

## บทที่ 2

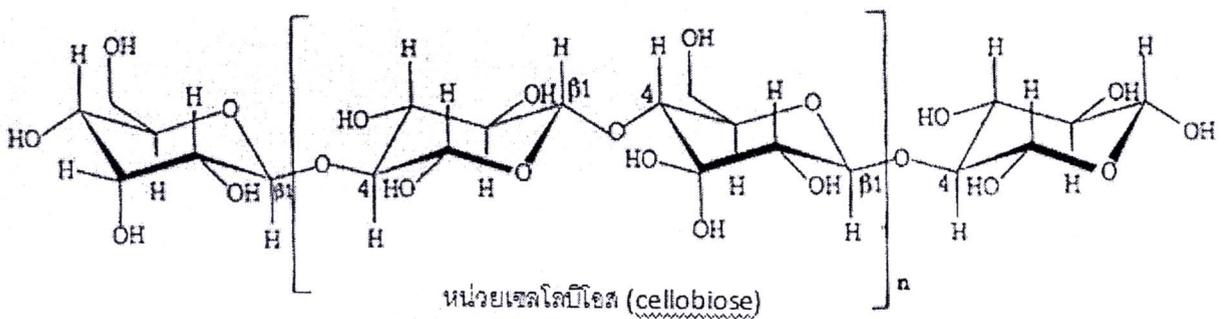
### เอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

#### 2.1 ชีวมวล (Biomass)

ชีวมวล คือ สารอินทรีย์ที่เป็นแหล่งกักเก็บพลังงานจากธรรมชาติและสามารถนำมาใช้ผลิตพลังงานได้ เช่น เศษวัสดุเหลือใช้ทางการเกษตร หรือกากจากกระบวนการผลิตในอุตสาหกรรม การเกษตร เช่น แกลบ ชานอ้อย เศษไม้ กากปาล์ม กากมันสำปะหลัง ชังข้าวโพด กาบและ กะลามะพร้าว เป็นต้น นอกจากนี้ยังรวมถึงพืชในกลุ่มของไม้โตเร็วที่ปลูกเพื่อใช้เป็นแหล่งผลิต พลังงานโดยตรง เช่น กระจินยักษ์ กระจินณรงค์ กระจินเทพา กระจินลูกผสม และยูคาลิปตัส เป็นต้น ชีวมวลประเภทไม้ (woody biomass) เป็นกลุ่มมีความหลากหลายของคุณสมบัติมากที่สุด โดยทางชีววิทยา ไม้ต้นแบ่งได้เป็นไม้เนื้ออ่อน (softwood) และไม้เนื้อแข็ง (hardwood) ซึ่งเป็น แบบ อนิโซทรอปิก (anisotropic) ที่มีคุณสมบัติขึ้นกับทิศทางของเนื้อไม้ และแบบไฮโกรสโกปิก (hygroscopic) ที่รับและสูญเสียความชื้นได้

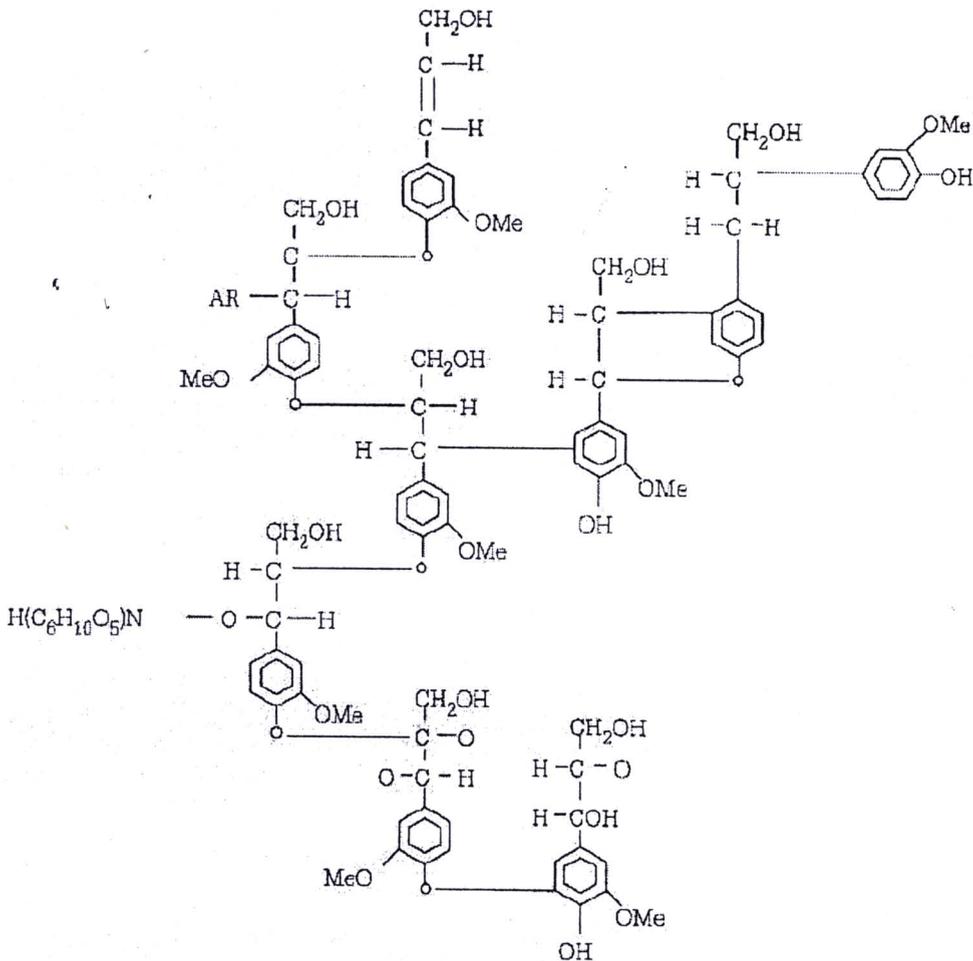
##### 2.1.1 ส่วนประกอบองค์รวม

ชีวมวลประกอบด้วยเซลลูโลส (cellulose) เฮมิเซลลูโลส (hemicellulose) ลิกนิน (lignin) และสารสกัดบางจำพวก (extractives) ซึ่งสร้างขึ้นจากกลุ่มโมเลกุลขนาดใหญ่ เซลลูโลสและเฮมิ เซลลูโลสรวมกลุ่มกัน เรียกว่า โฮโลเซลลูโลส (holocellulose) ซึ่งเป็นส่วนประกอบหลักของผนัง เซลล์ของเส้นใยไม้ เซลลูโลสเกิดจากหน่วยของเซลโลบิโอสหลายหน่วยต่อกันเข้าไปซ้ำมา ดังแสดง ในรูปที่ 2.1



รูปที่ 2.1 โครงสร้างของเซลลูโลส (นคร ทิพยาวงค์, 2552)

ขณะที่เอมิเซลลูโลสเกิดจากการผสมผสานกันของหน่วยต่างๆ ของเฮกไซสและเพนโตสซึ่งมีระดับพอลิเมอไรเซชันอยู่ระหว่าง 15-14,000 ส่วนลิกนินนั้นเกิดจากการต่อข้ามเชื่อมกันของกลุ่มพอลิเมอร์สามมิติซึ่งเป็นโครงสร้างพื้นฐานดังแสดงในรูปที่ 2.2



รูปที่ 2. 2 โครงสร้างของลิกนิน (นคร ทิพยาวงศ์, 2552)

เป็นที่น่าสนใจว่าสารประกอบไฮโดรเซลลูโลสที่เป็นกลุ่มอะลิฟาติกที่มีอะตอมออกซิเจนร่วมจะพบเป็นส่วนใหญ่ในมวลเนื้อไม้ แต่ไม่พบสารประกอบอะโรมาติกเลย ไฮโดรเซลลูโลสเหล่านี้มีกลุ่มฟังก์ชันนัล (functional group) สำคัญ คือ ไฮดรอกซิล (-OH) และเมทานอล (-CH<sub>2</sub>OH) แต่ในลิกนิน กลับพบกลุ่มของวงแหวนเบนซีนอยู่ โดยสารประกอบอะโรมาติกเหล่านี้พบว่าเป็นหน่วยเดี่ยวไม่ได้รวมกันเป็นกลุ่มก้อนใหญ่เหมือนกับในเชื้อเพลิงฟอสซิล กลุ่มฟังก์ชันนัลหลักในลิกนิน คือ เมทอกซี (-OCH<sub>3</sub>) โดยมีกลุ่มไฮดรอกซิลและเมทานอลอยู่บ้างเล็กน้อย สำหรับส่วนที่เป็นสารสกัด

จะมีโครงสร้างของอะลิฟาติกและอะโรมาติกที่มีความไวต่อการเกิดปฏิกิริยากับธาตุอื่นๆ เช่น ไนโตรเจน สำหรับชีวมวลในกลุ่มของพืชพลังงานที่สำคัญ มักมีองค์ประกอบพื้นฐานดังแสดงในตารางที่ 2.1

ตารางที่ 2. 1 ส่วนประกอบลิกโนเซลลูโลสของพืชพลังงาน (dry basis) (นคร ทิพยาวงศ์, 2552)

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

### 2.1.2 ค่าความร้อน

ค่าความร้อน (heating value) คือ เป็นปริมาณความร้อนที่ถูกปล่อยออกมาต่อหน่วยน้ำหนัก ค่าความร้อนอาจรายงานเป็นหน่วยต่างๆกัน แล้วแต่ประเทศที่ใช้เช่น MJ/Kg, BTU/Lb, Cal/g หรือ Kcal/Kg เราสามารถแบ่งค่าความร้อนออกเป็น 2 ประเภทคือ ค่าความร้อนสูงและค่าความร้อนต่ำ ขึ้นอยู่กับสถานะของน้ำที่เป็นผลิตภัณฑ์จากการเผาไหม้ โดยค่าความร้อนต่ำ คือ ค่าความร้อนที่ให้ออกมาหลังการเผาไหม้สมบูรณ์ เมื่อน้ำที่อยู่ในเชื้อเพลิงและที่เกิดจากผลผลิตการเผาไหม้อยู่ในสถานะไอ ส่วนค่าความร้อนสูง คือ ค่าความร้อนที่ให้ออกมาหลังการเผาไหม้สมบูรณ์ เมื่อน้ำที่อยู่ในเชื้อเพลิงและที่เกิดจากผลผลิตการเผาไหม้อยู่ในสถานะของเหลว

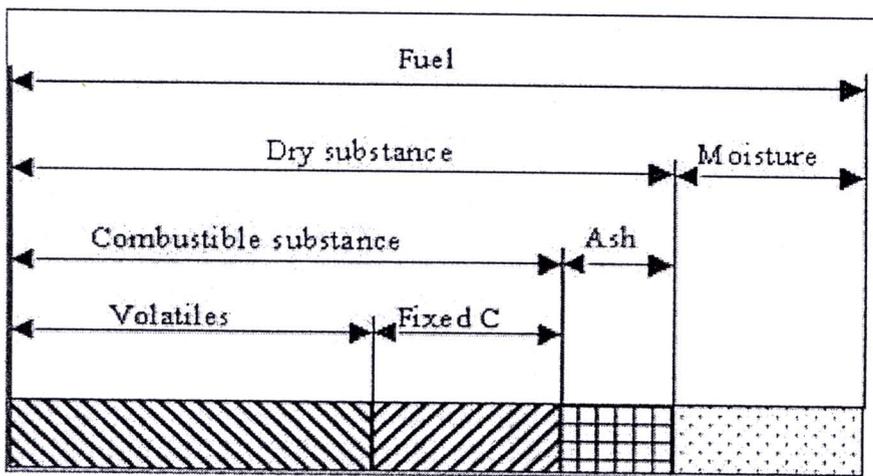
ในการหาค่าความร้อนมักจะหาจากการทดลองโดยใช้บอมบ์แคลอรีมิเตอร์ ค่าความร้อนของชีวมวลขึ้นอยู่กับองค์ประกอบและคุณสมบัติของเชื้อเพลิงในรูปของสัดส่วนคาร์บอน (C) ไฮโดรเจน (H) ออกซิเจน (O) ไนโตรเจน (N) และกำมะถัน (S) หรือในรูปของสัดส่วนคาร์บอนคงตัว (FC) สารระเหย (VM) ความชื้น (MC) และเศษเถ้า หรือได้จากการใช้สูตรอย่างง่ายคำนวณ เช่น สูตรของเดเมียบาส (Demirbas, 1997) ดังสมการต่อไปนี้

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

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

### 2.1.3 การวิเคราะห์แบบประมาณและแบบแยกธาตุ

ในการแสดงคุณลักษณะเชื้อเพลิงแข็งมักจะใช้การวิเคราะห์แบบประมาณ (proximate analysis) และแบบแยกธาตุ (ultimate analysis) การวิเคราะห์แบบประมาณจะระบุปริมาณ ความชื้น ปริมาณสารระเหย ปริมาณคาร์บอนคงตัว และปริมาณเศษเถ้า ตามสภาพของเชื้อเพลิง ดังแสดงในรูปที่ 2.3 ส่วนการวิเคราะห์แบบแยกธาตุจะระบุถึงปริมาณธาตุต่างๆ ในเชื้อเพลิง ซึ่งปกติจะเป็นคาร์บอน ไฮโดรเจน ออกซิเจน ไนโตรเจน และกำมะถัน



รูปที่ 2.3 องค์ประกอบของชีวมวล (biomass composition)

2.1.3.1 ความชื้น (moisture) หมายถึง ปริมาณน้ำที่สะสมอยู่ในชีวมวล โดยส่วนใหญ่แล้วชีวมวลมักมีความชื้นค่อนข้างสูง เพราะเป็นผลผลิตทางการเกษตร ถ้าต้องการแปรรูปชีวมวลเป็นพลังงานโดยการเผาไหม้ ชีวมวลควรมีความชื้นไม่เกินร้อยละ 50

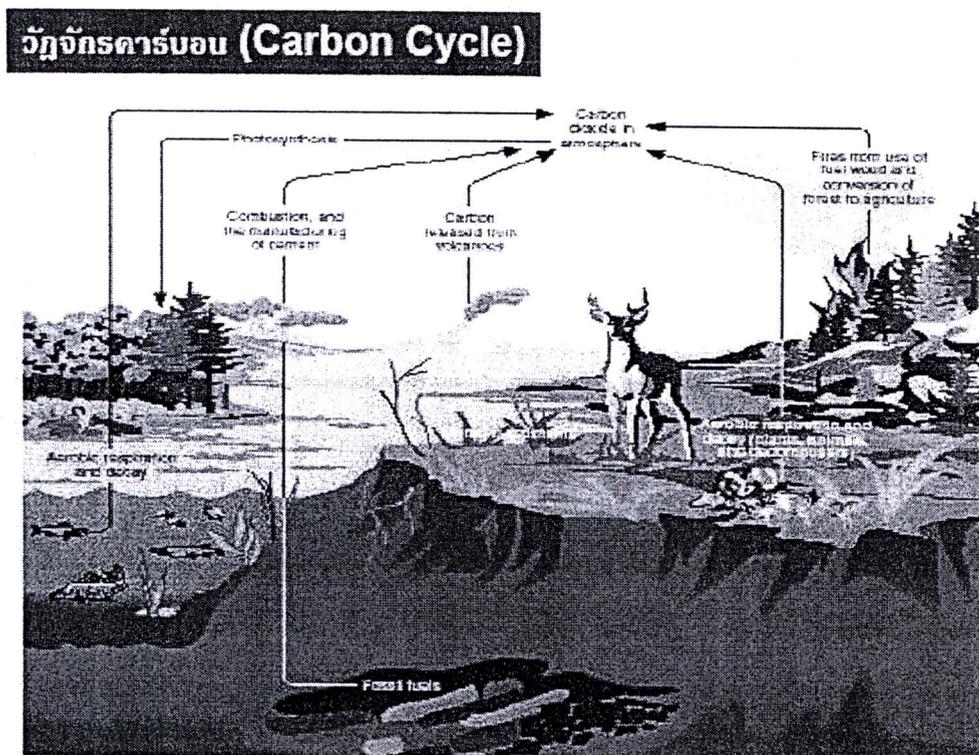
2.1.3.2 ส่วนที่เผาไหม้ได้ (combustible substance) จะแบ่งออกเป็น 2 ส่วนคือ สารระเหย (volatiles matter) และคาร์บอนคงที่ (fixed carbon) โดยสารระเหย คือ ส่วนที่เผาไหม้ง่าย

สลายตัวเมื่อได้รับความร้อนในที่ที่ไม่มีอากาศ ดังนั้นชีวมวลที่มีค่าสารระเหยสูงแสดงว่าติดไฟได้ง่าย ส่วนคาร์บอนคงที่นั้น เป็นคาร์บอนที่อยู่ในรูปของแข็ง

2.1.3.3 ส่วนที่เผาไหม้ไม่ได้ หรือขี้เถ้า (ash) เมื่อชีวมวลถูกเผาไหม้อย่างสมบูรณ์แล้วจะมีเนื้อสารบางส่วนที่ไม่สามารถเผาไหม้ได้นั้น คือขี้เถ้า โดยชีวมวลแต่ละประเภทนั้นจะมีสัดส่วนของปริมาณขี้เถ้าในชีวมวลแตกต่างกัน

## 2.1.4 การนำชีวมวลมาเป็นแหล่งพลังงาน

การนำชีวมวลมาใช้เป็นพลังงานทดแทน เนื่องจากกระบวนการผลิต และการนำพลังงานมาใช้ทั้งในรูปของการผลิตกระแสไฟฟ้า และในรูปของอุตสาหกรรมเคมีนั้นไม่ยุ่งยากและค่าใช้จ่ายในการผลิตไม่สูงนักเมื่อเปรียบเทียบกับ การนำพลังงานทดแทนชนิดอื่นมาใช้ นอกจากนี้เป็นการช่วยเพิ่มมูลค่าของผลผลิตทางการเกษตรให้กับเกษตรกรของประเทศแล้ว ข้อดีอีกข้อหนึ่งที่สำคัญคือพลังงานจากชีวมวลนั้นเป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อมเนื่องมาจากช่วยลดการปลดปล่อยแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ออกสู่ชั้นบรรยากาศโลกได้โดยวัฏจักรคาร์บอน ซึ่งแสดงได้ดังรูปที่ 2.4



รูปที่ 2. 4 วัฏจักรคาร์บอน (carbon cycle) (blogging : online)

เนื่องจากชีวมวลนั้นสามารถดึงแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ในบรรยากาศ ซึ่งมาจากหลายแหล่ง เช่น การหายใจของคนและสัตว์ การย่อยสลายอินทรีย์สารของแบคทีเรีย การเกิดไฟป่า การเผาไหม้เชื้อเพลิงจากซากดึกดำบรรพ์และโรงงานอุตสาหกรรม เป็นต้น มาใช้ในการเจริญเติบโตและเปลี่ยนเป็นคาร์บอนคงตัว (fixed carbon) โดยผ่านกระบวนการสังเคราะห์แสง (photosynthesis) ได้ภายในระยะเวลาอันสั้น จึงทำให้สามารถลดปริมาณแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ในบรรยากาศลงได้ อีกทั้งยังสามารถนำชีวมวลมาใช้เป็นเชื้อเพลิงในปริมาณมาก ๆ ได้อย่างต่อเนื่อง

ปฏิกิริยาสังเคราะห์แสง (photosynthesis)



### 2.1.5 การผลิตชีวมวลในประเทศไทย

ในปัจจุบันนี้เชื้อเพลิงฟอสซิล (fossil) เช่น ถ่านหิน น้ำมันดิบ แก๊สธรรมชาติ เป็นพลังงานหลักที่ใช้กันภายในประเทศแต่จากความผันผวนของราคาในตลาดโลก รวมไปถึงการเป็นหนึ่งในสาเหตุหลักที่นำไปสู่ปัญหาภาวะโลกร้อนในปัจจุบัน ทางกระทรวงทรัพยากรธรรมชาติและสิ่งแวดล้อม (ทส.) จึงมีนโยบายดำเนินการจัดหาแหล่งพลังงานทดแทน โดยมีความสนใจในการปลูกไม้โตเร็วเป็นพลังงานทดแทน

จากการสำรวจการถือครองพื้นที่ป่าไม้ในเขตป่าสงวนแห่งชาติ ตามแผนการจัดการทรัพยากรที่ดินและป่าไม้ระดับพื้นที่ ระหว่างปี พ.ศ. 2541-2543 พบว่ามีราษฎรถือครองพื้นที่ป่าไม้จำนวนประมาณ 340,000 คน เนื้อที่ประมาณ 5.78 ล้านไร่ และกำลังดำเนินการให้สิทธิทำกินในเขตพื้นที่ป่าไม้ (สทก.) และพื้นที่ในเขตปฏิรูปที่ดิน โดยทางกระทรวงได้ส่งเสริมให้มีการปลูกไม้ยืนต้น ไม้เศรษฐกิจ ให้กับเกษตรกรในเขตปฏิรูปที่ดิน เพื่อพัฒนาเศรษฐกิจชุมชนในเขตปฏิรูปอย่างยั่งยืน ซึ่งผลการจัดที่ดิน โดยมอบสิทธิประโยชน์ที่ดินในเขตปฏิรูปที่ดินทั่วประเทศ จำนวน 435,416 ราย จำนวน 6.39 ล้านไร่ พบว่าพื้นที่เหล่านี้มีศักยภาพในการปลูกไม้โตเร็วเพื่อเป็นพลังงานทดแทน ทางกรมป่าไม้จึงได้จัดทำ "โครงการส่งเสริมปลูกไม้โตเร็วเพื่อเป็นพลังงานทดแทน" โดยไม้โตเร็วที่ส่งเสริมให้มีการปลูกคือ กระถินยักษ์, ยูคาลิปตัส, กระถินเทพา, กระถินลูกผสม และกระถินณรงค์ เป็นต้น

นายสมชัย เพียรสถาพร อธิบดีกรมป่าไม้ กล่าวถึงวัตถุประสงค์โครงการนี้ว่า เป็นการส่งเสริมการปลูกไม้โตเร็ว เพื่อใช้เป็นวัตถุดิบในการผลิตกระแสไฟฟ้าหรือพลังงานทดแทนอื่น เพื่อสร้างงาน สร้างรายได้ให้กับราษฎร รวมทั้งช่วยเพิ่มพื้นที่ป่าไม้และลดภาวะโลกร้อน ทั้งนี้เป้าหมายเมื่อสิ้นสุดโครงการในปี 2555 จะส่งเสริมให้ปลูกไม้โตเร็วให้ได้ 1 ล้านไร่ โดยมีเกษตรกรเข้าร่วมโครงการ 100,900 ราย ซึ่งในปี 2552 จะดำเนินการ ในพื้นที่ 37,000 ไร่ เกษตรกรที่เข้าร่วมโครงการ 4,600 ราย ในปี 2553 จำนวนพื้นที่ 0.25 ล้านไร่ เกษตรกรเข้าร่วมโครงการ 25,000 ราย ในปี 2554 จำนวนพื้นที่ 0.30 ล้านไร่ เกษตรกรเข้าร่วมโครงการ 30,000 ราย และปีสุดท้าย 2555 จำนวนพื้นที่ 0.413 ล้านไร่ จำนวนเกษตรกร 41,300 ราย (LogisticsTime, 2552)

### 2.1.5.1 กระถินยักษ์

กระถินยักษ์ *leucaena leucocephala* (lam.) de wit เป็นไม้ขนาดกลางไม่ผลัดใบ ลำต้นเรียบสีน้ำตาลแดง กระพี้มีสีเหลืองอ่อนเกือบขาว แก่นมีสีน้ำตาลแดง เปลือกบาง เนื้อไม้เป็นเสี้ยนตรง เลื่อยได้ ตบแต่งได้ง่าย เนื้อไม้ใช้ในการก่อสร้างได้ดี มีรอบตัดพินสั้น อายุ 5 - 6 ปี ก็สามารถนำมาใช้ประโยชน์ได้ดีในการทำเสา รั้ว พื่น ถ่าน จนถึงการทำเยื่อกระดาษ จากการทดลองในต่างประเทศพบว่า ถ่านที่ทำจากไม้กระถินยักษ์ ให้ความร้อนสูงประมาณ 7,000 แคลอรีต่อกิโลกรัม เทียบเท่าประมาณ 70 % ของน้ำมันเตา ถ้าพิจารณาในแง่ของการปลูกป่าเพื่อใช้เป็นเชื้อเพลิงแล้ว จะเห็นได้ว่าการปลูกป่ากระถินยักษ์ จะช่วยแก้ปัญหาพลังงานน้ำมันเชื้อเพลิงที่กำลังขาดแคลนในอนาคตได้เป็นอย่างดี นอกจากนี้ใบกระถินยักษ์สามารถใช้เป็นอาหารสัตว์ได้อีกด้วย เนื่องจากมีคุณค่าทางอาหารสูง แต่หากให้เป็นอาหารสัตว์ติดต่อกันเป็นเวลานานจะทำให้สัตว์ขบร่วนและหยุดเจริญเติบโตได้เนื่องจากมีสาร mimosine นอกจากนี้ กระถินยักษ์เป็นพืชตระกูลถั่ว จึงสามารถปลูกเพื่อบำรุงดินได้ ในต่างประเทศมีรายงาน ว่า บัคเตรีในปมรากสามารถตรึงไนโตรเจนได้มากกว่า 5,000 กิโลกรัมต่อพื้นที่ 1 เฮกแตร์ ดังนั้น การปลูกป่ากระถินยักษ์จะช่วยปรับปรุงป่าที่เสื่อมโทรมให้กลับเป็นสภาพป่าที่อุดมสมบูรณ์ได้ เพราะกระถินยักษ์เติบโตเร็ว มีความทนทานต่อสภาพแวดล้อมและช่วยในการปรับปรุงดิน และในแง่ของเกษตรกรกรมการปลูกพืชระหว่างต้น กระถินยักษ์ก็จะช่วยให้พืชเจริญเติบโตได้ดีอีกด้วย (greencoun : online )

### 2.1.5.2 ชีลื้อย

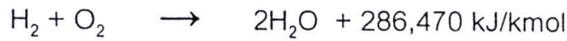
ชีลื้อย คือ ผงไม้ที่เกิดจากการตัดไม้ด้วยลื้อยหรือเกิดจากการขัดไม้ด้วยกระดาษทรายหรือเครื่องขัดโดยอาจนำไปบดให้ละเอียดก่อนนำไปใช้ประโยชน์ อาทิเช่น ใช้ในอุตสาหกรรมเยื่อกระดาษ ทำปุ๋ยหมัก ใช้ในการเพาะเห็ด และในแง่ของเชื้อเพลิงใช้ทำถ่านอัดแท่ง นอกจากนี้ อาจนำมาใช้เป็นสารเสริมแรงในพอลิเมอร์เพื่อใช้เป็นวัสดุทดแทนไม้ เป็นต้น (tisi : online)

## 2.2 เทคโนโลยีในการแปรรูปชีวมวล

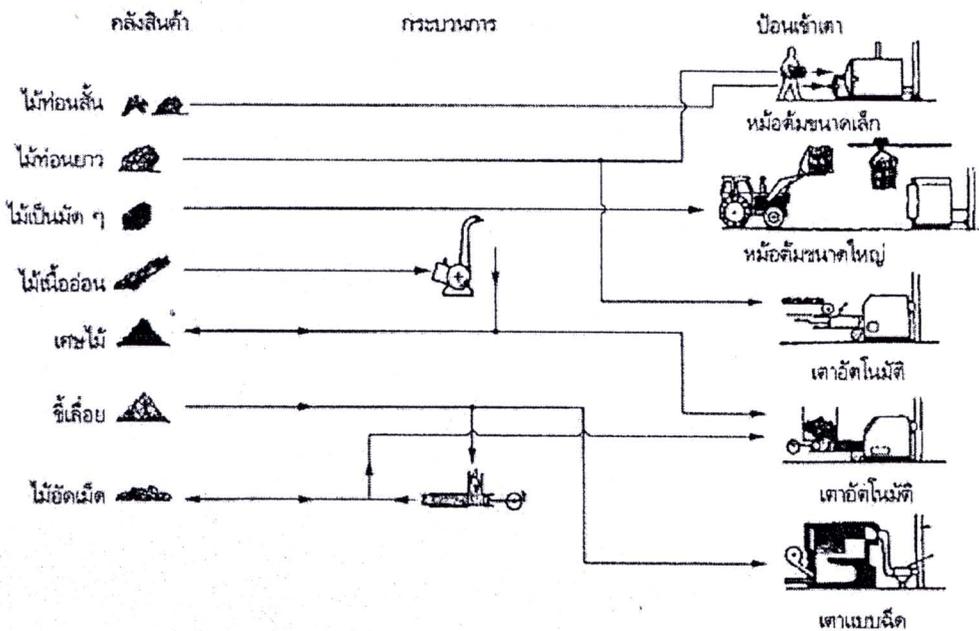
เทคโนโลยีที่ใช้ในการแปรรูปชีวมวลที่ได้รับความนิยมในปัจจุบันเพื่อปรับปรุงคุณภาพให้มีคุณค่ามากขึ้นกว่าเดิมนั้นสามารถจำแนกได้ 2 เทคโนโลยีหลักๆ คือ กระบวนการเปลี่ยนองค์ประกอบทางเคมีโดยวิธีชีวเคมี (biochemical conversion process) และกระบวนการเปลี่ยนองค์ประกอบทางเคมีโดยใช้พลังงานความร้อน (thermochemical conversion process) ซึ่งกระบวนการเปลี่ยนองค์ประกอบทางเคมีโดยใช้พลังงานความร้อนนี้สามารถจำแนกออกเป็นกระบวนการย่อยๆ ได้ 3 กระบวนการ คือ กระบวนการเผาไหม้ (combustion) กระบวนการไพโรไลซิส (pyrolysis) และกระบวนการแกซิฟิเคชัน (gasification) ทั้งนี้ลักษณะความแตกต่างของแต่ละกระบวนการนั้นขึ้นอยู่กับสภาวะที่ใช้ในการดำเนินการและวัตถุประสงค์หรือผลิตภัณฑ์หลักที่ต้องการ อย่างไรก็ตาม แม้ว่ากระบวนการเปลี่ยนองค์ประกอบทางเคมีโดยวิธีชีวเคมีจะเป็นกระบวนการที่ใช้สภาวะในการดำเนินงานที่รุนแรงน้อยกว่ากระบวนการเปลี่ยนองค์ประกอบทางเคมีโดยใช้พลังงานความร้อน แต่วิธีการนี้ค่อนข้างให้ผลิตภัณฑ์ที่ไม่แน่นอน ซึ่งจะขึ้นอยู่กับองค์ประกอบทางเคมีของชีวมวลค่อนข้างมาก จึงทำให้กระบวนการเปลี่ยนองค์ประกอบทางเคมีโดยใช้พลังงานความร้อนมีความน่าสนใจมากกว่าทั้งในแง่ของปริมาณและคุณภาพของผลิตภัณฑ์ที่ได้ ซึ่งจะทำให้ได้ผลิตภัณฑ์ต่างๆ ที่หลากหลายกว่ากระบวนการเปลี่ยนองค์ประกอบทางเคมีโดยวิธีชีวเคมี

### 2.2.1 กระบวนการเผาไหม้ (combustion)

กระบวนการเผาไหม้ คือ กระบวนการเผาไหม้เชื้อเพลิงชีวมวลแข็งให้กลายเป็นพลังงานในรูปของความร้อนภายใต้สภาวะที่มีออกซิเจนหรืออากาศเพียงพอ โดยปฏิกิริยาหลักที่เกิดขึ้นจากกระบวนการนี้แสดงได้ดังสมการต่อไปนี้



พฤติกรรมเผาไหม้ของเชื้อเพลิงชีวมวลขึ้นอยู่กับคุณสมบัติทางเคมีและโครงสร้างทางกายภาพของวัสดุ ซึ่งสามารถปรับปรุงได้โดยการเตรียมสภาพก่อนป้อนเข้าเตา เช่น การบด การตัด การอัด และการทำให้เป็นก้อน ดังแสดงในรูปที่ 2.5



รูปที่ 2.5 การเก็บและเตรียมชีวมวลก่อนป้อนเข้าเตา (นคร ทิพยาวงศ์, 2552)

อย่างไรก็ตามกระบวนการเผาไหม้นั้นจำเป็นต้องติดตั้งระบบดักจับแก๊สพิษ เช่น สารประกอบจำพวก NO<sub>x</sub> และ SO<sub>x</sub> จากกระบวนการเผาไหม้ก่อนปล่อยสู่บรรยากาศ



## 2.2.2 กระบวนการไพโรไลซิส (pyrolysis)

กระบวนการไพโรไลซิส คือ กระบวนการที่ให้ความร้อนแก่สารใดสารหนึ่งเพื่อย่อยสลายโมเลกุลของสารนั้นให้มีขนาดเล็กลงภายใต้บรรยากาศที่ไม่มีออกซิเจนหรืออากาศ ผลิตภัณฑ์ที่ได้จากกระบวนการนี้มีทั้งส่วนที่เป็นของแข็ง ของเหลว และแก๊ส โดยส่วนที่เป็นของแข็งเรียกว่า ถ่านชาร์ ซึ่งมีส่วนประกอบของวัสดุถ่านเป็นหลักและมีเถ้าอินทรีย์ผสมอยู่ด้วย ของเหลวที่ควบแน่นได้ที่อุณหภูมิห้อง เรียกว่า ของเหลวไพโรลิคเนียส หรือน้ำมันไพโรไลซิส ลักษณะของเหลวสีน้ำตาลดำคล้ายน้ำมันดิบ บางครั้งเรียกว่า น้ำมันดิบชีวภาพ (bio-crude oil) กระบวนการไพโรไลซิสสามารถควบคุมให้เกิดผลิตภัณฑ์สถานะใดสถานะหนึ่งมากที่สุดได้ โดยการควบคุมปัจจัยที่สำคัญต่างๆ ของกระบวนการ เช่น อัตราการให้ความร้อน อุณหภูมิ เวลาในการเกิดปฏิกิริยา เป็นต้น

กระบวนการทางเคมีกายภาพระหว่างไพโรไลซิสเป็นดังนี้ (Mohan, Pittman, and Steele, 2006)

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

### 2.2.2.1 ประเภทของกระบวนการไพโรไลซิส

#### - ไพโรไลซิสแบบช้า

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

#### - ไพโรไลซิสแบบเร็ว

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

### 2.2.2.2 กลไกการไพโรไลซิสองค์ประกอบชีวมวล

องค์ประกอบทางเคมีของชีวมวลแตกต่างจากถ่านหินและน้ำมันดิบ และการมีออกซิเจนเป็นส่วนประกอบทำให้กระบวนการไพโรไลซิสและผลิตภัณฑ์ที่ได้แตกต่างจากกลุ่มเชื้อเพลิงฟอสซิล ชีวมวลจำพวกไม้ เป็นวัสดุประเภทพอลิเมอร์อินทรีย์ที่มีออกซิเจนอยู่ในองค์ประกอบหลัก ซึ่งได้แก่ เซลลูโลส เฮมิเซลลูโลส และลิกนิน เมื่อได้รับความร้อน องค์ประกอบเหล่านี้ของไม้จะถูกย่อยสลายทางความร้อนในวิถีที่แตกต่างกันออกไป (Demirbas, 2000; Yang et al., 2007) และได้ปริมาณผลิตภัณฑ์ที่หลากหลาย เพื่อให้เข้าใจกระบวนการไพโรไลซิสของไม้ เราจำเป็นต้องพิจารณาพฤติกรรมของการไพโรไลซิสของแต่ละองค์ประกอบหลักของไม้ก่อน

## - การไฟโรไลซิสเซลลูโลส

ที่ผ่านมาการศึกษาไฟโรไลซิสของเซลลูโลสอย่างกว้างขวาง ปฏิกริยาไฟโรไลซิสของเซลลูโลสเป็นแบบดูดความร้อน และพบว่าเมื่อเซลลูโลสได้รับความร้อนถึงที่อุณหภูมิ 250 องศาเซลเซียส จะเกิดการลดลงของระดับความเป็นพอลิเมอร์ กระบวนการไฟโรไลซิสเกิดขึ้นช้าๆ และได้น้ำ คาร์บอนไดออกไซด์ และคาร์บอนมอนอกไซด์ และเศษกากถ่านออกมาเป็นผลิตภัณฑ์ที่อุณหภูมิสูงกว่า 250 องศาเซลเซียส เซลลูโลสจะเริ่มย่อยสลายทางความร้อนเร็วขึ้น ได้เป็นน้ำมันดินที่ควบแน่นได้และแก๊สต่างๆออกมา เหลือแต่กากถ่านไว้ เซลลูโลสเกิดการแตกตัวทางความร้อนที่ช่วงอุณหภูมิ 240 ถึง 350 องศาเซลเซียสได้แอนไฮโดรเซลลูโลส (anhydrocellulose) และเลโวกลูโคแซน (levoglucosan) ที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส กระบวนการไฟโรไลซิสของเซลลูโลสจะเกิดขึ้นรวดเร็วมากขึ้นไปอีก และที่มากกว่า 500 องศาเซลเซียส สารระเหยที่ปล่อยออกมาจะเริ่มถูกย่อยสลายทางความร้อนได้เป็นสถานะแก๊ส

## - การไฟโรไลซิสเฮมิเซลลูโลส

เมื่อเปรียบเทียบกับเซลลูโลส ปฏิกริยาไฟโรไลซิสของเฮมิเซลลูโลสเป็นแบบคายความร้อน การไฟโรไลซิสเฮมิเซลลูโลสเริ่มเกิดขึ้นที่อุณหภูมิต่ำกว่า ในช่วงอุณหภูมิ 200 ถึง 260 องศาเซลเซียส และสามารถเกิดขึ้นได้ในช่วงอุณหภูมิที่กว้างกว่ามาก และได้เป็นผลิตภัณฑ์ที่มีถ่านชาร์และน้ำมันดินน้อยกว่าเซลลูโลส เฮมิเซลลูโลสส่วนใหญ่จะไม่แตกตัวออกเป็นกลุ่มเลโวกลูโคแซนมาก กรดแอสติกที่ออกมาช่วงไฟโรไลซิสของชีวมวลจะมีส่วนในการช่วยลดกลุ่มอะเซทิล (deacetylation) ของเฮมิเซลลูโลส เฮมิเซลลูโลสของไม้เนื้อแข็งจะมีไซแลนมากและกลูโคแมนแนน (glucomannan) น้อย ในขณะที่เฮมิเซลลูโลสของไม้เนื้ออ่อนจะมีไซแลนน้อยและกาแลคโตกลูโคแมนแนนมาก

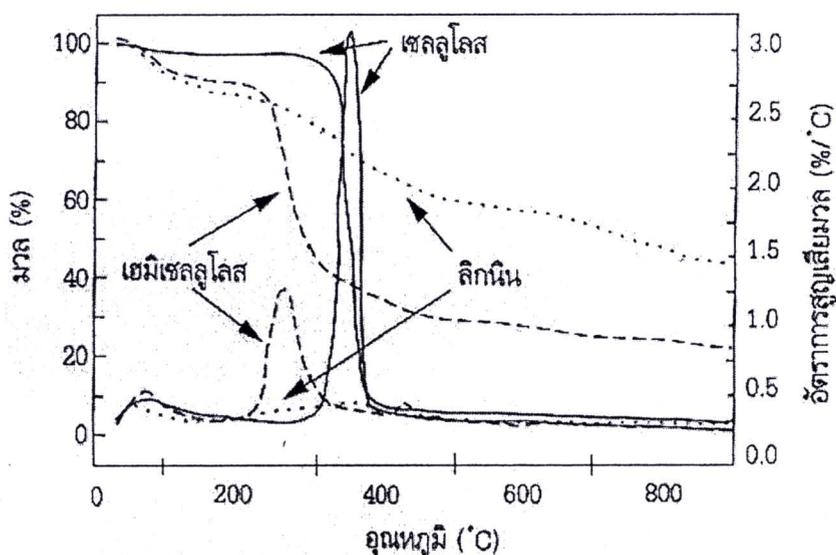
## - การไฟโรไลซิสลิกนิน

คุณสมบัติทางกายภาพและทางเคมีของลิกนินขึ้นอยู่กับวิธีการแยกเอาลิกนินออกมาซึ่งอาจทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงหรือเริ่มแตกตัวไปบางส่วนได้ การแตกตัวทางความร้อนของลิกนินอิสระ จึงอาจจะแตกต่างจากลิกนินที่อยู่ในเนื้อชีวมวล แต่อย่างไรก็ตาม ลักษณะพฤติกรรมควรจะบ่งชี้ไปในแนวทางที่คล้ายกันได้ ลิกนินถือว่าเป็นองค์ประกอบที่เสถียรที่สุดของชีวมวล แตก

ตัวได้ยากกว่าเซลลูโลสและเฮมิเซลลูโลส และมีช่วงอุณหภูมิที่แตกตัวกว้าง (160-900 องศาเซลเซียส) ปฏิริยาไพโรไลซิสของลิกนินเป็นแบบคายความร้อน ที่อุณหภูมิต่ำกว่า 200 องศาเซลเซียส อัตราการย่อยสลายตัวทางความร้อนของลิกนินจะช้ามาก การแตกตัวของลิกนินจะเกิดขึ้นชัดเจนที่อุณหภูมิระหว่าง 280 และ 500 องศาเซลเซียส โดยอัตราสูงสุดเกิดขึ้นในช่วงอุณหภูมิ 350 ถึง 450 องศาเซลเซียส การแตกตัวของลิกนินจะได้กลุ่มฟีนอลออกมา และจะเกิดปริมาณถ่านชาร์มากกว่าเซลลูโลส ที่อัตราการให้ความร้อนต่ำจะมีถ่านชาร์จากลิกนินเกิดขึ้นเกิด 50% โดยมวลตั้งต้น

### - การไพโรไลซิสชีวมวล

พฤติกรรมของชีวมวลระหว่างที่เกิดการไพโรไลซิสขึ้นอยู่กับพฤติกรรมขององค์ประกอบหลักของชีวมวล จากรูปที่ 2.6 แสดงถึงการวิเคราะห์ด้วยเครื่อง thermogravimetry analyzer (TGA) ขององค์ประกอบของชีวมวล ผลิตภัณฑ์จากการไพโรไลซิสของชีวมวลมาจากการรวมกันแบบเชิงเส้นของผลิตภัณฑ์จากการไพโรไลซิสแต่ละองค์ประกอบแยกกัน โดยเซลลูโลสและเฮมิเซลลูโลสเป็นแหล่งหลักของการเกิดสารระเหยและน้ำมันดิน ในขณะที่ลิกนินเป็นแหล่งหลักของการเกิดถ่านชาร์ ชีวมวลจะสลายตัวออกเป็นผลิตภัณฑ์ปฏุมุมิต่างๆ พร้อมกัน ถ่านชาร์เป็นผลิตภัณฑ์ที่มาจาก การแตกตัวในปฏิริยาปฏุมุมิและจากปฏิริยาชั้นสอง

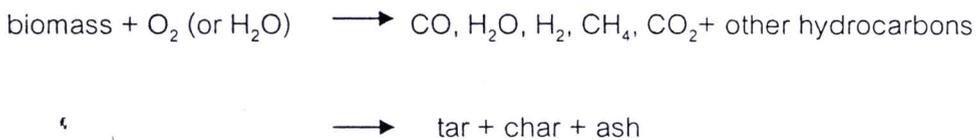


รูปที่ 2.6 การสูญเสียมวลขององค์ประกอบชีวมวลแต่ละชนิดในการไพโรไลซิสที่อุณหภูมิต่างๆ

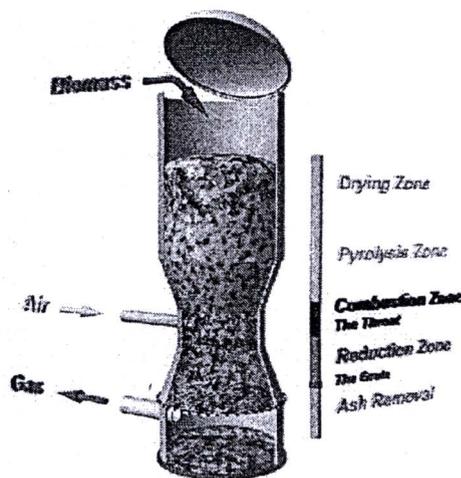
(นคร ทิพยาวงศ์, 2552)

### 2.2.3 กระบวนการแกซีฟิเคชัน (gasification)

กระบวนการแกซีฟิเคชัน คือ กระบวนการเปลี่ยนเชื้อเพลิงชีวมวลแข็งให้กลายเป็นเชื้อเพลิงแก๊สหรือแก๊สสังเคราะห์ โดยกระบวนการนี้จะเผาไหม้เชื้อเพลิงแข็งในที่มีอากาศจำกัด และความชื้นที่เกิดขึ้นนี้จะเร่งปฏิกิริยาแบบต่อเนื่องก่อให้เกิดผลิตภัณฑ์ที่เป็นแก๊สเชื้อเพลิงและผลิตภัณฑ์อื่นๆ เช่น ชาร์ (char) และทาร์ (tar) ซึ่งแสดงได้ดังปฏิกิริยาต่อไปนี้ (Li and Suzuki, 2008)



สำหรับแก๊สเชื้อเพลิงที่ผลิตได้นั้นมีองค์ประกอบหลักคือ แก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ (CO), แก๊สไฮโดรเจน (H<sub>2</sub>), แก๊สมีเทน (CH<sub>4</sub>) และแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ (CO<sub>2</sub>) ซึ่งแก๊สเชื้อเพลิงที่ได้สามารถนำไปใช้เป็นเชื้อเพลิงในการเผาไหม้ (direct burn), เชื้อเพลิงในเครื่องยนต์ (gas engine) เพื่อผลิตไฟฟ้า ตลอดจนสามารถนำไปเปลี่ยนรูปด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นผลิตภัณฑ์ต่างๆ เช่น เมทานอล (methanol) ดี เอ็ม อี (DME) หรือไดเมทิล อีเทอร์ (dimethyl ether) และสารเคมีอื่นๆ ได้ ซึ่งกระบวนการของแกซีฟิเคชันนั้นสามารถจำแนกโซนของการเกิดปฏิกิริยาต่างๆ ตามปฏิกิริยาเคมีและความแตกต่างของอุณหภูมิในกระบวนการได้เป็น 4 โซน ดังแสดงในรูปที่ 2.7



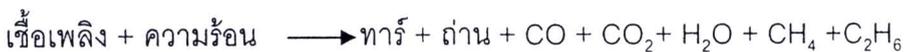
รูปที่ 2. 7 โซนของการเกิดปฏิกิริยาต่างๆของกระบวนการแกซีฟิเคชัน

(greenfieldspower : online)

2.2.3.1 โซนไล่ความชื้น (drying zone) บริเวณนี้อุณหภูมิจะไม่สูงพอที่จะทำให้เกิดการสลายตัวของสารระเหยต่างๆ โดยความร้อนที่ได้จากบริเวณไพโรไลซิส จะระเหยความชื้นที่มีอยู่ในเชื้อเพลิงให้ออกมาในรูปของไอน้ำซึ่งอุณหภูมิในส่วนนี้จะมีค่าสูงประมาณ 100-200 องศาเซลเซียส ดังสมการ



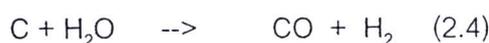
2.2.3.2 โซนผลิตถ่าน (pyrolysis or distillation zone) บริเวณนี้จะเกิดการสลายสารอินทรีย์ในเชื้อเพลิง โดยความร้อนที่ใช้ได้จากบริเวณรีดักชัน อุณหภูมิในบริเวณนี้สูงประมาณ 200-500 องศาเซลเซียส ทำให้อินทรีย์สารที่มีอยู่เกิดการสลายตัวได้น้ำมันดิน (tar) ถ่าน (charcoal) และแก๊สต่างๆ เล็กน้อย ดังสมการ



2.2.3.3 โซนการเผาไหม้ (combustion or oxidation zone) บริเวณนี้จะเกิดปฏิกิริยาเคมีระหว่างออกซิเจนในอากาศหรือไอน้ำกับวัตถุติดไฟ เนื่องจากเกิดการสัมผัสโดยตรง ทำให้ได้คาร์บอนไดออกไซด์ ( $\text{CO}_2$ ) และไอน้ำ ( $\text{H}_2\text{O}$ ) ดังสมการ



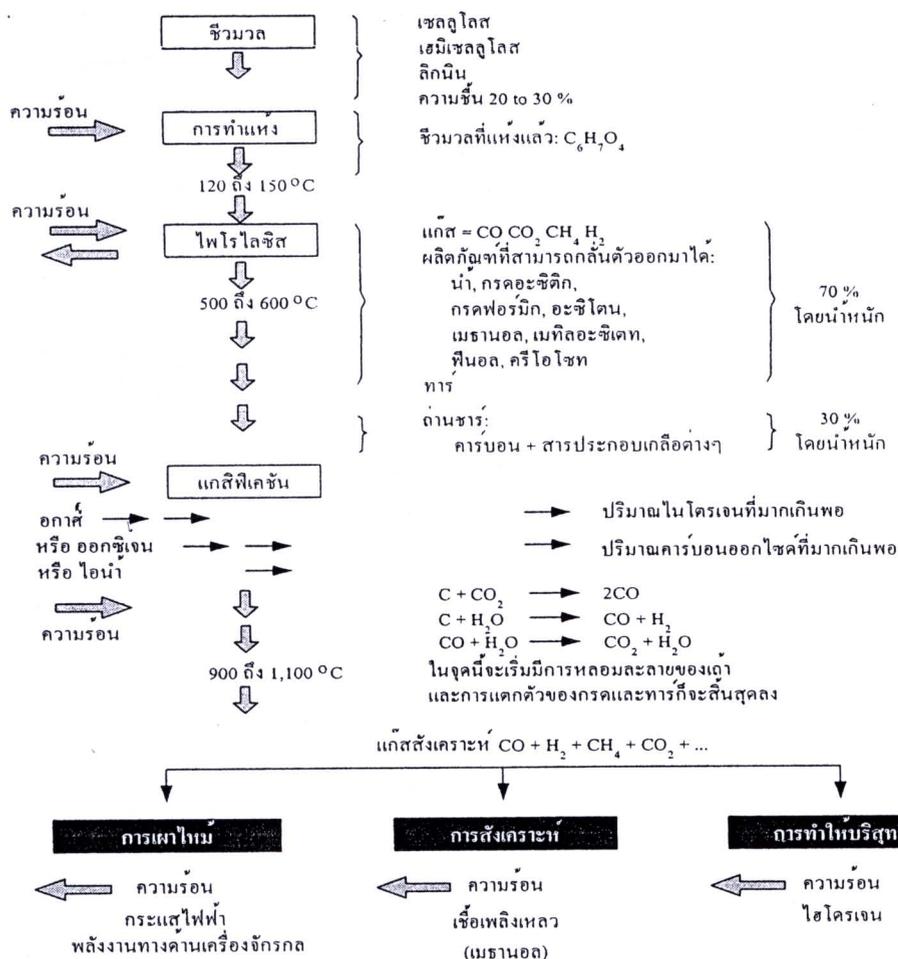
2.2.3.4 โซนปฏิกิริยาก่อเกิดแก๊ส (reduction zone) โดยแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ ( $\text{CO}_2$ ) และไอน้ำ ( $\text{H}_2\text{O}$ ) ที่เกิดขึ้น จะไหลเข้าสู่โซนนี้ และเกิดปฏิกิริยารีดักชัน (reduction reaction) ดังสมการ อุณหภูมิในโซนนี้ประมาณ 500-900 องศาเซลเซียส





โดยปฏิกิริยาในสมการที่ 2.3 เรียกว่า boudouard reaction และปฏิกิริยาในสมการที่ 2.4 เรียกว่า water gas reaction เป็นปฏิกิริยาคูดความร้อนเกิดขึ้นที่อุณหภูมิ 600 ถึง 900 องศาเซลเซียส ทั้งนี้แก๊สผลิตภัณฑ์ที่ได้จากสมการที่ 2.3 และ 2.4 เป็นแก๊สเชื้อเพลิงที่สามารถเผาไหม้ได้ ประสิทธิภาพของกระบวนการนี้จึงขึ้นอยู่กับปริมาณแก๊สผลิตภัณฑ์ทั้งคู่ ส่วนสมการที่ 2.5 เกิดขึ้นที่อุณหภูมิต่ำประมาณ 500 ถึง 600 องศาเซลเซียส ปฏิกิริยานี้มีความสำคัญเพราะทำให้ส่วนผสมของไฮโดรเจนมีมากขึ้น มีผลทำให้แก๊สมีค่าพลังงานความร้อนสูงขึ้น ถ้าไอน้ำมีมากขึ้นอาจทำปฏิกิริยากับแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ ทำให้เกิดแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ ( $\text{CO}_2$ ) และแก๊สไฮโดรเจน ( $\text{H}_2$ ) ดังสมการที่ 2.6 โดยทั่วไปเรียกว่า water-gas shift reaction ทำให้ได้ปริมาณแก๊สไฮโดรเจนเพิ่มมากขึ้น แต่อย่างไรก็ตามอาจทำให้ค่าความร้อนของแก๊สที่ได้ลดลงเนื่องจากปริมาณแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์เพิ่มขึ้น ส่วนสมการที่ 2.7 เป็นปฏิกิริยาคูดความร้อน เกิดขึ้นที่อุณหภูมิประมาณ 500 องศาเซลเซียส ได้แก๊สมีเทนปริมาณเล็กน้อย ซึ่งเกิดจากปฏิกิริยาเมทานเนชัน (methanation) ดังนั้นปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นในบริเวณรีดักชันนี้จะเป็นตัวกำหนดองค์ประกอบของแก๊สเชื้อเพลิง โดยปัจจัยหลักที่จะกำหนดการเกิดปฏิกิริยาดังกล่าวคือ อุณหภูมิและระยะเวลาภายในเครื่องปฏิกรณ์ เช่น ถ้าเวลาในบริเวณโซนการเผาไหม้ (combustion or oxidation zone) ของเครื่องปฏิกรณ์น้อยเกินไปหรืออุณหภูมิต่ำเกินไป จะส่งผลให้โมเลกุลขนาดกลางไม่เกิดการสั่นดาบและหลุดออกไปเกิดการควบแน่นที่บริเวณโซนปฏิกิริยา (reduction zone) ก่อให้เกิดน้ำมันทาร์ (tar) นอกจากนี้ปัจจัยอื่นๆที่กำหนดสัดส่วนองค์ประกอบของแก๊สเชื้อเพลิง เช่น ชนิดของชีวมวล และเครื่องปฏิกรณ์ เป็นต้น

อย่างไรก็ตาม เมื่อพิจารณากระบวนการไพโรไลซิสและกระบวนการแกซิฟิเคชันแล้ว จะพบว่า กระบวนการไพโรไลซิสนั้นเกิดขึ้นได้เร็วกว่ากระบวนการแกซิฟิเคชัน ซึ่งสามารถแสดงได้ดังรูปที่ 2.8



รูปที่ 2. 8 ขั้นตอนของกระบวนการไพโรไลซิสและแก๊สฟิเคชัน (eng.mut : online)

### 2.3 ผลิตภัณฑ์ที่ได้จากกระบวนการแก๊สฟิเคชัน

ผลิตภัณฑ์หลักที่ได้จากกระบวนการแก๊สฟิเคชันมี 3 ประเภทคือ ผลิตภัณฑ์ที่เป็นของแข็ง ผลิตภัณฑ์ที่เป็นของเหลว และผลิตภัณฑ์ที่เป็นแก๊ส

#### 2.3.1 ผลิตภัณฑ์ที่เป็นของแข็ง

มีคาร์บอนเป็นองค์ประกอบหลักเรียกว่า ถ่านชาร์ สามารถนำมาใช้เป็นเชื้อเพลิงหรือผลิตสารเคมีอื่นได้อีก เช่น ถ่านกัมมันต์ แนฟทาซีน และแอนทราซีน เป็นต้น แต่ส่วนใหญ่จะนำมาใช้เป็นวัสดุเชื้อเพลิงไร้ควัน เพื่อใช้ในบ้านเรือนและอุตสาหกรรมขนาดเล็กหรือกลางได้ดี เช่น เป็น

เชื้อเพลิงให้หม้อไอน้ำ การเผาอิฐ การอบแห้งผลิตภัณฑ์ทางการเกษตร โรงงานผลิตหินปูนและซีเมนต์ รวมไปถึงการใช้ในโรงงานถลุงเหล็กและทองแดง เพราะไม่ก่อให้เกิดปัญหาผลกระทบต่อสภาพแวดล้อมจากกลิ่นหรือควันที่เกิดจากสารระเหยและสารประกอบพวกไนโตรเจนและกำมะถัน

### 2.3.2 ผลิตภัณฑ์ที่เป็นของเหลว

ส่วนแรกประกอบด้วยน้ำและสารประกอบที่ละลายน้ำได้ และอีกส่วนหนึ่งเป็นทาร์ โดยองค์ประกอบของทาร์นั้นมักเป็นสารประกอบไฮโดรคาร์บอนที่หลากหลาย โมเลกุลของทาร์จะมีองค์ประกอบของธาตุคาร์บอนตั้งแต่ C<sub>5</sub> ถึง C<sub>40</sub> ประกอบเป็นโครงสร้างของสารเคมีต่างๆมากมาย อย่างไรก็ตามสามารถจำแนกทาร์เหล่านี้ ออกเป็นกลุ่มใหญ่ๆ ได้ 5 กลุ่ม ดังตารางที่ 2.2

ตารางที่ 2.2 องค์ประกอบของทาร์แต่ละกลุ่ม (Devi et al., 2005)

List of tar compounds that are considered for different tar classes

Tar class	Class name	Property	Representative compounds	Compounds considered in this study
1	GC-undetectable	Very heavy tars, cannot be detected by GC	None	None
2	Heterocyclic	Tars containing hetero atoms; highly water soluble compounds	Pyridine, phenol, cresols, quinoline, isoquinoline, dibenzophenol	Benzonitril, phenol, quinoline
3	Light aromatic	Usually light hydrocarbons with single ring; do not pose a problem regarding condensability and solubility	Toluene, ethylbenzene, xylenes, styrene	Styrene
4	Light polyaromatic	Two and three ring compounds; condense at low temperature even at very low concentration	Indene, naphthalene, methylnaphthalene, biphenyl, acenaphthalene, fluorene, phenanthrene, anthracene	Indene, naphthalene, 1-methyl naphthalene, 2-methyl naphthalene, bi-phenyl, acenaphthalene, fluorene, phenanthrene, anthracene
5	Heavy polyaromatic	Larger than three-rings, these components condense at high temperatures at low concentrations	Fluoranthene, pyrene, chrysene, perylene, coronene	Fluoranthene, pyrene, triphenylene, benzo(a)anthracene, benzo(c)phenanthrene, benzo(e)pyrene, benzo(j)fluoranthene, benzo(k)fluoranthene

## - สมบัติทางเคมีของทาร์

อิทธิพลของอุณหภูมิมีผลต่อสมบัติทางเคมีของทาร์อย่างมากโดยพบว่า เมื่ออุณหภูมิของการเกิดปฏิกิริยามีการเปลี่ยนแปลง ปริมาณและองค์ประกอบของทาร์จะมีการเปลี่ยนแปลง กล่าวคือเมื่ออุณหภูมิในกระบวนการไพโรไลซิสสูงขึ้น ปริมาณองค์ประกอบของออกซิเจนในทาร์ และสัดส่วนของอะตอมไฮโดรเจนต่อคาร์บอนลดลง แสดงถึงการผันกลับของ highly oxygenate pyrolyzate ไปเป็น less oxygenate pyrolyzate และมีความเสถียรของโครงสร้างมากขึ้น (thermally highly aromatic structure stable) ซึ่งในที่สุดจะไม่มีออกซิเจนเหลืออยู่ในโครงสร้างเลย คงเหลือแต่เพียงโครงสร้างที่เป็นอะโรมาติก (Ates and Isikdag, 2009)

### 2.3.3 ผลิตภัณฑ์ที่เป็นแก๊ส

เป็นของผสมระหว่างแก๊สอินทรีย์และอนินทรีย์ โดยแก๊สอินทรีย์ ได้แก่ คาร์บอนมอนอกไซด์ คาร์บอนไดออกไซด์ ไฮโดรเจนและแอมโมเนีย ส่วนแก๊สอินทรีย์ ได้แก่ มีเทน อีเทน เอทิลีน เป็นต้น โดยแก๊สส่วนใหญ่จะเป็นแก๊สไฮโดรเจน แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ แก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ และแก๊สมีเทน ซึ่งสามารถนำไปใช้เป็นแก๊สเชื้อเพลิงในกระบวนการเผาไหม้ เพื่อให้ความร้อน หรือการผลิตไฟฟ้าได้

## 2.4 การทำความสะอาดผลิตภัณฑ์ที่ได้จากกระบวนการแกซิฟิเคชัน

การติดตั้งระบบทำความสะอาดผลิตภัณฑ์จากกระบวนการแกซิฟิเคชัน นับเป็นขั้นตอนที่มีความสำคัญอย่างยิ่งก่อนนำผลิตภัณฑ์แก๊สมาใช้เป็นเชื้อเพลิง เนื่องจากเป็นการกำจัดและป้องกันปัญหาด้านมลภาวะที่อาจเกิดขึ้น อีกทั้งยังเป็นการช่วยเพิ่มประสิทธิภาพของระบบและลดปัญหาการเสียหายของอุปกรณ์ที่ใช้ในกระบวนการอันเนื่องมาจากการกัดกร่อนของสารเจือปนต่างๆ เช่น ออกไซด์ของแข็ง แก๊สกรด และทาร์ เป็นต้น

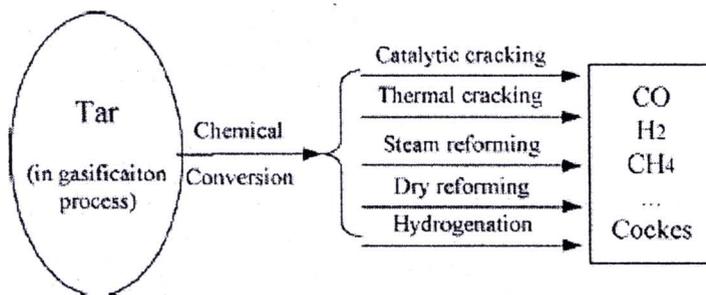
### 2.4.1 เทคโนโลยีการทำความสะอาดแก๊สร้อน (hot gas cleaning technologies)

ระบบเชิงกลของเทคโนโลยีการทำความสะอาดแก๊สร้อน เช่น ระบบไซโคลน (cyclones), ระบบถุงกรอง (bag Filter), ระบบถุงกรองที่ทำจากเซรามิก (ceramic filters), ระบบถุงกรองที่ทำจากผ้า (fabric filters), ระบบดักฝุ่นแบบไฟฟ้าสถิตย์ (wet electrostatic precipitators) และระบบดักจับฝุ่นด้วยหยดน้ำ (water scrubbers) เป็นต้น โดยระบบเหล่านี้สามารถดักจับฝุ่นหรืออนุภาค

ของแข็งแก๊สกรวด รวมไปถึงทาร์ได้ แต่สามารถดำเนินการได้ ณ อุณหภูมิต่ำกว่า  $200^{\circ}\text{C}$  เท่านั้น อย่างไรก็ตามระบบเหล่านี้สามารถกำจัดอนุภาคของแข็งได้ง่ายกว่าทาร์

### 2.4.2 กระบวนการกำจัดทาร์ (tar)

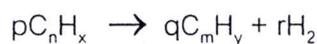
กระบวนการกำจัดทาร์ (tar) ที่ปะปนมากับผลิตภัณฑ์แก๊สจากกระบวนการแกซิฟิเคชันนั้น สามารถกำจัดได้หลายวิธี ตัวอย่างเช่น thermal cracking, catalytic cracking, steam reforming และ dry reforming เป็นต้น ซึ่งสามารถแสดงได้ดังรูปที่ 2.9



รูปที่ 2. 9 กระบวนการในการกำจัดน้ำมันทาร์เชิงเคมี (Li and Suzuki, 2008)

#### 2.4.2.1 thermal Cracking

เป็นกระบวนการในการแตกสลายทาร์ด้วยความร้อน โดยปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นจากกระบวนการนี้เป็นดังสมการ



โดยที่  $\text{C}_n\text{H}_x$  เป็นตัวแทนของทาร์ (tar)

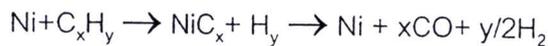
$\text{C}_m\text{H}_y$  เป็นตัวแทนของไฮโดรคาร์บอนที่มีโมเลกุลเล็กกว่าทาร์ (tar)

แต่อย่างไรก็ตามทาร์ที่ได้จากชีวมวลจะสลายตัวด้วยความร้อนยากกว่าทาร์ที่ได้จากถ่านหิน ดังนั้นจึงเป็นการยากที่จะกำจัดทาร์ด้วยวิธี thermal treatment อย่างเดียว ซึ่งการกำจัดทาร์โดย thermal cracking มีหลายวิธี เช่น

- เพิ่ม residence time ที่บริเวณ freeboard ในเครื่องปฏิกรณ์แบบฟลูอิดไธด์เบด แต่วิธีนี้ได้ผลเพียงแค่บางส่วน
- สัมผัสโดยตรงกับพื้นผิวที่ให้ความร้อน ซึ่งวิธีนี้ต้องใช้พลังงานในการให้ความร้อนพื้นผิว เป็นการลดประสิทธิภาพโดยรวมของระบบ วิธีนี้ได้ผลเพียงแค่บางส่วนเช่นกัน
- ออกซิเดชันบางส่วน (partial oxidation) โดยเติมอากาศหรือออกซิเจน วิธีนี้จะทำให้ปริมาณของคาร์บอนไดออกไซด์เพิ่มขึ้นประสิทธิภาพลดลงและเพิ่มค่าใช้จ่ายในการเติมออกซิเจน วิธีนี้เป็นวิธีที่มีประสิทธิภาพมากโดยเฉพาะอย่างยิ่งที่อุณหภูมิสูงกว่า 1,300 องศาเซลเซียส

#### 2.4.2.2 catalytic cracking

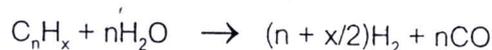
เป็นวิธีการคล้ายกับกระบวนการ thermal cracking แต่มีการใช้ตัวเร่งร่วมกับกระบวนการดังกล่าว ซึ่งการกำจัดทาร์โดยวิธี catalytic cracking จะมีประสิทธิภาพมากกว่ากระบวนการ thermal cracking ตัวอย่างปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นจากการใช้ตัวเร่งนิกเกิลเป็นดังสมการ (สุกชิตา เกริกไกวล์, 2551)



โดยที่  $\text{C}_x\text{H}_y$  เป็นตัวแทนของทาร์ (tar)

#### 2.4.2.3 steam reforming

เป็นกระบวนการที่สามารถเปลี่ยนทาร์ให้กลายเป็นแก๊สเชื้อเพลิงโดยใช้ไอน้ำเป็น gasifying agent ร่วมทำปฏิกิริยาด้วย ซึ่งสามารถแสดงได้ดังสมการ



โดยที่  $\text{C}_n\text{H}_x$  เป็นตัวแทนของทาร์ (tar)

#### 2.4.2.4 dry reforming

เป็นวิธีคล้ายกับกระบวนการ Steam reforming แต่ใช้แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ (CO<sub>2</sub>) เป็น gasifying agent แทน ซึ่งสามารถแสดงได้ดังสมการ



โดยที่ C<sub>n</sub>H<sub>x</sub> เป็นตัวแทนของทาร์ (tar)

ทั้งนี้ตัวเร่งที่นิยมใช้ร่วมกับกระบวนการ steam reforming และ dry reforming นั้น สามารถแบ่งได้เป็น 3 กลุ่มใหญ่ๆ ซึ่งแสดงได้ดังตารางที่ 2.3

ตารางที่ 2. 3 ตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับกระบวนการรีฟอร์มมิงของทาร์ (Wang et al., 2008)

Main catalysts for tar reforming			
Catalyst type	Representative catalysts	Main advantage	Technical challenges
Naturally occurring catalyst	Dolomite Olivine Clay Zeolite	Cheap	1. Moderate reforming efficiency 2. Easily eroded and broken
Alkali and salts	KOH KHCO <sub>3</sub> K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	1. High reforming efficiency 2. Increased hydrogen in syngas	Increased plugging and deactivation of other metal catalysts at a high temperature
Stable metal with oxide support	NiO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Ni/CeO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> RhCeO <sub>2</sub> SiO <sub>2</sub> LaNi <sub>0.3</sub> Fe <sub>0.7</sub> O <sub>3</sub>	1. High reforming efficiency 2. Increased hydrogen content in syngas	1. Stable metals are expensive 2. Metals are easily deactivated by coke, poisoned by H <sub>2</sub> S and sintered by ash melting 3. Require hot-water-resistant support materials

## 2.5 กระบวนการเร่งปฏิกิริยาเคมี (catalytic process)

### 2.5.1 คำนิยามที่เกี่ยวข้องกับการเร่งปฏิกิริยา

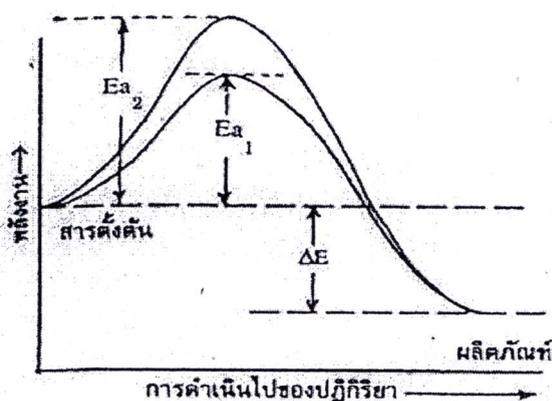
#### 2.5.1.1 การเร่งปฏิกิริยา (catalysis)

การเร่งปฏิกิริยาเป็นกระบวนการที่เพิ่มอัตราเร็วของปฏิกิริยาเคมีให้เข้าสู่สมดุลเร็วขึ้นโดยการเติมสารชนิดหนึ่งซึ่งเรียกว่า ตัวเร่งปฏิกิริยา (catalyst) ลงไป โดยตัวเร่งปฏิกิริยานี้จะไม่เปลี่ยนแปลงไปอย่างถาวรในระหว่างการเกิดปฏิกิริยา

#### 2.5.1.2 ตัวเร่งปฏิกิริยา (catalyst)

ตัวเร่งปฏิกิริยา คือสารที่เติมลงไปเพียงปริมาณเล็กน้อย แล้วสามารถเพิ่มอัตราเร็วของการเกิดปฏิกิริยา ทำให้ปฏิกิริยาเข้าสู่สมดุลได้เร็วขึ้น โดยที่ตัวมันจะไม่ถูกใช้หรือเปลี่ยนไปอย่างถาวร ตัวเร่งปฏิกิริยานี้จะไม่ทำให้สมดุลทางเทอร์โมไดนามิกส์เปลี่ยนแปลงไป เพียงแต่จะทำให้ผลิตภัณฑ์และสารตั้งต้นเข้าสู่สมดุลได้เร็วมากขึ้นเท่านั้น

ตัวเร่งปฏิกิริยาจะเร่งปฏิกิริยาเคมีโดยทำให้เกิดเส้นทางระหว่างสารตั้งต้นกับสารผลิตภัณฑ์ที่มีพลังงานต่ำกว่า ซึ่งโดยทั่วไปจะเกี่ยวข้องกับการเกิดสารมัธยันตร์ (intermediate) ซึ่งจะไม่เกิดขึ้นในกรณีที่ไม่มีตัวเร่งปฏิกิริยา การเกิดสารมัธยันตร์ (intermediate) ทำให้ปฏิกิริยาโดยทั่วไปมีกำแพงของพลังงานก่อกัมมันต์ (activation energy barrier) ที่ต่ำกว่าปฏิกิริยาที่เปลี่ยนจากสารตั้งต้นไปเป็นผลิตภัณฑ์โดยตรงในระบบที่ไม่มีตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งแสดงได้ดังรูปที่ 2.10



รูปที่ 2.10 การเปรียบเทียบการเปลี่ยนแปลงพลังงานระหว่างมีและไม่มีตัวเร่งปฏิกิริยา

$E_{a_1}$  = พลังงานก่อกัมมันต์ของปฏิกิริยาเมื่อไม่มีตัวเร่งปฏิกิริยา

$E_{a_2}$  = พลังงานก่อกัมมันต์ของปฏิกิริยาเมื่อมีตัวเร่งปฏิกิริยา

$\Delta E$  = พลังงานของปฏิกิริยา

ซึ่งแสดงให้เห็นว่ายิ่งพลังงานก่อกัมมันต์ (activation energy) ต่ำเท่าไรก็ยิ่งทำให้ อัตราเร็วในการเกิดปฏิกิริยาเร็วขึ้นเท่านั้น

### 2.5.1.3 ความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยา (catalyst activity)

ความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยา เป็นการวัดในเชิงปริมาณที่บ่งบอกถึง ความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยา หรือกล่าวอีกนัยคือ อัตราเร็วที่ทำให้ปฏิกิริยา ดำเนินเข้าสู่สมดุลเคมีได้ โดยความว่องไวนี้ไม่เพียงขึ้นกับธรรมชาติของสารเคมีนั้นๆ แต่ยังขึ้นกับ พื้นที่ผิว (active surface) การกระจายตัวของขนาดรูพรุน และการผสมตัวปรับแต่ง (modifiers) ตัวส่งเสริม (promoter) หรือตัวยับยั้ง (inhibitors) ซึ่งสามารถเปลี่ยนคุณสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยา ได้ โดยตัวปรับแต่งเหล่านี้ไม่สามารถเร่งปฏิกิริยาเองได้

### 2.5.1.4 สัดส่วนการเลือกทำปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยา (Catalyst Selectivity)

สัดส่วนการเลือกทำปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยา คือความสามารถของตัวเร่ง ปฏิกิริยาที่ชอบทำให้เกิดปฏิกิริยาในเส้นทางหนึ่ง (reaction pathway) มากกว่าเส้นทางอื่นๆ ทั้งหมด โดยจะเลือกเร่งปฏิกิริยาที่ต้องการและให้เกิดปฏิกิริยาข้างเคียง (side reaction) น้อยที่สุด การที่มีสัดส่วนการเลือกทำปฏิกิริยาสูงสำหรับผลิตภัณฑ์ที่ต้องการ จะเป็นสิ่งที่จำเป็นอย่างยิ่ง สำหรับคุณภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา

### 2.5.1.5 ความเสถียร (stability) หรือ อายุการใช้งาน (lifetime)

ความเสถียรหรืออายุการใช้งานของตัวเร่งปฏิกิริยา คือ เวลาที่ตัวเร่งปฏิกิริยา สามารถคงสภาพในการเร่งปฏิกิริยาได้ก่อนที่มันจะเสื่อมสภาพ เนื่องมาจากการสูญเสียความ

ว่องไว ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ดีต้องมีอายุการใช้งานที่นาน สามารถเร่งปฏิกิริยาได้หลายรอบโดยที่ไม่เสื่อมสภาพ การเลือกใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาควรคำนึงถึงความเสถียรของมันด้วย เนื่องจากตัวเร่งปฏิกิริยาอาจเร่งได้หลายปฏิกิริยาและปฏิกิริยาข้างเคียงบางปฏิกิริยาอาจทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาเปลี่ยนรูปไปอยู่ในสภาพที่ไม่สามารถเร่งปฏิกิริยาได้อีก



## 2.5.2 การจำแนกประเภทของตัวเร่งปฏิกิริยา

### 2.5.2.1 ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบเอกพันธ์ (homogeneous catalyst)

เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่อยู่ในวัฏภาคเดียวกับสารตั้งต้นและผลิตภัณฑ์ ไม่ว่าจะเป็นแก๊สหรือของเหลว

### 2.5.2.2 ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธ์ (heterogeneous catalyst)

เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาอยู่ในวัฏภาคที่ต่างจากสารตั้งต้นและผลิตภัณฑ์ ส่วนใหญ่ตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธ์มักจะอยู่ในสถานะของแข็ง ในขณะที่สารตั้งต้นมักจะอยู่ในสถานะแก๊สหรือของเหลว ซึ่งตัวเร่งชนิดนี้นิยมใช้กันมากในอุตสาหกรรม เนื่องจากทนความร้อนและแรงกระแทกได้ดี การเก็บรักษาและการนำไปใช้งานง่ายกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธ์ เพราะไม่ต้องอาศัยตัวทำละลาย นอกจากนี้ยังสามารถแยกออกจากสารผลิตภัณฑ์ได้ง่าย ทำให้มีค่าใช้จ่ายต่ำ

## 2.5.3 องค์ประกอบของตัวเร่งปฏิกิริยา (บุครินทร์ เหมะปะบุตร, 2549)

โดยทั่วไปตัวเร่งปฏิกิริยาประกอบด้วยสารหลายชนิด แต่พอจะแบ่งออกได้ดังนี้

### 2.5.3.1 สปีชีส์ที่ว่องไว (active species)

เป็นสารที่ทำหน้าที่เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่แท้จริง ตัวเร่งปฏิกิริยาอาจประกอบด้วยสปีชีส์ที่ว่องไว (active species) ล้วนๆ แต่ในกรณีที่สปีชีส์ที่ว่องไวเป็นสารที่มีราคาแพงหรือมีพื้นที่ผิวต่ำ จะนิยมใช้วิธีเคลือบสปีชีส์ที่ว่องไวลงบนตัวรองรับ

### 2.5.3.2 ตัวโปรโมเตอร์ (promoter)

เป็นสารที่เติมลงไปเพียงปริมาณเล็กน้อยในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาเพื่อทำให้ความว่องไว (activity) สัดส่วนการเลือกทำปฏิกิริยา (selectivity) และความเสถียร (stability) ดีขึ้น อีกทั้งยังช่วยลดการหลอมรวมตัว (sintering) หรือ การปนเปื้อน (fouling) ลงด้วย แต่ตัวมันเองไม่ได้ทำหน้าที่ในการเร่งปฏิกิริยา โดยทั่วไปตัวส่งเสริม (promoter) สามารถแบ่งเป็น 2 ชนิด คือ textural promoter และ structural promoter

#### - Textural Promoter

เป็นสารเฉื่อยที่ไปยับยั้งการเกิดซินเทอริง (sintering) ของผลึกระดับไมโคร ณ ตำแหน่งที่ว่องไว (active side) โดยปรากฏในรูปของอนุภาคที่ละเอียดมากและอนุภาคเหล่านี้จะไปแยกอนุภาคของตัวเร่งปฏิกิริยาเพื่อไม่ให้เกิดการรวมตัวกันจึงลดการสูญเสียพื้นที่ของตัวเร่งปฏิกิริยา

คุณสมบัติโดยทั่วไปของ Textural Promoter คือ

1. ต้องมีขนาดอนุภาคที่เล็กกว่าสปีชีส์ที่ว่องไว (active species)
2. ต้องกระจายตัวได้เป็นอย่างดี
3. ต้องไม่ทำปฏิกิริยากับตัวเร่งปฏิกิริยา
4. ต้องมีจุดหลอมเหลวสูง (melting point) ซึ่งโดยทั่วไปเป็นสารประกอบพวกออกไซด์ เช่น  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{TiO}_2$  เป็นต้น

#### - Structural Promoter

จะทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงส่วนประกอบทางเคมีของตัวเร่งปฏิกิริยา โดยเฉพาะอัลคาไลน์จะมีผลหลายประการต่อตัวเร่งปฏิกิริยา เช่น

1. ผลเชิงเร่งของอัลคาไลน์ จะเพิ่มการกำจัดได้กโดยทำปฏิกิริยากับไอน้ำ
2. เกิดตำแหน่งที่เป็นต่าง ทำให้เกิดการเร่งปฏิกิริยาที่ถูกเร่งด้วยต่างได้ดี
3. ทำให้ตำแหน่งที่เป็นกรดมีสภาพเป็นกลาง
4. ปรับปรุงคุณสมบัติการดูดซับของตัวเร่งปฏิกิริยา
5. ป้องกันและลดอัตราของการเปลี่ยนเฟส

#### 2.5.3.3 ตัวยับยั้ง (inhibitor)

ตัวยับยั้ง คือสารที่ทำให้ปฏิกิริยาเกิดได้ช้าลง ในกรณีที่เป็นตัวยับยั้งชนิดแข่งขัน นั้น มันจะแข่งขันกับสารตั้งต้นในการทำพันธะกับตัวเร่งปฏิกิริยา ตัวยับยั้งที่แข็งแรงมากๆ จะสามารถทำพันธะได้อย่างแข็งแรง ทำให้สารตั้งต้นไม่สามารถทำพันธะกับตัวเร่งปฏิกิริยาได้ ในกรณีนี้จะเรียกตัวยับยั้งนี้ว่า สารพอยซัน (poison)

#### 2.5.3.4 ตัวรองรับ (catalyst supports)

เนื่องจากปฏิกิริยาที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ (heterogeneous catalyst) นั้น จะเกิดขึ้นกับอะตอมหรือไอออนที่อยู่บนพื้นผิวของสปีชีส์ที่ว่องไวเท่านั้น อะตอมหรือไอออนที่อยู่ลึกลงไปจะไม่มีโอกาสเข้ามาร่วมทำปฏิกิริยาด้วย ในกรณีที่สปีชีส์ที่ว่องไวเป็นสารที่มีราคาแพงจึงต้องพยายามเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีสารเหล่านี้ปรากฏบนพื้นผิวให้มากที่สุด วิธีหนึ่งที่จะช่วยได้คือการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาให้มีขนาดเล็กมากๆ แต่วิธีการนี้ไม่สามารถเพิ่มพื้นที่ผิวได้มากนัก นอกจากนี้เมื่อนำไปใช้งานในอุณหภูมิสูง อนุภาคเล็กๆเหล่านี้มีแนวโน้มที่จะหลอมรวมตัวกัน อีกทางหนึ่งที่นิยมคือนำเอาสปีชีส์ที่ว่องไวไปเคลือบลงบนวัสดุอื่นที่มีพื้นที่ผิวสูงซึ่งเรียกกันว่าตัวรองรับ ตัวอย่างเช่น อะลูมินา ( $Al_2O_3$ ) นอกจากจะสามารถเพิ่มพื้นที่ผิวของสปีชีส์ที่ว่องไวแล้ว ยังอาจช่วยเพิ่มประสิทธิภาพของสปีชีส์ที่ว่องไว และลดการหลอมรวมตัวกันของสปีชีส์ที่ว่องไวด้วย

### - เกณฑ์การเลือกใช้ตัวรองรับ

#### 1. เชื้อต่อปฏิกิริยาที่ไม่ต้องการ

2. มีคุณสมบัติทางกลและทางกายภาพตามต้องการ เช่น ความแข็ง ความทนทาน ต่อการกระแทก ความทนต่อแรงกดอัด ตัวอย่างเช่น ถ้านำตัวเร่งปฏิกิริยาไปใช้ในฟลูอิดซ์ ตัวเร่งปฏิกิริยานั้นจะต้องทนต่อสภาวะการกระแทก การเสียดสี ที่เกิดขึ้นในเบดได้ ตัวเร่งปฏิกิริยาที่บรรจุในเบดหนึ่งที่อยู่ทางตอนล่างจะต้องสามารถรับน้ำหนักของเบดและความดันลุดที่เกิดขึ้นได้ เป็นต้น

3. มีเสถียรภาพภายใต้สภาวะการทำงาน ซึ่งอาจเป็นช่วงที่ต้องเผชิญกับอุณหภูมิสูง ซึ่งตัวรองรับนั้นควรจะต้องไม่มีการเปลี่ยนแปลงโครงสร้าง

4. ความเป็นรูพรุน ขนาดของรูพรุน และการแจกแจงขนาดของรูพรุน ซึ่งจะเกี่ยวข้องกับความสามารถในการแพร่ของสารตั้งต้นเข้าไปในตัวเร่งปฏิกิริยา

#### 5. ราคาไม่ควรแพงเกินไป

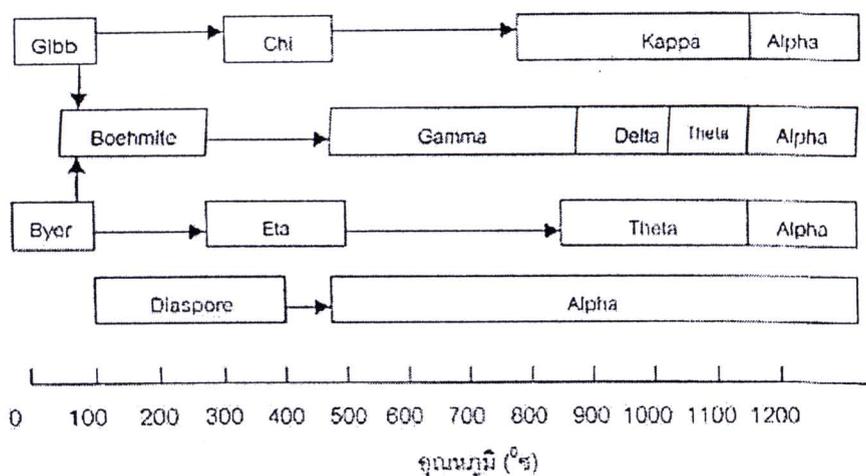
### - อะลูมินา ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )

อะลูมินาเป็นตัวรองรับที่ถูกใช้งานมากที่สุด ทั้งนี้เนื่องจากราคาไม่แพง มีโครงสร้างที่มีเสถียรภาพสูง (จุดหลอมเหลวสูงเกินกว่า 2000 องศาเซลเซียส) โครงสร้างที่สำคัญของอะลูมินาที่ใช้ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา คือ เฟสแกมมาอะลูมินา ( $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) ทั้งนี้เนื่องจากโครงสร้างนี้มีพื้นที่ผิวสูงและมีเสถียรภาพในช่วงอุณหภูมิที่กว้าง ส่วน  $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$  ก็เป็นอีกโครงสร้างหนึ่งที่เคยได้รับความนิยม แต่ในปัจจุบันไม่ค่อยนิยมใช้กันเนื่องจากมีความเป็นกรดสูงกว่า  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  อย่างไรก็ตามมีปฏิกิริยาบางอย่างที่ต้องการสภาพที่เป็นกรดของตัวรองรับในการเกิดปฏิกิริยา ตัวอย่างเช่น ปฏิกิริยาฟอर्मิงของสารประกอบไฮโดรคาร์บอน ซึ่งปฏิกิริยาเริ่มแรกจะเกิดขึ้นบนโลหะ จากนั้นสารผลิตภัณฑ์ระหว่างปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นจะเคลื่อนตัวมาทำปฏิกิริยาต่อบนพื้นผิวของตัวรองรับที่มีความเป็นกรด ตัวเร่งปฏิกิริยาประเภทนี้จึงเรียกว่า bi-functional catalyst

หมายถึง ตัวรองรับจะมีส่วนช่วยในการทำปฏิกิริยาด้วย ปัจจุบันการเพิ่มความเป็นกรดของ  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  ทำโดยการเติมไอออน เช่น คลอไรด์หรือฟลูออไรด์เข้าไปในโครงสร้าง

สำหรับ  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  เป็นโครงสร้างที่มีพื้นที่ผิวสูง (ส่วนมากอยู่ในช่วง 200-300  $\text{m}^2/\text{g}$ ) แต่ถ้าได้รับความร้อนจนมีอุณหภูมิขึ้นไปสูงถึง 850 องศาเซลเซียส จะเปลี่ยนโครงสร้างไปเป็นรูปแบบเดลตา ( $\delta$ ) และที่อุณหภูมิสูงเกินกว่า 1100 องศาเซลเซียส จะเปลี่ยนโครงสร้างไปเป็นรูปแบบเทตา ( $\theta$ ) และกลายเป็นรูปแบบแอลฟา ( $\alpha$ ) ในที่สุด แสดงดังรูปที่ 2.11 ซึ่งในระหว่างนี้ โครงสร้างจะเกิดการพังตัว เปลี่ยนแปลงจากโครงสร้างที่มีรูพรุนกลายเป็นโครงสร้างที่หนาแน่นขึ้น และมีพื้นที่ผิวลดลง

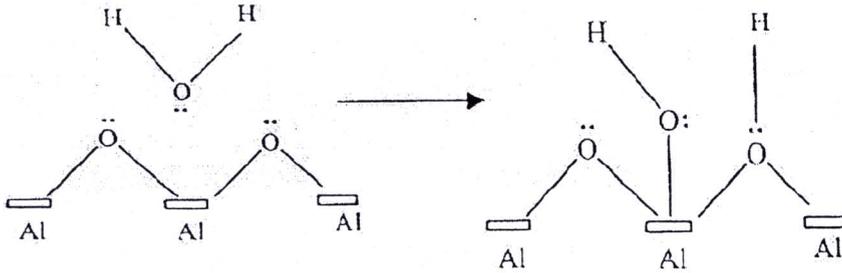
นอกจากนี้การมีธาตุบางชนิดปนเปื้อนอยู่ในโครงสร้างของอะลูมินาอาจมีผลต่อการเปลี่ยนโครงสร้างของอะลูมินาเป็นอย่างมาก ตัวอย่างเช่นโซเดียมออกไซด์  $\text{Na}_2\text{O}$  จะไปเร่งการเกิด sintering ของ  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  ให้เร็วขึ้น ซึ่งอัตราเร็วนี้จะเพิ่มขึ้นตามปริมาณ  $\text{Na}_2\text{O}$  ที่มีอยู่ แต่สารบางตัว เช่น  $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{BaO}$  และ  $\text{SiO}_2$  จะหน่วงการเกิดการหลอมรวมของ  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  ที่อุณหภูมิสูง จึงทำให้สามารถนำเอา  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  ไปใช้งานได้ในอุณหภูมิที่สูงขึ้น



รูปที่ 2. 11 เส้นทางการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างของอะลูมินา กรอบสี่เหลี่ยมแสดงช่วงที่เฟสต่างๆ คงอยู่ ส่วนลูกศรแสดงช่วงที่มีการเปลี่ยนแปลง (สุภชิตา เกริกไกวัด, 2551)

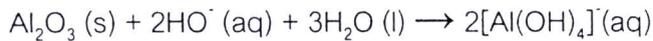
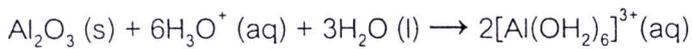
สำหรับปฏิกิริยาทั่วไป อุณหภูมิของการทำปฏิกิริยามักจะไม่เกินช่วง 500-600 องศาเซลเซียส อะลูมินาที่ผ่านการเผาจะเกิดการรีไฮเดรต (rehydrate) และรีไฮดรอกซีเลท

(rehydroxylate) ที่อุณหภูมิห้องกับความชื้นที่มีอยู่ในอากาศ ปฏิกิริยานี้ทำให้เกิดการแตกตัวของ น้ำบนพื้นผิว ทำให้เกิดหมู่ไฮดรอกซิลเกาะอยู่บนพื้นผิว ซึ่งรูปแบบการแตกตัวแสดงได้ดังรูปที่ 2.12

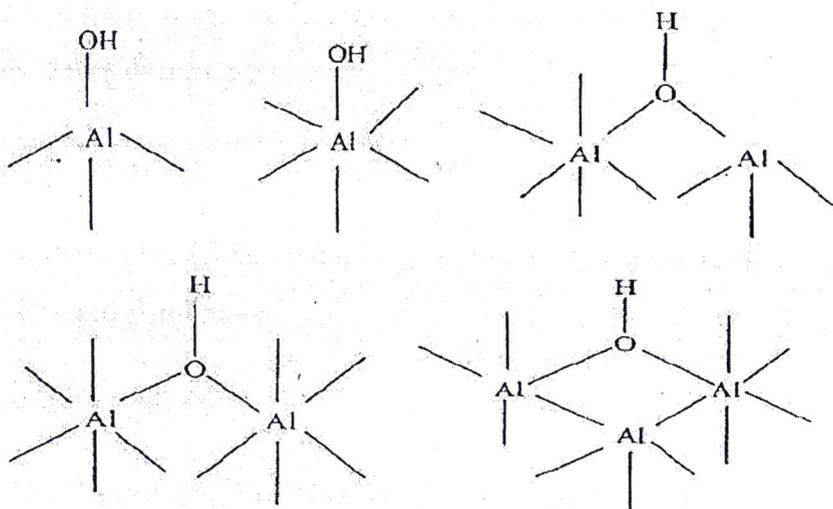


รูปที่ 2. 12 การเข้าเกาะของโมเลกุลน้ำบนพื้นผิวของอะลูมินา (ธราธร มงคลศรี)

หมู่ไฮดรอกซิลเหล่านี้มีคุณสมบัติเป็นแอมโฟเทอริก (amphoteric) คือแสดงได้ทั้ง ความเป็นกรดและเป็นเบส ตัวอะลูมินาเองนั้นทำปฏิกิริยากับกรดและเบสได้ดังสมการต่อไปนี้



โดยรูปแบบต่างๆของหมู่ไฮดรอกซิลที่เป็นไปได้ แสดงได้ดังรูปที่ 2.13



รูปที่ 2. 13 ลักษณะของหมู่ไฮดรอกซิลที่อยู่บนพื้นผิวของอะลูมินา (ธราธร มงคลศรี)



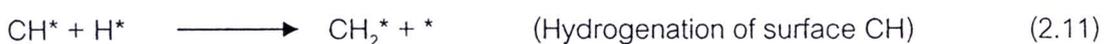
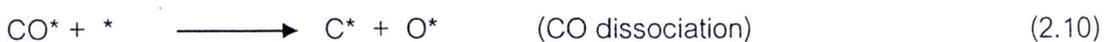
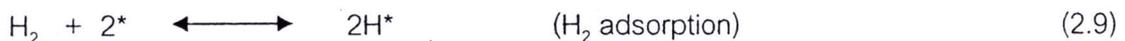
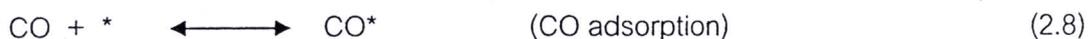
- อนุภาคที่เป็นโลหะอยู่แยกกันอย่างเป็นอิสระเมื่อทำการเผาที่อุณหภูมิสูง จึงไม่ทำให้อนุภาคโลหะรวมตัวกันเป็นอนุภาคใหญ่
- ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดนี้ ตัวรองรับอาจเป็นตัวโปรโมเตอร์ (promoter) ได้อีกด้วย

โดยส่วนข้อดีอื่น ๆ ขึ้นอยู่กับสมบัติเฉพาะตัวของตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดนั้น ๆ และระบบของปฏิกิริยา ได้แก่ ธรรมชาติของโลหะ ชนิดของโปรโมเตอร์ และตัวพวย เป็นต้น

#### 2.5.4.1 ชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยา

##### - โลหะนิกเกิล

นิกเกิลเป็นธาตุที่อยู่ในหมู่เดียวกับกับโลหะโนเบล (nobel metal) เช่น พาราเดียม (Pd) และทองคำขาว (Pt) เป็นต้น นิกเกิลเป็นธาตุที่มีเลขอะตอม (atomic number) 28 น้ำหนักอะตอม (atomic weight) 58.69 ความหนาแน่น (density) 8.910 กรัม/มิลลิลิตร จุดหลอมเหลว (melting point) 1445 องศาเซลเซียส จุดเดือด (boiling point) 2900 องศาเซลเซียส อิเล็กโตรเนกาติวิตี (electron negativity) 1.8 สถานะออกซิเดชัน (oxidation state) 2.3 การจัดเรียงตัวของอิเล็กตรอน คือ (Ar)  $3d^8 4s^2$  นิกเกิลในรูปที่เป็นก้อนของแข็งไม่สามารถติดไฟได้ แต่เมื่อทำให้เป็นเส้นลวดนิกเกิลจะสามารถติดไฟเองได้ ส่วนเม็ดขนาดเล็กของนิกเกิลจะสามารถที่จะติดไฟได้ด้วยตัวเองเมื่อสัมผัสอากาศ โลหะนิกเกิลสามารถใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาได้ ในปฏิกิริยาที่เกี่ยวข้องกับการเติมไฮโดรเจนหรือกำจัดไฮโดรเจน เช่น ในการศึกษาการเตรียมแก๊สมีเทน จากแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์บนตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิล/อะลูมินา ซึ่งมีกลไกการเกิดปฏิกิริยาดังนี้ (Rajiv and Robert, 1992: 31)



(\* = vacant sites,  $\text{CO}^*$ ,  $\text{H}^*$  = intermediates)

## - โลหะแมกนีเซียม

แมกนีเซียม มีสัญลักษณ์ Mg มีเลขอะตอม (atomic number) 12 น้ำหนักอะตอม (atomic weight) 24.3050 ความหนาแน่น (density) 1.738 กรัม/ลูกบาศก์เซนติเมตร จุดหลอมเหลว (melting Point) 650 องศาเซลเซียส จุดเดือด (boiling point) 1090 องศาเซลเซียส อิเล็กตรอนเนกเกติวิตี (electron negativity) 1.31 สถานะออกซิเดชัน (oxidation state) 2 การจัดเรียงตัวของอิเล็กตรอนคือ (Ne)  $3s^2$  แมกนีเซียมเป็นธาตุที่มีอยู่มากเป็นอันดับ 8 และเป็นส่วนประกอบของเปลือกโลกประมาณ 2% และเป็นธาตุที่ละลายในน้ำทะเลมากเป็นอันดับ 3 มีการรายงานว่าออกไซด์ของแมกนีเซียม หรือ แมกเนสไซต์ (magnesite) มีความไวต่อการแตกตัวของสารที่เกิดจากกระบวนการแกซิฟิเคชันด้วยไอน้ำ โดยช่วยทำให้ปริมาณทาร์ลดลงและเปลี่ยนเป็นแก๊สผลิตภัณฑ์มากขึ้น ในช่วงอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาระหว่าง 780 – 910 องศาเซลเซียส โดยเฉพาะอย่างยิ่งเมื่อนำออกไซด์ของแมกนีเซียมใช้เป็นตัวโปรโมเตอร์สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิล จะสามารถช่วยให้ขนาดผลึกของโลหะนิกเกิลมีความเสถียรขึ้น (Abu et al., 2004: 43)

### 2.5.4.2 ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลที่ใช้ในปฏิกิริยารีฟอร์มมิง

การศึกษาปฏิกิริยาการรีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำที่อุณหภูมิสูง ด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา พบว่าโลหะทรานซิชันหมู่ VIII B บนตารางธาตุ เช่น โรเดียม รูทีเนียม โคบอลต์ แพดทินัม และนิกเกิลได้รับความสนใจเนื่องจากมีความไวในการทำปฏิกิริยาการรีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำ แต่นิกเกิลจะมีปัญหาของการเกิดคาร์บอน (ทำให้เกิดการเสื่อมสภาพ) การหลอมรวมตัวของโลหะในตัวเร่งปฏิกิริยาเนื่องจากการเพิ่มอุณหภูมิ ซึ่งปัญหาเหล่านี้สามารถแก้ไขได้โดยการเติมโปรโมเตอร์เพื่อปรับปรุงสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยาหรือการเลือกใช้ตัวรองรับที่เหมาะสม

### 2.5.4.3 ปฏิกิริยาระหว่างนิกเกิลกับตัวรองรับ

ในสถานะที่อุณหภูมิสูงนิกเกิลในตัวเร่งปฏิกิริยาสามารถทำปฏิกิริยากับตัวรองรับ เช่น อะลูมินา แม้แต่ แอลฟา-อะลูมินา ซึ่งเป็นอะลูมินาที่เฉื่อยที่สุดก็ตาม โดยปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นเป็นดังสมการต่อไปนี้ (อนันต์ เศรษฐพุทธิ, 2548)



นอกจากนี้ निकเกิลออกไซด์สามารถทำปฏิกิริยากับแมกนีเซียมออกไซด์ได้ในกรณีที่ตัวรองรับมีแมกนีเซียมออกไซด์ผสมอยู่ดังสมการต่อไปนี้ (อนันต์ เศรษฐฤทธิ์, 2548)



## 2.5.5 กลไกการเกิดปฏิกิริยาในการเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธุ์

กลไกของการเกิดปฏิกิริยาบนตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์มีขั้นตอนที่สำคัญอยู่ 7 ขั้นตอน ดังนี้

2.5.5.1 การถ่ายเทมวลหรือการแพร่จากภายนอกของสารตั้งต้นจากของไหลผ่านไปยังพื้นผิวภายนอกของตัวเร่งปฏิกิริยา โดยในขั้นนี้ยังไม่มีการเปลี่ยนแปลงทางเคมีเกิดขึ้น

2.5.5.2 การถ่ายเทมวลหรือการแพร่ภายในของสารตั้งต้นจากบริเวณปากของรูพรุนผ่านรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยาเข้าไปยังพื้นผิวภายในที่อยู่ใกล้ๆ โดยรูพรุนจะมีขนาดเล็กและมีรูปร่างไม่แน่นอน ทำให้มีการชนกันเองระหว่างโมเลกุลของสารตั้งต้น หรือมีการชนกันของโมเลกุลสารตั้งต้นกับผนังของรูพรุนในระหว่างการแพร่ ขั้นนี้ยังไม่มีการเปลี่ยนแปลงทางเคมีเกิดขึ้น

2.5.5.3 การดูดซับของสารตั้งต้นบนพื้นผิวของปฏิกิริยา (active site) เมื่อโมเลกุลของสารตั้งต้นแพร่เข้าไปถึงในรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยาแล้ว โมเลกุลของสารตั้งต้นจะถูกดูดซับอยู่บนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ตำแหน่งที่ว่องไว (active site) การดูดซับเป็นการเปลี่ยนแปลงทางเคมี ทำให้เกิด chemical species ใหม่เกิดขึ้น ในการเร่งปฏิกิริยานั้น จะเกี่ยวข้องกับ การดูดซับเชิงเคมี (chemical adsorption) เสมอ ซึ่งเป็นการเกิดพันธะเคมีระหว่างโมเลกุลของสารตั้งต้นกับผิวหน้าของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นของแข็ง ในที่นี้จะเรียกโมเลกุลของสารตั้งต้นว่า ตัวถูกดูดซับ (adsorbate) และเรียกตัวเร่งปฏิกิริยาของแข็งว่า ตัวดูดซับ (adsorbent)

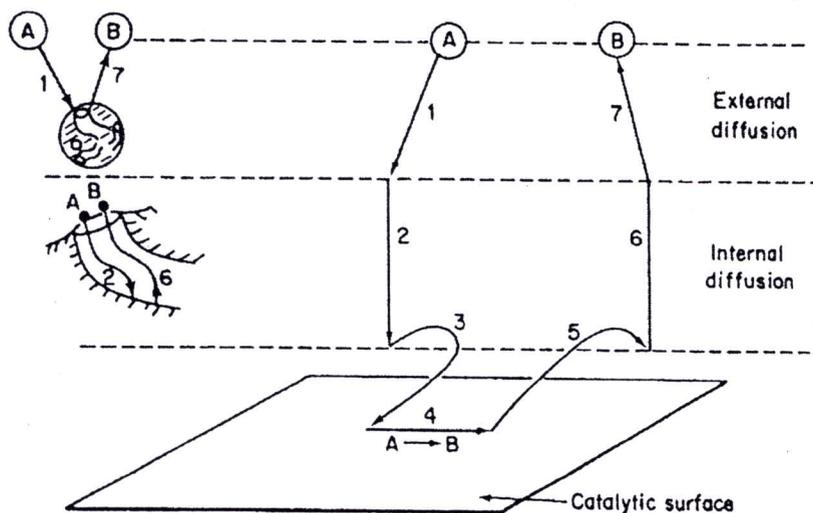
2.5.5.4 การเกิดปฏิกิริยาบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา (surface reaction) โมเลกุลของสารตั้งต้นที่ถูกดูดซับนั้นจะทำปฏิกิริยากับโมเลกุลของสารตั้งต้นอีกโมเลกุลหนึ่งที่ถูกดูดซับและอยู่ข้างเคียง หรือทำปฏิกิริยากับโมเลกุลของสารตั้งต้นอีกโมเลกุลหนึ่งที่มาจากวิภาคของแก๊ส

2.5.5.5 การคายออก (desorption) ของผลิตภัณฑ์จากผิวหน้าของตัวเร่งปฏิกิริยา ผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นจะหลุดออกจากผิวหน้าของตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งเป็นการเปลี่ยนแปลงทางเคมีขั้นสุดท้าย

2.5.5.6 การแพร่ของผลิตภัณฑ์จากภายในรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยาไปยังบริเวณปากของรูพรุนที่พื้นผิวภายนอก ซึ่งขั้นตอนนี้เป็นกระบวนการย้อนกลับของขั้นที่ 2 ยกเว้นสารที่แพร่ออกมาเป็นผลิตภัณฑ์ไม่ใช่สารตั้งต้น

2.5.5.7 การถ่ายเทมวลภายนอกของผลิตภัณฑ์จากพื้นผิวภายนอกไปยังของไหล (bulk fluid) ผลิตภัณฑ์จะแพร่ออกสู่ภูมิภาคของแก๊ส ขั้นตอนนี้เป็นกระบวนการย้อนกลับของขั้นที่ 1 ยกเว้นสารที่แพร่ออกมาเป็นผลิตภัณฑ์ไม่ใช่สารตั้งต้น

เมื่อใดก็ตามที่ขั้นตอนที่ 1, 2, 6 และ 7 นี้ช้ากว่าขั้นตอนของการเกิดปฏิกิริยาเคมี ปฏิกิริยาเคมีนั้นจะถูกควบคุมโดยกระบวนการแพร่ (diffusion limited or mass transport limited) เมื่อใดก็ตามที่อัตราเร็วในการเกิดปฏิกิริยาเคมีถูกควบคุมโดยการแพร่ แสดงว่าตัวเร่งปฏิกิริยายังไม่ถูกใช้งานเต็มประสิทธิภาพ โดยกลไกการเกิดปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ถูกแสดงดังรูปที่ 2.15



รูปที่ 2.15 กลไกการเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธุ์ ตัวเลขในรูปแทนแต่ละขั้นตอนของกลไกการเร่งปฏิกิริยา ส่วน A แทนสารตั้งต้นชนิด A และ B แทนสารผลิตภัณฑ์ชนิด B (บุครินทร์ เชมะปะบุตร, 2549)

อย่างไรก็ตามขั้นตอนการแพร่ของสารตั้งต้นจากพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาเข้าไปในรูพรุนจะไม่ขึ้นอยู่กับการไหลของของไหลที่ไหลผ่านตัวเร่งปฏิกิริยา อัตราเร็วของขั้นตอนนี้จะขึ้นอยู่กับขนาดโมเลกุลของสารตั้งต้น ถ้าหากอนุภาคของตัวเร่งปฏิกิริยามีขนาดใหญ่ โอกาสที่สารตั้งต้นจะแพร่เข้าไปถึงแกนกลางจะลดลง โดยเฉพาะอย่างยิ่งเมื่อเป็นปฏิกิริยาคายความร้อน ดังนั้นตำแหน่งที่ว่างไว (active sites) ที่อยู่บริเวณตอนกลางจะไม่ถูกใช้งาน และถ้าตำแหน่งที่ว่างไว

เหล่านี้เป็นโลหะมีค่า เช่น Pt Au และ Ag เป็นต้น ก็จะสิ้นเปลือง ดังนั้นในกรณีของปฏิกิริยาอาศัยความร้อนหรืออนุภาคตัวเร่งปฏิกิริยามีขนาดใหญ่ ตำแหน่งที่ว่องไว จะอยู่เฉพาะบริเวณผิวนอกเท่านั้น การลดความต้านทานการแพร่ภายในรูพรุนทำได้โดยการทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีขนาดอนุภาคเล็ก ส่วนขั้นตอนการดูดซับของสารตั้งต้นบนตำแหน่งที่ว่องไว เป็นขั้นตอนที่สำคัญที่สุดของการเกิดปฏิกิริยาบนตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ เพราะการเกิดปฏิกิริยาบนตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์นั้น จำเป็นต้องมีการดูดซับของสารตั้งต้นอย่างน้อยหนึ่งชนิดบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา ในกรณีที่สารตั้งต้นมีมากกว่าหนึ่งชนิด จะเกิดการแข่งกันการดูดซับบนพื้นผิว ถ้าหากสารตั้งต้นตัวหนึ่งสามารถเกาะลงบนพื้นผิวได้ดีกว่าสารตั้งต้นอีกตัวหนึ่งมาก ปฏิกิริยาจะเกิดได้น้อยเพราะความเข้มข้นของสารตั้งต้นบนพื้นผิวของสารที่เกาะได้น้อยจะมีค่าต่ำ ที่สภาวะที่เหมาะสมปริมาณของสารตั้งต้นแต่ละตัวที่อยู่บนพื้นผิวควรมีปริมาณที่พอเหมาะ

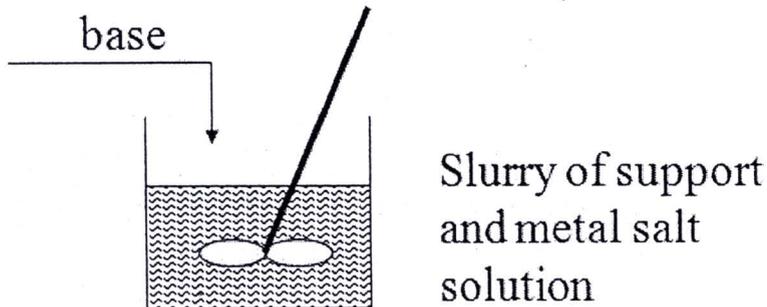
### 2.5.6 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีตัวรองรับ (supported catalyst)

การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีตัวรองรับ จะมี 2 องค์ประกอบหลัก คือ สารที่ว่องไว (active component) และตัวรองรับ (support) ซึ่งวิธีการที่ทำให้องค์ประกอบที่ว่องไวกระจายตัวบนตัวรองรับหรือการเติมองค์ประกอบที่ว่องไวลงไปในตัวรองรับ ที่นิยมมีอยู่ 3 วิธี คือ

#### 2.5.6.1 การตกตะกอน (precipitation) หรือการตกตะกอนร่วม (co-precipitation)

เป็นการทำให้ผงอนุภาคของตัวรองรับเกิดปฏิกิริยากับเกลือของสารละลายซึ่ง อาจจะเป็นเกลือของคลอไรด์ ไนเตรต หรือซัลเฟต เป็นต้น ในตัวกลางที่เป็นด่าง เช่น สารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ โพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ หรือแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ เป็นต้น จะทำให้โลหะไฮดรอกไซด์ไม่ละลายน้ำ จากนั้นจะสามารถเปลี่ยนไปเป็นโลหะออกไซด์ได้เมื่อผ่านการเผา วิธีการเตรียมสามารถทำได้โดยการผสมกันของตัวรองรับกับสารละลายเกลือของโลหะที่ว่องไว ตามปริมาณที่ต้องการดังรูปที่ 2.16 จากนั้นเติมสารละลายต่างลงไป เพื่อทำให้เกิดการตกตะกอนของสารละลายเกลือของโลหะที่ว่องไว ขั้นตอนต่อไปก็ทำการกรองหรือแยกตะกอนที่ได้ออกจากสารละลาย แล้วล้างตะกอนเพื่อกำจัดสารต่างๆ เช่น สารละลายด่างที่เป็นไอออนของสารตั้งต้น และสารที่จับที่พื้นผิวของตัวรองรับที่มากเกินไปออก หลังจากล้างแล้วก็ทำแห้งโดยการอบ เพื่อไล่น้ำที่อยู่ในรูพรุน จากนั้นก็ผ่านการเผา เพื่อให้โลหะไฮดรอกไซด์เปลี่ยนไปเป็นโลหะออกไซด์ที่เสถียร ซึ่ง

ขึ้นกับอุณหภูมิที่ใช้ เช่น นิกเกิลไฮดรอกไซด์ที่จับอยู่บนตัวรองรับอะลูมินาจะสามารถสลายตัวเป็น นิกเกิลออกไซด์ได้ที่อุณหภูมิประมาณ 300 องศาเซลเซียส



รูปที่ 2. 16 การผสมสารละลายเกลือของโลหะที่ว่องไวกับตัวรองรับ (บุศรินทร์ เมษะปะบุตร, 2549)

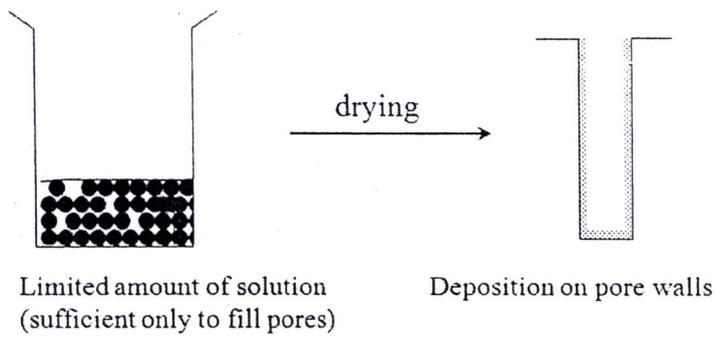
สิ่งที่ต้องระมัดระวังในการตกตะกอนคือ การเกิดนิวเคลียสผลึก (nucleation) และการเพิ่มขนาดของตะกอน (growth) อย่างรวดเร็ว เนื่องจากจะทำให้เกิดโซล (sol) ที่มีขนาดใหญ่ ทำให้เข้าไปในรูพรุนของตัวรองรับได้ยาก หรืออาจจะจับอยู่เฉพาะที่พื้นผิวภายนอกเท่านั้น

#### 2.5.6.2 การพอกพูน

เป็นการนำตัวรองรับที่แห้งมาแช่ในสารละลายของเกลือของโลหะที่ว่องไว (active metal) ที่มีความเข้มข้นที่เหมาะสมสำหรับการเกิดการดูดซับ (adsorption) วิธีนี้เป็นวิธีที่เหมาะสมเมื่อต้องการปริมาณขององค์ประกอบที่ว่องไวไม่สูงนัก ซึ่งตัวรองรับจะถูกทำให้ชุ่มในสารละลาย ซึ่งองค์ประกอบที่ว่องไวจะเข้าไปจับในรูพรุนอย่างทั่วถึงในระหว่างการทำให้ชุ่ม ซึ่งสามารถแบ่งออกได้ 2 ชนิด คือการทำให้เอิบชุ่ม (impregnation) และ excess solution

##### - การทำให้เอิบชุ่ม

เป็นการเติมสารละลายของเกลือของโลหะเข้าไปในรูพรุนของตัวรองรับโดยที่สารละลายที่ใช้ต้องมีปริมาณที่จะสามารถเติมรูพรุนได้พอดี ดังแสดงในรูปที่ 2.17 จากนั้นทำให้แห้ง และเผา (calcination) ตามลำดับ



รูปที่ 2. 17 การเตรียมด้วยวิธีเคลือบฝัง (impregnation) (บุศรินทร์ เหมชะปะบุตร, 2549)

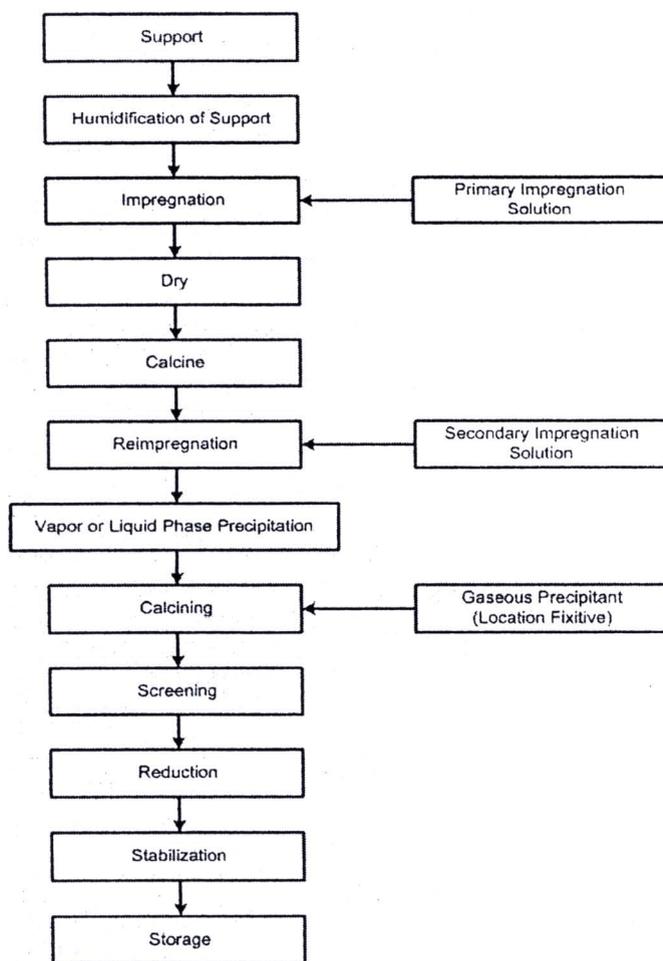
หากมีการเติมสารละลายเกลือของโลหะตัวที่สองเข้าไปตามวิธีข้างต้นจะเป็นการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยวิธีการเคลือบฝังตามลำดับ (sequential impregnation) นอกจากนี้ยังสามารถเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยวิธีการเคลือบฝังร่วม (co-impregnation) โดยจะทำการเคลือบฝังโลหะแต่ละชนิดที่ต้องการศึกษาพร้อมๆ กันบนตัวรองรับ แล้วจึงระเหยตัวทำละลายออกจนหมด ตามด้วยการเผา (calcination) เพื่อให้โลหะไฮดรอกไซด์เปลี่ยนไปเป็นโลหะออกไซด์ที่เสถียร

- Excess Solution

คล้ายคลึงกับวิธี impregnation ต่างกันตรงที่เป็นการเติมสารละลายของเกลือของโลหะเข้าไปในรูพรุนของตัวรองรับ โดยสารละลายที่ใช้ต้องมีปริมาณที่มากเกินไป

### 2.5.7 การเปลี่ยนตัวเร่งปฏิกิริยาให้อยู่ในรูปที่ว่องไว (activation)

ขั้นตอนสุดท้ายในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาก่อนที่จะนำตัวเร่งปฏิกิริยาไปใช้งาน คือ การเปลี่ยนวัสดุที่เตรียมได้ให้เป็นองค์ประกอบที่ว่องไว โดยทั่วไปวัสดุที่เตรียมได้จากขั้นต้นมักจะอยู่ในรูปของออกไซด์ ดังนั้น ถ้าต้องการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาในรูปออกไซด์ ก็ไม่ต้องทำ activation แต่ถ้าต้องการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาในรูปโลหะ ก็ต้องทำปฏิกิริยารีดักชัน (reduction) เพื่อรีดิวซ์โลหะออกไซด์ให้เป็นโลหะ โดยการทำรีดักชันของโลหะออกไซด์นั้นสามารถทำได้โดยให้วัสดุที่เตรียมได้นั้นสัมผัสกับไฮโดรเจนที่อุณหภูมิสูง อย่างไรก็ตามเพื่อความสะดวกในการเก็บรักษาจึงต้องเพิ่มความเสถียรให้ตัวเร่งปฏิกิริยา (stabilization) โดยการลดความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยาก่อนการเก็บต่อไป ดังแสดงในรูปที่ 2.18



รูปที่ 2. 18 ขั้นตอนการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโดยวิธีเคลือบผง (สุภชิตา เกริกไกววัล, 2551)

## 2.6 วิธีการเก็บทาร์จากกระบวนการแปรรูปทางความร้อนของชีวมวล

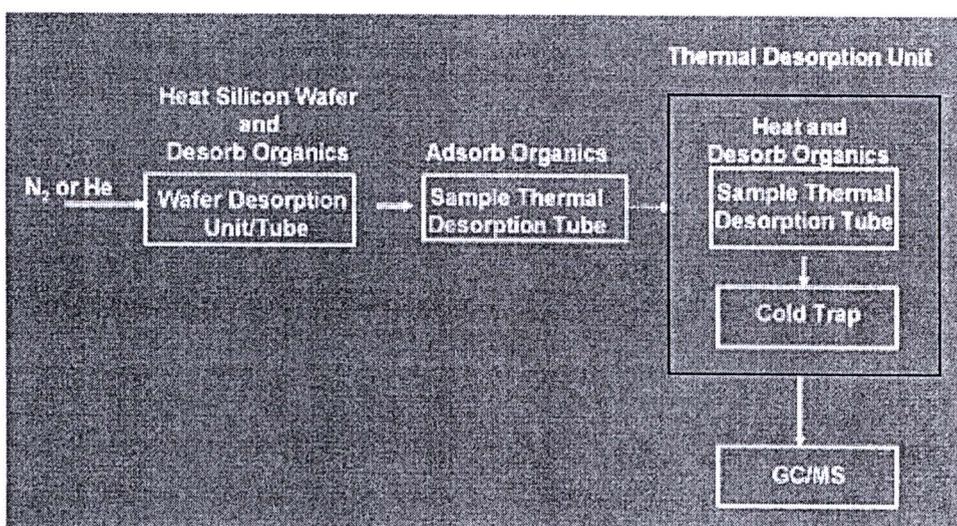
วิธีการเก็บตัวอย่างทาร์ที่เกิดจากกระบวนการแปรรูปทางความร้อน ถือเป็นเทคนิคที่สำคัญในการเก็บตัวอย่างมาวิเคราะห์เพื่อให้ได้ปริมาณและองค์ประกอบของสารตัวอย่างมากที่สุด เนื่องจากทาร์ที่เกิดขึ้นมักอยู่ในรูปของสารระเหย ซึ่งอาจเล็ดลอดออกได้ง่ายขณะทำการเก็บตัวอย่าง สำหรับวิธีการเก็บตัวอย่างสามารถแบ่งได้ 2 วิธีคือ

### 2.6.1 การเก็บทาร์โดยดักจับด้วยความเย็นคู่กับตัวทำละลาย (cold-trapping method)

เป็นวิธีการที่ใช้โดยทั่วไป ซึ่งจะได้สารตัวอย่างออกมาในรูปของสารละลาย และสามารถนำไปวิเคราะห์ด้วยเทคนิคหลากหลายเช่น high performance liquid chromatography (HPLC), size exclusion chromatography - UV, gas chromatography - flame ionization detection หรือ GC-mass spectrometry (MS) เป็นต้น มาตรฐานในการดักจับด้วยความเย็นถูกนำไปใช้ในการหาชนิดและปริมาณของทาร์จากชีวมวลในความเข้มข้นตั้งแต่  $1 \text{ g/cm}^3$  ถึง  $3 \times 10^5 \text{ g/cm}^3$  (naphthalene basis) ซึ่งวิธีนี้ต้องใช้เวลาในการเก็บตัวอย่างค่อนข้างนาน (ประมาณ 1 ชั่วโมง) และสารตัวอย่างที่ทำการเก็บนั้นต้องใช้ตัวทำละลายในการดูดซับ ซึ่งส่งผลให้ได้ชนิดของสารตัวอย่างที่จำกัด นอกจากนี้ อาจส่งผลต่อประสิทธิภาพการแยกตัวทำละลายออกจากสารตัวอย่าง

### 2.6.2 การเก็บทาร์โดยใช้สารดูดซับ (solid phase adsorption)

เป็นวิธีการหนึ่งที่น่าสนใจเนื่องจากสามารถเก็บสารตัวอย่างที่เกิดขึ้นในรูปของสารระเหยได้อย่างรวดเร็ว และให้ประสิทธิภาพดีกว่าเมื่อเปรียบเทียบกับวิธีการแรก อย่างไรก็ตามในขั้นตอนของการคายซับ (desorption) นั้น จำเป็นต้องใช้เครื่องมือวิเคราะห์ที่มีความเฉพาะเจาะจงกว่าแบบแรก เช่น TD-GC/MS ซึ่งจะมีส่วนของ thermal desorption unit ก่อนเข้าเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี-แมสสเปกโทรเมตรี (GC/MS) ดังแสดงดังรูปที่ 2.19



รูปที่ 2. 19 ขั้นตอนในการเก็บและการวิเคราะห์สารตัวอย่าง (ipcenterprise : online)

สำหรับตัวดูดซับที่ใช้ในการเก็บตัวอย่างนั้นจะถูกบรรจุอยู่ในท่อเพื่อสะดวกในการใช้งาน โดยชนิดของตัวดูดซับมีหลายประเภทดังตารางที่ 2.4 ซึ่งจะต้องทำการเลือกใช้ให้เหมาะสมกับสารตัวอย่างที่ต้องการเก็บ อย่างไรก็ตามหากต้องการเก็บสารตัวอย่างให้มีช่วงขององค์ประกอบที่กว้างขึ้น สามารถใช้ตัวดูดซับหลายชนิดในท่อเดียวกัน (multibed tube) ได้

ตารางที่ 2. 4 ชนิดของตัวดูดซับประเภทต่างๆ (cdsanalytical : online)

Type	Material	Optimum Molecular weight Range	Max. Operating Temperature (°C)	Surface Area (m <sup>2</sup> /g)
	Glass Beads	Semi-volatiles, Solid at room temperature	>350	<5
	Silica Gel	Low-boiling polar compounds	-	750
Porous Polymers	Tenax-TA	C <sub>6</sub> to C <sub>30</sub> , C <sub>2</sub> to C <sub>5</sub> depending on functional group	350	35
	Tenax-GR	Volatile organic compounds	350	
	HayeSep D	Low molecular weight compound	290	800
	Chromosorb 106	Low molecular weight	225	750
Carbonaceous Materials	Carbotrap	C <sub>5</sub> to C <sub>12</sub>	>400	100
	Carbotrap C	Heavy organics: PCBs, PNAs, other large molecules	>400	10
	Coconut Charcoal	C <sub>2</sub> to C <sub>5</sub> volatile organic compound	>400	510
Carbon Molecular Sieves	Carbosieve SIII	C <sub>2</sub> to C <sub>6</sub> volatile organic compounds	>400	820
	Carboxen 1000	C <sub>2</sub> to C <sub>6</sub> volatile organic compounds	>400	1200

## 2.7 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

L. Devi และคณะ (2005) ศึกษาพฤติกรรมการสลายตัวของทาร์ที่ได้จากกระบวนการแกซีฟิเคชันของไม้ปืช ที่อุณหภูมิ 850 องศาเซลเซียส ภายใต้เครื่องปฏิกรณ์แบบเบดนิ่ง (fixed bed reactor) ที่อุณหภูมิ 800 ถึง 900 องศาเซลเซียส ซึ่งใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา คือ dolomite และ untreated olivine โดยทำการศึกษาร้อยละการเปลี่ยนแปลงของความเข้มข้นของทาร์ ซึ่งได้ทำการแบ่งองค์ประกอบออกเป็น 5 class ดังนี้ class ที่ 1 คือ GC-undetectable, class ที่ 2 คือ heterocyclic compound เป็นทาร์ที่ประกอบด้วย hetero atom, class ที่ 3 คือ light aromatic hydrocarbon เป็นทาร์ที่ประกอบด้วยวงเบนซีน 1 วง, class ที่ 4 คือ light poly-aromatic hydrocarbon เป็นทาร์ที่ประกอบด้วยวงเบนซีน 2-3 วง และ class ที่ 5 คือ heavy poly-aromatic hydrocarbon เป็นทาร์ที่ประกอบด้วยวงเบนซีน 3 วงขึ้นไป จากผลการทดลองพบว่าทาร์ใน class ที่ 2 ซึ่งเป็น Heterocyclic compound มีร้อยละการเปลี่ยนของความเข้มข้นมากที่สุดคือ 100 รองลงมาคือน้ำมันทาร์ใน class ที่ 5, class ที่ 3 และ class ที่ 4 โดยมีร้อยละการเปลี่ยนของความเข้มข้นดังนี้คือ 90, 71 และ 56 ตามลำดับเมื่อใช้ตัวเร่งเป็น dolomite กับทราย นอกจากนี้ทาร์ใน class ที่ 4 โดยเฉพาะองค์ประกอบของแนฟทาลีน (naphthalene) จะมีค่าร้อยละการเปลี่ยนของความเข้มข้นติดลบ เมื่อใช้ตัวเร่งเป็น dolomite ทั้งนี้เนื่องมาจากโครงสร้างที่เป็น aromatic จึงมีความเสถียรค่อนข้างสูง ดังนั้นจึงสามารถสรุปได้ว่าทาร์ใน class ที่ 2 มีความว่องไวในการสลายตัวง่ายที่สุด ส่วนทาร์ใน class ที่ 4 โดยเฉพาะแนฟทาลีน (naphthalene) มีความว่องไวในการสลายตัวยากที่สุด

F. Ates และ M. A. Isikdag (2009) ศึกษากระบวนการไพโรไลซิสของซังข้าวโพดด้วยเครื่องปฏิกรณ์แบบเบดนิ่ง (fixed bed reactor) ที่อุณหภูมิ 300 ถึง 800 องศาเซลเซียส โดยทำการศึกษาอิทธิพลของอุณหภูมิต่อผลได้และองค์ประกอบของผลิตภัณฑ์ที่เป็นของเหลว จากผลการทดลองพบว่าที่อุณหภูมิสูงกว่า 600 องศาเซลเซียสจะให้ผลิตภัณฑ์ที่เป็นหลัก เนื่องจากที่อุณหภูมิสูงจะเร่งอัตราการเกิดปฏิกิริยา thermal cracking ซึ่งจะทำให้สารประกอบที่เป็นสายโซ่ยาวถูกแตกพันธะไปเป็นสารประกอบโมเลกุลเล็กๆมากขึ้น นอกจากนี้เมื่อเพิ่มอุณหภูมิจาก 300 เป็น 800 องศาเซลเซียส ส่งผลให้สารประกอบพวก phenolic ตัวอย่างเช่น phenol, alkyl phenol และ methoxy phenol มีปริมาณลดลงเนื่องจากที่อุณหภูมิสูงก่อให้เกิดปฏิกิริยาการแตกพันธะของออกซิเจนในโครงสร้าง นอกจากนี้ยังส่งผลให้สารประกอบพวก acidic และ carboxylic acid มีปริมาณลดลงด้วย เนื่องจากปริมาณออกซิเจนในโครงสร้างของน้ำมันลดลงนั่นเอง แต่อย่างไรก็

ตามที่อุณหภูมิสูงส่งผลให้องค์ประกอบของน้ำมันมีความเป็นอะโรมาติก (aromatic) มากขึ้น เนื่องจากการเพิ่มอุณหภูมิส่งผลให้ alkyl group หรือ oxygenated group ถูกแยกออกจากสารประกอบอะโรมาติก (aromatic compound) ก่อให้เกิดปฏิกิริยา cyclization และ isomerization ส่งผลให้ได้ผลิตภัณฑ์ที่เป็น polycyclic aromatic hydrocarbon เพิ่มขึ้น

J. Li และคณะ ได้ทำการศึกษาเส้นทางการสลายตัวของชีวมวล และวิเคราะห์แนวโน้มของการเปลี่ยนแปลงองค์ประกอบน้ำมัน ตลอดจนวิเคราะห์ความสัมพันธ์ระหว่างองค์ประกอบของน้ำมันและแก๊สผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นจากกระบวนการไพโรไลซิสในช่วงอุณหภูมิระหว่าง 500 ถึง 900 องศาเซลเซียส ของกากปาล์มน้ำมันในเครื่องปฏิกรณ์แบบเบดนิ่งสองชั้นตอน ผลการทดลองพบว่าเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นจาก 500 เป็น 900 องศาเซลเซียส ผลได้ของน้ำมันมีปริมาณลดลงในขณะที่ผลได้ของแก๊สผลิตภัณฑ์มีปริมาณเพิ่มขึ้น เมื่อทำการตรวจสอบองค์ประกอบในน้ำมัน พบว่าสัดส่วนของสารประกอบ oxygenated compounds มีค่าลดลงอย่างมาก ในขณะที่สารประกอบพวก polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) มีค่าเพิ่มขึ้น โดยแนวโน้มการเปลี่ยนแปลงขององค์ประกอบน้ำมันเป็นดังนี้คือ เมื่อเพิ่มอุณหภูมิจะก่อให้เกิด primary oil ซึ่งมีองค์ประกอบของออกซิเจนเป็นหลัก และจะถูกเปลี่ยนรูปไปเป็น secondary oil ซึ่งมีองค์ประกอบของ phenolics เป็นหลัก จากนั้นกลายเป็นสารประกอบอะโรมาติก หากอุณหภูมิยังคงเพิ่มสูงขึ้นอีกก็จะนำไปสู่การเกิด tertiary oil ซึ่งจะมีองค์ประกอบของ polycyclic aromatic hydrocarbons เป็นหลัก นอกจากนี้การเพิ่มอุณหภูมิเป็นการเร่งปฏิกิริยา secondary reaction ของน้ำมันก่อให้เกิดแก๊สผลิตภัณฑ์ โดยเฉพาะแก๊ส ไฮโดรเจน ( $H_2$ ) และคาร์บอนมอนอกไซด์ (CO)

S. Hosokai และคณะ (2005) ศึกษาความเหมาะสมของตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมินา (alumina) ต่อความสามารถในการแตกตัวทาร์หนัก (heavy tar) ซึ่งประกอบด้วยวงเบนซีนตั้งแต่ 3 วงขึ้นไป ที่มาจากกระบวนการไพโรไลซิสอย่างรวดเร็วของชี้อยู่ด้วย เครื่องปฏิกรณ์แบบ two-stage fixed bed reactor โดยทำการศึกษาผลของตัวเร่งปฏิกิริยาระหว่างซิลิกา (silica sand) กับอะลูมินา (alumina) ที่มีต่อผลิตภัณฑ์และปริมาณไฮโดรเจนที่ได้ จากผลการทดลองในสภาวะของกระบวนการรีฟอร์มมิงเชิงเร่งปฏิกิริยาด้วยไอน้ำ (steam reforming) ที่อุณหภูมิ 873 เคลวิน โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นอะลูมินา พบว่ามีทาร์เกิดขึ้นเพียงร้อยละ 0.8 แต่ให้ปริมาณไค้กสูงขึ้นเมื่อเปรียบเทียบกับการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นซิลิกา แสดงว่าอะลูมินามีความสามารถในการแตกตัวทาร์ (tar) เนื่องจากอะลูมินามีพื้นที่ผิวสูง และเมื่อศึกษาการเพิ่มอัตราส่วนระหว่างปริมาณชี้อยู่

กับปริมาณอะลูมินาต่อปริมาณและองค์ประกอบของผลิตภัณฑ์ที่ได้ ภายใต้สภาวะของกระบวนการรีฟอร์มมิงเชิงเร่งปฏิกิริยาด้วยไอน้ำ ที่อุณหภูมิ 1073 เคลวิน พบว่าเมื่อเพิ่มอัตราส่วนระหว่างปริมาณที่น้อยกว่าปริมาณอะลูมินามากขึ้น ปริมาณคาร์บอนมีค่าลดลงเหลือน้อยกว่าร้อยละ 0.01 ในการทดลองครั้งที่ 3 แต่จะให้ปริมาณโค้กและแก๊สไฮโดรเจนเพิ่มขึ้นตลอดการทดลอง เนื่องจากอะลูมินาส่งเสริมให้คาร์บอนรวมตัวกัน ได้แก๊สไฮโดรเจนและเกิดโค้กเกาะอยู่บนผิวของอะลูมินา ซึ่งโค้กที่เกิดขึ้นนี้จะทำหน้าที่เป็นแหล่งให้ความร้อน นอกจากนี้ยังพบว่ามีองค์ประกอบของธาตุโปแทสเซียม (K) และแคลเซียม (Ca) ที่อยู่ในที่น้อยกว่าถูกปลดปล่อยออกมาพร้อมกับไฮโดรเจนของคาร์และบางส่วนเกาะอยู่บนผิวของอะลูมินา จึงทำหน้าที่เป็นตัวเร่งในการแตกตัวคาร์บอนได้อีกทางหนึ่ง แต่อย่างไรก็ตามเมื่ออะลูมินาถูกปกคลุมด้วยโค้กก็จะไม่มีความสามารถในการแตกตัวคาร์บอน เช่น เบนซีน (benzene) และแนฟทาลิน (naphthalene) เป็นต้น

A. Dufour และคณะได้ทำการเปรียบเทียบเทคนิคการเก็บคาร์บอนที่เกิดจากกระบวนการไพโรไลซิส 2 แบบ คือ เทคนิคการดักจับคาร์บอนด้วยความเย็นคู่กับตัวทำละลาย (impinger method) และเทคนิคการดักจับคาร์บอนด้วยตัวดูดซับ (solid-phase adsorbent tube method) โดยเทคนิคการดักจับคาร์บอนด้วยความเย็นคู่กับตัวทำละลายนั้นเป็นเทคนิคที่ใช้กันทั่วไป ซึ่งตัวอย่างที่ได้จะถูกนำไปวิเคราะห์โดยการฉีดตัวอย่างในรูปของเหลว (liquid injection) ส่วนเทคนิคการดักจับคาร์บอนด้วยตัวดูดซับนั้นเป็นเทคนิคใหม่ที่นำมาประยุกต์ใช้ โดยการนำตัวดูดซับหลายชนิดใส่ลงในท่อเดียวกัน ซึ่งตัวอย่างที่ได้จะถูกนำไปคายซับด้วยความร้อน (thermal desorption) ซึ่งตัวอย่างที่ได้จากเทคนิคทั้งสองแบบจะถูกนำไปวิเคราะห์ด้วยเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี-แมสสเปกโตรเมตรี (GC/MS) ผลการทดลองพบว่า ในการวิเคราะห์เชิงปริมาณเทคนิคการดักจับคาร์บอนด้วยความเย็นคู่กับตัวทำละลายจะให้ผลดีมากกว่าเทคนิคการดักจับคาร์บอนด้วยตัวดูดซับ แต่อย่างไรก็ตามเทคนิคการดักจับคาร์บอนด้วยตัวดูดซับนี้มีข้อดีหลายประการคือ ไม่ต้องใช้ตัวทำละลาย สามารถตรวจวัดได้แม่นยำกว่า และองค์ประกอบภายในสารตัวอย่างก็สามารถแยกได้ง่ายกว่าด้วย นอกจากนี้เวลาที่ใช้ในการเก็บคาร์บอนลดลงจาก 1 ชั่วโมง (impinger method) เหลือเพียง 2-3 วินาที (solid-phase adsorbent tube method) เท่านั้น

สมฤทัย ขุนโสภา (2007) ศึกษาและพัฒนาเสถียรภาพของตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลสำหรับการแตกตัวคาร์บอนในกระบวนการแก๊สซิฟิเคชันของชีวมวลด้วยไอน้ำในเครื่องปฏิกรณ์แบบเบดนิ่ง โดยชีวมวลที่นำมาศึกษา คือ แกลบ ตัวแปรที่ทำการศึกษาคือ ชนิดของเบสออกไซด์ อุณหภูมิในการ

เผาตัวเร่งปฏิกิริยา และวิธีในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา แก๊สผลิตภัณฑ์ที่ได้นำมาวิเคราะห์องค์ประกอบด้วยเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลที่ปรับปรุงด้วยแมกนีเซียม (Mg) และเตรียมด้วยวิธีเคลือบฝังตามลำดับ (sequential impregnation) ผ่านการเผาที่อุณหภูมิ 950 องศาเซลเซียส จะช่วยเร่งปฏิกิริยาฟอร์มิ่งด้วยไอน้ำของมีเทนและปฏิกิริยาการแตกตัวของไฮโดรคาร์บอนและน้ำมันหยาบได้อย่างมีประสิทธิภาพ นอกจากนี้ยังพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาดังกล่าวมีเสถียรภาพสูงสำหรับการแตกตัวหยาบ เนื่องจากสามารถป้องกันการเกาะติดของคาร์บอนได้เป็นอย่างดีส่งผลให้ตัวเร่งปฏิกิริยาไม่เกิดการเสื่อมสภาพ การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาแบบเคลือบฝังตามลำดับ จะส่งผลให้ตัวเร่งปฏิกิริยามีประสิทธิภาพในการทำงานมากกว่าการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาแบบเคลือบฝังร่วม (co-impregnation) เมื่อทำการเพิ่มอุณหภูมิการเผา สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านการปรับปรุงประสิทธิภาพแล้ว พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาจะมีประสิทธิภาพในการทำงานเพิ่มสูงขึ้น ซึ่งจะให้ผลตรงกันข้ามกับตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลที่ไม่ผ่านการปรับปรุงประสิทธิภาพ

สุภชิตา เกริกโก้วล (2008) ศึกษาการแปรรูปทะเลลายปาล์มเปล่าเป็นเชื้อเพลิง ด้วยกระบวนการแกซีฟิเคชันด้วยไอน้ำ โดยมีตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{NiO}/\text{Al}_2\text{O}_3$  ช่วยในการสลายตัวของน้ำมันหยาบ (tar) ที่เกิดขึ้น ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลถูกปรับปรุงประสิทธิภาพด้วยแมกนีเซียมออกไซด์ ( $\text{MgO}$ ) และซีเรียมออกไซด์ ( $\text{CeO}_2$ ) โดยนำไปทดสอบประสิทธิภาพในเตาปฏิกรณ์แบบเบดนิ่ง (fixed bed reactor) จากผลการทดลองพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลที่ผ่านการปรับปรุงประสิทธิภาพด้วยแมกนีเซียม ( $\text{NiO}/\text{MgO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ) และซีเรียม ( $\text{NiO}/\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ) จะมีประสิทธิภาพในการสลายตัวน้ำมันหยาบ และมีเสถียรภาพสูงขึ้นเมื่อเปรียบเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาที่ไม่ได้ผ่านการปรับปรุง และเมื่อทำการศึกษาผลของอุณหภูมิในการแคลไซน์และเทคนิคการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีต่อเสถียรภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านการปรับปรุงประสิทธิภาพด้วยแมกนีเซียม แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 950 องศาเซลเซียส และเตรียมด้วยเทคนิคเคลือบฝังตามลำดับ ( $\text{NiO}/\text{MgO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ) จะมีเสถียรภาพสูงที่สุดเมื่อเปรียบเทียบกับ การปรับปรุงประสิทธิภาพด้วยซีเรียม ( $\text{NiO}/\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ) ทั้งนี้เนื่องมาจากการมีผลึกของแมกนีเซียมอะลูมินเนต ( $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ ) อยู่ในโครงสร้าง ซึ่งเป็นองค์ประกอบที่มีเสถียรภาพทางความร้อนสูง

