



ใบรับรองวิทยานิพนธ์  
บัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์

วิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต (วิศวกรรมเคมี)

ปริญญา

วิศวกรรมเคมี	วิศวกรรมเคมี
สาขา	ภาควิชา
เรื่อง	การปรับปรุงคุณภาพน้ำมันชีวมวลจากกากเมล็ดกาแฟด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา CoMo/MCM-41 และ CoMo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
	Upgrading of Bio-oil from Spent Coffee Grounds Using CoMo/MCM-41 and CoMo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Catalysts
นามผู้วิจัย	นางสาวรพรรณ ลาภยุติธรรม
ได้พิจารณาเห็นชอบโดย	
อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก	( ..... รองศาสตราจารย์อภิญญา ดวงจันทร์, Ph.D. .... )
อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม	( ..... รองศาสตราจารย์ไพศาล คงกาญจนาย, Ph.D. .... )
หัวหน้าภาควิชา	( ..... รองศาสตราจารย์อภิญญา ดวงจันทร์, Ph.D. .... )

บัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์รับรองแล้ว

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

คณบดีบัณฑิตวิทยาลัย

วันที่ ..... เดือน ..... พ.ศ. ....

สิงสิงอิ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์

วิทยานิพนธ์

เรื่อง

การปรับปรุงคุณภาพน้ำมันชีวมวลจากกากเมล็ดกาแฟ  
ด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา CoMo/MCM-41 และ CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Upgrading of Bio-oil from Spent Coffee Grounds  
Using CoMo/MCM-41 and CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalysts

โดย

นางสาวรพรรณ ลากษุติธรรม

เสนอ

บัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์  
เพื่อความสมบูรณ์แห่งปริญญาวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต (วิศวกรรมเคมี)

พ.ศ. 2557

ลิขสิทธิ์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์

วรพรรณ ลาภยูติธรรม 2557: การปรับปรุงคุณภาพน้ำมันชีวมวลจากกากเมล็ดกาแฟด้วย  
ตัวเร่งปฏิกิริยา CoMo/MCM-41 และ CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต  
(วิศวกรรมเคมี) สาขาวิศวกรรมเคมี ภาควิชาวิศวกรรมเคมี อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์  
หลัก: รองศาสตราจารย์อภิญญา ดวงจันทร์, Ph.D. 124 หน้า

งานวิจัยนี้ปรับปรุงคุณภาพน้ำมันชีวมวลที่ได้จากกระบวนการไพโรไลซิสแบบเร็วของ  
กากเมล็ดกาแฟที่ 550 องศาเซลเซียส นำผลิตภัณฑ์ของเหลวที่ได้ไปกลั่นแยกที่อุณหภูมิ 200  
องศาเซลเซียส ออกเป็น 2 ส่วน จากนั้นปรับปรุงคุณภาพน้ำมันส่วนหนัก (> 200 องศาเซลเซียส)  
ในปฏิกรณ์แบบกะโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาผสม CoMo/MCM-41 และ CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> พบว่า การ  
ปรับปรุงคุณภาพน้ำมันชีวมวลโดยกลั่นแยกน้ำมันส่วนเบาออกก่อนปรับปรุงคุณภาพน้ำมันส่วน  
หนักโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา ทำให้น้ำมันส่วนหนักมีค่าความร้อนสูงขึ้นกว่าการปรับปรุงคุณภาพ  
น้ำมันชีวมวลซึ่งมีทั้งน้ำมันส่วนเบาและส่วนหนักจาก 35.58 เป็น 37.05 เมกะจูลต่อกิโลกรัม  
จากนั้นทดลองปรับปรุงน้ำมันส่วนหนักด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาผสมร่วมกับการเติมเตทราลิน พบว่า  
น้ำมันมีค่าความร้อนเพิ่มขึ้น และมีค่าสูงที่สุด 41.83 เมกะจูลต่อกิโลกรัม ที่อุณหภูมิ 400 องศา  
เซลเซียส ความดันไฮโดรเจนเริ่มต้น 2 บรรยากาศ อัตราส่วนผสมของ CoMo/MCM-41 และ  
CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> โดยน้ำหนักที่ 1:3 ทำปฏิกิริยาเป็นเวลา 1 ชั่วโมง เมื่อนำมาวิเคราะห์หองค์ประกอบ  
ทางเคมีด้วยเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี-แมสสเปกโตรมิเตอร์ พบว่า การปรับปรุงคุณภาพด้วย  
ตัวเร่งปฏิกิริยาผสมทำให้เกิดการเปลี่ยนของสารประกอบกรด เอสเทอร์ ฟีนอลและแนฟทาลิน  
เป็นสารประกอบเบนซีน-โทลูอิน-ไซลีน และเมื่อวิเคราะห์ธาตุองค์ประกอบ พบว่า น้ำมันมี  
ปริมาณออกซิเจนและไนโตรเจนลดลง 39% และ 14% ตามลำดับ

Woraphan Larpyutithum 2014: Upgrading of Bio-oil from Spent Coffee Grounds Using CoMo/MCM-41 and CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalysts. Master of Engineering (Chemical Engineering), Major Field: Chemical Engineering, Department of Chemical Engineering. Thesis Advisor: Associate Professor Apinya Duangchan, Ph.D. 124 pages.

In this study, bio-oil was produced by fast pyrolysis of spent coffee grounds at 550°C, the liquid product from pyrolysis was distilled into two fractions at 200°C, then the heavy fraction (>200°C) was upgraded by using a mixture of CoMo/MCM-41 and CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in an autoclave reactor. The separation of light oil from heavy oil by distillation before upgrading by using the mixed catalysts increased the heating value of heavy oil from 35.58 (from upgrading of the total bio-oil) to 37.05 MJ/kg. In addition, upgrading of heavy oil by using the mixed catalysts and decalin increased the heating value, and the maximum heating value of the heavy fraction was 41.83 MJ/kg at 400°C, initial hydrogen pressure of 2 atm, the 1:3 weight ratio of CoMo/MCM-41 and CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts for 1 h of reaction time. The upgraded heavy oil was analyzed by GC-MS. The result showed that the upgrading by using the mixed catalysts converted some chemicals, such as acids, esters, phenols, and naphthalenes to benzene-xylene-toluene compounds. The elemental analysis results showed oxygen and nitrogen contents decreased by 39% and 14%, respectively.

---

Student's signature

Thesis Advisor's signature

## กิตติกรรมประกาศ

ขอขอบพระคุณ รศ.ดร.อภิญา ดวงจันทร์ อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก ที่กรุณาสละเวลามาให้คำปรึกษา แนะนำการวิจัย ตลอดจนให้ความเห็นเพื่อปรับปรุงแก้ไขการทำวิจัยให้มีความสมบูรณ์สำเร็จลุล่วงไปได้ด้วยดี และขอขอบพระคุณ รศ.ดร.ธงไชย โรหิตะดิษฐ ศรีนพคุณ ประธานกรรมการสอบ รศ.ดร.ไพศาล คงกาญจนาย อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วมและดร.พิพัฒน์ พิเชษฐพงษ์ ที่กรุณารับเชิญเป็นกรรมการสอบตลอดจนให้คำแนะนำ ข้อเสนอแนะและความเห็นที่เป็นประโยชน์ต่อการทำวิทยานิพนธ์ให้มีความสมบูรณ์ยิ่งขึ้น

ขอขอบพระคุณ สถาบันเทคโนโลยีนิวเคลียร์แห่งชาติ และดร.พิพัฒน์ พิเชษฐพงษ์ ที่กรุณาสนับสนุนมอบความอนุเคราะห์เครื่องมือไฟโรไลซิส เพื่อใช้ผลิตน้ำมันชีวมวลจากกากเมล็ดกาแฟ

ขอขอบพระคุณทุนวิจัยจากโครงการพัฒนานักศึกษาระดับปริญญาโทและปริญญาตรี สาขาวิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์ ภายใต้ศูนย์ความเป็นเลิศด้านเทคโนโลยีปิโตรเคมีและวัสดุ (PETRO-MAT)

ขอขอบพระคุณ ศ.ดร.ธราพงษ์ วิทิตสานต์ จากภาควิชาเคมีเทคนิค คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ที่กรุณาสนับสนุนมอบความอนุเคราะห์เครื่องปฏิกรณ์ที่ใช้ในการปรับปรุงคุณภาพน้ำมันที่ศูนย์ชีวมวล จ.สระบุรี

ขอขอบพระคุณเจ้าหน้าที่ห้องปฏิบัติการ ศูนย์วิจัย ปตท. วังน้อย ที่กรุณาอำนวยความสะดวกและช่วยเหลือในการใช้เครื่องมือวิเคราะห์ CHONS

สุดท้ายนี้ขอกราบขอบพระคุณบิดา มารดา รวมถึงผู้มีพระคุณทุกท่านที่อยู่เบื้องหลังที่ได้ให้กำลังใจ ให้คำปรึกษา คำแนะนำ และการสนับสนุนด้านต่างๆ รวมถึงพี่ๆ และเพื่อนๆ ที่ให้ความช่วยเหลือ คำแนะนำและเป็นกำลังใจเสมอมาจนสำเร็จการศึกษา

วรพรรณ ลาภยุดิธรรม

พฤศจิกายน 2557

## สารบัญ

	หน้า	
สารบัญ	(1)	
สารบัญตาราง	(3)	
สารบัญภาพ	(6)	
คำนำ	1	
วัตถุประสงค์	3	
การตรวจเอกสาร	5	
อุปกรณ์และวิธีการ	21	
อุปกรณ์	21	
วิธีการ	23	
ผลและวิจารณ์	30	
สรุปและข้อเสนอแนะ	69	
สรุป	69	
ข้อเสนอแนะ	70	
เอกสารและสิ่งอ้างอิง	71	
ภาคผนวก	79	
ภาคผนวก ก	การวิเคราะห์สมบัติโดยประมาณของกากเมล็ดกาแฟ	80
ภาคผนวก ข	การคำนวณการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา	84
ภาคผนวก ค	ข้อมูลการวิเคราะห์การดูดซับแก๊สใน ไตรเจนของตัวเร่งปฏิกิริยา	87
ภาคผนวก ง	การคำนวณพื้นที่ผิวที่ได้อุปรูปแบบ TPR	92
ภาคผนวก จ	ข้อมูลจากการวิเคราะห์ XRF แบบ mapping ของตัวเร่งปฏิกิริยา	95
ภาคผนวก ฉ	ข้อมูลการวิเคราะห์ SEM-EDS ของตัวเร่งปฏิกิริยา	98
ภาคผนวก ช	การคำนวณค่าความร้อนและพลังงานของน้ำมัน	106
ภาคผนวก ซ	การคำนวณดัชนีวัดประสิทธิภาพพร้อม	109
ภาคผนวก ฌ	ข้อมูลจากการวิเคราะห์ GC-MS ของน้ำมัน	111
ภาคผนวก ฎ	ค่าเฉลี่ยและส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐานจากการทดลองซ้ำ	121

สารบัญ (ต่อ)

หน้า

ประวัติการศึกษาและการทำงาน

124



## สารบัญตาราง

ตารางที่		หน้า
1	คุณสมบัติของน้ำมันชีวมวลโดยทั่วไป	9
2	องค์ประกอบทางเคมีแบบประมาณและแบบละเอียดของกากเมล็ดกาแฟ	30
3	พื้นที่ผิวจำเพาะแบบ BET ปริมาตรรูพรุนรวมและขนาดรูพรุนของตัวรองรับตัวเร่งปฏิกิริยา	34
4	องค์ประกอบธาตุในตัวเร่งปฏิกิริยาวิเคราะห์ด้วย EDS	39
5	องค์ประกอบธาตุในตัวเร่งปฏิกิริยาวิเคราะห์ด้วย XRF	39
6	ค่าความร้อนและพลังงานของน้ำมันชีวมวลที่ได้จากการปรับปรุงคุณภาพน้ำมันชีวมวลที่ไม่ได้กลั่นแยกโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาต่างๆ ทำปฏิกิริยาที่ 300 องศาเซลเซียส ความดันไฮโดรเจนเริ่มต้น 1 บรรยากาศ เป็นเวลา 1 ชั่วโมง	43
7	พลังงานที่ได้จากการปรับปรุงคุณภาพน้ำมันส่วนหนักโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาต่างๆ ทำปฏิกิริยาที่ 300 องศาเซลเซียส ความดันไฮโดรเจนเริ่มต้น 1 บรรยากาศ เป็นเวลา 1 ชั่วโมง	48
8	พลังงานที่ได้จากการปรับปรุงคุณภาพน้ำมันส่วนหนักโดยใช้เตกาลินร่วมกับตัวเร่งปฏิกิริยาต่างๆ ทำปฏิกิริยาที่ 300 องศาเซลเซียส ความดันไฮโดรเจนเริ่มต้น 1 บรรยากาศ เป็นเวลา 1 ชั่วโมง	59
9	ร้อยละ โดยน้ำหนักของธาตุองค์ประกอบและค่าความร้อนในน้ำมันที่ได้จากปรับปรุงคุณภาพโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา CoMo/MCM-41 ผสมกับ CoMo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ทำปฏิกิริยาที่ 300 องศาเซลเซียส ความดันไฮโดรเจนเริ่มต้น 1 บรรยากาศ เป็นเวลา 1 ชั่วโมง	60
10	พลังงานของน้ำมันที่ได้จากปรับปรุงคุณภาพน้ำมันส่วนหนักโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา CoMo/MCM-41 ผสมกับ CoMo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ร่วมกับการใช้เตกาลินในภาวะต่างๆ เป็นเวลา 1 ชั่วโมง	65

## สารบัญตาราง (ต่อ)

ตารางที่		หน้า
11	พลังงานของน้ำมันที่ได้จากปรับปรุงคุณภาพน้ำมันส่วนหนักโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา CoMo/MCM-41 ผสมกับ CoMo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ที่มีอัตราส่วนโดยน้ำหนักแตกต่างกัน ร่วมกับการใช้เตาหลอม ทำปฏิกิริยาที่ 400 องศาเซลเซียส ความดันไฮโดรเจนเริ่มต้น 2 บรรยากาศ เป็นเวลา 1 ชั่วโมง	68
<b>ตารางผนวกที่</b>		
ข1	สมบัติของโมเลกุลและอะตอมโลหะที่ใช้เตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา	85
ข2	ข้อมูลที่ใช้ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาแบบ incipient wetness	86
จ1	ผลของโครมาโทแกรมภาพผนวกที่ จ1 ประกอบด้วยชื่อธาตุ ร้อยละ โดยมวล ร้อยละ โดยอะตอมและความสูงพีค	96
จ2	ผลของโครมาโทแกรมภาพผนวกที่ จ2 ประกอบด้วยชื่อธาตุ ร้อยละ โดยมวล ร้อยละ โดยอะตอมและความสูงพีค	97
ฉ1	ผลของโครมาโทแกรมภาพผนวกที่ ฉ2 ประกอบด้วยชื่อธาตุ ร้อยละ โดยน้ำหนักและร้อยละ โดยอะตอม	100
ฉ2	ผลของโครมาโทแกรมภาพผนวกที่ ฉ4 ประกอบด้วยชื่อธาตุ ร้อยละ โดยน้ำหนักและร้อยละ โดยอะตอม	103
ฉ3	ผลของโครมาโทแกรมภาพผนวกที่ ฉ6 ประกอบด้วยชื่อธาตุ ร้อยละ โดยน้ำหนักและร้อยละ โดยอะตอม	105
ช1	ปริมาณ สัดส่วน และค่าความร้อนของวัฏภาคอินทรีย์และวัฏภาคน้ำของน้ำมันที่ได้จากปรับปรุงคุณภาพน้ำมันชีวมวลปริมาณ 20 กิโลกรัม	107
ชข1	ดัชนีชี้วัดประสิทธิภาพร่วม	110
ฌ1	ผลของโครมาโทแกรมภาพผนวกที่ ฌ1 ประกอบด้วยตำแหน่งพีคชื่อสารประกอบและปริมาณสาร	112

## สารบัญตาราง (ต่อ)

ตารางผนวกที่		หน้า
ฅ2	ผลของโครมาโทแกรมภาพผนวกที่ ฅ2 ประกอบด้วยตำแหน่งพีค ชื่อสารประกอบและปริมาณสาร	113
ฅ3	ผลของโครมาโทแกรมภาพผนวกที่ ฅ3 ประกอบด้วยตำแหน่งพีค ชื่อสารประกอบและปริมาณสาร	114
ฅ4	ผลของโครมาโทแกรมภาพผนวกที่ ฅ4 ประกอบด้วยตำแหน่งพีค ชื่อสารประกอบและปริมาณสาร	115
ฅ5	ผลของโครมาโทแกรมภาพผนวกที่ ฅ5 ประกอบด้วยตำแหน่งพีค ชื่อสารประกอบและปริมาณสาร	116
ฅ6	ผลของโครมาโทแกรมภาพผนวกที่ ฅ6 ประกอบด้วยตำแหน่งพีค ชื่อสารประกอบและปริมาณสาร	118
ฅ7	ผลของโครมาโทแกรมภาพผนวกที่ ฅ7 ประกอบด้วยตำแหน่งพีค ชื่อสารประกอบและปริมาณสาร	119
ฅ7	ผลของโครมาโทแกรมภาพผนวกที่ ฅ8 ประกอบด้วยตำแหน่งพีค ชื่อสารประกอบและปริมาณสาร	120
ญ1	ค่าเฉลี่ย (mean) และส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐาน (standard deviation, SD)	122

## สารบัญภาพ

ภาพที่		หน้า
1	โครงสร้างทางเคมีของสารประกอบหลักของชีวมวล	6
2	การเปลี่ยนแปลงองค์ประกอบระหว่างกระบวนการไพโรไลซิส	7
3	ความสัมพันธ์ระหว่างความหนืดและค่าความร้อนจากการเผาไหม้ ของเหลวที่ได้จากกระบวนการไพโรไลซิส	8
4	แผนภาพกระบวนการไพโรไลซิส	22
5	เครื่องกลั่นน้ำมัน	23
6	แผนภาพการติดตั้งอุปกรณ์ที่ใช้รีดิวซ์ตัวเร่งปฏิกิริยา	26
7	ปฏิกิริยาสำหรับปรับปรุงคุณภาพ (a) ภาพถ่ายปฏิกิริยา (b) แผนภาพ ปฏิกิริยา	27
8	ร้อยละโดยน้ำหนักของกากเมล็ดกาแฟจากการสลายตัวที่อุณหภูมิ ต่างๆ ในเครื่อง TGA อัตราการให้ความร้อน 20 องศาเซลเซียสต่อ นาที่ ภายใต้บรรยากาศไนโตรเจน	32
9	รูปแบบ XRD ของตัวเร่งปฏิกิริยา MCM-41 (วัดมุมต่ำ)	34
10	รูปแบบ TPR ของตัวเร่งปฏิกิริยา (a) CoMo/MCM-41 และ (b) CoMo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	35
11	ภาพ SEM ของตัวเร่งปฏิกิริยา CoMo/MCM-41 (a) กำลังขยาย 2,500 เท่า (b) กำลังขยาย 20,000 เท่า	37
12	ภาพ SEM ของตัวเร่งปฏิกิริยา CoMo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (a) กำลังขยาย 2,500 เท่า (b) กำลังขยาย 20,000 เท่า	37
13	น้ำมันชีวมวลที่ไม่ได้กลั่นแยกที่ได้จากการปรับปรุงโดยใช้ตัวเร่ง ปฏิกิริยา CoMo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> และตัวเร่งปฏิกิริยา CoMo/MCM-41 ผสมกับ CoMo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ทำปฏิกิริยาที่ 300 องศาเซลเซียส ความดันไฮโดรเจน เริ่มต้น 1 บรรยากาศ เป็นเวลา 1 ชั่วโมง	41

## สารบัญภาพ (ต่อ)

ภาพที่		หน้า
14	ร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์แบบแยกวัฏภาคที่ได้จากการปรับปรุงคุณภาพน้ำมันชีวมวลที่ไม่ได้กลั่นแยกโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาต่างๆ ทำปฏิกิริยาที่ 300 องศาเซลเซียส ความดันไฮโดรเจนเริ่มต้น 1 บรรยากาศ เป็นเวลา 1 ชั่วโมง	42
15	ค่าความร้อนที่ได้จากการปรับปรุงคุณภาพน้ำมันชีวมวลที่ไม่ได้กลั่นแยกโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาต่างๆ ทำปฏิกิริยาที่ 300 องศาเซลเซียส ความดันไฮโดรเจนเริ่มต้น 1 บรรยากาศ เป็นเวลา 1 ชั่วโมง	44
16	น้ำมันที่ได้จากการปรับปรุงคุณภาพน้ำมันชีวมวล (a) ที่กลั่นแยกช่วงจุดเดือดต่ำกว่าถึง 200 องศาเซลเซียส (b) ที่ไม่ได้กลั่นแยกและ (c) ที่กลั่นแยกช่วงจุดเดือดสูงกว่า 200 องศาเซลเซียส โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา CoMo/MCM-41 ผสมกับ CoMo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ทำปฏิกิริยาที่ 300 องศาเซลเซียส ความดันไฮโดรเจนเริ่มต้น 1 บรรยากาศ เป็นเวลา 1 ชั่วโมง	45
17	ร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการปรับปรุงคุณภาพน้ำมันส่วนหนักโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาต่างๆ ทำปฏิกิริยาที่ 300 องศาเซลเซียส ความดันไฮโดรเจนเริ่มต้น 1 บรรยากาศ เป็นเวลา 1 ชั่วโมง	46
18	ค่าความร้อนที่ได้จากการปรับปรุงคุณภาพน้ำมันส่วนหนักโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาต่างๆ ทำปฏิกิริยาที่ 300 องศาเซลเซียส ความดันไฮโดรเจนเริ่มต้น 1 บรรยากาศ เป็นเวลา 1 ชั่วโมง	47
19	องค์ประกอบในน้ำมันที่ได้จากการปรับปรุงคุณภาพน้ำมันส่วนหนักโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาต่างๆ ทำปฏิกิริยาที่ 300 องศาเซลเซียส ความดันไฮโดรเจนเริ่มต้น 1 บรรยากาศ เป็นเวลา 1 ชั่วโมง	49
20	แนวทางการเกิดปฏิกิริยาคีออกซิเจเนชันของเอสเทอร์เป็นสารประกอบอะโรมาติก	50
21	ปฏิกิริยาคีออกซิเจเนชันโดยตรงของฟินอลเป็นเบนซีน	51

## สารบัญภาพ (ต่อ)

ภาพที่		หน้า
22	องค์ประกอบในวัฏภาคอินทรีย์ที่ได้จากการปรับปรุงคุณภาพน้ำมันที่ไม่ได้กลั่นแยกด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา CoMo/MCM-41 ผสมกับ CoMo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ทำปฏิกิริยาที่ 300 องศาเซลเซียส ความดันไฮโดรเจนเริ่มต้น 1 บรรยากาศ เป็นเวลา 1 ชั่วโมง	53
23	องค์ประกอบในวัฏภาคน้ำที่ได้จากการปรับปรุงคุณภาพน้ำมันที่ไม่ได้กลั่นแยกด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา CoMo/MCM-41 ผสมกับ CoMo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ทำปฏิกิริยาที่ 300 องศาเซลเซียส ความดันไฮโดรเจนเริ่มต้น 1 บรรยากาศ เป็นเวลา 1 ชั่วโมง	54
24	ร้อยละผลได้จากการปรับปรุงคุณภาพน้ำมันส่วนหนักโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาต่างๆ แบบไม่ใช้และใช้เดคาลิน ทำปฏิกิริยาที่ 300 องศาเซลเซียส ความดันไฮโดรเจนเริ่มต้น 1 บรรยากาศ เป็นเวลา 1 ชั่วโมง (a) น้ำมัน (b) แก๊สและ (c) ชาร์	56
25	ค่าความร้อนที่ได้จากการปรับปรุงคุณภาพน้ำมันส่วนหนักด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา CoMo/MCM-41 ผสมกับ CoMo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> แบบไม่ใช้และใช้เดคาลิน ทำปฏิกิริยาที่ 300 องศาเซลเซียส ความดันไฮโดรเจนเริ่มต้น 1 บรรยากาศ เป็นเวลา 1 ชั่วโมง	59
26	อัตราส่วนโดยโมล O/C และ H/C ของน้ำมันที่ได้จากการปรับปรุงคุณภาพด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา CoMo/MCM-41 ผสมกับ CoMo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> แบบไม่ใช้และใช้เดคาลิน ทำปฏิกิริยาที่ 300 องศาเซลเซียส ความดันไฮโดรเจนเริ่มต้น 1 บรรยากาศ เป็นเวลา 1 ชั่วโมง	61
27	การถ่ายโอนอะตอมไฮโดรเจนจากเดคาลินเป็นเนฟทาลีน	62
28	ร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการปรับปรุงคุณภาพน้ำมันส่วนหนักด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา CoMo/MCM-41 ผสมกับ CoMo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ร่วมกับการใช้เดคาลิน ทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิต่างๆ ความดันไฮโดรเจนเริ่มต้น 1 บรรยากาศ เป็นเวลา 1 ชั่วโมง	63

## สารบัญภาพ (ต่อ)

ภาพที่		หน้า
29	ร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการปรับปรุงคุณภาพน้ำมันส่วนหนักด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา CoMo/MCM-41 ผสมกับ CoMo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ร่วมกับการใช้แคลซิน ทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิต่างๆ ความดันไฮโดรเจนเริ่มต้น 2 บรรยากาศ เป็นเวลา 1 ชั่วโมง	63
30	ค่าความร้อนที่ได้จากการปรับปรุงคุณภาพน้ำมันส่วนหนักด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา CoMo/MCM-41 ผสมกับ CoMo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ร่วมกับการใช้แคลซิน ทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิต่างๆ ความดันไฮโดรเจนเริ่มต้น 1 และ 2 บรรยากาศ เป็นเวลา 1 ชั่วโมง	64
31	ร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการปรับปรุงคุณภาพน้ำมันส่วนหนักด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา CoMo/MCM-41 ผสมกับ CoMo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ที่อัตราส่วนโดยน้ำหนักต่างๆ ร่วมกับการใช้แคลซิน ทำปฏิกิริยาที่ 400 องศาเซลเซียส ความดันไฮโดรเจนเริ่มต้น 2 บรรยากาศเป็นเวลา 1 ชั่วโมง	67
32	ค่าความร้อนที่ได้จากการปรับปรุงคุณภาพน้ำมันส่วนหนักด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา CoMo/MCM-41 ผสมกับ CoMo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ที่อัตราส่วนโดยน้ำหนักต่างๆ ร่วมกับการใช้แคลซิน ทำปฏิกิริยา 400 องศาเซลเซียส ความดันไฮโดรเจนเริ่มต้น 2 บรรยากาศ เป็นเวลา 1 ชั่วโมง	67
ภาพผนวกที่		
ค1	ไอโซเทอมการดูดซับและการกระจายตัวขนาดรูพรุนของ MCM-41	89
ค2	ไอโซเทอมการดูดซับและการกระจายตัวขนาดรูพรุนของ Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	91
ง1	พื้นที่ผิวของรูปแบบ TPR ตัวเร่งปฏิกิริยา CoMo/MCM-41	93
ง2	พื้นที่ผิวของรูปแบบ TPR ตัวเร่งปฏิกิริยา CoMo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	94
จ1	โครมาโทแกรม XRF ของตัวเร่งปฏิกิริยา CoMo/MCM-41	96
จ2	โครมาโทแกรม XRF ของตัวเร่งปฏิกิริยา CoMo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	97

## สารบัญภาพ (ต่อ)

ภาพผนวกที่		หน้า
ฉ1	ภาพ SEM ของตัวเร่งปฏิกิริยา CoMo/MCM-41 ที่กำลังขยาย 5,000 เท่า	99
ฉ2	โครมาโทแกรม EDS ของตัวเร่งปฏิกิริยา CoMo/MCM-41 ในภาพผนวกที่ ฉ1	99
ฉ3	ภาพ SEM ของตัวเร่งปฏิกิริยา CoMo/MCM-41 ที่กำลังขยาย 2,500 เท่า	101
ฉ4	โครมาโทแกรม EDS ของตัวเร่งปฏิกิริยา CoMo/MCM-41 ในภาพผนวกที่ ฉ3	102
ฉ5	ภาพ SEM ของตัวเร่งปฏิกิริยา CoMo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ที่กำลังขยาย 2,500 เท่า	104
ฉ6	โครมาโทแกรม EDS ของตัวเร่งปฏิกิริยา CoMo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ในภาพผนวกที่ ฉ5	104
ฉ1	โครมาโทแกรมองค์ประกอบสารส่วนวัฏภาคอินทรีย์ที่ได้จากการปรับปรุงคุณภาพน้ำมันชีวมวลที่ไม่ได้กลั่นแยกโดยไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ 300 องศาเซลเซียส ความดันไฮโดรเจนเริ่มต้น 1 บรรยากาศ เป็นเวลา 1 ชั่วโมง	112
ฉ2	โครมาโทแกรมองค์ประกอบสารส่วนวัฏภาคอินทรีย์ที่ได้จากการปรับปรุงคุณภาพน้ำมันชีวมวลที่ไม่ได้กลั่นแยกโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาผสม CoMo/MCM-41 และ CoMo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ที่ 300 องศาเซลเซียส ความดันไฮโดรเจนเริ่มต้น 1 บรรยากาศ เป็นเวลา 1 ชั่วโมง	113
ฉ3	โครมาโทแกรมองค์ประกอบสารส่วนวัฏภาคน้ำที่ได้จากการปรับปรุงคุณภาพน้ำมันชีวมวลที่ไม่ได้กลั่นแยกโดยไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา ที่ 300 องศาเซลเซียส ความดันไฮโดรเจนเริ่มต้น 1 บรรยากาศ เป็นเวลา 1 ชั่วโมง	114

## สารบัญภาพ (ต่อ)

ภาพผนวกที่		หน้า
ฅ4	โครมาโทแกรมองค์ประกอบสารส่วนวัฏภาคน้ำที่ได้จากการปรับปรุงคุณภาพน้ำมันซีมวลที่ไม่ได้กลั่นแยกโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาผสม CoMo/MCM-41 และ CoMo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ที่ 300 องศาเซลเซียส ความดันไฮโดรเจนเริ่มต้น 1 บรรยากาศ เป็นเวลา 1 ชั่วโมง	115
ฅ5	โครมาโทแกรมองค์ประกอบสารในน้ำมันส่วนหนักจากการกลั่นแยกตามจุดเดือดที่ได้จากการปรับปรุงคุณภาพโดยไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ 300 องศาเซลเซียส ความดันไฮโดรเจนเริ่มต้น 1 บรรยากาศ เป็นเวลา 1 ชั่วโมง	116
ฅ6	โครมาโทแกรมองค์ประกอบสารในน้ำมันส่วนหนักจากการกลั่นแยกตามจุดเดือดที่ได้จากการปรับปรุงคุณภาพโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา CoMo/MCM-41 ที่ 300 องศาเซลเซียส ความดันไฮโดรเจนเริ่มต้น 1 บรรยากาศ เป็นเวลา 1 ชั่วโมง	118
ฅ7	โครมาโทแกรมองค์ประกอบสารในน้ำมันส่วนหนักจากการกลั่นแยกตามจุดเดือดที่ได้จากการปรับปรุงคุณภาพโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา CoMo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ที่ 300 องศาเซลเซียส ความดันไฮโดรเจนเริ่มต้น 1 บรรยากาศ เป็นเวลา 1 ชั่วโมง	119
ฅ8	โครมาโทแกรมองค์ประกอบสารในน้ำมันส่วนหนักจากการกลั่นแยกตามจุดเดือดที่ได้จากการปรับปรุงคุณภาพโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาผสม CoMo/MCM-41 และ CoMo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ที่ 300 องศาเซลเซียส ความดันไฮโดรเจนเริ่มต้น 1 บรรยากาศ เป็นเวลา 1 ชั่วโมง	120

## การปรับปรุงคุณภาพน้ำมันชีวมวลจากกากเมล็ดกาแฟ ด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา CoMo/MCM-41 และ CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

### Upgrading of Bio-oil from Spent Coffee Grounds Using CoMo/MCM-41 and CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalysts

#### คำนำ

เศษไม้ วัสดุเหลือทิ้งทางการเกษตร ขยะมูลฝอยเทศบาล มูลสัตว์ ของเสียจากการแปรรูปอาหาร พืชน้ำและสาหร่าย จัดเป็นแหล่งชีวมวลซึ่งเป็นแหล่งพลังงานทดแทนที่สำคัญ เนื่องจากมีปริมาณซัลเฟอร์ต่ำ เป็นพลังงานที่สะอาดและมีความน่าสนใจมาก เนื่องจากประเทศไทยเป็นประเทศเกษตรกรรมจึงมีชีวมวลเหล่านี้มาก ชีวมวลสามารถเปลี่ยนเป็นน้ำมันชีวมวลได้ด้วยการกระบวนการไพโรไลซิส คือ การสลายตัวด้วยความร้อนในที่อับออกซิเจน แต่อย่างไรก็ตามน้ำมันชีวมวลยังมีข้อเสีย คือ มีความหนืดสูง ไม่เสถียร มีความเป็นกรด ทำให้เกิดการกัดกร่อนสูงและมีองค์ประกอบทางเคมีที่ซับซ้อน จึงยังไม่สามารถนำมาใช้ประโยชน์ได้อย่างมีประสิทธิภาพ

กระบวนการที่ใช้ในการปรับปรุงคุณภาพน้ำมันชีวมวล ได้แก่ ไฮโดรดีออกซิจีเนชัน (hydrodeoxygenation, HDO) การแตกตัวโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา (catalytic cracking) การสกัดน้ำมันชีวมวลทางเคมี (extracting chemicals from the bio-oil) และเอสเทอริฟิเคชัน (esterification) เป็นต้น ปฏิกิริยาไฮโดรดีออกซิจีเนชันเป็นกระบวนการบำบัดโดยไฮโดรเจนด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งเป็นเทคนิคที่ดีในการเพิ่มความเสถียรของน้ำมันชีวมวล โดยการกำจัดออกซิเจนออก (Zhang *et al.*, 2005) ตัวอย่างตัวเร่งปฏิกิริยา เช่น นิกเกิล-โมลิบดีนัมหรือโคบอลต์-โมลิบดีนัมบนตัวรองรับอะลูมินา และ Xu *et al.* (2010) ได้ศึกษาประสิทธิภาพของ MoNi/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ในการปรับปรุงน้ำมันที่เสถียร พบว่า น้ำมันมีค่า pH ลดลง ปริมาณ H และค่าความร้อนเพิ่มขึ้น ส่วนการเลือกใช้ตัวรองรับจากการทดลองผลิตน้ำมันชีวมวลจากไม้สปรูซ (spruce) Adam *et al.* (2006) พบว่า MCM-41 มีผลในการเพิ่มคุณภาพของน้ำมัน ลดปริมาณผลิตภัณฑ์ที่ไม่ต้องการ ได้แก่ กรดคาร์บอนิลและพอลิไซคลิกอะโรมาติกไฮโดรคาร์บอนและเพิ่มผลิตภัณฑ์ที่ต้องการ ได้แก่ ไฮโดรคาร์บอน แอลกอฮอล์ และฟีนอล

งานวิจัยนี้ต้องการปรับปรุงคุณภาพน้ำมันชีวมวลภายใต้ความดันบรรยากาศไฮโดรเจน โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา CoMo บน MCM-41 และ  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> เนื่องจาก MCM-41 มีรูพรุนแบบเมโซพอร์ (mesopore) เหมาะกับการลดขนาดของน้ำมัน และทำให้การกระจายตัวของโลหะบนตัวรองรับที่มีตำแหน่งกรดบรอนสเตคสูง ส่วนโลหะโคบอลต์และโมลิบดีนัมเพื่อช่วยเพิ่มคุณภาพของน้ำมันที่ได้ นอกจากนี้ศึกษาการปรับปรุงคุณภาพน้ำมันชีวมวลด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาผสมแล้ว งานวิจัยนี้ยังสนใจศึกษาผลของตัวเร่งปฏิกิริยาต่อการปรับปรุงคุณภาพน้ำมันแต่ละส่วนตามช่วงจุดเดือดของน้ำมันชีวมวลและการเติมไฮโดรเจนด้วยสารละลายที่ให้ไฮโดรเจน (hydrogen donor solvent) ได้แก่ เตคาลิน



## วัตถุประสงค์

1. ผลิตน้ำมันชีวมวลจากกากเมล็ดกาแฟโดยกระบวนการไพโรไลซิสแบบเร็ว
2. ศึกษาการปรับปรุงคุณภาพน้ำมันชีวมวลจากกากเมล็ดกาแฟด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยา CoMo/MCM-41 และ CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>
3. ศึกษาผลของกลิ่นแยกน้ำมันตามช่วงจุดเดือดต่อการปรับปรุงคุณภาพน้ำมันชีวมวลจากกากเมล็ดกาแฟ
4. ศึกษาผลของการใช้เดคาลิน (decalin) ในการปรับปรุงคุณภาพน้ำมันชีวมวลจากกากเมล็ดกาแฟ
6. หากภาวะที่เหมาะสมในการปรับปรุงคุณภาพน้ำมันชีวมวลจากกากเมล็ดกาแฟในงานวิจัยนี้ได้แก่ อุณหภูมิ ความดัน ไฮโดรเจนเริ่มต้นและอัตราส่วนโดยน้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยาผสม

## ขอบเขตของงานวิจัย

1. ผลิตน้ำมันชีวมวลจากกากเมล็ดกาแฟที่ได้จากร้านกาแฟสดอินทนิล โดยวิธีไพโรไลซิสแบบเร็วด้วยปฏิกรณ์แบบท่อขับเคลื่อนด้วยสกรู
2. ปรับปรุงคุณภาพน้ำมันชีวมวลภายใต้บรรยากาศไฮโดรเจนโดยใช้ปฏิกรณ์แบบกะ
3. เปรียบเทียบผลการปรับปรุงคุณภาพน้ำมันชีวมวลทั้งหมดและในแต่ละสัดส่วนตามช่วงจุดเดือด คือ ตั้งแต่จุดเริ่มเดือดถึง 200 องศาเซลเซียส และมากกว่า 200 องศาเซลเซียส
4. เตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา CoMo บน MCM-41 และบน Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ที่มีร้อยละ โดยน้ำหนักของ CoMo บนตัวรองรับ เท่ากับ 5 ด้วยวิธี incipient wetness
5. ใช้ MCM-41 ที่เตรียมได้จากวิธีโซลเจลตามวิธีของ Chamnankid *et al.* (2011)

6. ใช้  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  จากการค้าเกรดห้องปฏิบัติการ

### ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

ได้น้ำมันชีวมวลพลังงานทางเลือกที่มีประสิทธิภาพสูงขึ้น คือ มีค่าความร้อนสูงขึ้นและมีปริมาณออกซิเจนในน้ำมันลดลง



## การตรวจเอกสาร

### ชีวมวล

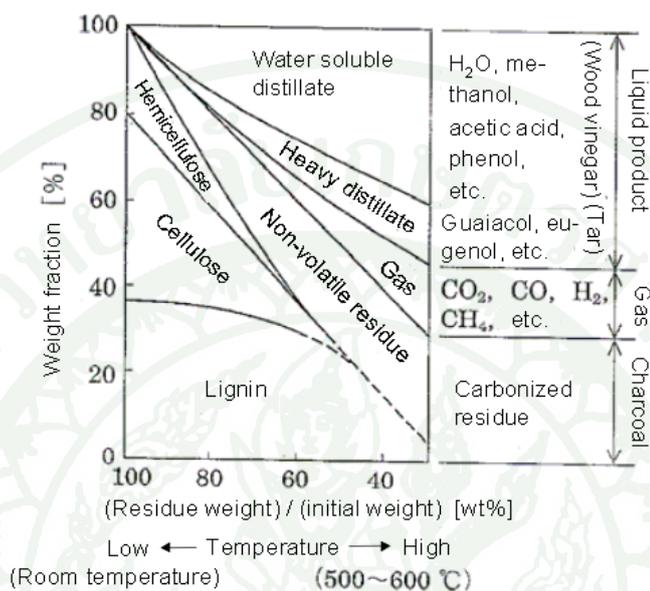
ชีวมวล หมายถึง วัตถุหรือสสารที่ได้จากสิ่งมีชีวิต เช่น ข้าวสาร รำ แกลบ ฟางข้าวและมูลสัตว์ เป็นต้น นอกจากนี้ชีวมวลอาจหมายถึงแหล่งกักเก็บพลังงาน เนื่องจากพืชต้องอาศัยแสงอาทิตย์ในการสังเคราะห์แสงและเจริญเติบโต ชีวมวลที่เป็นของแข็ง เช่น เศษไม้ ข้าวโพดและต้นอ้อย และที่มีสภาพเป็นของเหลว เช่น นํ้ายางพาราและนํ้ามันพืช ในงานวิจัยนี้ใช้ชีวมวลจากเศษวัสดุที่เหลือใช้จากการแปรรูปผลผลิตทางการเกษตรหรือจากการเก็บเกี่ยว

ชีวมวลแต่ละชนิดมีองค์ประกอบที่แตกต่างกัน การทราบถึงปริมาณขององค์ประกอบในชีวมวลมีความสำคัญ เนื่องจากเมื่อนำชีวมวลมาผ่านกระบวนการเปลี่ยนแปลงทางความร้อนได้เป็นเชื้อเพลิงสำหรับให้พลังงาน เชื้อเพลิงที่ได้จะมีองค์ประกอบทางเคมีที่แตกต่างกันตามองค์ประกอบของชีวมวล ชีวมวลทั่วไปประกอบด้วยเซลลูโลส (cellulose) เฮมิเซลลูโลส (hemicellulose) และลิกนิน (lignin) (1) เซลลูโลส มีสูตรโมเลกุลคือ  $(C_6H_{10}O_5)_n$  เมื่อ  $n$  คือ ดีกรีพอลิเมอร์ไรเซชัน  $n$  มีค่า 3-10 เซลลูโลสเป็นพอลิแซคคาไรด์ที่ดึกกุลโคสเชื่อมต่อกันด้วยพันธะเบต้ากลูโคซิดิก เมื่อนำมาไฮโดรไลซิสจะได้ดึกกุลโคส (โมโนแซคคาไรด์) และบางส่วนได้เซลลูไบโอส (ไดแซคคาไรด์) (2) เฮมิเซลลูโลส มีสูตรโมเลกุลโดยเฉลี่ยคือ  $(C_5H_8O_4)_n$  โดย  $n$  จะมีค่า 50-200 เฮมิเซลลูโลสส่วนมากเป็นพอลิแซคคาไรด์ที่มีหน่วยของคาร์บอนเท่ากับ 5 โมโนแซคคาไรด์ รวมถึงดีไซโลสและดีอะราไบโนส และบางส่วนที่มีหน่วยของคาร์บอนเท่ากับ 6 โมโนแซคคาไรด์ รวมถึงดีแมนโนส ดีกาแลคโตสและดึกกุลโคส โดยโครงสร้างของเฮมิเซลลูโลสจะเล็กกว่าเซลลูโลส ส่วนมากสามารถสลายได้ในสารละลายเบส (3) ลิกนินมีโครงสร้างเป็นสามมิติ ซึ่งมีความซับซ้อนประกอบด้วยหน่วยของฟีนิลโพรเพนและอนุพันธ์ มีคุณสมบัติในการสลายตัวด้วยจุลชีพหรือสารเคมีได้ยาก โครงสร้างทางเคมีของเซลลูโลส เฮมิเซลลูโลสและลิกนินดังแสดงในภาพที่ 1

ชีวมวลสามารถนำไปใช้เป็นเชื้อเพลิงโดยตรงหรือเปลี่ยนให้เป็นเชื้อเพลิงในรูปแบบอื่น ๆ โดยอาศัยเทคโนโลยีในหลายรูปแบบ ซึ่งในงานวิจัยนี้ได้เลือกการแปรรูปชีวมวลเป็นเชื้อเพลิงเหลวโดยอาศัยกระบวนการไพโรไลซิส ซึ่งเป็นกระบวนการเปลี่ยนแปลงองค์ประกอบทางเคมีโดยใช้ความร้อน เนื่องจากมีข้อดีหลายประการเมื่อเทียบกับการแปรรูปโดยวิธีอื่นในแง่ของปริมาณและคุณภาพของผลิตภัณฑ์ที่ได้



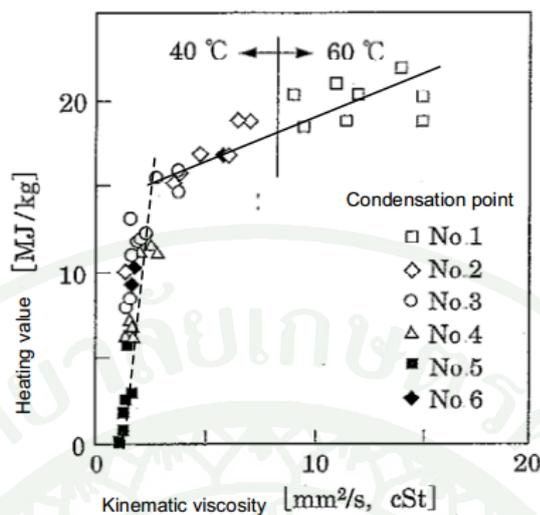
ในปฏิกรณ์ลดลง กรณีต้องการให้ผลิตภัณฑ์เป็นของเหลวมากขึ้น จะทำการไพโรไลซิสแบบเร็ว หรือไพโรไลซิสแบบแฟลช



ภาพที่ 2 การเปลี่ยนแปลงองค์ประกอบระหว่างกระบวนการไพโรไลซิส

ที่มา: Miura (2002)

ผลิตภัณฑ์ที่ได้จากกระบวนการไพโรไลซิส ได้แก่ ของเหลว แก๊สและชาร์ โดยของเหลว ได้จากความชื้นจากชีวมวล (8-40 %) จากน้ำที่เกิดจากปฏิกิริยา (14-17 %) และจากของผสมระหว่าง น้ำและสารอินทรีย์มีขี้ว โดยค่าความร้อนสูงสุดที่ได้จะมีค่าประมาณ 12.5-21 เมกะจูลต่อกิโลกรัม ความสัมพันธ์ระหว่างความหนืดและค่าความร้อนของผลิตภัณฑ์ของเหลวที่ได้แสดงในภาพที่ 3 เมื่อความชื้นสูงทำให้ความหนืดลดลงและค่าความร้อนลดลง นอกจากนี้ส่วนของเหลวดังกล่าวจะไม่เสถียรต่อปฏิกิริยา เนื่องจากมีองค์ประกอบที่เป็นสารประกอบออกซิเจนเตด (oxygenated compounds) ทำให้น้ำมันชีวมวลที่ได้จำเป็นต้องผ่านการปรับปรุงก่อนที่จะนำไปใช้เป็นเชื้อเพลิง แก๊สที่ได้จากการไพโรไลซิสจะประกอบไปด้วยคาร์บอนไดออกไซด์ คาร์บอนมอนอกไซด์ และไฮโดรเจนจำนวนมาก รวมถึงพวกไฮโดรคาร์บอนที่มี C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub> ซึ่งสามารถใช้เป็นเชื้อเพลิงในการเผาไหม้ได้ ส่วนชาร์มีค่าความร้อนมากกว่า 32 เมกะจูลต่อกิโลกรัม เหมาะสำหรับการใช้เป็นวัตถุดิบตั้งต้นในการผลิตถ่านกัมมันต์ แต่อย่างไรก็ตามส่วนมากชาร์มักใช้เป็นเชื้อเพลิงสำหรับกระบวนการไพโรไลซิส



ภาพที่ 3 ความสัมพันธ์ระหว่างความหนืดและค่าความร้อนจากการเผาไหม้ของเหลวที่ได้จากกระบวนการไพโรไลซิส

ที่มา: Miura (2002)

### คุณสมบัติน้ำมันชีวมวลที่ได้จากกระบวนการไพโรไลซิส

น้ำมันชีวมวลที่ได้จากการไพโรไลซิสเป็นของเหลวที่มีสีน้ำตาลแดงและมีกลิ่นฉุน มีคุณสมบัติทางกายภาพแสดงดังตารางที่ 1 น้ำมันที่ได้ประกอบด้วยส่วนต่างๆที่ได้จากสารประกอบออกซิเจนเตตของชีวมวลเริ่มต้น (องค์ประกอบหลัก ได้แก่ เซลลูโลส เฮมิเซลลูโลสและลิกนิน) น้ำมันประกอบด้วยออกซิเจน 35-45 wt% ของมวลแห้ง น้ำมันชีวมวลจะมีค่าความร้อนค่อนข้างต่ำเมื่อเทียบกับเชื้อเพลิงฟอสซิล (น้ำมันชีวมวลจะเกิดการเผาไหม้เพียงบางส่วน) นอกจากนี้ยังมีสมบัติเป็นกรด (pH ประมาณ 3) ค่อนข้างมีขี้และไม่เสถียรต่อความร้อน ทำให้เป็นปัญหาในการเก็บรักษา

### ตารางที่ 1 คุณสมบัติของน้ำมันซีมวลโดยทั่วไป

คุณสมบัติ	ค่าที่ได้
ปริมาณความชื้น (wt%)	15-30
pH	2.8-4.0
ค่าความถ่วงจำเพาะ	1.1-1.2
การวิเคราะห์องค์ประกอบธาตุ (wt%)	
C	55-64
H	5-8
O	27-40
N	0.05-1.0
เถ้า (wt%)	0.03-0.30
ค่าความร้อนสูงสุด (เมกะจูลต่อกิโลกรัม)	16-26
ความหนืดที่ 40°C และน้ำ 25% (cP)	25-100

ที่มา: Sadaka and Boateng (2009)

เนื่องจากน้ำมันซีมวลประกอบด้วยสารที่ว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาจำนวนมาก น้ำมันจึงไม่เสถียรทำให้เกิดการแยกชั้นและเกิดของแข็งระหว่างการเก็บรักษา การแยกชั้นจะเกิดมากขึ้นเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นและเกิดเร็วขึ้นเมื่อปริมาณน้ำในน้ำมันลดลง การเกิดพอลิเมอร์ไฮดรอกซีที่รุนแรงของน้ำมันจะทำให้เกิดขาร์ การกลั่นแม่ที่อับอากาศก็เป็นสาเหตุให้เกิดการเปลี่ยนแปลงทางเคมีที่ไม่พึงประสงค์ทำให้เกิดกากของแข็ง

คุณสมบัติที่จำเป็นต้องปรับปรุงเพื่อให้ไขมันไพโรไลซิสเหมาะสมใช้เป็นเชื้อเพลิงสำหรับการขนส่งดังต่อไปนี้

- ลดความเป็นกรด
- เพิ่มค่าความร้อน
- ลดความหนืด
- ปรับปรุงความสามารถในการละลายให้เข้ากับเชื้อเพลิงฟอสซิล

- ลดการเกิดของแข็งระหว่างการให้ความร้อนและการเก็บรักษา

ปฏิกิริยาไฮโดรไดออกซิเจเนชันเป็นเทคนิคหนึ่งที่ใช้ในการปรับปรุงคุณภาพน้ำมันชีวมวลให้เป็นไปตามวัตถุประสงค์ข้างต้น

### ปฏิกิริยาไฮโดรไดออกซิเจเนชัน

ปฏิกิริยาไฮโดรไดออกซิเจเนชันเกิดขึ้นเมื่อทำการเพิ่มอุณหภูมิและใช้ร่วมกับตัวเร่งปฏิกิริยาและแก๊สไฮโดรเจน จากผลการทดลองเบื้องต้นของ Modell (1985) พบว่า อุณหภูมิในช่วง 300-400 องศาเซลเซียส ทำให้เกิดความว่องไวในปฏิกิริยาไฮโดรไดออกซิเจเนชัน การเกิดน้ำในปฏิกิริยาไฮโดรไดออกซิเจเนชันถือเป็นการเลี่ยงการเกิดซาร์มากเกินไป ดังนั้นกระบวนการจำเป็นต้องเกิดที่ความดันสูงเพื่อป้องกันการระเหยของน้ำ (150-300 บรรยากาศ) ปริมาณสัมพัทธ์ของปฏิกิริยาไฮโดรไดออกซิเจเนชันโดยรวมเป็นไปดังในสมการ (2)



โดยที่ค่า x (H/C) และ y (O/C) ขึ้นกับชนิดของสารตั้งต้น สภาวะของปฏิกิริยา วิธีการปรับปรุงอื่นๆ เป็นต้น ส่วนมากค่า (x, y) ที่ได้สำหรับน้ำมันทั่วไปโดยเฉลี่ยจะเท่ากับ (1.4, 0.6)

ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นระหว่างกระบวนการปรับปรุงไฮโดรไดออกซิเจเนชัน ได้แก่

1. การแยกน้ำ เนื่องจากการเปลี่ยนแปลงลักษณะโมเลกุลขององค์ประกอบในน้ำมันชีวมวล
2. ปฏิกิริยาดีไฮเดรชัน (dehydration) หรือปฏิกิริยาดังน้ำออกน้ำที่ได้จากน้ำมันชีวมวลมาจากปฏิกิริยาต่างๆ เช่น การพอลิเมอไรเซชันแบบควบแน่น (condensation polymerization)
3. ปฏิกิริยาดีคาร์บอกซิเลชัน (decarboxylation) เป็นปฏิกิริยาที่ออกซิเจนในน้ำมันชีวมวลถูกกำจัดออกในรูป  $\text{CO}_2$

4. ปฏิริยาไฮโดรจีเนชัน (hydrogenation) ปฏิริยาระหว่างไฮโดรเจนกับองค์ประกอบที่ไม่อิ่มตัวในน้ำมันชีวมวล นอกจากนี้อาจเกี่ยวข้องกับการทำให้อิ่มตัวของพันธะคู่และการเติมไฮโดรเจนเข้าสู่หมู่คาร์บอนิลเกิดเป็นแอลกอฮอล์

5. ปฏิริยาไฮโดรจีโนไลซิส (hydrogenolysis) ปฏิริยาแตกพันธะระหว่าง C-O ปฏิริยานี้ ออกซิเจนอาจถูกกำจัดออกในรูปของน้ำ

6. ปฏิริยาไฮโดรแครกกิง (hydrocracking) ปฏิริยาการแตกสลายเป็นโมเลกุลที่มีขนาดเล็กลงโดยการใช้ไฮโดรเจนที่มีความว่องไว

### ตัวเร่งปฏิริยาเคมี

ตัวเร่งปฏิริยา หมายถึง ตัวที่ทำให้เกิดการแตกหักที่เกิดขึ้นบนโมเลกุล ตัวเร่งปฏิริยามีหน้าที่เร่งอัตราเร็วของปฏิริยา โดยมีประโยชน์อย่างมากในการเลือกเร่งปฏิริยาที่ต้องการให้เกิด ในขณะที่เดียวกันก็ไม่ส่งเสริมปฏิริยาอื่นที่อาจเกิดขึ้นข้างเคียง การเลือกปฏิริยาเคมีมาใช้ยังคงต้องอาศัยการทดลองเป็นหลัก

ความว่องไวและความสามารถในการทำงานของตัวเร่งปฏิริยาเคมีมีอิทธิพลโดยตรงจากลักษณะโครงสร้างพื้นผิวของของแข็ง ได้มีความพยายามที่จะอธิบายถึงการทำงานของตัวเร่งปฏิริยาเคมีโดยมองภาพว่าโมเลกุลของสารตั้งต้นที่ถูกเปลี่ยนสภาพไปมีพลังงานเพิ่มขึ้นหรือกลายเป็นสารผลิตภัณฑ์ระหว่างปฏิริยา หลายทฤษฎีได้พยายามอธิบายปรากฏการณ์ดังกล่าว ตัวอย่างเช่น ทฤษฎีสถานะทรานสิชันอธิบายว่าตัวเร่งปฏิริยาเคมีเป็นตัวช่วยลดพลังงานศักย์ขวางกั้น ซึ่งสารตั้งต้นต้องมีเพื่อเปลี่ยนเป็นสารผลิตภัณฑ์ คือ ลดพลังงานกระตุ้นของปฏิริยาให้ต่ำลงถึงแม้ว่าตัวเร่งปฏิริยาเคมีจะช่วยทำให้เกิดอัตราการเกิดปฏิริยาสูงขึ้น แต่ไม่มีผลต่อสมดุลของปฏิริยาหรือเศษส่วนการเปลี่ยนแปลง ซึ่งถูกควบคุมโดยอุณหพลศาสตร์เพียงอย่างเดียว

ในงานวิจัยนี้ได้เลือกใช้ตัวเร่งปฏิริยาโลหะ CoMo/MCM-41 และ CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ในปฏิริยาไฮโดรออกซิจีเนชันในกระบวนการปรับปรุงคุณภาพน้ำมันชีวมวล เนื่องด้วยเหตุผลในการเลือกเตรียมตัวเร่งปฏิริยาชนิดนี้มีดังต่อไปนี้

## 1. โลหะโคบอลต์และโลหะโมลิบดีนัม

โคบอลต์เป็นธาตุโลหะทรานสิชันในคาบที่ 4 หมู่ 8B เลขอะตอม 27 น้ำหนักอะตอม 58.93 กรัมต่อโมล เป็นของแข็งสีเทาขาวมีสัญลักษณ์คือ Co มีความหนาแน่นที่อุณหภูมิห้อง 8.90 กรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตร จุดเดือดและจุดหลอมเหลว 2,927 และ 1,495 องศาเซลเซียส ตามลำดับ ในธรรมชาติไม่พบโคบอลต์บริสุทธิ์แต่มักพบเป็นองค์ประกอบของแร่โลหะนิกเกิลและทองแดงโดยอยู่ร่วมกับซัลเฟอร์และอาร์เซนิก เช่น cobaltite ( $\text{CoAsS}$ ) และ safflorite ( $\text{CoAs}_2$ ) การใช้ประโยชน์ของโคบอลต์ ได้แก่ ใช้ในการผลิตโลหะเจือ (alloy) ซึ่งคือโลหะผสมของนิกเกิล-โคบอลต์ มีสมบัติเชิงกลที่ดี พื้นผิวที่เสถียรและต้านทานการกัดกร่อนหรือการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันหรือนำไปใช้ผลิตแบตเตอรี่ เช่น ลิเทียมโคบอลต์ออกไซด์ ( $\text{LiCoO}_2$ ) นิยมใช้เป็นขั้วอิเล็กโทรดและนำไปใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา เช่น ตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{Co-Mo-Al}_2\text{O}_3$  ในกระบวนการรีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำและกระบวนการกำจัดซัลเฟอร์ออกในอุตสาหกรรมปิโตรเคมี

โมลิบดีนัมเป็นธาตุที่มีหมายเลขอะตอม 42 และมีสัญลักษณ์คือ Mo โมลิบดีนัมเป็นโลหะทรานสิชัน มีความหนาแน่น 10,200 กิโลกรัมต่อลูกบาศก์เมตร จุดหลอมเหลว 2,622 องศาเซลเซียส อาจเรียกกันว่า “มอลลิ” เป็นโลหะขาวคล้ายเงินไม่แข็งกระด้าง สามารถใช้เป็นตัวให้ความร้อนในเตาไฟฟ้า นำความร้อนได้สูงถึง 2,000 องศาเซลเซียส ประโยชน์ที่สำคัญที่สุดของโมลิบดีนัมนี้ ได้แก่ ใช้ผสมกับเหล็กกล้าชนิดต่างๆ ช่วยทำให้เหล็กกล้ามีความเหนียวทนต่อแรงเค้นแรงดึงได้สูงขึ้น เหมาะสำหรับใช้ในที่มีความกดดันและอุณหภูมิสูง ช่วยทำให้เหล็กกล้าต้านทานการขึ้นสนิมดีขึ้น ถ้าผสมในเหล็กหล่อทำให้เหล็กหล่อมีความแข็งแรงและทนต่อการสึกหรอมากขึ้น ตามปกติจะใช้ในสภาพของเหล็กผสมโมลิบดีนัม สารประกอบทางเคมีของโมลิบดีนัม เช่น โซเดียมโมลิบเดต ( $\text{Na}_2\text{MoO}_4$ ) มีประโยชน์มากในอุตสาหกรรมหมึกและสีย้อมผ้า และ โมลิบดีนัมไดซัลไฟด์ ( $\text{MoS}_2$ ) มีคุณสมบัติเป็นวัสดุหล่อลื่นที่ดีที่สุด

จากการศึกษางานวิจัยของ Kareem (2002) เลือกใช้โลหะโคบอลต์ร่วมกับโลหะโมลิบดีนัม เนื่องจาก

### 1.1 โลหะโคบอลต์ช่วยให้การกระจายตัวของ $\text{MoO}_3$ บนตัวรองรับอะลูมินาดีขึ้น

1.2 ทั้งออกไซด์ของโลหะโคบอลต์ และโมลิบดีนัมเมื่อใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเดี่ยวบนตัวรองรับอะลูมินาพบว่ามีความว่องไวสูงกว่าโลหะในหมู่ VIIB ได้แก่ Pb Sn และ Ho ในปฏิกิริยาไฮโดรดีซัลเฟอไรเซชัน

1.3 เมื่อเปรียบเทียบกรณีเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาของโลหะสองชนิด (ธาตุหมู่ VIIB กับ Mo) บนตัวรองรับอะลูมินา พบว่า CoMo ให้ความว่องไวมากกว่า SnMo HoMo แต่น้อยกว่า PbMo ในปฏิกิริยาไฮโดรดีซัลเฟอไรเซชันแต่เนื่องจาก Pb เป็นพิษ ดังนั้นงานวิจัยนี้จึงเลือกใช้ Co แทน

## 2. ตัวเร่งปฏิกิริยา MCM-41

ซีโอไลต์มีการค้นพบครั้งแรกในปี ค.ศ. 1756 ซีโอไลต์ชนิดต่างๆ ได้ถูกพัฒนาขึ้นเพื่อใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาและตัวดูดซับในอุตสาหกรรมกลั่นน้ำมันและอุตสาหกรรมเคมีและปิโตรเคมีอย่างกว้างขวาง ด้วยสมบัติดูดซับสารโมเลกุลเล็ก มีความว่องไว และความจำเพาะในการเร่งปฏิกิริยาที่อุณหภูมิและความดันต่ำ จึงช่วยลดต้นทุนด้านต่างๆ ได้ อย่างไรก็ตามซีโอไลต์ไม่สามารถใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในระบบที่ประกอบด้วยสารโมเลกุลขนาดใหญ่ เนื่องด้วยรูพรุนของซีโอไลต์มีขนาดเล็กอยู่ในช่วง 3-8 อังสตรอม จึงมีงานวิจัยจำนวนมากศึกษาการสังเคราะห์วัสดุใหม่ที่มีองค์ประกอบทางเคมีเหมือนกับซีโอไลต์แต่มีขนาดรูพรุนที่ใหญ่กว่า ในปี ค.ศ.1992 นักวิจัยของบริษัทโมบิลได้ประสบความสำเร็จในการสังเคราะห์วัสดุรูพรุนประเภท mesoporous molecular sieve ตระกูล M41S จากซิลิกอนออกไซด์ โดยสังเคราะห์ภายใต้ภาวะต่างและมีสารลดแรงตึงผิวประเภทเกลือของแอลคิลไตรเมทิลแอมโมเนียม (alkyltrimethyl ammonia salt) เป็นตัวเหนี่ยวนำโครงสร้าง (structure directing agent) ได้ MCM-41 เป็นหนึ่งในตระกูล M41S

MCM-41 เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีรูพรุนแบบเมโซพอร์มีการจัดเรียงตัวโครงสร้างใกล้เคียงกันทำให้มีขนาดและรูปร่างอนุภาคแต่ละอนุภาคใกล้เคียงกัน ขนาดของรูพรุนอยู่ในช่วง 1.6-10 นาโนเมตร และมีลักษณะรูปร่างเป็นทรงกระบอกผิวขรุขระ แต่นักวิจัยบางคนเสนอความเห็นว่าเป็นรูปทรงตัดขวางของหกเหลี่ยม เมื่อทำการวิเคราะห์โครงสร้าง MCM-41 โดยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (transmission electron microscope) แสดงให้เห็นว่ารูพรุนมีลักษณะเป็นรูปทรงหกเหลี่ยมเรียงตัวกันอย่างเป็นระเบียบ ซึ่งการมีรูปทรงหกเหลี่ยมช่วยให้ระยะห่างระหว่างรูพรุนน้อยลง และมีขนาดของรูพรุนแตกต่างกันน้อยมาก แต่ถ้าขนาดของรูพรุนแตกต่างกันมากขึ้นแสดงว่าระยะห่างระหว่างรูพรุนก็มากขึ้นด้วย (Maddox *et al.*, 1997)

เหตุผลที่เลือกใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา MCM-41 ในงานวิจัยนี้

2.1 MCM-41 มีขนาดรูพรุนใหญ่ และสามารถควบคุมขนาดรูพรุนได้ ด้วยเหตุนี้ทำให้สามารถเป็นที่รองรับโมเลกุลของสารที่มีขนาดใหญ่ได้มากกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาอื่น

2.2 MCM-41 มีการกระจายของขนาดรูพรุนน้อย และรูพรุนไม่มีการเชื่อมต่อกัน ซึ่งเป็นลักษณะที่ดีมากในการเป็นตัวดูดซับ

### 3. ตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมินา

อะลูมินาหรืออะลูมิเนียมออกไซด์ สูตรทางเคมีคือ  $Al_2O_3$  พบในธรรมชาติในรูปของแร่คอรัันดัม (corundum) โดยปกติจะมีสีขาวหรือไม่มีสี แต่หากมีสิ่งเจือปนในโครงสร้างของอะลูมินาเล็กน้อย จะทำให้เกิดสีต่างๆ โครงสร้างของอะลูมินาประกอบด้วยพันธะระหว่างอะลูมิเนียมกับออกซิเจนที่มีความแข็งแรงมาก การทำลายพันธะดังกล่าวต้องใช้พลังงานสูง ทำให้อะลูมินามีความแข็งแรงมาก นอกจากนี้อะลูมินายังทนต่อความร้อนและการกัดกร่อนจากสารเคมีชนิดต่างๆ ได้ดี และมีสมบัติเป็นฉนวนไฟฟ้า (Mizuno, 1999)

เหตุผลที่เลือกใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา  $Al_2O_3$  ในงานวิจัยนี้

3.1 เป็นตัวรองรับที่มีราคาถูก

3.2 เป็นตัวรองรับที่แข็ง และมีความเป็นกรดเหมาะสมแก่ปฏิกิริยาไฮโดรดีออกซิจีเนชัน

## งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

### 1. ตัวเร่งปฏิกิริยา CoMo เมื่อทดสอบกับสารประกอบโมเดล

#### 1.1 CoMo บนตัวรองรับ $Al_2O_3$

Odebunmi and David (1983) ทดสอบตัวเร่งปฏิกิริยาซัลไฟด์  $CoO-MoO_3/\gamma-Al_2O_3$  กับปฏิกิริยาไฮโดรดีออกซิเจเนชัน (hydrodeoxygenation, HDO) ของ o- p- และ m- ครีซอล (o- p- m-cresol) ที่ 225-400 °C ความดันไฮโดรเจน 68 บรรยากาศ พบว่า ผลิตภัณฑ์หลักที่ได้คือ โทลูอิน (toluene) และเมทิลไซโคลเฮกเซน (methylcyclohexane) โดยความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาเรียงจากมากไปน้อยคือ meta para และ ortho นอกจากนี้พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาใหม่จะเกิดปฏิกิริยาและมีการเปลี่ยนแปลงตามลำดับจากครีซอลเป็นโทลูอิน และจากโทลูอินเป็นเมทิลไซโคลเฮกเซนที่อุณหภูมิต่ำกว่า (225-275°C) ในขณะที่ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้งานจะเกิดการเปลี่ยนแปลงของปฏิกิริยาแบบขนานจากสารมัธยันต์ที่ผิวเป็นโทลูอินและเมทิลไซโคลเฮกเซนที่อุณหภูมิสูงกว่า (350-400°C)

Papadopoulou *et al.* (2004) เตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา  $CoMo/\gamma-Al_2O_3$  โดยใช้วิธี equilibrium deposition filtration (EDF) ในการโหลดโลหะ Mo ก่อน จากนั้นโหลดโลหะ Co ด้วยวิธีเอ็บซุ่มแบบแห้ง (dry impregnation) ตัวเร่งปฏิกิริยามีอัตราส่วน  $Co/(Co+Mo)$  เท่ากับ 0.3 จากนั้นเปรียบเทียบผลการวิเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาและความว่องไวในปฏิกิริยาไฮโดรดีซัลฟิเดชัน (hydrodesulphurization, HDS) ของไทโอเฟน (thiophene) กับตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้จากวิธีเอ็บซุ่มแบบแห้งอย่างเดียว พบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้จากวิธี EDF มีความว่องไวมากกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมจากวิธีเอ็บซุ่ม 30-40 % เนื่องจากปริมาณตำแหน่งว่องไวที่ผิวมีมากกว่าจากการเตรียมด้วยวิธี EDF และลดการเกิดวัฏภาคที่ไม่ว่องไวในปฏิกิริยา คือ  $CoAl_2O_4$  อีกทั้งยังช่วยในการกระจายตัวของออกตรัสอีครัลโคบอลต์บนผิว แต่อย่างไรก็ตามตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมจากวิธี EDF มีความว่องไวในปฏิกิริยาไฮโดรจีเนชันต่ำ

Egorova and Prins (2004) ศึกษาปฏิกิริยา HDS ของไคเบนโซไทโอเฟน และ 4,6-ไดเมทิลไคเบนโซไทโอเฟน โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาซัลไฟด์  $NiMo/\gamma-Al_2O_3$ ,  $CoMo/\gamma-Al_2O_3$  และ  $Mo/\gamma-Al_2O_3$  พบว่า โปรโมเตอร์ Ni และ Co ทำให้ความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยา Mo ในปฏิกิริยา HDS และในขั้นตอนการกำจัดซัลเฟอร์เพิ่มขึ้น ในขณะที่มีผลปานกลางในปฏิกิริยาไฮโดรจีเนชันนอกจากนี้

พบว่า  $H_2S$  มีผลเสียต่อปฏิกิริยา HDS และส่งผลกระทบต่อมากที่สุดต่อตัวเร่งปฏิกิริยา NiMo และมีผลในปฏิกิริยาคัดซัลเฟอร์ไฮโดรเจนมากกว่าปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชัน นอกจากนี้ผลของ  $H_2S$  ต่อการแปลงผันของ 4,6-ไดเมทิลไดเบนโซไทโอฟินมีผลน้อยกว่าการแปลงผันของไดเบนโซไทโอฟินในทุกตัวเร่งปฏิกิริยา ดังนั้นจึงอาจเป็นไปได้ว่าการกำจัดซัลเฟอร์จากเตตระไฮโดรเบนโซไทโอฟินเกิดขึ้นผ่านปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสเช่นเดียวกับการเกิดซัลเฟอร์ไฮโดรเจนของไดเบนโซไทโอฟินไปเป็นไบฟีนิล นอกจากนี้พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา CoMo มีประสิทธิภาพดีว่าตัวเร่งปฏิกิริยา NiMo ในปฏิกิริยาคัดซัลเฟอร์ไฮโดรเจนผ่านปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันในกระบวนการ HDS ของ 4,6-ไดเมทิลไดเบนโซไทโอฟินที่ทุกความดัน  $H_2S$

Al-Zeghayer *et al.* (2005) เตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาซัลไฟด์ CoMo/ $\gamma$ - $Al_2O_3$  ที่มีอัตราส่วน Co/Mo เท่ากับ 0.0-1.0 และทำให้แห้งที่อุณหภูมิ 323 373 และ 423 K โดยเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาดังวิธีเอ็บซุ่มแบบแห้ง จากนั้นทดสอบตัวเร่งปฏิกิริยากับปฏิกิริยา HDS ของไดเบนโซไทโอฟินในช่วงอุณหภูมิ 550-683 K 10 บรรยากาศ เมื่อศึกษาความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยาจากการแปลงผันของไดเบนโซไทโอฟิน ค่าคงที่ปฏิกิริยาและการกระจายตัวของผลิตภัณฑ์ คือ ไบฟีนิลและไซโคลเฮกซีน พบว่า สัดส่วนผลิตภัณฑ์ไซโคลเฮกซิลเบนซีนต่อไบฟีนิล 0.2 จะได้อัตราส่วน Co/Mo ในช่วง 0.2-0.4 ในขณะที่อัตราส่วน Co/Mo มากกว่า 0.4 จะไม่พบไซโคลเฮกซิลเบนซีน โดยที่อัตราส่วน Co/Mo เท่ากับ 0.4 ให้ค่าคงที่ปฏิกิริยาสูงที่สุด นอกจากนี้ยังพบว่าการใช้อุณหภูมิในขั้นตอนการทำให้แห้งต่ำที่สุดทำให้ประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาดีกว่า

Grzechowiak *et al.* (2006) ศึกษาผลของวัสดุมีรูพรุนแบบเมโซพอร์ต่อคุณสมบัติและความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยา Mo และ NiMo ในปฏิกิริยา HDS ของไดเบนโซไทโอฟิน เมื่อตัวรองรับมี MCM-41 50 wt% พบว่า ที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาที่มี MCM-41 จะเกิดการจับกลุ่มของสปีชีส์ Mo-oxo และเมื่อทดสอบกับปฏิกิริยา HDS พบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยา NiMo บน MCM-41 ทำให้ประสิทธิภาพน้อยกว่าเมื่อตัวเร่งปฏิกิริยาอยู่บนตัวรองรับ  $\gamma$ - $Al_2O_3$  เพียงอย่างเดียว และเมื่อวิเคราะห์ผลิตภัณฑ์ที่ได้ พบว่า ปฏิกิริยา HDS ของไดเบนโซไทโอฟิน เมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มี MCM-41 ส่วนมากจะเกิดผ่านปฏิกิริยาคัดซัลเฟอร์ไฮโดรเจน

Gutierrez *et al.* (2009) ศึกษาตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีโลหะมีตระกูล (noble metal) ชนิดเดียวและสองชนิดบนตัวรองรับเซอร์โคเนีย ได้แก่ Rh Pd และ Pt ในปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของ guaiacol ซึ่งเป็นสารประกอบโมเดลในน้ำมันที่ได้จากการไพโรไลซิสไม้ ทำปฏิกิริยาที่ 100°C และปฏิกิริยา

HDO ของ guaiacol ที่ 300°C พบว่า ประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา Rh/ZrO<sub>2</sub> ใกล้เคียงหรือดีกว่า ตัวเร่งปฏิกิริยาซัลไฟด์ CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> แต่มีปริมาณคาร์บอนเกาะน้อยกว่า

Bui *et al.* (2011a) เปรียบเทียบตัวเร่งปฏิกิริยา MoS<sub>2</sub> และ CoMoS ในปฏิกิริยา HDO ของ guaiacol ซึ่งใช้เป็นโมเลกุลโมเดลในน้ำมันชีวมวลที่ได้จากการไพโรไลซิสชีวมวลลิกโนเซลลูโลส เพื่อศึกษาผลของโปรโมเตอร์บนตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์ต่อวัฏภาค MoS<sub>2</sub> ในปฏิกิริยา พบว่า การเกิดของวัฏภาค CoMoS ทำให้การแปลงผันของ guaiacol ในปฏิกิริยาคือออกซิจีเนชันโดยตรง (direct deoxygenation) เพิ่มขึ้นอย่างมากเมื่อเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยา MoS<sub>2</sub> ที่ไม่มีตัวรองรับ

Bui *et al.* (2011b) ศึกษาการปรับปรุงคุณภาพน้ำมันชีวมวลด้วยปฏิกิริยา HDO โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา CoMoS หรือ NiMoS โดยในงานวิจัยนี้ศึกษาผลของชนิดตัวรองรับร่วมกับ CoMoS ในปฏิกิริยา HDO ของ guaiacol ตัวรองรับที่ศึกษาได้แก่ เซอร์โคเนียและไททานียเปรียบเทียบกับ  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> พบว่า เซอร์โคเนียเป็นตัวรองรับปฏิกิริยาที่ทำให้การแปลงผันของ guaiacol ในปฏิกิริยาคือออกซิจีเนชันของไฮโดรคาร์บอนดีมาก เนื่องจากผลของการร่วมกันระหว่าง CoMoS ที่เกิดอันตรกิริยาใกล้กับตัวรองรับทำให้องค์ประกอบในการเกิดปฏิกิริยากับโมเลกุลของสารประกอบออกซิจีเนเตด และเลือกเกิดเป็นผลิตภัณฑ์ต่างๆ โดยตัวเร่งปฏิกิริยา CoMoS/ZrO<sub>2</sub> มักเลือกเกิดผ่านไฮโดรจิโนไลซิสของ C<sub>arom</sub>-O ในปฏิกิริยาคีเมทอกซีเลชัน (demethoxylation) และคือออกซิจีเนชันโดยตรงเป็นหลัก ในกรณีใช้ตัวรองรับอะลูมินาจะเกิดปฏิกิริยาเมทิลเลชันมาก ทำให้เกิดผลิตภัณฑ์ที่หนักกว่า เกิดโค้ก ทำให้ความว่องไวในการเร่งปฏิกิริยาลดลง และกรณีเมื่อใช้ไททานียเป็นตัวรองรับจะเกิดปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันด้วยอัตราการเกิดที่ต่ำกว่า

Jongerius *et al.* (2012) ทดสอบตัวเร่งปฏิกิริยาซัลไฟด์ CoMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ในปฏิกิริยา HDO ของโมเดลสารประกอบลิกนิน ได้แก่ ฟีนอล (phenol) แอนนิโซล (anisole) คาทีคอล (catechol) guaiacol 1,3-ไดเมทอกซีเบนซีน (1,3-dimethoxybenzene) ไชริงกอล (syringol) ครีซอล (o- p-cresol) 4-เมทิลแอนนิโซล (4-methylanisole) 4-เมทิลguaiacol (4-methylguaiacol) และวานิลลิน (vanillin) ในปฏิกิริยาความดันสูงที่ความดันไฮโดรเจน 50 บรรยากาศ อุณหภูมิ 300°C เป็นเวลา 4 ชั่วโมง ใช้ตัวทำละลายโดเดคเคน (dodecane) พบว่า เกิดปฏิกิริยาต่อเนื่องของ HDO คีเมทิลเลชัน (demethylation) และไฮโดรจิเนชันนอกจากนี้พบว่าสารตั้งต้นจำพวกโมนอกออกซิจีเนเตด เช่น ฟีนอล มีความเสถียรมากในภาวะที่ใช้ทดสอบ โดยแทบจะไม่เกิดผลิตภัณฑ์จากปฏิกิริยาคือออกซิจีเนชัน และถ้าปฏิกิริยามีการเกิดผ่านปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันเล็กน้อยจะทำให้สารตั้งต้นส่วนมากเลือก

เกิดเป็นผลิตภัณฑ์ฟินอลและครีซอล ส่วนการแปลงผันของโมเดลสารประกอบที่เป็นไคเมอริก แสดงให้เห็นว่าพันธะทั้ง  $\beta$ -O-4 และ  $\beta$ -5 สามารถแตกออกจากกันได้ผ่านสภาวะของปฏิกิริยา HDO และความแข็งแรงของพันธะ 5-5' ช่วยป้องกันการแตกออกของ 5-5' ในโมเดลสารประกอบ 2-2'-ไบฟีนอล (2-2'-biphenol)

Deliy *et al.* (2011) ทดสอบตัวเร่งปฏิกิริยาซัลไฟด์  $\text{CoMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  และ  $\text{NiMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  กับปฏิกิริยา HDO ของโมเดลสารประกอบในน้ำมันชีวมวล คือ เมทิลปาล์มมิเตด (methyl palmitate) และเมทิลเฮปทาโนเอต (methyl heptanoate) ที่อุณหภูมิ  $300^\circ\text{C}$  ความดันไฮโดรเจน 35 บรรยากาศ พบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{CoMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  มีความว่องไวในปฏิกิริยา HDO ของเมทิลปาล์มมิเตดมากกว่า  $\text{NiMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  เมื่อใช้นอร์มอลเตตระเดเคน (n-tetradecane) เป็นตัวทำละลาย ผลิตภัณฑ์หลักที่ได้เมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{CoMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  คือ เฮกซะเดเคน (hexadecane) สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{NiMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  ได้ผลิตภัณฑ์หลัก คือ เพนตะเดเคน (pentadecane) และพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งสองชนิดมีวิถีในการเกิดปฏิกิริยา HDO ของเมทิลปาล์มมิเตดที่แตกต่างกัน

## 1.2 CoMo และ โลหะอื่นบนตัวรองรับ MCM-41

Kanda *et al.* (2009) ศึกษาประสิทธิภาพของโลหะมีตระกูล ได้แก่ Pt Rh Pd และ Ru บนตัวรองรับ MCM-41 ในปฏิกิริยา HDS ของเบนโซไทโอเฟน พบว่า ความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยาในปฏิกิริยา HDS เรียงจากมากไปน้อย คือ  $\text{Pt} > \text{Rh} > \text{Pd} \gg \text{Ru}$  และพบว่า Pt/MCM-41 มีความว่องไวในปฏิกิริยา HDS สูงกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาทางการค้า  $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$  และการกระจายตัวของโลหะบนตัวรองรับ MCM-41 เรียงจากมากไปน้อย คือ  $\text{Rh} > \text{Pt} > \text{Pd} > \text{Ru}$  นอกจากนี้ในการศึกษาความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยาในปฏิกิริยาไฮโดรจีนชันของเบนซีนเรียงจากมากไปน้อย คือ  $\text{Pt} > \text{Rh} > \text{Pd} > \text{Ru}$  และยังพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/MCM-41 สามารถนำกลับมาใช้ใหม่ได้หลังจากการปรับปรุงด้วย  $\text{H}_2\text{S}$  ในขณะที่ตัวเร่งปฏิกิริยาอื่นไม่สามารถนำกลับมาใช้ใหม่ได้ และเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ว่องไวสูงและเสถียรอย่างเห็นได้ชัดเมื่อเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาอื่น และตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{Pt}/\text{SiO}_2$  มีการกระจายตัวคล้ายกับตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/MCM-41

## 2. ตัวเร่งปฏิกิริยา CoMo เมื่อใช้ทดสอบกับน้ำมัน

### 2.1 CoMo บนตัวรองรับ $Al_2O_3$

Choi *et al.* (2004) ทำการเปรียบเทียบตัวเร่งปฏิกิริยาซัลไฟด์ CoMo/ $Al_2O_3$  ที่เตรียมได้จากวิธีสเปรย์ไพโรไลซิสกับตัวเร่งปฏิกิริยา CoMo/ $Al_2O_3$  ทางการค้าซึ่งเตรียมได้จากวิธีจุ่มชุ่ม เมื่อวิเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิค temperature programmed reduction (TPR) ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้จากวิธีสเปรย์ไพโรไลซิสมีอันตรกิริยาระหว่าง CoMo และ  $Al_2O_3$  ที่อ่อน และจากเทคนิครามานสเปกโทรสโคปี พบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยามีสปีชีส์ที่ว่องไวมากกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้จากวิธีจุ่มชุ่ม แม้ว่าจะมีขนาดพื้นที่ผิวน้อยกว่า และเมื่อทดสอบความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยาในปฏิกิริยา HDS ของน้ำมันแก๊สออยล์ ซึ่งองค์ประกอบหลัก คือ 4,6-ไดเมทิลไดเบนโซไทโอฟิน (4,6-dimethyldibenzothiophene, 4,6-DMDBT) ในปฏิกรณ์แบบถังกวน ความดันไฮโดรเจน 70 กิโลกรัมต่อตารางเซนติเมตร ที่อุณหภูมิ 340°C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง พบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้จากวิธีสเปรย์ไพโรไลซิสให้การแปลงผันของ 4,6-DMDBT มากกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้จากวิธีจุ่มชุ่ม 92 % และ 83 % ตามลำดับ

El Kady *et al.* (2010) ศึกษาตัวเร่งปฏิกิริยา CoMo/ $\gamma-Al_2O_3$  ที่มี  $MoO_3$  16 wt% และ CoO 3.2 wt% ซึ่งเตรียมด้วยวิธี equilibrium deposition filtration (EDF) ในปฏิกิริยา HDS และไฮโดรดีอะโรมาติเซชัน (hydrodearomatization, HDA) ของน้ำมันหนัก (heavy gas oil) ที่ช่วงอุณหภูมิ 310-400°C ช่วงความดัน 20-65 บรรยากาศ ช่วงความเร็วเชิงสเปซของของเหลว 1-3  $h^{-1}$  และอัตราส่วนไฮโดรเจน 400 ลิตรต่อ 1 ลิตรของสารป้อน และทำการหาค่าคงที่ปฏิกิริยาเมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา และการกระจายตัวของตำแหน่งว่องไวเปรียบเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาทางการค้า CoMo/ $\gamma-Al_2O_3$  ที่มีปริมาณ Mo และ Co เช่นเดียวกัน พบว่า ปฏิกิริยาที่เร่งด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้จากวิธี EDF มีค่าคงที่อัตราเร็วการเกิดปฏิกิริยา HDS และ HDA สูงกว่า เนื่องจากมีการปรับปรุงการกระจายตัวของ  $MoS_2$

Krar *et al.* (2010) ศึกษาการผลิตน้ำมันดอกทานตะวัน ซึ่งประกอบด้วยพาราฟินที่ได้จากไตรกลีเซอไรด์โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา CoMo/ $Al_2O_3$  พบว่า การแปลงผันของไตรกลีเซอไรด์เป็น 100 % และผลได้ของวัฏภาคที่เป็นพาราฟินซึ่งเป็นผลิตภัณฑ์ที่ต้องการมีค่าสูง 73.7-73.9 % และมีค่าซีเทนสูงกว่าค่าที่จำกัดสำหรับเชื้อเพลิงดีเซล (EN 590: 2009 standard: 51)

## 2.2 CoMo บนตัวรองรับ MCM-41

Turaga and Song (2003) ศึกษาปฏิกิริยาดีซัลเฟอไรเซชันของ light cycle oil (LCO) โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา CoMo/MCM-41 เปรียบเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยา CoMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> พบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยา CoMo/MCM-41 มีความว่องไวในปฏิกิริยา HDS ของไดเบนโซไทโอฟิน 4-เมทิลไดเบนโซไทโอฟิน และ 4,6-ไดเมทิลไดเบนโซไทโอฟิน ซึ่งเป็นสารประกอบซัลเฟอร์โพลีอะโรมาติกใน LCO สูงกว่า โดยเฉพาะอย่างยิ่งกับ 4,6-ไดเมทิลไดเบนโซไทโอฟิน นอกจากนี้ปริมาณอะโรมาติกใน LCO มาก จะมีผลยับยั้งปฏิกิริยา HDS ของไดเบนโซไทโอฟินที่มีหมู่แทนที่

Duan *et al.* (2012) ศึกษาตัวเร่งปฏิกิริยา Co Mo และ Co-Mo บนตัวรองรับ MCM-41 ซึ่งเตรียมได้จากวิธีเอ็บซุ่มแบบแห้ง ในปฏิกิริยาละลายตัวของแอมโมเนีย พบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยา Co-Mo มีความว่องไวในปฏิกิริยาการละลายตัวของแอมโมเนียสูงกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา Co หรือ Mo เพียงอย่างเดียว โดยตัวเร่งปฏิกิริยา Co-Mo/MCM-41 ที่มีอัตราส่วน Co/Mo เท่ากับ 7/3 ให้การแปลงผันของแอมโมเนียสูงที่สุดและมีความเสถียรต่อความร้อน

## 3. ตัวเร่งปฏิกิริยา CoMo และโลหะอื่นบนตัวรองรับ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> กับ MCM-41

Ramirez *et al.* (2000) เตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา CoMo บนตัวรองรับอะลูมินาผสมกับ MCM-41 ปริมาณต่างๆ เมื่อนำไปวิเคราะห์และทดสอบกับปฏิกิริยา HDS พบว่า เมื่อมี MCM-41 ร่วมในตัวเร่งปฏิกิริยาทำให้ความว่องไวในปฏิกิริยาสูงขึ้น และอันตรกิริยาระหว่าง Co และ Mo กับตัวรองรับลดลงเมื่อเปรียบเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาบนตัวรองรับอะลูมินาเพียงอย่างเดียว เนื่องจากการเกิดสปีชีส์โพลีเมอร์โมลิบดีนัมจำนวนมาก และการลดลงของเตตระฮีดรอลโคบอลต์ ซึ่งอยู่ในรูป CoAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>

Kanda *et al.* (2006) ศึกษาตัวเร่งปฏิกิริยา Pt บนตัวรองรับ MCM-41 Al-MCM-41 และ MCM-41 ปรับปรุงร่วมกับอะลูมินา (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MCM-41) ในปฏิกิริยา HDS ของไทโอฟิน พบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MCM-41 มีความว่องไวและมีความเสถียรสูง และพบว่าสูงกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาทางการค้า CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> เนื่องจากตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MCM-41 มีการกระจายตัวของโลหะ Pt บน Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MCM-41 สูงกว่าบนตัวรองรับ MCM-41 และ Al-MCM-41 และสภาพความเป็นกรดที่สูงกว่าด้วย

## อุปกรณ์และวิธีการ

วัตถุดิบที่ใช้ในการไพโรไลซิส คือ กากเมล็ดกาแฟจากร้านกาแฟอินทนิล

### การเตรียมวัตถุดิบ

นำกากเมล็ดกาแฟที่เหลือจากการทำกาแฟสดมาตากแดด จากนั้นนำเข้าเตาอบที่อุณหภูมิ 105 องศาเซลเซียสเพื่อไล่ความชื้น นำไปวิเคราะห์องค์ประกอบแบบประมาณและแบบละเอียดของวัตถุดิบ โดยหาสัดส่วนของธาตุ ซึ่งประกอบด้วย 4 ธาตุหลัก คือ คาร์บอน ไฮโดรเจน ไนโตรเจน และออกซิเจนมีซัลเฟอร์บ้างเล็กน้อยด้วยเครื่อง elemental analyzer (EA) รุ่น CHNS 932 determinator (LECO-VTF-900 series) และวัดค่าความร้อนด้วยบอมบ์แคลอริมิเตอร์ (bomb calorimeter)

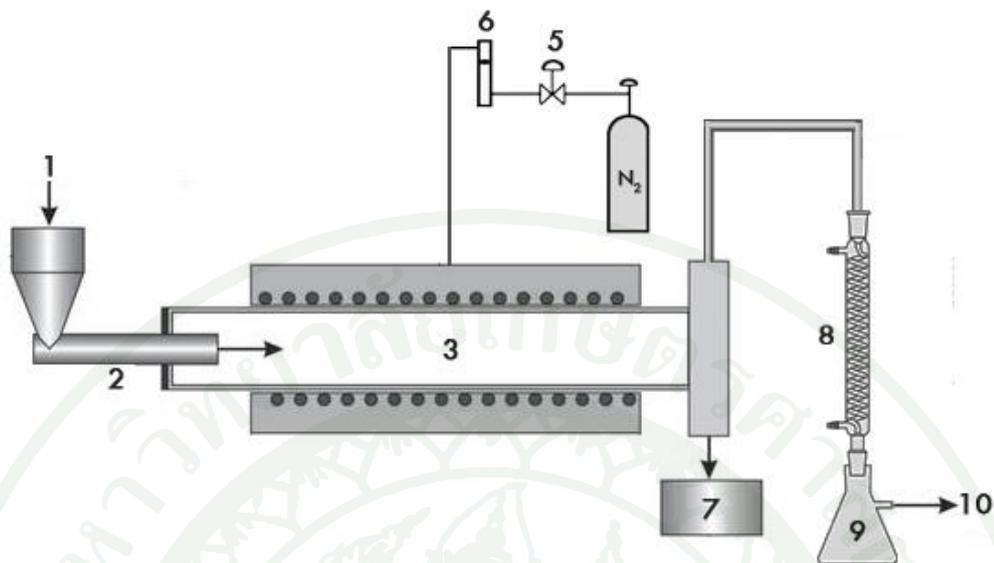
### การศึกษาการสลายตัวของกากเมล็ดกาแฟด้วยเครื่อง TGA

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

## อุปกรณ์

### เครื่องไพโรไลซิส

ปฏิกรณ์ทำด้วยเหล็กเป็นแบบท่อยาวทรงกระบอกทำงานแบบต่อเนื่อง (screw feeder reactor) โดยใส่วัตถุดิบเข้าที่ถังพักด้านบนของปฏิกรณ์ จากนั้นวัตถุดิบจะถูกป้อนเข้าปฏิกรณ์ด้วยสกรูป้อนปฏิกรณ์จะถูกให้ความร้อนผ่านขดลวดไฟฟ้า ตามแนวอนของปฏิกรณ์มีช่องเสียบเทอร์โมคัปเปิลเพื่อวัดอุณหภูมิของปฏิกรณ์ขณะเกิดการไพโรไลซิส และภายนอกท่อปฏิกรณ์หุ้มด้วยฉนวน ผลิตรกัณฑ์ไอที่เกิดจากการไพโรไลซิสซึ่งมวลเคลื่อนผ่านท่อทางออกด้านบน แก๊สที่สามารถควบแน่นได้จะควบแน่นที่เครื่องควบแน่น ส่วนแก๊สที่ไม่สามารถควบแน่นได้จะปล่อยออก ผลิตรกัณฑ์ของแข็งซาร์จะตกลงยังภาชนะเก็บด้านล่างกระบวนการไพโรไลซิสแสดงในภาพที่ 4

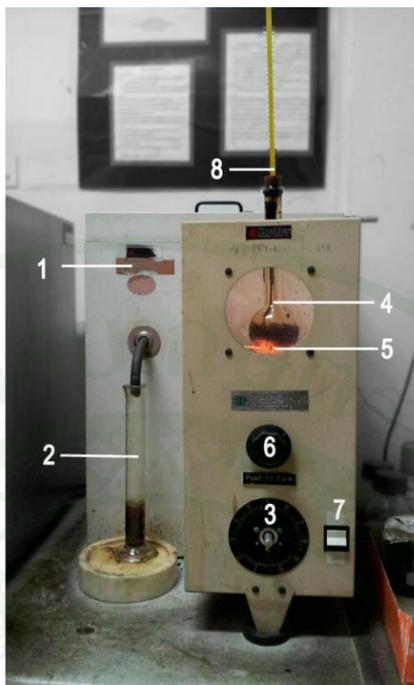


- |  |  |
|--|--|
| 1 ถังเก็บชีวมวลเตรียมป้อน (hopper)   | 6 โรตاميเตอร์ (rotameter)              |
| 2 เครื่องป้อนชีวมวล (screw feeder)   | 7 ถังเก็บชาร์ (char collecting bucket) |
| 3 ปฏิกิริยาและเครื่องให้ความร้อนแบบขดลวดไฟฟ้า<br>(reactor with electric coil heater) | 8 เครื่องควบแน่น (condenser)           |
| 4 ถังไนโตรเจน (nitrogen tank)  | 9 ขวดเก็บน้ำมันชีวมวล (bio-oil flask)  |
| 5 วาล์วควบคุมอัตราการไหล (flow control valve)  | 10 ทางออกแก๊ส (gas outlet)             |

ภาพที่ 4 แผนภาพกระบวนการไพโรไลซิส

#### เครื่องกลั่นน้ำมัน

เครื่องกลั่นแบ่งเป็น 2 ส่วน คือ หน่วยให้ความร้อนและหน่วยควบแน่น โดยหน่วยให้ความร้อนประกอบด้วยเตาให้ความร้อนและขดลวด ซึ่งเตาให้ความร้อนนั้นสามารถปรับปริมาณความร้อนที่ให้ได้โดยปรับความต่างศักย์ของกระแส และหน่วยควบแน่นจะมีน้ำเป็นตัวทำความเย็นเพื่อควบแน่นไอน้ำมันที่เกิดขึ้นลงสู่กระบอกลอด



- |  |  |
|--|--|
| 1 หน่วยควบแน่น (condenser bath)                            | 5 เตาให้ความร้อน (heater)  |
| 2 กระบอกตวงสำหรับน้ำมันที่ผ่านการกลั่น (receiver cylinder) | 6 ปุ่มสำหรับปรับตำแหน่งของเตา (knob for adjusting level of support platform) |
| 3 ปุ่มปรับค่าพลังงานความร้อน (voltage regulator)           | 7 สวิตช์เปิดปิด (power switch)   |
| 4 ขวดกลั่นสำหรับใส่น้ำมันที่จะกลั่น (distillation flask)   | 8 เทอร์โมมิเตอร์ (thermometer)   |

ภาพที่ 5 เครื่องกลั่นน้ำมัน

### วิธีการ

#### การผลิตน้ำมันชีวมวล

นำกากเมล็ดกาแฟที่ผ่านการอบแห้งแล้วบรรจุลงในส่วนถังป้อนของปฏิกรณ์แบบสกรูทอ ซึ่งทำงานแบบต่อเนื่อง ตรวจสอบแต่ละวาล์วว่าไม่มีการตันของท่อ เปิดเครื่องไฟโรไลซิส จากนั้น ตั้งค่าอัตราการป้อนและการเคลื่อนที่ของสกรูภายในเตาไฟโรไลซิสตามความเหมาะสมโดยไม่เกิดการชะงักระหว่างการทำการไฟโรไลซิส ตั้งค่าอุณหภูมิที่ใช้ไฟโรไลซิสที่ 550 องศาเซลเซียส และ

เปิดเครื่องควบแน่น รอจนกว่าอุณหภูมิเตาไพโรไลซิสถึง 550 องศาเซลเซียส เริ่มป้อนกากเมล็ดกาแฟด้วยสกรูป้อนควบคู่กับป้อนลูกเหล็กหากเกิดการชะงักระหว่างการไพโรไลซิส ไอที่ได้จากกระบวนการไพโรไลซิสถูกลดอุณหภูมิและควบแน่นในหน่วยควบแน่นได้เป็นผลิตภัณฑ์ของเหลว แก๊สที่ไม่ควบแน่นไหลออกไปส่วนผลิตภัณฑ์ของแข็งจะถูกสกรูดันไปยังถังเก็บ

### วิธีการกลั่นแยกน้ำมันตามจุดเดือด

ในงานวิจัยนี้ต้องการกลั่นแยกน้ำมันชีวมวลออกเป็นสองส่วน ส่วนที่หนึ่งมีจุดเดือดในช่วงอุณหภูมิห้องถึง 200 องศาเซลเซียส ส่วนที่สองมีจุดเดือดมากกว่า 200 องศาเซลเซียส โดยกลั่นแยกตามมาตรฐาน ASTM-D86 มีขั้นตอนดังนี้เทน้ำมันชีวมวลซึ่งประกอบด้วยวัฏภาคอินทรีย์และวัฏภาคน้ำในอัตราส่วน 3/7 โดยน้ำหนัก ปริมาณ 100 กรัม ลงในขวดกลั่น เสียบเทอร์โมมิเตอร์และติดตั้งอุปกรณ์ดังภาพที่ 5 ให้ความร้อนแก่น้ำมันในขวดกลั่นอย่างช้าๆ องค์ประกอบของน้ำมันชีวมวลที่มีจุดเดือดต่ำเมื่อได้รับความร้อนจะกลายเป็นไอ และเกิดการควบแน่นผ่านท่อที่หล่อด้วยน้ำที่อุณหภูมิห้อง จากนั้นกลั่นตัวเป็นของเหลวลงสู่กระบอกตวง ให้ความร้อนจนอุณหภูมิเทอร์โมมิเตอร์ถึง 200 องศาเซลเซียส หยุดให้ความร้อน วัดปริมาตรน้ำมันส่วนที่กลั่นได้ ซึ่งมีจุดเดือดต่ำกว่า 200 องศาเซลเซียส หรือน้ำมันส่วนเบา (light oil) น้ำมันที่เหลือในขวดกลั่น คือ น้ำมันส่วนที่มีจุดเดือดมากกว่า 200 องศาเซลเซียส หรือน้ำมันส่วนหนัก (heavy oil) เทออกจากขวดกลั่นเพื่อนำไปปรับปรุงคุณภาพด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาต่อไป

### ตัวเร่งปฏิกิริยา

#### 1. การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา MCM-41

ตัวรองรับ MCM-41 สังเคราะห์ตามวิธีของ Chamnankid *et al.* (2011) โดยเริ่มจากการควบคุมอุณหภูมิ bath ให้ได้ 40 องศาเซลเซียส ชั่ง CTAB (cetyltrimethylammonium bromide, 98%, reagent grade, Sigma-Aldrich) 4.8 กรัม ละลายในน้ำกลั่น 40 มิลลิลิตร แล้วกวนจนกระทั่งละลายเป็นเนื้อเดียวกัน จากนั้นชั่งอะลูมิเนียมไนเตรท ( $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ , AR grade, QRëC) 1.24 กรัม ละลายในน้ำกลั่น 60 มิลลิลิตร กวนจนกระทั่งละลายเป็นเนื้อเดียวกันแล้วเติมลงในสารละลาย CTAB กวนจนเป็นเนื้อเดียวกัน ชั่งสารละลาย TEOS (tetraethyl orthosilicate, 98%, reagent grade, Sigma-Aldrich) 14 กรัม แล้วค่อยๆ หยดลงในสารละลายผสมที่เตรียมไว้ กวนจนเป็นเนื้อเดียว ทิ้งไว้

1 ชั่วโมงจากนั้นปรับ pH ให้คงที่ที่ 11.5 โดยใช้สารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ (NaOH, 97%, Carlo Erba) ที่มีความเข้มข้น 1 โมลาร์ กวนเป็นเวลา 5 ชั่วโมง ตรวจสอบให้ pH คงที่ แล้วนำสารละลายที่ได้เข้าเครื่อง autoclave โดยให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง นำสารที่ได้มากรองแล้วล้างด้วยน้ำกลั่นจนมีสภาพเป็นกลางแล้วจึงนำไปอบแห้งที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 12 ชั่วโมง และนำสารที่อบแห้งแล้วไปแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 6 ชั่วโมง

2. การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา CoMo/MCM-41 และ CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ด้วยวิธี incipient wetness

2.1 ทดสอบปริมาณน้ำปราศจากไอออนที่ตัวรองรับ MCM-41 สามารถดูดซับได้โดยการหยดน้ำปราศจากไอออนลงในตัวรองรับของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ละหยดจนเปียกพอดี

2.2 ชั่งแอมโมเนียมเฮปตะโมลิบเดท ((NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub>·4H<sub>2</sub>O, 99%, AR grade, QRc) และโคบอลต์ไนเตรท (Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O, 98-102%, AR grade, Univar) ที่มีปริมาณของโลหะ Mo และ Co รวมกันร้อยละ 5 โดยน้ำหนักของตัวรองรับ MCM-41 สัดส่วนโดยโมล Co/Mo เท่ากับ 3/7 จากนั้นละลายในน้ำปราศจากไอออนปริมาตรพอดีกับปริมาตรในข้อ 2.1

2.3. หยดสารละลายเกลือโลหะผสมลงบน MCM-41 กวนผสมให้เข้ากันทิ้งไว้ 1 วัน แล้วนำไปอบแห้งที่ 120 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 12 ชั่วโมง จากนั้นแคลไซน์ที่ 450 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 4 ชั่วโมง ได้ตัวเร่งปฏิกิริยาออกไซด์ของ CoMo/MCM-41

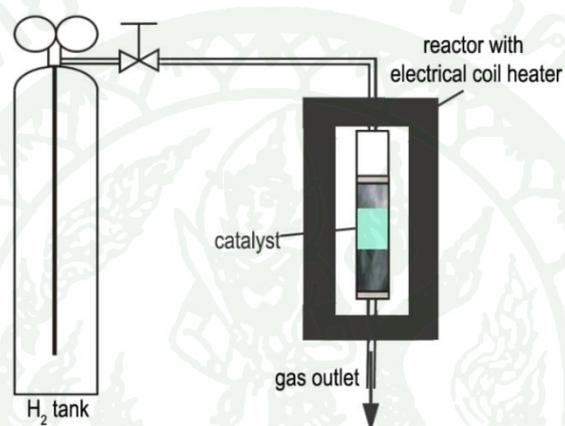
2.4 ทำซ้ำขั้นตอนในข้อ 2.1-2.3 โดยเปลี่ยนตัวรองรับ MCM-41 เป็นอะลูมินา (anhydrous  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, BET area 120-190 m<sup>2</sup>/g, Merck) ได้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาออกไซด์ของ CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

3. การวิเคราะห์คุณลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยา

MCM-41 ที่เตรียมได้นำไปตรวจสอบโครงสร้างด้วยเครื่อง X-ray diffractometer (XRD) รุ่น D8 advance (model) บริษัท Brukeraxs (advanced x-ray solution) และหาพื้นที่ผิวจำเพาะแบบ BET (Brunauer Emmett Teller surface area) ด้วยเครื่อง autosorb รุ่น AUTOSORB-1-C/MS บริษัท Quantachrome instrument เมื่อเติมโลหะบนตัวเร่งปฏิกิริยานำไปวิเคราะห์หาอุณหภูมิการเกิด

รีดักชันของโลหะบนตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเครื่อง temperature programmed reduction (TPR) และคุณลักษณะพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาหาปริมาณของธาตุองค์ประกอบด้วย scanning electron microscope พร้อมอุปกรณ์ energy dispersive spectrometer (SEM-EDS) รุ่น XL-series และเครื่อง X-ray fluorescence (XRF) รุ่น XGT-5200

#### 4. การรีดิวซ์ตัวเร่งปฏิกิริยา

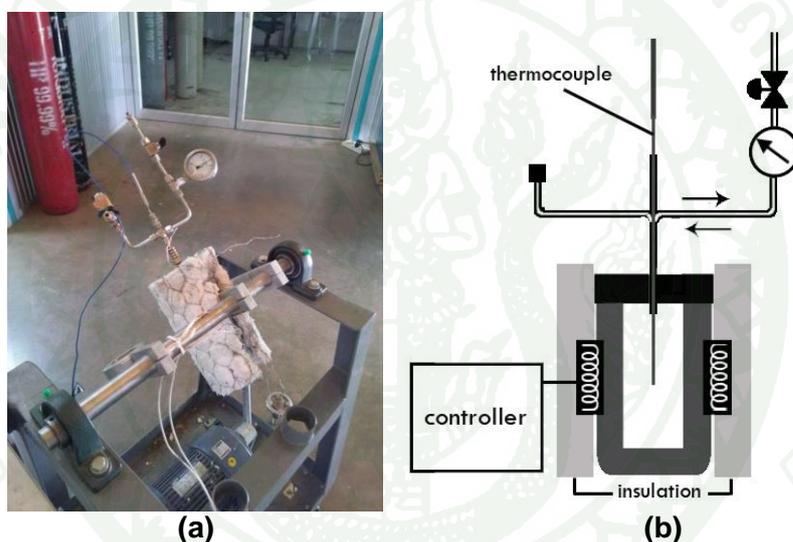


ภาพที่ 6 แผนภาพการติดตั้งอุปกรณ์ที่ใช้รีดิวซ์ตัวเร่งปฏิกิริยา

รีดิวซ์ตัวเร่งปฏิกิริยาเพื่อให้โลหะบนตัวเร่งปฏิกิริยามีความว่องไวต่อปฏิกิริยา โดยทำการรีดิวซ์ในปฏิกรณ์แบบท่อ (tube reactor) ทำด้วยสแตนเลสสตีลขนาด 3/8 นิ้ว ในเตาเผาควบคุมอุณหภูมิโดยเครื่องควบคุมแบบ on/off และวัดอุณหภูมิในเตาเผาโดยเทอร์โมคัปเปิลชนิด K ปลายท่อขาออกของปฏิกรณ์จุ่มลงสู่ภาชนะบรรจุน้ำหรือเอาไว้ในส่วนเครื่องดูดควัน (hood) ทำการรีดิวซ์ตัวเร่งปฏิกิริยาโดยชั่งน้ำหนักตัวเร่งปฏิกิริยา 0.3 กรัม บรรจุตัวเร่งปฏิกิริยาในท่อ โดยอุ้ยแก็วเข้าไปปิดที่ปลายด้านหนึ่งของท่อสแตนเลสก่อนบรรจุตัวเร่งปฏิกิริยา ติดตั้งอุปกรณ์ดังภาพที่ 6 รีดิวซ์ในบรรยากาศไฮโดรเจน อัตราการไหล 20 มิลลิลิตรต่อนาที ที่อุณหภูมิการเกิดรีดักชันที่ 550 องศาเซลเซียสซึ่งหาได้จากกราฟวิเคราะห์ TPR ของตัวเร่งปฏิกิริยา (แสดงรายละเอียดการวิเคราะห์ในส่วนผลการทดลอง) เป็นเวลา 2 ชั่วโมงลดอุณหภูมิลงภายใต้บรรยากาศไนโตรเจนจนสามารถนำตัวเร่งปฏิกิริยาออกจากปฏิกรณ์ได้ เก็บตัวเร่งปฏิกิริยาในขวด ปิดฝาสนิทและเก็บไว้ในโถดูดความชื้น (desiccator)

## การปรับปรุงคุณภาพน้ำมันด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา

ปรับปรุงคุณภาพน้ำมันชีวมวล โดยใช้ปฏิกรณ์ทรงกระบอกทำจากสแตนเลสปริมาตร 70 มิลลิลิตร ปฏิกรณ์ประกอบด้วยเกจวัดความดัน วาล์วนิรภัยและวาล์วสำหรับแก๊สเข้า-ออกดังภาพที่ 7 ปฏิกิริยาเกิดภายในปฏิกรณ์แบบแกว่ง ควบคุมความเร็วการแกว่งของปฏิกรณ์ด้วยมอเตอร์ เครื่องให้ความร้อนที่ 230 โวลต์ 400 วัตต์ อัตราการให้ความร้อน 20 องศาเซลเซียสต่อนาที วัดอุณหภูมิด้วยเทอร์โมคัปเปิลชนิด K เส้นผ่านศูนย์กลาง 1.6 มิลลิเมตร ค่าความแม่นยำ  $\pm 10$  องศาเซลเซียส



ภาพที่ 7 ปฏิกรณ์สำหรับปรับปรุงคุณภาพน้ำมัน (a) ภาพถ่ายปฏิกรณ์ (b) แผนภาพปฏิกรณ์

ชั่งน้ำมันชีวมวลส่วนที่ต้องการปรับปรุง 20 กรัมและตัวเร่งปฏิกิริยาที่รีดิวซ์แล้ว 0.3 กรัม (1.5 wt% ของน้ำมัน) บรรจุลงในปฏิกรณ์แบบแกว่ง ใส่โอริง (o-ring) ปิดฝาปฏิกรณ์ ขันให้แน่น อัดแก๊สไนโตรเจนแล้วปล่อยออกประมาณ 2-3 ครั้ง เพื่อไล่อากาศที่เจือปนภายในและเพื่อตรวจสอบรอยรั่วของปฏิกรณ์ก่อนอัดแก๊สไฮโดรเจนที่ความดันเริ่มต้นที่ต้องการ สวมแถบให้ความร้อน (band heater) หมุนน็อตจนพอแน่นมือ หุ้มฉนวน เสียบเทอร์โมคัปเปิลด้านบนบนปฏิกรณ์เพื่อวัดอุณหภูมิภายในปฏิกรณ์ เพิ่มความร้อนไปที่อุณหภูมิปฏิกิริยาที่ต้องการ รอบการแกว่งที่ 80 รอบต่อนาที เป็นเวลา 1 ชั่วโมง เมื่อครบเวลาทำการปิดเครื่องให้ความร้อนและลดอุณหภูมิลงจนถึงอุณหภูมิห้อง ระบายความดันภายในปฏิกรณ์ เปิดฝาปฏิกรณ์ กรองตัวเร่งปฏิกิริยาออกจากน้ำมันชีวมวลด้วยเครื่องกรองสุญญากาศนำน้ำมันชีวมวลไปวิเคราะห์ต่อไป

การศึกษาการปรับปรุงคุณภาพน้ำมันชีวมวลด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา CoMo/MCM-41 ผสมกับ CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ศึกษาผลของตัวแปรต่อไปนี้

### 1. ผลของการกลั่นแยกน้ำมันตามจุดเดือดก่อนการปรับปรุงคุณภาพ

กรณีปรับปรุงคุณภาพน้ำมันที่ไม่ได้กลั่นแยกตามจุดเดือด ชั่งน้ำมัน 20 กรัม โดยมี ส่วนวัฏภาคอินทรีย์ต่อวัฏภาคน้ำ เท่ากับ 3/7 โดยน้ำหนัก กรณีปรับปรุงคุณภาพน้ำมันที่ได้จากการ กลั่นแยกน้ำมันที่จุดเดือด 200 องศาเซลเซียส ได้น้ำมันส่วนเบาและน้ำมันส่วนหนักปรับปรุงด้วย ตัวเร่งปฏิกิริยา 3 ชนิด คือ CoMo/MCM-41 CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> และ CoMo/MCM-41 ผสมกับ CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> อัตราส่วนผสมโดยน้ำหนัก 1:1 ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 0.3 กรัม ทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส ความดันไฮโดรเจนเริ่มต้น 1 บรรยากาศ เป็นเวลา 1 ชั่วโมง

### 2. ผลของการใช้เตกาลินในการปรับปรุงคุณภาพ

ปรับปรุงโดยชั่งน้ำมันส่วนหนัก 20 กรัม เดิมดีคาไฮโดรเนฟทาซีนหรือเตกาลิน (C<sub>10</sub>H<sub>18</sub>, >98%, Fluka) ปริมาณ 1 กรัม (5 wt% ของน้ำมัน) ปรับปรุงด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา 3 ชนิด คือ CoMo/MCM-41 CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> และ CoMo/MCM-41 ผสมกับ CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> อัตราส่วน โดยน้ำหนัก 1:1 ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 0.3 กรัม ทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส ความดันไฮโดรเจน เริ่มต้น 1 บรรยากาศ เป็นเวลา 1 ชั่วโมง

### 3. ผลของอุณหภูมิและความดันที่ใช้ในการปรับปรุงคุณภาพ

ปรับปรุงโดยชั่งน้ำมันส่วนหนัก 20 กรัม เดิมเตกาลิน 1 กรัม ปรับปรุงด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา CoMo/MCM-41 ผสมกับ CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> อัตราส่วนโดยน้ำหนัก 1:1 ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 0.3 กรัม ทำปฏิกิริยาที่ช่วงอุณหภูมิ 300 370 400 และ 430 องศาเซลเซียส ความดันไฮโดรเจนเริ่มต้น 1 และ 2 บรรยากาศ เป็นเวลา 1 ชั่วโมง

4. ผลของอัตราส่วนผสมโดยน้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยา CoMo/MCM-41 และ CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

ปรับปรุงโดยใช้น้ำมันส่วนหนัก 20 กรัม เดิมเดคาลิน 1 กรัม ปรับปรุงด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา CoMo/MCM-41 ผสมกับ CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> อัตราส่วนโดยน้ำหนัก 1:3 1:1 และ 3:1 ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 0.3 กรัม ทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส ความดันไฮโดรเจนเริ่มต้น 2 บรรยากาศ



## ผลและวิจารณ์

การปรับปรุงคุณภาพน้ำมันชีวมวลที่ได้จากการไพโรไลซิสกากเมล็ดกาแฟในงานวิจัยนี้ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา CoMo/MCM-41 ร่วมกับตัวเร่งปฏิกิริยา CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ทำการศึกษากากเมล็ดกาแฟโดยวิธีวิเคราะห์แบบละเอียดและแบบประมาณ ศึกษาการสลายตัวทางความร้อน จากนั้นหาคุณลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยา โดยวิธีการดูดซับของแก๊สไนโตรเจน XRD TPR SEM-EDS และ XRF ส่วนน้ำมันชีวมวลที่ได้จากการไพโรไลซิส และหลังจากปรับปรุงคุณภาพนำไปแยกวัฏภาคอินทรีย์และวัฏภาคน้ำ ก่อนนำไปวิเคราะห์ค่าความร้อน สารประกอบในน้ำมันและธาตุองค์ประกอบ รายละเอียดของผลการทดลองมีดังต่อไปนี้

### 1. องค์ประกอบทางเคมีแบบประมาณและแบบละเอียดของกากเมล็ดกาแฟ

กากเมล็ดกาแฟมีปริมาณความชื้น เถ้า สารระเหยและคาร์บอนคงตัว เท่ากับ 2.17, 1.84, 75.50 และ 20.49 wt% ตามลำดับ และองค์ประกอบของธาตุจากการวิเคราะห์ด้วยเครื่อง elemental analyzer ของกากเมล็ดกาแฟ พบว่า กากเมล็ดกาแฟมี C 51.09, H 7.27, N 2.11, S 0.32 และ O 39.21 wt% มีปริมาณซัลเฟอร์ค่อนข้างต่ำและมีออกซิเจนสูง มีอัตราส่วนโดยโมลของ H/C เท่ากับ 1.71 และอัตราส่วนโดยโมลของ O/C เท่ากับ 0.53 องค์ประกอบทางเคมีโดยเฉลี่ยของสารชีวมวลสามารถแสดงเป็นสูตรอย่างง่าย คือ CH<sub>1.71</sub>O<sub>0.53</sub>N<sub>0.04</sub> ส่วนค่าความร้อนของกากเมล็ดกาแฟ คือ 20.65 เมกะจูลต่อกิโลกรัม (ตารางที่ 2)

### ตารางที่ 2 องค์ประกอบทางเคมีแบบประมาณและแบบละเอียดของกากเมล็ดกาแฟ

กากเมล็ดกาแฟ	ค่าที่ได้
<b>proximate analysis (wt%)</b>	
moisture	2.17
ash	1.84
volatile matter	75.50
fixed carbon	20.49

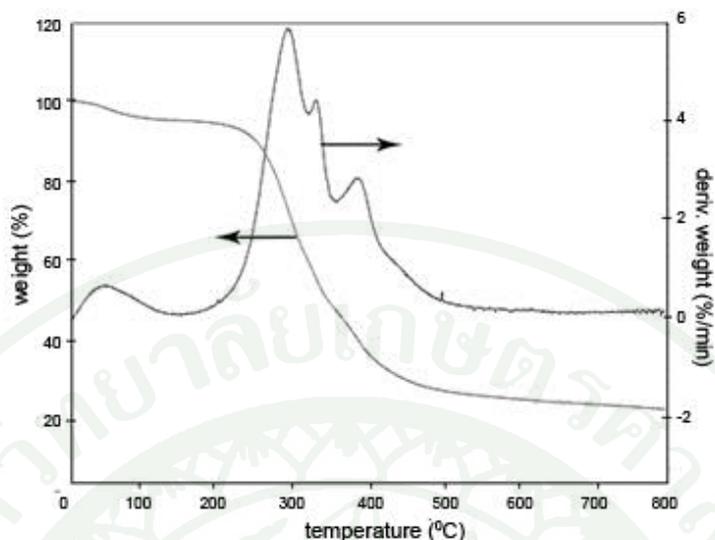
ตารางที่ 2 (ต่อ)

กากเมล็ดกาแฟ	ค่าที่ได้
<b>ultimate analysis (wt%)</b>	
C	51.09
H	7.27
N	2.11
S	0.32
O (diff.)	39.21
H/C molar ratio	1.71
O/C molar ratio	0.53
empirical formula	$\text{CH}_{1.71}\text{O}_{0.53}\text{N}_{0.04}$
heating value (MJ/kg)*	20.65

\* คำนวณจากสมการของดulong (Dulong's equation)  $\text{HHV} = 33.7\text{C} + 144\{\text{H} - (\text{O}/8)\} + 9.4\text{S}$

## 2. การศึกษาการเปลี่ยนแปลงทางความร้อนของกากเมล็ดกาแฟด้วยเครื่อง TGA

ก่อนการไพโรไลซิสในเบื้องต้นจำเป็นต้องศึกษาการสลายตัวของชีวมวลเพื่อหาช่วงอุณหภูมิการสลายตัวสูงสุดของกากเมล็ดกาแฟ ทำให้ทราบอุณหภูมิที่เหมาะสมในการไพโรไลซิสสารชีวมวลส่วนใหญ่ที่มีเฮมิเซลลูโลสเป็นองค์ประกอบเกิดการสลายที่อุณหภูมิ 220-350 องศาเซลเซียส เซลลูโลสสลายตัวที่ช่วงอุณหภูมิ 325-375 องศาเซลเซียส และลิกนินสลายตัวที่ช่วงอุณหภูมิ 200-700 องศาเซลเซียส (Uzun *et al.*, 2007)



ภาพที่ 8 ร้อยละโดยน้ำหนักของกากเมล็ดกาแฟจากการสลายตัวที่อุณหภูมิต่างๆ ในเครื่อง TGA อัตราการให้ความร้อน 20 องศาเซลเซียสต่อนาที ภายใต้บรรยากาศไนโตรเจน

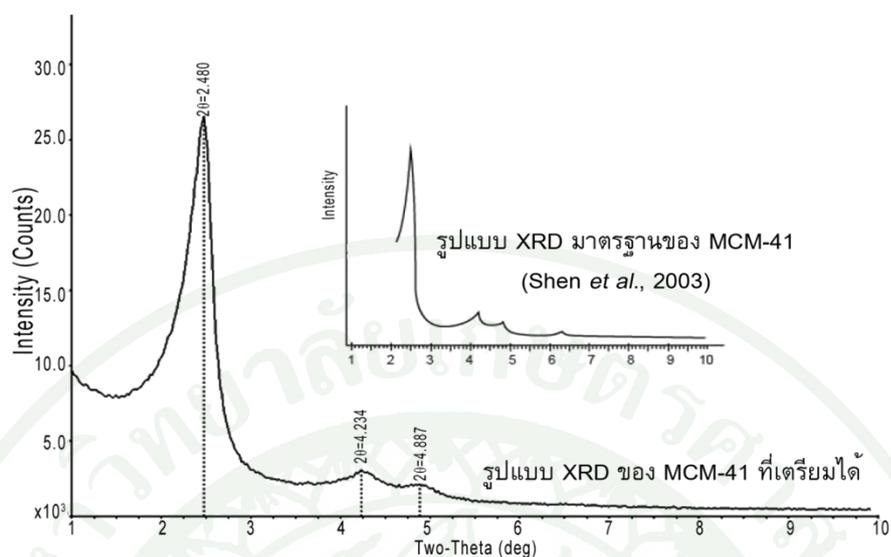
กราฟการสลายตัวทางความร้อนของกากเมล็ดกาแฟที่อัตราให้ความร้อน 10 องศาเซลเซียสต่อนาทีแสดงในภาพที่ 8 แสดงน้ำหนักที่สูญเสีย (thermogravimetry, TG) และอัตราการเปลี่ยนแปลงน้ำหนักที่สูญเสีย (derivative thermogravimetry, DTG) ที่อุณหภูมิต่างๆ กากเมล็ดกาแฟมีการสลายตัวแบ่งเป็น 3 ช่วง คือ ช่วงแรกตั้งแต่ที่อุณหภูมิเริ่มต้นถึง 200 องศาเซลเซียส จากเส้น TG พบว่า ทำให้อุณหภูมิสูญเสียน้ำหนักประมาณร้อยละ 4 และจากเส้น DTG พิกัดที่เกิดเป็นพีคในช่วงอุณหภูมิการระเหยของน้ำ ช่วงที่สองเป็นการเกิดปฏิกิริยาไพโรไลซิสในช่วงอุณหภูมิ 200-600 องศาเซลเซียส ทำให้น้ำหนักลดลงอีกประมาณร้อยละ 70 จากเส้น DTG ปรากฏพิกัดสูงสุดที่ 300 องศาเซลเซียส มีอัตราการเปลี่ยนแปลงน้ำหนักสูงสุดร้อยละ 6 ต่อนาที ช่วงที่เกิดพิกัดพบว่าใกล้เคียงกับพิกัดจากการสลายตัวของเฮมิเซลลูโลสในงานวิจัยของ Mussatto *et al.* (2011) และที่อุณหภูมิ 345 องศาเซลเซียส อัตราการเปลี่ยนแปลงน้ำหนักร้อยละ 4.5 ต่อนาที และ 400 องศาเซลเซียส อัตราการเปลี่ยนแปลงน้ำหนักร้อยละ 3 ต่อนาที ซึ่งใกล้เคียงกับอุณหภูมิการสลายตัวของเซลลูโลสและลิกนินในงานวิจัยของ Djilani *et al.* (2012) และ Plaza *et al.* (2012) ตามลำดับ ช่วงสุดท้ายของการสลายตัว คือ ตั้งแต่ 600 องศาเซลเซียสขึ้นไป เป็นการสลายตัวของของแข็งที่เหลืออย่างช้าๆ ทำให้น้ำหนักลดลงเล็กน้อย ผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการไพโรไลซิสของชีวมวล ได้แก่ ชาร์และแก๊ส สามารถนำไปใช้เป็นเชื้อเพลิงในหม้อต้มน้ำให้ความร้อน ใช้ในการหมุนกักหนัเพื่อผลิตกระแสไฟฟ้า ส่วน

น้ำมันไพโรไลซิสนำไปใช้ในการผลิตเป็นเชื้อเพลิง (Li *et al.*, 2014) ซึ่งในงานวิจัยนี้ผลิตน้ำมันชีวมวลด้วยวิธี ไพโรไลซิส

จากผลการสลายตัวของกากเมล็ดกาแฟทำให้ทราบว่าอุณหภูมิในการไพโรไลซิสอยู่ระหว่างช่วงอุณหภูมิที่เกิดอัตราการสลายตัวสูง คือช่วงอุณหภูมิ 250-500 องศาเซลเซียส โดยได้เลือกทำการไพโรไลซิสที่อุณหภูมิ 450-550 องศาเซลเซียส ใกล้เคียงกับช่วงอุณหภูมิที่ในการไพโรไลซิสกากเมล็ดกาแฟในงานวิจัยของชัยวิทย์ (2554) และ Bok *et al.* (2012) พบว่าให้ร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์ของเหลวหรือน้ำมันชีวมวลสูงสุดที่ 550 และ 552 องศาเซลเซียส ตามลำดับ ดังนั้นในงานวิจัยนี้จึงเลือกผลิตน้ำมันชีวมวลจากกากเมล็ดกาแฟเพื่อใช้ปรับปรุงคุณภาพที่อุณหภูมิไพโรไลซิสกากเมล็ดกาแฟ 550 องศาเซลเซียส

### 3. การวิเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา

ตัวเร่งปฏิกิริยา MCM-41 ที่เตรียมจากวิธีโซลเจล มีอัตราส่วนโดยโมลของสารประกอบเจลเท่ากับ  $\text{SiO}_2$ : 0.2CTAB:  $100\text{H}_2\text{O}$  และอัตราส่วนโมลของ  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  เท่ากับ 0.1 (Chamnankid *et al.*, 2011) เมื่อนำไปวิเคราะห์โครงสร้างผลึกด้วยเครื่อง XRD เพื่อยืนยันโครงสร้างทางสัณฐานวิทยาว่าเป็นตัวรองรับที่มีรูพรุน MCM-41 จึงก่อนนำไปโหลดโลหะในขั้นตอนต่อไป จากรูปแบบ XRD ของ MCM-41 ในภาพที่ 9 ที่เตรียมได้ พบว่าเมื่อทำการวิเคราะห์ในช่วง  $2\theta$  เท่ากับ 1-10 องศาปรากฏพีคที่ตำแหน่ง  $2\theta$  ที่ 2.480 4.234 และ 4.887 สอดคล้องกับรูปแบบมาตรฐาน XRD ของ MCM-41 ในงานวิจัยของ Shen *et al.* (2003) ซึ่งปรากฏพีค 3 พีคในระนาบที่ (100) (110) และ (200) แสดงถึงลักษณะโครงสร้างรูพรุนที่ตรงแบบหกเหลี่ยมที่จัดเรียงตัวสม่ำเสมอ (Mokhonoana *et al.*, 2004) จึงสามารถนำตัวรองรับ MCM-41 ที่เตรียมได้นี้ไปโหลดโลหะได้ในขั้นตอนต่อไป



ภาพที่ 9 รูปแบบ XRD ของตัวเร่งปฏิกิริยา MCM-41 (วัดมุมต่ำ)

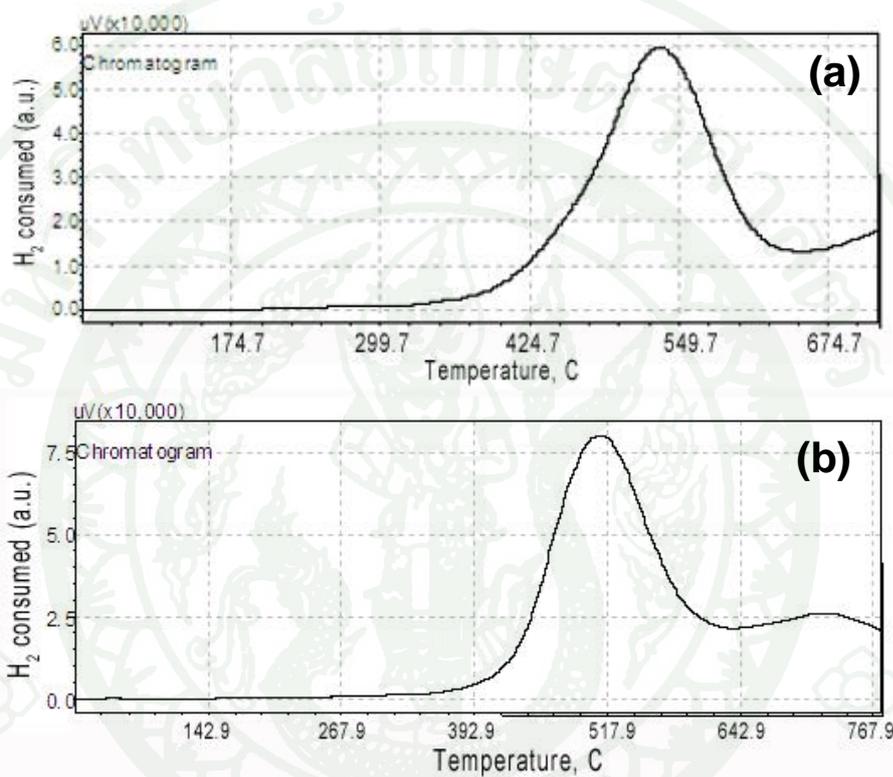
ตารางที่ 3 พื้นที่ผิวจำเพาะแบบ BET ปริมาตรรูพรุนรวมและขนาดรูพรุนของตัวรองรับตัวเร่งปฏิกิริยา

catalyst	specific surface area (m <sup>2</sup> /g)	total pore volume (ml/g)	average pore diameter (Å)
MCM-41	1,447.0	1.96	54.3
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	91.5	0.99	120.0

เมื่อวิเคราะห์ลักษณะการดูดซับของแก๊สไนโตรเจนที่ผิวตัวเร่งปฏิกิริยาแสดงขนาดพื้นที่ผิวจำเพาะ ปริมาตรรูพรุนรวมและขนาดรูพรุนในตารางที่ 3 พบว่าตัวรองรับ MCM-41 มีพื้นที่ผิวจำเพาะ 1,447.0 ตารางเมตรต่อกรัม ปริมาตรรูพรุนรวม 1.96 มิลลิลิตรต่อกรัม และขนาดรูพรุนในช่วงเมโซพอร์ (20-500 อังสตรอม) คือ 54.3 อังสตรอม สอดคล้องกับกราฟแสดงกระจายตัวของขนาดรูพรุนในช่วงแคบและไอโซเทอมการดูดซับไนโตรเจนชนิดที่ IV ในภาคผนวก ก ส่วนอะลูมินามีขนาดพื้นที่ผิวและปริมาตรรูพรุนรวมน้อยกว่าแต่มีขนาดรูพรุนที่ใหญ่กว่า มีการกระจายตัวของขนาดรูพรุนหลายขนาด ขนาดรูพรุนสูงสุดที่ 120 อังสตรอม

โดยทั่วไปรูปแบบ TPR จากการรีดักชันตัวเร่งปฏิกิริยาดัวยที่มีโลหะ โคบอลต์ โมลิบดีนัม ไฮโดรเจน จะปรากฏพีคที่อุณหภูมิรีดักชัน 2 ตำแหน่ง ตำแหน่งแรกเกิดในช่วงอุณหภูมิต่ำระหว่าง

500-600 องศาเซลเซียส เกิดจากการรีดักชันจาก  $\text{MoO}_3$  ไปเป็น  $\text{MoO}_2$  และตำแหน่งที่สองเกิดในช่วงอุณหภูมิสูงระหว่าง 800-950 องศาเซลเซียส เกิดจากการรีดักชันจาก  $\text{MoO}_2$  ไปเป็น  $\text{Mo}$  การศึกษา TPR จะจำกัดเฉพาะช่วงอุณหภูมিরีดักชันต่ำ เนื่องจากความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยาในปฏิกิริยาคีไฮโดรจีเนชันสัมพันธ์กับการเกิดรีดักชันจาก  $\text{MoO}_3$  ไปเป็น  $\text{MoO}_2$  (Vasudevan and Fierro, 1996)



ภาพที่ 10 รูปแบบ TPR ของตัวเร่งปฏิกิริยา (a) CoMo/MCM-41 และ (b) CoMo/ $\text{Al}_2\text{O}_3$

ผลการวิเคราะห์ TPR ของตัวเร่งปฏิกิริยา CoMo/MCM-41 และ CoMo/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  ในช่วงอุณหภูมิ 0-800 องศาเซลเซียส เพื่อศึกษาอุณหภูมিরีดักชันจาก  $\text{MoO}_3$  ไปเป็น  $\text{MoO}_2$  แสดงในภาพที่ 10 พบว่า เกิดพีคในช่วง 400-600 องศาเซลเซียส ตำแหน่งพีคสูงสุดของ CoMo/MCM-41 อยู่ที่ 532 องศาเซลเซียส ในภาพที่ 10(a) และ CoMo/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  อยู่ที่ 513 องศาเซลเซียส ในภาพที่ 10 (b) สอดคล้องกับอุณหภูมিরีดักชันจาก  $\text{MoO}_3$  เป็น  $\text{MoO}_2$  ในงานวิจัยของ Papadoupoulou *et al.* (2004) ซึ่งได้ศึกษา TPR ของตัวเร่งปฏิกิริยา CoMo/ $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  พบว่า เกิดพีคในช่วง 500-550 องศาเซลเซียส และงานวิจัยของ Duan *et al.* (2012) ซึ่งศึกษา TPR ของตัวเร่งปฏิกิริยา CoMo/MCM-41 พบว่า เกิดพีคในช่วงอุณหภูมิ 450-550 องศาเซลเซียส เมื่อพิจารณาดำเนินการของอุณหภูมิที่เกิดพีคสูงสุดของ

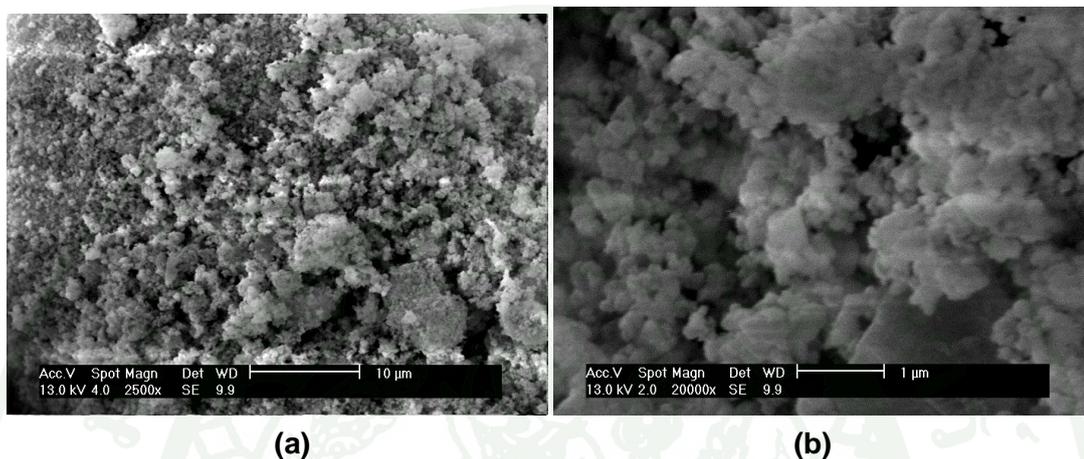
ทั้งสองตัวเร่งปฏิกิริยา พบว่า พิกของตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$  เกิดรีดักชันที่อุณหภูมิต่ำกว่า  $\text{CoMo}/\text{MCM-41}$  อธิบายได้จากความสัมพันธ์ของขนาดอนุภาคระหว่างโลหะออกไซด์กับตัวรองรับ เนื่องจากอนุภาคของอะลูมินามีขนาดใหญ่กว่า  $\text{MCM-41}$  ทำให้แรงกระทำระหว่างออกไซด์ของโลหะกับอะลูมินามีน้อยกว่า จึงเกิดรีดักชันได้ง่ายกว่า (Yu *et al.*, 1996)

เมื่อหาปริมาณแก๊สไฮโดรเจนที่ถูกดูดซับกับโลหะที่ผิวตัวเร่งปฏิกิริยาจากการคำนวณขนาดพื้นที่ที่ได้พิกตั้งแต่อุณหภูมิที่เริ่มเกิดพิกจากการดูดซับของแก๊สไฮโดรเจนจนถึงที่ 550 องศาเซลเซียส (อุณหภูมิรีดักชันที่ใช้ในงานวิจัยนี้) พบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$  มีพื้นที่ได้พิกมากกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{CoMo}/\text{MCM-41}$  แสดงถึงปริมาณโลหะว่างไวสำหรับเร่งปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$  มีมากกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{CoMo}/\text{MCM-41}$  แสดงการคำนวณพื้นที่ได้พิกในภาคผนวกที่ ง

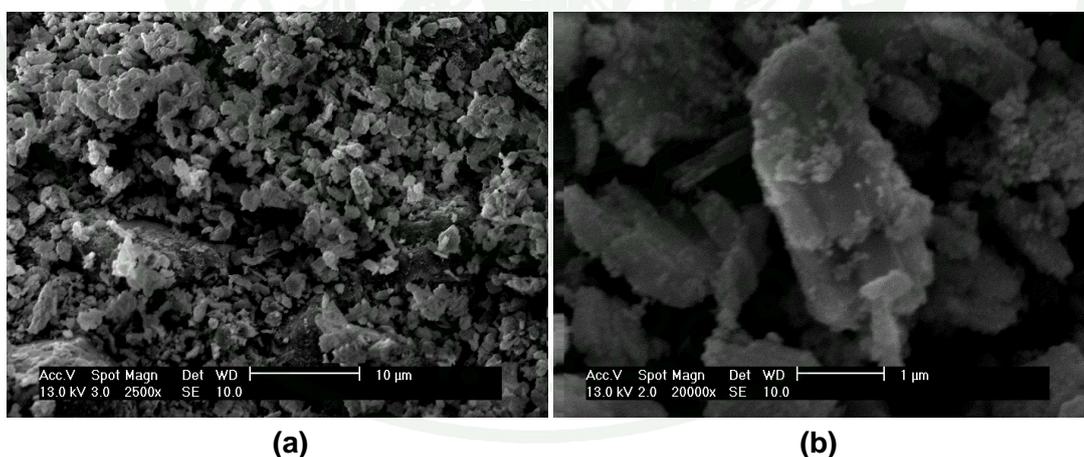
นอกจากนี้ Duan *et al.* (2012) ได้วิเคราะห์ TPR ของตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{Co}/\text{MCM-41}$   $\text{Mo}/\text{MCM-41}$  และ  $\text{CoMo}/\text{MCM-41}$  เพื่อศึกษาผลของโลหะโคบอลต์ร่วมกับ โมลิบดีนัมบนตัวรองรับ พบว่า ปฏิกิริยารีดักชันในช่วงอุณหภูมิต่ำของตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{Mo}/\text{MCM-41}$  เกิดพิกที่ 503.7 องศาเซลเซียส เป็นพีครีดักชันจาก  $\text{MoO}_3$  เป็น  $\text{MoO}_2$  (Arnoldy *et al.*, 1985; Kaluza *et al.*, 2007) ในขณะที่ตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{Co}/\text{MCM-41}$  เกิดพิกที่ 364.6 องศาเซลเซียส เป็นการรีดักชันจาก  $\text{Co}_3\text{O}_4$  เป็น  $\text{CoO}$  (De Boer *et al.*, 1993) เมื่อเติมโลหะโคบอลต์ลงบนตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{Mo}/\text{MCM-41}$  ทำให้ตำแหน่งพิกของ  $\text{MoO}_3$  ลดลง เนื่องจากโลหะโคบอลต์ลดแรงกระทำระหว่าง  $\text{MoO}_3$  และ  $\text{MCM-41}$  ทำให้ปฏิกิริยารีดักชันเกิดได้ง่ายขึ้น เช่นเดียวกันกับเมื่อเติมโลหะโมลิบดีนัมลงบนตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{Co}/\text{MCM-41}$  ทำให้ตำแหน่งพิกของ  $\text{Co}_3\text{O}_4$  ลดลง เนื่องจากการเติมโมลิบดีนัมมีผลลดแรงกระทำระหว่าง  $\text{Co}_3\text{O}_4$  กับ  $\text{MCM-41}$  โดยตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{CoMo}/\text{MCM-41}$  ที่มีอัตราส่วนโดยโมลของ  $\text{Co}/\text{Mo}$  เป็น 3/7 เกิดพิกรีดักชันของ  $\text{MoO}_3$  ที่ประมาณ 495 องศาเซลเซียส

จากการศึกษา TPR ของตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{CoMo}/\text{MCM-41}$  และ  $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$  ข้างต้น งานวิจัยจึงทำการรีดักชันตัวเร่งปฏิกิริยาก่อนนำไปใช้ปรับปรุงคุณภาพน้ำมันชีวมวลที่ 550 องศาเซลเซียส เพื่อให้เกิดปฏิกิริยารีดักชันจาก  $\text{MoO}_3$  ไปเป็น  $\text{MoO}_2$  ได้อย่างสมบูรณ์

จากการศึกษา TPR ของตัวเร่งปฏิกิริยา CoMo/MCM-41 และ CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ข้างต้น งานวิจัยจึงทำการรีดักชันตัวเร่งปฏิกิริยาก่อนนำไปใช้ปรับปรุงคุณภาพน้ำมันชีวมวลที่ 550 องศาเซลเซียส เพื่อให้เกิดปฏิกิริยารีดักชันจาก MoO<sub>3</sub> ไปเป็น MoO<sub>2</sub> ได้อย่างสมบูรณ์



ภาพที่ 11 ภาพ SEM ของตัวเร่งปฏิกิริยา CoMo/MCM-41 (a) กำลังขยาย 2,500 เท่า (b) กำลังขยาย 20,000 เท่า



ภาพที่ 12 ภาพ SEM ของตัวเร่งปฏิกิริยา CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (a) กำลังขยาย 2,500 เท่า (b) กำลังขยาย 20,000 เท่า

ผลการศึกษาลักษณะพื้นผิวและองค์ประกอบธาตุของตัวเร่งปฏิกิริยา CoMo/MCM-41 และ CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ด้วยเทคนิค SEM-EDS แสดงในภาพที่ 11 และ 12 ตามลำดับ ที่กำลังขยาย 2,500 และ

20,000 เท่า พบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยา CoMo/MCM-41 มีลักษณะอนุภาคค่อนข้างกลมเกาะกลุ่มกัน ขนาดของเส้นผ่านศูนย์กลางประมาณ 1 ไมโครเมตร และมีระยะห่างระหว่างอนุภาคน้อยกว่าของ ตัวเร่งปฏิกิริยา CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ซึ่งจากภาพที่ 12 (b) อนุภาคมีรูปร่างไม่แน่นอน ขนาดอนุภาคมีค่า ในช่วง 1.5-3 ไมโครเมตร เกาะกันอย่างหลวมๆ

ผลวิเคราะห์องค์ประกอบของธาตุในตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียม ได้ด้วยเทคนิค EDS และ XRF พบว่า ธาตุองค์ประกอบในตัวเร่งปฏิกิริยา CoMo/MCM-41 เมื่อวิเคราะห์ด้วยเทคนิค EDS ในตาราง ที่ 4 มีปริมาณคิดเป็นร้อยละ โดยโมล คือ O 62.27 % Al 2.95 % Si 28.96% Co 0.58 % และ Mo 5.49 % ซึ่งค่าที่ได้ใกล้เคียงกับเมื่อวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRF ในตารางที่ 5 คือ O 67.33 % Al 2.22 % Si 26.89 % Co 0.22 % และ Mo 3.33 % ส่วนร้อยละโดยโมลของธาตุองค์ประกอบในตัวเร่งปฏิกิริยา CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> เมื่อวิเคราะห์ด้วยเทคนิค EDS คือ O 50.00 % Al 12.70 % Co 17.62 % และ Mo 19.67 % ซึ่งค่าที่ได้แตกต่างจากปริมาณที่วิเคราะห์ในเทคนิค XRF ได้ร้อยละโดยโมลของ O 70.97 % Al 9.68 % Co 0.65 % และ Mo 18.71 % ความคลาดเคลื่อนของปริมาณธาตุที่วิเคราะห์ได้จากสอง เทคนิคในตัวเร่งปฏิกิริยา CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> เนื่องด้วยการวิเคราะห์ธาตุที่มีปริมาณน้อยมาก จะทำให้ ได้ผลวิเคราะห์ไม่เต็มตามที่ควร และมีข้อจำกัดในการวิเคราะห์ คือ ไม่สามารถวิเคราะห์ธาตุที่มีเลข อะตอมน้อยกว่า 11 ได้ทำให้ปริมาณ O ที่ได้จากการวิเคราะห์ด้วย XRF เป็นค่าที่ได้จากการคำนวณ โดยอาศัยการเกิดพันธะกับอะตอมของ Co Mo และ Al ในรูปออกไซด์ ได้แก่ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> CoO และ MoO<sub>3</sub> ตามลำดับ (แสดงในภาคผนวก จ) ซึ่งการเกิดพันธะระหว่างโลหะกับออกซิเจนอาจไม่ได้ อยู่ในแบบดังกล่าวทั้งหมด ทำให้ค่าที่ได้คลาดเคลื่อนจากเทคนิค EDS ที่วิเคราะห์ปริมาณ O ได้ โดยตรง นอกจากนี้ความสามารถของรังสีเอ็กซ์ในการทะลุชั้นตัวอย่างที่วิเคราะห์ในเทคนิค XRF ลึกกว่า EDS ค่าที่ได้จะเป็นการวิเคราะห์ในลักษณะ bulk property ส่วน EDS จะเป็นการวิเคราะห์ที่ ผิว (Mayer, 2014) ซึ่งหากตัวเร่งปฏิกิริยามีปริมาณธาตุไม่สม่ำเสมอในแต่ละจุดค่าที่ได้จากสอง เทคนิคอาจไม่ใกล้เคียงกัน สำหรับกรณีตัวเร่งปฏิกิริยา CoMo/MCM-41 ค่าที่ได้จากสองเทคนิค ใกล้เคียงกัน แสดงถึงการกระจายตัวของโลหะบนตัวรองรับ MCM-41 ที่ดีกว่าบนอะลูมินา

แต่อย่างไรก็ตามอัตราส่วนโดยโมล Co/Mo ที่ได้จากการวิเคราะห์แตกต่างจากอัตราส่วนที่ คำนวณในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาที่ต้องการ โดยทำการเตรียมเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีอัตราส่วน โดยโมล Co/Mo เท่ากับ 3/7 หรือ 0.428 เมื่อเปรียบเทียบค่าที่ได้ของตัวเร่งปฏิกิริยา CoMo/MCM-41 และ CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> จากเทคนิค EDS มีค่า 0.105 และ 0.890 ตามลำดับ และจากเทคนิค XRF มีค่า 0.065 และ 0.030 ตามลำดับ จะเห็นว่าค่าที่ได้แตกต่างจากที่คำนวณ โดยค่าที่ได้ของตัวเร่งปฏิกิริยา

CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> แตกต่างจากค่าที่คำนวณค่อนข้างมาก เนื่องด้วยการกระจายตัวของโลหะในตัวเร่งปฏิกิริยาดังที่ได้กล่าวมา และการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค EDS ถึงแม้จะเป็นการวิเคราะห์ที่ผิวชิ้นงาน ควรวิเคราะห์จากการยิงจุดวิเคราะห์จำนวนหลายจุด เนื่องจากปริมาณโลหะในแต่ละจุดที่ผิวตัวเร่งปฏิกิริยามีโอกาสเป็นไปได้สูงที่มีปริมาณโลหะแตกต่างกัน

ตารางที่ 4 องค์ประกอบธาตุในตัวเร่งปฏิกิริยาวิเคราะห์ด้วย EDS

element	CoMo/MCM-41		CoMo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	
	% weight	% atomic	% weight	% atomic
O	40.83±3.85	62.27±2.94	19.52	50.00
Al	3.22±0.57	2.95±0.63	8.25	12.70
Si	33.27±2.16	28.96±1.77	-	-
Co	1.49±0.17	0.58±0.17	25.38	17.62
Mo	21.19±4.08	5.49±1.36	46.85	19.67
Co/Mo by mole	0.105		0.890	

ตารางที่ 5 องค์ประกอบธาตุในตัวเร่งปฏิกิริยาวิเคราะห์ด้วย XRF

element	CoMo/MCM-41		CoMo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	
	% weight	% atomic	% weight	% atomic
O	48.50	67.33	35.24	70.97
Al	2.79	2.22	7.97	9.68
Si	34.08	26.89	-	-
Co	0.51	0.22	1.15	0.65
Mo	14.12	3.33	55.64	18.71
Co/Mo by mole	0.065		0.030	

#### 4. การปรับปรุงคุณภาพน้ำมันชีวมวลด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา

การปรับปรุงคุณภาพน้ำมันชีวมวลที่ได้จากกระบวนการไพโรไลซิสจากเมล็ดกาแฟได้เลือกใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะโคบอลต์และโมลิบดีนัมบนตัวรองรับแตกต่างกันสองชนิด คือ MCM-41 และ  $Al_2O_3$  เนื่องจาก MCM-41 เป็นวัสดุที่มีรูพรุนขนาดกลางและมีการกระจายตัวของขนาดรูพรุนในช่วงแคบ เมื่อนำมาปรับปรุงคุณภาพน้ำมันชีวมวลจากไม้สปรูซในงานวิจัยของ Adam *et al.* (2006) ทำให้น้ำมันชีวมวลมีปริมาณสารประกอบไฮโดรคาร์บอนและฟีนอลเพิ่มขึ้น แต่ปริมาณกรดลดลง และในงานวิจัยของ Xu *et al.* (2010) ปรับปรุงคุณภาพน้ำมันชีวมวลจากจีเลี่ยนด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา  $MoNi/\gamma-Al_2O_3$  ทำให้ค่า pH และไฮโดรเจนในน้ำมันเพิ่มขึ้น

##### 4.1 การปรับปรุงคุณภาพน้ำมันชีวมวลที่ไม่ได้กลั่นแยก

น้ำมันชีวมวลที่ไม่ได้กลั่นแยกตามช่วงจุดเดือดเมื่อปรับปรุงคุณภาพด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาทุกชนิดในปฏิกรณ์แบบกะที่ 300 องศาเซลเซียส ความดันไฮโดรเจนเริ่มต้น 1 บรรยากาศ เป็นเวลา 1 ชั่วโมง พบว่า น้ำมันชีวมวลหลังปรับปรุงคุณภาพด้วยปฏิกิริยาไฮโดรดีออกซีจีเนชันแยกเป็น 2 ชั้น คือ ชั้นของเหลวหนืด สีน้ำตาลดำเข้ม หรือชั้นวัฏภาคอินทรีย์ (organic phase) และชั้นของเหลวสีน้ำตาลส้ม โปร่งแสง มีความหนืดต่ำ หรือชั้นวัฏภาคน้ำ (aqueous phase) นอกจากนี้พบว่าชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้มีผลต่อลักษณะของน้ำมันชีวมวลที่ได้หลังปรับปรุงคุณภาพแสดงในภาพที่ 13 จะเห็นว่าน้ำมันชีวมวลที่ปรับปรุงด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา  $CoMo/MCM-41$  ผสมกับ  $CoMo/Al_2O_3$  น้ำมันจะมีสีที่อ่อนกว่า และโปร่งแสงกว่าเมื่อเทียบกับน้ำมันที่ปรับปรุงด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา  $CoMo/Al_2O_3$  เพียงอย่างเดียว เนื่องจากน้ำมันที่ปรับปรุงด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาผสมเกิดน้ำในส่วนของวัฏภาคน้ำมากกว่าน้ำมันที่ปรับปรุงด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา  $CoMo/Al_2O_3$  ชนิดเดียว

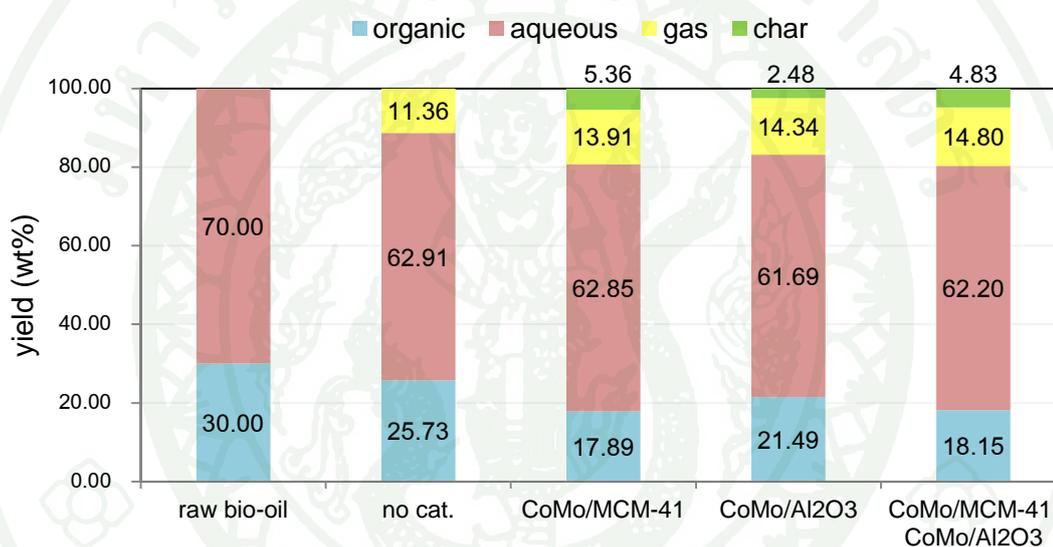


**ภาพที่ 13** น้ำมันชีวมวลที่ไม่ได้กลั่นแยกที่ได้จากการปรับปรุงโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{CoMo/Al}_2\text{O}_3$  และตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{CoMo/MCM-41}$  ผสมกับ  $\text{CoMo/Al}_2\text{O}_3$  ทำปฏิกิริยาที่ 300 องศาเซลเซียส ความดันไฮโดรเจนเริ่มต้น 1 บรรยากาศ เป็นเวลา 1 ชั่วโมง

ร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์หลังการปรับปรุงคุณภาพน้ำมันชีวมวลหาได้จากการชั่งน้ำหนักของซาร์หลังอบแห้ง น้ำหนักของแก๊สหาได้จากผลต่างของน้ำหนักก่อนและหลังปล่อยแก๊สหลังเสร็จสิ้นการปรับปรุง และน้ำหนักของน้ำมันชีวมวลหาได้จากน้ำหนักผลิตภัณฑ์รวมลบด้วยน้ำหนักของแก๊สและซาร์ จากนั้นนำน้ำมันชีวมวลหลังการปรับปรุงคุณภาพไปแยกวัฏภาคในกรวยแยก ชั่งน้ำหนักแต่ละวัฏภาค คำนวณร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์

เปรียบเทียบร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์หลังการปรับปรุงคุณภาพในภาพที่ 14 พบว่า การปรับปรุงคุณภาพน้ำมันชีวมวลที่ไม่ได้กลั่นแยก ประกอบด้วยวัฏภาคอินทรีย์และวัฏภาคน้ำในอัตราส่วนโดยน้ำหนัก 3/7 ในปฏิกรณ์แบบกะที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส ความดันไฮโดรเจนเริ่มต้น 1 บรรยากาศ ทำปฏิกิริยา 1 ชั่วโมง เมื่อไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา (no cat.) พบว่า ไม่เกิดซาร์ ให้ร้อยละผลได้ของน้ำมันชีวมวล ซึ่งได้จากผลรวมของวัฏภาคอินทรีย์กับวัฏภาคน้ำ เท่ากับ 88.64 และเกิดแก๊สร้อยละ 11.36 กรณีปรับปรุงคุณภาพน้ำมันชีวมวลด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา พบว่า ปริมาณของน้ำมันชีวมวลลดลง เกิดแก๊สมากขึ้นและเกิดซาร์ โดยเมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{CoMo/MCM-41}$   $\text{CoMo/Al}_2\text{O}_3$  และ  $\text{CoMo/MCM-41}$  ผสมกับ  $\text{CoMo/Al}_2\text{O}_3$  ให้ค่าร้อยละของน้ำมันชีวมวล เท่ากับ 80.74 83.18 และ 80.37 ตามลำดับ และร้อยละซาร์ เท่ากับ 5.36 2.48 และ 4.83 ตามลำดับ ส่วนปริมาณแก๊สมีค่ามากกว่าเมื่อไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาและมีค่าใกล้เคียงกันเมื่อปรับปรุงคุณภาพน้ำมันด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดต่างๆ

น้ำมันชีวมวลเมื่อตั้งทิ้งไว้ น้ำมันจะแยกชั้นเป็นสองวัฏภาค นำมาแยกด้วยกรวยแยก ซึ่ง น้ำหนักแต่ละวัฏภาคทำการเปรียบเทียบร้อยละ โดยน้ำหนักของผลิตภัณฑ์เมื่อแยกวัฏภาคน้ำมันใน ภาพที่ 14 พบว่าหลังปรับปรุงคุณภาพน้ำมันชีวมวลมีปริมาณของวัฏภาคอินทรีย์ลดลง โดยค่าร้อยละผลได้ของวัฏภาคอินทรีย์เมื่อปรับปรุงคุณภาพ โดยไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา CoMo/MCM-41 CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> และ CoMo/MCM-41 ผสมกับ CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> เท่ากับ 25.73 17.89 21.49 และ 18.15 ตามลำดับ ส่วนร้อยละผลได้ของวัฏภาคน้ำมีค่าเท่ากับ 62.91 62.85 61.69 และ 62.20 ตามลำดับ



ภาพที่ 14 ร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์แบบแยกวัฏภาคที่ได้จากการปรับปรุงคุณภาพน้ำมันชีวมวลที่ไม่ได้กลั่นแยกโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาต่างๆ ทำปฏิกิริยาที่ 300 องศาเซลเซียส ความดันไฮโดรเจนเริ่มต้น 1 บรรยากาศ เป็นเวลา 1 ชั่วโมง

การเปรียบเทียบประสิทธิภาพการปรับปรุงคุณภาพเบื้องต้นพิจารณาจากค่าความร้อนของน้ำมันชีวมวลที่วัดได้จากเครื่องบอมบ์แคลอริมิเตอร์ โดยหลังจากการปรับปรุงคุณภาพน้ำมันชีวมวล น้ำมันจะแยกเป็นวัฏภาคอินทรีย์และวัฏภาคน้ำ ซึ่งการวัดค่าความร้อนจำเป็นต้องวัดแยกตามวัฏภาค ค่าความร้อนที่วัดได้แสดงในภาพที่ 15 นอกจากนี้เมื่อคำนวณเป็นค่าความร้อนของน้ำมันชีวมวลทั้งหมดจากค่าความร้อนในแต่ละวัฏภาคตามสมการ (3) และคำนวณหาพลังงานที่ได้ในวัฏภาคอินทรีย์จากการปรับปรุงคุณภาพน้ำมันชีวมวลเริ่มต้น 100 กิโลกรัม และพลังงานใน

น้ำมันชีวพลูทั้งหมดตามสมการ (4) และ (5) ตามลำดับ วิธีคำนวณแสดงในภาคผนวก ช ได้ค่าที่คำนวณได้ในตารางที่ 6

**ตารางที่ 6** ค่าความร้อนและพลังงานของน้ำมันชีวพลูที่ได้จากการปรับปรุงคุณภาพน้ำมันชีวพลูที่ไม่ได้กลั่นแยกโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาต่างๆ ทำปฏิกิริยาที่ 300 องศาเซลเซียส ความดันไฮโดรเจนเริ่มต้น 1 บรรยากาศ เป็นเวลา 1 ชั่วโมง

catalyst	HHV (MJ/kg upgraded oil)			energy (MJ/100 kg bio-oil)	
	organic <sup>a</sup>	aqueous <sup>a</sup>	total oil <sup>b</sup>	organic <sup>c</sup>	total oil <sup>d</sup>
raw bio-oil	32.46	15.69	20.72	974	2072
no cat.	33.50	16.01	21.09	862	1869
CoMo/MCM-41	35.74	16.59	20.83	639	1682
CoMo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	36.40	16.14	21.38	782	1778
CoMo/MCM-41: CoMo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (1:1 weight ratio)	36.86	16.70	21.26	669	1708

<sup>a</sup>ค่าความร้อนที่วัดได้จากเครื่องบอมบ์แคลอริมิเตอร์

<sup>b</sup>ค่าความร้อนต่อน้ำหนักน้ำมันที่ปรับปรุงคุณภาพคำนวณจากสมการ(3)

<sup>c</sup>พลังงานที่ได้ในวัฏภาคอินทรีย์จากการปรับปรุงน้ำมันชีวพลู 100 กิโลกรัมคำนวณจากสมการ (4)

<sup>d</sup>พลังงานที่ได้ในน้ำมันชีวพลูทั้งหมดจากการปรับปรุงน้ำมันชีวพลู 100 กิโลกรัมคำนวณจากสมการ (5)

ค่าความร้อนของน้ำมันที่ผ่านการปรับปรุง 1 กิโลกรัม (MJ/kg upgraded oil)

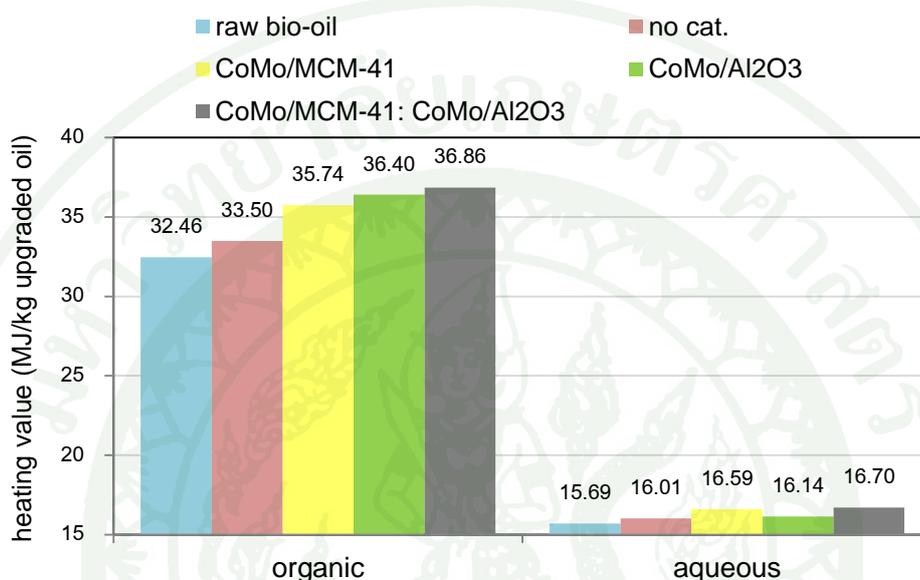
$$= x_{Org} \cdot HHV_{Org} + x_{Aq} \cdot HHV_{Aq} \quad (3)$$

$$\text{พลังงานที่ได้ในวัฏภาคอินทรีย์ (MJ/100 kg bio-oil)} = m_{Org} \cdot HHV_{Org} \quad (4)$$

พลังงานที่ได้ในน้ำมันชีวพลูทั้งหมด 100 กิโลกรัม (MJ/100 kg bio-oil)

$$= (m_{Org} \cdot HHV_{Org} + m_{Aq} \cdot HHV_{Aq}) \quad (5)$$

เมื่อ  $HHV_{Org}, HHV_{Aq}$  = ค่าความร้อนสูงของอินทรีย์และน้ำ ตามลำดับ  
 $x_{Org}, x_{Aq}$  = สัดส่วนโดยน้ำหนักของวัฏภาคอินทรีย์และน้ำ ตามลำดับ  
 $m_{Org}, m_{Aq}$  = ร้อยละผลได้ของวัฏภาคอินทรีย์และน้ำ ตามลำดับ

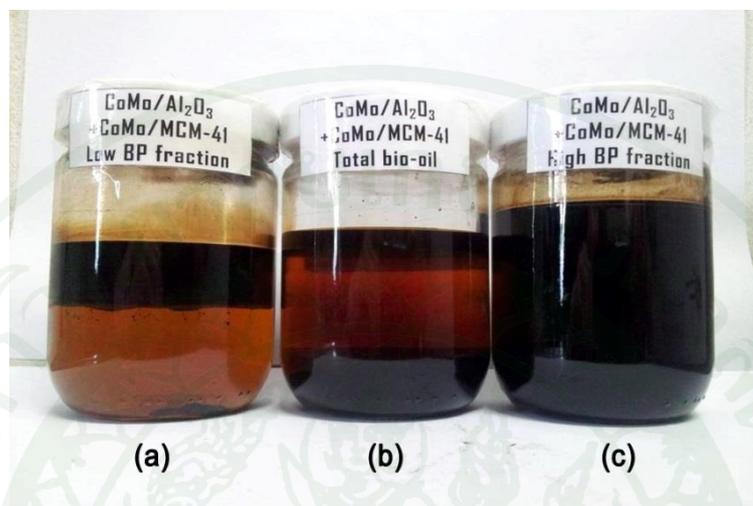


ภาพที่ 15 ค่าความร้อนที่ได้จากปรับปรุงคุณภาพน้ำมันที่ไม่ได้กลั่นแยกโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาต่างๆ ทำปฏิกิริยาที่ 300 องศาเซลเซียส ความดันไฮโดรเจนเริ่มต้น 1 บรรยากาศ เป็นเวลา 1 ชั่วโมง

#### 4.2 การปรับปรุงคุณภาพน้ำมันชีวมวลที่กลั่นแยกตามช่วงจุดเดือด

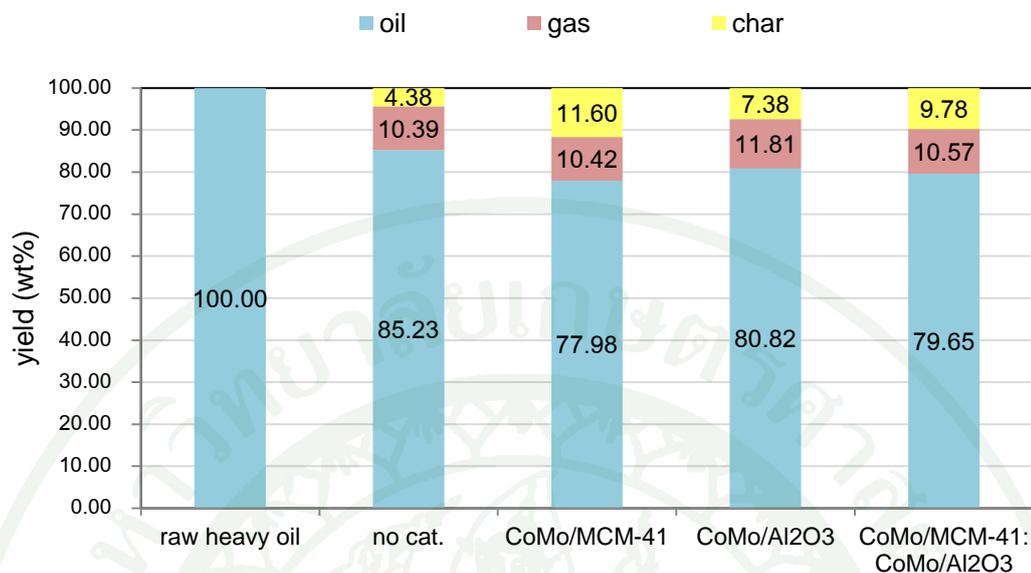
เมื่อนำน้ำมันชีวมวลทั้งหมดที่ได้จากกระบวนการไพโรไลซิสจากเมล็ดกาแฟกลั่นแยกเป็นสองส่วนตามจุดเดือด คือ ส่วนแรกน้ำมันที่มีจุดเดือดต่ำกว่า 200 องศาเซลเซียส (น้ำมันส่วนเบา) และช่วงที่มีจุดเดือดสูงกว่า 200 องศาเซลเซียส (น้ำมันส่วนหนัก) นำแต่ละส่วนที่กลั่นได้มาปรับปรุงคุณภาพในปฏิกรณ์แบบกะที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส ความดันไฮโดรเจนเริ่มต้น 1 บรรยากาศ ทำปฏิกิริยา 1 ชั่วโมง พบว่า การปรับปรุงคุณภาพน้ำมันส่วนเบาทำให้เกิดความดันสูงมาก และเกิดการอุดตันของอนุภาคของแข็งตามท่อแก๊สภายในปฏิกรณ์หลังการปรับปรุงทุกครั้งที่ทำกรทดลอง อาจเนื่องจากอุณหภูมิที่ทำการทดลองสูงเกินไป อย่างไรก็ตามน้ำมันชีวมวลที่ได้หลังการปรับปรุงจะแยกชั้นเป็นสองวัฏภาคอย่างชัดเจนในภาพที่ 16 ส่วนน้ำมันส่วนหนักสามารถ

ปรับปรุงได้ด้วยวิธีนี้ น้ำมันที่ได้หลังปรับปรุงคุณภาพมีสีน้ำตาลดำและไม่เกิดการแยกชั้นของ  
 วัฏภาค ผลการปรับปรุงน้ำมันส่วนหนักมีดังต่อไปนี้



**ภาพที่ 16** น้ำมันที่ได้จากการปรับปรุงคุณภาพน้ำมัน (a) ที่กลั่นแยกช่วงจุดเดือดต่ำกว่า 200 องศาเซลเซียส (b) ที่ไม่ได้กลั่นแยกและ (c) ที่กลั่นแยกช่วงจุดเดือดสูงกว่า 200 องศาเซลเซียส โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา CoMo/MCM-41 ผสมกับ CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ทำปฏิกิริยาที่ 300 องศาเซลเซียส ความดันไฮโดรเจนเริ่มต้น 1 บรรยากาศ เป็นเวลา 1 ชั่วโมง

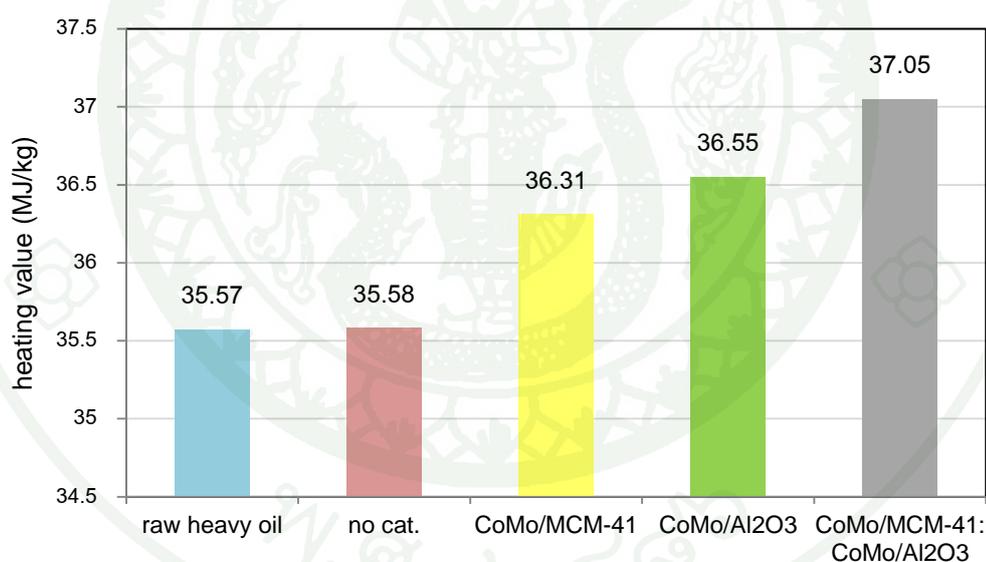
การทดลองปรับปรุงคุณภาพน้ำมันส่วนหนัก พบว่า เกิดซาร์มากกว่าการปรับปรุงคุณภาพน้ำมันชีวมวลทั้งหมดที่ไม่ได้กลั่นแยก เนื่องจากในน้ำมันส่วนหนักมีองค์ประกอบของคาร์บอนมากกว่าน้ำมันชีวมวลทั้งหมดที่ไม่ได้กลั่นแยกหรือผลได้ของน้ำมันส่วนหนัก แก๊สและซาร์แสดงในภาพที่ 17 พบว่า การปรับปรุงคุณภาพน้ำมันส่วนหนักโดยไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาให้ร้อยละผลได้ของน้ำมัน เท่ากับ 85.23 เมื่อปรับปรุงโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาต่างๆ ทำให้ร้อยละของน้ำมันลดลงเป็น 77.98 80.82 และ 79.65 เมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา CoMo/MCM-41 CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> และ CoMo/MCM-41 ผสมกับ CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>ตามลำดับ และให้ร้อยละผลได้ของแก๊สในทุกการปรับปรุงใกล้เคียงกันโดยเฉลี่ยอยู่ในช่วงร้อยละ 10-11 ส่วนร้อยละผลได้ของซาร์มีค่าเพิ่มขึ้นเป็น 11.60 7.38 และ 9.78 เมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา CoMo/MCM-41 CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> และ CoMo/MCM-41 ผสมกับ CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>ตามลำดับ จะเห็นได้ว่าตัวเร่งปฏิกิริยาทำให้ของเหลวส่วนหนึ่งกลายเป็นซาร์และแก๊ส



ภาพที่ 17 ร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการปรับปรุงคุณภาพน้ำมันส่วนหนักโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาต่างๆ ทำปฏิกิริยาที่ 300 องศาเซลเซียส ความดันไฮโดรเจนเริ่มต้น 1 บรรยากาศเป็นเวลา 1 ชั่วโมง

จากการทดลองปรับปรุงคุณภาพน้ำมันส่วนหนักด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> พบว่าให้ร้อยละผลได้ของน้ำมันโดยน้ำหนักสูงที่สุด (80.82 wt%) เมื่อเปรียบเทียบกับ การปรับปรุงด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา CoMo/MCM-41 และตัวเร่งปฏิกิริยาผสม CoMo/MCM-41 ร่วมกับ CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> สอดคล้องกับการปรับปรุงคุณภาพน้ำมันชีวมวลที่ไม่ได้กลั่นแยกด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> พบว่าให้ร้อยละผลได้ของน้ำมันสูงสุดเช่นกัน (83.18wt%) Twaiq *et al.* (2003) พบว่า ร้อยละผลได้ของน้ำมันลดลง เมื่อพื้นที่ผิวตัวเร่งปฏิกิริยาเพิ่มขึ้น ในงานวิจัยนี้ทดลองปรับปรุงคุณภาพด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา 2 ชนิด คือ CoMo/MCM-41 และ CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ที่มีพื้นที่ผิวจำเพาะของตัวรองรับ 1,447.0 และ 91.5 ตารางเมตรต่อกรัม ตามลำดับทำให้ร้อยละผลได้ของน้ำมันเมื่อปรับปรุงคุณภาพด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> มากกว่า CoMo/MCM-41 เนื่องจากในขนาดพื้นที่ของตัวรองรับที่เท่ากัน ปริมาณโลหะซึ่งทำหน้าที่เร่งปฏิกิริยาบนตัวรองรับ MCM-41 มีน้อยกว่าปริมาณโลหะบนตัวรองรับ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ด้วยเหตุผลซึ่งอธิบายในส่วนของผลการวิเคราะห์ TPR ส่งผลให้ปฏิกิริยาไฮโดรดีออกซิจีเนชันและไฮโดรแครกกิ่งที่เกิดจากการปรับปรุงคุณภาพด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา CoMo/MCM-41 มีประสิทธิภาพน้อยกว่า CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

เมื่อนำน้ำมันส่วนหนักก่อนปรับปรุงคุณภาพและน้ำมันที่ได้หลังการปรับปรุงคุณภาพมาวัดค่าความร้อนแสดงในภาพที่ 18 พบว่า เมื่อปรับปรุงน้ำมันส่วนหนักโดยไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาทำให้ค่าความร้อนเพิ่มขึ้นอย่างไม่มีนัยสำคัญจาก 35.57 เป็น 35.58 เมกะจูลต่อกิโลกรัม แต่เมื่อคุณภาพปรับปรุงด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา CoMo/MCM-41 CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> และ CoMo/MCM-41 ผสมกับ CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ทำให้ค่าความร้อนเพิ่มขึ้นเป็น 36.31 36.55 และ 37.05 เมกะจูลต่อกิโลกรัม ตามลำดับ หากพลังงานที่ได้เมื่อทำการปรับปรุงคุณภาพจากน้ำมันส่วนหนักเริ่มต้น 100 กิโลกรัม มีวิธีคำนวณตามสมการ (6) ค่าที่ได้แสดงในตารางที่ 7 ถึงแม้ว่าการปรับปรุงคุณภาพด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาผสมให้พลังงานใกล้เคียงกับตัวเร่งปฏิกิริยา CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> แต่น้ำมันที่ได้มีค่าความร้อนสูงกว่า นอกจากนี้งานวิจัยได้แสดงค่าดัชนีวัดประสิทธิภาพพร้อม (fractional inhibitory concentration index, FICI) เพื่อประเมินประสิทธิภาพพร้อมในการปรับปรุงคุณภาพน้ำมันของตัวเร่งปฏิกิริยาผสม CoMo/MCM-41 และ CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ในภาคผนวก ซ



ภาพที่ 18 ค่าความร้อนที่ได้จากการปรับปรุงคุณภาพน้ำมันส่วนหนักโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาต่างๆ ทำปฏิกิริยาที่ 300 องศาเซลเซียส ความดันไฮโดรเจนเริ่มต้น 1 บรรยากาศ เป็นเวลา 1 ชั่วโมง

พลังงานที่ได้จากการปรับปรุงคุณภาพน้ำมันส่วนหนัก 100 กิโลกรัม (MJ/100 kg heavy oil)

$$= Y \cdot HHV \quad (6)$$

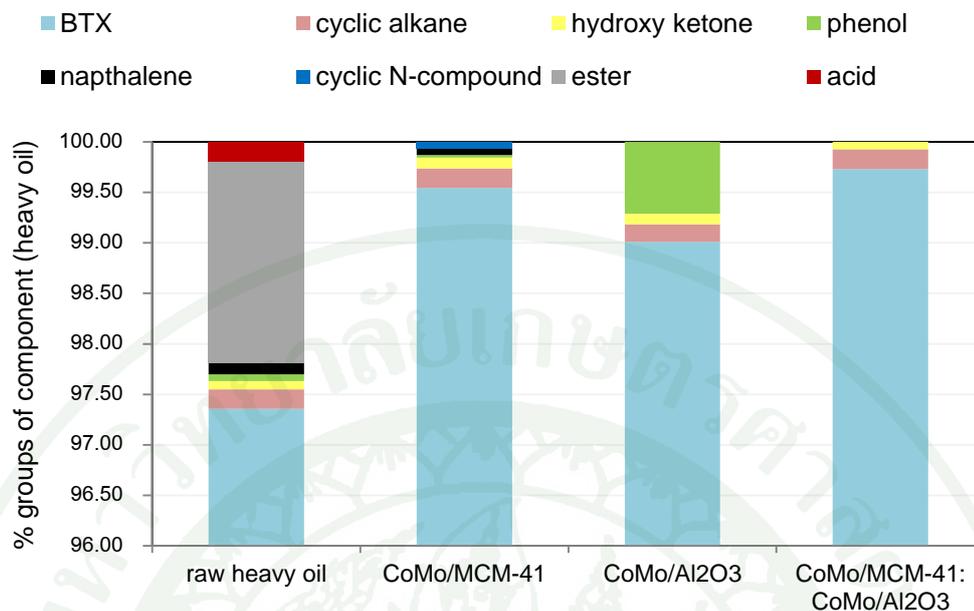
เมื่อ  $HHV$  (MJ/kg oil) = ค่าความร้อนสูงของน้ำมัน  
 $Y$  = ผลได้ของน้ำมัน (kg/100 kg ของน้ำมันส่วนหนัก)

ตารางที่ 7 พลังงานที่ได้จากการปรับปรุงคุณภาพน้ำมันส่วนหนักโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาต่างๆ ทำปฏิกิริยาที่ 300 องศาเซลเซียส ความดันไฮโดรเจนเริ่มต้น 1 บรรยากาศ เป็นเวลา 1 ชั่วโมง

catalyst	energy (MJ/100 kg heavy oil)
raw heavy oil	3557
no cat.	3032
CoMo/MCM-41	2831
CoMo/ Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2954
CoMo/MCM-41: CoMo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (1:1 weight ratio)	2951

#### 4.3 การศึกษาการเปลี่ยนแปลงองค์ประกอบของน้ำมันชีวมวล

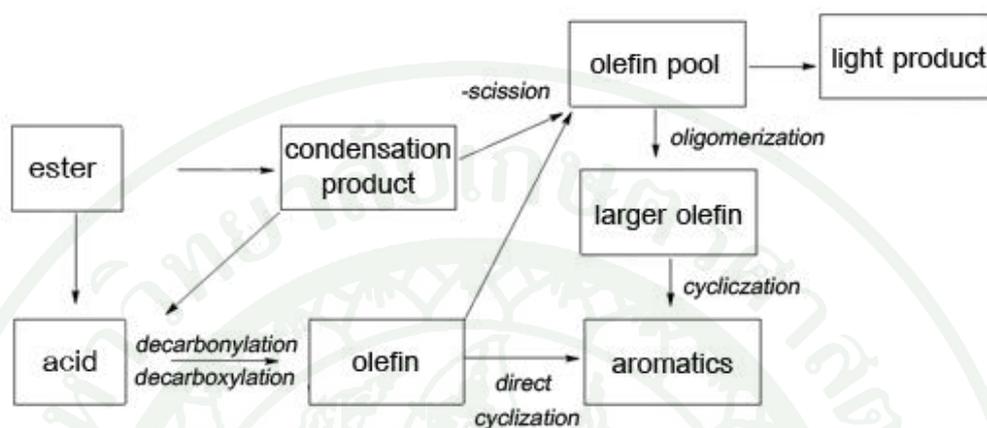
เนื่องจากค่าความร้อนมีความสัมพันธ์กับการเปลี่ยนแปลงขององค์ประกอบในน้ำมัน หลังจากปรับปรุงคุณภาพด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา ในส่วนนี้จึงศึกษาการเปลี่ยนแปลงขององค์ประกอบหลังการปรับปรุงคุณภาพน้ำมันชีวมวลทั้งหมด และน้ำมันชีวมวลที่กลั่นแยกตามช่วงจุดเดือดเมื่อปรับปรุงคุณภาพด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาทั้ง 3 ชนิด ได้แก่ ตัวเร่งปฏิกิริยา CoMo/MCM-41 CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> และตัวเร่งปฏิกิริยาผสม CoMo/MCM-41 และ CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> โดยใช้เครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี-แมสสเปกโตรมิเตอร์ (gas chromatograph-mass spectrometer, GC-MS) (แสดงในภาคผนวก ฉ) จากนั้นจำแนกประเภทขององค์ประกอบเป็นกลุ่มตามโครงสร้างทางเคมี ผลการวิเคราะห์องค์ประกอบก่อนและหลังปรับปรุงคุณภาพในน้ำมันส่วนหนัก วัฏภาคอินทรีย์และวัฏภาคน้ำแสดงในภาพที่ 19 22 และ 23 ตามลำดับ ดังต่อไปนี้



ภาพที่ 19 องค์ประกอบในน้ำมันชีวมวลที่ได้จากการปรับปรุงคุณภาพน้ำมันส่วนหนักโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาต่างๆ ทำปฏิกิริยาที่ 300 องศาเซลเซียส ความดันไฮโดรเจนเริ่มต้น 1 บรรยากาศ เป็นเวลา 1 ชั่วโมง

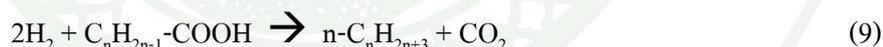
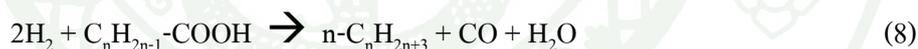
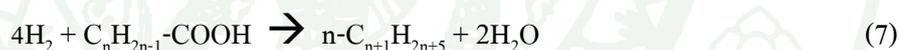
น้ำมันส่วนหนักที่ได้จากการกลั่นแยกน้ำมันชีวมวลที่จุดเดือดสูงกว่า 200 องศาเซลเซียส มีองค์ประกอบหลักเป็นสารประกอบในกลุ่ม BTX (benzene-toluene-xylene) และสารประกอบในกลุ่มอื่นจำนวนเล็กน้อย ได้แก่ เอสเทอร์ แอลเคนแบบวง กรด แนฟทาลินฟีนอลและไฮดรอกซีโทนิ (อ้างอิงตารางผนวกที่ ๗5) เมื่อปรับปรุงคุณภาพน้ำมันส่วนหนักด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดต่างๆ เกิดการเปลี่ยนแปลงขององค์ประกอบดังแสดงในภาพที่ 19 พบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยาทุกชนิดที่ใช้ช่วยเปลี่ยนสารประกอบพวกกรดและเอสเทอร์ให้เกิดเป็นสารประกอบในกลุ่ม BTX มากขึ้น ซึ่งกลไกการเปลี่ยนสารประกอบพวกกรดไปเป็นสารประกอบไฮโดรคาร์บอนเสนอโดย Monniera *et al.* (2010) เขาได้ทดลองปฏิกิริยากำจัดออกซิเจนจากกรดโอเลอิกด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาโมลิบดีนัมทั้งสแตน และวานาเดียมบนตัวรองรับอะลูมินาในช่วงอุณหภูมิ 380-410 องศาเซลเซียส ความดันไฮโดรเจน 7.15 เมกะปาสกาล และแสดงปฏิกิริยาไฮโดรดีออกซีจีเนชันของกรดได้น้ำดังในสมการ (7) และปฏิกิริยาไฮโดรคาร์บอนิลเลชันของกรดได้แก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์และน้ำดังในสมการ (8) หรือปฏิกิริยาไฮโดรดีคาร์บอกซิเลชันได้แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ดังในสมการ (9) ส่วนการเปลี่ยนแปลงของเอสเทอร์ Danuthai *et al.* (2009) ได้เสนอแนวทางการเปลี่ยนแปลงของสารประกอบในกลุ่มเอสเทอร์เป็นสารประกอบไฮโดรคาร์บอน โดยเอสเทอร์ถูกลดชันบนผิวตัวเร่ง

ปฏิกิริยา จากนั้นเกิดปฏิกิริยาไฮโดรจิโนไลซิสได้กรดเป็นผลิตภัณฑ์ปฐมภูมิ และเกิดการเปลี่ยนเป็นสารประกอบอะโรมาติกดังแสดงในภาพที่ 20



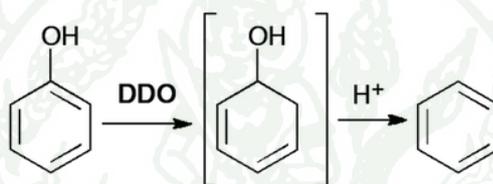
ภาพที่ 20 แนวทางการเกิดปฏิกิริยาดีออกซิเจเนชันของเอสเทอร์เป็นสารประกอบอะโรมาติก

ที่มา: Danuthai *et al.* (2009)



การปรับปรุงคุณภาพด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาแต่ละชนิดมีการเปลี่ยนแปลงองค์ประกอบอื่นๆ ดังนี้ เมื่อปรับปรุงคุณภาพด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา CoMo/MCM-41 ช่วยลดปริมาณฟีนอลและแนฟทาลินเล็กน้อย และทำให้เกิดสารประกอบที่มีไนโตรเจนแบบวง เมื่อปรับปรุงคุณภาพด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ช่วยกำจัดแนฟทาลินและเพิ่มฟีนอล โดยแนฟทาลินในน้ำมันส่วนหนักก่อนการปรับปรุงเกิดจากปฏิกิริยาสลายตัวทางความร้อนภายใต้บรรยากาศที่ไม่มีแก๊สไฮโดรเจนเกิดปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันได้ผลิตภัณฑ์หนัก เช่น สารประกอบที่มีโครงสร้างโมเลกุลอะโรมาติกแบบควบแน่น (condensed aromatics) เช่น แนฟทาลินและฟีนแอนทรีน (phenanthrene) และไค้กร่วมกับผลิตภัณฑ์เบา แต่เมื่อปรับปรุงคุณภาพด้วยปฏิกิริยาไฮโดรจิโนไลซิสซึ่งเป็นการสลายตัวทางความร้อนโดยมีตัวเร่งปฏิกิริยาหรือสารละลายที่ให้ไฮโดรเจนภายใต้บรรยากาศไฮโดรเจน ทำให้ผลิตภัณฑ์หนักถูกเปลี่ยนเป็นผลิตภัณฑ์เบาหรือสารประกอบอิมตัวที่มีน้ำหนักโมเลกุลลดลงโดย

ตัวเร่งปฏิกิริยาจะช่วยในการเกิดสารมัธยันต์ของโอเลฟินบนตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นสาเหตุทำให้เกิดโค้ก และเมื่อปรับปรุงคุณภาพน้ำมันส่วนหนักด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา CoMo/MCM-41 ผสมกับ CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> พบว่า ให้สารประกอบเช่นเดียวกับการปรับปรุงคุณภาพด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> และยังช่วยกำจัดฟีนอลด้วย โดยการเกิดของเบนซีนจากฟีนอลผ่านปฏิกิริยาไฮโดรจิโนไลซิสโดยตรง (direct deoxygenation, DDO) ระหว่างพันธะ C-O ของฟีนอลได้เบนซีนแสดงในภาพที่ 21 (Guwahat, 2014) นอกจากนี้พบว่า การปรับปรุงคุณภาพน้ำมันส่วนหนักด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาทุกชนิดแทบไม่มีผลต่อการเปลี่ยนแปลงของสารประกอบแอลเคนแบบวงและไฮดรอกซีคีโตน เนื่องด้วยสารประกอบที่มีหมู่ฟังก์ชันคีโตนมีความว่องไวน้อยกว่าเมื่อเทียบกับสารประกอบที่มีหมู่ฟังก์ชันกรดและแอลกอฮอล์ (Furimsky *et al.*, 2000)



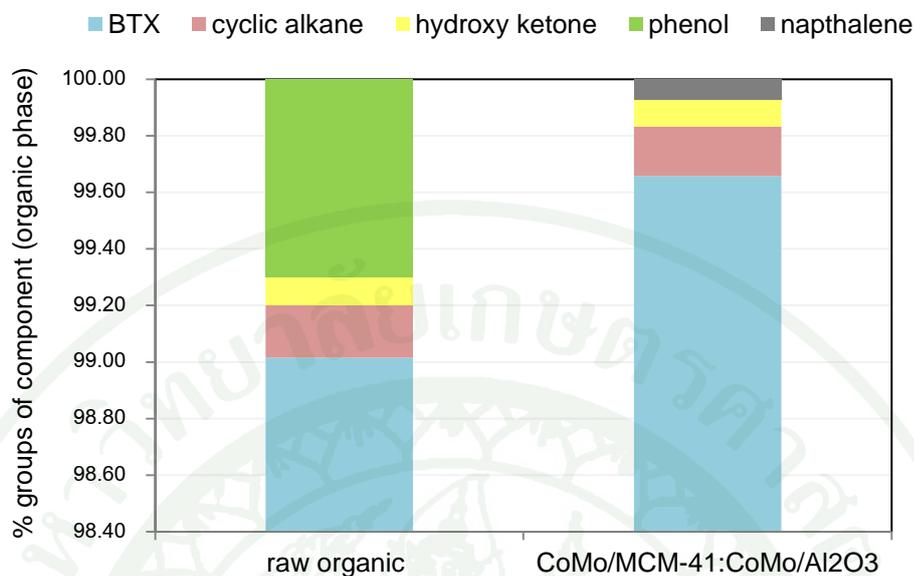
ภาพที่ 21 ปฏิกิริยาไดออกซิเจเนชันโดยตรงของฟีนอลเป็นเบนซีน

ที่มา: Guwahat (2014)

การเพิ่มประสิทธิภาพในการปรับปรุงคุณภาพน้ำมันชีวมวลในงานวิจัยนี้อาศัยสมบัติที่ดีของตัวเร่งปฏิกิริยาสองชนิด จากภาพที่ 19 เมื่อปรับปรุงด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดเดียว ทำให้เปลี่ยนแปลงองค์ประกอบของกลุ่มสารที่ไม่พึงประสงค์กลายเป็นสารประกอบในกลุ่มแก๊สโซลีน ได้แก่ เบนซีน โทลูอินและไซลีน ทำให้น้ำมันมีค่าความร้อนเพิ่มขึ้น ด้วยสมบัติของตัวรองรับ MCM-41 ทำให้ความแรงกรดผิวเพิ่มขึ้น ซึ่งช่วยในการกระจายตัวของตำแหน่งว่องไว (active phase) แต่อย่างไรก็ตามความเป็นกรดที่ผิวตัวเร่งปฏิกิริยาทำให้เกิดปฏิกิริยาสลายตัวมากขึ้น ทำให้ร้อยละของน้ำมันลดลง (Ramirez *et al.*, 1993) ส่วนตัวเร่งปฏิกิริยา CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ทั่วไปในกระบวนการปรับปรุงคุณภาพน้ำมัน มีส่วนช่วยในปฏิกิริยาไดออกซิเจเนชันได้โดยไม่เกิดปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของสารประกอบอะโรมาติกแบบวง (Roy, 2012) จากงานวิจัยของ Odebunmi and Ollis (1983) ได้ศึกษาปฏิกิริยาไฮโดรไดออกซิเจเนชันของครีซอลโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ที่อุณหภูมิ 225-400 องศาเซลเซียส ความดันไฮโดรเจน 68 บรรยากาศ พบว่า ช่วยในปฏิกิริยาไดไฮโดรจิเนชันจากครีซอลไปเป็น โทลูอินและเมทิลไซโคลเฮกเซน นอกจากนี้ตัวเร่งปฏิกิริยา

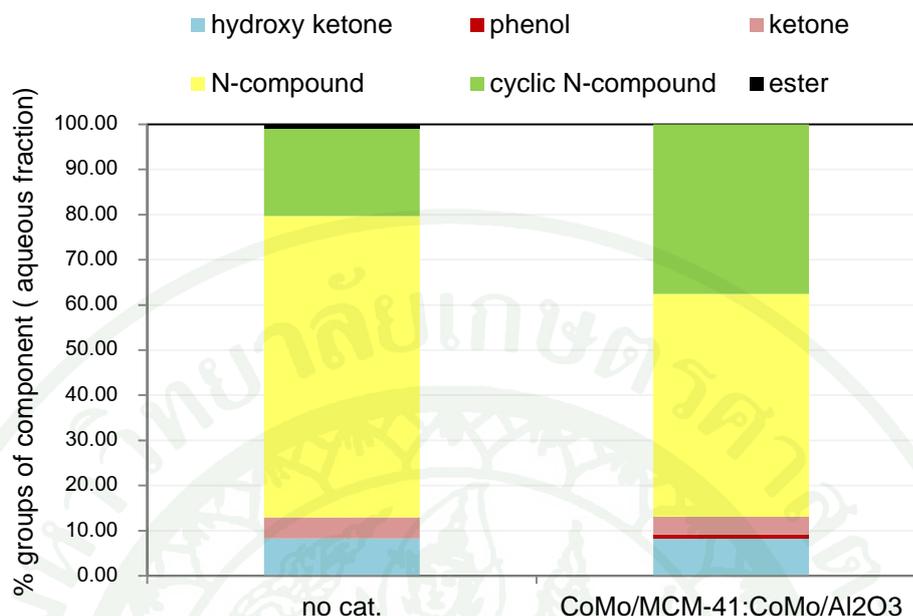
โคบอลต์โมลิบดีนัมบนตัวรองรับที่แตกต่างกันมีส่วนช่วยเพิ่มประสิทธิภาพ กล่าวคือ การออกแบบตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับปรับปรุงคุณภาพน้ำมันให้มีประสิทธิภาพจำเป็นต้องพิจารณาชนิดของน้ำมันตั้งต้นที่ใช้ในการปรับปรุงสัมพันธ์กับสมบัติของความเป็นกรดของตัวรองรับ (support acidity) และความพรุน (porosity) ลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในการปรับปรุงคุณภาพน้ำมันส่วนหนักจะแตกต่างกับน้ำมันชนิดกลาง (middle distillate) หรือน้ำมันเบา ซึ่งใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีขนาดรูพรุนขนาดกลางได้ แต่สำหรับน้ำมันส่วนหนัก รูพรุนควรมีขนาดใหญ่เหมาะสมกับโมเลกุลของน้ำมันส่วนหนักที่มีขนาดใหญ่และซับซ้อนกว่า สอดคล้องกับผลการปรับปรุงคุณภาพน้ำมันส่วนหนักในงานวิจัยนี้ ซึ่งเมื่อปรับปรุงคุณภาพน้ำมันส่วนหนักด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$  ที่ตัวรองรับมีขนาดรูพรุนใหญ่กว่า ให้ค่าความร้อนสูงกว่าและมีองค์ประกอบที่ไม่พึงประสงค์ในน้ำมันน้อยกว่าเมื่อปรับปรุงคุณภาพด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{CoMo}/\text{MCM-41}$  ที่ตัวรองรับมีขนาดรูพรุนเล็กกว่าแต่อย่างไรก็ตามการปรับปรุงด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาผสมมีประสิทธิภาพดีที่สุด อาจมีสาเหตุมาจากการร่วมทำงานกันแบบต่อเนื่องของตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งสองชนิด กล่าวคือ ช่วงแรกของปฏิกิริยาน้ำมันส่วนหนักจะเข้าทำปฏิกิริยาเฉพาะกับตำแหน่งวงไวของตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$  เนื่องจากข้อจำกัดของขนาดรูพรุน MCM-41 ทำให้โมเลกุลน้ำมันบางส่วนมีขนาดเล็กลง จากนั้นโมเลกุลที่มีขนาดเล็กจึงสามารถเข้าทำปฏิกิริยากับตำแหน่งวงไวของตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{CoMo}/\text{MCM-41}$  ได้ ทำให้การปรับปรุงคุณภาพน้ำมันส่วนหนักด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{CoMo}/\text{MCM-41}$  ผสมกับ  $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$  มีประสิทธิภาพมากกว่าการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดเดียว

แต่อย่างไรก็ตามเพื่อเปรียบเทียบผลการปรับปรุงคุณภาพด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาระหว่างน้ำมันชีวมวลที่ไม่ได้กลั่นแยกตามช่วงจุดเดือดและน้ำมันชีวมวลที่กลั่นแยกตามช่วงจุดเดือด ในขั้นตอนการวิเคราะห์จึงได้ศึกษาองค์ประกอบในวัฏภาคอินทรีย์และวัฏภาคน้ำที่ได้จากน้ำมันชีวมวลที่ไม่ได้กลั่นแยกเปรียบเทียบขององค์ประกอบกับน้ำมันส่วนหนัก โดยเลือกวิเคราะห์น้ำมันชีวมวลที่ปรับปรุงคุณภาพด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาที่ให้ค่าความร้อนสูงสุด คือ น้ำมันชีวมวลที่ได้จากการปรับปรุงคุณภาพด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาผสม  $\text{CoMo}/\text{MCM-41}$  และ  $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$  ผลการศึกษาองค์ประกอบในวัฏภาคอินทรีย์และวัฏภาคน้ำที่ได้จากการแยกวัฏภาคของน้ำมันชีวมวลทั้งหมดแสดงภาพที่ 22 และ 23 ตามลำดับ



ภาพที่ 22 องค์ประกอบในวัฏภาคอินทรีย์ที่ได้จากการปรับปรุงคุณภาพน้ำมันที่ไม่ได้กลั่นแยกด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา CoMo/MCM-41 ผสมกับ CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ทำปฏิกิริยาที่ 300 องศาเซลเซียส ความดันไฮโดรเจนเริ่มต้น 1 บรรยากาศ เป็นเวลา 1 ชั่วโมง

วัฏภาคอินทรีย์ในน้ำมันชีวมวลที่ไม่ได้กลั่นแยกตามช่วงจุดเดือดมีองค์ประกอบหลักคือ สารประกอบในกลุ่ม BTX และสารประกอบในกลุ่มอื่นๆ ปริมาณเล็กน้อยคล้ายกับองค์ประกอบในน้ำมันส่วนหนัก ได้แก่ ฟีนอล สารประกอบแอลเคนแบบวงและไฮดรอกซีคีโตน เมื่อปรับปรุงคุณภาพด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาผสม CoMo/MCM-41 และ CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ทำให้ไม่พบสารประกอบฟีนอลในน้ำมันหลังปรับปรุงคุณภาพเกิดสารประกอบกลุ่ม BTX และแนฟทาซีน ส่วนผลของการปรับปรุงคุณภาพด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาผสมต่อการเปลี่ยนแปลงของสารประกอบแอลเคนแบบวงและไฮดรอกซีคีโตนแทบไม่มีผล การเปรียบเทียบผลการเปลี่ยนแปลงขององค์ประกอบในวัฏภาคอินทรีย์แสดงในภาพที่ 22



**ภาพที่ 23** องค์ประกอบในวัฏภาคน้ำที่ได้จากการปรับปรุงคุณภาพน้ำมันที่ไม่ได้กลั่นแยกด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา CoMo/MCM-41 ผสมกับ CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ทำปฏิกิริยาที่ 300 องศาเซลเซียส ความดันไฮโดรเจนเริ่มต้น 1 บรรยากาศ เป็นเวลา 1 ชั่วโมง

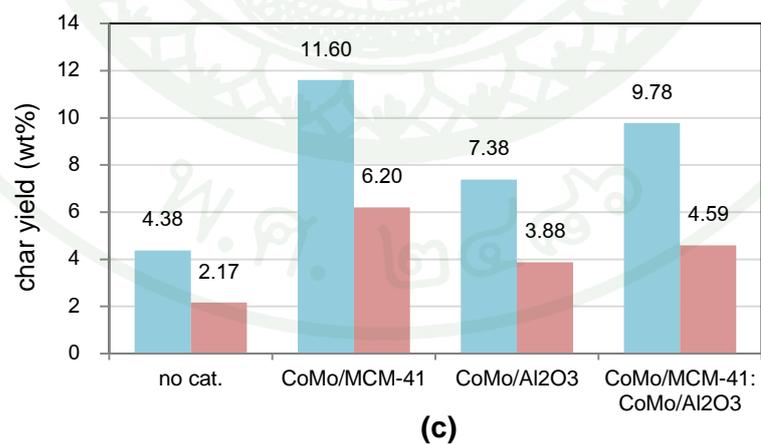
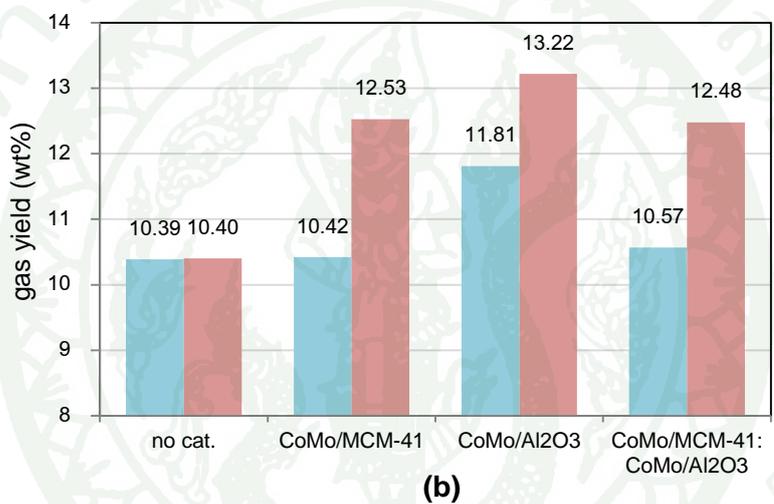
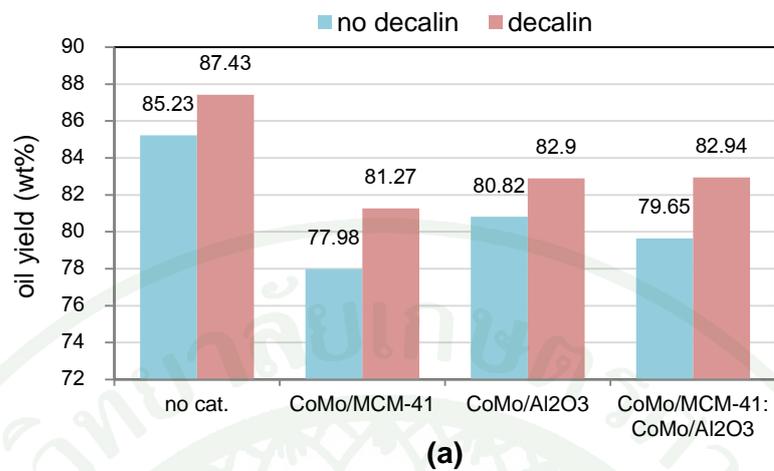
วัฏภาคน้ำในน้ำมันชีวมวลที่ไม่ได้กลั่นแยกตามช่วงจุดเดือดประกอบด้วยสารประกอบที่มีความหลากหลายมากกว่าองค์ประกอบในวัฏภาคอินทรีย์และในน้ำมันส่วนหนักซึ่งมีสารประกอบหลักเป็นสารประกอบในกลุ่ม BTX แสดงในภาพที่ 23 วัฏภาคน้ำมีสารประกอบเรียงจากปริมาณมากไปน้อย ได้แก่ สารประกอบที่มีในโตรเจนแบบโซ่ตรงและแบบวง สารประกอบไฮดรอกซีคีโตน คีโตนและฟีนอล เมื่อปรับปรุงคุณภาพด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาผสม CoMo/MCM-41 และ CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ทำให้วัฏภาคน้ำมีปริมาณสารประกอบที่มีในโตรเจนลดลง ไม่พบสารประกอบเอสเทอร์ มีฟีนอลเพิ่มขึ้นเล็กน้อย และไม่พบการเปลี่ยนแปลงของสารประกอบไฮดรอกซีคีโตนและคีโตนอย่างมีนัยสำคัญ

เมื่อเปรียบเทียบประสิทธิภาพในการปรับปรุงคุณภาพน้ำมันส่วนหนักโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาสามชนิดแล้ว พบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยา CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> และตัวเร่งปฏิกิริยาผสม CoMo/MCM-41 กับ CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ให้ร้อยละผลได้ของน้ำมันและค่าความร้อนใกล้เคียงกัน แต่เมื่อพิจารณาจากค่าความร้อนที่ได้จากการปรับปรุงคุณภาพ ตัวเร่งปฏิกิริยาผสม CoMo/MCM-41 กับ CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> จึงมี

ความเหมาะสมที่สุดในการปรับปรุงคุณภาพน้ำมันส่วนหนักในงานวิจัยนี้ เนื่องจากน้ำมันส่วนหนักมีค่าความร้อนสูงสุด (37.05 เมกะจูลต่อกิโลกรัม) และเมื่อพิจารณาจากกลุ่มสารประกอบในน้ำมันส่วนหนักหลังการปรับปรุงคุณภาพด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาผสม CoMo/MCM-41 กับ CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> พบว่าสามารถเปลี่ยนกลุ่มผลิตภัณฑ์ที่ไม่ต้องการ (ฟินอล สารประกอบที่มีไนโตรเจนและกรด) ให้เป็นกลุ่มผลิตภัณฑ์ที่ต้องการ (BTX และแอลเคน) ได้มากกว่าเมื่อปรับปรุงคุณภาพด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

#### 4.4 ผลของการใช้เตาถินในการปรับปรุงคุณภาพน้ำมันส่วนหนัก

การปรับปรุงคุณภาพน้ำมันส่วนหนัก (ได้จากการกลั่นแยกที่จุดเดือดมากกว่า 200 องศาเซลเซียส) ให้ค่าความร้อนของน้ำมันสูงกว่าการปรับปรุงคุณภาพน้ำมันชีวมวลที่ไม่ได้กลั่นแยก แต่การปรับปรุงคุณภาพน้ำมันส่วนหนักทั่วไปด้วยปฏิกิริยาแครกกิ่งหรือไฮโดรแครกกิ่งยังคงเกิดโค้กมากอยู่ ทำให้ผลิตภัณฑ์ที่ได้มีคุณภาพและมีประสิทธิภาพของการใช้ไฮโดรเจนในการปรับปรุงคุณภาพลดลง นอกจากนี้การปรับปรุงคุณภาพน้ำมันส่วนหนักมีข้อจำกัดในการแพร่แก๊สของไฮโดรเจนที่แพร่ไปยังโมเลกุลน้ำมัน เนื่องจากการแพร่ของสารที่มีวิฤภาคต่างกันการใช้สารละลายที่มีไฮโดรเจนจึงเป็นทางเลือกหนึ่งในการปรับปรุงคุณภาพน้ำมันหนัก เพื่อให้เกิดการถ่ายโอนของไฮโดรเจนในวิฤภาคเดียวกันกับน้ำมัน ดังนั้นในส่วนนี้จึงศึกษาการเพิ่มประสิทธิภาพการปรับปรุงคุณภาพน้ำมันส่วนหนักโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาร่วมกับการเติมเตาถินซึ่งทำหน้าที่เป็นสารให้ไฮโดรเจน ผลการทดลองปรับปรุงคุณภาพน้ำมันส่วนหนักโดยการเติมเตาถินร่วมกับการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 3 ชนิด คือ CoMo/MCM-41 CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> และตัวเร่งปฏิกิริยาผสม CoMo/MCM-41 และ CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ทำปฏิกิริยาปรับปรุงที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส ความดันไฮโดรเจนเริ่มต้น 1 บรรยากาศ เป็นเวลา 1 ชั่วโมง การปรับปรุงคุณภาพแสดงในภาพที่ 24 ดังต่อไปนี้



ภาพที่ 24 ร้อยละผลได้จากการปรับปรุงคุณภาพน้ำมันส่วนหนักโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาต่างๆ แบบไม่ใช้และใช้เดคาลิน ทำปฏิกิริยาที่ 300 องศาเซลเซียส ความดันไฮโดรเจนเริ่มต้น 1 บรรยากาศ เป็นเวลา 1 ชั่วโมง (a) น้ำมัน (b) แก๊สและ (c) ชาร์

กรณีปรับปรุงคุณภาพแบบไม่เติมเดคาลิน จำนวนร้อยละการเปลี่ยนแปลงของผลได้ตามสมการ (10) จากนั้นเปรียบเทียบกับเมื่อไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา พบว่า เมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา CoMo/MCM-41 CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> และตัวเร่งปฏิกิริยาผสม CoMo/MCM-41 และ CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ผลตกกระทที่มีร้อยละผลได้ของน้ำมันลดลงจาก 85.23 เป็น 77.98 80.82 และ 79.65 ตามลำดับ ร้อยละผลได้ของแก๊สเพิ่มขึ้นจาก 10.39 เป็น 10.42 11.81 และ 10.57 ตามลำดับ และร้อยละผลได้ของซาร์เพิ่มขึ้นจาก 2.17 เป็น 6.20 7.38 และ 4.59 ตามลำดับ เมื่อทำการปรับปรุงคุณภาพน้ำมันส่วนหนักโดยเติมเดคาลิน พบว่า ผลตกกระทที่มีได้มีการเปลี่ยนแปลงอย่างชัดเจนเทียบกับเมื่อไม่เติมเดคาลิน คือ เมื่อปรับปรุงคุณภาพด้วยแบบไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา CoMo/MCM-41 CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> และตัวเร่งปฏิกิริยาผสม CoMo/MCM-41 และ CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ทำให้ร้อยละผลได้ของน้ำมันเพิ่มขึ้นเป็น 87.43 81.27 82.90 และ 82.94 ตามลำดับ ร้อยละผลได้ของแก๊สเพิ่มขึ้นเป็น 10.40 12.53 13.22 และ 12.48 ตามลำดับ และร้อยละผลได้ของซาร์ลดลง 2.17 6.20 3.88 และ 4.59 ตามลำดับ ดังแสดงในภาพที่ 24

$$\left( \frac{Y_{\text{decalin}} - Y_{\text{no decalin}}}{Y_{\text{no decalin}}} \right) \cdot 100 \quad (10)$$

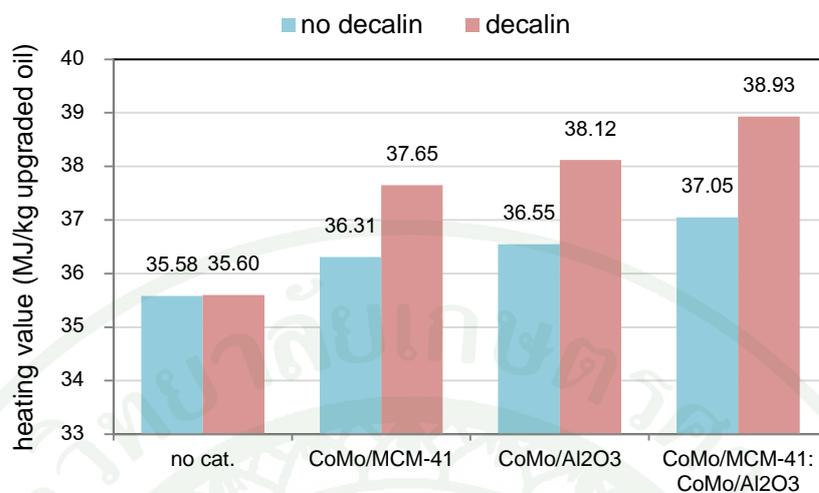
เมื่อ  $Y =$  ร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์ (น้ำมัน แก๊สและซาร์)

เมื่อเปรียบเทียบการปรับปรุงคุณภาพน้ำมันหนักเมื่อเติมเดคาลิน โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีชนิดโลหะเดียวกันบนตัวรองรับที่แตกต่างกัน พบว่า เมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์โมลิบดีนัมบน MCM-41 ร้อยละผลได้ของน้ำมันเพิ่มขึ้นจากเดิมคิดเป็นร้อยละ 4.22 (จาก 77.98 เป็น 81.27 wt%) ร้อยละผลได้ของแก๊สเพิ่มขึ้นจากเดิมคิดเป็นร้อยละ 20.25 (จาก 10.42 เป็น 12.53 wt%) และร้อยละผลได้ของซาร์ลดลงจากเดิมคิดเป็นร้อยละ 46.55 (จาก 11.60 เป็น 6.20 wt%) ส่วนเมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์โมลิบดีนัมบนอะลูมินา ร้อยละผลได้ของน้ำมันเพิ่มขึ้นจากเดิมคิดเป็นร้อยละ 2.57 (จาก 80.82 เป็น 82.90 wt%) ร้อยละผลได้ของแก๊สเพิ่มขึ้นจากเดิมคิดเป็นร้อยละ 11.94 (จาก 11.81 เป็น 13.22 wt%) และร้อยละผลได้ของซาร์ลดลงจากเดิมคิดเป็นร้อยละ 47.42 (จาก 7.38 เป็น 3.88 wt%) จะเห็นว่าการปรับปรุงคุณภาพน้ำมันส่วนหนักร่วมกับการเติมเดคาลิน พิจารณาในแง่ของร้อยละผลได้ของน้ำมัน การใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาบนตัวรองรับ MCM-41 ช่วยเพิ่มปริมาณน้ำมันมากกว่า และเกิดแก๊สมากกว่า แต่เมื่อพิจารณาการลดลงของปริมาณซาร์ พบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยาบนตัวรองรับอะลูมินาจะลดลงมากกว่า MCM-41 เล็กน้อย

เมื่อเปรียบเทียบการปรับปรุงคุณภาพน้ำมันหนักเมื่อเติมเตคาลินโดยเปรียบเทียบระหว่างการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดเดียวและแบบผสม พบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยาผสมให้ร้อยละผลได้ของน้ำมันเพิ่มขึ้นจากเดิมคิดเป็นร้อยละ 4.13 (จาก 79.65 เป็น 82.94 wt%) ร้อยละผลได้ของแก๊สเพิ่มขึ้นจากเดิมคิดเป็นร้อยละ 18.07 (จาก 10.57 เป็น 12.48 wt%) และร้อยละผลได้ของชาร์ลดกลงจากเดิมคิดเป็นร้อยละ 53.07 (จาก 9.78 เป็น 4.59 wt%) จะเห็นว่าการปรับปรุงด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาผสมให้ร้อยละการเปลี่ยนแปลงของผลิตภัณฑ์น้ำมันและแก๊สเมื่อเติมเตคาลินมีค่าใกล้เคียงกับการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดเดียว คือ CoMo/MCM-41 แต่อย่างไรก็ตามร้อยละผลได้ของชาร์ลดลงมากกว่าการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดเดียว

การลดลงของร้อยละผลิตภัณฑ์ชาร์ตสอดคล้องกับงานวิจัยของ Carlson *et al.* (1958) ที่ปรับปรุงคุณภาพของ West Texas residuum โดยไม่ใช้แก๊สไฮโดรเจน และเติมสารให้ไฮโดรเจนที่ 500 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2.5 ชั่วโมง พบว่า เมื่อเติมเตคาลินทำให้โค้กลดลงเป็น 6 wt% เทียบกับเมื่อไม่เติมสารให้ไฮโดรเจน และงานวิจัยของ Aleman-Vazquez *et al.* (2012) ที่ได้ปรับปรุงคุณภาพน้ำมันหนักภายใต้บรรยากาศมีไฮโดรเจนร่วมกับการเติมเตคาลินที่ 420 องศาเซลเซียส ความดัน 1.1 เมกะปาสคาล พบว่า ทำให้ปริมาณโค้กลดลงจาก 8.25 เป็น 6.48 wt% เทียบกับน้ำมันหนักก่อนการปรับปรุงและเมื่อปรับปรุงคุณภาพโดยเติมเตคาลินภายใต้บรรยากาศไฮโดรเจนทำให้ปริมาณโค้กลดลงอีกเป็น 3.42 wt% นอกจากนี้พบว่าการปรับปรุงคุณภาพร่วมกับสารที่ให้ไฮโดรเจนยังช่วยปรับปรุงค่าความถ่วงจำเพาะ ความหนืดและผลได้การกลั่นอีกด้วย

ผลการวิเคราะห์ค่าความร้อนหลังการปรับปรุงคุณภาพแสดงในภาพที่ 25 พบว่า ค่าความร้อนของน้ำมันหลังปรับปรุงคุณภาพโดยไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา น้ำมันมีค่าความร้อนแตกต่างกันอย่างไม่มีนัยสำคัญเมื่อใช้และไม่ใช้เตคาลิน แต่เมื่อปรับปรุงคุณภาพน้ำมันส่วนหนักแบบใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาร่วมกับการเติมเตคาลิน ทำให้น้ำมันมีค่าความร้อนเพิ่มขึ้นคิดเป็นร้อยละของค่าความร้อนที่เพิ่มขึ้นจากเมื่อไม่เติมเตคาลิน เท่ากับ 3.69 4.30 และ 5.09 เมื่อปรับปรุงคุณภาพร่วมกับการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา CoMo/MCM-41 CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> และตัวเร่งปฏิกิริยาผสม CoMo/MCM-41 และ CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ตามลำดับ โดยค่าความร้อนสูงที่สุดเมื่อปรับปรุงคุณภาพน้ำมันส่วนหนักด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาผสม CoMo/MCM-41 และ CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ร่วมกับเตคาลินเท่ากับ 38.93 เมกะจูลต่อกิโลกรัม ส่วนพลังงานของน้ำมันที่ได้จากการปรับปรุงคุณภาพน้ำมันส่วนหนักเมื่อมีการเติมเตคาลินแสดงในตารางที่ 8



ภาพที่ 25 ค่าความร้อนที่ได้จากการปรับปรุงคุณภาพน้ำมันส่วนหนักด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา CoMo/MCM-41 ผสมกับ CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> แบบไม่ใช้และใช้เดคาลิน ทำปฏิกิริยาที่ 300 องศาเซลเซียส ความดันไฮโดรเจนเริ่มต้น 1 บรรยากาศ เป็นเวลา 1 ชั่วโมง

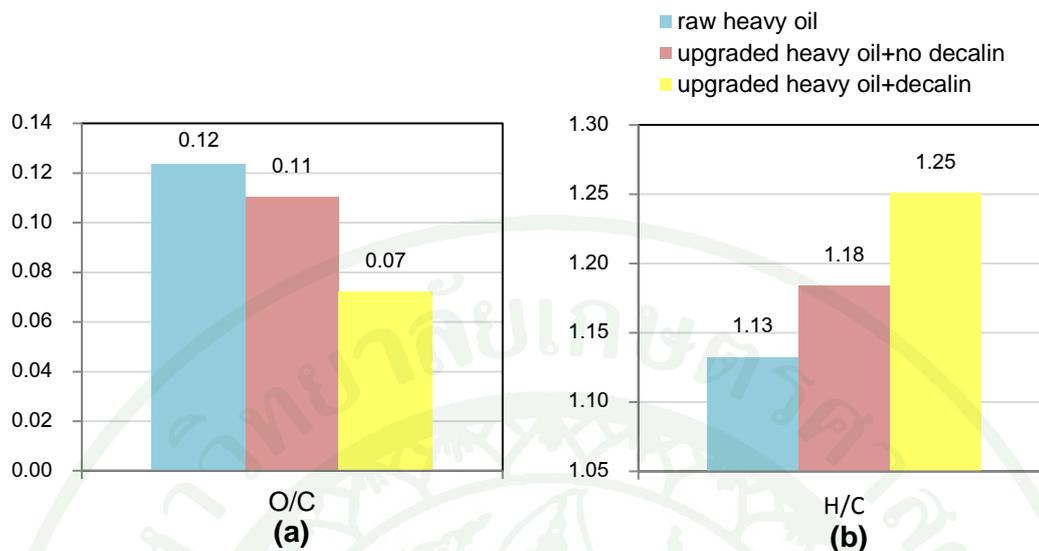
ตารางที่ 8 พลังงานที่ได้จากการปรับปรุงคุณภาพน้ำมันส่วนหนักโดยใช้เดคาลินร่วมกับตัวเร่งปฏิกิริยาต่างๆ ทำปฏิกิริยาที่ 300 องศาเซลเซียส ความดันไฮโดรเจนเริ่มต้น 1 บรรยากาศ เป็นเวลา 1 ชั่วโมง

catalyst	energy (MJ/100 kg heavy oil)	
	no decalin	decalin
no catalyst (no cat.)	3032	3113
CoMo/MCM-41	2831	3060
CoMo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2954	3160
CoMo/MCM-41: CoMo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (1:1 by weight) (1:1 weight ratio)	2951	3229

**ตารางที่ 9** ร้อยละโดยน้ำหนักของธาตุองค์ประกอบและค่าความร้อนในน้ำมันที่ได้จากการปรับปรุงคุณภาพโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา CoMo/MCM-41 ผสมกับ CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ทำปฏิกิริยาที่ 300 องศาเซลเซียส ความดันไฮโดรเจนเริ่มต้น 1 บรรยากาศ เป็นเวลา 1 ชั่วโมง

oil	elemental composition (wt%)				HHV (MJ/kg)
	C	H	N	O (diff)	
raw heavy oil	78.21	7.38	1.50	12.91	35.57
upgraded heavy oil + no decalin	78.55	7.75	2.14	11.56	37.05
upgraded heavy oil + decalin	82.22	8.57	1.29	7.92	38.95

เมื่อนำน้ำมันก่อนและหลังปรับปรุงคุณภาพด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา CoMo/MCM-41 ผสมกับ CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> แบบไม่เติมเดคาลินมาวิเคราะห์ปริมาณธาตุองค์ประกอบ (ตารางที่ 9) ให้ผลวิเคราะห์ธาตุดังนี้ เปรียบเทียบก่อนและหลังปรับปรุงคุณภาพ พบว่า น้ำมันมีปริมาณของคาร์บอนเพิ่มขึ้นจาก 78.21 เป็น 78.55 wt% ไฮโดรเจนเพิ่มขึ้นจาก 7.38 เป็น 7.75 wt% ไนโตรเจนเพิ่มขึ้นจาก 1.50 เป็น 2.14 wt% และออกซิเจนลดลงจาก 12.91 เป็น 11.59 wt% ส่วนแบบเติมเดคาลินน้ำมันมีปริมาณคาร์บอนเพิ่มขึ้นเป็น 82.22 wt% ไฮโดรเจนเพิ่มขึ้นเป็น 8.57 wt% ไนโตรเจนลดลงเป็น 1.29 wt% และออกซิเจนลดลงเป็น 7.92 wt% การเพิ่มของคาร์บอนหลังการปรับปรุงคุณภาพเนื่องด้วยสัดส่วนของไนโตรเจนและออกซิเจนที่ลดลงจากการปรับปรุงคุณภาพในปฏิกิริยาไฮโดรดีออกซิจีเนชัน ส่วนการเพิ่มขึ้นของไฮโดรเจนเป็นผลมาจากการเติมไฮโดรเจนให้กับโมเลกุลน้ำมันในรูปของแก๊สไฮโดรเจนและไฮโดรเจนที่ได้จากการแตกตัวของเดคาลิน



ภาพที่ 26 อัตราส่วนโดยโมล (a) O/C และ (b) H/C ของน้ำมันที่ได้จากการปรับปรุงคุณภาพน้ำมันส่วนหนักด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา CoMo/MCM-41 ผสมกับ CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> แบบไม่ใช้และใช้เดคาลิน ทำปฏิกิริยาที่ 300 องศาเซลเซียส ความดันไฮโดรเจนเริ่มต้น 1 บรรยากาศ เป็นเวลา 1 ชั่วโมง

อัตราส่วนโดยโมล O/C และ H/C ที่คำนวณได้จากร้อยละโดยน้ำหนักของธาตุองค์ประกอบในน้ำมันที่ได้จากการปรับปรุงคุณภาพน้ำมันส่วนหนักด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาผสมแบบไม่เติมเดคาลิน เท่ากับ 0.11 และ 1.18 ตามลำดับ และแบบเติมเดคาลิน เท่ากับ 0.07 และ 1.25 ตามลำดับ ซึ่งอัตราส่วนโดยโมลของ O/C ที่ลดลงแสดงถึงการกำจัดอะตอมของออกซิเจนออกจากโมเลกุลน้ำมันด้วยปฏิกิริยาไฮโดรดีออกซิจีเนชัน ทำให้น้ำมันมีความเป็นกรดลดลง ส่วน H/C ที่เพิ่มขึ้นแสดงถึงการทำให้พันธะที่ไม่อิ่มตัวกลายเป็นพันธะอิ่มตัวด้วยการเติมไฮโดรเจนจากแก๊สไฮโดรเจนและจากการเติมเดคาลิน ส่งผลให้น้ำมันเสถียรมากขึ้นซึ่งการลดลงของ O/C และการลดลงของ H/C สอดคล้องกับค่าความร้อนที่สูงขึ้นหลังการปรับปรุงคุณภาพอีกด้วย การเปรียบเทียบ O/C และ H/C ดังแสดงในภาพที่ 26 (a) และ (b) ตามลำดับ

จากผลการวิเคราะห์ปริมาณธาตุองค์ประกอบในน้ำมันหลังการปรับปรุงคุณภาพด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาผสมนี้ พบว่า สอดคล้องกับงานวิจัยของ Zhang *et al.* (2005) ซึ่งปรับปรุงคุณภาพน้ำมันชีวมวลจากการไพโรไลซิสซีเลื่อยในปฏิกรณ์แบบกะที่อุณหภูมิ 360 องศาเซลเซียส ด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาซัลไฟด์ CoMo-P/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ร่วมกับการใช้เตตราลินเป็นสารให้ไฮโดรเจน พบว่า น้ำมันมี

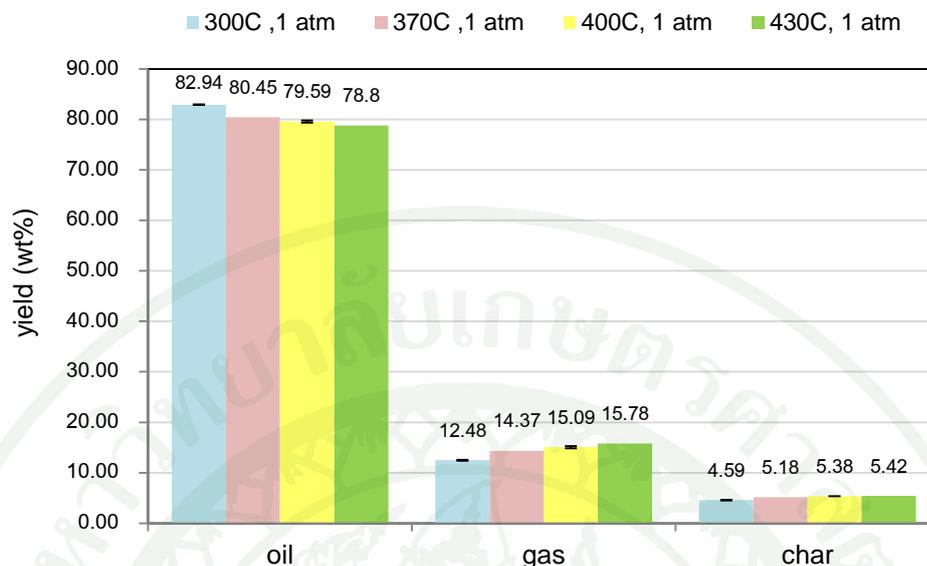
ปริมาณคาร์บอนและไฮโดรเจนเพิ่มขึ้นจากเมื่อไม่ใช่เตตราลิน 27.30 และ 2.00 wt% ตามลำดับ ปริมาณไนโตรเจนและออกซิเจนลดลง 0.50 และ 38.80 wt% ตามลำดับ นอกจากนี้จากผลการทดลองแสดงถึงผลร่วมของตัวเร่งปฏิกิริยากับเตตราลิน กล่าวคือ การปรับปรุงคุณภาพน้ำมันส่วนหนักโดยเติมเตตราลินมีประสิทธิภาพดีขึ้นเมื่อใช้ร่วมกับตัวเร่งปฏิกิริยา โดยตัวเร่งปฏิกิริยาทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างทางเคมีของเตตราลินผ่านกลไกการถ่ายโอนของไฮโดรเจนอะตอมจากโมเลกุลเตตราลินไปยังโมเลกุลของน้ำมันส่วนหนักกลายเป็นแนฟทาลินแสดงในภาพที่ 27 เตตราลินจะถูกดูดซับและเกิดปฏิกิริยาคีไฮโดรจีนชันบนตัวรองรับ จากนั้นอะตอมไฮโดรเจนที่ผิวตัวรองรับจะจับกับอะตอมโลหะว่องไวซึ่งเป็นผลจากการเกิด spillover จากนั้นจึงทำปฏิกิริยากับโมเลกุลของน้ำมันหนักที่มีออกซิเจน (Fujimoto *et al.*, 1983)



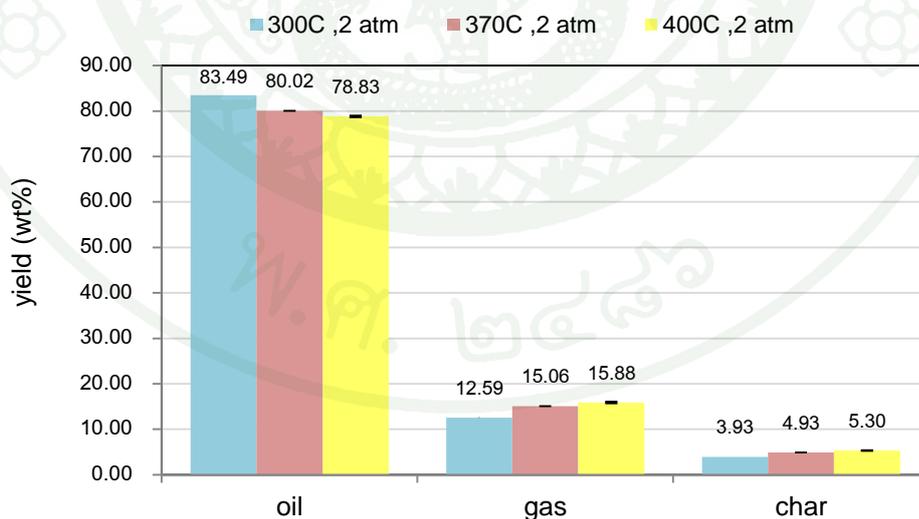
ภาพที่ 27 การถ่ายโอนอะตอมไฮโดรเจนจากเตตราลินเป็นแนฟทาลิน

#### 4.5 ผลของอุณหภูมิและความดันที่ใช้ในการปรับปรุงคุณภาพน้ำมันส่วนหนัก

ปัจจัยที่มีผลต่อการปรับปรุงคุณภาพน้ำมันชีวมวลนอกจากลักษณะน้ำมันชีวมวลที่ใช้ปรับปรุง ตัวเร่งปฏิกิริยาและสารเติมแต่งแล้ว ภาวะที่ใช้ปรับปรุงที่เหมาะสมเป็นอีกปัจจัยหนึ่งที่ช่วยเพิ่มประสิทธิภาพในการปรับปรุง งานวิจัยจึงได้ทดลองปรับปรุงคุณภาพที่ช่วงอุณหภูมิ 300-430 องศาเซลเซียส และความดันไฮโดรเจนเริ่มต้นที่ 1 และ 2 บรรยากาศ โดยปรับปรุงคุณภาพน้ำมันส่วนหนักร่วมกับการใช้เตตราลินและใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา CoMo/MCM-41 ผสมกับ CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> อัตราส่วน 1:1 โดยน้ำหนักจากการทดลองปรับเปลี่ยนอุณหภูมิและความดันในการปรับปรุงคุณภาพน้ำมันส่วนหนัก พบว่า สามารถปรับปรุงคุณภาพน้ำมันหนักที่อุณหภูมิปฏิกิริยาสูงสุดที่ 430 องศาเซลเซียส ความดันไฮโดรเจนเริ่มต้น 1 บรรยากาศ หรือที่ความดันไฮโดรเจนเริ่มต้นสูงสุดที่ 2 บรรยากาศ อุณหภูมิที่ใช้ปรับปรุง 400 องศาเซลเซียส เนื่องจากขีดจำกัดของปฏิกรณ์ที่ใช้ในการปรับปรุงคุณภาพน้ำมัน ผลของอุณหภูมิที่ใช้ในการปรับปรุงคุณภาพน้ำมันส่วนหนักต่อร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์เมื่อปรับปรุงที่ความดันไฮโดรเจนเริ่มต้น 1 และ 2 ในภาพที่ 28 และ 29 ตามลำดับ

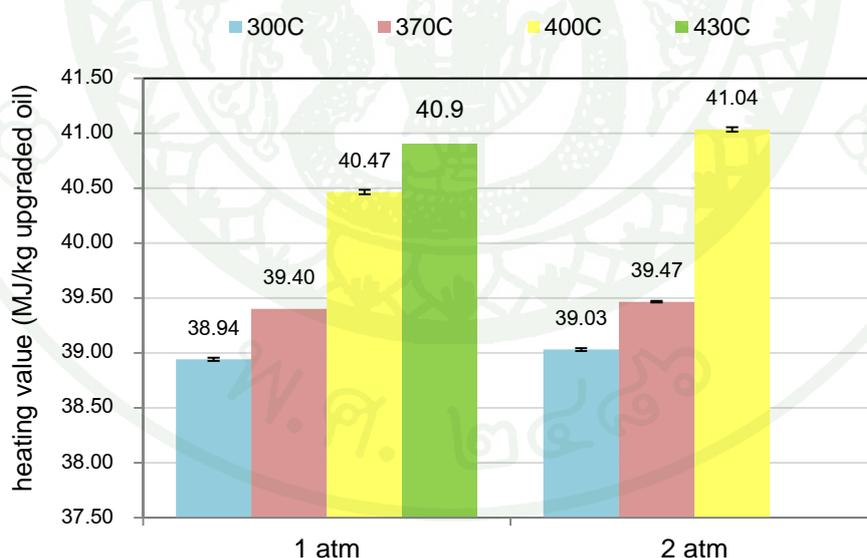


ภาพที่ 28 ร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการปรับปรุงคุณภาพน้ำมันส่วนหนักด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา CoMo/MCM-41 ผสมกับ CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ร่วมกับการใช้เตกาลิน ทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิต่างๆ ความดันไฮโดรเจนเริ่มต้น 1 บรรยากาศ เป็นเวลา 1 ชั่วโมง



ภาพที่ 29 ร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการปรับปรุงคุณภาพน้ำมันส่วนหนักด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา CoMo/MCM-41 ผสมกับ CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ร่วมกับการใช้เตกาลิน ทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิต่างๆ ความดันไฮโดรเจนเริ่มต้น 2 บรรยากาศ เป็นเวลา 1 ชั่วโมง

จากการศึกษาผลของภาวะที่ใช้ปรับปรุงคุณภาพน้ำมันส่วนหนักโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาผสม CoMo/MCM-41 และ CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> อัตราส่วนโดยน้ำหนัก 1:1 ร่วมกับการใช้เตาถ่าน พบว่า การปรับปรุงคุณภาพน้ำมันส่วนหนักที่ความดันไฮโดรเจนเริ่มต้น 2 บรรยากาศ มีผลต่อการเปลี่ยนแปลงของร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์และค่าความร้อนมากกว่าการปรับปรุงคุณภาพที่ 1 บรรยากาศ โดยเมื่อเพิ่มอุณหภูมิปฏิกิริยาทำให้ร้อยละผลได้ของน้ำมันมีค่าลดลง ร้อยละผลได้ของแก๊สเพิ่มขึ้นและร้อยละผลได้ของชาร์เพิ่มขึ้นเมื่อปรับปรุงคุณภาพที่ความดันไฮโดรเจนเริ่มต้น 1 บรรยากาศ อุณหภูมิปฏิกิริยา 300 370 400 และ 430 องศาเซลเซียส ให้ค่าร้อยละผลได้ของน้ำมัน เท่ากับ 82.94 80.45 79.59 และ 78.80 ร้อยละผลได้ของแก๊ส เท่ากับ 12.48 14.37 15.09 และ 15.78 ร้อยละผลได้ของชาร์ เท่ากับ 4.59 5.18 5.38 และ 5.42 ตามลำดับ ส่วนที่ความดันไฮโดรเจนเริ่มต้น ที่ 2 บรรยากาศ ให้ค่าร้อยละผลได้ใกล้เคียงกับที่ 1 บรรยากาศ ที่อุณหภูมิเดียวกัน โดยให้ค่าร้อยละผลได้ของน้ำมัน เท่ากับ 83.49 80.02 และ 78.83 ตามลำดับ ร้อยละผลได้ของแก๊ส เท่ากับ 12.59 15.06 และ 15.88 ตามลำดับ และร้อยละผลได้ของชาร์ เท่ากับ 3.93 4.93 และ 5.30 เมื่อเพิ่มอุณหภูมิ จาก 300 เป็น 370 และ 400 องศาเซลเซียส ตามลำดับ



**ภาพที่ 30** ค่าความร้อนที่ได้จากการปรับปรุงคุณภาพน้ำมันส่วนหนักด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา CoMo/MCM-41 ผสมกับ CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ร่วมกับการใช้เตาถ่าน ทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิต่างๆ ความดันไฮโดรเจนเริ่มต้น 1 และ 2 บรรยากาศ เป็นเวลา 1 ชั่วโมง

เมื่อนำน้ำมันที่ได้หลังการปรับปรุงคุณภาพไปวัดค่าความร้อนค่าที่ได้แสดงในภาพที่ 30 พบว่า น้ำมันมีค่าความร้อนสูงขึ้นเมื่อเพิ่มอุณหภูมิปฏิกิริยาจาก 300 เป็น 370 400 และ 430 องศาเซลเซียส ที่ความดันไฮโดรเจนเริ่มต้นคงที่ 1 บรรยากาศ น้ำมันหลังปรับปรุงมีค่าความร้อน เท่ากับ 38.94 39.40 40.47 และ 40.90 เมกะจูลต่อกิโลกรัม ตามลำดับ เช่นเดียวกันกับการเพิ่มขึ้นของค่าความร้อนเมื่อปรับปรุงคุณภาพน้ำมันที่ความดันไฮโดรเจนเริ่มต้นที่ 2 บรรยากาศ ที่อุณหภูมิ 300 370 และ 400 องศาเซลเซียส น้ำมันมีค่าความร้อนเท่ากับ 39.03 39.47 และ 41.04 เมกะจูลต่อกิโลกรัม ตามลำดับ พลังงานของน้ำมันที่ได้จากการปรับปรุงคุณภาพในภาวะต่างๆแสดงในตารางที่ 10

**ตารางที่ 10** พลังงานของน้ำมันที่ได้จากปรับปรุงคุณภาพน้ำมันส่วนหนักโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา CoMo/MCM-41 ผสมกับ CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ร่วมกับการใช้เตาหินในภาวะต่างๆ เป็นเวลา 1 ชั่วโมง

initial H <sub>2</sub> pressure (atm)	Temp. (°C)	energy (MJ/100 kg heavy oil)
1	300	3229
	370	3170
	400	3222
	430	3223*
2	300	3258
	370	3158
	400	3234*

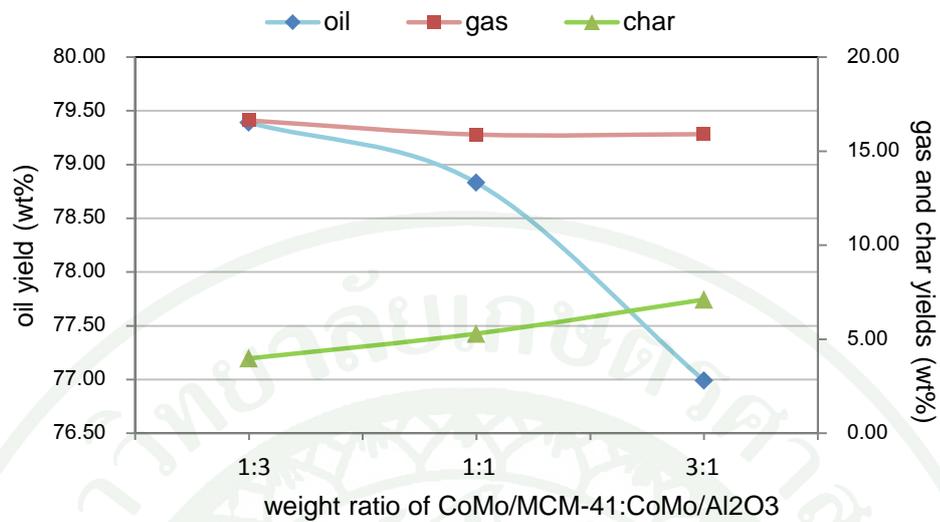
\* ค่าที่ภาวะสูงสุดที่สามารถใช้ปรับปรุงคุณภาพน้ำมันส่วนหนักโดยไม่เกินขีดจำกัดของเครื่องมือ

ผลของภาวะที่ใช้ในการปรับปรุงคุณภาพน้ำมันส่วนหนักต่อร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์ในปฏิกรณ์แบบกะสอดคล้องกับงานวิจัยของ Ortiz-Moreno *et al.* (2012) ที่ศึกษาผลของภาวะที่ใช้ปรับปรุงคุณภาพน้ำมันส่วนหนักในช่วงอุณหภูมิ 350-400 องศาเซลเซียส ความดันไฮโดรเจนเริ่มต้นคงที่ที่ 800 psi พบว่า ทำให้ปริมาณน้ำมันลดลงในช่วงร้อยละ 1-20 ส่วนปริมาณแก๊สและของแข็งเพิ่มขึ้นร้อยละ 1-10 และร้อยละ 0-10 ตามลำดับ โดยที่อุณหภูมิค่าสุดที่ 350 องศาเซลเซียส

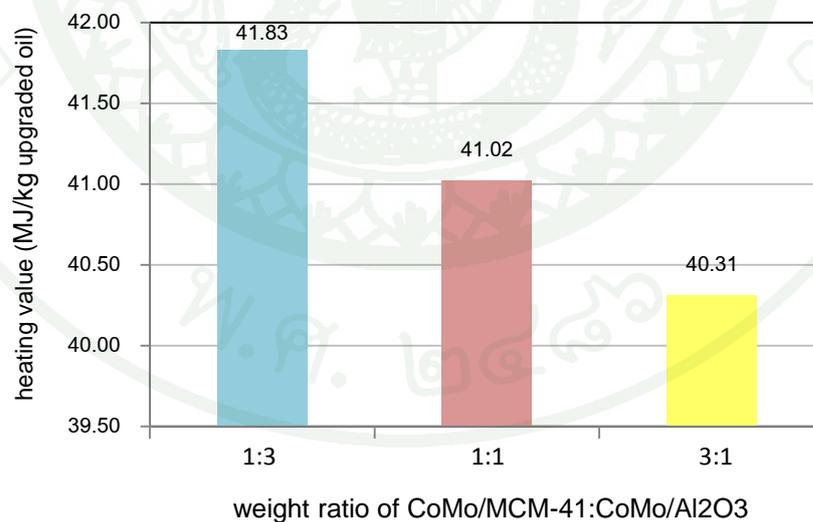
ไม่เกิดของแข็ง และการเปลี่ยนแปลงของร้อยละผลได้ในงานวิจัยนี้เมื่อปรับปรุงคุณภาพน้ำมันที่อุณหภูมิคงที่ 400 องศาเซลเซียส เมื่อเพิ่มความดันไฮโดรเจนจาก 1 เป็น 2 บรรยากาศ ยังมีความสอดคล้องเช่นกัน คือ ที่อุณหภูมิเดียวกัน เมื่อเพิ่มความดันไฮโดรเจนจาก 800 เป็น 980 psi พบว่าร้อยละผลได้ในน้ำมันลดลงจาก 80 เป็น 78 ร้อยละผลได้แก๊สเพิ่มขึ้นจากร้อยละ 10 เป็น 12 และร้อยละผลได้ของของแข็งคงที่

#### 4.5 ผลของอัตราโดยน้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยา CoMo/MCM-41 และ CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ในการปรับปรุงคุณภาพน้ำมันส่วนหนัก

ในการทดลองปรับปรุงคุณภาพที่ผ่านมาได้ทดลองปรับปรุงคุณภาพน้ำมันส่วนหนักด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาสองชนิด คือ CoMo/MCM-41 และ CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> จากผลวิเคราะห์องค์ประกอบของน้ำมันที่ปรับปรุงคุณภาพด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดเดียว พบว่า น้ำมันหลังปรับปรุงคุณภาพมีองค์ประกอบแตกต่างกัน เนื่องจากตัวเร่งปฏิกิริยา CoMo/MCM-41 และ CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> มีความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาแตกต่างกัน ดังนั้นการทดลองส่วนนี้จึงทดลองปรับเปลี่ยนอัตราส่วนผสมโดยน้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยา CoMo/MCM-41 และ CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ในการปรับปรุงคุณภาพน้ำมันส่วนหนักด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาผสมรวมกับการใช้เคลคาลิน ทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส ความดันไฮโดรเจนเริ่มต้นที่ 2 บรรยากาศ พบว่า เมื่อปรับเปลี่ยนอัตราส่วนตัวเร่งปฏิกิริยา CoMo/MCM-41:CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> จาก 1:1 เป็น 1:3 ทำให้ร้อยละผลได้ในน้ำมันเพิ่มขึ้นจาก 78.83 เป็น 79.39 ร้อยละผลได้ของแก๊สเพิ่มขึ้นจาก 15.88 เป็น 16.63 และร้อยละผลได้ของของแข็งซาร์ลดลงจาก 5.30 เป็น 3.98 และพบว่า การปรับปรุงคุณภาพน้ำมันส่วนหนักที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาผสมที่มีอัตราส่วนของ CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> มากกว่า CoMo/MCM-41 ทำให้น้ำมันมีค่าความร้อนเพิ่มขึ้นจาก 41.02 เป็น 41.83 เมกะจูลต่อกิโลกรัม ในทางตรงข้ามเมื่อการปรับปรุงคุณภาพน้ำมันส่วนหนักโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาผสมที่มีอัตราส่วนของ CoMo/MCM-41 มากกว่า (อัตราส่วนโดยน้ำหนัก CoMo/MCM-41:CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> เท่ากับ 3:1) ให้ร้อยละผลได้ในน้ำมันและแก๊สลดลงเป็น 76.99 และ 15.90 ตามลำดับ ร้อยละผลได้ของของแข็งซาร์เพิ่มขึ้นเป็น 7.11 และน้ำมันส่วนหนักหลังการปรับปรุงมีค่าความร้อนลดลงเป็น 40.31 เมกะจูลต่อกิโลกรัม แสดงการเปรียบเทียบค่าความร้อนในภาพที่ 32 และพลังงานที่ได้จากการปรับปรุงคุณภาพน้ำมันส่วนหนักด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาผสมในตารางที่ 11



ภาพที่ 31 ร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการปรับปรุงคุณภาพน้ำมันส่วนหนักด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา CoMo/MCM-41 ผสมกับ CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ที่อัตราส่วนโดยน้ำหนักต่างๆ ร่วมกับการใช้แคลคิน ทำปฏิกิริยาที่ 400 องศาเซลเซียส ความดันไฮโดรเจนเริ่มต้น 2 บรรยากาศ เป็นเวลา 1 ชั่วโมง



ภาพที่ 32 ค่าความร้อนที่ได้จากการปรับปรุงคุณภาพน้ำมันส่วนหนักด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา CoMo/MCM-41 ผสมกับ CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ที่อัตราส่วนโดยน้ำหนักต่างๆ ร่วมกับการใช้แคลคิน ทำปฏิกิริยาที่ 400 องศาเซลเซียส ความดันไฮโดรเจนเริ่มต้น 2 บรรยากาศ เป็นเวลา 1 ชั่วโมง

**ตารางที่ 11** พลังงานของน้ำมันที่ได้จากปรับปรุงคุณภาพน้ำมันส่วนหนักโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา CoMo/MCM-41 ผสมกับ CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ที่มีอัตราส่วนโดยน้ำหนักแตกต่างกัน ร่วมกับการใช้เตาหินทำปฏิกิริยาที่ 400 องศาเซลเซียส ความดันไฮโดรเจนเริ่มต้น 2 บรรยากาศ เป็นเวลา 1 ชั่วโมง

CoMo/MCM-41:CoMo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> weight ratio	energy (MJ/100 kg heavy oil)
1:3	3320
1:1	3234
3:1	3103

ดังนั้นจากการทดลองเพื่อหาภาวะที่เหมาะสมที่สุดในการปรับปรุงคุณภาพน้ำมันชีวมวลในงานวิจัยนี้ โดยพิจารณาค่าความร้อนของน้ำมันที่ได้ร่วมกับการวิเคราะห์ปริมาณธาตุและกลุ่มของสารประกอบในน้ำมัน สรุปได้ว่าการปรับปรุงคุณภาพน้ำมันชีวมวลที่ได้จากการไพโรไลซิสของกากเมล็ดกาแฟจะได้น้ำมันที่มีค่าความร้อนสูงขึ้นเมื่อทำการกลั่นแยกน้ำมันตามช่วงจุดเดือดก่อนการปรับปรุงคุณภาพด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา โดยในงานวิจัยได้ทำการกลั่นแยกที่จุดเดือดสูงกว่า 200 องศาเซลเซียส (น้ำมันส่วนหนัก) และพบว่าเมื่อนำส่วนที่ได้มาปรับปรุงด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา CoMo/MCM-41 ผสมกับ CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> พบว่า น้ำมันที่ได้ให้ค่าความร้อนสูงสุดเมื่อเทียบกับการปรับปรุงคุณภาพด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดเดียว อีกทั้งน้ำมันที่ได้ยังมีกลุ่มของสารประกอบที่ไม่พึงประสงค์ ได้แก่ สารประกอบในกลุ่มกรดและฟีนอลลดลงมากที่สุด เมื่อนำน้ำมันส่วนหนักที่ได้จากการกลั่นแยกตามช่วงจุดเดือดมาทดลองปรับปรุงคุณภาพโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาผสมร่วมกับการเตาหิน พบว่า ค่าความร้อนเพิ่มสูงขึ้น มีปริมาณธาตุคาร์บอนเพิ่มขึ้นและออกซิเจนลดลง เนื่องจากเตาหินมีส่วนช่วยในการเติมไฮโดรเจนให้แก่โมเลกุลของน้ำมัน โดยภาวะของปฏิกิริยาที่เหมาะสมที่สุดในงานวิจัยนี้ คือ เมื่อปรับปรุงคุณภาพน้ำมันส่วนหนักโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาผสม CoMo/MCM-41 กับ CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ในอัตราส่วนโดยน้ำหนัก 1:3 โดยเติมเตาหิน ทำการปรับปรุงคุณภาพในปฏิกรณ์แบบกะที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส และความดันไฮโดรเจนเริ่มต้นที่ 2 บรรยากาศ พบว่า น้ำมันที่ได้หลังการปรับปรุงคุณภาพมีค่าความร้อนสูงสุดที่ 41.83 เมกะจูลต่อ กิโลกรัม

## สรุปและข้อเสนอแนะ

### สรุป

งานวิจัยนี้เป็นการศึกษาการปรับปรุงคุณภาพน้ำมันชีวมวลที่ได้จากการไพโรไลซิสจากเมล็ดกาแฟด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาผสมของ CoMo/MCM-41 และ CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ในภาวะไม่รุนแรง โดยศึกษาผลของการกลั่นน้ำมันชีวมวลแยกตามช่วงจุดเดือดก่อนการปรับปรุงคุณภาพ ผลของชนิดตัวเร่งปฏิกิริยา ผลของการใช้เคลคาติน และผลของอัตราส่วนของตัวเร่งปฏิกิริยาผสมและหาภาวะที่เหมาะสมในการปรับปรุงคุณภาพ ผลการศึกษาสรุปได้ดังนี้

1. ร้อยละองค์ประกอบของธาตุจากการวิเคราะห์ด้วยเครื่อง elemental analyzer ของกาแฟเมล็ดกาแฟ คือ CH<sub>1.71</sub>O<sub>0.53</sub>N<sub>0.04</sub> มีค่าความร้อนเท่ากับ 20.65 เมกะจูลต่อกิโลกรัม เมื่อนำไปทำการไพโรไลซิสที่อุณหภูมิ 550 องศาเซลเซียส ในปฏิกรณ์แบบท่อสกรูขับเคลื่อน ให้น้ำมันชีวมวลปริมาณสูงสุดร้อยละ 23.70 โดยน้ำหนักของชีวมวล และมีค่าความร้อนในส่วนวัฏภาคอินทรีย์และวัฏภาคน้ำ เท่ากับ 32.46 และ 15.69 เมกะจูลต่อกิโลกรัม ตามลำดับ

2. การกลั่นแยกน้ำมันตามช่วงจุดเดือดมีผลช่วยเพิ่มประสิทธิภาพการปรับปรุงคุณภาพน้ำมันชีวมวล เนื่องจากการกลั่นแยกน้ำมันชีวมวลได้น้ำมันส่วนหนักเป็นการปรับปรุงขั้นต้นโดยแยกองค์ประกอบที่ทำให้ค่าความร้อนต่ำออกจากน้ำมัน และช่วยให้ตัวเร่งปฏิกิริยาทำงานได้มีประสิทธิภาพมากขึ้น และเมื่อปรับปรุงร่วมกับการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา CoMo/MCM-41 ผสมกับ CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ซึ่งมีส่วนช่วยในปฏิกิริยาไฮโดรดีออกซิเจนชันและไฮโดรแครกกิ่ง ให้น้ำมันส่วนหนักมีค่าความร้อนเพิ่มขึ้นจาก 35.58 เป็น 37.05 เมกะจูลต่อกิโลกรัม และมีปริมาณออกซิเจนลดลงจาก 12.01 เป็น 11.56 wt%

3. การใช้เคลคาตินเป็นสารที่ให้ไฮโดรเจนช่วยเพิ่มประสิทธิภาพในการปรับปรุงคุณภาพน้ำมันส่วนหนักด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา พบว่า ทำให้ปริมาณชาร์ลดลงโดยเฉลี่ยร้อยละ 50 และเมื่อปรับปรุงคุณภาพร่วมกับการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาผสมของ CoMo/MCM-41 และ CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ให้น้ำมันมีค่าความร้อนเพิ่มขึ้นสูงสุดร้อยละ 5.13 มีปริมาณไฮโดรเจนเพิ่มขึ้น 10.58 wt% และปริมาณออกซิเจนลดลง 31.49 wt% เทียบผลกับการปรับปรุงคุณภาพน้ำมันส่วนหนักที่ไม่เติมเคลคาติน เนื่อง

ด้วยคุณสมบัติของเคลคาลินที่แตกตัวให้ไฮโดรเจนและช่วยลดความหนืดของน้ำมัน ทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยากระจายตัวทำปฏิกิริยากับโมเลกุลของน้ำมันได้ดีขึ้น

4. ภาวะที่เหมาะสมในการปรับปรุงคุณภาพด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาผสมในงานวิจัยนี้ คือ เมื่อใช้อัตราส่วนโดยน้ำหนักตัวเร่งปฏิกิริยาผสม CoMo/MCM-41:CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> เท่ากับ 1:3 เมื่อตัวเร่งปฏิกิริยา CoMo มีอัตราส่วนโดยโมลของ Co/Mo เท่ากับ 3/7 ปริมาณของโลหะบนตัวเร่งปฏิกิริยา เท่ากับ 5 wt% ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ปรับปรุง 1.5 wt% ของน้ำมัน ทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส ความดันไฮโดรเจนเริ่มต้น 2 บรรยากาศ ปรับปรุงคุณภาพน้ำมันที่ได้จากการกลั่นแยกตามช่วงจุดเดือดหรือน้ำมันส่วนหนักร่วมกับการเติมเคลคาลินปริมาณ 5 wt% ทำให้น้ำมันมีค่าความร้อนสูงสุด คือ 41.83 เมกะจูลต่อกิโลกรัม

#### ข้อเสนอแนะ

1. ศึกษาผลของสารที่ให้ไฮโดรเจนเพิ่มเติม ได้แก่ ปริมาณที่ใช้ ชนิดสารที่ให้ไฮโดรเจน เป็นต้น
2. ทดลองเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา CoMo/MCM-41 และ CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ให้รวมเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเพียงชนิดเดียว
3. เตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาผสมด้วยวิธีสเปรย์ไพโรไลซิสเพื่อเพิ่มประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยา
4. วิเคราะห์สมบัติของน้ำมันที่ได้จากการปรับปรุงเพิ่มเติม ได้แก่ ความถ่วงจำเพาะ ความหนืด จุดวาบไฟ จุดไหลเท เป็นต้น

## เอกสารและสิ่งอ้างอิง

- ชัยวิทย์ วงศ์หิรัญวัฒน์. 2554. การปรับปรุงคุณภาพน้ำมันชีวมวลจากกากเมล็ดกาแฟด้วยปฏิกิริยาไฮโดรตีออกซิเจเนชันและอัลคิเลชันด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา CoMo/MCM-41 ร่วมกับตัวเร่งปฏิกิริยากรด. วิทยานิพนธ์ปริญญาโท, มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์.
- Adam, J., E. Antonakou, A. Lappas, M. Stocker, M.H. Nilsen, A. Bouzga, J.E. Hustad and G. Oye. 2006. In situ catalytic upgrading of biomass derived fast pyrolysis vapor in a fixed bed reactor using mesoporous materials. **Microporous and Mesoporous Materials**. 96: 93–101.
- Alemán-Vázquez, L.O., J. L.Cano-Domínguez and J. L. García-Gutiérrez. 2012. Effect of tetralin, decalin and naphthalene as hydrogen donors. **Procedia Engineering**. 42: 532-539.
- Al-Zeghayera, Y.S., P. Sunderlandb, W. Al-Masrya, F. Al-Mubaddela, A.A. Ibrahim, B.K. Bhartiyac and B.Y. Jibrila. 2005. Activity of CoMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> as a catalyst in hydrodesulfurization: effects of Co/Mo ratio and drying condition. **Applied Catalysis A: General**. 282: 163–171.
- Arnoldy, P., J.C.M. De Jonge and J.A. Moulijn. 1985. Temperature-programmed reduction of molybdenum (VI) oxide and molybdenum (IV) oxide. **Journal of Chemical Physics**. 89: 4517–4526.
- Bok, J.P., H.S. Choi, Y.S. Choi, H.C. Park and S.J. Kim. 2012. Fast pyrolysis of coffee grounds: Characteristics of product yields and bio crude oil quality. **Energy**. 47: 17-24.
- Bui, V.N., D. Laurenti, P. Afanasiev and C. Geantet. 2011. Hydrodeoxygenation of guaiacol with CoMo catalysts. Part I: Promoting effect of cobalt on HDO selectivity and activity. **Applied Catalysis B: Environmental**. 101: 239–245.

- Bui, V.N., D. Laurenti, P. Afanasiev and C. Geantet. 2011. Hydrodeoxygenation of guaiacol. Part II: Support effect for CoMoS catalysts on HDO activity and selectivity. **Applied Catalysis B: Environmental**. 101: 246–255.
- Carlson, C.S, A.W. Langer, J. Stewart and R.M. Hill. 1958. Thermal hydrogenation. Transfer of hydrogen from tetralin to cracked residue. **Industrial and Engineering Chemistry**. 50: 1067-1070.
- Chamnankid, B., T. Witoon, P. Kongkachuichay and M. Chareonpanich. 2011. One-pot synthesis of core-shell silica-aluminosilicate composites: Effect of pH and chitosan addition. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**. 380: 319–326.
- Choi, K.H., Y. Korai and I. Mochida. 2004. Preparation and characterization of nano-sized CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst for hydrodesulfurization. **Applied Catalysis A: General**. 260: 229–236.
- Danuthai, T., S. Jongpatiwut, T. Rirksomboon, S. Osuwan and D.E. Resasco. 2009. Conversion of methylesters to hydrocarbons over an H-ZSM5 zeolite catalyst. **Applied Catalysis A: General**. 361: 99–105.
- De Boer, M., E.P.F.M. Koch, R.J. Blaauw, E.R. Stobbe, A.N.J.M. Hoffmann, L.A. Boot, A.J. van Dillen and J.W. Geus. 1993. The cobalt-molybdenum interaction in CoMo/SiO<sub>2</sub> catalysts: a CO-oxidation study. **Solid State Ionics**. 63–65: 736–742.

- Deliy, I.V., E.N. Vlasova, A.L. Nuzhdin and G.A. Bukhtiyarova. 2011. The comparison of sulfide CoMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and NiMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts in methyl palmitate and methyl heptanoatehydrodeoxygenation, 24-29. **In Proceedings of the 2nd European conference of Control, and Proceedings of the 2nd European conference on Mechanical Engineering**. World Scientific and Engineering Academy and Society (WSEAS), Stevens Point, Wisconsin, USA.
- Djilani, C., R. Zaghoudi, A. Modarressi, M. Rogalski, F. Djazi, and A. Lallam. 2012. Elimination of organic micropollutants by adsorption on activated carbon prepared from agricultural waste. **Chemical Engineering Journal**. 189: 203.
- Duan, X., G. Qian, X. Zhou, D. Chen and W. Yuan. 2012. MCM-41 supported Co-Mo bimetallic catalysts for enhanced hydrogen production by ammonia decomposition. **Chemical Engineering Journal**. 207–208: 103–108.
- Egorova, M. and R. Prins. 2004. Hydrodesulfurization of dibenzothiophene and 4,6-dimethyldibenzothiophene over sulfided NiMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CoMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, and Mo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts. **Journal of Catalysis**. 225: 417–427.
- El Kady, F.Y.A., M.G. Abd El Wahed, S. Shaban and A.O. Abo El Naga. 2010. Hydrotreating of heavy gas oil using CoMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst prepared by equilibrium deposition filtration. **Fuel**. 89: 3193–3206.
- Fujimoto, K., A. Ohno and T. Kunugi. 1983. Liquid phase hydrogenolysis of thiophene by decalin as hydrogen donor with metal supported active carbon catalysts. **Studies in Surface Science and Catalysis**. 17: 241-249.
- Furimsky, E. 2000. Catalytic hydrodeoxygenation. **Applied Catalysis. A: General**. 199: 147-190.

- Grzechowiak, J.R., K. Mrozinska, A. Masalska, J. Goralski, J. Rynkowski and W. Tylus. 2006. Effect of MCM-41 on the physicochemical properties of Mo and NiMo catalysts and their performance in DBT conversion. **Catalysis Today**. 114: 272–280.
- Gutierrez, A., R.K. Kaila, M.L. Honkela, R. Slioor and A.O.I. Krause. 2009. Hydrodeoxygenation of guaiacol on noble metal catalysts. **Catalysis Today**. 147: 239–246.
- Guwahati. 2014. **Petroleum Refining Overview: Alkylation**. Available Source: <http://nptel.ac.in/courses/103103029/9>, November 3, 2014.
- Jongorius, A.L., R. Jastrzebski, P.C.A. Bruijninx and B.M. Weckhuysen. 2012. CoMo sulfide-catalyzed hydrodeoxygenation of lignin model compounds: An extended reaction network for the conversion of monomeric and dimeric substrates. **Journal of Catalysis**. 285: 315–323.
- Kaluza, L., D. Gulkova, Z. Vit and M.Z. Brazil. 2007. Effect of support type on the magnitude of synergism and promotion in CoMo sulphide hydrodesulphurisation catalyst. **Applied Catalysis A: General**. 324: 30–35.
- Kanda, Y., A. Seino, T. Kobayashi, Y. Uemichi and M. Sugioka. 2009. Catalytic performance of noble metals supported on mesoporous silica MCM-41 for hydrodesulfurization of benzothiophene. **Journal of the Japan Petroleum Institute**. 52: 42-50.
- Kanda, Y., T. Kobayashi, Y. Uemichi, S. Namba and M. Sugioka. 2006. Effect of aluminum modification on catalytic performance of Pt supported on MCM-41 for thiophene hydrodesulfurization. **Applied Catalysis A: General**. 308: 111–118.
- Kareem, S.A. 2002. Synergic promotion of catalyst by group VIII B elements. **Journal of Science, Islamic Republic of Iran**. 13: 237-240.

- Krar, M., S. Kovacs, D. Kallo and J. Hancsok. 2010. Fuel purpose hydrotreating of sunflower oil on CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst. **Bioresource Technology**. 101: 9287–9293.
- Li, X., V. Strezov and T. Kan. 2014. Energy recovery potential analysis of spent coffee grounds pyrolysis products. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**. 1-9.
- Maddox, M.W., J.P. Oliver and K.E. Gubbins. 1997. Characterization of MCM-41 using molecular simulation. **Heterogeneity Effects**. 13: 1737-1745.
- Mayer, J., E. Mayer, D. Adams and G. Malgas. 2014. **A Comparison of the Depth of Analysis of Three Experimental Techniques, SEM-EDS, PIXE and XRF**. Available Source: <http://ion.asu.edu/depth/depth2.htm>, November 15, 2014.
- Miura, M. 2002. **Biomass Handbook**. Japan Institute of Energy, Japan.
- Mizuno, Y. 1999. Alumina Ceramic: Application, Processing and Future Potential. *In* **Proceedings of the Alumina Ceramic: Application, Processing and Future Potential Seminar**. Metallurgy and Material Science Research Institute, Chulalongkorn University.
- Modell, M. 1985. **Elsevier Applied Science**, London.
- Mokhonoana, M.P., N.J. Coville and A.K. Datye. 2004. Gold catalysts supported on Fe- and Co-MCM-41. **Studies in Surface Science and Catalysis**. 154: 827-833.
- Monniera, J., H. Sulimmab, A. Dalaib and G. Caravaggio. 2010. Hydrodeoxygenation of oleic acid and canola oil over alumina-supported metal nitrides. **Applied Catalysis A: General**. 382: 176-180.

- Mussatto, S.I., L.M. Carneiro, J.P.A. Silva, I.C. Roberto and J.A. Teixeira. 2011. A study on chemical constituents and sugars extraction from spent coffee grounds. **Carbohydrate Polymers**. 83: 368.
- Odebunmi, E.O. and D. F. Ollis. 1983. Catalytic hydrodeoxygenation. 1. Conversions of ortho-cresols, para-Cresols, and meta-cresols. **Journal of Catalysis**. 80: 56-64.
- Ogi, T. 2002. **Biomass Handbook**. Japan Institute of Energy, Japan.
- Ortiz-Moreno, H., J. Ramirez, R. Cuevas, G. Marroqun and J. Ancheyta. 2012. Heavy oil upgrading at moderate pressure using dispersed catalysts: Effects of temperature, pressure and catalytic precursor. **Fuel**. 100: 186-192.
- Papadopoulou, C., J. Vakros, H.K. Matralis, G.A. Voyiatzis and C. Kordulis. 2004. Preparation, characterization, and catalytic activity of CoMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts prepared by equilibrium deposition filtration and conventional impregnation techniques. **Journal of Colloid and Interface Science**. 274: 159–166.
- Plaza, M.G., A.S. Gonzalez, C. Pevida, J.J. Pis and F. Rubiera. 2012. Valorisation of spent coffee grounds as CO<sub>2</sub> adsorbents for postcombustion capture applications. **Applied Energy**. 99: 272.
- Ramirez, J., R. Contreras, P. Castillo and T. Klimova. 2000. Characterization and catalytic activity of CoMo HDS catalysts supported on alumina-MCM-41. **Applied Catalysis A: General**. 197: 69–78.
- Ramirez, J., L. Ruiz-Ramirez, L. Cedeno, V. Harle, M. Vrinat and M. Breyse. 1993. Titania-alumina mixed oxides as supports for molybdenum hydrotreating catalysts. **Applied Catalysis A: General**. 93: 163-180.

Roy, M.J. 2012. **Hydrodeoxygenation of Lignin Model Compounds via Thermal Catalytic Reactions**. M.S. Thesis, Georgia Institute of Technology.

Sadaka, S. and A.A. Boateng. 2009. **Pyrolysis and Bio-oil**. Available Source: [http://www.uaex.edu/Other\\_Areas/publications/PDF/FSA-1052.pdf](http://www.uaex.edu/Other_Areas/publications/PDF/FSA-1052.pdf), November 12, 2012.

Shen, J.L., Y.C. Lee, Y.L. Lui, P.W. Cheng and C.F. Cheng. 2003. Blue-green photoluminescence in MCM-41 mesoporous nanotubes. **Journal of Physics: Condensed Matter**. 15: 297-304.

Turaga, U.T. and C. Song. 2003. MCM-41-supported Co-Mo catalysts for deep hydrodesulfurization of light cycle oil. **Catalysis Today**. 86: 129–140.

Twaiq, F.A., N. Asmawati, M. Zabidi, A.R. Mohamed and S. Bhatia. 2003. Catalytic conversion of palm oil over mesoporous aluminosilicate MCM-41 for the production of liquid hydrocarbon fuels. **Fuel Processing Technology**. 84: 105–120.

Uzun, B.B., A.E. Putun and E. Putun. 2007. Composition of products obtained via fast pyrolysis of olive-oil residue: Effect of pyrolysis temperature. **Journal of Analytical and Apply Pyrolysis**. 79: 147-153.

Vasudevan, P.T. and J.L.G. Fierro. 1996. A review of deep hydrodesulfurization catalysis. **Catalysis Reviews: Science & Engineering**. 38: 161–188.

Xu, Y. 2010. Upgrading of the liquid fuel from fast pyrolysis of biomass over MoNi/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts. **Applied Energy**. 87: 2886-2891.

Yu, Z.H., Y.Q. Song, H.M. Wang and J.Y. Cheng. 1996. TPR study of support effect on NiO-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> methanation catalyst. **Journal of Natural Chemistry**. 5: 320-326.

Zhang, S., Y. Yan, T. Li and Z. Ren, 2005. Upgrading of liquid fuel from the pyrolysis of biomass. **Bioresource Technology**. 96: 545-550.







ภาคผนวก ก  
การวิเคราะห์สมบัติโดยประมาณของกากเมล็ดกาแฟ

## วิธีการวิเคราะห์สมบัติโดยประมาณของกากเมล็ดกาแฟ

การวิเคราะห์สมบัติโดยประมาณของกากเมล็ดกาแฟ ตามวิธี ASTM E1755-E1757 และ E872 ซึ่งเป็นวิธีวิเคราะห์สมบัติโดยประมาณของชีวมวล รายละเอียดการวิเคราะห์ดังต่อไปนี้

### การเตรียมชีวมวลเพื่อนำมาวิเคราะห์แบบประมาณ ASTM E1757-01

- นำชีวมวลตัวอย่างมาทำการบดเพื่อลดขนาด
- ทำการคัดขนาดให้ชีวมวลมีขนาด 180-850 ไมโครเมตร โดยใช้ตะแกรงคัดขนาดเบอร์ 20 และ 80 mesh ทำการเขย่าประมาณ 15 นาที จากนั้นเก็บชีวมวลที่อยู่บนตะแกรงเบอร์ 80 เพื่อนำไปใช้วิเคราะห์ต่อไป

### การหาปริมาณความชื้น (moisture) ASTM E1756-08

- อบด้วยกระเบื้องที่อุณหภูมิ 105 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง จากนั้นทิ้งให้เย็นในเดซิเคเตอร์ (desicator) และนำไปชั่งน้ำหนัก
- ชั่งตัวอย่างชีวมวลประมาณ 0.5 กรัม ใส่ในถ้วยกระเบื้องที่ทราบน้ำหนัก
- นำไปเข้าเตาอบที่อุณหภูมิ 105 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 3 ชั่วโมง เมื่อครบกำหนดเวลานำออกจากเตาอบ ทิ้งให้เย็นในเดซิเคเตอร์ และนำไปชั่งน้ำหนัก
- นำเข้าเตาอบอีกครั้งที่อุณหภูมิ 105 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง เมื่อครบกำหนดเวลานำออกจากเตาอบ ทิ้งให้เย็นในเดซิเคเตอร์ และนำไปชั่งน้ำหนัก
- พิจารณาน้ำหนักที่เปลี่ยนแปลงไปของชีวมวลระหว่างหลังอบ 3 ชั่วโมงกับอบเพิ่มอีก 1 ชั่วโมง ถ้าแตกต่างกันไม่เกิน 0.3 มิลลิกรัม ถือว่าคงที่ แต่ถ้าแตกต่างกันมากกว่า 0.3 มิลลิกรัม ต้องนำไปอบต่อจนน้ำหนักชีวมวลคงที่

สูตรที่ใช้คำนวณ

$$\% \text{ น้ำหนักชีวมวลแห้ง} = \frac{\text{น้ำหนักชีวมวลหลังอบ}}{\text{น้ำหนักชีวมวลก่อนอบ}} \times 100 \quad (11)$$

$$\% \text{ ความชื้นในชีวมวล} = 100 - \% \text{ น้ำหนักชีวมวลแห้ง} \quad (12)$$

### การหาปริมาณเถ้า (ash) ASTM E1755-01

- เผาด้วยกระบี่ที่อุณหภูมิ 575 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง จากนั้นทิ้งให้เย็นในเดซิเคเตอร์และนำไปชั่งน้ำหนัก
- อบตัวอย่างชีวมวลที่อุณหภูมิ 105 องศาเซลเซียส จนมีน้ำหนักคงที่
- ชั่งตัวอย่างชีวมวลประมาณ 0.5 กรัม ใส่ในถ้วยกระบี่ และนำเข้าเตาเผาที่อุณหภูมิ 575 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 3 ชั่วโมง โดยมีขั้นตอนการให้ความร้อนดังนี้ให้ความร้อนไปที่อุณหภูมิ 250 องศาเซลเซียส โดยมีอัตราการให้ความร้อน 10 องศาเซลเซียสต่อนาที และค้างที่อุณหภูมินี้ เป็นเวลา 30 นาที จากนั้นเพิ่มอุณหภูมิเป็น 575 องศาเซลเซียสโดยมีอัตราการให้ความร้อนเท่าเดิม
- เมื่อครบกำหนดเวลา นำออกจากเตาอบ ทิ้งให้เย็นในเดซิเคเตอร์ นำไปชั่งน้ำหนักจากนั้นนำเข้าเตาเผาที่อุณหภูมิเดิมอีกครั้งเป็นเวลา 1 ชั่วโมง จนน้ำหนักชีวมวลคงที่

สูตรที่ใช้ในการคำนวณ

$$\% \text{ เถ้าในชีวมวล} = \frac{\text{น้ำหนักชีวมวลหลังเผา} \times 100}{\text{น้ำหนักชีวมวลก่อนเผา}} \quad (13)$$

### การหาปริมาณสารระเหย (volatile matter) ASTM E872-82

- เผาด้วยกระบี่พร้อมฝาที่อุณหภูมิ 950 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 30 นาที ทิ้งให้เย็นในเดซิเคเตอร์ และนำไปชั่งน้ำหนัก
- ชั่งตัวอย่างชีวมวลประมาณ 0.5 กรัม ใส่ในถ้วยกระบี่พร้อมปิดฝา
- นำไปเข้าเตาเผาที่อุณหภูมิ 950 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 7 นาที นำออกจากเตาเผาโดยไม่ต้องเปิดฝา จากนั้นทิ้งให้เย็นในเดซิเคเตอร์ และชั่งน้ำหนัก

สูตรที่ใช้การคำนวณ

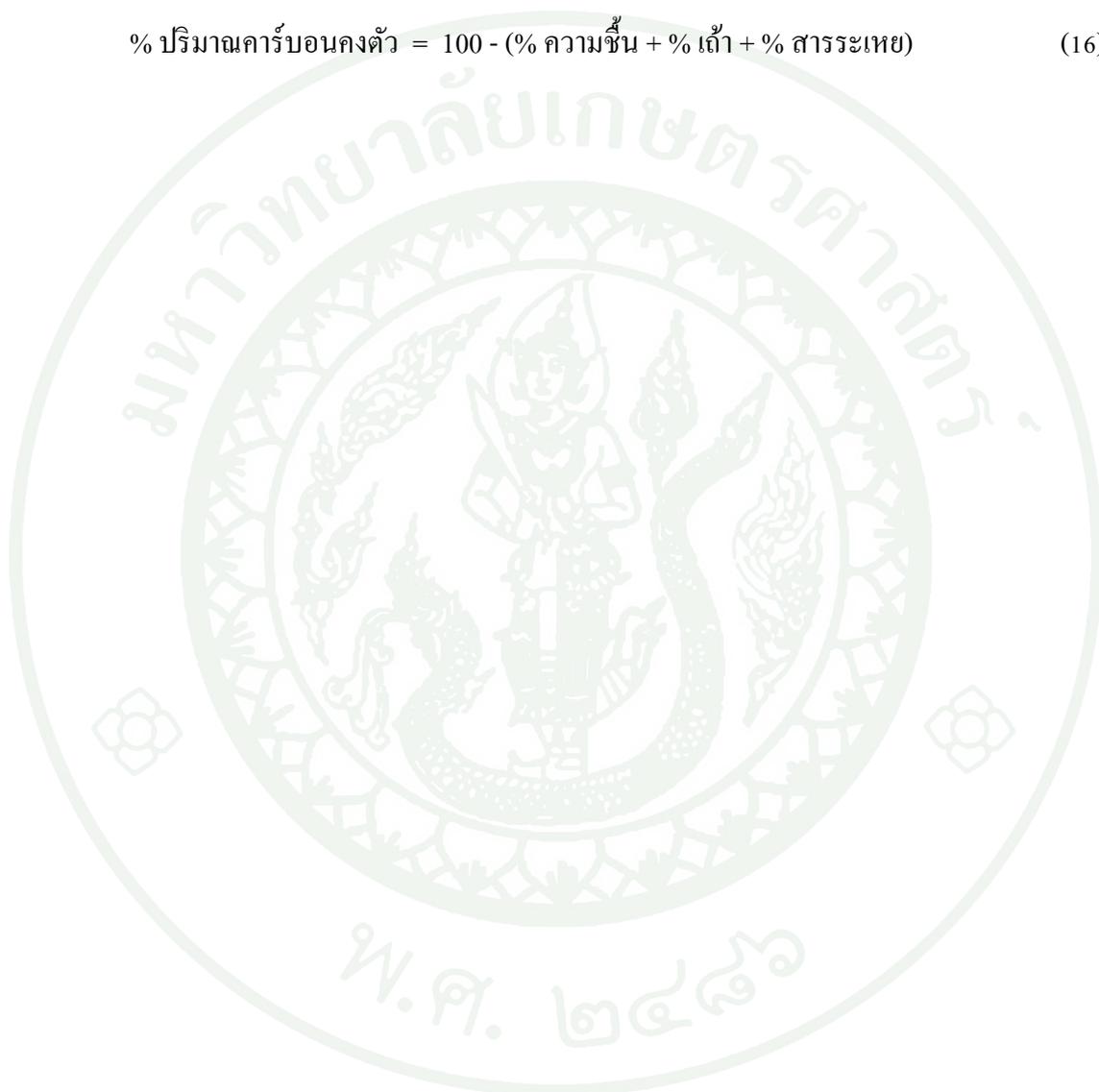
$$\% \text{ น้ำหนักชีวมวลที่หายไป} = \frac{\text{น้ำหนักชีวมวลก่อนเผา} - \text{น้ำหนักชีวมวลหลังเผา}}{\text{น้ำหนักชีวมวลก่อนเผา}} \times 100 \quad (14)$$

$$\% \text{ สารระเหยในชีวมวล} = 100 - \% \text{ น้ำหนักชีวมวลที่หายไป} - \% \text{ ความชื้นในชีวมวล} \quad (15)$$

### การหาปริมาณคาร์บอนคงตัว (fixed carbon)

สูตรที่ใช้ในการคำนวณ

$$\% \text{ ปริมาณคาร์บอนคงตัว} = 100 - (\% \text{ ความชื้น} + \% \text{ เถ้า} + \% \text{ สารระเหย}) \quad (16)$$





ภาคผนวก ข  
การคำนวณการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา

## การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา CoMo/MCM-41 และ CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

### 1. การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา

#### 1.1 การคำนวณปริมาณโลหะที่โหลดบนตัวรองรับ

ในงานวิจัยนี้เตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา CoMo/MCM-41 และ CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ที่มีปริมาณโลหะโคบอลต์ผสมกับโมลิบดีนัม 5 wt% บนตัวรองรับ ต้องการอัตราส่วนโดยโมล Co/Mo เท่ากับ 3:7 ได้จากสารละลายของโคบอลต์ไนเตรท (Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O, 98-102%, AR grade, Univar) และเฮปตะโมลิบเดท ((NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub>·4H<sub>2</sub>O, 99%, AR grade, QR&C) ข้อมูลที่ใช้ในการคำนวณเพื่อเตรียมสารละลายโลหะแสดงในตารางที่ ข1

ตารางผนวกที่ ข1 สมบัติของโมเลกุลและอะตอมโลหะที่ใช้เตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา

molecule/element	molecular weight (g/mol)	solubility (g/100 ml water)
Co(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	1235.9	43.0
(NH <sub>4</sub> ) <sub>6</sub> Mo <sub>7</sub> O <sub>24</sub> ·4H <sub>2</sub> O	291.0	103.8
Co	95.9	-
Mo	59.0	-

ฐาน ปริมาณตัวรองรับ 10 g ที่มีโลหะผสมบนตัวเร่งปฏิกิริยา 5 wt% โดยอัตราส่วนโดยโมล Co/Mo เป็น 3/7

ปริมาณโลหะผสมบนตัวรองรับที่ต้องการ = 0.05·100 = 0.5 g

ให้  $m_{Co}$  = ปริมาณโลหะ Co ที่ต้องการสามารถคำนวณได้จากสมการต่อไปนี้

$$\frac{N_{Co}}{N_{Mo}} = \frac{3}{7} = \frac{m_{Co}/M_{Co}}{(0.5 - m_{Co})/M_{Mo}} = \frac{m_{Co}/59.0}{(0.5 - m_{Co})/95.9}$$

$$m_{Co} = 0.104 \text{ g}$$

$$m_{Mo} = 0.5 - m_{Co} = 0.5 - 0.104 = 0.396 \text{ g}$$

$$N_{Co} = \frac{m_{Co}}{M_{Co}} = \frac{0.104 \text{ g}}{59 \text{ g/mol}} = 0.0018 \text{ mol}$$

$$N_{Mo} = \frac{m_{Mo}}{M_{Mo}} = \frac{0.396 \text{ g}}{95.9 \text{ g/mol}} = 0.0042 \text{ mol}$$

Co 1 mol ได้จาก  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  1 mol

$$m_{\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}} = \frac{N_{Co}}{1} M_{\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}} = \frac{0.0018}{1} \cdot 291.0 = 0.51 \text{ g}$$

Mo 7 mol ได้จาก  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  1 mol

$$m_{(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}} = \frac{N_{Co}}{7} M_{(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}} = \frac{0.0042}{7} \cdot 1235.9 = 0.73 \text{ g}$$

## 2.2 วิธี incipient wetness

วิธีการโหลดโลหะลงบนตัวรองรับด้วยวิธี incipient wetness โดยใช้ข้อมูล incipient wetness point ของตัวรองรับแต่ละชนิดแสดงในตารางผนวกที่ ข2 และค่าการละลายของเกลือโลหะในตารางผนวกที่ ข1

**ตารางผนวกที่ ข2** ข้อมูลที่ใช้ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาแบบ incipient wetness

catalyst	incipient wetness point (g water/10 g support)	support weight (g)	support		deionized water (g)
			$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	
CoMo/MCM-41	38.32	10	0.51	0.73	2.19
CoMo/ $\text{Al}_2\text{O}_3$	6.43	10	0.51	0.73	2.19



**ภาคผนวก ค**

ข้อมูลจากการวิเคราะห์การดูดซับแก๊สไนโตรเจนของตัวเร่งปฏิกิริยา

## ข้อมูลจากการดูดซับแก๊สไนโตรเจนของตัวเร่งปฏิกิริยา MCM-41

## AREA-VOLUME-PORE SIZE SUMMARY

## SURFACE AREA DATA

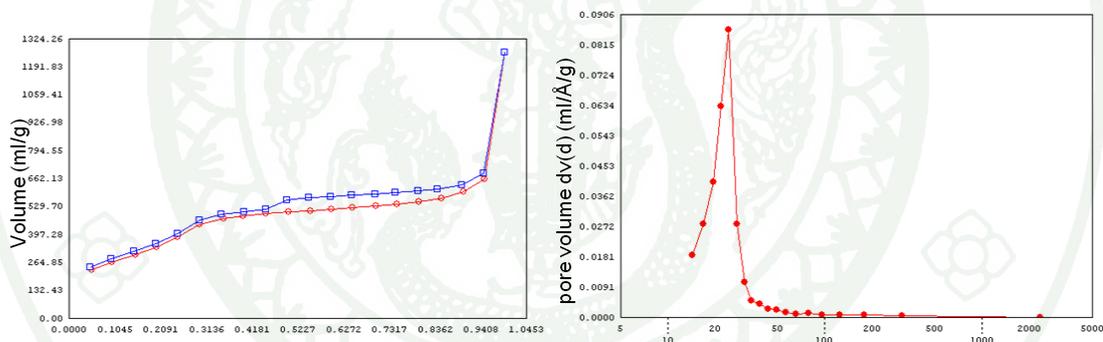
Multipoint BET.....	1.463E+03 m <sup>2</sup> /g
Langmuir Surface Area.....	2.481E+03 m <sup>2</sup> /g
BJH Method Cumulative Adsorption Surface Area.....	1.576E+03 m <sup>2</sup> /g
BJH Method Cumulative Desorption Surface Area.....	1.677E+03 m <sup>2</sup> /g
DH Method Cumulative Adsorption Surface Area.....	1.617E+03 m <sup>2</sup> /g
DH Method Cumulative Desorption Surface Area.....	1.716E+03 m <sup>2</sup> /g
t-Method External Surface Area.....	1.463E+03 m <sup>2</sup> /g
t-Method Micro Pore Surface Area.....	0.000E+00 m <sup>2</sup> /g
DR Method Micro Pore Area.....	1.757E+03 m <sup>2</sup> /g

## PORE VOLUME DATA

Total Pore Volume for pores with Diameter less than 3771.3 Å at P/Po = 0.99490.....	1.977E+00 cc/g
BJH Method Cumulative Adsorption Pore Volume.....	2.055E+00 cc/g
BJH Method Cumulative Desorption Pore Volume.....	2.060E+00 cc/g
DH Method Cumulative Adsorption Pore Volume.....	2.011E+00 cc/g
DH Method Cumulative Desorption Pore Volume.....	2.016E+00 cc/g
t-Method Micro Pore Volume.....	0.000E+00 cc/g
DR Method Micro Pore Volume.....	6.243E-01 cc/g
HK Method Cumulative Pore Volume.....	4.723E-01 cc/g
SF Method Cumulative Pore Volume.....	4.864E-01 cc/g

## PORE SIZE DATA

Average Pore Diameter.....	5.407E+01 Å
BJH Method Adsorption Pore Diameter (Mode).....	2.450E+01 Å
BJH Method Desorption Pore Diameter (Mode).....	2.448E+01 Å
DH Method Adsorption Pore Diameter (Mode).....	2.450E+01 Å
DH Method Desorption Pore Diameter (Mode).....	2.448E+01 Å
DR Method Micro Pore Width .....	1.279E+02 Å
DA Method Pore Diameter (Mode).....	1.820E+01 Å
HK Method Pore Width (Mode).....	1.512E+01 Å
SF Method Pore Diameter (Mode).....	2.842E+01 Å



ภาพผนวกที่ ค1 ไอโซเทอมการดูดซับและการกระจายตัวขนาดรูพรุนของ MCM-41

ข้อมูลจากการดูดซับแก๊สไนโตรเจนของตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 

## AREA-VOLUME-PORE SIZE SUMMARY

## SURFACE AREA DATA

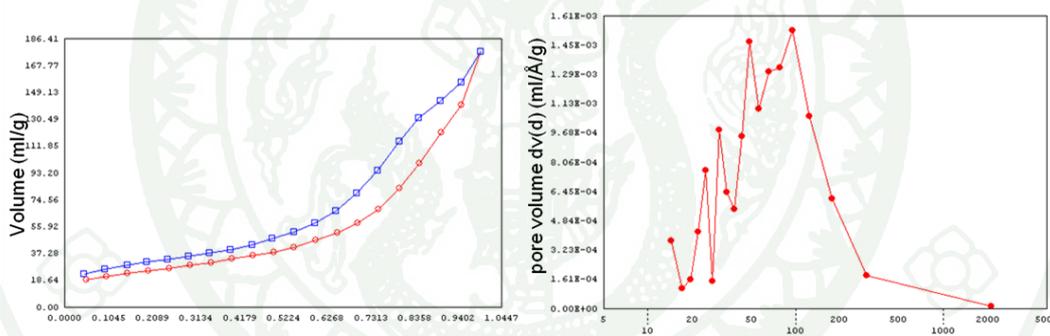
Multipoint BET.....	9.153E+01 m <sup>2</sup> /g
Langmuir Surface Area.....	1.447E+02 m <sup>2</sup> /g
BJH Method Cumulative Adsorption Surface Area.....	9.780E+01 m <sup>2</sup> /g
BJH Method Cumulative Desorption Surface Area.....	1.219E+02 m <sup>2</sup> /g
DH Method Cumulative Adsorption Surface Area.....	9.849E+01 m <sup>2</sup> /g
DH Method Cumulative Desorption Surface Area.....	1.243E+02 m <sup>2</sup> /g
t-Method External Surface Area.....	8.939E+01 m <sup>2</sup> /g
t-Method Micro Pore Surface Area.....	2.137E+00 m <sup>2</sup> /g
DR Method Micro Pore Area.....	1.265E+02 m <sup>2</sup> /g

## PORE VOLUME DATA

Total Pore Volume for pores with Diameter	
less than 3824.9 Å at P/Po = 0.99497.....	2.746E-01 cc/g
BJH Method Cumulative Adsorption Pore Volume.....	2.749E-01 cc/g
BJH Method Cumulative Desorption Pore Volume.....	2.757E-01 cc/g
DH Method Cumulative Adsorption Pore Volume.....	2.684E-01 cc/g
DH Method Cumulative Desorption Pore Volume.....	2.702E-01 cc/g
t-Method Micro Pore Volume.....	5.138E-04 cc/g
DR Method Micro Pore Volume.....	4.497E-02 cc/g
HK Method Cumulative Pore Volume.....	3.671E-02 cc/g
SF Method Cumulative Pore Volume.....	3.753E-02 cc/g

PORE SIZE DATA

Average Pore Diameter.....	1.200E+02 Å
BJH Method Adsorption Pore Diameter (Mode).....	9.592E+01 Å
BJH Method Desorption Pore Diameter (Mode).....	6.531E+01 Å
DH Method Adsorption Pore Diameter (Mode).....	9.592E+01 Å
DH Method Desorption Pore Diameter (Mode).....	6.531E+01 Å
DR Method Micro Pore Width .....	1.118E+02 Å
DA Method Pore Diameter (Mode).....	1.780E+01 Å
HK Method Pore Width (Mode).....	1.477E+01 Å
SF Method Pore Diameter (Mode).....	2.777E+01 Å

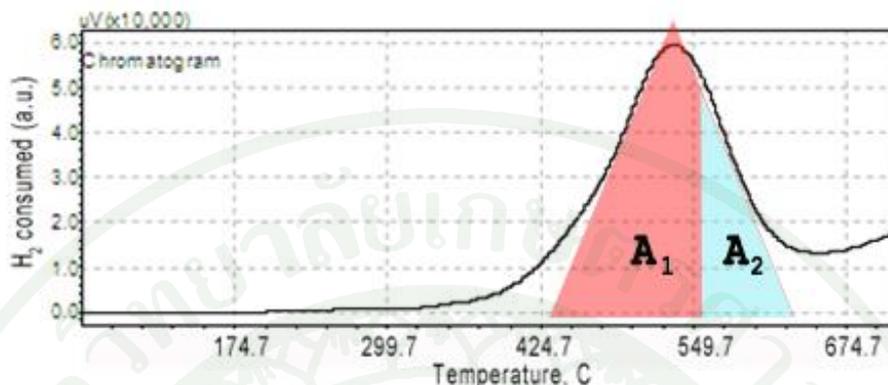


ภาพผนวกที่ ค2 ไอโซเทอมการดูดซับและการกระจายตัวขนาดรูพรุนของ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>



ภาคผนวก ง  
การคำนวณพื้นที่ใต้พีกรูปแบบ TPR

การคำนวณพื้นที่ใต้พีคจากรูปแบบ TPR มีวิธีคำนวณดังนี้



ภาพผนวกที่ 1 พื้นที่ใต้พีคของรูปแบบ TPR ตัวเร่งปฏิกิริยา CoMo/MCM-41

การหาพื้นที่ใต้พีคของ CoMo/MCM-41 มีวิธีดังนี้

$$\text{เทียบ แกน x: 1 cm} = 125/2.1 \text{ } ^\circ\text{C}$$

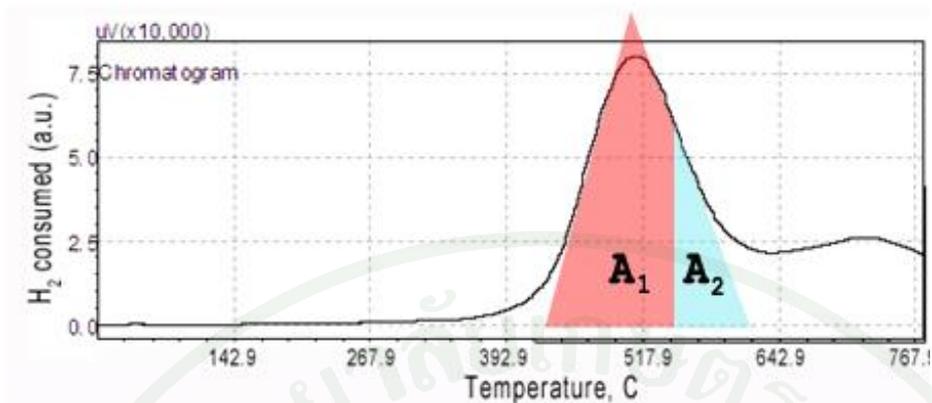
$$\text{แกน y: 1 cm} = 1/0.65 \text{ a.u.}$$

คำนวณพื้นที่จาก

$$A_{1+2} = \frac{1}{2} \left( 3.3 \text{ cm} \cdot \frac{125 \text{ cm}}{2.1 \text{ } ^\circ\text{C}} \right) \left( 4.1 \text{ cm} \cdot \frac{1 \text{ a.u.}}{0.65 \text{ cm}} \right) = 619.50$$

$$A_2 = \frac{1}{2} \left( 1.2 \text{ cm} \cdot \frac{125 \text{ cm}}{2.1 \text{ } ^\circ\text{C}} \right) \left( 3 \text{ cm} \cdot \frac{1 \text{ a.u.}}{0.65 \text{ cm}} \right) = 164.84$$

$$A_1 = A_{1+2} - A_2 = 619.50 - 164.84 = 454.66$$



ภาพผนวกที่ 2 พื้นที่ใต้พีคของรูปแบบ TPR ตัวเร่งปฏิกิริยา CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

การหาพื้นที่ใต้พีคของ CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> มีวิธีดังนี้

$$\begin{aligned} \text{เทียบ แกน x: 1 cm} &= 125/1.9 \text{ } ^\circ\text{C} \\ \text{แกน y: 1 cm} &= 2.5/1.15 \text{ a.u.} \end{aligned}$$

คำนวณพื้นที่จาก

$$A_{1+2} = \frac{1}{2} \left( 3 \text{ cm} \cdot \frac{125 \text{ cm}}{1.9 \text{ } ^\circ\text{C}} \right) \left( 4.3 \text{ cm} \cdot \frac{2.5 \text{ a.u.}}{1.15 \text{ cm}} \right) = 922.48$$

$$A_2 = \frac{1}{2} \left( 1.15 \text{ cm} \cdot \frac{125 \text{ cm}}{1.9 \text{ } ^\circ\text{C}} \right) \left( 2.9 \text{ cm} \cdot \frac{2.5 \text{ a.u.}}{1.15 \text{ cm}} \right) = 238.49$$

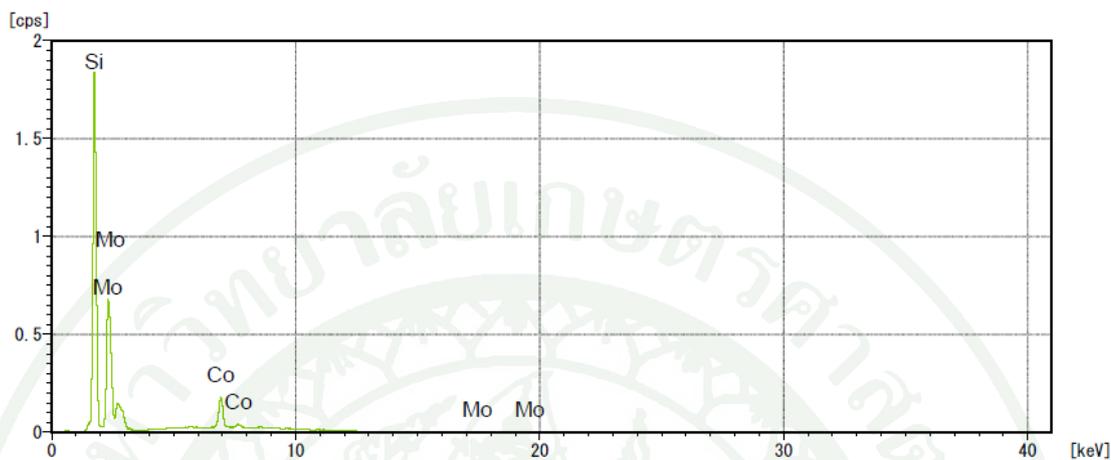
$$A_1 = A_{1+2} - A_2 = 922.48 - 238.49 = 683.99$$



ภาคผนวก จ

ข้อมูลจากการวิเคราะห์ XRF แบบ mapping ของตัวเร่งปฏิกิริยา

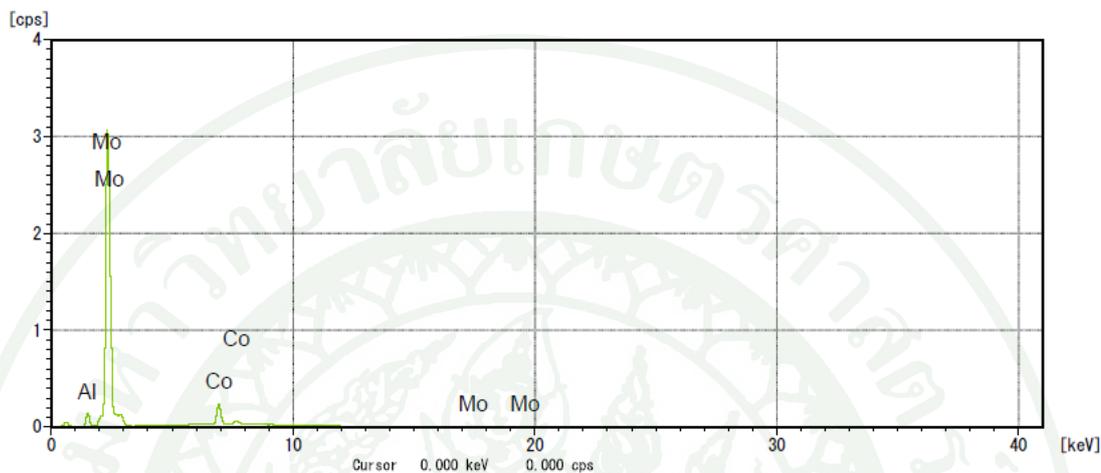
## ข้อมูลจากการวิเคราะห์ XRF ของตัวเร่งปฏิกิริยา CoMo/MCM-41



ภาพผนวกที่ จ1 โครมาโทแกรม XRF ของตัวเร่งปฏิกิริยา CoMo/MCM-41

ตารางผนวกที่ จ1 ผลของโครมาโทแกรมภาพผนวกที่ จ1 ประกอบด้วยชื่อธาตุ ร้อยละโดยมวล  
ร้อยละโดยอะตอมและความสูงพีค

elem.	line	mass (%)	2 sigma (%)	atomic (%)	intensity (cps/mA)	formula	mass (%)	molecule (%)
8 O		48.50	0.786	67.33				
13 Al	K	2.79	0.526	2.22	0.88	Al <sub>3</sub> O <sub>3</sub>	5.266	3.635
14 Si	K	34.08	0.503	26.89	24.47	SiO <sub>2</sub>	72.907	85.401
27 Co	K	0.51	0.040	0.22	2.98	CoO	0.643	0.604
42 Mo	L	14.12	0.527	3.33	8.15	MoO <sub>3</sub>	21.183	10.359

ข้อมูลจากการวิเคราะห์ XRF ของตัวเร่งปฏิกิริยา CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>ภาพผนวกที่ จ2 โครมาโทแกรม XRF ของตัวเร่งปฏิกิริยา CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

ตารางผนวกที่ จ2 ผลของโครมาโทแกรมภาพผนวกที่ จ2 ประกอบด้วยข้อมูล ร้อยละโดยมวล ร้อยละโดยอะตอมและความสูงพีค

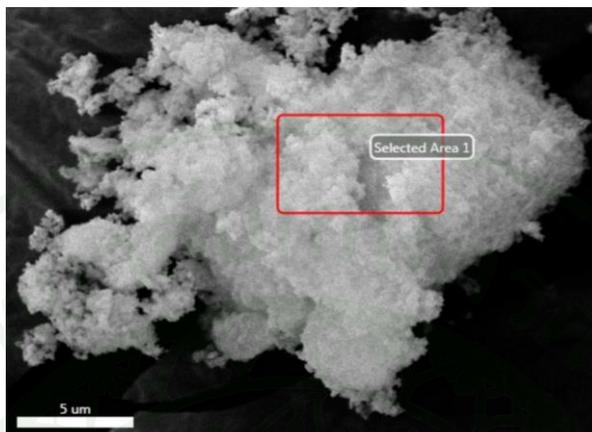
elem.	line	mass (%)	2 sigma (%)	atomic (%)	intensity (cps/mA)	formula	mass (%)	molecule (%)
8 O		35.24	0.635	70.97				
13 Al	K	7.97	0.583	9.68	1.88	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	15.065	19.776
27 Co	K	1.15	0.075	0.65	3.97	CoO	1.461	2.610
42 Mo	L	55.64	0.729	18.71	37.16	MoO <sub>3</sub>	83.473	77.614



ภาคผนวก ฉ

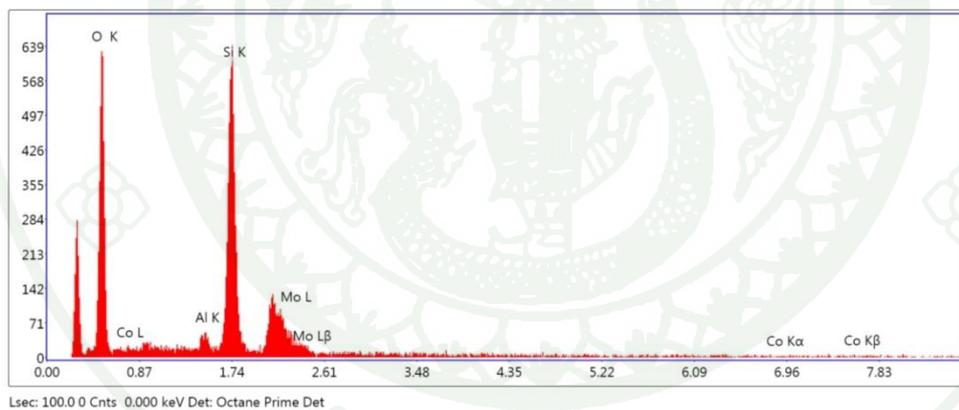
ข้อมูลจากการวิเคราะห์ SEM-EDS ของตัวเร่งปฏิกิริยา

ข้อมูลจากการวิเคราะห์ SEM-EDS ของตัวเร่งปฏิกิริยา CoMo/MCM-41



ภาพผนวกที่ ฉ1 ภาพ SEM ของตัวเร่งปฏิกิริยา CoMo/MCM-41 ที่กำลังขยาย 5,000 เท่า

selected area 1



ภาพผนวกที่ ฉ2 โครมาโทแกรม EDS ของตัวเร่งปฏิกิริยา CoMo/MCM-41 ในภาพผนวกที่ ฉ1

ตารางผนวกที่ ๑1 ผลของโครมาโทแกรมภาพผนวกที่ ๑2 ประกอบด้วยชื่อธาตุ ร้อยละโดยน้ำหนัก และร้อยละโดยอะตอม

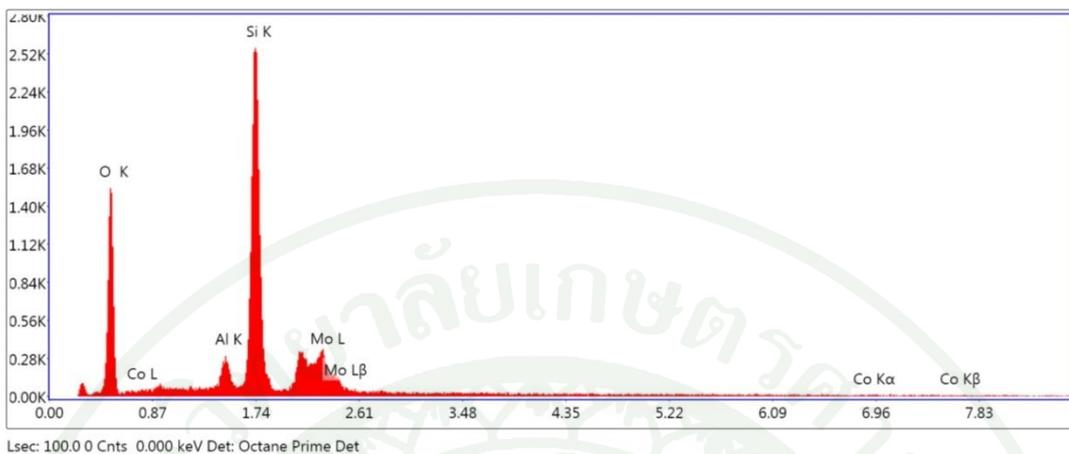
element	% weight	% atomic	net int.	% error
O K	50.01	70.18	34.75	9.01
Al K	1.83	1.57	2.89	15.42
Si K	29.19	23.32	46.76	4.68
Co K	2.76	1.12	0.39	68.32
Mo L	16.21	3.81	9.32	8.57

ข้อมูลจากการวิเคราะห์ SEM-EDS ของตัวเร่งปฏิกิริยา CoMo/MCM-41 (ต่อ)

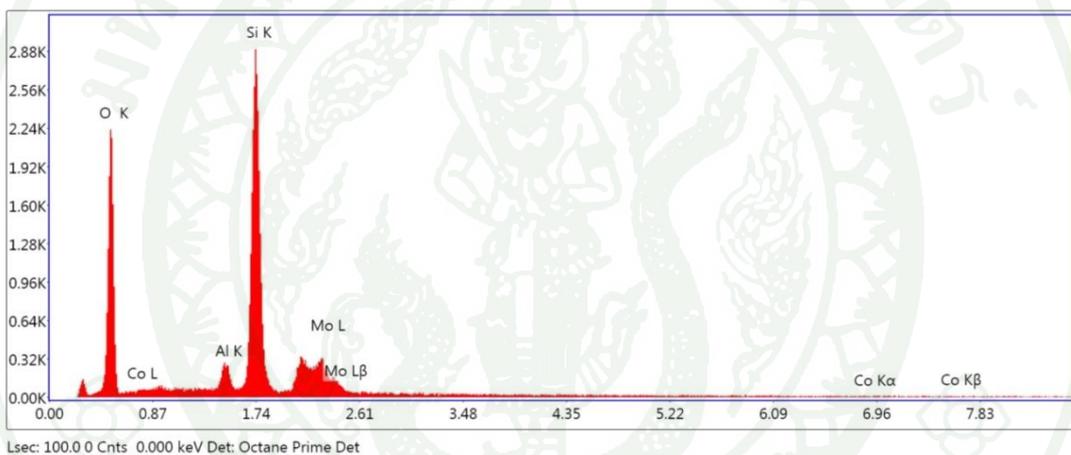


ภาพผนวกที่ ๓3 ภาพ SEM ของตัวเร่งปฏิกิริยา CoMo/MCM-41 ที่กำลังขยาย 2,500 เท่า

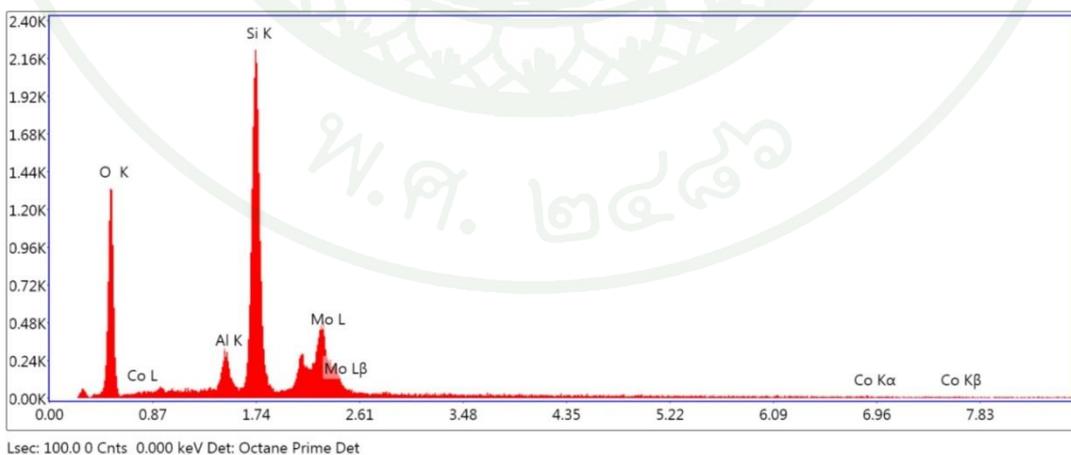
selected area 1



selected area 2



selected area 3

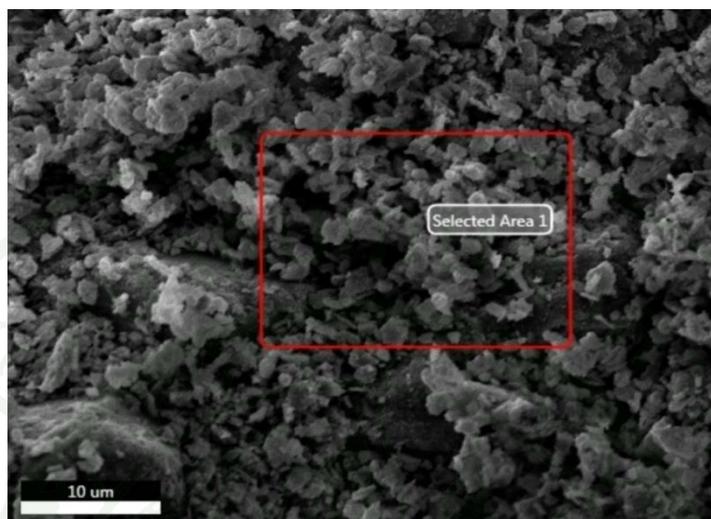


ภาพผนวกที่ ๓4 โครมาโทแกรม EDS ของตัวเร่งปฏิกิริยา CoMo/MCM-41 ในภาพผนวกที่ ๓3

ตารางผนวกที่ ๑๒ ผลของโครมาโทแกรมภาพผนวกที่ ๑๔ ประกอบด้วยชื่อธาตุ ร้อยละโดยน้ำหนักและร้อยละโดยอะตอม

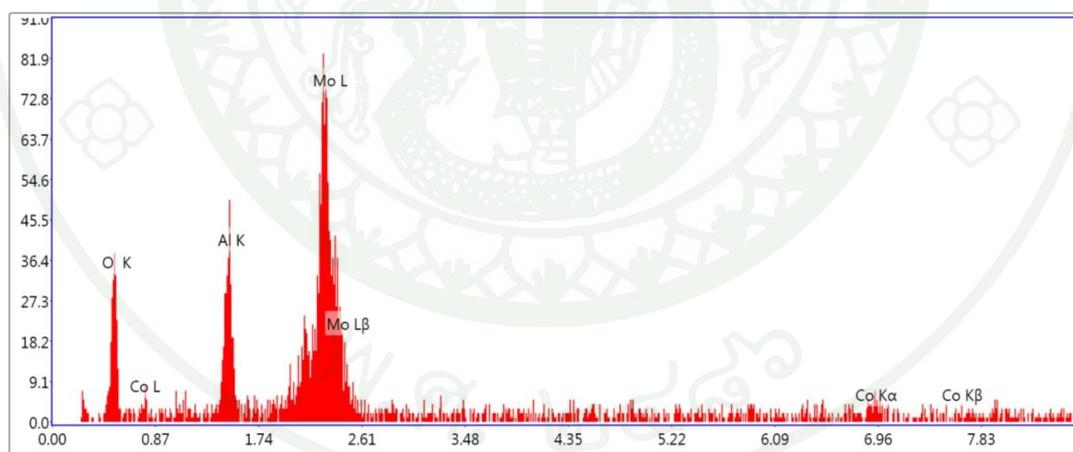
element	% weight				% atomic				net int.			% error		
	area1	area2	area3	mean±SD	area1	area2	area3	mean±SD	area1	area2	area3	area1	area2	area3
O K	39.28	45.21	38.00	40.83±3.85	60.44	65.81	60.71	62.27±2.94	81.34	119.08	72.22	9.04	8.47	9.31
Al K	3.14	2.69	3.82	3.22±0.57	2.95	2.33	3.57	2.95±0.63	17.85	17.56	20.84	7.09	7.15	7.02
Si K	35.37	33.38	31.06	33.27±2.16	30.96	27.67	28.32	28.96±1.77	199.77	217.82	169.39	3.64	3.60	3.83
Co K	1.37	1.42	1.69	1.49±0.17	0.25	0.47	0.51	0.58±0.17	0.69	0.82	0.83	64.72	63.78	63.87
Mo L	20.84	17.3	25.43	21.19±4.08	5.41	4.18	6.89	5.49±1.36	41.00	39.65	49.46	6.53	6.48	5.57

ข้อมูลจากการวิเคราะห์ SEM-EDS ของตัวเร่งปฏิกิริยา CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>



ภาพผนวกที่ ๑๕ ภาพ SEM ของตัวเร่งปฏิกิริยา CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ที่กำลังขยาย 2,500 เท่า

selected area 1



Lsec: 100.0 0 Cnts 0.000 keV Det: Octane Prime Det

ภาพผนวกที่ ๑๖ โครมาโทแกรม EDS ของตัวเร่งปฏิกิริยา CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ในภาพผนวกที่ ๑๕

ตารางผนวกที่ ๓ ผลของโครมาโทแกรมภาพผนวกที่ ๖ ประกอบด้วยชื่อธาตุ ร้อยละโดยน้ำหนัก และร้อยละโดยอะตอม

element	% weight	% atomic	net int.	% error
O K	19.52	50.00	2.13	17.42
Al K	8.25	12.70	2.72	14.10
Co K	25.38	17.62	0.95	25.30
Mo L	46.85	19.67	7.14	8.40



การคำนวณค่าความร้อนและพลังงานที่ได้จากการปรับปรุงคุณภาพน้ำมันชีวมวลที่ไม่ได้กลั่นแยกตามจุดเดือด

ตารางผนวกที่ ช1 ปริมาณ สัดส่วน และค่าความร้อนของวัฏภาคอินทรีย์และวัฏภาคน้ำของน้ำมันที่ได้จากปรับปรุงคุณภาพน้ำมันชีวมวลปริมาณ 20 กิโลกรัม

catalyst	fraction		yield (wt%)		heating value (MJ/kg)	
	organic phase	aqueous phase	organic phase	aqueous phase	organic phase	aqueous phase
no cat.	0.290	0.709	25.73	62.91	33.50	16.01
CoMo/MCM-41	0.222	0.778	17.89	62.85	35.74	16.59
CoMo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.258	0.742	21.49	61.69	36.40	16.14
CoMo/MCM-41: CoMo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.226	0.774	18.15	62.20	36.86	16.70

ตัวอย่างการคำนวณค่าความร้อนของน้ำมันต่อน้ำหนักน้ำมัน กรณีปรับปรุงคุณภาพน้ำมันชีวมวลแบบไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา (no cat.) ใช้ข้อมูลจากการทดลองในตารางที่ ช1

ฐาน ผลิตรักัน้ำมัน 1 กิโลกรัม

ค่าความร้อนของน้ำมัน

= (สัดส่วนโดยน้ำหนักของวัฏภาคอินทรีย์ x ค่าความร้อนวัฏภาคอินทรีย์) + (สัดส่วนโดยน้ำหนักของวัฏภาคน้ำ x ค่าความร้อนวัฏภาคน้ำ)

= (0.290 x 33.50 MJ) + (0.709 x 16.01 MJ)

= 21.08 MJ/kg upgraded bio-oil

ตัวอย่างการคำนวณค่าพลังงานของน้ำมันต่อน้ำหนักน้ำมันชีวมวลที่ใช้ปรับปรุง 100 กิโลกรัมกรณีปรับปรุงคุณภาพน้ำมันชีวมวลแบบไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาใช้ข้อมูลจากการทดลองในตารางที่ ๗1

ฐาน น้ำมันชีวมวลที่ใช้ปรับปรุง 100 กิโลกรัม

พลังงานของน้ำมัน

= (ร้อยละผลได้ของวัฏภาคอินทรีย์ x ค่าความร้อนวัฏภาคอินทรีย์) + (ร้อยละผลได้ของวัฏภาคน้ำ x ค่าความร้อนวัฏภาคน้ำ)

= (25.73 x 33.50 MJ) + (62.91 x 16.01 MJ)

= 1,869 MJ/100 kg bio-oil



ภาคผนวก ซ  
การคำนวณดัชนีการวัดประสิทธิภาพร่วม

การปรับปรุงคุณภาพน้ำมันชีวมวลในงานวิจัยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 2 ชนิด ร่วมกัน คือ ตัวเร่งปฏิกิริยา CoMo/MCM-41 และ CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> งานวิจัยจึงประเมินประสิทธิภาพร่วม (synergic effect) ในการปรับปรุงคุณภาพน้ำมันชีวมวลของตัวเร่งปฏิกิริยาสองชนิดนี้ โดยใช้ดัชนีชี้วัดประสิทธิภาพร่วม (fractional inhibitory concentration index, FICI) (Lorian, 2005) มีสูตรการคำนวณดังนี้

$$FICI = \frac{HV_A}{HV_{A:B}} + \frac{HV_B}{HV_{A:B}} \quad (17)$$

ตารางผนวกที่ ซ1 ดัชนีชี้วัดประสิทธิภาพร่วม

catalyst	heating values (MJ/kg)	
	ปรับปรุงน้ำมันชีวมวล ที่ไม่ได้กลั่นแยก	ปรับปรุงน้ำมันชีวมวลที่กลั่นแยก (น้ำมันส่วนหนัก)
CoMo/MCM-41 (A)	35.73	36.31
CoMo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (B)	36.40	36.55
CoMo/MCM-41:	36.86	37.05
CoMo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (A:B)		
FICI	1.96	1.97

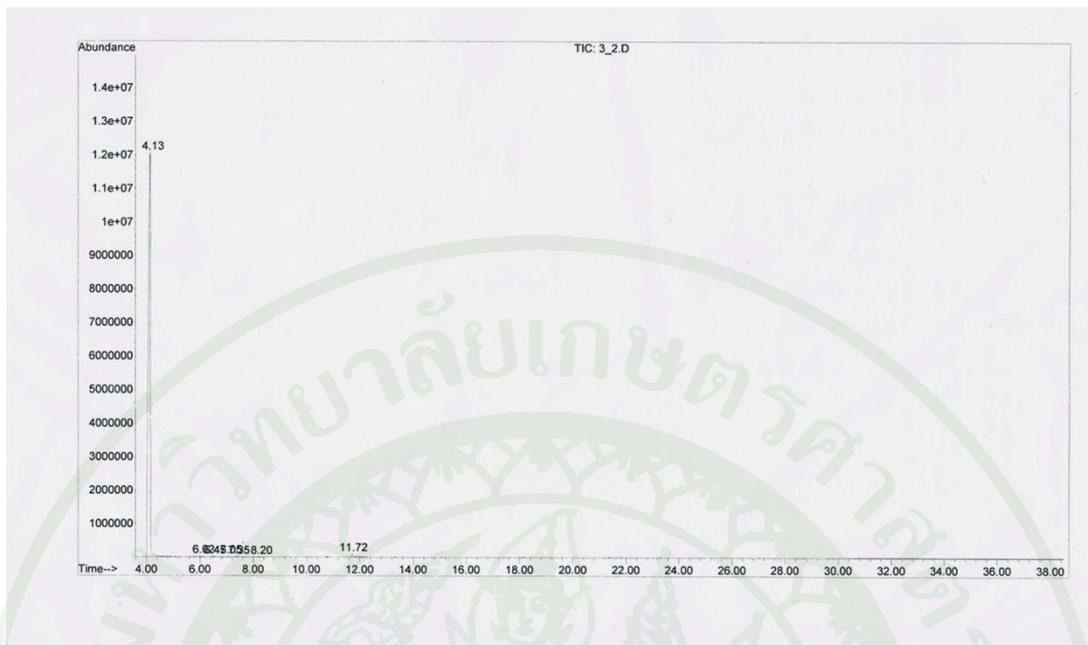
เมื่อ  $FICI \leq 0.5$  หมายถึง เสริมฤทธิ์กัน (synergy)

$0.5 < FICI \leq 4$  หมายถึง ฤทธิ์ไม่แตกต่างจากการใช้สารตัวเดียว (indifference)

$FICI \geq 4$  หมายถึง ฤทธิ์ต้านกัน (antagonism)



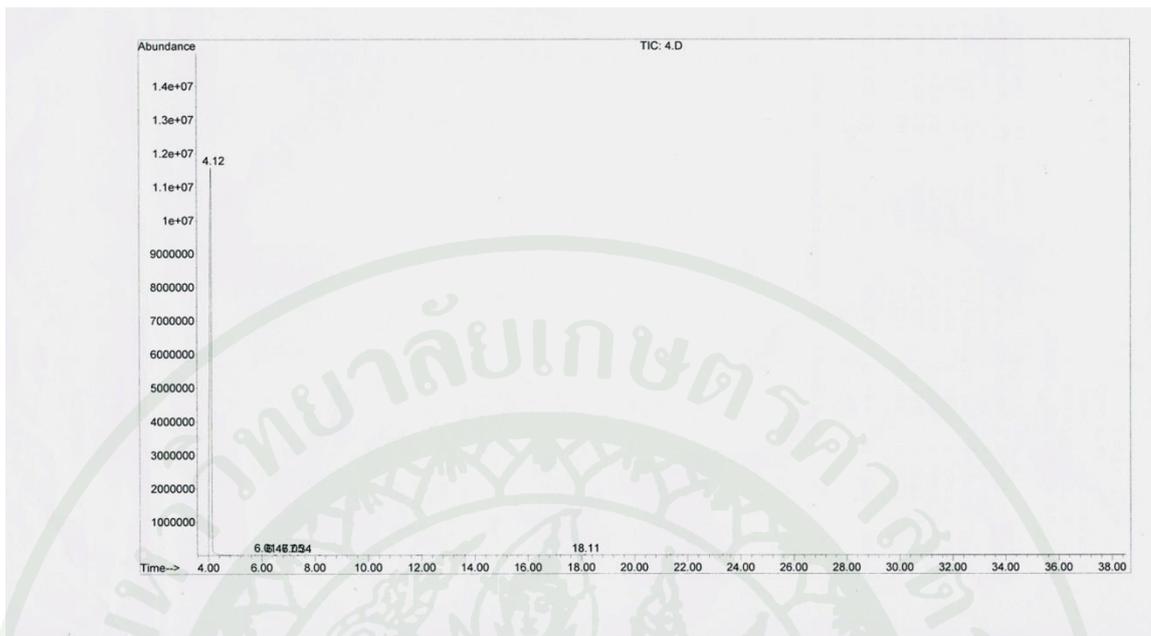
ภาคผนวก ฅ  
ข้อมูลจากการวิเคราะห์ GC-MS ของน้ำมัน



**ภาพผนวกที่ ฅ1** โครมาโทแกรมองค์ประกอบสารส่วนวัฏภาคอินทรีย์ที่ได้จากการปรับปรุงคุณภาพน้ำมันชีวมวลที่ไม่ได้กลั่นแยกโดยไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ 300 องศาเซลเซียส ความดันไฮโดรเจนเริ่มต้น 1 บรรยากาศ เป็นเวลา 1 ชั่วโมง

**ตารางผนวกที่ ฅ1** ผลของโครมาโทแกรมภาพผนวกที่ ฅ1 ประกอบด้วยตำแหน่งพีค ชื่อสารประกอบและปริมาณสาร

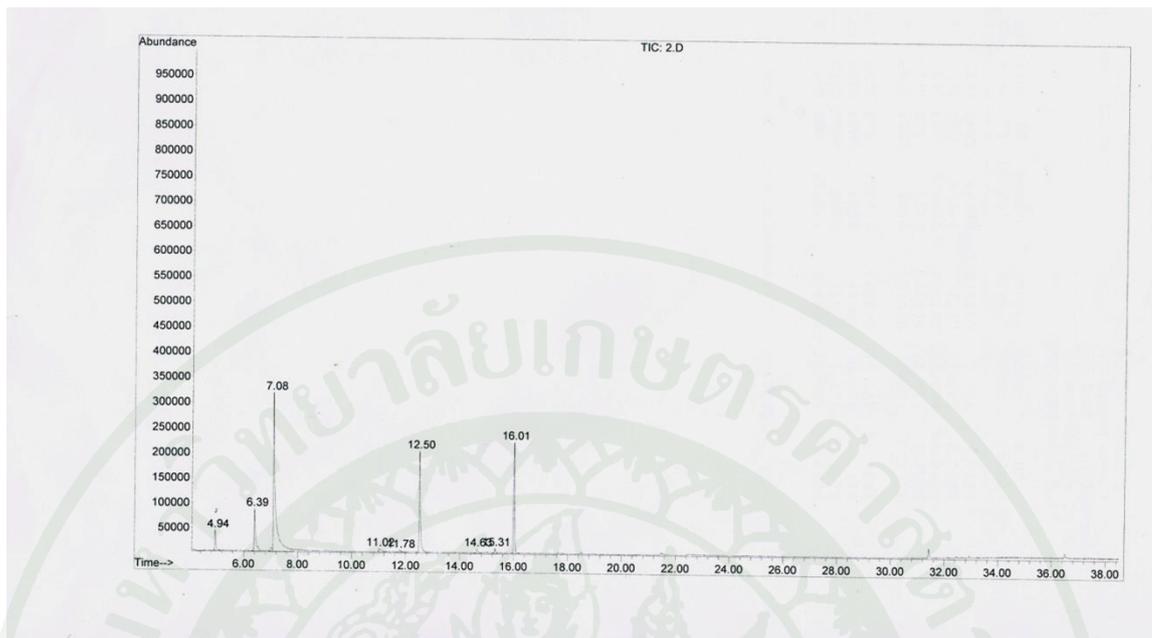
peak	R.T. min	component	% of total
1	4.130	benzene, methyl-	98.801
2	6.018	cyclohexane, ethyl-	0.185
3	6.450	2-pentanone, 4-hydroxyl-4-methyl-	0.100
4	7.049	benzene, ethyl-	0.112
5	7.346	benzene, 1,4-dimethyl-	0.069
6	8.204	benzene, 1,2-dimethyl-	0.033
7	11.716	phenol	0.700



**ภาพผนวกที่ ๓2** โครมาโทแกรมองค์ประกอบสารส่วนวัฏภาคอินทรีย์ที่ได้จากการปรับปรุงคุณภาพน้ำมันชีวมวลที่ไม่ได้กลั่นแยกโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาผสม CoMo/MCM-41 และ CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ที่ 300 องศาเซลเซียส ความดันไฮโดรเจนเริ่มต้น 1 บรรยากาศ เป็นเวลา 1 ชั่วโมง

**ตารางผนวกที่ ๓2** ผลของโครมาโทแกรมภาพผนวกที่ ๓2 ประกอบด้วยตำแหน่งพีค ชื่อสารประกอบและปริมาณสาร

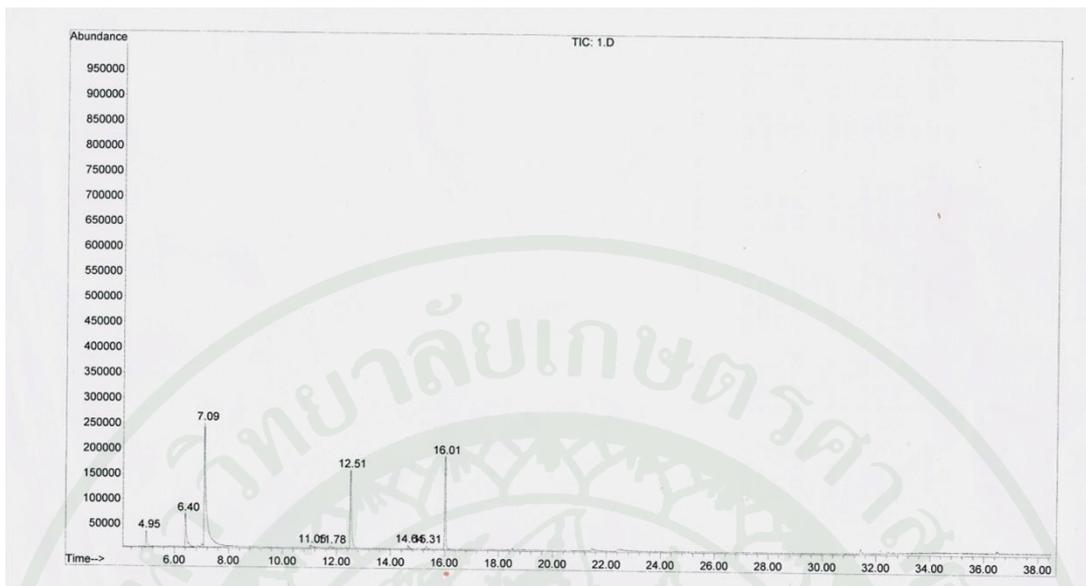
peak	R.T. min	component	% of total
1	4.119	benzene, methyl-	99.517
2	6.013	cyclohexane, ethyl-	0.175
3	6.456	2-pentanone, 4-hydroxyl-4-methyl-	0.095
4	7.049	benzene, ethyl-	0.086
5	7.340	p-xylene	0.052
6	18.110	naphthalene	0.076



**ภาพผนวกที่ ๓** โครมาโทแกรมองค์ประกอบสารส่วนวัฏภาคน้ำที่ได้จากการปรับปรุงคุณภาพน้ำมันชีวมวลที่ไม่ได้กลั่นแยกโดยไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ 300 องศาเซลเซียส ความดันไฮโดรเจนเริ่มต้น 1 บรรยากาศ เป็นเวลา 1 ชั่วโมง

**ตารางผนวกที่ ๓** ผลของโครมาโทแกรมภาพผนวกที่ ๓ ประกอบด้วยตำแหน่งพีค ชื่อสารประกอบและปริมาณสาร

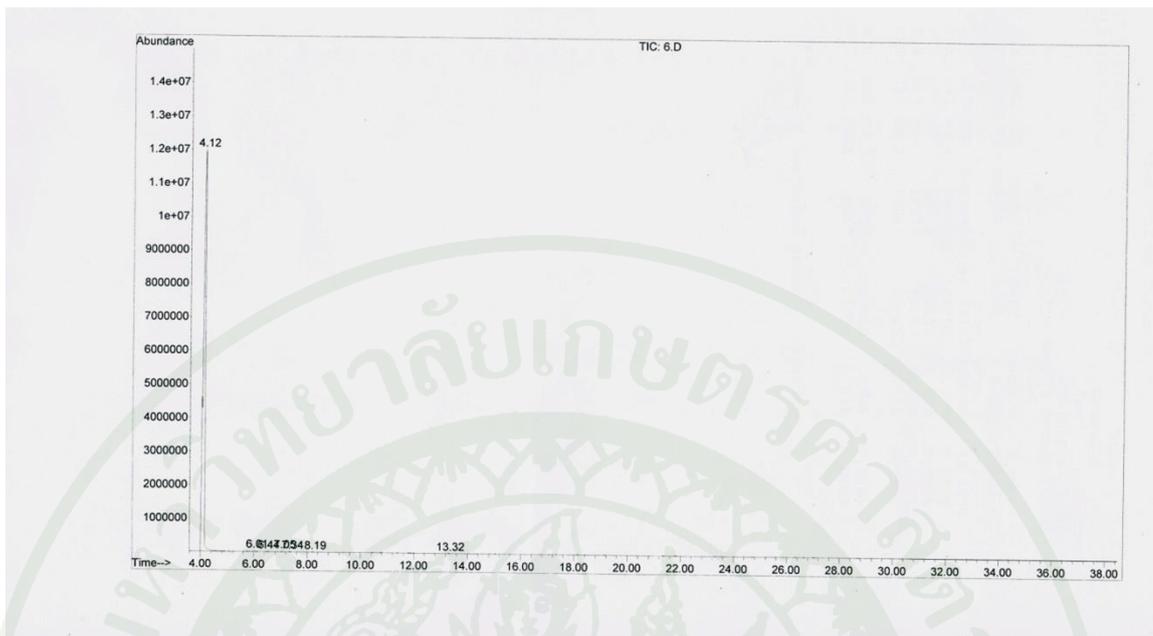
peak	R.T. min	component	% of total
1	4.938	3-pentanone-2-one, 4-mehtyl-	3.743
2	6.389	2-pentanone, 4-hydroxy-4-methyl-	8.298
3	7.080	2-pentanone, 4-amino-4-methyl-	48.008
4	11.018	4-ethyl-1,2,4-trimethylpyrrole	1.301
5	11.779	phosphorous acid, triphenyl ester	0.939
6	12.502	N,N'-dipropylidene-1, 1-diaminopropane	18.788
7	14.633	pelletierine	1.136
8	15.313	exo-5-dimethylaminotricyclo (2.2.1.0*2, 6)-heptan-3-one	0.897
9	16.009	4-piperidinone, 2, 2, 6, 6-tetramethyl-	16.889



**ภาพผนวกที่ ๓4** โครมาโทแกรมองค์ประกอบสารส่วนวัฏภาคน้ำที่ได้จากการปรับปรุงคุณภาพน้ำมันชีวมวลที่ไม่ได้กลั่นแยกโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาผสม CoMo/MCM-41 และ CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ที่ 300 องศาเซลเซียส ความดันไฮโดรเจนเริ่มต้น 1 บรรยากาศ เป็นเวลา 1 ชั่วโมง

**ตารางผนวกที่ ๓4** ผลของโครมาโทแกรมภาพผนวกที่ ๓4 ประกอบด้วยตำแหน่งพีค ชื่อสารประกอบและปริมาณสาร

peak	R.T. min	component	% of total
1	4.948	3-pentanone-2-one, 4-mehtyl-	3.928
2	6.400	2-pentanone, 4-hydroxy-4-methyl-	8.289
3	7.090	2-pentanone, 4-amino-4-methyl-	49.350
4	11.045	ethanone, 1-(2,4-dimethyl-1H-pyrrol-yl)-	1.338
5	11.779	phenol	0.856
6	12.507	2, 2, 5, 5-tetramethyl-3-oxo-2, 3, 4, 5-tetrahydropyrrole	17.461
7	14.644	1H-1, 2, 4-triazol-5-amine, 1-propyl-	0.948
8	15.313	3, 4, 5, 6-tetramethyl-2-pyridone	0.762
9	16.009	4-piperidinone, 2, 2, 6, 6-tetramethyl-	17.067



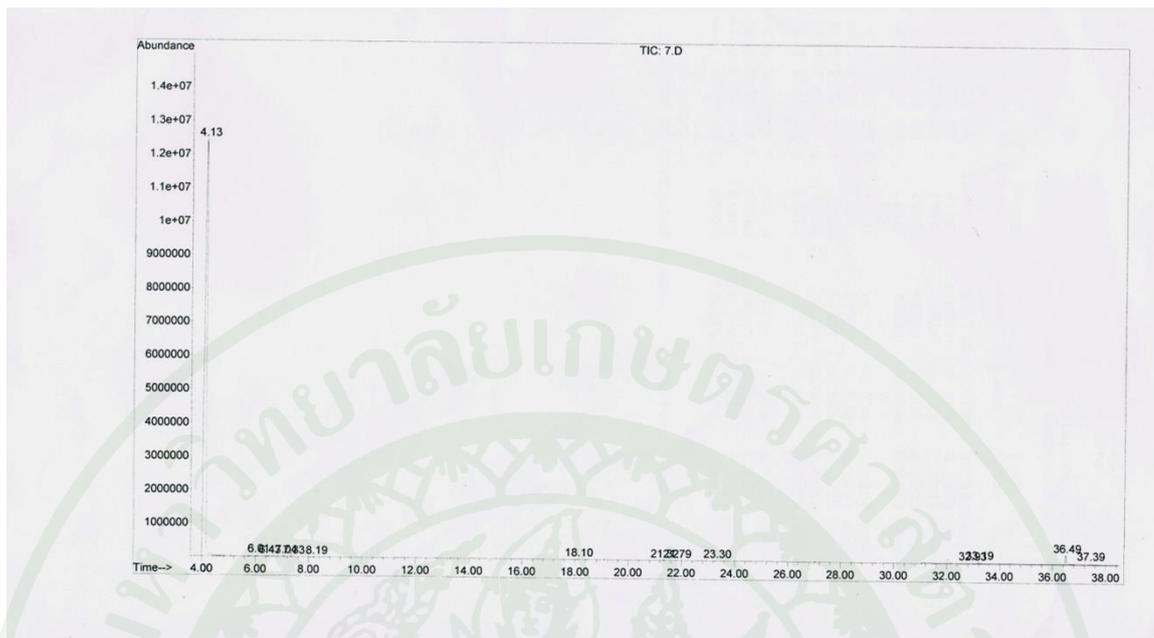
ภาพผนวกที่ ๕ โครมาโทแกรมองค์ประกอบสารในน้ำมันส่วนหนักจากการกลั่นแยกตามจุดเดือด  
ที่ได้จากการปรับปรุงคุณภาพโดยไม่ใช่ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ 300 องศาเซลเซียส  
ความดันไฮโดรเจนเริ่มต้น 1 บรรยากาศ เป็นเวลา 1 ชั่วโมง

ตารางผนวกที่ ๕ ผลของโครมาโทแกรมภาพผนวกที่ ๕ ประกอบด้วยตำแหน่งพิกัด  
ชื่อสารประกอบและปริมาณสาร

peak	R.T. min	component	% of total
1	4.130	benzene, methyl-	97.187
2	6.013	cyclohexane, ethyl-	0.195
3	6.434	2-pentanone, 4-hydroxy-4-methyl-	0.083
4	7.038	benzene, ethyl-	0.093
5	7.335	p-xylene	0.048
6	8.187	xylene	0.027
7	18.099	naphthalene	0.066
8	21.320	naphthalene, 2-methyl-	0.023
9	21.790	naphthalene, 1-methyl-	0.021

ตารางผนวกที่ ๕ (ต่อ)

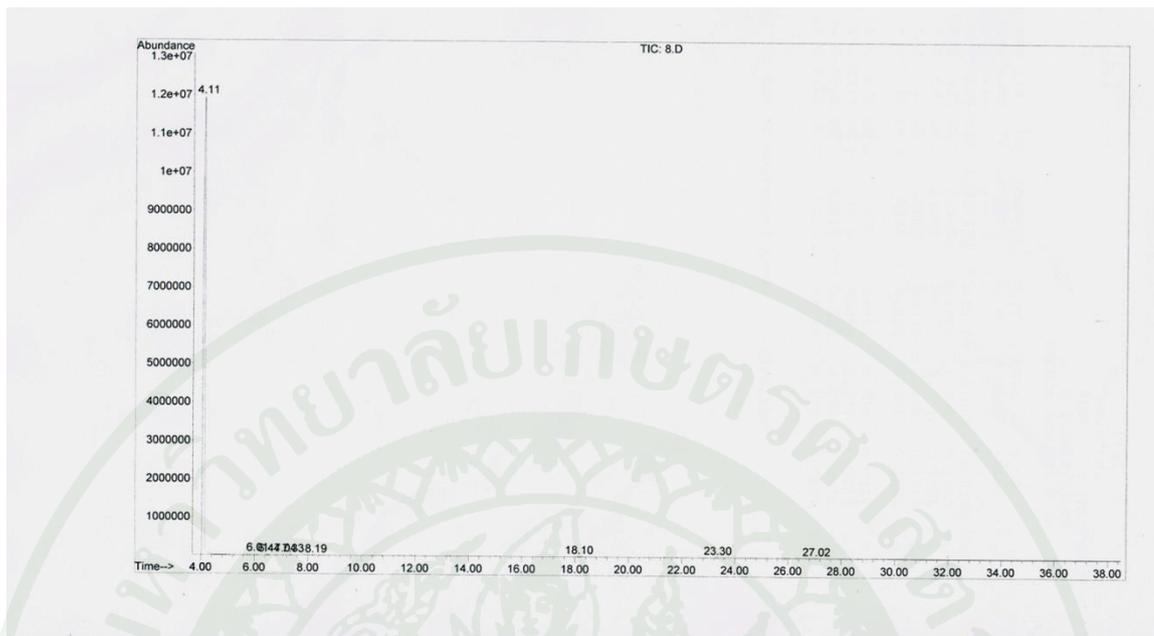
peak	R.T. min	component	% of total
10	23.295	p-(P-aminophenoxy) phenol	0.065
11	32.926	hexadecanoic acid, methyl ester	0.132
12	33.190	hexadecanoic acid	0.191
13	36.493	hexadecanoic acid, bis (2-ethylhexyl) ester	1.386
14	37.388	hexanoic acid, 2-ethyl-, oxybis (2, 1-ethanediyl) ester	0.483



ภาพผนวกที่ ๓๖ โครมาโทแกรมองค์ประกอบสารในน้ำมันส่วนหนักจากการกลั่นแยกตามจุดเดือด ที่ได้จากการปรับปรุงคุณภาพโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา CoMo/MCM-41 ที่ 300 องศาเซลเซียส ความดันไฮโดรเจนเริ่มต้น 1 บรรยากาศ เป็นเวลา 1 ชั่วโมง

ตารางผนวกที่ ๓๖ ผลของโครมาโทแกรมภาพผนวกที่ ๓๖ ประกอบด้วยตำแหน่งพิกัด ชื่อสารประกอบและปริมาณสาร

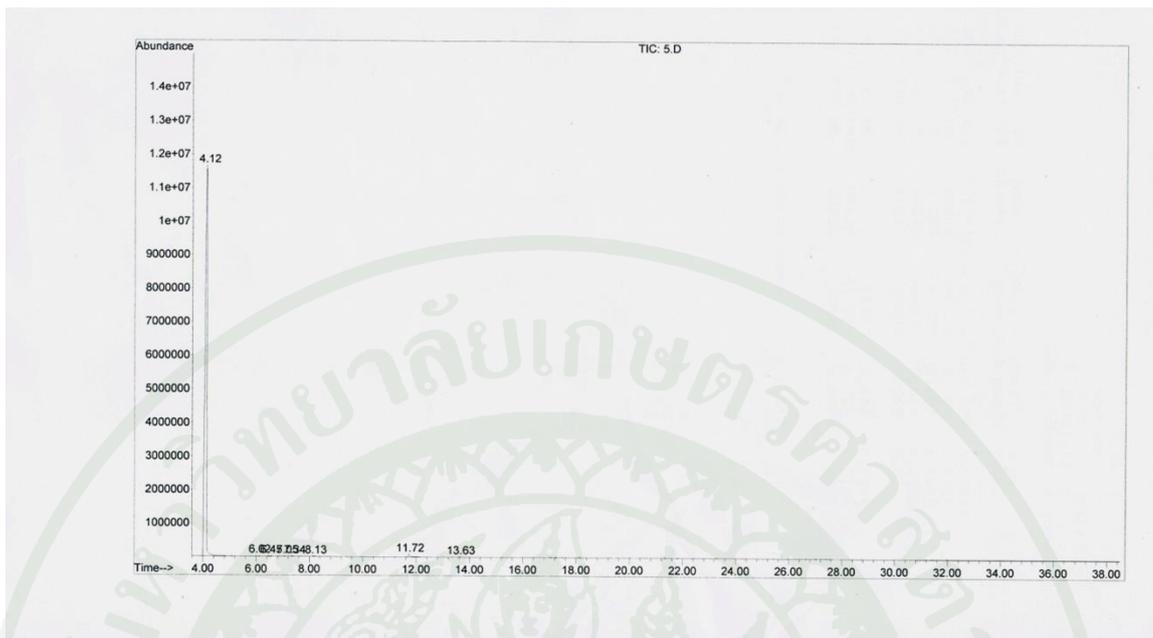
peak	R.T. min	component	% of total
1	4.114	benzene, methyl-	99.356
2	6.008	cyclohexane, ethyl-	0.194
3	6.439	2-pentanone, 4-hydroxy-4-methyl-	0.105
4	7.004	benzene, ethyl-	0.101
5	7.335	benzene, 1,4-dimethyl-	0.058
6	8.187	benzene, 1,2-dimethyl-	0.031
7	18.105	naphthalene	0.061
8	23.300	4-piperidinone, 1-methyl-	0.067
9	27.018	phenol, 2,4-bis (1, 1-dimethylethyl)-	0.028



ภาพผนวกที่ ๗ โครมาโทแกรมองค์ประกอบสารในน้ำมันส่วนหนักจากการกลั่นแยกตามจุดเดือดที่ได้จากการปรับปรุงคุณภาพโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ที่ 300 องศาเซลเซียส ความดันไฮโดรเจนเริ่มต้น 1 บรรยากาศ เป็นเวลา 1 ชั่วโมง

ตารางผนวกที่ ๗ ผลของโครมาโทแกรมภาพผนวกที่ ๗ ประกอบด้วยตำแหน่งพิกัดชื่อสารประกอบและปริมาณสาร

peak	R.T. min	component	% of total
1	4.119	benzene, methyl-	98.719
2	6.019	cyclohexane, ethyl-	0.174
3	6.450	2-pentanone, 4-hydroxy-4-methyl-	0.103
4	7.054	benzene, ethyl-	0.075
5	7.340	p-xylene	0.061
6	8.128	styrene	0.094
7	11.716	phenol	0.711
8	13.626	benzene, 1-propynyl-	0.063



ภาพผนวกที่ ๘ โครมาโทแกรมองค์ประกอบสารในน้ำมันหนักจากการกลั่นแยกตามจุดเดือดที่ได้จากการปรับปรุงคุณภาพโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาผสม CoMo/MCM-41 และ CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ที่ 300 องศาเซลเซียส ความดันไฮโดรเจนเริ่มต้น 1 บรรยากาศ เป็นเวลา 1 ชั่วโมง

ตารางผนวกที่ ๘ ผลของโครมาโทแกรมภาพผนวกที่ ๘ ประกอบด้วยตำแหน่งพีค ชื่อสารประกอบและปริมาณสาร

peak	R.T. min	component	% of total
1	4.125	toluene	99.467
2	6.013	cyclohexane, ethyl-	0.187
3	6.445	2-pentanone, 4-hydroxy-4-methyl-	0.083
4	7.049	benzene, ethyl-	0.128
5	7.340	benzene, 1,2-dimethyl-	0.072
6	8.193	xylene	0.036
7	13.319	benzene, 2-propynyl-	0.028



ตารางผนวกที่ ๑ ค่าเฉลี่ย (mean) และส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐาน (standard deviation, SD)

H <sub>2</sub> pressure (atm)	Temp. (°C)	CoMo/MCM-41: CoMo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> weight ratio	yield (wt%)			HHV (MJ/kg upgraded oil)	energy (MJ/100 kg heavy oil)	
			oil	gas	char			
1	300	1:1	82.85	12.55	4.60	38.95	3227	
			83.02	12.41	4.57	38.93	3232	
			mean	82.94	12.48	4.59	38.94	3229
			SD	0.1202	0.0990	0.0212	0.0141	3.5080
1	370	1:1	80.45	14.37	5.18	39.40	3170	
1	400	1:1	79.47	15.20	5.42	40.45	3215	
			79.70	14.97	5.33	40.48	3226	
			mean	79.59	15.09	5.38	40.47	3220
			SD	0.1626	0.1626	0.0636	0.0212	8.2693
	430	1:1	78.80	15.78	5.42	40.90	3223	
2	300	1:1	83.53	12.53	3.94	39.04	3261	
			83.45	12.64	3.91	39.02	3256	
			mean	83.49	12.59	3.93	39.03	3259
			SD	0.0566	0.0778	0.0212	0.0141	3.3886

ตารางผนวกที่ ๑๑ (ต่อ)

H <sub>2</sub> pressure (atm)	Temp. (°C)	CoMo/MCM-41: CoMo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> mass ratio	yield (wt%)			HHV (MJ/kg upgraded oil)	energy (MJ/100 kg heavy oil)	
			oil	gas	char			
370	1:1		80.07	14.98	4.95	39.46	3160	
			79.96	15.13	4.91	39.47	3156	
		mean	80.02	15.06	4.93	39.47	3158	
		SD	0.0778	0.1061	0.0283	0.0071	2.5039	
400	1:1		78.67	16.03	5.30	41.05	3229	
			78.98	15.73	5.29	41.02	3240	
		mean	78.83	15.88	5.30	41.04	3235	
		SD	0.2192	0.2121	0.0071	0.0212	7.3229	
2	400	1:3	79.34	16.66	4.00	41.85	3320	
			79.44	16.60	3.96	41.80	3321	
			mean	79.39	16.63	3.98	41.83	3320
			SD	0.0707	0.0424	0.0283	0.0354	0.1506

## ประวัติการศึกษาและการทำงาน

ชื่อ	นางสาววรรณ ฤกษ์ดิษฐ์ธรรม
เกิดวันที่	4 ตุลาคม 2531
สถานที่เกิด	เขตป้อมปราบศัตรูพ่าย จังหวัดกรุงเทพมหานคร
ประวัติการศึกษา	1. ระดับมัธยมศึกษา โรงเรียนเรยีนาเชลีวิทยาลัย จังหวัดเชียงใหม่ (พ.ศ. 2550) 2. ระดับอุดมศึกษา วท.บ. (เคมีอุตสาหกรรม) ภาควิชาเคมีอุตสาหกรรม คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยเชียงใหม่ จังหวัดเชียงใหม่ (พ.ศ. 2554)
ตำแหน่งปัจจุบัน	นักวิทยาศาสตร์ (เคมี)
สถานที่ทำงานปัจจุบัน	การประปาส่วนภูมิภาค สำนักงานใหญ่ จังหวัดกรุงเทพมหานคร
ทุนการศึกษา	ทุนวิจัยจากศูนย์ความเป็นเลิศด้านเทคโนโลยีปิโตรเคมีและวัสดุ (PETRO-MAT)