โลหะ Sn เท่ากับ  $6.95 \times 10^{-4} \text{ mol} \times 0.25 = 1.738 \times 10^{-4} \text{ mol}$  ดังนั้นโลหะ Sn  $1.738 \times 10^{-4} \text{ mol}$  เท่ากับเกลือโลหะ  $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$   $1.738 \times 10^{-4} \text{ mol} \times 225.63 \text{ g/mol} = 0.039 \text{ g}$

ดังนั้นน้ำหนักของเกลือโลหะและตัวรองรับที่ต้องการสำหรับการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาคือ  
 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  1 กรัม :  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  0.144 กรัม :  $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  0.039 กรัม :  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  1.223  
กรัม





**ภาคผนวก ข**  
ผลการวิเคราะห์ธาตุองค์ประกอบในตัวเร่งปฏิกิริยา  
ด้วยเครื่อง X-Ray Fluorescence (XRF)



ภาพผนวกที่ ข1 ภาพแสดงผลการวิเคราะห์ธาตุองค์ประกอบในตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเครื่อง X-Ray Fluorescence (XRF)



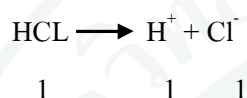
ภาคผนวก ค

ตัวอย่างการคำนวณการเตรียมกรดในขวดเก็บแก๊ส

### การเตรียมกรดในขวดเก็บแก๊ส

การเตรียมกรดในขวดเก็บแก๊สต้องเตรียมกรด HCl ให้มี pH เท่ากับ 2 โดยเตรียมจากกรด HCl เข้มข้น ที่มีความเข้มข้น  $36.46 \text{ mol/L}$  และความหนาแน่น  $1.18 \text{ g/cm}^3$

จาก  $\text{pH} = 2$  เพราะฉะนั้นความเข้มข้นของ  $[\text{H}^+] = 1 \times 10^{-2}$   
HCl เป็นกรดแก่แตกตัว 100%



เพราะฉะนั้น  $[\text{H}^+] = [\text{HCl}] = 1 \times 10^{-2} = 0.01 \text{ mol/L}$

จาก  $C_1V_1 = C_2V_2$  ถ้าต้องการเตรียม 500 ml

$$V_1 = 0.01 \text{ mol/L} \times 500 \text{ mL} \times 36.46 \text{ mol/L} \times (1/1000) \text{ l/mL}$$

$$= 1.37 \times 10^{-4} \text{ L} \text{ แต่เนื่องจากเป็นปริมาตรที่น้อยมากจึงต้องแปลงให้เป็นน้ำหนักรแล้ว}$$

ใช้เครื่องชั่ง 3 ตำแหน่งชั่งน้ำหนักสาร

จาก ความหนาแน่นเท่ากับ  $1.18 \text{ g/cm}^3$

$$\text{Density} = \text{mass/volume}$$

$$1.18 \text{ g/cm}^3 \times 1000 \text{ cm}^3/\text{L} = \text{mass}/1.37 \times 10^{-4}$$

$$\text{mass} = 0.162 \text{ g.}$$



### การคำนวณอัตราส่วนโดยโมลระหว่างไอน้ำต่อคาร์บอน

**ส่วนที่ 1** การคำนวณอัตราส่วนโดยโมลระหว่างไอน้ำต่อคาร์บอนของเอทานอล

เอทานอลมีมวลโมเลกุลเท่ากับ 46.07 g/mol ถ้าต้องการเตรียมให้มีอัตราส่วนโดยโมลระหว่างไอน้ำต่อคาร์บอนเท่ากับ 10: 1 จาก

$$10 \text{ mol} \times 18 \text{ g/mol} : 1 \text{ mol} \times 46.07 \text{ g/mol}$$

$$180 \text{ g} : 46.07 \text{ g}$$

**ส่วนที่ 2** การคำนวณอัตราส่วนโดยโมลระหว่างไอน้ำต่อคาร์บอนของน้ำมันชีวมวลวัฏภาคน้ำ

น้ำมันชีวมวลวัฏภาคน้ำที่ผลิตได้มีสูตรอย่างง่ายเป็น  $\text{CH}_{1.6}\text{O}_{0.79}\text{N}_{0.005}$  โดยมีมวลโมเลกุลเท่ากับ 26.30 g/mol ถ้าต้องการเตรียมให้มีอัตราส่วนโดยโมลระหว่างไอน้ำต่อคาร์บอนเท่ากับ 10 : 1 จาก

$$10 \text{ mol} \times 18 \text{ g/mol} : 1 \text{ mol} \times 26.30 \text{ g/mol}$$

$$180 \text{ g} : 26.30 \text{ g}$$

ถ้าต้องการเตรียมให้มีอัตราส่วนโดยโมลระหว่างไอน้ำต่อคาร์บอนเท่ากับ 8 : 1 จาก

$$8 \text{ mol} \times 18 \text{ g/mol} : 1 \text{ mol} \times 26.30 \text{ g/mol}$$

$$144 \text{ g} : 26.30 \text{ g}$$

ถ้าต้องการเตรียมให้มีอัตราส่วนโดยโมลระหว่างไอน้ำต่อคาร์บอนเท่ากับ 9 : 1 จาก

$$9 \text{ mol} \times 18 \text{ g/mol} : 1 \text{ mol} \times 26.30 \text{ g/mol}$$

$$162 \text{ g} : 26.30 \text{ g}$$

ถ้าต้องการเตรียมให้มีอัตราส่วนโดยโมลระหว่างไอน้ำต่อคาร์บอนเท่ากับ 7.5 : 1 จาก

$$7.5 \text{ mol} \times 18 \text{ g/mol} : 1 \text{ mol} \times 26.30 \text{ g/mol}$$

$$135 \text{ g} : 26.30 \text{ g}$$

ถ้าต้องการเตรียมให้มีอัตราส่วนโดยโมลระหว่างไอน้ำต่อคาร์บอนเท่ากับ 10.5 : 1 จาก

$$10.5 \text{ mol} \times 18 \text{ g/mol} : 1 \text{ mol} \times 26.30 \text{ g/mol}$$

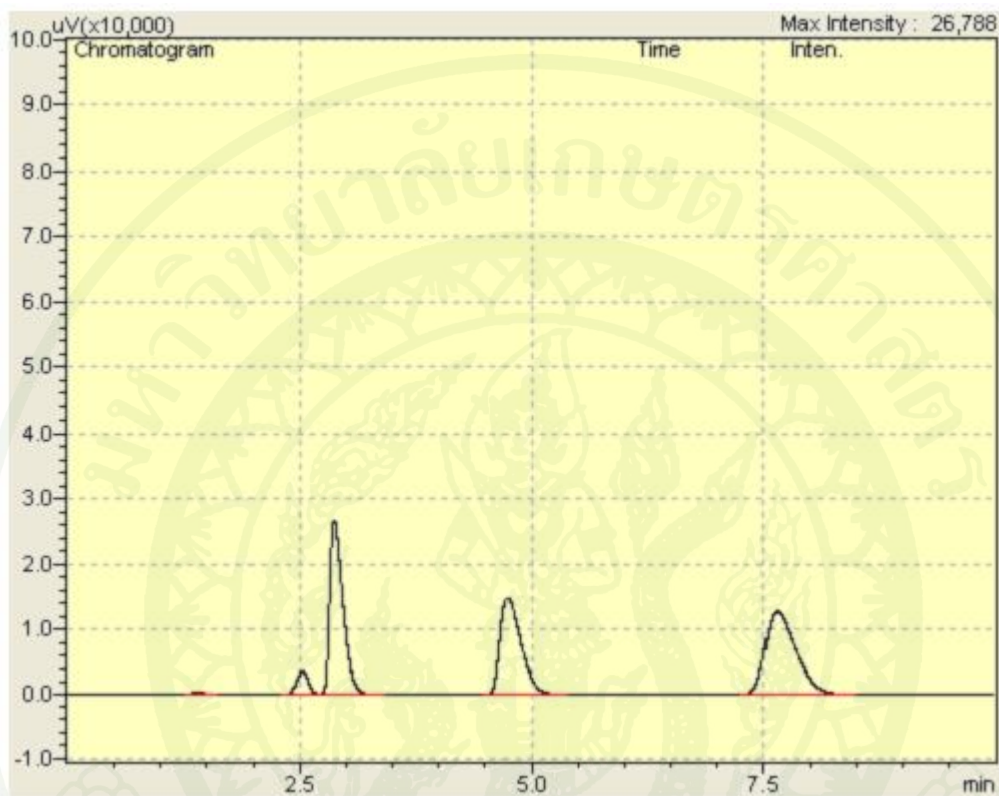
$$189 \text{ g} : 26.30 \text{ g}$$



ภาคผนวก จ  
ผลการวิเคราะห์จากเครื่องแก๊สโครมาโตกราฟ (GC)

## ผลการวิเคราะห์ด้วยเครื่องแก๊สโครมาโตกราฟ

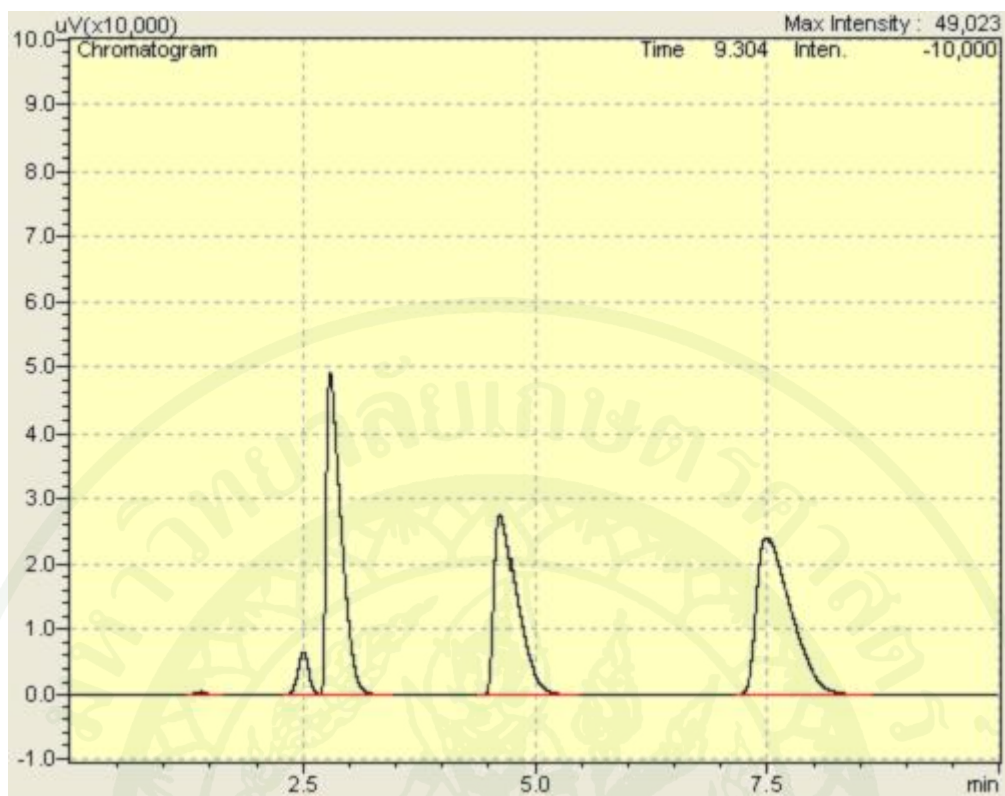
### ส่วนที่ 1 การวิเคราะห์แก๊สมาตรฐาน ( $H_2$ , $CH_4$ , $CO$ , $CO_2$ )



ภาพผนวกที่ จ1 การวิเคราะห์แก๊สมาตรฐานที่ปริมาตร 0.4 mL

ตารางผนวกที่ จ1 พื้นที่ใต้กราฟและเวลาที่เกิดพีคของแก๊สมาตรฐานที่ปริมาตร 0.4 mL

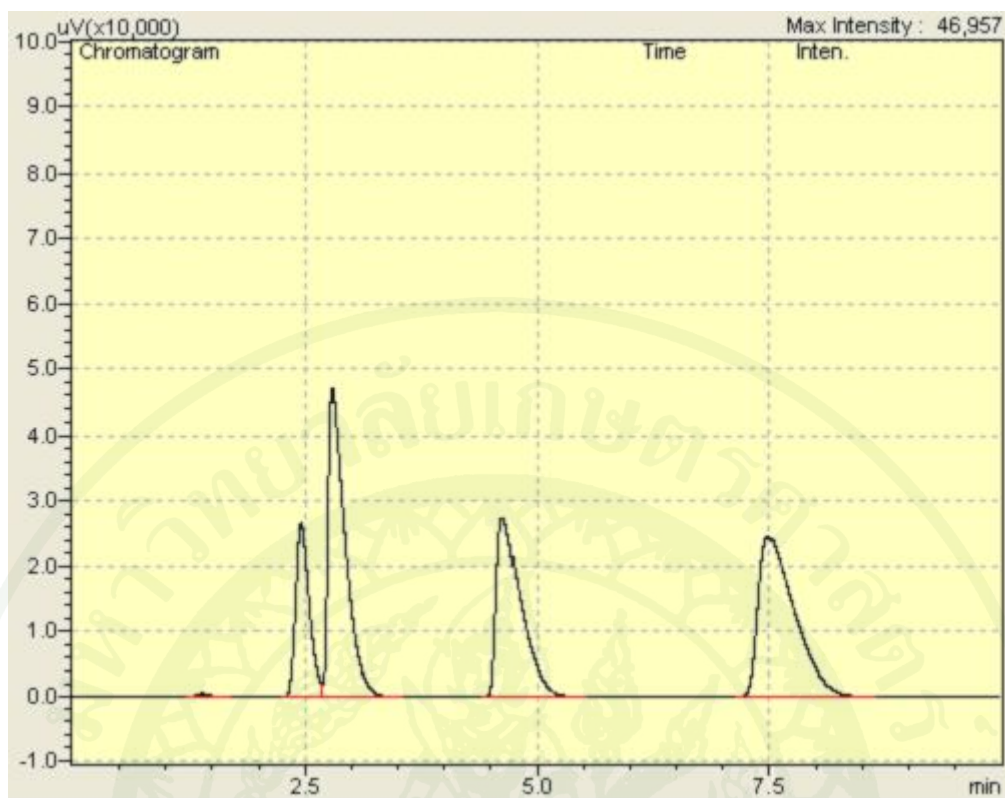
Peak No.	Ret.time (min)	Area	Height
1	2.537	33099	3677
2	2.879	266937	26757
3	4.751	216230	14579
4	7.647	263514	12574



ภาพผนวกที่ จ2 การวิเคราะห์แก๊สมาตรฐานที่ปริมาตร 0.8 mL

ตารางผนวกที่ จ2 พื้นที่ใต้กราฟและเวลาที่เกิดพีคของแก๊สมาตรฐานที่ปริมาตร 0.8 mL

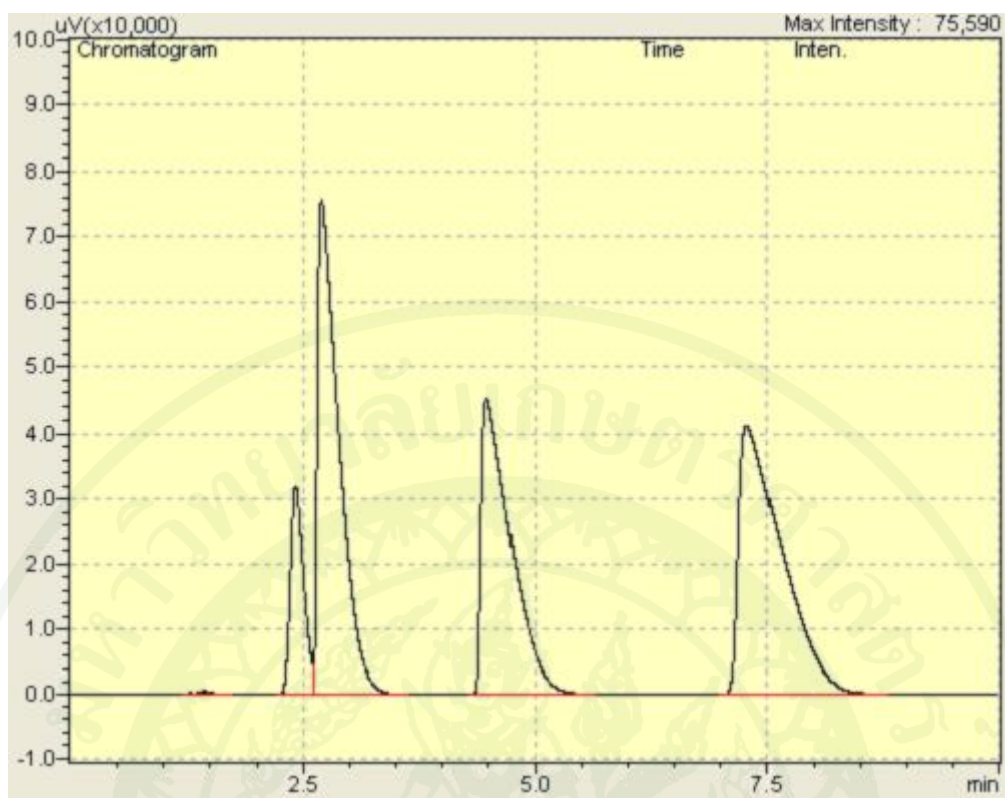
Peak No.	Ret.time (min)	Area	Height
1	2.511	54206	6362
2	2.799	553396	49002
3	4.638	452479	27482
4	7.504	590871	23958



ภาพผนวกที่ จ3 การวิเคราะห์แก๊สมาตรฐานที่ปริมาตร 1.0 mL

ตารางผนวกที่ จ3 พื้นที่ใต้กราฟและเวลาที่เกิดพีคของแก๊สมาตรฐานที่ปริมาตร 1.0 mL

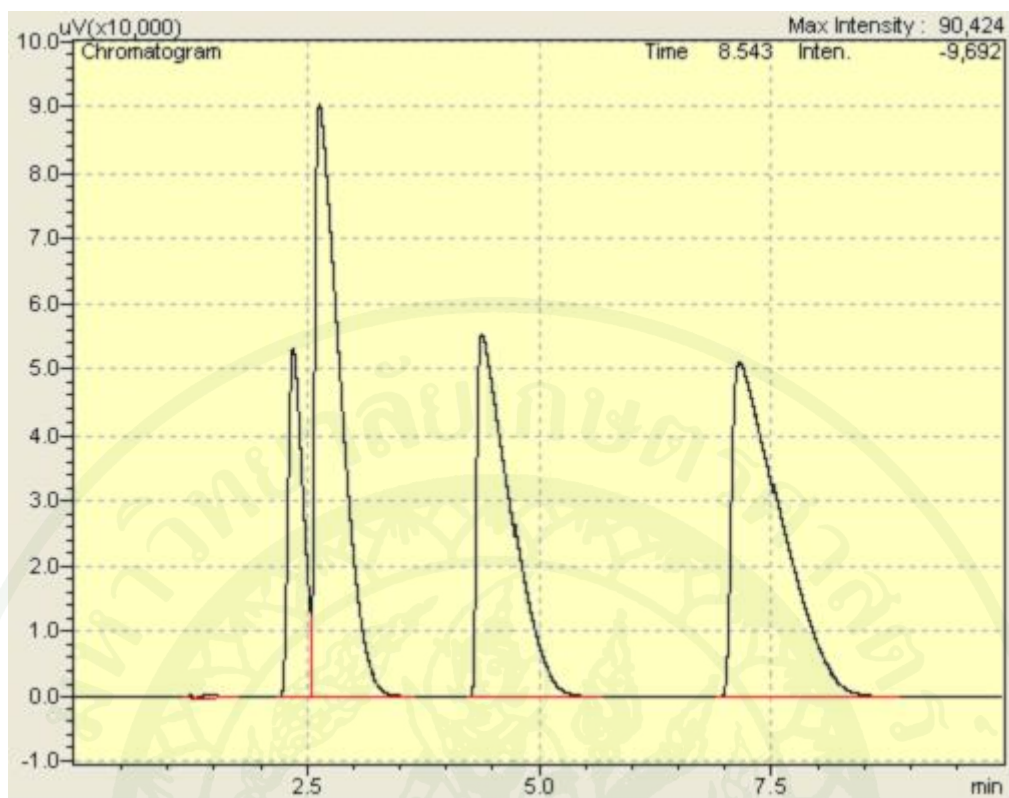
Peak No.	Ret.time (min)	Area	Height
1	2.482	216835	21479
2	2.811	600432	46272
3	4.649	475177	26606
4	7.507	626904	23968



ภาพผนวกที่ จ4 การวิเคราะห์แก๊สมาตรฐานที่ปริมาตร 2.0 mL

ตารางผนวกที่ จ4 พื้นที่ใต้กราฟและเวลาที่เกิดพีคของแก๊สมาตรฐานที่ปริมาตร 2.0 mL

Peak No.	Ret.time (min)	Area	Height
1	2.423	324274	32020
2	2.705	1223277	75575
3	4.49	979149	44930
4	7.477	1296694	65452

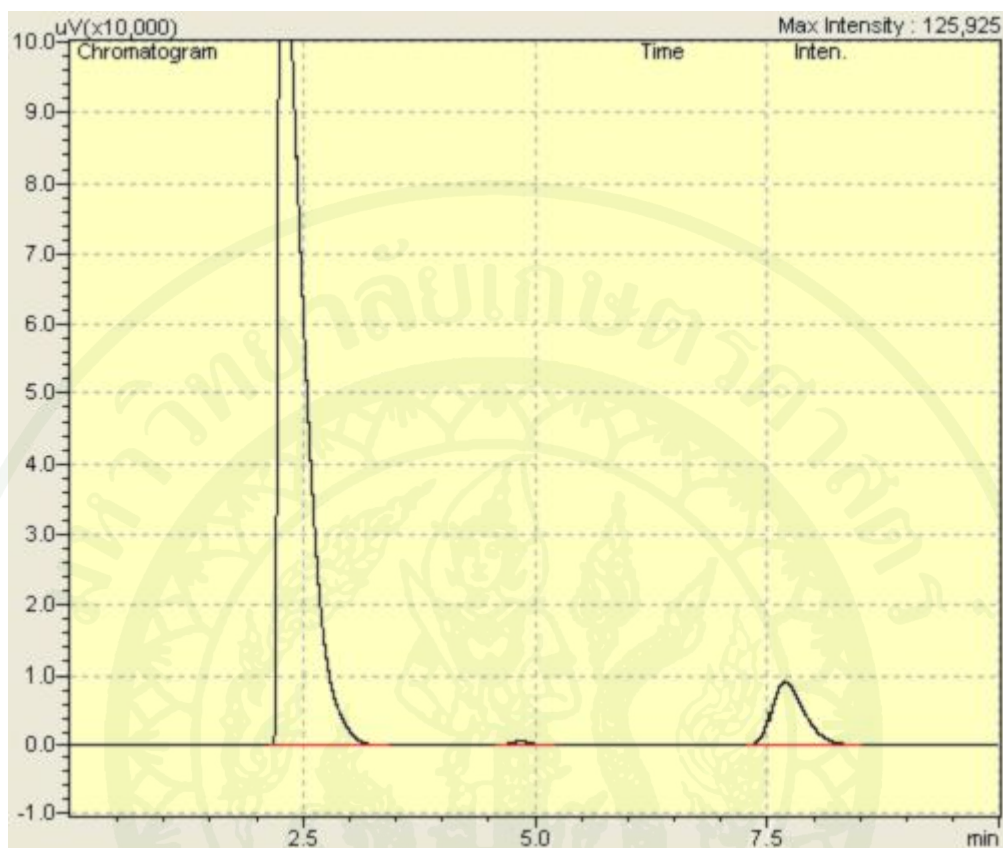


ภาพผนวกที่ จ5 การวิเคราะห์แก๊สมาตรฐานที่ปริมาตร 3.0 mL

ตารางผนวกที่ จ5 พื้นที่ใต้กราฟและเวลาที่เกิดพีคของแก๊สมาตรฐานที่ปริมาตร 3.0 mL

Peak No.	Ret.time (min)	Area	Height
1	2.356	590083	53125
2	2.689	1715240	90381
3	4.403	1355325	55132
4	7.456	1808103	80123

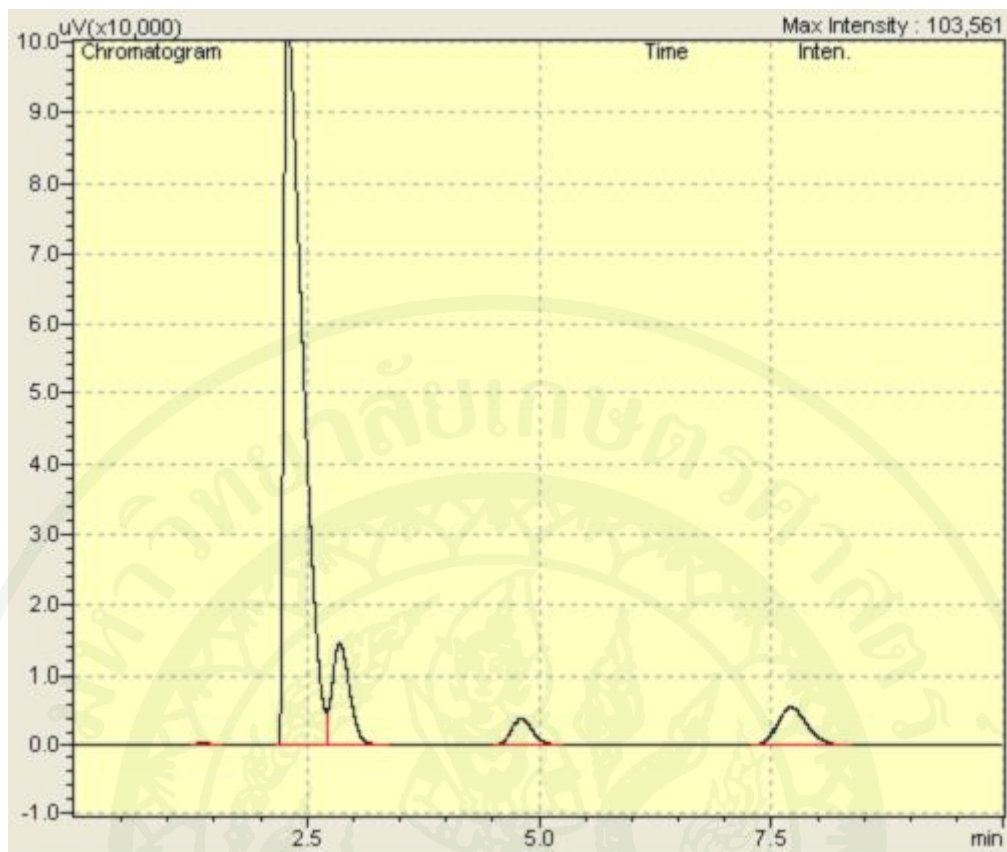
## ส่วนที่ 2 การวิเคราะห์แก๊สผลิตภัณฑ์จากการรีฟอร์มมิงของสารละลายเอทานอล



ภาพผนวกที่ จ6 การวิเคราะห์แก๊สผลิตภัณฑ์จากการรีฟอร์มมิงของสารละลายเอทานอลแบบไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา

ตารางผนวกที่ จ6 พื้นที่ใต้กราฟและเวลาที่เกิดพีคของแก๊สผลิตภัณฑ์จากการรีฟอร์มมิงของสารละลายเอทานอลแบบไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา

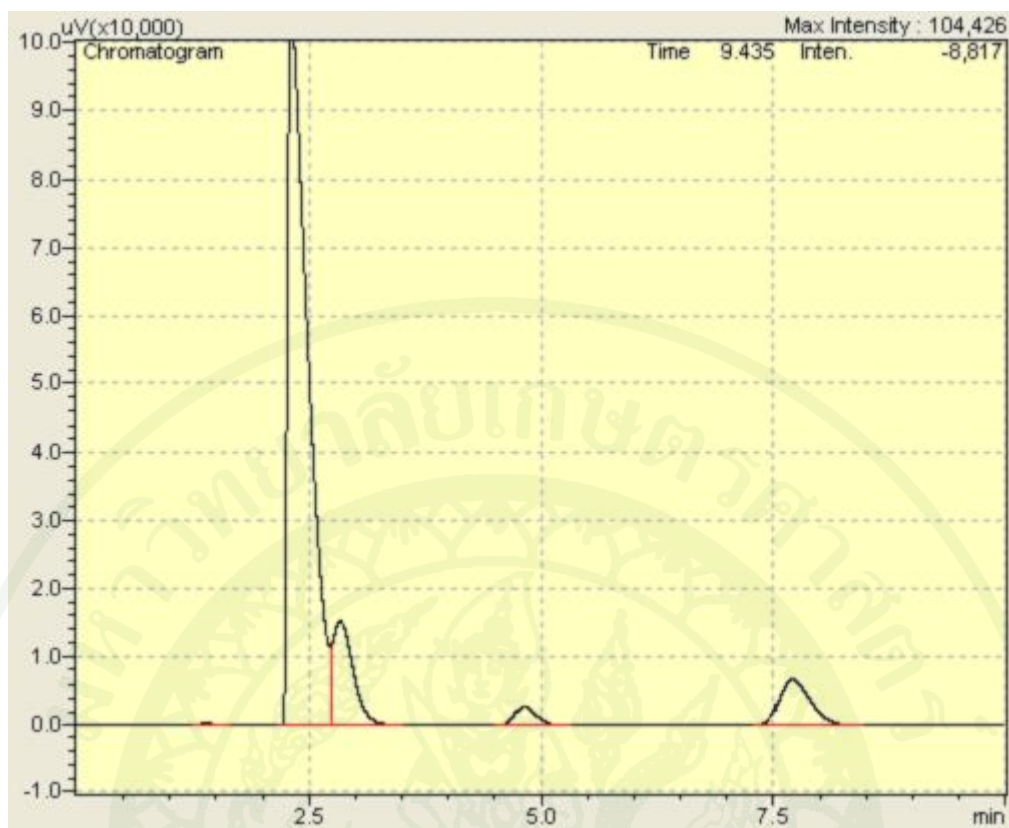
Peak No.	Ret.time (min)	Area	Height
1	2.271	2341567	126295
2	7.778	20202	927



ภาพผนวกที่ ๗ การวิเคราะห์แก๊สผลิตภัณฑ์จากการรีฟอร์มมิงของสารละลายเอทานอลแบบใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

ตารางผนวกที่ ๗ พื้นที่ใต้กราฟและเวลาที่เกิดพีคของแก๊สผลิตภัณฑ์จากการรีฟอร์มมิงของสารละลายเอทานอลแบบใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

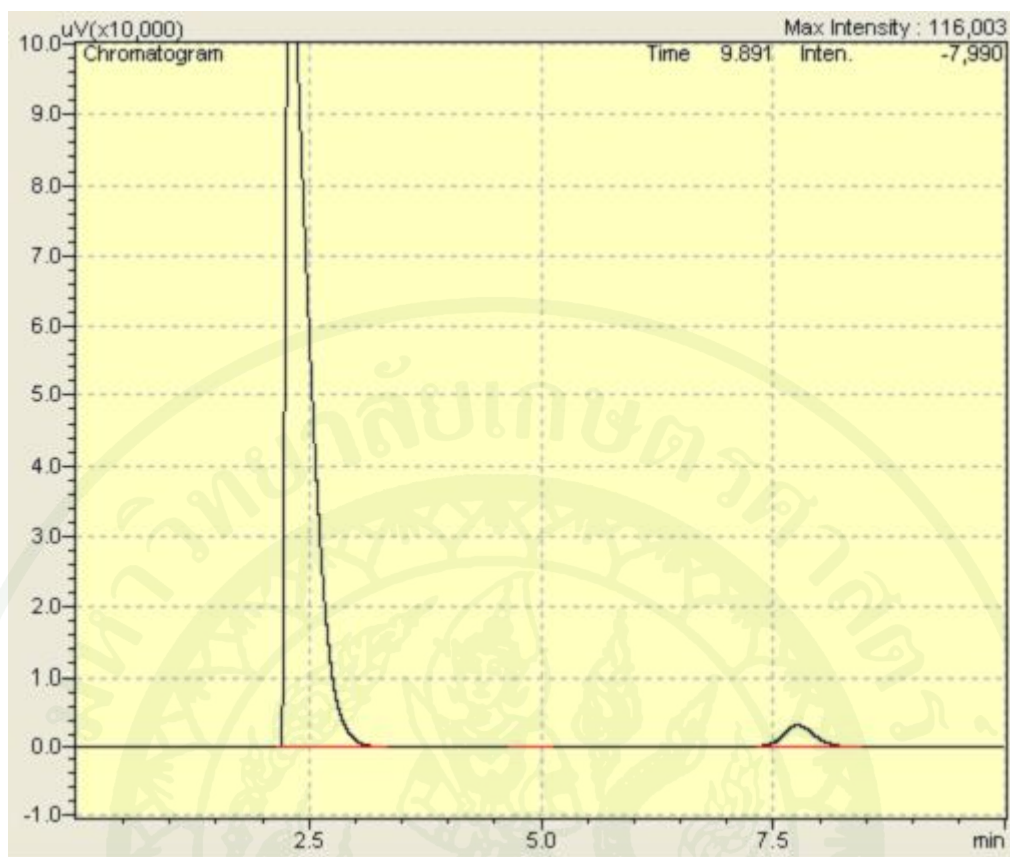
Peak No.	Ret.time (min)	Area	Height
1	2.299	1484041	103514
2	2.858	191130	1410
3	4.788	18794	458
4	7.774	21134	664



ภาพผนวกที่ ๑๘ การวิเคราะห์แก๊สผลิตภัณฑ์จากการรีฟอร์มมิงของสารละลายเอทานอลแบบใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Cu-Ni/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

ตารางผนวกที่ ๑๘ พื้นที่ใต้กราฟและเวลาที่เกิดพีคของแก๊สผลิตภัณฑ์จากการรีฟอร์มมิงของสารละลายเอทานอลแบบใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Cu-Ni/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Peak No.	Ret.time (min)	Area	Height
1	2.319	1606886	104587
2	2.839	260875	16438
3	4.829	44074	2738
4	7.689	64512	976

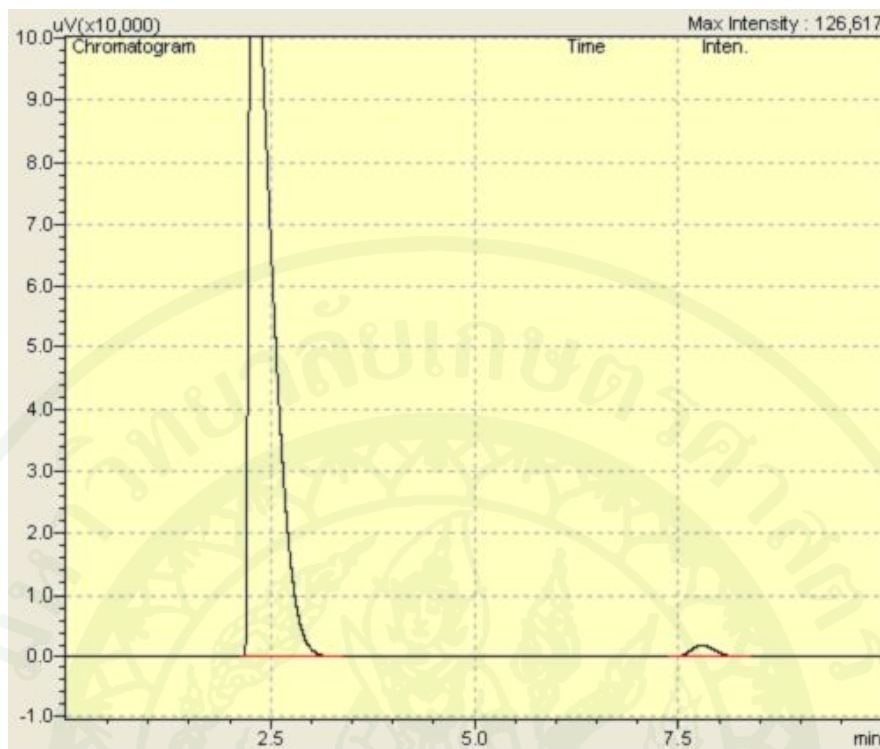


ภาพผนวกที่ จ๑ การวิเคราะห์แก๊สผลิตภัณฑ์จากการรีฟอร์มมิงของสารละลายเอทานอลแบบใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Cu-Ni-Sn/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

ตารางผนวกที่ จ๑ พื้นที่ใต้กราฟและเวลาที่เกิดพีคของแก๊สผลิตภัณฑ์จากการรีฟอร์มมิงของสารละลายเอทานอลแบบใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Cu-Ni-Sn/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Peak No.	Ret.time (min)	Area	Height
1	2.303	2117737	115871
2	7.761	71064	3090

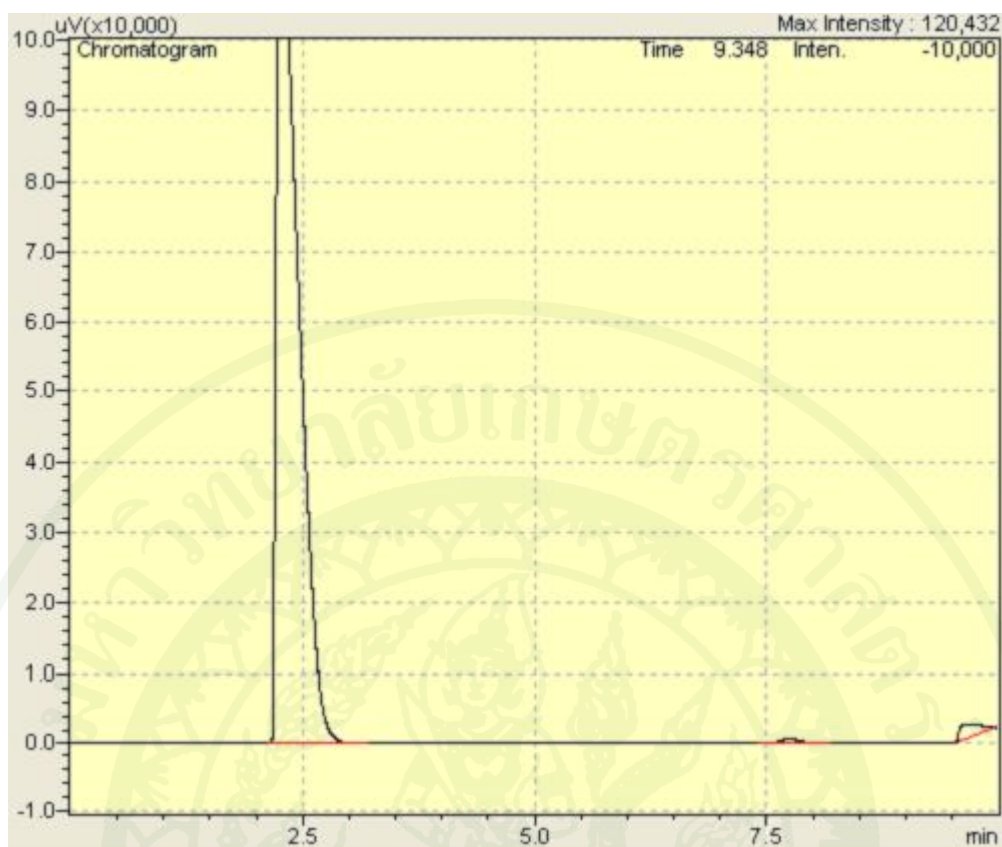
### ส่วนที่ 3 การวิเคราะห์แก๊สผลิตภัณฑ์จากการรีฟอร์มมิงของน้ำมันชีวมวลวัฏภาคน้ำ



ภาพผนวกที่ 10 การวิเคราะห์แก๊สผลิตภัณฑ์จากการรีฟอร์มมิงของน้ำมันชีวมวลวัฏภาคน้ำโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Cu-Ni-Sn/ $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  ที่อัตราส่วนโดยโมลระหว่างไอน้ำต่อคาร์บอน 7.5 : 1 และอุณหภูมิ 490 องศาเซลเซียส

ตารางผนวกที่ 10 พื้นที่ใต้กราฟและเวลาที่เกิดพีคของแก๊สผลิตภัณฑ์จากการรีฟอร์มมิงของน้ำมันชีวมวลวัฏภาคน้ำโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Cu-Ni-Sn/ $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  ที่อัตราส่วนโดยโมลระหว่างไอน้ำต่อคาร์บอน 7.5 : 1 และอุณหภูมิ 490 องศาเซลเซียส

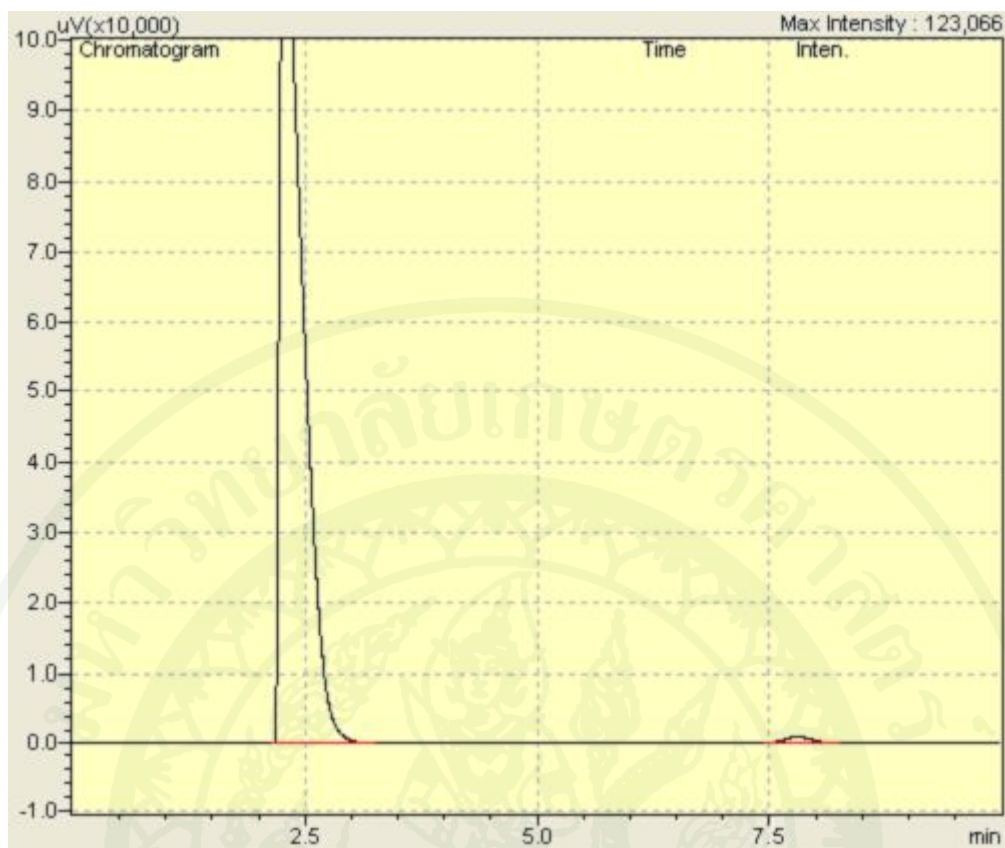
Peak No.	Ret.time (min)	Area	Height
1	2.291	2410727	126676
2	7.791	45465	1999



ภาพผนวกที่ จ11 การวิเคราะห์แก๊สผลิตภัณฑ์จากการรีฟอร์มมิงของน้ำมันชีวมวลวัฏภาคน้ำโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Cu-Ni-Sn/ $\gamma$ - $Al_2O_3$  ที่อัตราส่วนโดยโมลระหว่างไอน้ำต่อคาร์บอน 8 : 1 และอุณหภูมิ 230 องศาเซลเซียส

ตารางผนวกที่ จ11 พื้นที่ใต้กราฟและเวลาที่เกิดพีคของแก๊สผลิตภัณฑ์จากการรีฟอร์มมิงของน้ำมันชีวมวลวัฏภาคน้ำโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Cu-Ni-Sn/ $\gamma$ - $Al_2O_3$  ที่อัตราส่วนโดยโมลระหว่างไอน้ำต่อคาร์บอน 8 : 1 และอุณหภูมิ 230 องศาเซลเซียส

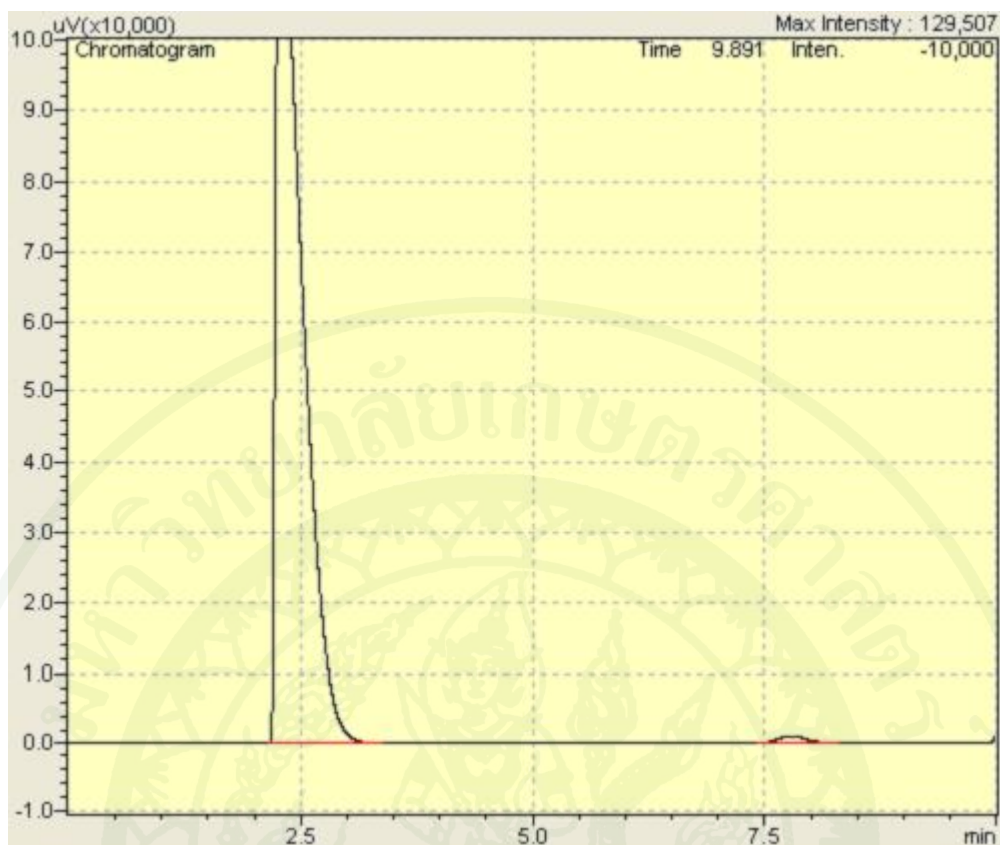
Peak No.	Ret.time (min)	Area	Height
1	2.274	2001462	120568
2	7.754	17737	914



ภาพผนวกที่ จ12 การวิเคราะห์แก๊สผลิตภัณฑ์จากการรีฟอร์มมิงของน้ำมันชีวมวลวัฏภาคน้ำโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Cu-Ni-Sn/ $\gamma$ - $Al_2O_3$  ที่อัตราส่วนโดยโมลระหว่างไอน้ำต่อคาร์บอน 8 : 1 และอุณหภูมิ 750 องศาเซลเซียส

ตารางผนวกที่ จ12 พื้นที่ใต้กราฟและเวลาที่เกิดพีคของแก๊สผลิตภัณฑ์จากการรีฟอร์มมิงของน้ำมันชีวมวลวัฏภาคน้ำโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Cu-Ni-Sn/ $\gamma$ - $Al_2O_3$  ที่อัตราส่วนโดยโมลระหว่างไอน้ำต่อคาร์บอน 8 : 1 และอุณหภูมิ 750 องศาเซลเซียส

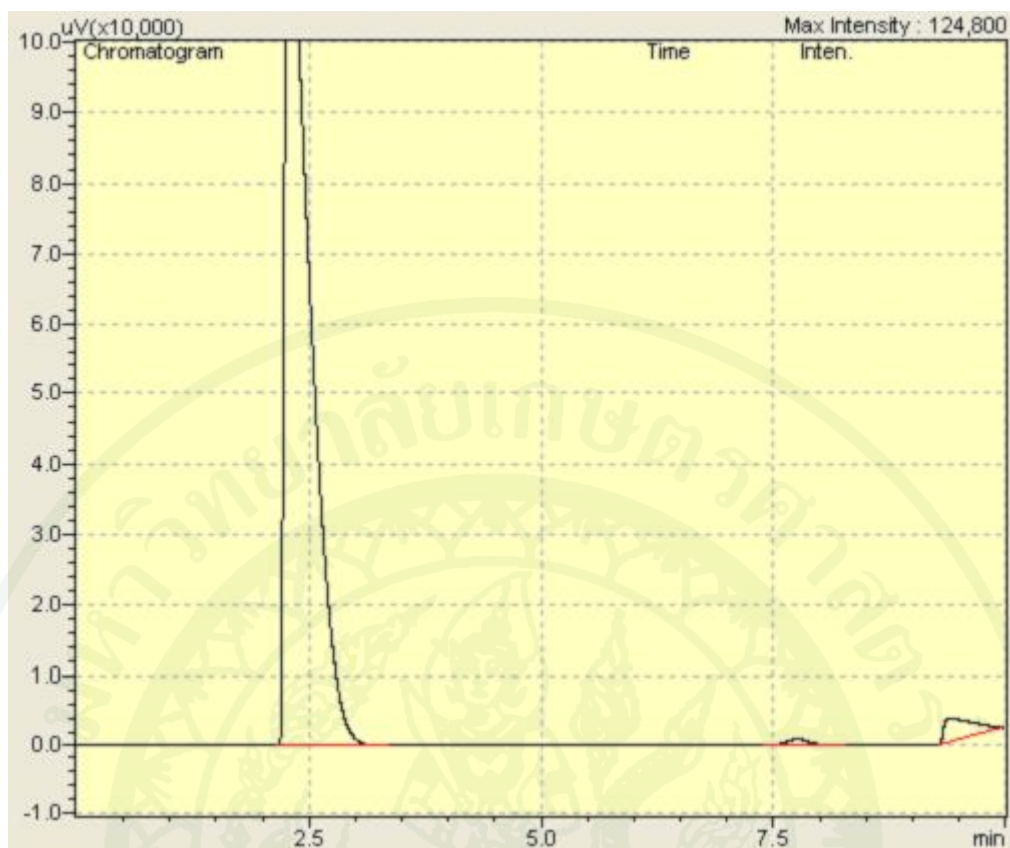
Peak No.	Ret.time (min)	Area	Height
1	2.284	2105942	122998
2	7.803	18810	907



ภาพผนวกที่ จ13 การวิเคราะห์แก๊สผลิตภัณฑ์จากการรีฟอร์มมิงของน้ำมันชีวมวลวัฏภาคน้ำโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Cu-Ni-Sn/ $\gamma$ - $Al_2O_3$  ที่อัตราส่วนโดยโมลระหว่างไอน้ำต่อคาร์บอน 9 : 1 และอุณหภูมิ 185 องศาเซลเซียส

ตารางผนวกที่ จ13 พื้นที่ใต้กราฟและเวลาที่เกิดพีคของแก๊สผลิตภัณฑ์จากการรีฟอร์มมิงของน้ำมันชีวมวลวัฏภาคน้ำโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Cu-Ni-Sn/ $\gamma$ - $Al_2O_3$  ที่อัตราส่วนโดยโมลระหว่างไอน้ำต่อคาร์บอน 9 : 1 และอุณหภูมิ 185 องศาเซลเซียส

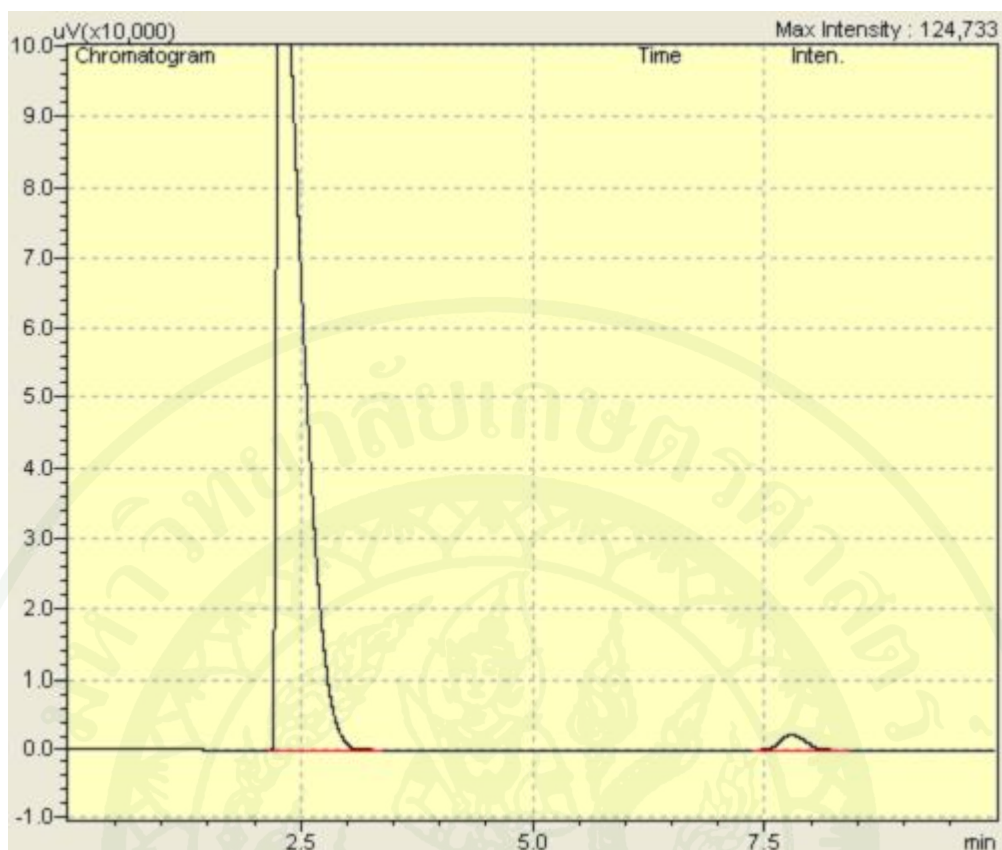
Peak No.	Ret.time (min)	Area	Height
1	2.289	2500733	129450
2	7.791	22337	1039



ภาพผนวกที่ จ14 การวิเคราะห์แก๊สผลิตภัณฑ์จากการรีฟอร์มมิงของน้ำมันชีวมวลวัฏภาคน้ำโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Cu-Ni-Sn/ $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  ที่อัตราส่วนโดยโมลระหว่างไอน้ำต่อคาร์บอน 9 : 1 และอุณหภูมิ 490 องศาเซลเซียส

ตารางผนวกที่ จ14 พื้นที่ใต้กราฟและเวลาที่เกิดพีคของแก๊สผลิตภัณฑ์จากการรีฟอร์มมิงของน้ำมันชีวมวลวัฏภาคน้ำโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Cu-Ni-Sn/ $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  ที่อัตราส่วนโดยโมลระหว่างไอน้ำต่อคาร์บอน 9 : 1 และอุณหภูมิ 490 องศาเซลเซียส

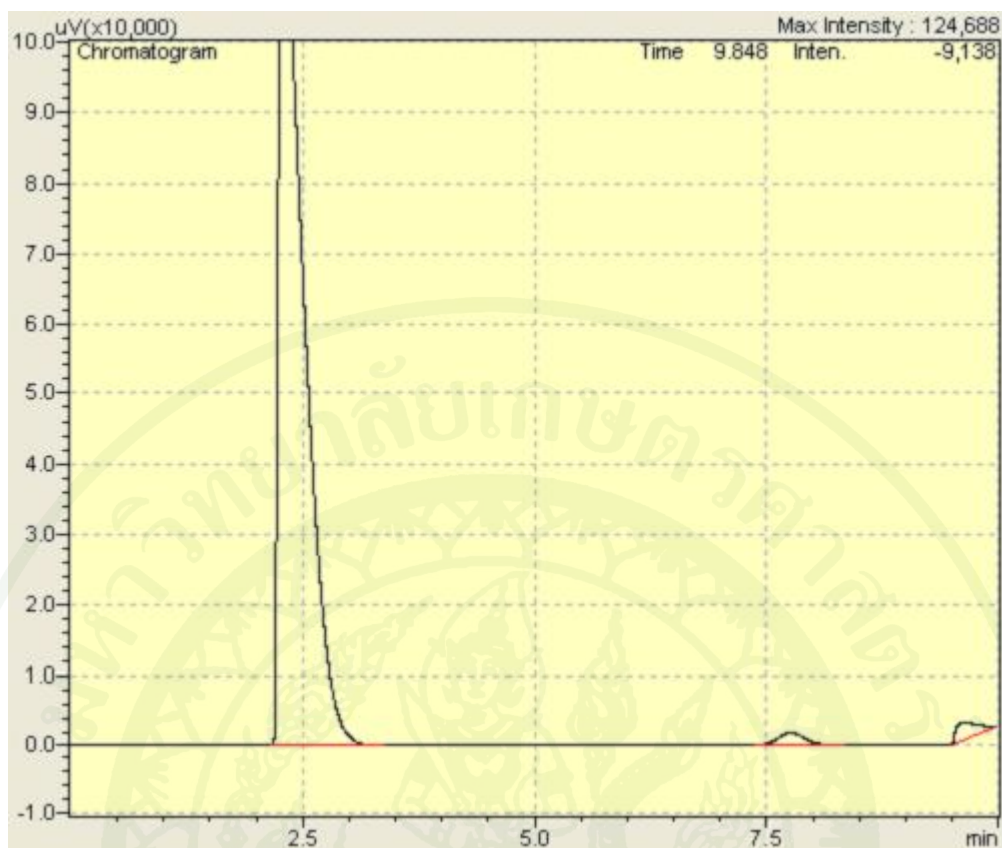
Peak No.	Ret.time (min)	Area	Height
1	2.295	2365960	124893
2	7.756	22688	1065



ภาพผนวกที่ จ15 การวิเคราะห์แก๊สผลิตภัณฑ์จากการรีฟอร์มมิงของน้ำมันชีวมวลวัฏภาคน้ำโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Cu-Ni-Sn/ $\gamma$ - $Al_2O_3$  ที่อัตราส่วนโดยโมลระหว่างไอน้ำต่อคาร์บอน 9 : 1 และอุณหภูมิ 850 องศาเซลเซียส

ตารางผนวกที่ จ15 พื้นที่ใต้กราฟและเวลาที่เกิดพีคของแก๊สผลิตภัณฑ์จากการรีฟอร์มมิงของน้ำมันชีวมวลวัฏภาคน้ำโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Cu-Ni-Sn/ $\gamma$ - $Al_2O_3$  ที่อัตราส่วนโดยโมลระหว่างไอน้ำต่อคาร์บอน 9 : 1 และอุณหภูมิ 850 องศาเซลเซียส

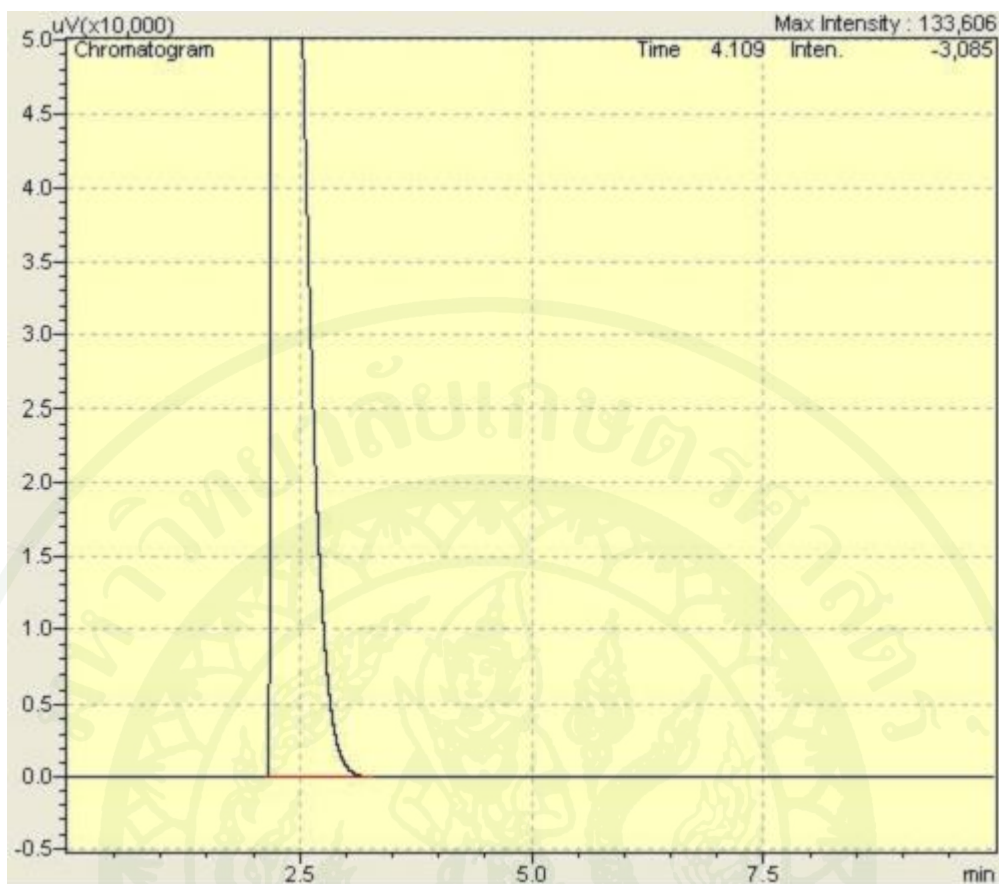
Peak No.	Ret.time (min)	Area	Height
1	2.298	2346452	125048
2	7.792	58468	2550



ภาพผนวกที่ จ16 การวิเคราะห์แก๊สผลิตภัณฑ์จากการรีฟอร์มมิงของน้ำมันชีวมวลวัฏภาคน้ำโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Cu-Ni-Sn/ $\gamma$ - $Al_2O_3$  ที่อัตราส่วนโดยโมลระหว่างไอน้ำต่อคาร์บอน 10.5 : 1 และอุณหภูมิ 490 องศาเซลเซียส

ตารางผนวกที่ จ16 พื้นที่ใต้กราฟและเวลาที่เกิดพีคของแก๊สผลิตภัณฑ์จากการรีฟอร์มมิงของน้ำมันชีวมวลวัฏภาคน้ำโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Cu-Ni-Sn/ $\gamma$ - $Al_2O_3$  ที่อัตราส่วนโดยโมลระหว่างไอน้ำต่อคาร์บอน 10.5 : 1 และอุณหภูมิ 490 องศาเซลเซียส

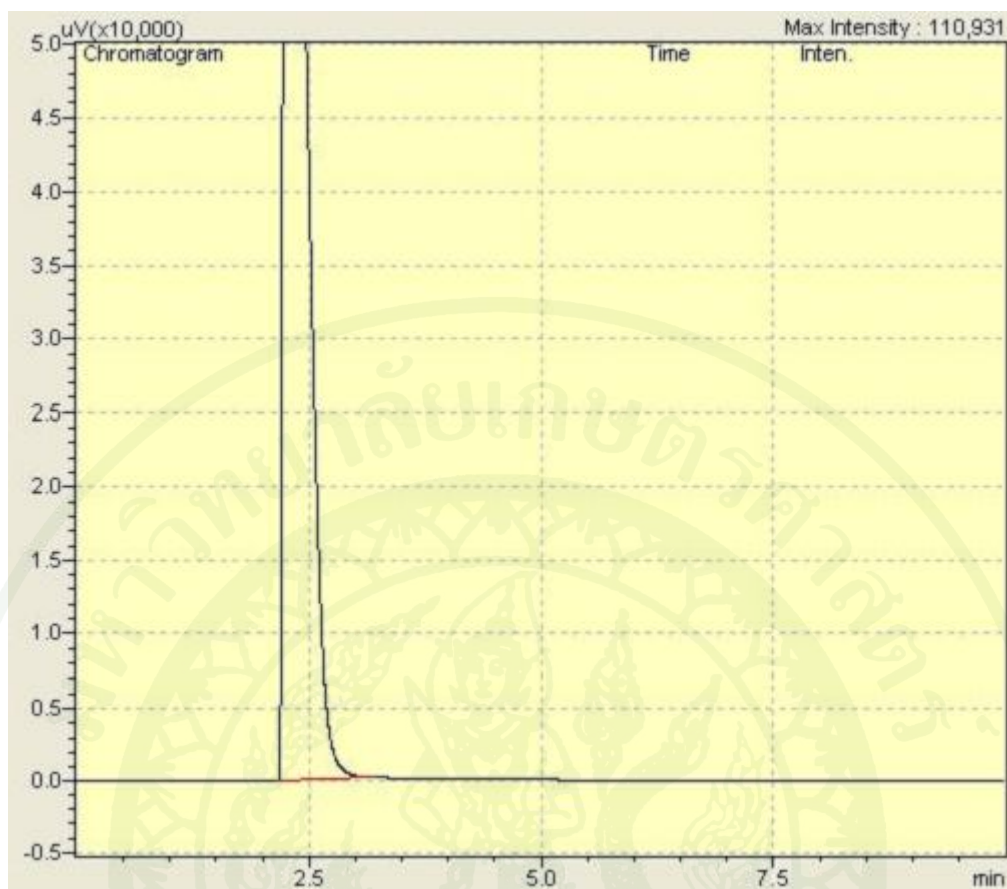
Peak No.	Ret.time (min)	Area	Height
1	2.292	2357779	124654
2	7.732	27796	1377



ภาพผนวกที่ จ17 การวิเคราะห์แก๊สผลิตภัณฑ์จากการรีฟอร์มมิงของน้ำมันชีวมวลวัฏภาคน้ำโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Cu-Ni-Sn/ $\gamma$ - $Al_2O_3$  ที่อัตราส่วนโดยโมลระหว่างไอน้ำต่อคาร์บอน 10.5 : 1 และอุณหภูมิ 230 องศาเซลเซียส

ตารางผนวกที่ จ17 พื้นที่ใต้กราฟและเวลาที่เกิดพีคของแก๊สผลิตภัณฑ์จากการรีฟอร์มมิงของน้ำมันชีวมวลวัฏภาคน้ำโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Cu-Ni-Sn/ $\gamma$ - $Al_2O_3$  ที่อัตราส่วนโดยโมลระหว่างไอน้ำต่อคาร์บอน 10.5 : 1 และอุณหภูมิ 230 องศาเซลเซียส

Peak No.	Ret.time (min)	Area	Height
1	2.252	2452374	133598



ภาพผนวกที่ จ18 การวิเคราะห์แก๊สผลิตภัณฑ์จากการรีฟอร์มมิงของน้ำมันชีวมวลวัฏภาคน้ำโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Cu-Ni-Sn/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ที่อัตราส่วน โดยโมลระหว่างไอน้ำต่อคาร์บอน 12 : 1 และอุณหภูมิ 230 องศาเซลเซียส

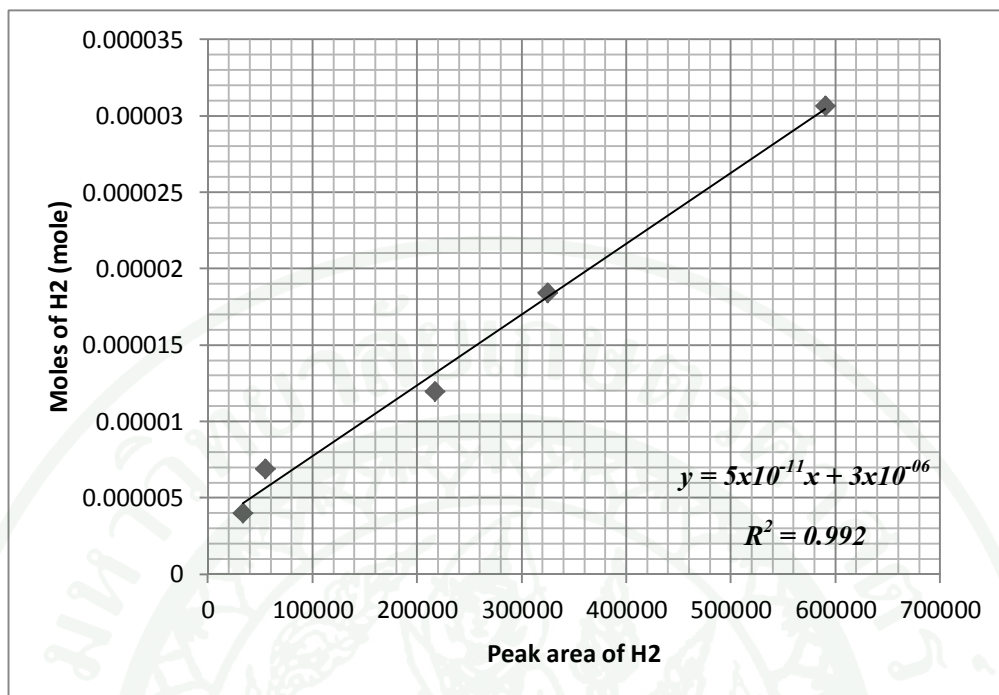
ตารางผนวกที่ จ18 พื้นที่ใต้กราฟและเวลาที่เกิดพีคของแก๊สผลิตภัณฑ์จากการรีฟอร์มมิงของน้ำมันชีวมวลวัฏภาคน้ำโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Cu-Ni-Sn/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ที่อัตราส่วน โดยโมลระหว่างไอน้ำต่อคาร์บอน 12 : 1 และอุณหภูมิ 230 องศาเซลเซียส

Peak No.	Ret.time (min)	Area	Height
1	2.274	1670813	110863

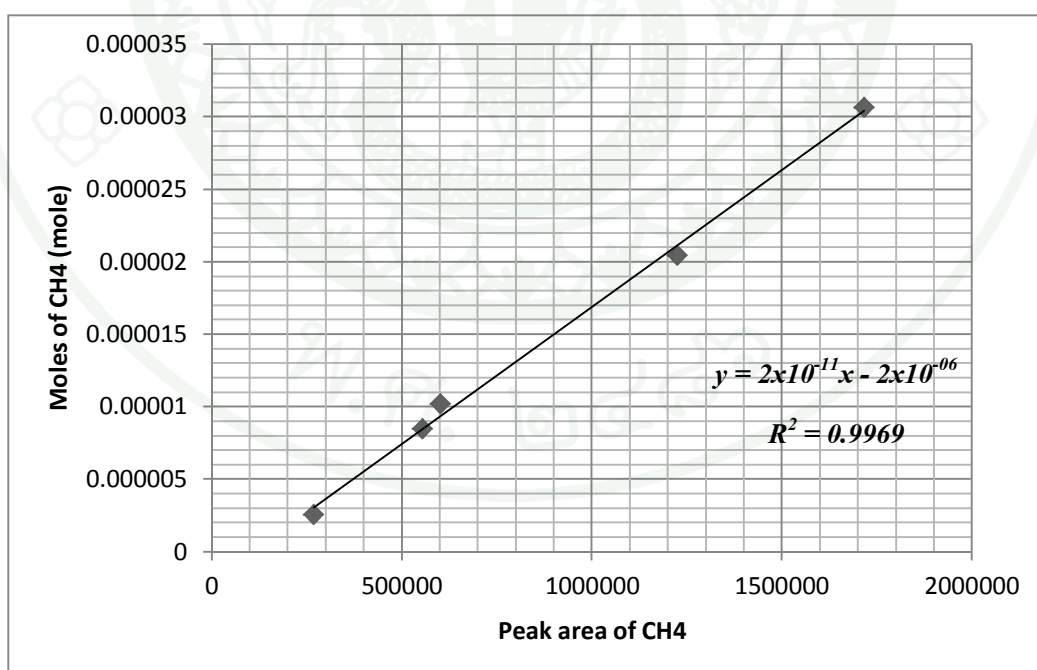


ตารางผนวกที่ ๑1 โมลของแก๊สมาตรฐานคำนวณจากปริมาตรต่างๆ

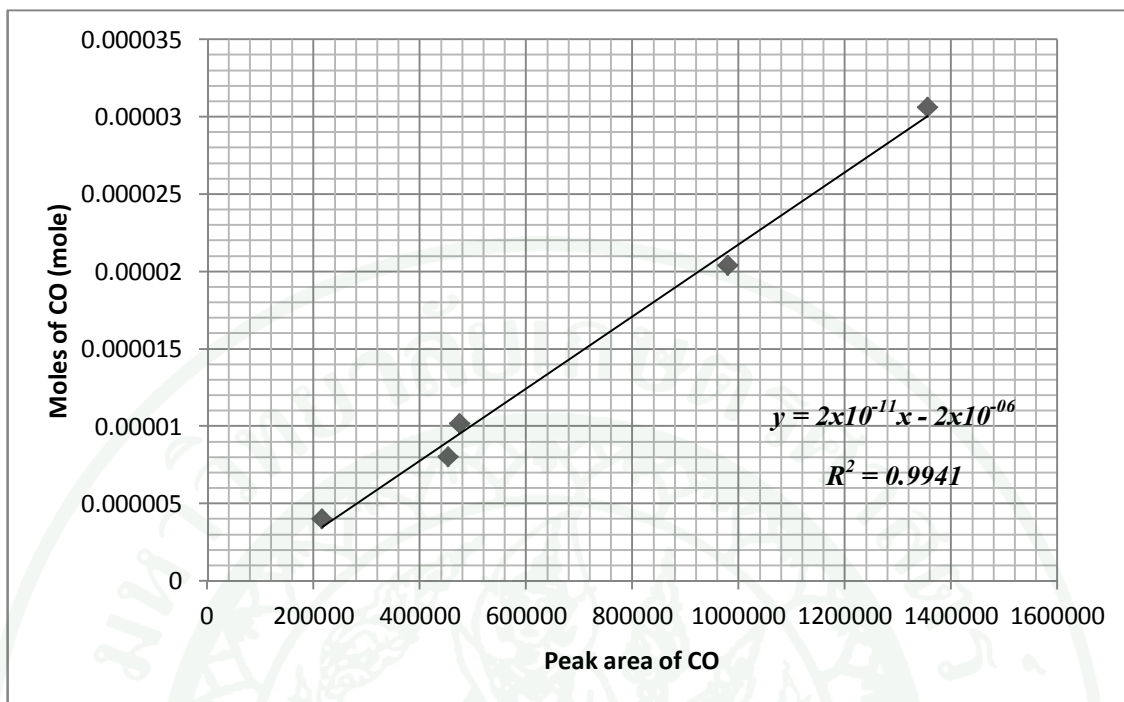
Volume (mL)	Gasses	Ret.time (min)	Area	Total moles	Moles of gas
0.4	H <sub>2</sub>	2.537	33099	1.64×10 <sup>-05</sup>	4.024×10 <sup>-06</sup>
	CH <sub>4</sub>	2.879	266937		4.256×10 <sup>-06</sup>
	CO	4.751	216230		4.029×10 <sup>-06</sup>
	CO <sub>2</sub>	7.647	263514		4.049×10 <sup>-06</sup>
0.8	H <sub>2</sub>	2.511	54206	3.27×10 <sup>-05</sup>	8.048×10 <sup>-06</sup>
	CH <sub>4</sub>	2.799	553396		8.513×10 <sup>-06</sup>
	CO	4.638	452479		8.058×10 <sup>-06</sup>
	CO <sub>2</sub>	7.504	590871		8.097×10 <sup>-06</sup>
1.0	H <sub>2</sub>	2.482	216835	4.09×10 <sup>-05</sup>	1.006×10 <sup>-05</sup>
	CH <sub>4</sub>	2.811	600432		1.064×10 <sup>-05</sup>
	CO	4.649	475177		1.007×10 <sup>-05</sup>
	CO <sub>2</sub>	7.507	626904		1.012×10 <sup>-05</sup>
2.0	H <sub>2</sub>	2.423	324274	8.18×10 <sup>-05</sup>	2.012×10 <sup>-05</sup>
	CH <sub>4</sub>	2.705	1223277		2.128×10 <sup>-05</sup>
	CO	4.49	979149		2.015×10 <sup>-05</sup>
	CO <sub>2</sub>	7.477	1296694		2.024×10 <sup>-05</sup>
3.0	H <sub>2</sub>	2.356	590083	1.227×10 <sup>-04</sup>	3.006×10 <sup>-05</sup>
	CH <sub>4</sub>	2.689	1715240		3.190×10 <sup>-05</sup>
	CO	4.403	1355325		3.018×10 <sup>-05</sup>
	CO <sub>2</sub>	7.456	1808103		3.030×10 <sup>-05</sup>



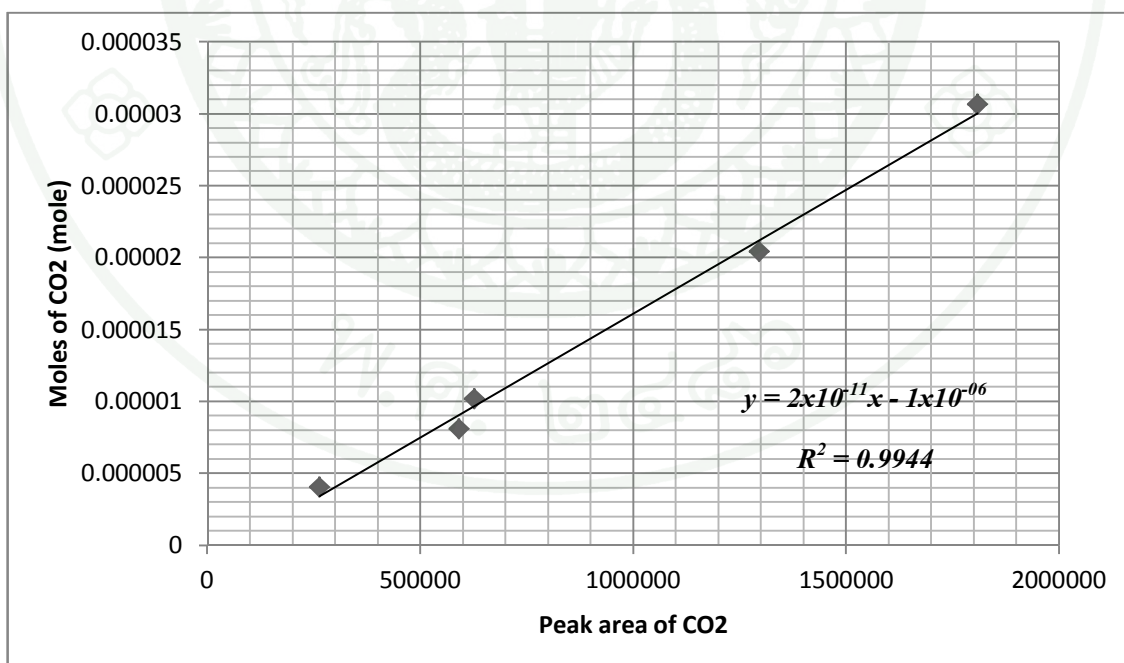
ภาพผนวกที่ ๑1 standard calibration curve ของแก๊สไฮโดรเจน



ภาพผนวกที่ ๑2 standard calibration curve ของแก๊สมีเทน



ภาพผนวกที่ ๓ standard calibration curve ของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์



ภาพผนวกที่ ๔ standard calibration curve ของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์



**ภาคผนวก ข**

การคำนวณหาผลได้ของแก๊สไฮโดรเจนจากผลที่ได้จากเครื่องแก๊สโครมาโตกราฟ(GC)

### วิธีการคำนวณหาผลได้ของแก๊สไฮโดรเจน

ผลได้ของแก๊สไฮโดรเจนสามารถคำนวณจากสมการ

$$\text{Hydrogen yield (\%)} = \frac{\text{moles of hydrogen produced}}{\left(2n + \frac{m}{2} - k\right) \times \text{moles of carbon in feed}} \times 100 \quad (1)$$

เมื่อ  $n$ ,  $m$  และ  $k$  คือ โมลคาร์บอน ไฮโดรเจน และออกซิเจนจากสารตั้งต้น ( $\text{CH}_{1.6}\text{O}_{0.79}\text{N}_{0.05}$ ) ตามลำดับ ซึ่งจากสมการ(1) โมลคาร์บอนในสายป้อนหาได้จากสมการ (2) และ (3)

$$\text{moles HAc in feed} = \frac{\text{conc}_{\text{HAc}} \left| \frac{\text{g}_{\text{HAc}}}{\text{mL}} \right| \times \text{flow rate} \left| \frac{\text{mL}}{\text{h}} \right| \times \text{time} \left| \text{h} \right|}{\text{molecular weight of HAc} \left| \frac{\text{g}}{\text{mol}_{\text{HAc}}} \right|} \quad (2)$$

$$\text{moles of carbon in feed} = 2 \times \text{mole}_{\text{HAc}} \quad (3)$$

ตัวอย่างการคำนวณ

เมื่อ  $\text{conc}_{\text{HAc}}$  หมายถึงความเข้มข้นของสารละลายน้ำมันซีมวลเมื่อทำที่อัตราส่วน โดยโมลระหว่างไอน้ำต่อคาร์บอนที่ 10: 1 ซึ่งเท่ากับ  $0.127 \text{ g}_{\text{HAc}}/\text{mL}$

Flow rate หมายถึงอัตราการป้อนสารละลายซึ่งเท่ากับ  $27 \text{ mL/h}$

Time หมายถึงเวลาที่ใช้ในการเก็บตัวอย่างซึ่งมีค่าเท่ากับ  $1 \text{ second}$

Molecular weight of HAc หมายถึงมวลโมเลกุลของน้ำมันซีมวลวิฤภาคนี้มีค่าเท่ากับ

$26.3 \text{ g/mol}$

เมื่อแทนค่าทั้งหมดเข้าในสมการที่ (2) จะได้ว่า

$$\text{moles HAc in feed} = \frac{0.127 \left| \frac{\text{g}_{\text{HAc}}}{\text{mL}} \right| \times 27 \left| \frac{\text{mL}}{\text{h}} \right| \times 1.0 \left| \frac{\text{s}}{\text{h}} \right| \times \left| \frac{1 \text{ h.}}{3600 \text{ s.}} \right|}{26.3 \left| \frac{\text{g}}{\text{mol}} \right|_{\text{HAc}}}$$

$$\text{moles HAc in feed} = 3.622 \times 10^{-5} \text{ mol}_{\text{HAc}}$$

ดังนั้น โมลคาร์บอนในสายป้อนคำนวณได้จากสมการ (3)

$$\text{moles of carbon in feed} = 2 \times 3.622 \times 10^{-5}$$

$$= 7.243 \times 10^{-5} \text{ mol}_c$$

จากนั้นเอาค่าที่ได้ไปแทนที่ในสมการ (1) โดยที่จำนวน โมลไฮโดรเจนที่เลือกใช้ในการคำนวณคือที่อุณหภูมิ 230 องศาเซลเซียส อัตราส่วนโดยโมลระหว่างไอน้ำต่อคาร์บอนเท่ากับ 10:1 ซึ่งได้จำนวน โมลไฮโดรเจนเท่ากับ  $1.23 \times 10^{-4}$  โมล จะได้ว่า

$$\begin{aligned} \text{Hydrogen yield (\%)} &= \frac{1.23 \times 10^{-4}}{2.01 \times 7.243 \times 10^{-5}} \times 100 \\ &= 84.48\% \end{aligned}$$



**ภาคผนวก ข**

การเปรียบเทียบผลได้ของแก๊สไบโอไฮโดรเจนต่อน้ำหนักของชีวมวล

### การเปรียบเทียบผลได้ของแก๊สไบโอไฮโดรเจนต่อน้ำหนักของชีวมวล

จากผลการทดลอง ชังข้าวโพด 100% สามารถผลิตน้ำมันชีวมวลได้ 28.35%

ใน 28.35% แบ่งเป็นน้ำมันชีวมวลได้ 2 ภูมิภาค คือ ภูมิภาคอินทรีซ์ และภูมิภาคน้ำเป็นอัตราส่วนโดยน้ำหนัก 3: 7

ดังนั้นในชังข้าวโพด 1 kg. จึงมีน้ำมันชีวมวลภูมิภาคน้ำอยู่

$$1 \text{ kg} \times 0.284 \times 0.7 = 0.198 \text{ kg}$$

เนื่องจากการวิเคราะห์ธาตุองค์ประกอบของน้ำมันชีวมวลภูมิภาคน้ำทำให้ทราบว่าน้ำหนักโมเลกุลของน้ำมันชีวมวลภูมิภาคน้ำคือ 26.30 g/mol ดังนั้นในชังข้าวโพด 1 kg จึงมีน้ำมันชีวมวลภูมิภาคน้ำอยู่

$$0.198 \text{ kg} \times (1/26.30) \text{ kg/kmol} = 7.546 \times 10^{-3} \text{ kmol}$$

เนื่องจากผลได้สูงสุดของแก๊สไบโอไฮโดรเจนที่ได้จากการทดลองคิดเป็น 90.93% ดังนั้นแก๊สไบโอไฮโดรเจนที่ผลิตได้มีค่าเท่ากับ

$$7.546 \times 10^{-3} \times 0.909 = 6.859 \times 10^{-3} \text{ kmol} = 6.859 \text{ mol}$$

ถ้ากำหนดให้แก๊สผลิตภัณฑ์เป็นแก๊สในอุดมคติ (ideal gas) ที่อุณหภูมิและความดันมาตรฐาน (STP, 25°C, 1 atm) แก๊ส 1 mol จะมีปริมาตร 22.4 L ดังนั้นแก๊สที่ผลิตได้จากชังข้าวโพด 1 kg. จะมีปริมาตรเท่ากับ

$$6.859 \text{ mol} \times 22.4 \text{ L/mol} = 153.640 \text{ L}$$

## ประวัติการศึกษา และการทำงาน

ชื่อ-นามสกุล	นายทรงพล สมานพิบูลย์ผล
เกิดวันที่	10 ธันวาคม 2527
สถานที่เกิด	กรุงเทพมหานคร
ประวัติการศึกษา	ระดับอุดมศึกษา วศ.บ. ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์
ที่อยู่ปัจจุบัน	34 สุขุมวิท 71 พระโขนงเหนือ วัฒนา 10110