



ใบรับรองวิทยานิพนธ์
บัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์

วิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต (วิศวกรรมเคมี)

ปริญญา

วิศวกรรมเคมี

วิศวกรรมเคมี

สาขา

ภาควิชา

เรื่อง การปรับปรุงคุณภาพน้ำมันชีวภาพจากกากเมล็ดกาแฟ ด้วยปฏิกิริยาไฮโดรดีออกซิเจนชัน
และอัลคิเลชันด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา CoMo/MCM-41 ร่วมกับตัวเร่งปฏิกิริยากรด

Upgrading of Bio-oil from Coffee Bean Residue by Hydrodeoxygenation and Alkylation
Reactions using CoMo/MCM-41 and Acid Catalyst

นามผู้วิจัย นายชัยวิทย์ วงศ์หิรัญวัฒน์

ได้พิจารณาเห็นชอบโดย

อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก

(..... รองศาสตราจารย์อภิญญา ดวงจันทร์, Ph.D.)

อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม

(..... รองศาสตราจารย์ไพศาล คงคาอุทัย, Ph.D.)

หัวหน้าภาควิชา

(..... รองศาสตราจารย์อภิญญา ดวงจันทร์, Ph.D.)

บัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์รับรองแล้ว

(..... รองศาสตราจารย์กัญญา ชีระกุล, D.Agr.)

คณบดีบัณฑิตวิทยาลัย

วันที่ เดือน พ.ศ.

วิทยานิพนธ์

เรื่อง

การปรับปรุงคุณภาพน้ำมันชีวภาพจากกากเมล็ดกาแฟ ด้วยปฏิกิริยาไฮโดรดีออกซิเจนชัน
และอัลคิเลชันด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา CoMo/MCM-41 ร่วมกับตัวเร่งปฏิกิริยากรด

Upgrading of Bio-oil from Coffee Bean Residue by Hydrodeoxygenation and Alkylation
Reactions using CoMo/MCM-41 and Acid Catalyst

โดย

นายชัยวิทย์ วงศ์หิรัญวัฒน์

เสนอ

บัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์
เพื่อความสมบูรณ์แห่งปริญญาวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต (วิศวกรรมเคมี)

พ.ศ. 2554

ลิขสิทธิ์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์

ชัยวิทย์ วงศ์หิรัญวัฒน์ 2554: การปรับปรุงคุณภาพน้ำมันชีวภาพจากกากเมล็ดคาเฟด้วยปฏิกิริยาไฮโดรดีออกซิจีเนชัน และอัลดีเลชันด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา CoMo/MCM-41 ร่วมกับตัวเร่งปฏิกิริยากรดปรีญญาวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต (วิศวกรรมเคมี) สาขาวิศวกรรมเคมี ภาควิชาวิศวกรรมเคมี อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก: รองศาสตราจารย์อภิญญา ดวงจันทร์, Ph.D. 124 หน้า

งานวิจัยนี้ศึกษาการปรับปรุงคุณภาพน้ำมันชีวภาพจากกากเมล็ดคาเฟด้วยปฏิกิริยาไฮโดรดีออกซิจีเนชันโดยตัวเร่งปฏิกิริยา CoMo/MCM-41 และปฏิกิริยาอัลดีเลชัน โดยตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{SO}_4/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ ทำการไพโรไลซิสกากเมล็ดคาเฟในปฏิกรณ์แบบกึ่งกะ ที่อุณหภูมิ 450-550 องศาเซลเซียส ใช้แก๊สไนโตรเจนเป็นแก๊สพา โดยที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส ให้อัตราผลได้น้ำมันชีวภาพสูงสุดเท่ากับ 44.0 และมีค่าความร้อนส่วนวิภาคสารอินทรีย์ 36.03 เมกกะจูลต่อกิโลกรัม ส่วนวัฏภาคน้ำ 3.83 เมกกะจูลต่อกิโลกรัม การปรับปรุงคุณภาพน้ำมันชีวภาพด้วยปฏิกิริยาไฮโดรดีออกซิจีเนชัน ตัวเร่งปฏิกิริยา CoMo/MCM-41 ทำให้น้ำมันชีวภาพมีค่าความร้อน 39.12 เมกกะจูลต่อกิโลกรัม น้ำมันชีวภาพส่วนวิภาคสารอินทรีย์ อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาคือ 500 องศาเซลเซียส การเพิ่มปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาจาก 0.02 เป็น 0.4 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักชีวมวลไม่ได้ทำให้เกิดปฏิกิริยาไฮโดรดีออกซิจีเนชันดีขึ้น อย่างไรก็ตามแก๊สไฮโดรเจนช่วยทำให้เกิดปฏิกิริยาไฮโดรดีออกซิจีเนชันได้ดีขึ้น การปรับปรุงคุณภาพน้ำมันชีวภาพด้วยปฏิกิริยาอัลดีเลชัน ทำในปฏิกรณ์แบบถังกวนที่อุณหภูมิ 200 องศาเซลเซียส และใช้ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 1 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก โดยองค์ประกอบภายในของน้ำมันชีวภาพถูกวิเคราะห์ด้วยเครื่อง GC-MS ปฏิกิริยาอัลดีเลชันช่วยทำให้เกิดสารประกอบพอลิคลเบนซินมากขึ้นมีผลให้ค่าความร้อนสูงขึ้น และทำให้น้ำมันชีวภาพมีสารประกอบอินทรีย์ที่มีออกซิเจน และสารประกอบอินทรีย์ที่มีไนโตรเจนลดลง แต่การปรับปรุงด้วยปฏิกิริยาไฮโดรดีออกซิจีเนชันช่วยลดสารประกอบอินทรีย์ที่มีออกซิเจนได้ดีกว่าปฏิกิริยาอัลดีเลชัน

ลายมือชื่อนิสิต

ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก

Chaiyavid Wonghirunyawat 2011: Upgrading of Bio-oil from Coffee Bean Residue by Hydrodeoxygenation and Alkylation Reactions using CoMo/MCM-41 and Acid Catalyst. Master of Engineering (Chemical Engineering), Major Field: Chemical Engineering, Department of Chemical Engineering. Thesis Advisor: Associate Professor Apinya Duangchan, Ph.D. 124 pages.

Upgrading of bio-oil from coffee bean residue by hydrodeoxygenation and alkylation using CoMo/MCM-41 and $\text{SO}_4/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ was studied in a semi-batch reactor. Coffee bean residue was pyrolysed in a semi-batch reactor at temperatures of 450-550°C using nitrogen as a carrier gas. At 500°C, maximum bio-oil yield of 44.0% was obtained. The organic phase and aqueous phase of the bio-oil have heating values of 36.03 MJ/kg of the organic phase of bio-oil and 3.83 MJ/kg of the aqueous phase of bio-oil, respectively. Upgrading of bio-oil by hydrodeoxygenation with CoMo/MCM-41 at 500°C provided the bio-oil with a high heating value of 39.12 MJ/kg of the organic phase of bio-oil. The increase of catalyst loading from 0.02 to 0.4% weight of catalyst per weight of biomass showed no improvement on hydrodeoxygenation reaction. However, upgrading under hydrogen pressure showed a positive result. Upgrading by alkylation reaction was carried out in a stirred tank autoclave reactor at 200°C using 1% weight of catalyst per weight of biomass. The components in the bio-oil were analysed by GC-MS. Alkylation reaction increased the amount of alkylbenzene, resulting in an increase of the high heating value of the bio-oil. The oxygen and nitrogen compounds in the bio-oil were also reduced. However, hydrodeoxygenation reduced oxygenated compounds more than the alkylation.

Student's signature

Thesis Advisor's signature

กิตติกรรมประกาศ

ข้าพเจ้าขอขอบพระคุณ รศ.ดร.อภิญา ควงจันทร์ ประธานกรรมการที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ ที่กรุณาให้คำปรึกษา แนะนำ และแก้ไขวิทยานิพนธ์ฉบับนี้จนเสร็จสมบูรณ์ และขอขอบพระคุณ รศ.ดร.ไพศาล คงกาญจนาย รศ.ดร.เพ็ญจิตร ศรีนพคุณ และ ผศ.ดร.ชนาธิป สามารถ ที่กรุณาสละเวลาในการตรวจแก้ไขวิทยานิพนธ์ฉบับนี้ให้มีความสมบูรณ์ยิ่งขึ้น

ขอขอบคุณ สถาบันเทคโนโลยีนิวเคลียร์แห่งชาติ และดร.พิพัฒน์ พิเชษฐพงษ์ ที่กรุณาสนับสนุนมอบความอนุเคราะห์ทางด้านเครื่องมือและเครื่องวิเคราะห์

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

ขอขอบคุณทุนวิจัยจาก โครงการพัฒนาบัณฑิตศึกษาและวิจัย ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์ ภายใต้ศูนย์ความเป็นเลิศแห่งชาติด้านปิโตรเลียม ปิโตรเคมีและวัสดุขั้นสูง (PPAM-PERDO)

ท้ายสุดขอกราบขอบพระคุณ คุณพ่อศิริวัฒน์ คุณแม่ปัทสนันท์ วงศ์หิรัญวัฒน์ ที่ให้ความรักและความห่วงใยตลอดมา รวมถึงเพื่อนๆและน้องๆ ที่ให้กำลังใจแก่ข้าพเจ้าจนสามารถทำในสิ่งที่หวังได้สำเร็จ

ชัยวิทย์ วงศ์หิรัญวัฒน์

กันยายน 2554

สารบัญ

หน้า

สารบัญ	(1)
สารบัญตาราง	(2)
สารบัญภาพ	(5)
คำนำ	1
วัตถุประสงค์	4
การตรวจเอกสาร	5
อุปกรณ์และวิธีการ	30
อุปกรณ์	30
วิธีการ	33
ผลและวิจารณ์	37
สรุปและข้อเสนอแนะ	73
สรุป	73
ข้อเสนอแนะ	75
เอกสารและสิ่งอ้างอิง	76
ภาคผนวก	83
ภาคผนวก ก การวิเคราะห์สมบัติโดยประมาณของกากเมล็ดกาแฟ	84
ภาคผนวก ข การวิเคราะห์ทางสถิติ ตัวอย่างการคำนวณปริมาณของแก๊สโซลีน และ ค่าความร้อน โดยเทียบต่อน้ำหนักของชีวมวล	88
ภาคผนวก ค มาตรฐานรูปแบบ XRD ของตัวเร่งปฏิกิริยา	96
ภาคผนวก ง ข้อมูลการวิเคราะห์ BET ตัวเร่งปฏิกิริยา	99
ภาคผนวก จ ข้อมูลการวิเคราะห์ TPR ตัวเร่งปฏิกิริยา	108
ภาคผนวก ฉ ข้อมูลการวิเคราะห์ GC-MS ของน้ำมันชีวภาพ	110
ประวัติการศึกษา และการทำงาน	124

สารบัญตาราง

ตารางที่		หน้า
1	คุณสมบัติทางกายภาพของน้ำมันชีวภาพ และน้ำมันเตา	11
2	องค์ประกอบแบบประมาณ และแบบละเอียดด้วยเทคนิค elemental analysis ของกากเมล็ดคาแฟ	38
3	พื้นที่ผิว (BET) และปริมาตรรูพรุน ของตัวเร่งปฏิกิริยาต่างๆ ที่สังเคราะห์	43
4	ธาตุองค์ประกอบของน้ำมันชีวภาพส่วนวิทยาศาสตร์อินทรีย์ที่ผ่านการปรับปรุงคุณภาพด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาต่างๆ ทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส	51
5	ค่าความเป็นกรดขบสและค่าความร้อน ของน้ำมันชีวภาพที่ผ่านการปรับปรุงคุณภาพด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาต่างๆ ทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส	53
6	ธาตุองค์ประกอบของน้ำมันชีวภาพส่วนวิทยาศาสตร์อินทรีย์ที่ผ่านการปรับปรุงคุณภาพด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาCoMo/MCM-41 ทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 400 และ 500 องศาเซลเซียส	56
7	ค่าความเป็นกรดขบสและค่าความร้อน ของน้ำมันชีวภาพที่ผ่านการปรับปรุงคุณภาพด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาCoMo/MCM-41 ทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 400 และ 500 องศาเซลเซียส	57
8	ธาตุองค์ประกอบของน้ำมันชีวภาพส่วนวิทยาศาสตร์อินทรีย์ที่ผ่านการปรับปรุงคุณภาพด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาCoMo/Al ₂ O ₃ ปริมาณ 0.02 และ 0.4 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักชีวมวล ทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส	60
9	ค่าความเป็นกรดขบสและค่าความร้อน ของน้ำมันชีวภาพที่ผ่านการปรับปรุงคุณภาพด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาCoMo/Al ₂ O ₃ ปริมาณ 0.02 และ 0.4 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักชีวมวล ทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส	60
10	ธาตุองค์ประกอบของน้ำมันชีวภาพส่วนวิทยาศาสตร์อินทรีย์ที่ผ่านการปรับปรุงคุณภาพด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาผสมระหว่าง MCM-41 กับ Al ₂ O ₃ และ CoMo/MCM-41 กับ Al ₂ O ₃ ในอัตราส่วน 1:1 โดยน้ำหนัก ทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส	64

สารบัญตาราง (ต่อ)

ตารางที่		หน้า
11	ค่าความเป็นกรดเบส และค่าความร้อน ของน้ำมันชีวภาพที่ผ่านการปรับปรุงคุณภาพด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาผสมระหว่าง MCM-41 กับ Al_2O_3 และ CoMo/MCM-41 กับ Al_2O_3 ในอัตราส่วน 1:1 โดยน้ำหนัก ทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส	64
12	ค่าความเป็นกรดเบส และค่าความร้อน ของน้ำมันชีวภาพที่ผ่านการปรับปรุงคุณภาพด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา CoMo/MCM-41 และ CoMo/ Al_2O_3 ทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 400 และ 500 องศาเซลเซียส ใช้แก๊สไฮโดรเจน (70.1% H_2 ใน H_2+N_2) เป็นแก๊สพา	68
13	ร้อยละผลได้ และค่าความร้อน ของน้ำมันชีวภาพหลังผ่านการปรับปรุงคุณภาพด้วยปฏิกิริยาอัลคิลเลชันที่อุณหภูมิ 150, 200 และ 250 องศาเซลเซียส ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา $SO_4/Al_2O_3-ZrO_2$ ปริมาณ 1 และ 5 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก	69
14	องค์ประกอบสารในน้ำมันชีวภาพก่อน และหลังผ่านการปรับปรุงคุณภาพด้วยปฏิกิริยาไฮโดรดีออกซิเจเนชัน โดยตัวเร่งปฏิกิริยา CoMo/ Al_2O_3 , CoMo/MCM-41 และปฏิกิริยาอัลคิลเลชัน โดยตัวเร่งปฏิกิริยา $SO_4/Al_2O_3-ZrO_2$ โดยเครื่อง GC-MS	72
ตารางผนวกที่		
ข1	ร้อยละผลได้ของเหลวจากการไพโรไลซิสกากเมล็ดกาแฟ โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาต่างๆ	89
ข2	ค่าการวิเคราะห์ความแปรปรวน (analysis of variances, AOV)	90
ข3	ค่า LSD การเปรียบเทียบ n ต่างๆ ที่ $t_{0.1}$ และ $t_{0.05}$	92
ข4	ร้อยละผลได้ของเหลว ปริมาณวิทยาศาสตร์อินทรีย์ แก๊ส โซลีน และค่าความร้อน จากการทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 400 และ 500 องศาเซลเซียส	93
ข5	ปริมาณแก๊สโซลีน และค่าความร้อนต่อน้ำหนักของชีวมวล ที่อุณหภูมิการทำปฏิกิริยา 400 และ 500 องศาเซลเซียส	94

สารบัญตาราง (ต่อ)

ตารางผนวกที่		หน้า
ข6	ปริมาณแก๊สโซลีน และค่าความร้อนต่อน้ำหนักของชีวมวล เมื่อใช้ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 0.02 และ 0.4 เปอร์เซนต์โดยน้ำหนัก ทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส	94
ข7	ปริมาณแก๊สโซลีน และค่าความร้อนต่อน้ำหนักของชีวมวล เมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาผสมทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส	94
ข8	ปริมาณแก๊สโซลีน และค่าความร้อนต่อน้ำหนักของชีวมวล เมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา CoMo/MCM-41 และ CoMo/Al ₂ O ₃ ทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 400 และ 500 องศาเซลเซียส ใช้แก๊สไฮโดรเจน (70.1% H ₂ ใน H ₂ +N ₂) เป็นแก๊สพา	95
จ1	ผลโครมาโทแกรมของภาพผนวกที่ จ1 ประกอบด้วย ตำแหน่งพิก ชื่อสารประกอบ สูตรอย่างง่าย มวลโมเลกุล และปริมาณสาร	111
จ2	ผลโครมาโทแกรมของภาพผนวกที่ จ2 ประกอบด้วย ตำแหน่งพิก ชื่อสารประกอบ สูตรอย่างง่าย มวลโมเลกุล และปริมาณสาร	113
จ3	ผลโครมาโทแกรมของภาพผนวกที่ จ3 ประกอบด้วย ตำแหน่งพิก ชื่อสารประกอบ สูตรอย่างง่าย มวลโมเลกุล และปริมาณสาร	116
จ4	ผลโครมาโทแกรมของภาพผนวกที่ จ4 ประกอบด้วย ตำแหน่งพิก ชื่อสารประกอบ สูตรอย่างง่าย มวลโมเลกุล และปริมาณสาร	119
จ5	ผลโครมาโทแกรมของภาพผนวกที่ จ5 ประกอบด้วย ตำแหน่งพิก ชื่อสารประกอบ สูตรอย่างง่าย มวลโมเลกุล และปริมาณสาร	121

สารบัญภาพ

ภาพที่		หน้า
1	กระบวนการจัดเรียงตัวโครงสร้างของ MCM-41	24
2	ปฏิกิริยาอัลคิเลชันของฟินอลกับโอเลฟิน (C8)	28
3	แผนภาพปฏิกรณ์ในกระบวนการไพโรไลซิส	30
4	แผนภาพปฏิกรณ์แบบถังกวน (autoclave reactor)	32
5	เปอร์เซ็นต์น้ำหนักของกากเมล็ดกาแฟจากการสลายตัวที่อุณหภูมิต่างๆ ในเครื่อง TGA อัตราการให้ความร้อน 20 องศาเซลเซียสต่อนาที ภายใต้บรรยากาศไนโตรเจน	39
6	รูปแบบ XRD ของตัวเร่งปฏิกิริยา MCM-41 (วัดมุมต่ำ)	40
7	รูปแบบ XRD ของตัวเร่งปฏิกิริยา MCM-41 และ CoMo/MCM-41 (วัดมุมกว้าง)	41
8	รูปแบบ XRD ของตัวเร่งปฏิกิริยา Al_2O_3 (วัดมุมกว้าง)	41
9	รูปแบบ XRD ของตัวเร่งปฏิกิริยา Al_2O_3/ZrO_2 และ $SO_4/Al_2O_3-ZrO_2$	42
10	เปอร์เซ็นต์น้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยา $Al_2O_3-ZrO_2$ จากการสลายตัวที่อุณหภูมิต่างๆ ในเครื่อง TGA อัตราการให้ความร้อน 10 องศาเซลเซียสต่อนาที ภายใต้บรรยากาศไนโตรเจน	44
11	เปอร์เซ็นต์น้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยา $SO_4/Al_2O_3-ZrO_2$ จากการสลายตัวที่อุณหภูมิต่างๆ ในเครื่อง TGA อัตราการให้ความร้อน 10 องศาเซลเซียสต่อนาที ภายใต้บรรยากาศไนโตรเจน	44
12	อินฟราเรดสเปกตรัม (FT-IR spectrum) ของตัวเร่งปฏิกิริยา $Al_2O_3-ZrO_2$ และ $SO_4/Al_2O_3-ZrO_2$	45
13	ร้อยละผลได้ (%yield) จากการไพโรไลซิสกากเมล็ดกาแฟที่อุณหภูมิต่างๆ อัตราการไหลของแก๊สไนโตรเจน 200 มิลลิลิตรต่อนาที และอัตราการให้ความร้อน 2.3 องศาเซลเซียสต่อนาที	46
14	ร้อยละผลได้ (%yield) จากการไพโรไลซิสกากเมล็ดกาแฟโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาต่างๆ ทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส	48
15	วัฏภาคสารอินทรีย์ และวัฏภาคน้ำ ของน้ำมันชีวภาพที่ผ่านการปรับปรุงคุณภาพด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาต่างๆ ทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส	49

สารบัญญภาพ (ต่อ)

ภาพที่		หน้า
16	องค์ประกอบน้ำมันชีวภาพส่วนวิทยาศาสตร์อินทรีย์ที่ผ่านการปรับปรุงคุณภาพด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาต่างๆ ทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส โดยเทคนิคการกลั่นลำดับส่วน	50
17	อัตราส่วนโมลของออกซิเจนกับคาร์บอน (O/C) ในน้ำมันชีวภาพส่วนวิทยาศาสตร์อินทรีย์ที่ผ่านการปรับปรุงคุณภาพด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาต่างๆ ทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส	52
18	ร้อยละผลได้ (%yield) ในการไพโรไลซิสกากเมล็ดกาแฟโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา CoMo/MCM-41 ทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 400 และ 500 องศาเซลเซียส	54
19	วิทยาศาสตร์อินทรีย์ และวิทยาศาสตร์น้ำ ของน้ำมันชีวภาพที่ผ่านการปรับปรุงคุณภาพโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา CoMo/MCM-41 ทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 400 และ 500 องศาเซลเซียส	55
20	องค์ประกอบน้ำมันชีวภาพส่วนวิทยาศาสตร์ที่ผ่านการปรับปรุงคุณภาพโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา CoMo/MCM-41 ทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 400 และ 500 องศาเซลเซียส โดยเทคนิคการกลั่นลำดับส่วน	55
21	ร้อยละผลได้ (%yield) ในการไพโรไลซิสกากเมล็ดกาแฟโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา CoMo/Al ₂ O ₃ ปริมาณ 0.02 และ 0.4 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักชีวมวล ทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส	58
22	วิทยาศาสตร์อินทรีย์ และวิทยาศาสตร์น้ำ ของน้ำมันชีวภาพที่ผ่านการปรับปรุงคุณภาพโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา CoMo/Al ₂ O ₃ ปริมาณ 0.02 และ 0.4 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักชีวมวล ทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส	58
23	องค์ประกอบน้ำมันชีวภาพส่วนวิทยาศาสตร์อินทรีย์ที่ผ่านการปรับปรุงคุณภาพโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา CoMo/Al ₂ O ₃ ปริมาณ 0.02 และ 0.4 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักชีวมวล ทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส โดยเทคนิคการกลั่นลำดับส่วน	59
24	ร้อยละผลได้ (%yield) ในการไพโรไลซิสกากเมล็ดกาแฟโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาผสมระหว่าง MCM-41 กับ Al ₂ O ₃ และ CoMo/MCM-41 กับ Al ₂ O ₃ ในอัตราส่วน 1:1 โดยน้ำหนัก ทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส	61

สารบัญภาพ (ต่อ)

ภาพที่		หน้า
25	วิทยาศาสตร์อินทรีย์ และวิทยาศาสตร์ของน้ำมันชีวภาพที่ผ่านการปรับปรุงคุณภาพโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาผสมระหว่าง MCM-41 กับ Al_2O_3 และ CoMo/MCM-41 กับ Al_2O_3 ในอัตราส่วน 1:1 โดยน้ำหนัก ทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส	62
26	องค์ประกอบน้ำมันชีวภาพส่วนวิทยาศาสตร์อินทรีย์ที่ผ่านการปรับปรุงคุณภาพโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาผสมระหว่าง MCM-41 กับ Al_2O_3 และ CoMo/MCM-41 กับ Al_2O_3 ในอัตราส่วน 1:1 โดยน้ำหนัก ทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส โดยเทคนิคการกลั่นลำดับส่วน	63
27	ร้อยละผลได้ (%yield) ในการไพโรไลซิสกากเมล็ดกาแฟโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา CoMo/MCM-41 และ CoMo/ Al_2O_3 ทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 400 และ 500 องศาเซลเซียส ใช้แก๊สไฮโดรเจน (70.1% H_2 ใน H_2+N_2) เป็นแก๊สพา	65
28	วิทยาศาสตร์อินทรีย์ และวิทยาศาสตร์ของน้ำมันชีวภาพที่ผ่านการปรับปรุงคุณภาพโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา CoMo/MCM-41 และ CoMo/ Al_2O_3 ทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 400 และ 500 องศาเซลเซียส ใช้แก๊สไฮโดรเจน (70.1% H_2 ใน H_2+N_2) เป็นแก๊สพา	66
29	องค์ประกอบน้ำมันชีวภาพส่วนวิทยาศาสตร์อินทรีย์ที่ผ่านการปรับปรุงคุณภาพโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา CoMo/MCM-41 และ CoMo/ Al_2O_3 ทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 400 และ 500 องศาเซลเซียส ใช้แก๊สไฮโดรเจน (70.1% H_2 ใน H_2+N_2) เป็นแก๊สพา โดยเทคนิคการกลั่นลำดับส่วน	67
ภาพผนวกที่		
ค1	มาตรฐานรูปแบบ XRD ของตัวเร่งปฏิกิริยา MCM-41 (วัดมุมต่ำ)	97
ค2	มาตรฐานรูปแบบ XRD ของสารประกอบ $CoMoO_4$ (วัดมุมกว้าง)	97
ค3	มาตรฐานรูปแบบ XRD ของ Al_2O_3 (วัดมุมกว้าง)	98
ค4	มาตรฐานรูปแบบ XRD ของ ZrO_2 (วัดมุมกว้าง)	98
ง1	ไอโซเทอร์มพลอตของตัวเร่งปฏิกิริยา MCM-41	101
ง2	ไอโซเทอร์มพลอตของตัวเร่งปฏิกิริยา CoMo/MCM-41	103

สารบัญภาพ (ต่อ)

ภาพผนวกที่	หน้า
ง3 ไอโซเทิร์มพลอตของตัวเร่งปฏิกิริยา $Al_2O_3-ZrO_2$	105
ง4 ไอโซเทิร์มพลอตของตัวเร่งปฏิกิริยา $SO_4/Al_2O_3-ZrO_2$	107
จ1 กราฟแสดงค่ากระแสไฟฟ้าของน้ำเทียบกับอุณหภูมิจากการทำ TPR ตัวเร่งปฏิกิริยา CoMo/MCM-41	109
ฉ1 โครมาโทแกรมองค์ประกอบสารในน้ำมันชีวภาพส่วนวิทยาศาสตร์อินทรีย์ที่ได้จากการไพโรไลซิสกากเมล็ดกาแฟ ที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส	111
ฉ2 โครมาโทแกรมองค์ประกอบสารในน้ำมันชีวภาพส่วนวิทยาศาสตร์อินทรีย์ที่ได้จากการไพโรไลซิสกากเมล็ดกาแฟ โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา CoMo/ Al_2O_3 ที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส	113
ฉ3 โครมาโทแกรมองค์ประกอบสารในน้ำมันชีวภาพส่วนวิทยาศาสตร์อินทรีย์ที่ได้จากการไพโรไลซิสกากเมล็ดกาแฟ โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา CoMo/MCM-41 ที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส	116
ฉ4 โครมาโทแกรมองค์ประกอบสารในน้ำมันชีวภาพส่วนวิทยาศาสตร์อินทรีย์ที่ได้จากการนำน้ำมันที่ไพโรไลซิสกากเมล็ดกาแฟ ที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส มาทำการปรับปรุงคุณภาพด้วยปฏิกิริยาอัลคิเลชัน โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา $SO_4/Al_2O_3-ZrO_2$	119
ฉ5 โครมาโทแกรมองค์ประกอบสารในน้ำมันชีวภาพส่วนวิทยาศาสตร์อินทรีย์ที่ได้จากการนำน้ำมันไพโรไลซิสกากเมล็ดกาแฟ ที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา CoMo/MCM-41 ที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส มาทำการปรับปรุงคุณภาพด้วยปฏิกิริยาอัลคิเลชัน โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา $SO_4/Al_2O_3-ZrO_2$	121

การปรับปรุงคุณภาพน้ำมันชีวภาพจากกากเมล็ดกาแฟ ด้วยปฏิกิริยา
ไฮโดรดีออกซิจีเนชัน และอัลคิเลชันด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา CoMo/MCM-41 ร่วมกับ
ตัวเร่งปฏิกิริยากรด

Upgrading of Bio-oil from Coffee Bean Residue by Hydrodeoxygenation and
Alkylation Reactions using CoMo/MCM-41 and Acid Catalyst

คำนำ

ชีวมวลสามารถเปลี่ยนเป็นเชื้อเพลิงโดยตรงจากกระบวนการเปลี่ยนแปลงทางความร้อน เช่น กระบวนการไพโรไลซิส (pyrolysis) กระบวนการเปลี่ยนเป็นของเหลวที่ความดันสูง (high-pressure liquefaction) และกระบวนการแตกตัวโดยตัวทำละลาย (solvolysis) โดยน้ำมันที่ได้จากกระบวนการเปลี่ยนแปลงโดยตรงนี้ยังไม่สามารถนำมาใช้เป็นเชื้อเพลิงในการขนส่งได้ ถ้าไม่ผ่านกระบวนการปรับปรุงคุณภาพ เนื่องจากน้ำมันที่ได้มีปริมาณออกซิเจนและปริมาณน้ำสูง โดยพวกองค์ประกอบในน้ำมันที่มีออกซิเจนเรียกว่าสารประกอบออกซิเจนเตด (oxygenated compound) ทำให้น้ำมันมีคุณลักษณะที่ไม่ต้องการ เช่น ไม่เสถียรที่อุณหภูมิต่างๆ มีความสามารถการกัดกร่อน และค่าความร้อนต่ำ (Fisk *et al.*, 2009)

เส้นทางที่ใช้ในการปรับปรุงคุณภาพน้ำมันที่นำมาพิจารณามี 2 เส้นทางคือ กระบวนการแตกสลายโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา (catalytic cracking) และกระบวนการบำบัดโดยไฮโดรเจนด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา (catalytic hydrotreatment) โดยกระบวนการแตกสลายโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นเส้นทางที่ไม่ค่อยดี เนื่องจากเป็นการเปลี่ยนสารประกอบออกซิเจนเตดให้มีขนาดเล็กลง ทำให้มีจุดเดือดอยู่ในช่วงจุดเดือดของน้ำมันเบนซิน แต่ผลิตภัณฑ์เกิดเป็นถ่านโค้กสูง และมีคุณภาพความเป็นเชื้อเพลิงต่ำ ส่วนกระบวนการบำบัดโดยไฮโดรเจนด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นเทคนิคที่ดีในการเพิ่มความเสถียรของน้ำมันชีวภาพ โดยการกำจัดออกซิเจนออก (Zhang *et al.*, 2005) กระบวนการปรับปรุงน้ำมันชีวภาพนี้เรียกว่าไฮโดรดีออกซิจีเนชัน (hydrodeoxygenation) ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาของโลหะโคบอลต์กับโมลิบดีนัม นิกเกิลกับโมลิบดีนัม และพวกออกไซด์ของโลหะ เคลือบบนตัวรองรับอลูมิเนียมไดออกไซด์ปฏิบัติการภายใต้สภาวะแก๊สไฮโดรเจนหรือแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ ทำให้ออกซิเจนถูกกำจัดออกในรูปของน้ำและแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ ส่งผลให้ค่าพลังงานสูงขึ้น (Qi *et al.*, 2007)

ในปัจจุบันมีร้านค้ากาแฟอยู่มาก ซึ่งทางร้านมักนำกากกาแฟไปทิ้งเป็นจำนวนมาก จึงควรนำกากกาแฟเหล่านั้นมาใช้ประโยชน์ให้มากขึ้น โดย Becidan *et al.* (2007) ทำการไพโรไลซิสกากเมล็ดกาแฟ ที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียสให้ผลิตภัณฑ์ของเหลวมากที่สุด และในผลิตภัณฑ์แก๊สมีแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์สูงที่สุด Dominguez *et al.* (2007) ทำการผลิตแก๊สเชื้อเพลิงที่มีไฮโดรเจนอยู่มากจากการไพโรไลซิสเปลือกเมล็ดกาแฟ ดังนั้นกากกาแฟจึงสามารถนำมาใช้ประโยชน์ได้หลากหลาย

โดยตัวเร่งปฏิกิริยามีผลต่อการปรับปรุงคุณภาพน้ำมันชีวภาพ ซึ่งลักษณะของตัวรองรับวัสดุซิลิเกตที่มีรูพรุนขนาดกลางและแบบแผนของโครงสร้างรูพรุน ได้มีการศึกษามากขึ้น ในรายละเอียดโครงสร้างรูพรุนขนาดกลางของสารพวก MCM-41 เป็นแบบเฮกซะโกนอล (hexagonal structure) ทำให้เป็นที่สนใจอย่างแพร่หลาย เป็นวัสดุชนิดใหม่ที่สามารถพัฒนาได้ โดยนำไปเตรียมเป็นตัวรองรับสำหรับตัวเร่งปฏิกิริยา MCM-41 มีสมบัติทางด้านกายภาพที่น่าสนใจมาก คือ มีพื้นที่ผิวสูงถึง 600-1000 ตารางเมตรต่อกรัม และมีขนาดของรูพรุนใกล้เคียงกันจาก 1.5 ถึง 10 นาโนเมตร (Nava *et al.*, 2009) ซึ่งเหมาะสำหรับน้ำมันชีวภาพที่มีโมเลกุลทั้งขนาดเล็กและขนาดใหญ่ ทำให้สามารถผ่านเข้าไปในผิวชั้นในของรูพรุน ซึ่งมีส่วนเร่งปฏิกิริยาจำนวนมาก ทำให้โมเลกุลที่เข้าไปสัมผัสถูกเร่งปฏิกิริยาเกิดการกำจัดออกซิเจน ดังงานวิจัยของ Wang *et al.* (2010) ซึ่งทำการไพโรไลซิสร่วมระหว่างชีวมวลกับตัวเร่งปฏิกิริยา SBA-15 MCM-41 และ HZSM-5 ผลของตัวเร่งปฏิกิริยาต่อคุณภาพน้ำมันเป็นดังนี้ SBA-15 > MCM-41 > HZSM-5 ซึ่ง SBA-15 มีรูพรุนขนาดปานกลางเช่นเดียวกับ MCM-41 แต่ HZSM-5 มีขนาดรูพรุนขนาดเล็ก จึงแสดงให้เห็นว่ารูพรุนขนาดกลางเหมาะกับน้ำมันชีวภาพมากกว่ารูพรุนขนาดเล็ก

ทั้งนี้ตัวโลหะที่เติมในตัวเร่งปฏิกิริยา ทำให้คุณภาพของน้ำมันชีวภาพหลังการปรับปรุงดีขึ้น เช่น โลหะโคบอลต์มีความสามารถในการเกิดปฏิกิริยาการกำจัดซัลเฟอร์ออก และปฏิกิริยาไฮโดรแครกกิง (hydrocracking) สูงมาก (Nava *et al.*, 2009 ; Hossain *et al.*, 2004) และมีความสามารถในการเลือกเกิดเป็นผลิตภัณฑ์พาราฟินสายโซ่ยาวมากกว่าเกิดเป็นแก๊ส (Zhang *et al.*, 2007) ส่วนโลหะโมลิบดีนัมเป็นตัวช่วยเพิ่มความเสถียรให้กับตัวเร่งปฏิกิริยา ช่วยให้ตัวเร่งปฏิกิริยามีความสามารถเร่งปฏิกิริยาสูงขึ้น มีความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาในการกำจัดออกซิเจน และปฏิกิริยาการกำจัดซัลเฟอร์ได้ดี (Kubicka and Kaluza, 2009) เป็นต้น การเติมโลหะทองแดงไม่เพียงแต่จะไปลดการเกิดคาร์บอนมอนอกไซด์ แต่ยังไปเพิ่มความสามารถในการต้านทานการเกิดโค้กบนผิวตัวเร่งปฏิกิริยา (Vizcaino *et al.*, 2007)

การปรับปรุงคุณภาพน้ำมันชีวภาพโดยกระบวนการไฮโดรดีออกซิจีเนชัน หรือกระบวนการแตกสลาย พบว่าทำได้ยาก เนื่องจากเกิดโค้กขึ้นที่ตัวเร่งปฏิกิริยากรด ซึ่งกระบวนการข้างต้นต้องการอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาระหว่าง 275 ถึง 500 องศาเซลเซียส ทำให้เกิดโค้กเร็ว และทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาเสื่อมสภาพได้เร็วมากด้วย ปฏิกิริยาอัลคิเลชัน (alkylation) ของโอเลฟินกับน้ำมันชีวภาพโดยตัวเร่งปฏิกิริยากรด ช่วยทำให้น้ำมันชีวภาพมีค่าความร้อนสูงขึ้น และปฏิกิริยาทั้งหมดของตัวเร่งปฏิกิริยากรดเกิดที่อุณหภูมิต่ำกว่าของกระบวนการไฮโดรดีออกซิจีเนชัน หรือกระบวนการแตกสลายมาก ดังนั้น โค้กที่เกิดบนตัวเร่งปฏิกิริยาจึงเกิดขึ้นน้อย แต่อย่างไรก็ตาม ตัวเร่งปฏิกิริยากรดจะมีความสามารถเร่งปฏิกิริยาลดลง เมื่อมีน้ำ กรดอะซิติก เมทานอล และไฮดรอกซีเมทิลฟูราน (2-hydroxymethylfuran) (Yang *et al.*, 2010)

ดังนั้นงานวิจัยนี้ได้นำชีวมวลคือ กากเมล็ดกาแฟ มาผ่านกระบวนการไพโรไลซิสเพื่อผลิตน้ำมันชีวภาพและปรับปรุงคุณภาพโดยกระบวนการไฮโดรดีออกซิจีเนชันก่อน เพื่อกำจัดหรือเปลี่ยนสารประกอบที่มีออกซิเจนก่อน แล้วจึงปรับปรุงต่อโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยากรด เพื่อให้เกิดการเติมโอเลฟินเข้าไป เพื่อทำให้คุณสมบัติของน้ำมันชีวภาพดีขึ้น

วัตถุประสงค์

ทำการปรับปรุงคุณภาพน้ำมันชีวภาพที่ได้จากการไพโรไลซิสกากเมล็ดกาแฟ ด้วยปฏิกิริยาไฮโดรดีออกซีจีเนชัน โดยตัวเร่งปฏิกิริยา CoMo/MCM-41 ตามด้วยปฏิกิริยาอัลคิเลชัน โดยตัวเร่งปฏิกิริยากรด

ขอบเขตการวิจัย

1. ผลิตน้ำมันชีวภาพจากการไพโรไลซิสกากเมล็ดกาแฟ โดยใช้ปฏิกรณ์แบบกึ่งกะ (semi-batch reactor) ที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส
2. ทำการปรับปรุงคุณภาพน้ำมันชีวภาพที่ได้จากการไพโรไลซิสกากเมล็ดกาแฟ โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา CoMo/MCM-41 ที่อัตราส่วน Co:Mo:MCM-41 = 5:10:85 โดยน้ำหนัก ในปฏิกรณ์แบบกึ่งกะ (semi-batch reactor)
3. ทำการปรับปรุงคุณภาพน้ำมันชีวภาพ ด้วยตัวเร่งปฏิกิริยากรด ชนิด $\text{SO}_4/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ ใช้ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 1-5 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักของน้ำมันชีวภาพ โดยใช้ปฏิกรณ์แบบถังกวน (autoclave reactor)

ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

1. ได้น้ำมันชีวภาพที่ผ่านการปรับปรุง มีคุณสมบัติดีขึ้นใช้ทดแทนเชื้อเพลิงปิโตรเลียมบางส่วนได้
2. นำกระบวนการปรับปรุงคุณภาพน้ำมันชีวภาพที่ดีที่สุด ไปประยุกต์ใช้ในการผลิตน้ำมันชีวภาพระดับชุมชนได้
3. เป็นการเพิ่มพลังงานทางเลือกที่มีประสิทธิภาพ และลดปริมาณการใช้เชื้อเพลิงปิโตรเลียม

การตรวจเอกสาร

พลังงานชีวมวล

ชีวมวล (biomass) คือ สารอินทรีย์ที่เป็นแหล่งกักเก็บพลังงานจากธรรมชาติ และสามารถนำมาใช้ผลิตพลังงานได้ เช่น เศษวัสดุเหลือใช้ทางการเกษตร หรือกากจากกระบวนการผลิตในอุตสาหกรรมการเกษตร ซึ่งเป็นแหล่งพลังงานที่สำคัญที่หาได้ในประเทศ โดยเฉพาะประเทศไทยซึ่งเป็นประเทศเกษตรกรรมมีผลผลิตทางการเกษตรเป็นจำนวนมาก อาทิ แกลบ ฟางข้าว ชานอ้อย ชังข้าวโพด กากและกะลาปาล์ม เหน้้ำมันสำปะหลัง เป็นต้น รวมถึงมูลสัตว์ ของเสียจากการแปรรูปสินค้าเกษตร น้ำเสียจากชุมชน และขยะ เป็นต้น

ในปัจจุบันมีความสนใจในการนำพลังงานชีวมวลมาใช้มากขึ้น เนื่องจากชีวมวลสามารถเปลี่ยนรูปเป็นพลังงานได้ โดยในขั้นตอนของการเจริญเติบโตของพืชนั้น พืชสร้างพลังงานได้โดยใช้คาร์บอนไดออกไซด์และน้ำ และเปลี่ยนพลังงานจากแสงอาทิตย์โดยผ่านกระบวนการสังเคราะห์แสงจนได้พลังงานออกมาเก็บในรูปแบบแป้ง และน้ำตาล แล้วเก็บสะสมไว้ตามส่วนต่างๆ ของพืช ดังนั้นเมื่อนำพืชมาเป็นเชื้อเพลิงก็จะได้พลังงานออกมา โดยชีวมวลสามารถนำไปใช้เพื่อผลิตพลังงานโดยตรงหรือเปลี่ยนเป็นเชื้อเพลิงในรูปแบบอื่นๆ เช่น น้ำมันชีวภาพจากกระบวนการไพโรไลซิส ของเศษไม้หรือขยะ แก๊สชีวภาพจากการหมักขยะ หรือแก๊สเชื้อเพลิงจากกระบวนการแก๊สซิฟิเคชัน ของวัสดุเหลือใช้ทางการเกษตร และสามารถนำมาเผาไหม้เพื่อนำพลังงานความร้อนที่ได้ไปใช้ในกระบวนการผลิตไฟฟ้า (รงรอง, 2549)

ข้อดีของเชื้อเพลิงชีวมวล คือ เป็นพลังงานที่ไม่มีวันหมด วงจรชีวิตของพืชมีระยะสั้น ต่างจากฟอสซิลซึ่งใช้เวลาสะสมพลังงานนานหลายพันปีมีผลกระทบต่อมลภาวะน้อยกว่าเชื้อเพลิงฟอสซิล และไม่เพิ่มระดับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ เนื่องจากพืชต้องดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์เพื่อใช้ในการเจริญเติบโต ชีวมวลแต่ละชนิดมีคุณสมบัติแตกต่างกัน เช่น แกลบ จะให้ค่าความร้อนสูงเนื่องจากมีความชื้นต่ำ และไม่ต้องผ่านการบดย่อยก่อนนำไปเผาไหม้ โดยชี๊เถ้าที่เกิดขึ้นนำไปใช้ในอุตสาหกรรมผลิตเหล็กและแก้วต่อได้ ส่วนชานอ้อย เป็นเชื้อเพลิงเผาไหม้แล้วมีปริมาณชี๊เถ้าน้อย และชี๊เถ้าจากชานอ้อยสามารถนำไปใช้ปรับปรุงสภาพดินในไร้อ้อยได้อีกด้วย ซึ่งมีผลกระทบต่อสิ่งแวดล้อมน้อย เนื่องจากมีปริมาณกำมะถันต่ำกว่าเชื้อเพลิงประเภทอื่นมาก และไม่ก่อให้เกิดภาวะเรือนกระจก นอกจากนี้วัตถุดิบที่มีอยู่มากมายภายในประเทศ ถือเป็นการใช้ทรัพยากรอย่างมีประสิทธิภาพ อีกทั้งเกษตรกรยังมีรายได้เพิ่มจากการขายวัสดุทางการเกษตรที่เหลือใช้อีกด้วย

ชีวมวลที่ทำการศึกษานในงานวิจัยนี้คือ กากเมล็ดกาแฟ

กาแฟ

กาแฟ (coffee) มีชื่อทางวิทยาศาสตร์ว่า Coffea sp. จัดเป็นไม้พุ่มขนาดกลางสูงประมาณ 3-5 เมตร ทั้งนี้ขึ้นอยู่กับพันธุ์กาแฟของแต่ละพันธุ์ด้วย ซึ่งในประเทศไทยพันธุ์กาแฟที่นิยมปลูกในทางการค้ามีอยู่ 2 พันธุ์ คือ พันธุ์โรบัสต้า และพันธุ์อาราบิก้า ส่วนใหญ่มีแหล่งปลูกในภาคใต้และภาคเหนือ ตามลำดับ โดยทั่วไปแล้วกาแฟมีลักษณะทางพฤกษศาสตร์ ดังต่อไปนี้

1. ลำต้น

กาแฟมีลักษณะลำต้นตรงในระยะแรกของการเจริญเติบโตจะไม่แตกกิ่ง แต่มีใบแตกออกตรงข้ออยู่ตรงข้ามกันเป็นคู่ๆ ต่อมาเมื่อมีการเจริญเติบโตขึ้นเรื่อยๆ ก็มีการแตกกิ่งออกจากลำต้นในลักษณะที่แยกออกจากกันและอยู่ตรงข้ามกัน กิ่งที่แตกออกมาใหม่จะมีใบแตกออกเป็นคู่ๆ อยู่ตรงข้ามเช่นเดียวกันกับลำต้น กิ่งจะขนานไปกับระดับพื้นดินหรือห้อยต่ำลงดิน ซึ่งเป็นที่เกิดของดอกและผลต่อไป นอกจากการแตกกิ่งแล้วยังมีการแตกหน่อออกจากตาของลำต้นอีกเป็นจำนวนมาก ทำให้หน่อที่เกิดขึ้นใหม่นี้ไปเบียดกับต้นเดิม ซึ่งถ้าหากปล่อยให้เจริญเติบโตไปเรื่อยๆ ทำให้กาแฟมีทรงพุ่มที่แน่นทึบ เป็นที่สะสมของโรคแมลง และให้ผลผลิตต่ำลง

2. ดอก

ดอกกาแฟมีสีขาวบริสุทธิ์ กลิ่นหอมคล้ายมะลิป่า รูปคล้ายดาวมีก้านสั้น อยู่รวมกันเป็นกลุ่มและเกิดตามข้อของต้นกาแฟบ้างเป็นส่วนน้อย แต่ส่วนใหญ่ดอกกาแฟจะออกจากข้อของกิ่งกาแฟ โดยเริ่มไปจากข้อที่อยู่ใกล้ลำต้นออกไปหาปลายกิ่ง กาแฟมีลักษณะพิเศษคือข้อของกิ่งจะสั้นสามารถที่จะเกิดดอกและติดผลได้มาก ดอกกาแฟเป็นดอกสมบูรณ์เพศ มีทั้งเกสรตัวผู้และเกสรตัวเมียรวมอยู่ในดอกเดียวกัน กาแฟบางพันธุ์อาจมีการผสมข้ามพันธุ์ได้ง่ายหากอยู่ใกล้กัน เวลาออกดอกของกาแฟขึ้นอยู่กับปริมาณน้ำ ในท้องถิ่นที่มีฝนตกเป็นฤดู ดอกจะออกหลังฝนตกประมาณ 1 เดือน ถ้าหากมีอากาศชุ่มชื้นตลอดทั้งปีหรือมีการชลประทานที่เพียงพอ กาแฟจะออกดอกสม่ำเสมอตลอดทั้งปี

3. ผล

แม้ว่าดอกกาแฟจะออกเป็นจำนวนมากก็ตามแต่การติดผลจะมีเพียง 16-26 เปอร์เซ็นต์ เมื่อกลีบดอกร่วงแล้ว กาแฟจะติดเป็นผลมีลักษณะคล้ายลูกหว้า ซึ่งภายในผลกาแฟแบ่งออกเป็นสองส่วน แต่ละส่วนมีเมล็ดกาแฟ 1 เมล็ด ซึ่งมีลักษณะแบนยาวไปตามรูปของเปลือกหุ้ม ถ้าหากเมล็ดหนึ่งเมล็ดใดกลีบเพราะการผสมพันธุ์ไม่ดี เมล็ดที่เหลืออยู่จะมีรูปทรงกลม ด้านยาวมีรูปโค้งเป็นทรงกระบอกตัด เมล็ดที่สุกมีสีน้ำตาลปนแดง

4. เมล็ดกาแฟ

เป็นส่วนที่อยู่ในกะลาซึ่งห่อหุ้มด้วยเยื่อบางๆ อีกชั้นหนึ่ง ส่วนเนื้อกาแฟที่ห่อหุ้มกะลา เมื่อสุกเต็มที่มีรสหวานเล็กน้อย ลักษณะเป็นยางเหนียวๆ ผลกาแฟเมื่อสุกเต็มที่ปอกเอาเปลือกและเนื้อทิ้ง นำเมล็ดกาแฟทั้งกะลาไปตากแห้งจะเสียน้ำหนักไปประมาณ 7 เปอร์เซ็นต์ และเมื่อกะเทาะเอาเปลือกและเนื้อทิ้ง นำเมล็ดกาแฟทั้งกะลาไปตากแห้งจะเสียน้ำหนักไปอีกประมาณ 14.78 เปอร์เซ็นต์ กล่าวคือ ผลกาแฟสดที่เก็บมาทำเป็นสารกาแฟแห้งจะสูญเสียน้ำหนักไปประมาณ 80 เปอร์เซ็นต์ และเมื่อนำไปคั่วทำเป็นกาแฟที่ใช้ชงรับประทานก็คงจะมีเนื้อ กาแฟแท้เพียงร้อยละ 13.60 ของน้ำหนักสดขณะที่ยังเก็บมาจากต้นใหม่ๆ ข้อของกิ่งต้นกาแฟที่ให้ผลไปแล้วในปีต่อไปจะไม่ให้ผลอีก แต่ผลกาแฟจะออกต่อไปในข้อที่ยังไม่ออกผล ซึ่งปรกติ กาแฟออกผลจากข้อกิ่งที่ใกล้ลำต้นก่อนออกไปสู่ปลายกิ่ง ส่วนจะออกกี่ข้อนั้นขึ้นอยู่กับความสมบูรณ์ของต้นกาแฟในปีนั้นๆ (บรรจง, 2530)

การผลิตเชื้อเพลิงเหลวจากพืช

กระบวนการที่ใช้ในการผลิตเชื้อเพลิงเหลวจากพืช มีดังนี้

1. กระบวนการทางชีวภาพ ทำการย่อยสลายแป้ง น้ำตาล และเซลลูโลสจากพืชผลทางการเกษตร เช่น อ้อย มันสำปะหลัง ข้าวโพด ข้าวฟ่างหวาน กากน้ำตาล และเศษลำต้นอ้อย ให้เป็นเอทานอล เพื่อใช้เป็นเชื้อเพลิงเหลวในเครื่องยนต์เบนซิน
2. กระบวนการทางฟิสิกส์และเคมี โดยสกัดน้ำมันออกจากพืชน้ำมัน จากนั้นจึงนำน้ำมันที่ได้ไปผ่านกระบวนการทรานส์เอสเตอร์ฟิเคชัน (transesterification) เพื่อผลิตเป็นไบโอดีเซล

3. กระบวนการใช้ความร้อนสูง เช่น กระบวนการไพโรไลซิส เมื่อวัสดุทางการเกษตรได้รับความร้อนสูงในสภาพไร้ออกซิเจน จะเกิดการสลายตัว เกิดเป็นเชื้อเพลิงในรูปของเหลวและแก๊สผสมกัน (ปราโมทย์และนุรักษ์, 2543)

กระบวนการไพโรไลซิส

กระบวนการสลายตัวของสารด้วยความร้อนในสภาวะไร้ออกซิเจน ในที่นี้คือกระบวนการที่เปลี่ยนอนุพันธ์ของสารประกอบไฮโดรคาร์บอน ในชีวมวลซึ่งเป็นวัตถุดิบประกอบไปด้วยเซลลูโลส เฮมิเซลลูโลส และลิกนิน ให้เกิดการแตกของพันธะโมเลกุลในองค์ประกอบ จากสายโซ่พันธะเคมียาว กลายเป็นสายโซ่สั้นส่วนที่เป็นองค์ประกอบคาร์บอนระเหยได้ ก็กลายเป็นแก๊สเชื้อเพลิง บางส่วนที่ถูกควบแน่นก็กลายเป็นของเหลว ซึ่งเรียกว่าน้ำมันชีวภาพ ส่วนที่เป็นองค์ประกอบคาร์บอนระเหยไม่ได้ ก็กลายเป็นถ่าน (Savage, 2000) ซึ่งกระบวนการนี้มีข้อดีเมื่อเทียบกับการเผาในเตาเผา เนื่องจากจะได้น้ำมันชีวภาพเกิดขึ้นจากปฏิกิริยา ซึ่งนับว่านอกจากเป็นการกำจัดของเสียแล้วยังได้พลังงานทดแทนเป็นผลพลอยได้อีกด้วย

1. หลักการของกระบวนการไพโรไลซิส

การทำให้ชีวมวลซึ่งเป็นวัตถุดิบที่ประกอบไปด้วยเซลลูโลส เฮมิเซลลูโลส และลิกนิน ที่มีความชื้นประมาณร้อยละ 20 – 30 โดยน้ำหนักนั้นปราศจากน้ำโดยอาศัยกระบวนการทำแห้งที่อุณหภูมิประมาณ 120 – 150 องศาเซลเซียส หลังจากนั้นชีวมวลจะถูกให้ความร้อนจนมีอุณหภูมิประมาณ 500–600 องศาเซลเซียส เพื่อทำลายพันธะทางเคมีของโมเลกุลซึ่งเป็นขั้นตอนของกระบวนการไพโรไลซิสได้เป็นผลิตภัณฑ์จำพวกแก๊สต่างๆ ได้แก่ คาร์บอนมอนอกไซด์ แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ แก๊สมีเทน และแก๊สไฮโดรเจน ผลิตภัณฑ์ของเหลวที่สามารถกลั่นตัวได้ เช่น น้ำ กรดอะซิติก กรดฟอร์มิก อะซิโตน เมธานอล เมทิลอะซิเตท ฟีนอล เป็นต้น รวมทั้งพวกทาร์และชาร์ หลังจากนั้นเมื่อมีการให้ความร้อนเพิ่มขึ้นไปอีกจนมีอุณหภูมิประมาณ 900–1,100 องศาเซลเซียส ประกอบกับการเติมตัวออกซิไดส์ให้แก่ระบบจะทำให้ทาร์และถ่านชาร์เกิดการแตกตัวได้เป็นผลิตภัณฑ์แก๊สต่อไป ซึ่งขั้นตอนนี้ก็เป็นขั้นตอนของกระบวนการแก๊สฟิเคชันนั่นเอง

2. วิธีการไพโรไลซิส

วิธีการไพโรไลซิสแบ่งตามวิธีการให้ความร้อน ได้เป็น 2 ประเภทหลัก ๆ ได้แก่

2.1 การไพโรไลซิสแบบปกติ (conventional pyrolysis) หรือ slow pyrolysis คือ การไพโรไลซิสโดยให้อัตราความร้อนน้อยกว่า 10 องศาเซลเซียสต่อนาทีและอุณหภูมิที่ใช้น้อยกว่า 500 องศาเซลเซียส โดยผลิตภัณฑ์ที่ได้ส่วนใหญ่จะเป็นน้ำมันดิน (tar) และถ่านไม้ (charcoal) ส่วน slow pyrolysis gasification เป็นกระบวนการแปรรูปพลังงานที่สะสมอยู่ในถ่านและน้ำมันดิน ให้อยู่ในรูปแบบของแก๊สเชื้อเพลิง เป็นกระบวนการที่ซับซ้อน แก๊สชีวมวลที่ได้จะเป็นแก๊สที่มีพลังงานปานกลาง และมีความสะอาด วิธีการแปรรูปพลังงานอาจทำได้โดยการนำถ่านไปเผาในฟลูอิดไคซ์เบด (fluidized bed) ของทราย โดยทำให้ทรายมีความร้อนสูงขึ้น และส่งทรายร้อนดังกล่าวไปยัง bed ที่สองซึ่งอยู่ถัดไป ซึ่งจะทำให้เกิดการกลั่นสลายของถ่านในเบดนี้ ถ่านส่วนหนึ่งในเบดที่สองจะถูกเผาเพื่อให้ความร้อนกับ pyrolysis gas และนำความร้อนที่ได้ในฟลูอิดไคซ์เบดแรก หรือให้ความร้อนจากภายนอกด้วยการป้อนเข้าไปพร้อมกับชีวมวลเปียกที่ความดันสูง

2.2 การไพโรไลซิสแบบเร็ว (flash หรือ fast pyrolysis) คือ การไพโรไลซิสโดยให้อัตราความร้อนอยู่ในช่วง 60-10,000 องศาเซลเซียสต่อนาที และอุณหภูมิอยู่ระหว่าง 400-1,000 องศาเซลเซียส โดยผลิตภัณฑ์ที่ได้คือแก๊สและของเหลวเป็นส่วนใหญ่ และได้มีการค้นพบว่า fast pyrolysis gasification ได้มีไอของโมเลกุลเกิดขึ้นระหว่างการกลั่นสลายนั้นสามารถที่จะแตกตัวที่อุณหภูมิสูงให้สาร โอเลฟินและผลิตภัณฑ์เหล่านี้สามารถที่จะคงอยู่ได้ถ้าได้รับความร้อนก่อนที่ปฏิกิริยาต่อไปจะเกิดขึ้น สารพวกโอเลฟินเป็นสารที่สามารถนำไปสังเคราะห์เป็นสารเคมีอื่นที่เป็นประโยชน์ได้ อาทิเช่น สามารถแปรสภาพอย่างง่ายให้เป็นแก๊สโซลีน สารพวกไฮโดรคาร์บอนหรือแอลกอฮอล์ (วิญญู, 2549)

3. ผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการไพโรไลซิส

3.1 ถ่านชาร์ (charcoal) เป็นผลิตภัณฑ์หลักที่ได้จากกระบวนการไพโรไลซิส โดยมีค่าความร้อน 20,082 เมกกะจูลต่อกิโลกรัม ในด้านสิ่งแวดล้อมถ่านชาร์ช่วยลดมลพิษจากแก๊สซัลเฟอร์ไดออกไซด์ สามารถนำไปผลิตเป็นวัตถุดิบต่างๆ เช่น ตัวดูดซับน้ำมัน วัสดุก่อสร้าง ฉนวน ปูน ตัวกรอง หรือ ถ่านกัมมันต์

3.2 แก๊สไพโรไลซิส (pyrolysis gas) ผลิตภัณฑ์ที่เป็นแก๊สซึ่งเกิดจากแก๊สที่ไม่ผ่านการควบแน่น ตัวอย่างเช่น คาร์บอนไดออกไซด์ คาร์บอนมอนอกไซด์ มีเทน ไฮโดรเจน และแก๊สที่มีมวลโมเลกุลต่ำ แก๊สไพโรไลซิสมีค่าความร้อนประมาณ 7.5 เมกะจูลต่อลิตร ด้วยเหตุที่ค่าความร้อนค่อนข้างต่ำ จึงนำมาใช้ในกระบวนการอบแห้ง ปั่นน้ำ และยังเป็นเชื้อเพลิงในการผลิตกระแสไฟฟ้า

3.3 น้ำมันชีวภาพ (pyrolysis oil or bio-oil) ผลิตภัณฑ์ของเหลวที่ได้อาจใช้เป็นเชื้อเพลิงของเหลวหรือสกัดเป็นสารเคมี น้ำมันชีวภาพ ยังมีชื่อที่เรียกอื่นๆ อีก เช่น pyrolysis oil, biocrude oil, bio-fuel-oil, liquid smoke, pyrolysis tar, pyrolygneous acid เป็นต้น น้ำมันชีวภาพเป็นของผสมที่มีส่วนประกอบหลายอย่าง และมีขนาดโมเลกุลแตกต่างกันที่เกิดจากปฏิกิริยาดิพอลิเมอไรเซชัน (depolymerization) และการแตกออก (fragmentation) ของเซลลูโลส เฮมิเซลลูโลส และลิกนิน ซึ่งน้ำมันชีวภาพที่ได้มีลักษณะทางกายภาพเป็นของเหลวสีดำ น้ำตาลเข้ม หรืออาจเป็นสีน้ำตาลแดงเข้ม ขึ้นอยู่กับชนิดของวัตถุดิบและวิธีการให้ความร้อน (slow หรือ fast pyrolysis) ค่าความร้อนของน้ำมันชีวภาพ มีค่าต่ำคือประมาณ 17-19 เมกะจูลต่อกิโลกรัม เมื่อเทียบกับน้ำมันเชื้อเพลิงชนิดอื่นคือประมาณ 42-44 เมกะจูลต่อกิโลกรัม (จันทร์จิรา, 2549) มีความสามารถกัดกร่อน มีน้ำ และออกซิเจนสูง ทำให้ไม่เสถียรที่อุณหภูมิต่างๆ โดยองค์ประกอบธาตุของน้ำมันชีวภาพและเชื้อเพลิงปิโตรเลียม แสดงข้อมูลพื้นฐาน ดังตารางที่ 1

ตารางที่ 1 คุณสมบัติทางกายภาพของน้ำมันชีวภาพ และน้ำมันเตา

คุณสมบัติทางกายภาพ	น้ำมันชีวภาพ (bio-oil)	น้ำมันเตา (heavy fuel oil)
Moisture content (wt%)	15 -30	0.1
pH	2.5	-
Specific gravity	1.2	0.94
Elemental composition (wt%)		
C	54 - 58	85
H	5.5 - 7.0	11
O	35 - 40	1.0
N	0 - 0.2	0.3
Ash	0 - 0.2	0.1
HHV (MJ/kg)	16 - 19	40
Viscosity (at 50 °C) (cP)	40 - 100	180
Solids (wt%)	0.2 - 1	1
Distillation residue (wt%)	Up to 50	1

ที่มา: Qi (2007)

งานวิจัยที่ศึกษาการไพโรไลซิสชีวมวล

Dominguez *et al.* (2007) ทำการศึกษากระบวนการไพโรไลซิสเปลือกเมล็ดกาแฟโดยใช้วิธีปกติ และคลื่นไมโครเวฟ ในปฏิกรณ์แบบเบดนิ่ง มีไนโตรเจนเป็นแก๊สพา ใช้อุณหภูมิ 500, 800 และ 1000 องศาเซลเซียส โดยทั้ง 2 วิธี เมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้น ทำให้ปริมาณผลิตภัณฑ์ถ่านชาร์และน้ำมันลดลง แต่ผลิตภัณฑ์แก๊สเพิ่มขึ้น เมื่อเปรียบเทียบระหว่างวิธีทั้งสอง พบว่าการไพโรไลซิสโดยใช้คลื่นไมโครเวฟ ทำให้เกิดผลิตภัณฑ์แก๊สมากกว่าวิธีทั่วไป และทำให้ค่าความร้อนของผลิตภัณฑ์แก๊สและน้ำมันสูงขึ้น โดยผลิตภัณฑ์แก๊สจากการไพโรไลซิสด้วยวิธีคลื่นไมโครเวฟ ส่วนใหญ่เป็นแก๊สไฮโดรเจน และแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ ส่วนการไพโรไลซิสด้วยวิธีทั่วไปได้ผลิตภัณฑ์แก๊สเป็นแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์

Becidan *et al.* (2007) ศึกษากระบวนการไพโรไลซิสชีวมวลจากกากของเหลือ เช่น เมล็ดข้าวที่ผ่านการต้มเบียร์ (BSG) เส้นใยไม้ และกากเมล็ดกาแฟ ใช้ปฏิกรณ์แบบเบดนิ่งที่ช่วงของอุณหภูมิ 600 ถึง 900 องศาเซลเซียส และมีอัตราการให้ความร้อนแบบช้าเท่ากับ 10 องศาเซลเซียสต่อนาที แบบเร็วเท่ากับ 40 ถึง 115 องศาเซลเซียสต่อนาที โดยที่อุณหภูมิสูงได้ปริมาณผลิตภัณฑ์แก๊สสูง และเมื่อใช้อัตราการให้ความร้อนสูง ยิ่งทำให้เกิดผลิตภัณฑ์แก๊สมากขึ้น โดยผลิตภัณฑ์แก๊สมือถือประกอบด้วยหลักคือ แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ (CO_2) แก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ (CO) แก๊สไฮโดรเจน (H_2) และแก๊สไฮโดรคาร์บอน เมื่อเปรียบเทียบระหว่างชีวมวลทั้ง 3 ชนิด พบว่า เส้นใยไม้ให้ผลิตภัณฑ์แก๊สเป็น CO มากกว่า BSG และกากเมล็ดกาแฟ ตามลำดับ แต่กากเมล็ดกาแฟให้ผลิตภัณฑ์แก๊สเป็น CO_2 มากกว่า BSG และเส้นใยไม้ ตามลำดับ เนื่องจากชีวมวลแต่ละชนิดมีองค์ประกอบทางเคมีไม่เหมือนกัน

Asadullah *et al.* (2007) ได้ทำการศึกษากระบวนการไพโรไลซิสของขานอ้อยเพื่อผลิตน้ำมันชีวภาพโดยใช้ปฏิกรณ์แบบเบดนิ่งที่ช่วงของอุณหภูมิ 300 ถึง 600 องศาเซลเซียส อัตราการให้ความร้อน 50 องศาเซลเซียสต่อนาที มีแก๊สไนโตรเจนเป็นแก๊สตัวพาซึ่งมีอัตราการไหล 200 มิลลิลิตรต่อนาที ซึ่งนำแก๊สร้อนผ่านไปยังหน่วยควบแน่นที่อุณหภูมิต่างกัน คือ 60 องศาเซลเซียสและ -5 องศาเซลเซียสตามลำดับ ผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการควบแน่นแบ่งเป็นสองส่วน คือ oil-1 และ oil-2 ตามลำดับ ส่วนแก๊สที่ไม่ควบแน่น คือ คาร์บอนมอนอกไซด์ คาร์บอนไดออกไซด์ มีเทน อีเทน อีthin โพรเพน และโพรพินถูกเก็บไว้ในถังเก็บแก๊สซึ่งนำไปวิเคราะห์ด้วยแก๊สโครมาโตกราฟี ซึ่งผลิตภัณฑ์แก๊สและถ่านชาร์ที่ได้คือ 24.9 และ 9.1 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ส่วนผลิตภัณฑ์น้ำมันชีวภาพรวมสูงสุดคือ 66 เปอร์เซ็นต์ที่อุณหภูมิไพโรไลซิสที่ 500 องศาเซลเซียสและค่าความร้อน คือ 17.25 และ 19.91 เมกะจูลต่อกิโลกรัม ของ oil-1 และ oil-2 ตามลำดับ

Sensoz *et al.* (2006) ศึกษากระบวนการไพโรไลซิสของกากมะกอกในปฏิกรณ์แบบเบดนิ่งซึ่งในการทดลองได้ทำการศึกษาผลกระทบของอุณหภูมิ อัตราการให้ความร้อน ขนาดของอนุภาคและอัตราการไหลของแก๊สตัวพาหรือแก๊สไนโตรเจน ซึ่งในกระบวนการไพโรไลซิสให้ความร้อนในช่วงอุณหภูมิระหว่าง 350-550 องศาเซลเซียส ด้วยอัตราการให้ความร้อน 10 และ 50 องศาเซลเซียสต่อนาที ตามลำดับ ขนาดของอนุภาคและอัตราการไหลของแก๊สตัวพาเปลี่ยนแปลงในช่วง 0.224-1.8 มิลลิเมตร และ 50-200 มิลลิลิตรต่อนาที ตามลำดับ ผลิตภัณฑ์น้ำมันที่ได้จากอุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส ซึ่งเป็นอุณหภูมิที่ให้ค่าร้อยละผลได้ของเหลวสูงสุดเท่ากับ 37.7 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก น้ำมันชีวภาพจากการทดลองมีสูตรอย่างง่ายคือ $\text{CH}_{1.65}\text{O}_{0.25}\text{N}_{0.03}$ มีค่าความร้อน 31.8 เมกะจูลต่อกิโลกรัม ซึ่งชี้ให้เห็นว่ามีค่าพลังงานใกล้เคียงกับน้ำมันปิโตรเลียม ส่วน

ลักษณะทางเคมีของน้ำมันชีวภาพที่ได้จากกากมะกอกอาจจะมีค่าความเป็นไปได้ที่จะใช้เป็นเชื้อเพลิงและสารตั้งต้นในการผลิตสารเคมีต่างๆ

Sensoz and Angin (2008) ได้ทำการไพโรไลซิสเมล็ดดอกคำฝอย ใช้ปฏิกรณ์แบบเบดนิ่ง แบ่งการทดลองเป็น 2 ส่วน ส่วนแรกทำการไพโรไลซิสช่วงอุณหภูมิ 400-600 องศาเซลเซียส อัตราการให้ความร้อน 10, 30, 50 องศาเซลเซียสต่ออนาที ส่วนที่ 2 ไพโรไลซิสที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส อัตราการให้ความร้อน 50 องศาเซลเซียสต่ออนาที ให้อัตราการไหลของไนโตรเจน 50, 100, 150 และ 200 มิลลิลิตรต่ออนาที เมล็ดดอกคำฝอยก่อนนำเข้าปฏิกรณ์ต้องผ่านกระบวนการกดด้วยความร้อน (hot press extraction) เพื่อเป็นการย่อยขนาดอนุภาค เรียก เมล็ดดอกคำฝอยที่ผ่านกระบวนการนี้ว่า safflower seed press cake (SPC) ขนาดอนุภาคประมาณ 1.8 มิลลิเมตร ใช้ปริมาณ SPC 20 กรัม จากผลการทดลองพบว่าที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส อัตราการให้ความร้อน 50 องศาเซลเซียสต่ออนาที ร้อยละผลได้น้ำมันชีวภาพมากที่สุดเท่ากับ 33.8 และที่อุณหภูมิและอัตราการให้ความร้อนนี้ เมื่อให้อัตราการไหลไนโตรเจน 100 มิลลิลิตรต่ออนาที ได้ร้อยละผลได้น้ำมันชีวภาพเท่ากับ 36.1 โดยน้ำหนัก สรุปได้ว่าการไพโรไลซิสโดยใช้ไนโตรเจนเป็นตัวพาทำให้ได้น้ำมันชีวภาพมากกว่าไม่ใช้ตัวพา

Tsai *et al.* (2007) ศึกษาการไพโรไลซิสแบบเร็วของแกลบข้าว ในปฏิกรณ์แบบเบดนิ่ง มีระบบการให้ความร้อนโดยใช้ไฟฟ้า โดยที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส ได้ผลิตภัณฑ์น้ำมันชีวภาพร้อยละ 40 โดยน้ำหนัก ซึ่งมีอัตราการให้ความร้อน 200 องศาเซลเซียสต่ออนาที ระยะเวลาที่ทิ้งไว้ 2 นาที ใช้อุณหภูมิเครื่องควบแน่นเท่ากับ -10 องศาเซลเซียส และชีวมวลมีขนาดอนุภาค 0.5 มิลลิเมตร ซึ่งอัตราการไหลของแก๊สตัวพา (แก๊สไนโตรเจน) ไม่มีผลต่อผลิตผลของน้ำมันที่ได้จากการไพโรไลซิส ทำการวิเคราะห์ผลิตภัณฑ์น้ำมันชีวภาพ และถ่านชาร์ ด้วยเครื่อง elemental analyzer เครื่องวัดค่าความเป็นกรดเบส Bomb calorimeter และ FT-IR ร่วมกับ GC-MS ยืนยันว่าน้ำมันที่ได้จากการไพโรไลซิสมีสารประกอบที่ซับซ้อน ส่วนใหญ่เป็นสารประกอบอะโรมาติก สารประกอบที่มีหมู่คาร์บอนิล และที่เด่นชัดคือ สารประกอบที่มีออกซิเจน (oxygenated compound) ทำให้มีค่าความเป็นกรดเบส และค่าความร้อนต่ำ ต้องทำการปรับปรุงคุณภาพ เพื่อให้ค่าความร้อนสูงขึ้น สามารถนำไปใช้เป็นเชื้อเพลิงในอุตสาหกรรม

Yanik *et al.* (2007) ได้ทำการไพโรไลซิสชีวมวลจากวัสดุเหลือทิ้งจากอุตสาหกรรมการเกษตร 3 ชนิด ได้แก่ ช้างข้าวโพด ฟางข้าว และก้านใบจากต้นออริแกนัม ทำการไพโรไลซิสโดยใช้ปฏิกรณ์แบบฟลูอิดไดซ์เบด (fluidized bed reactor) เส้นผ่านศูนย์กลางภายใน 40 มิลลิเมตร สูง 300

มิลลิเมตร ใช้ในโตรเจนไหล 2 สาย สายแรกไหลไปที่ปฏิกรณ์ สายที่สองไหลไปที่ส่วนของชีวมวล ใช้อัตราการไหล 15-18 มิลลิเมตรต่อนาที การป้อนชีวมวลทำโดยผ่านกรวยที่มีสกรูสำหรับหมุน เปิด-ปิด ปฏิกริยาทำที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส ใช้ชีวมวล 100 กรัม ขนาดอนุภาคไม่เกิน 1 มิลลิเมตร ผลิตภัณฑ์ที่ต้องการคือ ส่วนของของเหลวที่เกิดการกลั่นตัว โดยที่กักเก็บมีอุณหภูมิ 0 องศาเซลเซียส ส่วนของของเหลวแบ่งได้เป็น ส่วนของสารละลาย (aqueous phase) และส่วนของน้ำมัน (oil phase) ซึ่งส่วนที่ละลายน้ำ (water soluble) ส่วนนี้ประกอบไปด้วย น้ำ กรดที่ระเหยได้ง่าย (volatile acid) แอลกอฮอล์ น้ำตาล และส่วนที่ไม่ละลายน้ำ (water insoluble) ประกอบไปด้วย อนุพันธ์ของลิกนิน จากผลการทดลองพบว่า ชั่งข้าวโพดเป็นชีวมวลที่ให้น้ำมันชีวภาพมากที่สุด รองลงมาคือ ก้านออริแกนูม และสุดท้ายคือ ฟางข้าว

การปรับปรุงคุณภาพน้ำมันชีวภาพ

มี 2 เส้นทางหลักในการปรับปรุงน้ำมันชีวภาพที่นำมาพิจารณา

1. การแตกสลายโดยตัวเร่งปฏิกิริยา (catalytic cracking)

เป็นเส้นทางที่พิจารณาว่าไม่ค่อยดี โดยกระบวนการเปลี่ยนแปลงสารป้อนที่มีพวก ออกซิเจนอยู่ (oxygenated compound) ไปเป็นองค์ประกอบที่เล็กลง แต่ผลที่ได้ทำให้มีปริมาณ โคลก (Coke) สูงและมีคุณภาพความเป็นเชื้อเพลิงต่ำ (Zhang *et al.* 2005)

2. การบำบัดโดยไฮโดรเจน (hydrotreatment)

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

การแตกสลายโดยไฮโดรเจน

เป็นกระบวนการที่รุนแรงในกระบวนการบำบัดโดยไฮโดรเจน (hydrotreating) โดยในกระบวนการนี้ ทำการป้อนน้ำมันเข้ามาสัมผัสกับตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีความสามารถเร่งปฏิกิริยาสูงที่อุณหภูมิสูงกว่า 343.3 องศาเซลเซียส และความดันมากกว่า 6.9 เมกะพาสกาล (MPa) โมเลกุลของน้ำมันที่ป้อนเกิดการเปลี่ยนแปลงรูปร่าง และบางโมเลกุลเกิดการแตกออกกลายเป็นโมเลกุลเล็ก สารพวกซัลเฟอร์และไนโตรเจนถูกกำจัดออก ส่วนสารประกอบอะโรมาติกถูกทำให้อิ่มตัวด้วยไฮโดรเจน (Kramer and Levy, 1989)

การกำจัดออกซิเจนออกโดยไฮโดรเจน

การกำจัดออกซิเจนออกโดยไฮโดรเจน (hydrodeoxygenation) เป็นกระบวนการปรับปรุงคุณภาพน้ำมันชีวภาพ ซึ่งเป็นกระบวนการบำบัดโดยไฮโดรเจนด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาวิธีหนึ่ง เป็นเทคนิคที่ดีในการเพิ่มความเสถียรให้กับน้ำมันชีวภาพ โดยการกำจัดออกซิเจนออก (Zhang *et al.*, 2005) โดยทั่วไปแล้ว ปฏิกิริยาไฮโดรดีออกซิจีเนชัน ส่วนใหญ่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่สามารถเร่งปฏิกิริยาการกำจัดกำมะถันออก (hydrodesulfurization) ได้ด้วย ซึ่งวัตถุประสงค์อย่างแรกของการทำปฏิกิริยาไฮโดรดีออกซิจีเนชันของน้ำมันชีวภาพ คือการเพิ่มค่าความร้อนให้กับน้ำมันชีวภาพ โดยการกำจัดโมเลกุลออกซิเจนออกในรูปของน้ำ มีปฏิกิริยาหลักคือ



การทำปฏิกิริยาไฮโดรดีออกซิจีเนชันน้ำมันชีวภาพด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา สามารถทำได้หลายวิธี เช่น ทำในสภาวะอุณหภูมิปานกลาง และความดันไฮโดรเจนสูง ซึ่งกระบวนการที่เกิดขึ้นมี 2 ช่วง โดยช่วงแรกที่มีอุณหภูมิต่ำคือ ช่วงอุณหภูมิ 252-302 องศาเซลเซียส เป็นช่วงที่ทำให้ให้น้ำมันชีวภาพมีความเสถียร ต่อมาช่วงที่สองคือ ช่วงอุณหภูมิ 302-402 องศาเซลเซียส เป็นช่วงที่เกิดปฏิกิริยากำจัดโมเลกุลออกซิเจนออก (Demirbas, 2009) ตัวอย่างตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ เช่น นิกเกิล-โมลิบดีนัม หรือ โคบอลต์-โมลิบดีนัมบนตัวรองรับอลูมินา และมีความสามารถเร่งในรูปของซัลไฟด์มากกว่าในรูปของออกไซด์ (Senol *et al.*, 2007)

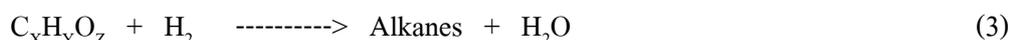
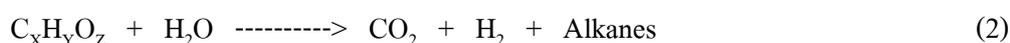
งานวิจัยที่ศึกษาการปรับปรุงคุณภาพน้ำมันชีวภาพ

Demiral and Sensoz (2008) ทำการไพโรไลซิสชีวมวล 2 ชนิดคือ กากของผลมะกอก และผลฮาเซลนัท ร่วมกับตัวเร่งปฏิกิริยา อลูมินาที่ถูกกระตุ้น (activated alumina) และโซเดียมเฟลด์สปาร์ (sodium feldspar) โดยใช้ปฏิกรณ์แบบเบดนิ่ง ปริมาณน้ำมันชีวภาพลดลงเมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งสอง แต่องค์ประกอบในน้ำมันชีวภาพมีปริมาณออกซิเจนลดลง โดยปริมาณออกซิเจนในน้ำมันชีวภาพที่ได้จากกากผลมะกอกเมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งสอง และไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา คือ 17.57, 18.32 และ 21.92 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ตามลำดับ ส่วนจากกากผลฮาเซลนัทคือ 12.58, 12.08 และ 25.56 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ตามลำดับ ค่าอัตราส่วนระหว่างไฮโดรเจนกับคาร์บอนสูงขึ้น และทำให้ค่าความร้อนสูงขึ้น

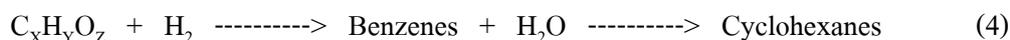
French and Czernik (2009) ใช้ชีวมวล 3 ชนิดคือ เซลลูโลสอไวเซล (avicel) ไม้แอสเพน (aspen) และลิกนิน ไพโรไลซิสในปฏิกรณ์ร่วมกับตัวเร่งปฏิกิริยาประเภทซีโอไลต์ (zeolites) ในช่วงอุณหภูมิ 400-600 องศาเซลเซียส โดยตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ นิกเกิล โคบอลต์ เหล็ก และกาเลียม เคลือบบนซีโอไลต์ ZSM-5 ให้ผลผลิตเป็นไฮโดรคาร์บอนสูงที่สุด แสดงให้เห็นว่า ZSM-5 มีความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาได้ออกซิเจนชั้นสูง แต่ความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาลดลงตามการเพิ่มขึ้นของเวลา เนื่องจากมีโค้ก (coke) มาเกาะอยู่บนตัวเร่งปฏิกิริยา

Fisk *et al.* (2009) ทำการปรับปรุงคุณภาพน้ำมันสังเคราะห์ที่มีองค์ประกอบเหมือนกับน้ำมันที่ได้จากการไพโรไลซิสชีวมวล โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแพลททินัมเคลือบบนตัวรองรับคือ อลูมิเนียมออกไซด์ (Al_2O_3) ไททานเนียมไดออกไซด์ (TiO_2) เซอโคเนียมไดออกไซด์ (ZrO_2) ซิลิกา-อลูมินา ($\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$) ซีเรียมไดออกไซด์ (CeO_2) และซีเรียมเซอโคเนียมไดออกไซด์ ($\text{Ce}_{0.7}\text{Zr}_{0.3}\text{O}_2$) ในปฏิกรณ์แบบถังกวน ที่อุณหภูมิ 350 องศาเซลเซียส ความดันไนโตรเจน 100 ปอนด์ต่อตารางนิ้ว ซึ่งตัวเร่งปฏิกิริยาแพลททินัมเคลือบบนอลูมิเนียมออกไซด์มีความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาได้ออกซิเจนชั้นสูงที่สุดคือ ปริมาณออกซิเจนในน้ำมันสังเคราะห์ลดลงจาก 41.4 เป็น 2.8 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก มีกลไกการเกิดปฏิกิริยาไฮโดรไดออกซิเจนชั้น ดังนี้

Light oxygenates



Aromatics



Gutierrez *et al.* (2009) ศึกษาปฏิกิริยาไฮโดรไดออกซีจีเนชันของ Guaiacol โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะมีตระกูลบนตัวรองรับเซอโคเนียมไดออกไซด์ (ZrO_2) ทั้งโลหะชนิดเดี่ยวและโลหะสองชนิด โดยโลหะที่ใช้คือ โรเดียม (Rh) พาลาเดียม (Pd) และแพลททินัม (Pt) ใช้ปฏิกรณ์แบบถังกวน ที่สภาวะอุณหภูมิ 100 และ 300 องศาเซลเซียส ความดันแก๊สไฮโดรเจน 8 เมกะพาสกาล เวลาเกิดปฏิกิริยา 5 และ 3 ชั่วโมง ตามลำดับ ซึ่งที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส ศึกษาการเกิดกระบวนการไฮโดรจีเนชัน (hydrogenation) จากผลการทดลองพบว่าเมื่อใช้โลหะสองชนิดระหว่างโรเดียม กับ แพลททินัมหรือพาลาเดียม ให้ผลในการเร่งปฏิกิริยาสูงกว่าใช้โลหะแพลททินัมหรือพาลาเดียมตัวเดียว แต่ให้ผลในทางตรงข้ามเมื่อใช้โลหะสองชนิดระหว่างพาลาเดียมกับแพลททินัม ให้ผลในการเร่งปฏิกิริยาดำกว่าใช้โลหะตัวเดียว สำหรับที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส ศึกษาการเกิดกระบวนการไฮโดรไดออกซีจีเนชัน ผลการทดลองแสดงให้เห็นว่าตัวเร่งปฏิกิริยาทุกตัวมีความสามารถเร่งปฏิกิริยาใกล้เคียงกัน ส่วนด้านการเกาะตัวของคาร์บอนบนตัวรองรับ มีความสัมพันธ์กับความสามารถเร่งปฏิกิริยาของตัวโลหะ คือโลหะที่มีความสามารถเร่งปฏิกิริยาสูงทำให้เกิดปฏิกิริยาการแตกตัว (cracking reaction) มาก ส่งผลให้มีการเกาะตัวของคาร์บอนสูง แต่ตัวรองรับเซอโคเนียมไดออกไซด์ ช่วยทำให้มีการเกาะตัวของคาร์บอนบนตัวเร่งปฏิกิริยาน้อยกว่าใช้อลูมิเนียมไดออกไซด์ งานวิจัยนี้ใช้เป็นข้อมูลในการปรับปรุงคุณภาพน้ำมันที่ได้จากการไพโรไลซิสชีวมวลจำพวกไม้

Zhang *et al.* (2005) ศึกษาการนำจีเอโอไปผ่านกระบวนการไพโรไลซิส ในปฏิกรณ์ฟลูอิดไคซ์เบด จากการทดลองได้ปริมาณน้ำมันสูงสุด 70 เปอร์เซ็นต์ ที่อุณหภูมิ 470 องศาเซลเซียส การปรับปรุงคุณภาพน้ำมันใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Co-Mo-P/ Al_2O_3 ในปฏิกรณ์แบบถังกวน (autoclave reactor) จากผลการทดลองสภาวะที่เหมาะสมที่สุดคือ 360 องศาเซลเซียส ระยะเวลาการเกิดปฏิกิริยา 30 นาที และที่ความดัน 2 เมกะพาสกาล น้ำมันชีวภาพที่ผ่านการปรับปรุง มีปริมาณองค์ประกอบคาร์บอนและไฮโดรเจนเพิ่มขึ้นจาก 60.4 และ 6.9 เป็น 87.7 และ 8.9 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก แต่ปริมาณองค์ประกอบออกซิเจนและไนโตรเจนลดลงจาก 41.8 และ 0.9 เป็น 3 และ 0.4 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ส่วนค่าพลังงานความร้อนสูงขึ้นจาก 21.3 เป็น 41.4 เมกะจูลต่อกิโลกรัม และความหนาแน่นมีค่าลดลงจาก 1.12 เป็น 0.93 กรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตร

Nava *et al.* (2009) ศึกษาโครงสร้างของตัวรองรับที่มีผลกับตัวเร่งปฏิกิริยาที่เคลือบโลหะโคบอลต์และโมลิบดีนัม ซึ่งนำไปใช้ในการปรับปรุงคุณภาพน้ำมันชีวภาพ โดยใช้ปฏิกรณ์แบบเบดนิ่งที่อุณหภูมิ 250 องศาเซลเซียส ความดัน 3 เมกะพาสกาล ตัวรองรับ 4 ชนิดคือ SBA-15 SBA-16 DMS-1 และ HMS ลักษณะโครงสร้างเป็นรูพรุนขนาดกลาง (mesoporous) เมื่อพิจารณาในเรื่องความสามารถในการกำจัดออกซิเจนออก พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา CoMo/SBA-16 CoMo/SBA-15 และ CoMo/DMS-1 มีความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาสูงกว่า CoMo/HMS มาก แต่เมื่อพิจารณาองค์ประกอบในน้ำมันชีวภาพ แสดงถึงการเลือกเกิดเป็นผลิตภัณฑ์ที่ต้องการ ตัวเร่งปฏิกิริยา CoMo/SBA-16 เป็นตัวที่ให้ผลดีที่สุด

Kubicka and Kaluza (2009) ศึกษากระบวนการดีออกซิจีเนชัน (deoxygenation) ของน้ำมันจากเมล็ดเรพ (rapeseed) โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะนิกเกิล โมลิบดีนัม และนิกเกิลกับโมลิบดีนัมเคลือบบนอลูมินา (Al_2O_3) ในปฏิกรณ์แบบเบดนิ่งใช้อุณหภูมิ 260 ถึง 280 องศาเซลเซียส ความดัน 3.5 เมกะพาสกาล ผลการทดลองแสดงความสามารถเร่งปฏิกิริยาดีออกซิจีเนชันของตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นดังนี้ $NiMo/Al_2O_3 > Mo/Al_2O_3 > Ni/Al_2O_3$ ต่อมาทำการศึกษาเส้นทางการเกิดปฏิกิริยา เมื่อใช้โลหะนิกเกิลเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเกิดปฏิกิริยาคาร์บอกซิเลชัน (decarboxylation) ของกรดไขมันที่เป็นผลิตภัณฑ์ตัวกลางจากปฏิกิริยาดีออกซิจีเนชันของไตรกลีเซอไรด์ แต่สำหรับโลหะโมลิบดีนัมเกิดปฏิกิริยาดีออกซิจีเนชันของไตรกลีเซอไรด์ไปเป็นไฮโดรคาร์บอน ซึ่งเมื่อนำโลหะทั้งสองมาใช้ร่วมกัน โดยให้อัตราส่วนอะตอมระหว่างนิกเกิล และนิกเกิลกับ โมลิบดีนัม เป็น 0.2, 0.3 และ 0.4 ให้ผลเกิดปฏิกิริยาทั้ง คาร์บอกซิเลชัน และดีออกซิจีเนชัน แต่ที่อัตราส่วนต่างๆ ไม่ได้แสดงความแตกต่างกันเด่นชัด ทั้งในด้านความสามารถในการเร่งปฏิกิริยา และการเลือกเกิด

น้ำมันชีวภาพมีคุณสมบัติความเป็นกรดสูง และมีความสามารถกัดกร่อน ดังนั้น Xu *et al.* (2009) ทำการปรับปรุงคุณภาพน้ำมันชีวภาพ โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาของโลหะนิกเกิลและโมลิบดีนัม เคลือบบนอลูมิเนียมออกไซด์ (Al_2O_3) ในอัตราส่วนของนิกเกิลต่ออลูมิเนียมที่ 2.5/97.5, 5.0/95.0, 7.5/92.5, 10.0/90.0 และ 12.5/87.5 ทำปฏิกิริยาในปฏิกรณ์ถึงกวนที่อุณหภูมิ 200 องศาเซลเซียส และความดันไฮโดรเจน 3 เมกะพาสกาล ผลแสดงให้เห็นว่าตัวเร่งปฏิกิริยา Mo-10Ni/ Al_2O_3 ที่มีอัตราส่วนของ Ni/Al เท่ากับ 10:90 มีความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาเปลี่ยนแปลงกรดอะซิติกมากที่สุดคือ 16.30 เปอร์เซ็นต์ เมื่อนำตัวเร่งปฏิกิริยานี้มาทำการรีดิวส์ ทำให้มีความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาสูงขึ้นเป็น 33.20 เปอร์เซ็นต์ ค่าความเป็นกรดเบส (pH) ของน้ำมันชีวภาพเพิ่มขึ้นจาก 2.16 เป็น 2.84 และปริมาณธาตุไฮโดรเจนเพิ่มขึ้นจาก 6.61 เป็น 6.93 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก

Pham *et al.* (2009) วิเคราะห์ประสิทธิภาพของโลหะแพลททินัม (Pt) พาลาเดียม (Pd) และทองแดง (Cu) บนตัวรองรับซิลิกา ที่มีผลต่อปฏิกิริยาไฮโดรไดออกซีจีเนชัน และปฏิกิริยาไฮโดรจีเนชันของ 2-เมทิล-2-เพนทีนอล ทดลองในปฏิกรณ์แบบเบดนิ่ง ที่อุณหภูมิ 200-400 องศาเซลเซียส ภายใต้ความดันบรรยากาศ ใช้แก๊สไฮโดรเจนเป็นแก๊สพา โดยที่อุณหภูมิ 200 องศาเซลเซียส โลหะแพลททินัม และพาลาเดียมแสดงความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาไฮโดรจีเนชันที่พันธะคู่ระหว่างคาร์บอนกับคาร์บอน (C=C) แต่ในทางตรงข้ามโลหะทองแดง ทำให้เกิดปฏิกิริยาไฮโดรจีเนชันที่พันธะคู่ระหว่างคาร์บอนกับออกซิเจน (C=O) ต่อมาที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส พบว่าเกิดปฏิกิริยาไฮโดรไดออกซีจีเนชันมากกว่าที่อุณหภูมิ 200 องศาเซลเซียส ซึ่งปฏิกิริยาไฮโดรไดออกซีจีเนชันของโลหะแพลททินัม และพาลาเดียม เกิดการกำจัดออกซิเจนออกโดยทำให้หมู่คาร์บอนิลของสารตั้งต้นหลุดออก แต่โลหะทองแดงทำการกำจัดออกซิเจนออกในรูปของน้ำ ช่วยทำให้ไม่สูญเสียโมเลกุลคาร์บอน ซึ่งเป็นประโยชน์ในการผลิตเชื้อเพลิง

Toba *et al.* (2010) ศึกษาปฏิกิริยาไฮโดรไดออกซีจีเนชันของน้ำมันพืชใช้แล้ว และไขมันที่ดักจับได้ในอุตสาหกรรม ด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา NiMo/Al₂O₃, CoMo/Al₂O₃, NiW/Al₂O₃ และ NiMo/B₂O₃-Al₂O₃ ในปฏิกรณ์แบบถังกวน ที่อุณหภูมิ 250-350 องศาเซลเซียส ความดันไฮโดรเจน 7 เมกะพาสคาล ใช้เวลา 3 ชั่วโมง ซึ่งอุณหภูมิที่ใช้ในการทำปฏิกิริยามีผลต่อผลิตภัณฑ์ที่ได้ โดยที่อุณหภูมิมากกว่า 300 องศาเซลเซียส เกิดปฏิกิริยาไฮโดรไดออกซีจีเนชันได้สมบูรณ์มากกว่าที่อุณหภูมิต่ำ (250°C) ซึ่งอุณหภูมิ 350 องศาเซลเซียส เป็นอุณหภูมิที่เหมาะสมในการทำปฏิกิริยาไฮโดรไดออกซีจีเนชันมากที่สุด และตัวรองรับ B₂O₃-Al₂O₃ มีความเป็นกรดมากกว่า Al₂O₃ ทำให้มีความสามารถเร่งปฏิกิริยาสูงกว่าด้วย ทางด้านโลหะที่มีผลต่อการเกิดปฏิกิริยา พบว่าโลหะทั้งสแตน ทำให้เกิดปฏิกิริยาการกำจัดออกซิเจนออก ผ่านปฏิกิริยาดิคาร์บอกซีเลชัน หรือปฏิกิริยาดิคาร์บอนิลเลชัน แต่เมื่อเปรียบเทียบความสามารถเร่งปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยา พบว่า NiW/Al₂O₃ มีความสามารถเร่งปฏิกิริยาไฮโดรไดออกซีจีเนชันของน้ำมันพืชใช้แล้วมากที่สุด ทำให้ผลิตภัณฑ์ที่ได้ออกมา ไม่มีสารประกอบพวกแอลกอฮอล์ กรดไขมันอิสระ และเอสเทอร์สายโซ่ยาวเหลืออยู่

Priecel *et al.* (2010) ทำปฏิกิริยาไดออกซีจีเนชันน้ำมันชีวภาพจากเมล็ดเรพด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา NiMo/Al₂O₃ โดยตัวรองรับที่ใช้มี 2 ลักษณะ ดังนี้ ลักษณะที่หนึ่งอลูมินา (Al₂O₃) ทั่วไป มีพื้นที่ผิว 192.7 ตารางเมตรต่อกรัม และปริมาตรรูพรุน 0.3598 ลูกบาศก์เซนติเมตรต่อกรัม ลักษณะที่สองอลูมินารูพรุนขนาดกลาง มีพื้นที่ผิว 272.57 ตารางเมตรต่อกรัม และปริมาตรรูพรุน 0.8402 ลูกบาศก์เซนติเมตรต่อกรัม พบว่าเมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา NiMo/Al₂O₃ รูพรุนขนาดกลาง ทำให้ค่าการเปลี่ยนแปลง (conversion) ของน้ำมันชีวภาพจากเมล็ดเรพสูงขึ้น เนื่องจากอลูมินารูพรุนขนาดกลาง

มีพื้นที่ผิว และปริมาตรรูพรุนสูงกว่าลูมินาทั่วไป ทำให้ความสามารถเร่งปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาสูงขึ้นตามไปด้วย

ตัวเร่งปฏิกิริยา

แบ่งชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยาได้เป็น 2 แบบใหญ่ๆ ดังนี้

1. ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบเอกพันธ์ (homogeneous catalysts)

คือตัวเร่งปฏิกิริยาที่อยู่ในสถานะเดียวกับสารที่ทำปฏิกิริยา ไม่ว่าจะเป็นแก๊สหรือของเหลว ตัวอย่างเช่นปฏิกิริยาในสิ่งมีชีวิตที่เร่งด้วยเอนไซม์ และปฏิกิริยาในสารละลาย ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบเอกพันธ์มักเป็น โมเลกุลที่มีตำแหน่งสำหรับเร่งปฏิกิริยาอย่างชัดเจน ทำให้ง่ายต่อการศึกษา แต่มีข้อเสียคือมักสลายตัวหรือเสถียรภาพในสถานะที่ใช้ความร้อนหรือความดัน เนื่องจากตัวเร่งปฏิกิริยาแบบเอกพันธ์อยู่ใน วัฏภาคเดียวกับสารตั้งต้น จึงมีข้อดีคือประสิทธิภาพการเร่งปฏิกิริยาสูง และสามารถเลือกให้เร่งปฏิกิริยาที่ต้องการได้ง่ายกว่า อีกทั้งสถานะการทดลองที่ใช้ไม่รุนแรง สามารถศึกษากลไกของปฏิกิริยาได้ง่ายกว่าด้วยเทคนิคทางสเปกโทรสโกปีต่างๆ และไม่มีปัญหาเกี่ยวกับการแพร่ของสารตั้งต้น ไปหาตัวเร่งปฏิกิริยาเนื่องจากอยู่ในวัฏภาคเดียวกัน

แต่มีข้อเสียคือการแยกตัวเร่งปฏิกิริยาออกจากสารตั้งต้นและผลิตภัณฑ์ทำได้ยาก วิธีการที่ใช้ส่วนใหญ่คือการกลั่นหรือการสกัดด้วยตัวทำละลาย และการนำตัวเร่งปฏิกิริยากลับมาใช้ใหม่ทำได้ยากกว่า และอายุการใช้งานของตัวเร่งปฏิกิริยาแบบเอกพันธ์นั้นสั้นกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธ์

2. ตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธ์ (heterogeneous catalysts)

ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธ์ คือตัวเร่งปฏิกิริยาที่อยู่ในสถานะแตกต่างจากสารที่ทำปฏิกิริยา เช่นตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นของแข็ง สารตั้งต้นและผลิตภัณฑ์เป็นแก๊สหรือของเหลว การใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธ์พบได้ในอุตสาหกรรมหลาย ๆ อย่าง เช่น ปฏิกิริยาไฮโดรจีเนชัน เชื้อเพลิง เส้นใยสังเคราะห์ ตัวทำละลาย เนื่องจากสามารถแยกตัวเร่งปฏิกิริยาออกจากสารผลิตภัณฑ์และสารตั้งต้นที่เหลือได้ง่ายกว่าระบบที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบเอกพันธ์ ข้อดีของตัวเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธ์คือ สามารถแยกสารตั้งต้นและผลิตภัณฑ์ออกจากตัวเร่งปฏิกิริยาได้ง่าย สามารถใช้ได้

ในสภาวะที่อุณหภูมิ และ/หรือ ความดันสูงได้ ตัวเร่งปฏิกิริยามืออายุการใช้งานที่ยาวนาน และอาจนำกลับมาใช้ได้ง่ายกว่า แต่มีข้อเสียคือใช้สภาวะของปฏิกิริยาสูงและมีปัญหาเกี่ยวกับการแพร่ของสารตั้งต้นไปหาตัวเร่งปฏิกิริยาเนื่องจากอยู่ในวัฏภาคที่แตกต่างกัน

การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะบนตัวรองรับ

การทำให้ออกไซด์กระจายตัวบนตัวรองรับเป็นวิธีการที่นิยมมาก สามารถทำได้ 4 วิธีคือการตกตะกอน การดูดซับ การแลกเปลี่ยนไอออน และการทำให้จุ่มจุ่ม (impregnation) แต่ละวิธีมีข้อดีข้อเสีย ซึ่งต้องพิจารณาจากการใช้งาน

1. การตกตะกอน

การตกตะกอนคือการทำให้เกิดปฏิกิริยาระหว่างฟองอนุภาคของตัวรองรับกับเกลือของสารละลายซึ่งอาจจะเป็นออกซาลेट ในเตรต ซัลเฟต หรือคลอไรด์ ในตัวกลางที่เป็นเบส เช่น NaOH, KOH, NH₄OH, NaCO₃ หรือ NaHCO₃ ทำให้ได้ไฮดรอกไซด์หรือคาร์บอเนตของโลหะที่ไม่ละลายในน้ำสารเหล่านี้สามารถเปลี่ยนเป็นออกไซด์ได้โดยการให้ความร้อน การตกตะกอนเหมาะกับการเตรียมเพื่อให้มีปริมาณโลหะ (loading) ขององค์ประกอบกัมมันต์ประมาณ 10-20% ถ้าต้องการปริมาณที่ต่ำกว่านี้ ควรพิจารณาใช้วิธีอื่น

2. การดูดซับ

คือการนำเอาวัสดุที่เป็นตัวรองรับมาแช่ในสารละลายเกลือที่มีความเข้มข้นที่เหมาะสมกับการดูดซับ การดูดซับเป็นวิธีการที่เหมาะสมเมื่อต้องการปริมาณองค์ประกอบกัมมันต์ต่ำ ข้อเสียของเทคนิคการดูดซับคือปริมาณที่ทำให้เกิดการอิ่มตัวมีค่าต่ำ ตัวอย่างเช่น ในสารละลายนิกเกิล และอะลูมินา สามารถเตรียมให้มีปริมาณโลหะได้เพียง 2-3% เท่านั้น การดูดซับหลายครั้งจะทำให้ได้ปริมาณโลหะที่สูงขึ้น แต่ต้องใช้เวลามาก ซึ่งการใช้วิธีอื่นอาจจะเหมาะกว่า โดยทั่วไปการดูดซับไอออนิกจะมีสมดุล (equilibrium) เกิดขึ้นดังนี้

สมดุลสำหรับไอออนบวก (C⁺) โดย S คือหมู่ฟังก์ชัน



และ สมดุลสำหรับ ไอออนลบ (A⁻)



3. การแลกเปลี่ยนไอออน

เหมือนกับการดูดซับแบบไอออนนิค ต่างกันเพียงแต่มีการแลกเปลี่ยนไอออนเกิดขึ้น นอกเหนือจาก โปรตอน ไอออนที่มีประจุต่ำ เช่น Na⁺ จะแลกเปลี่ยนกับไอออนที่มีประจุสูงกว่า เช่น Ni²⁺ และมีสมมูลเกิดขึ้นดังนี้ (S คือหมู่ฟังก์ชันใด ๆ)



การแลกเปลี่ยนไอออนจะเกิดขึ้นได้ดี เมื่อ ไอออนตัวใหม่ที่เข้ามาแทนที่สามารถจับกับตัวรองรับได้แข็งแรงกว่าไอออนเดิม ส่วนใหญ่เมื่อพูดถึงการแลกเปลี่ยนไอออน เรามักจะนึกถึงการแช่ตัวรองรับลงในสารละลายของเกลือของโลหะที่ต้องการแลกเปลี่ยน แล้วรอจนได้ปริมาณการแลกเปลี่ยนที่ต้องการ ข้อดีของการแลกเปลี่ยนไอออนคือจะได้การกระจายตัวของไอออนโลหะที่เป็นเนื้อเดียว แต่การแลกเปลี่ยนมีข้อจำกัดเนื่องจากต้องใช้เวลาานาน และเมื่อการแลกเปลี่ยนอิ่มตัวแล้วจะไม่สามารถเพิ่มปริมาณไอออนได้อีก

4. การทำให้ชุ่มชุ่ม (impregnation)

เป็นเทคนิคที่ง่ายและสะดวกที่สุด เพราะเป็นการจับตัวรองรับโดยตรงจุดประสงค์คือการเติมรูพรุนด้วยสารละลายเกลือของโลหะที่มีความเข้มข้นเพียงพอสำหรับค่าปริมาณโลหะที่ต้องการ สารละลายที่ใช้ต้องมีปริมาณที่เติมรูพรุนได้พอดี เรียกว่าค่า Incipient wetness เนื่องจากความหลากหลายของขนาดและรูปร่างของรูพรุน จึงเป็นการยากที่จะหาสภาพที่เหมาะสมที่สุดของรูพรุนแต่ละแบบ ต้องทำการทดลองเพื่อหาอัตราที่เหมาะสมที่สุด

การคัลไซน์เป็นขั้นตอนหนึ่งที่สำคัญ เพราะถ้าตัวเร่งปฏิกิริยาเจอกับความชื้นในอากาศ ผลึกในรูพรุนอาจจะละลายในน้ำที่เกิดการควบแน่นได้ การคัลไซน์เป็นการเปลี่ยนเกลือโลหะให้อยู่ในรูปของโลหะหรือออกไซด์ และจะหยุดการกระจายของสารละลายได้ (วิทยา, 2547)

ซิลิกา

ซิลิกามีสูตรทั่วไปคือ SiO_2 ประกอบด้วย อะตอมซิลิกอนจับอยู่กับอะตอมออกซิเจนจำนวน 4 อะตอม ซึ่งใช้ร่วมกับอะตอมอื่น ซิลิกาเป็นสารที่เฉื่อย ไม่มีพิษ ใช้เป็นตัวดูดความชื้น ตัวดูดซับ และใช้เป็นวัสดุในการบรรจุคอลัมน์ในโครมาโตกราฟี โดยซิลิกาที่มีความเป็นผลึกสูง เช่น ควอทซ์

ซิลิกามีหลายรูป แต่โครงสร้างที่มีความพรุนมาก ได้แก่ ซิลิกาเจล ซึ่งเตรียมได้จากสารละลายโซเดียมซิลิเกตเรียกว่า วอเตอร์กลาส ซึ่งประกอบด้วย Na_2SiO_4 และ Na_2SiO_3 เมื่อทำให้เปลี่ยนเป็นกรดซิลิก (silicic acid) ซึ่งมีสูตรคือ $\text{Si}(\text{OH})_4$ และเกิดการพอลิเมอไรเซชันเกิดพันธะ Si-O-Si ขึ้น กลายเป็นซิลิกาที่มีน้ำ (hydrated silica) อย่างรวดเร็ว ทำการกำจัดโมเลกุลของน้ำออกไปได้โดยการให้ความร้อน ได้ผลิตภัณฑ์สุดท้ายคือ ซิลิกาพรุน (porous silica) หรือซิลิกาเจล ซึ่งที่ผิวหน้าประกอบไปด้วยหมู่ไฮดรอกซิล (silanol groups, Si-OH) ยังมีซิลิกาในรูปอื่นๆ เช่น ซิลิกาที่อยู่ในรูปคอลลอยด์ (colloidal silica) ไซลิกาเกอร์ ซิลิกาที่ได้จากเปลือกไดอะตอม (diatomaceous earth) และ ฟูมซิลิกา (fumed silica) เป็นซิลิกาที่มีความบริสุทธิ์สูงแต่ไม่มีความพรุน

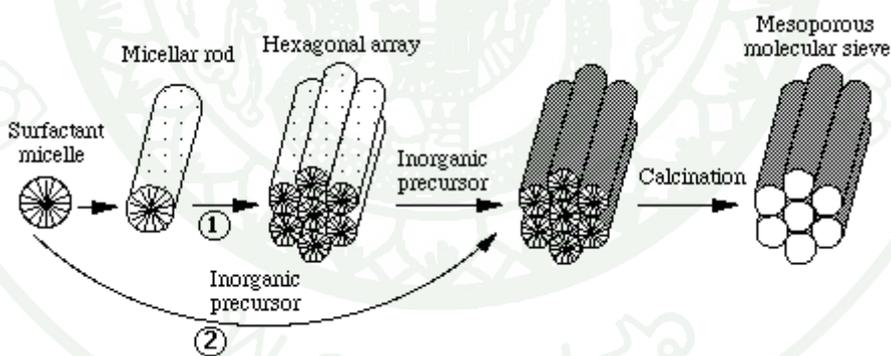
เมื่อเปรียบเทียบระหว่างอะลูมินากับซิลิกา อะลูมินาสามารถละลายได้ในกรดหรืออ่อนนุ่มลงในสภาวะที่เป็นกรด ในขณะที่ซิลิกามีความเสถียรและเฉื่อยในระหว่างการแคลไซน์ ตัวอย่างปฏิกิริยาที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีซิลิกาเป็นตัวรองรับ เช่น ปฏิกิริยาไดเมทิลเอซีลของเอซีลีน การออกซิเดชันของพโรพิลีน การเลือกเติมไฮโดรเจนในฟินอลเพื่อให้ได้ไซโคลเฮกซะนอล เป็นต้น

ซิลิกาที่มีรูพรุนขนาดกลาง

หลังจากมีการค้นพบวัสดุใหม่ที่มีรูพรุนขนาดกลาง (mesoporous) เช่น M41S และ FSM-16 ได้มีการศึกษาวัสดุดังกล่าวอย่างกว้างขวาง ซึ่งวัสดุดังกล่าวเป็นสารประกอบซิลิเกตที่มีการจัดเรียงตัวของรูพรุนอย่างเป็นระเบียบโดยมีขนาดรูพรุนระหว่าง 20-100 Å แต่ส่วนใหญ่เตรียมได้มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางรูพรุนเฉลี่ยเท่ากับ 20-45 Å มีความหนาของผนังรูพรุนประมาณ 6-10 Å และมีความเสถียรต่ออุณหภูมิถึง 800-900 องศาเซลเซียส สมบัติของวัสดุซิลิเกตที่มีรูพรุนขนาดกลางนี้มีประโยชน์มาประยุกต์ใช้ในด้านเร่งปฏิกิริยา ซึ่งมีสมบัติดังนี้ มีพื้นที่ผิวสูงประมาณ 300-1300 ตารางเมตรต่อกรัม มีปริมาตรรูพรุน 0.5-2.1 ลูกบาศก์เซนติเมตรต่อกรัม รูพรุนมีการจัดเรียงที่เป็นระเบียบ โดยขนาดรูพรุนประมาณ 20-100 Å นอกจากนี้การแทนที่อะตอมซิลิกอนในโครงสร้างของผนังโดยอะตอมที่มีวาเลนซ์อิเล็กตรอนเป็น 3 หรือ 4 ก็สามารถทำได้ ซึ่งการเปลี่ยนแปลง

ดังกล่าวช่วยเพิ่มความเป็นกรดแบบบรอนสเตด ซึ่งทำให้วัสดุเหล่านี้น่าสนใจในการนำมาทำตัวเร่งปฏิกิริยา ทั้งยังมีองค์ประกอบที่เป็นทรงหกเหลี่ยมของหมู่ SiO_4 ตลอดแนวโครงสร้าง ดังนั้นวัสดุเหล่านี้จึงแสดงพีคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (XRD) เฉพาะในมุมต่ำๆ ในช่วงประมาณ 1-10 องศา โดยมุมต่ำสุดที่วัดได้คือประมาณ 2 องศา พีคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์เกิดจากการกระเจิงของรังสีจากผนังของรูพรุนที่มีขนาดสม่ำเสมอ กล่าวคือมีสถานะเป็นคาบของแลตทิซ (lattice periodicity) ไม่สูงนัก

MCM-41 (mobile crystalline material-41) มีองค์ประกอบของซิลิกา (SiO_2) เป็นหลักสังเคราะห์ได้ครั้งแรกโดย Dow Chemical, 1990 สามารถสังเคราะห์ได้หลายวิธี เช่น การทำปฏิกิริยาของอัลคิลไตรเมทิลแอมโมเนียมเฮไลด์ซึ่งใช้เป็นสารตั้งผิวกับโซเดียมซิลิเกตเตตระเอชอกซีซิลิเกต (TEOS) หรือฟลูมซิลิกา ซึ่งใช้เป็นแหล่งซิลิกา โดยระหว่างการสังเคราะห์มีการปรับค่าความเป็นกรดเบสให้มีสถานะความเป็นเบส มีสถานะการทำปฏิกิริยาที่ 100-150 องศาเซลเซียส โดยมีเวลาบ่ม (aging time) ระหว่าง 24-144 ชั่วโมง ซึ่งในระหว่างการบ่มจะเกิดการจัดเรียงตัวของโครงสร้างมีลักษณะการจัดเรียงตัวเป็นทรงหกเหลี่ยม หลังจากนั้นนำไปทำการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 500-600 องศาเซลเซียส เพื่อกำจัดสารตั้งผิวออก ขั้นตอนดังแสดงในภาพที่ 1



ภาพที่ 1 กระบวนการจัดเรียงตัวโครงสร้างของ MCM-41

MCM-41 มีขนาดและรูปร่างอนุภาคแต่ละอนุภาคใกล้เคียงกัน ขนาดของรูพรุนอยู่ในช่วง 1.6-10 นาโนเมตร ซึ่งทำการยืนยันโครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยาโดยการวัดความเป็นผลึกด้วยเทคนิค XRD ได้สเปกตรัมคือ มีพีคใหญ่ที่ 2.4 องศา และพีคเล็กๆ ระหว่าง 4-6 องศา ซึ่งเป็นสเปกตรัมของ MCM-41 ที่มีผู้รายงานไว้ และมีลักษณะรูปร่างเป็นทรงกระบอกผิวขรุขระ แต่นักวิจัยบางคนเสนอความเห็นว่าเป็นรูปทรงตัดขวางของหกเหลี่ยม เมื่อทำการวิเคราะห์โครงสร้าง

MCM-41 โดยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (transmission electron microscope, TEM) แสดงให้เห็นว่ารูพรุนมีลักษณะเป็นรูปทรงหกเหลี่ยมเรียงตัวกันอย่างเป็นระเบียบ ซึ่งการมีรูพรุนหกเหลี่ยมช่วยทำให้ระยะห่างระหว่างรูพรุนน้อยลง และมีขนาดของรูพรุนแตกต่างกันน้อย (Maddox *et al.*, 1997)

เหตุผลที่เลือกใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา MCM-41 ในงานวิจัยนี้

1. มีขนาดรูพรุนใหญ่ และสามารถควบคุมขนาดรูพรุนได้ ด้วยเหตุนี้ทำให้สามารถเป็นที่รองรับโมเลกุลของสารที่มีขนาดใหญ่ได้มากกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาอื่น
2. มีพื้นที่ผิวสูง เหมาะแก่การใช้เป็นตัวรองรับ (support) ในการเติมโลหะ
3. มีการกระจายของขนาดรูพรุนน้อย และรูพรุนไม่มีการเชื่อมต่อกัน ซึ่งเป็นลักษณะที่ดีมากในการเป็นตัวดูดซับ

งานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา MCM-41

Nilsen *et al.* (2007) วิเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา Al-MCM-41 และ Me-Al-MCM-41 (Me คือ โลหะเหล็ก ทองแดง และสังกะสี) โดยมีอัตราส่วนซิลิคอน (Si) กับอลูมิเนียม (Al) เท่ากับ 20 ในกระบวนการไพโรไลซิส ชีวมวลที่มีไม้เป็นพื้นฐานใช้ปฏิกรณ์แบบเบดนิ่ง ผลแสดงว่าเมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาปริมาณส่วนวิทยาศาสตร์อินทรีย์ และปริมาณ โคลก (coke) ลดลง เมื่อเปรียบเทียบกันระหว่างตัวเร่งปฏิกิริยา Zn-Al-MCM-41 มีปริมาณโคลกเกิดขึ้นน้อยที่สุด ต่อมาได้นำผลิตภัณฑ์ของเหลวส่วนวิทยาศาสตร์อินทรีย์มาวิเคราะห์ห้องค์ประกอบ พบว่าเมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา ทำให้มีสารพวกฟีนอล (phenolics) มากขึ้น แต่สารพวกกรด (acids) แอลกอฮอล์ (alcohols) คาร์บอนิล (carbonyls) และสารโมเลกุลใหญ่ มีค่าลดลง โดย Fe-Al-MCM-41 ให้ผลมีปริมาณสารพวกฟีนอลมากที่สุด ส่วน Zn-Al-MCM-41 ให้ปริมาณสารพวกฟีนอลน้อยที่สุด

Antonakou *et al.* (2006) ศึกษาตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีรูพรุนขนาดกลางจำพวก Al-MCM-41 โดยพิจารณาความแตกต่างของอัตราส่วนซิลิกาต่ออลูมินา และโลหะ 3 ชนิดที่เคลือบบน Al-MCM-41 คือ Cu-Al-MCM-41, Fe-Al-MCM-41 และ Zn-Al-MCM-41 ทำการทดลองไพโรไลซิสชีวมวลโดยใช้ปฏิกรณ์แบบเบดนิ่ง เมื่อเปรียบเทียบระหว่างใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Al-MCM-41 กับไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา พบว่าใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาได้ผลิตภัณฑ์ที่มีคุณภาพดีกว่า ต่อมาพิจารณาอัตราส่วนของซิลิกา กับอลูมินา ที่อัตราส่วนต่ำให้ผลิตภัณฑ์เป็นของเหลว และมีสารอะโรมาติกเป็นองค์ประกอบ

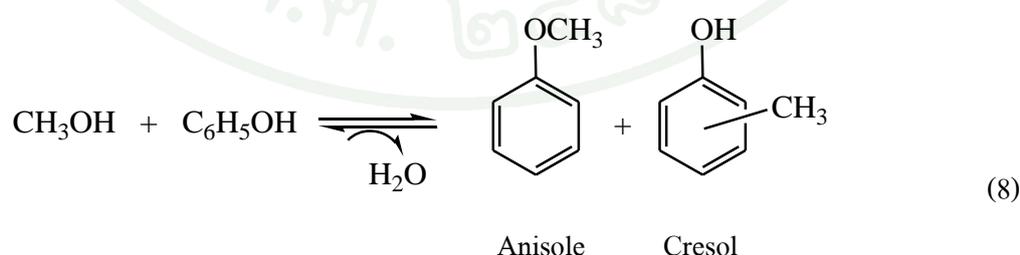
มากกว่าที่อัตราส่วนสูง สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาเมื่อเคลือบโลหะเหล็ก (Fe) และทองแดง (Cu) ให้ผลิตภัณฑ์เป็นฟีนอลมาก สำหรับผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นที่ได้จากการไพโรไลซิส พบว่ามีความเข้มข้นของไฮโดรเจนมากขึ้น เมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Cu-MCM-41

ปฏิกิริยาอัลคิเลชัน

ปฏิกิริยาอัลคิเลชัน เป็นปฏิกิริยาการแทนที่อะตอมของไฮโดรเจนในอินทรีย์สารประกอบด้วยกลุ่มอัลคิล เช่น การเติมพาราฟินลงในโอเลฟิน วิธีการทั่วไปในการเตรียมอัลคิลอะโรมาติกคือปฏิกิริยาฟีเคิล-คราฟท์ของโอเลฟินเฮไลด์ และแอลกอฮอล์ โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธ์ คือ กรดลิวอิส (Lewis acids) (AlCl_3 , FeCl_3 , BF_3 , ZnCl_2 , TiCl_4 และ ZrCl_4) หรือกรดบรอนสเตด (Bronstead acids) เช่น กรดพอลิฟอสฟอริก กรดซัลฟิวริก กรดไฮโดรคลอริก และกรดฟลูออริก (Bokade and Yadav, 2008) ซึ่งตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธ์มีข้อเสีย คือ เกิดปฏิกิริยารุนแรง มีความสามารถกัดกร่อนสูง เสี่ยงต่อการเกิดอันตราย และทำให้เกิดมลพิษต่อสิ่งแวดล้อม แต่ตัวเร่งปฏิกิริยากรดที่เป็นของแข็ง หรือตัวเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธ์นั้น มีข้อดีมากมาย ดังนี้ สามารถเกิดปฏิกิริยาที่อุณหภูมิไม่สูง มีความสามารถในการเลือกเกิดสูง และง่ายต่อการแยกออกหลังจากเกิดปฏิกิริยา ทำให้ไม่มีสิ่งปนเปื้อนกับผลิตภัณฑ์สุดท้าย (Yadav and Nair, 1999) แสดงตัวอย่างปฏิกิริยาอัลคิเลชัน ดังนี้

ปฏิกิริยาอัลคิเลชันระหว่างฟีนอลกับเมทานอล

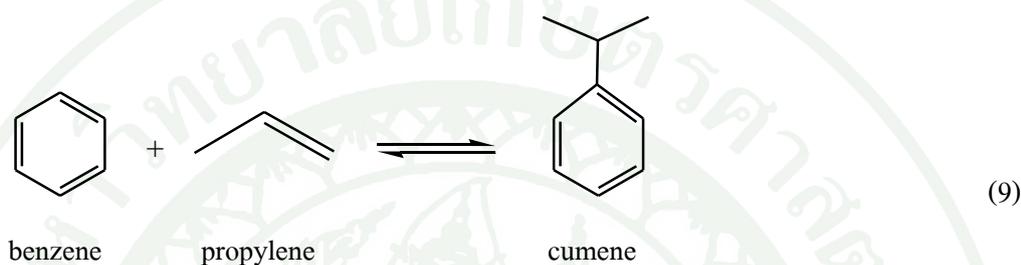
ปฏิกิริยาอัลคิเลชันระหว่างฟีนอลกับเมทานอลมีปฏิกิริยาที่เกิดแข่งขันกัน 2 ปฏิกิริยา คือ ออกซิเจนเมทิลเลชัน และคาร์บอนเมทิลเลชัน (O- and C-methylation) ทำให้ได้ผลิตภัณฑ์จากปฏิกิริยาทั้งสองเป็น แอนนิซอล (anisole) และคิซอล (cresol) ตามลำดับ แสดงปฏิกิริยาดังนี้



ผลิตภัณฑ์ที่เกิดจากปฏิกิริยาทั้งสอง เป็นสารตั้งต้นสำคัญที่ใช้ในการสังเคราะห์เรซิน ยา เครื่องสำอาง และสีสำหรับย้อม

ปฏิกิริยาอัลคิเลชันระหว่างเบนซีนกับพรอพิลีน

ผลิตภัณฑ์ที่ได้จากปฏิกิริยาอัลคิเลชันระหว่างเบนซีนกับพรอพิลีนคือ คิวมิน (cumene) หรือไอโซพรอพิลเบนซีน (isopropyl benzene) ซึ่งคิวมินเป็นสารตั้งต้นที่ใช้ในอุตสาหกรรมปิโตรเลียมในการผลิตฟีนอล โดยทั่วโลกมีความต้องการใช้คิวมินถึง 60 ล้านปอนด์ต่อปี ซึ่งตัวเร่งปฏิกิริยาหลักที่ใช้ในการผลิตคิวมินคือตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ แสดงปฏิกิริยาดังนี้ (Jansang., 2008)



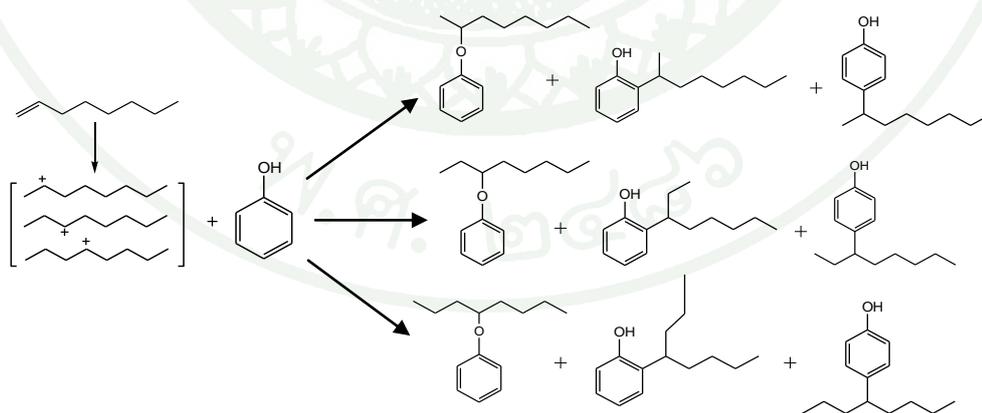
เมื่อพิจารณาการปรับปรุงคุณภาพน้ำมันชีวภาพโดยปฏิกิริยาอัลคิเลชัน ซึ่งโดยทั่วไปตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยากรดของแข็งที่นิยมใช้ศึกษาปฏิกิริยาอัลคิเลชันอย่างแพร่หลาย เนื่องจากมีความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาสูง เกิดปฏิกิริยาได้ในสภาวะบรรยากาศ แต่มีการกระจายของโมเลกุลไฮโดรคาร์บอนค่อนข้างสูง ทำให้มีองค์ประกอบไฮโดรคาร์บอนที่มีโมเลกุลใหญ่อยู่ด้วย ซึ่งเป็นสิ่งที่น้ำมันเชื้อเพลิงไม่ต้องการ ดังนั้นจึงต้องเลือกตัวเร่งปฏิกิริยาที่ให้ปริมาณผลผลิตสูง และมีการกระจายของโมเลกุลไฮโดรคาร์บอนต่ำ

โดยตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีความน่าสนใจ และเลือกมาใช้คือ เซอร์โคเนียซัลเฟต (SO_4/ZrO_2) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีความเป็นกรดสูงมาก (superacid catalyst) และถูกนำมาใช้ศึกษาปฏิกิริยาสำคัญมากมายในอุตสาหกรรม เช่น ปฏิกิริยาฟิเคิล-คราฟท์อัลคิเลชัน และเอซิลเลชัน ไนเตรชัน (nitration) เอสเทอริฟิเคชัน (esterification) อีเทอร์ิฟิเคชัน (etherification) ดีไฮเดรชัน (dehydration) แครกกิ่ง (cracking) ไอโซเมอไรเซชัน (isomerization) และโอลิโกเมอไรเซชัน (oligomerization) เป็นต้น (Wilson *et al.*, 2003) ตัวเร่งปฏิกิริยาเซอร์โคเนียซัลเฟตยังมีข้อดีอีกคือ ไม่มีความเป็นพิษ และมีความสามารถเร่งปฏิกิริยาสูงที่อุณหภูมิต่ำ แต่มีข้อเสียที่สำคัญคือ เกิดการเสื่อม (deactivation) อย่างรวดเร็วที่อุณหภูมิสูง จึงได้มีการศึกษาเพื่อเพิ่มความสามารถเร่งปฏิกิริยา และความเสถียรให้กับเซอร์โคเนียซัลเฟต โดยการเติมโลหะ (Fe, Mn, Cr and Pt) แต่ในบางงานวิจัย การผสมพวกออกไซด์กับเซอร์โคเนียซัลเฟต ทำให้มีความเสถียร และความเป็นกรด มากกว่าการเติมโลหะไปบนเซอร์โคเนียซัลเฟต สารประกอบออกไซด์ที่เลือกมาผสมกับเซอร์โคเนียซัลเฟตมี 3 ชนิด คือ ซิลิกา

(SiO₂) อลูมินา (Al₂O₃) และไททานี (TiO₂) เมื่อผสมอลูมินากับเซอร์โคเนีย พบว่าไอออนของซัลเฟตเกิดปฏิสัมพันธ์ภายในอย่างแข็งแกร่งกับออกไซด์ทั้งสอง ทำให้ความสามารถเร่งปฏิกิริยาและความเสถียรเพิ่มขึ้นด้วย (Reddy *et al.*, 2005)

งานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับปฏิกิริยาอัลคิลเลชัน

Yang *et al.* (2010) ศึกษาการปรับปรุงคุณภาพน้ำมันชีวภาพด้วยตัวเร่งปฏิกิริยากรด โดยใช้ฟินอล น้ำ กรดอะซิติก เมทานอล และ 2-ไฮดรอกซีเมทิลฟูราน เป็นสารตัวแทนน้ำมันชีวภาพทำปฏิกิริยาอัลคิลเลชันกับโอเลฟิน (C8) ซึ่งปฏิกิริยาอัลคิลเลชันของฟินอลมี 2 ลักษณะคือ ออกซิเจน-อัลคิลเลชัน (O-alkylation) และคาร์บอน-อัลคิลเลชัน (C-alkylation) แสดงปฏิกิริยาดังรูปที่ 2 ตัวเร่งปฏิกิริยาที่นำมาใช้คือ 30%Cs_{2.5}/K10 และ Amberlyst 15 จากผลการทดลองพบว่า เมื่อเพิ่มอุณหภูมิค่าการเปลี่ยนแปลงของฟินอลเพิ่มขึ้น และที่อุณหภูมิต่ำเกิดปฏิกิริยาออกซิเจน-อัลคิลเลชันมากกว่าที่อุณหภูมิสูง ซึ่งตรงกันข้ามกับปฏิกิริยาคาร์บอน-อัลคิลเลชัน เมื่อพิจารณาปฏิกิริยาอัลคิลเลชันของฟินอลในขณะที่มีน้ำ กรดอะซิติก และเมทานอล พบว่าทำให้ร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์จากปฏิกิริยาฟินอลลดลง เนื่องจากเกิดปฏิกิริยาแข่งขัน และได้เป็นผลิตภัณฑ์ที่ไม่ต้องการมากขึ้น ทั้งนี้ตัวเร่งปฏิกิริยา 30%Cs_{2.5}/K10 มีความสามารถเร่งปฏิกิริยาในสภาวะที่มีน้ำได้ดีกว่า Amberlyst 15 เพราะน้ำทำให้ Amberlyst 15 เกิดการเสื่อมสภาพ คล้ายกับสภาวะที่มี 2-ไฮดรอกซีเมทิลฟูราน ก็ส่งผลทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งสองเกิดการเสื่อมสภาพเช่นเดียวกัน



ภาพที่ 2 ปฏิกิริยาอัลคิลเลชันของฟินอลกับโอเลฟิน (C8)

Wilson and Williams (2003) ศึกษาการปรับปรุงคุณภาพน้ำมันชีวภาพจากไม้สนด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาเซอร์โคเนียซัลเฟต ซึ่งมีการใช้แอนนิซอล 2-ฟูราดีไฮด์ และไซโคลเพนทานอล เป็นสารตัวแทนน้ำมันชีวภาพ เพื่อใช้หาสภาวะที่เหมาะสมในการทำปฏิกิริยา จากผลการทดลองที่อุณหภูมิ 200 องศาเซลเซียส ความดันไฮโดรเจน 1.4 เมกะพาสกาล (MPa) และเวลาที่ใช้ทำปฏิกิริยา 3 ชั่วโมง เป็นสภาวะที่ทำให้เกิดค่าการเปลี่ยนแปลงสารตั้งต้นสูงที่สุด แต่เมื่อนำน้ำมันชีวภาพมาทำการปรับปรุงคุณภาพตามสภาวะที่ดีที่สุด พบว่าอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาเป็นตัวกำหนด ชนิดของผลิตภัณฑ์ที่ได้ ซึ่งการใช้อุณหภูมิสูงมากไปอาจทำให้เกิดปฏิกิริยาพอลิเมอร์ไรเซชันของน้ำมันชีวภาพ และหากใช้อุณหภูมิต่ำก็ทำให้ไม่เกิดการเปลี่ยนแปลง

Reddy and Sreekanth (2003) ศึกษาการสังเคราะห์สารประกอบ 1, 5-เบนโซไดอะเซพิน (1, 5-benzodiazepine) โดยใช้สารตั้งต้นคือ ฟีนิลลินไดอะมีน (O-phenylenediamine) และคีโตน ด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาเซอร์โคเนียซัลเฟตที่มีความเป็นกรดสูง พบว่าเมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยานี้ ทำให้ร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์เบนโซไดอะเซพินสูงมาก (> 90%) แสดงถึงความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาที่ดีมาก โดยตัวเร่งปฏิกิริยานี้ใช้งานง่าย และสามารถนำกลับมาใช้ใหม่ได้

Reddy *et al.* (2005) ทำการเตรียมอลูมินา-เซอร์โคเนีย ($\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$) โดยวิธีการตกตะกอนร่วม (coprecipitation) พบว่าเซอร์โคเนียมีโครงสร้างแบบทรงสี่หน้า (tetragonal) และอุณหภูมิในการแคลไซน์มีผลต่อโครงสร้าง โดยที่อุณหภูมิ 750 องศาเซลเซียส ทำให้เซอร์โคเนียมีโครงสร้างผลึกที่สมบูรณ์กว่าที่ 650 องศาเซลเซียส ส่วนอลูมินามีโครงสร้างผลึกแบบออสถุาน เหตุผลที่ผสมออกไซด์ 2 ตัว เนื่องจากอลูมินาช่วยเพิ่มความเสถียรให้กับโครงสร้างของเซอร์โคเนีย โดยต่อมาทำการเติมซัลเฟต โมลิบดีนัม และทังสแตน บนอลูมินา-เซอร์โคเนีย เพื่อทำการทดสอบความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาเอซิลเลชันของแอลกอฮอล์ และเอมีน กับอะซีติกแอนไฮไดรไรด์ พบว่า $\text{SO}_4^{2-}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ ให้ร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์ที่ดีที่สุด

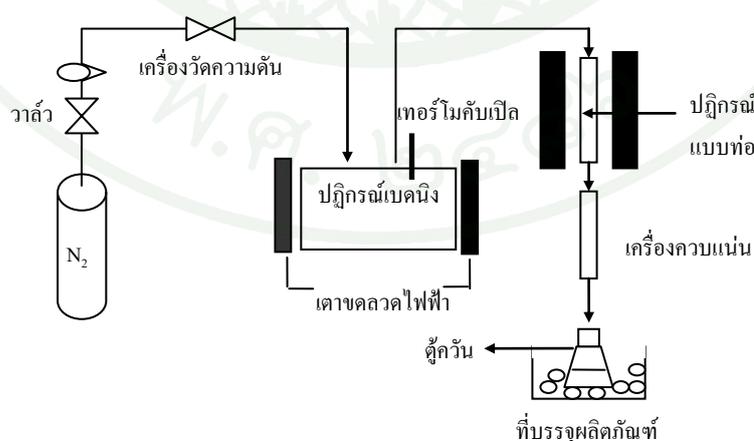
อุปกรณ์และวิธีการ

อุปกรณ์

การไฟโรไลซิส

ปฏิกิริยาที่ใช้ในการทดลอง

ปฏิกิริยาที่ใช้ในกระบวนการไฟโรไลซิสประกอบด้วยปฏิกิริยาแบบกึ่งกะ (semi-batch reactor) ผลิตจากสแตนเลสสตีล 316 รูปทรงกระบอกมีปริมาตร 700 ลูกบาศก์เซนติเมตร มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 8 เซนติเมตร ความสูง 14 เซนติเมตร มีเตาเผาขดลวดไฟฟ้าให้ความร้อน โดยควบคุมอุณหภูมิแบบ PID และวัดอุณหภูมิในปฏิกิริยาโดยเทอร์โมคัปเปิลชนิด K บริเวณด้านบน ปฏิกิริยาแบบกึ่งกะมีท่อเข้าแก๊สและท่อออกสู่อุปกรณ์แบบท่อ (tube reactor) ทำด้วยสแตนเลสสตีล ขนาด 3/8 นิ้ว อยู่ในเตาเผาซึ่งควบคุมอุณหภูมิโดยเครื่องควบคุมแบบ on/off และวัดอุณหภูมิในเตาเผาโดยเทอร์โมคัปเปิลชนิด K บริเวณทางปลายท่อขาออกของปฏิกิริยาแบบท่อต่อกับหน่วยควบแน่น (condensing unit) ดังแสดงในภาพที่ 3 ผลิตภัณฑ์ที่ได้จะทำการแลกเปลี่ยนความร้อนกับน้ำที่อุณหภูมิประมาณ 10-12 องศาเซลเซียส และควบแน่นกลายเป็นของเหลวลงสู่ขวดแก้ว ซึ่งจุ่มอยู่ในภาชนะบรรจุน้ำแข็งผสมเกลือ ส่วนไอที่ไม่สามารถควบแน่นได้นั้นไหลผ่านออกทางท่อขาออกของขวดแก้วเข้าไปในเครื่องดูดควัน (hood)



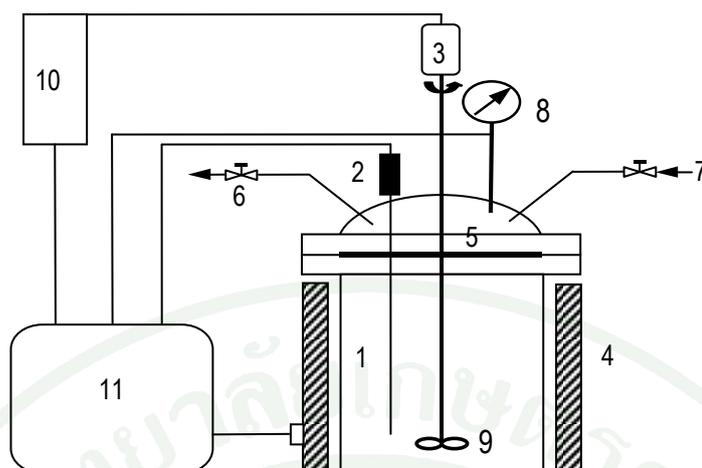
ภาพที่ 3 แผนภาพปฏิกิริยาในกระบวนการไฟโรไลซิส

การปรับปรุงคุณภาพน้ำมันชีวภาพ

การปรับปรุงคุณภาพน้ำมันชีวภาพ (bio-oil) ที่เป็นผลิตภัณฑ์หลักจากกระบวนการไพโรไลซิส ซึ่งปฏิกรณ์ที่ใช้ในกระบวนการปรับปรุงคุณภาพน้ำมันชีวภาพ มี 2 ปฏิกรณ์ คือ

1. ปฏิกรณ์แบบกึ่งกะ เป็นปฏิกรณ์ที่ใช้ในกระบวนการไพโรไลซิส แต่ในช่วงปฏิกรณ์แบบท่อ (tube reactor) ทำการบรรจุตัวเร่งปฏิกิริยาเข้าไป เพื่อให้ไอที่เกิดจากการไพโรไลซิสผ่านตัวเร่งปฏิกิริยา เป็นการปรับปรุงคุณภาพน้ำมันชีวภาพไปด้วยเลย โดยใส่ตัวเร่งปฏิกิริยาบริเวณตรงกลางของท่อปฏิกรณ์

2. ปฏิกรณ์แบบถังกวน (autoclave reactor) แสดงลักษณะและส่วนประกอบของเครื่องดังกล่าวที่ 4 ปฏิกรณ์เป็นภาชนะทรงกระบอกขนาด 800 มิลลิเมตร ทนความดันสูงสุด 3,000 ปอนด์ต่อตารางนิ้ว (20.68 เมกะปาสคาล) อุณหภูมิดำเนินการสูงสุดไม่เกิน 500 องศาเซลเซียส โดยการให้ความร้อนผ่านเตาไฟฟ้าที่ต่อกับเครื่องควบคุมอุณหภูมิ ใช้ใบกวนชนิด 6 ใบพัด ความเร็วรอบใบกวนสามารถปรับได้ ซึ่งในงานวิจัยนี้ใช้ความเร็วรอบใบกวน 200 รอบต่อนาที มีวาล์วเปิดปิดก่อนนำแก๊สเข้าและออก วาล์วควบคุมปริมาณน้ำหล่อเย็น (cooling coil) ในภาชนะทรงกระบอกสำหรับการลดอุณหภูมิในปฏิกรณ์ และเทอร์โมคัปเปิลชนิดเค (K type thermocouple) ที่เสียบเข้าไปในท่อทรงกระบอกเพื่อวัดอุณหภูมิภายในปฏิกรณ์



- | | |
|-------------------------------------|--|
| 1. ตัวปฏิกรณ์ (reactor body) | 7. ท่อนำแก๊สเข้า (gas outlet) |
| 2. เทอร์โมคัปเปิล (thermocouple) | 8. มาตรวัดความดัน (pressure gauge) |
| 3. Magnetic drive | 9. ใบกวน (impeller) |
| 4. เตาให้ความร้อน (electric heater) | 10. มอเตอร์ (motor) |
| 5. ปะเก็น | 11. เครื่องควบคุมอุณหภูมิ (temperature controller) |
| 6. ท่อนำแก๊สออก (gas outlet) | |

ภาพที่ 4 แผนภาพปฏิกรณ์แบบตั้งกาน (autoclave reactor)

วิธีการ

วัตถุดิบที่ใช้ในการไฟโรไลซิส คือ กากเมล็ดกาแฟจากร้านค้าทั่วไป

การเตรียมวัตถุดิบ

นำกากเมล็ดกาแฟที่เหลือจากการทำโอเลี้ยงมาตากแดด จากนั้นนำเข้าเตาอบที่อุณหภูมิ 105 องศาเซลเซียส เพื่อไล่ความชื้นเป็นเวลา 12 ชั่วโมง ก่อนที่จะนำมาบดเพื่อลดขนาด และสุดท้ายใช้ตะแกรงร่อนเพื่อทำการคัดขนาดอนุภาคให้อยู่ในช่วง 0.5-2.0 มิลลิเมตร วัตถุดิบนี้ถูกนำไปวิเคราะห์หาสัดส่วนของธาตุ ซึ่งประกอบด้วย 4 ธาตุหลักคือ คาร์บอน ไฮโดรเจน ไนโตรเจน ออกซิเจน และธาตุอื่นๆ ที่มีสัดส่วนน้อยคือ กำมะถัน ด้วยเครื่อง elemental analyzer (EA) รุ่น CHNS 932 determinator (LECO-VTF-900 Series) และตรวจวัดค่าพลังงานความร้อนด้วยบอมบ์แคลอริมิเตอร์ (bomb calorimeter)

การศึกษาการสลายตัวของกากถั่วเหลืองด้วยเครื่อง TGA

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

วิธีการไฟโรไลซิส

ขั้นแรกนำชีวมวลที่ผ่านการย่อยให้มีขนาด 0.5-2.0 มิลลิเมตร บรรจุในปฏิกรณ์แบบกึ่งกะ ตรวจสอบสภาพปะเก็นที่ทำจากแกรไฟต์ก่อนประกอบถึงปฏิกรณ์ให้สนิท จากนั้นนำถังปฏิกรณ์ใส่ลงในเตาขดลวดไฟฟ้าต่อท่อแก๊สไนโตรเจนเข้าและท่อออกจากปฏิกรณ์พร้อมกับเช็ครอยรั่วระหว่างรอยต่อของปฏิกรณ์ ใส่เทอร์โมคัปเปิลกับปฏิกรณ์เปิดแล้วควบคุมอัตราการไหลแก๊สไนโตรเจนที่มีความเข้มข้น 99.99 เปอร์เซ็นต์ ให้มีอัตราการไหลของแก๊ส 200 มิลลิลิตรต่อชั่วโมง ทำการให้ความร้อนที่เครื่องปฏิกรณ์โดยตั้งค่าอุณหภูมิตามสภาวะที่ต้องการศึกษานั้นคือในช่วงอุณหภูมิ 450-550 องศาเซลเซียส ในบรรยากาศของแก๊สไนโตรเจน โดยตั้งอุณหภูมิเริ่มต้นที่ 50 องศาเซลเซียส แล้วรอจนอุณหภูมิเท่ากับอุณหภูมิที่ตั้งค่าไว้เป็นเวลาประมาณ 10 นาที แล้วปรับเพิ่มค่าอุณหภูมิทีละ 25 องศาเซลเซียส ทุก 10 นาที จนกระทั่งถึงอุณหภูมิสุดท้ายที่ 450, 500, และ 550 องศาเซลเซียส

และคงอุณหภูมิไว้ที่อุณหภูมิไฟโรไลซิสนานเป็นเวลา 1 ชั่วโมง หลังจากนั้น ลดอุณหภูมิปฏิกรณ์ลง มาที่อุณหภูมิห้อง แก๊สและสารระเหยที่ได้จากกระบวนการไฟโรไลซิสถูกลดอุณหภูมิและควบแน่นในหน่วยควบแน่น แก๊สที่ไม่ควบแน่นไหลออกไปในตู้ดูดควัน ผลิตภัณฑ์ของเหลวและถ่านที่ได้นำมาชั่งหาน้ำหนักและวิเคราะห์สมบัติต่อไป การคำนวณค่าร้อยละผลได้ (yield) ของน้ำมันชีวภาพที่ได้จากการไฟโรไลซิส หาได้ดังนี้

$$\text{ร้อยละผลได้ (\%yield)} = \frac{\text{น้ำหนักน้ำมันชีวภาพที่ได้จากการไฟโรไลซิส}}{\text{น้ำหนักของชีวมวลที่ใช้ในการไฟโรไลซิส}} \times 100 \quad (10)$$

การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา

1. การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา MCM-41

ในการสังเคราะห์ตัวรองรับซิลิกาที่มีรูพรุนขนาดกลาง เตรียมโดยใช้สารลดแรงตึงผิว CTABr (cetyl trimethyl ammonium bromide, assay 98%, AR grade, Univar) ซึ่งเส้นทางในการสังเคราะห์ขึ้นอยู่กับความเหมาะสมระหว่างตัวสารลดแรงตึงผิวกับสารตั้งต้นซิลิกาอัตราส่วน โมลาร์ของสารตั้งต้นเป็นดังนี้ $0.147 \text{ CTABr} : 1 \text{ SiO}_2 : 2.16 \text{ NaOH} : 148.94 \text{ H}_2\text{O}$ นำ CTABr มาละลายในน้ำที่ปราศจากไอออน จนกระทั่งได้เป็นสารละลายใสก่อน จากนั้นเติมโซเดียมไฮดรอกไซด์ (NaOH, assay 99%, AR grade, QRec) และโซเดียมซิลิเกต (Na_2SiO_3 , Si 32 wt%, PQ) เพื่อให้เกิดกระบวนการตกตะกอนร่วม (precipitation) จากนั้นปรับค่าความเป็นกรดเบส (pH) ของสารละลายที่เตรียมให้เป็น 10.7 ทำการกวนต่อไปเป็นระยะเวลา 24 ชั่วโมง สุดท้ายทำการกรองตะกอน (precipitate) ออกมาล้าง และทำให้แห้งที่อุณหภูมิ 105 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 12 ชั่วโมง ต่อมานำมาคัลไซน์ (calcined) ที่อุณหภูมิ 550 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 6 ชั่วโมง (Grisdanurak *et al.*, 2003)

2. การเติมโลหะบนตัวเร่งปฏิกิริยา MCM-41 โดยวิธีเอ็บซุ่ม

ในการเคลือบโลหะโคบอลต์ และ โมลิบดีนัมบนตัวเร่งปฏิกิริยา MCM-41 ทำการเติมโลหะทั้ง 2 ชนิดพร้อมกันโดยใช้วิธีการเอ็บซุ่ม (impregnation) ดังนี้คือ นำแอมโมเนียมเฮปตะ โมลิบเดตเตรตไฮเดรต ($(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, assay 99, AR Grade, QRec) และ โคบอลต์ไนเตรทเฮกซะไฮเดรต ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, assay 98-102%, AR grade, Univar) มาละลายในน้ำที่ปราศจากไอออน โดย

ให้มีร้อยละโดยน้ำหนักของโลหะ Mo และ Co บน MCM-41 เท่ากับ 10 และ 5 ตามลำดับ ต่อมาเติม MCM-41 ลงไปในสารละลายที่เตรียมไว้ในตอนแรก กวนและทำการระเหยตัวทำละลายออก และนำของแข็งที่เหลือไปคลี่ไซน์ที่อุณหภูมิ 550 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 4 ชั่วโมง สุดท้ายได้ตัวเร่งปฏิกิริยา CoMo/MCM-41 จากนั้นถ้าต้องการเติมโลหะทองแดง ทำตามวิธีข้างต้น แต่ใช้คอปเปอร์ไนเตรท ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$, assay 99%, AR grade, Univar) เป็นสารตั้งต้น ให้ร้อยละโดยน้ำหนักของโลหะ Cu บน MCM-41 เท่ากับ 5

3. การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{SO}_4/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$

นำอลูมินา ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, assay 99%, AR grade, Merck) และเซอร์โคเนีย (ZrO_2 , assay 99%, AR grade, Riedel de Haen) มาผสมกันแบบแห้ง โดยผสมกันแบบเขย่าในขวดในอัตราส่วนโมล 1:1 ต่อมาจุ่มลงในสารละลายกรดซัลฟูริก (H_2SO_4 , assay 99%, AR grade, Merck) ความเข้มข้น 1 โมลาร์ เป็นเวลา 30 นาที ทำการระเหยน้ำออกที่อุณหภูมิ 110 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 12 ชั่วโมง ต่อจากนั้นทำการเผาคลี่ไซน์ที่อุณหภูมิ 650 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 5 ชั่วโมง นำไปเก็บในที่ที่มีความชื้น ได้ตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{SO}_4/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ (Reddy *et al.*, 2005)

การวิเคราะห์คุณลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยา

MCM-41 ที่เตรียมได้นำไปตรวจสอบโครงสร้างด้วยเครื่อง X-ray diffractometer (XRD) รุ่น D8 Advance (model) บริษัท Bruker axs (advanced x-ray solution) เมื่อทำการเติมโลหะบนตัวเร่งปฏิกิริยา MCM-41 นำไปหาพื้นที่ผิวจำเพาะแบบ BET (Brunauer Emmett Teller surface area) ด้วยเครื่อง Autosorb รุ่น AUTOSORB-1-C/MS บริษัท Quantachrome instrument ส่วนตัวเร่งปฏิกิริยากรด $\text{SO}_4/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ นำไปวิเคราะห์คล้ายกับ MCM-41 และทำการยืนยันว่ามีซัลเฟต อยู่บนตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเครื่อง Thermogravimetric analyzer (TGA) รุ่น SDT 2960 ผลิตโดยบริษัท Perkin Elmer ประเทศสหรัฐอเมริกา และวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันของซัลเฟต โดยเครื่อง Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FT-IR) รุ่น ALPHA ATR-ZnSe บริษัท Bruker

การปรับปรุงคุณภาพน้ำมันชีวภาพ

การปรับปรุงคุณภาพน้ำมันชีวภาพมี 2 ส่วนคือ ปฏิกิริยาการกำจัดออกซิเจนออก (hydrodeoxygenation) และการทำปฏิกิริยาอัลคิลเลชัน (alkylation) ด้วยตัวเร่งปฏิกิริยากรด

ในส่วนแรกเป็นปฏิกิริยาการกำจัดออกซิเจนออก ทำการปรับปรุงคุณภาพโดยปฏิกิริยาแบบ กึ่งกะ ทำการประกอบปฏิกรณ์เหมือนกับการทำไพโรไลซิส แต่ในปฏิกรณ์แบบท่อ (tube reactor) มี ตัวเร่งปฏิกิริยาบรรจุอยู่บริเวณกลางท่อปฏิกรณ์ ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้คือ 0.02-0.4 เปอร์เซ็นต์ โดยน้ำหนักชีวมวล อุณหภูมิที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาเท่ากับ 400 และ 500 องศาเซลเซียส ใช้แก๊ส ไนโตรเจน และแก๊สไฮโดรเจน เป็นแก๊สพา ขั้นตอนทำการทดลองเหมือนการไพโรไลซิส ได้ ผลิตภัณฑ์ของเหลว นำไปวิเคราะห์สมบัติต่างๆ

ส่วนต่อมาปฏิกิริยาอัลคิเลชันใช้ปฏิกรณ์แบบถังกวน โดยนำน้ำมันชีวภาพหลังผ่านการ ปรับปรุงคุณภาพส่วนแรกมาทำการแยกส่วนน้ำมันชีวภาพโดยใช้กรวยแยก ได้เป็นวัฏภาคน้ำ และวัฏภาคสารอินทรีย์ เลือกใช้เฉพาะส่วนวัฏภาคสารอินทรีย์ โดยนำมา 150 กรัม และตัวเร่ง ปฏิกิริยากรด $\text{SO}_4/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ 1-5 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักของน้ำมันชีวภาพ บรรจุลงในปฏิกรณ์ ทำ ปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 150-250 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 3 ชั่วโมง ความเร็วรอบใบกวน 200 รอบต่อ นาที ความดันเริ่มต้นภายใต้บรรยากาศไฮโดรเจนที่ 1.4 เมกะพาสกาล (MPa) เมื่อครบเวลาทำการ ปิดเตาและลดอุณหภูมิลงจนถึงอุณหภูมิจุดเดือด ทำการกรองตัวเร่งปฏิกิริยาออกจากน้ำมันชีวภาพ นำ น้ำมันชีวภาพที่กรองแยกตัวเร่งปฏิกิริยาออกแล้วเติมโซเดียมซัลเฟต (Na_2SO_4) เพื่อดูดความชื้น กรองน้ำมันชีวภาพออกแล้วนำไปวิเคราะห์ต่อไป

การวิเคราะห์คุณสมบัติน้ำมันชีวภาพ

นำผลิตภัณฑ์น้ำมันชีวภาพทั้งก่อน และหลังผ่านการปรับปรุงคุณภาพมากลั่นแยกหา ปริมาณของผลิตภัณฑ์ในแต่ละช่วงอุณหภูมิ ได้แก่ แก๊สโซลีน (IBP-200°C) เคโรซีน (201-250°C) แก๊สออยล์ (251-370°C) และกากน้ำมัน (> 370°C) โดยใช้เครื่องกลั่นแยกจุดเดือดน้ำมันตาม มาตรฐาน ASTM D-86 จากนั้นทดสอบด้วยบอมแคลอรีมิเตอร์เพื่อหาค่าความร้อน สามารถหาค่า ความเป็นกรดเบสด้วยเครื่องวัดกรดเบส (pH meter) และวิเคราะห์สารประกอบในน้ำมันชีวภาพ โดย GC-MS จากนั้นนำค่าที่ได้เปรียบเทียบกับน้ำมันชีวภาพก่อนและหลังปรับปรุงคุณภาพ

ผลและวิจารณ์

ในการทดลองการปรับปรุงคุณภาพน้ำมันชีวภาพที่ได้จากการไพโรไลซิสกากเมล็ดกาแฟ โดยตัวเร่งปฏิกิริยา CoMo/MCM-41 และตัวเร่งปฏิกิริยากรด ($\text{SO}_4/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$) ได้ทำการศึกษากากเมล็ดกาแฟโดยวิธีวิเคราะห์แบบละเอียด แบบประมาณ และศึกษาการสลายตัวทางความร้อน จากนั้นหาคุณลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยา โดยวิธี XRD และ BET ส่วนน้ำมันชีวภาพที่ได้จากการไพโรไลซิส และปรับปรุงคุณภาพ ทำการวิเคราะห์คุณสมบัติต่างๆ คือ การแยกวัฏภาคสารอินทรีย์ และวัฏภาคน้ำ การกลั่นลำดับส่วน การวิเคราะห์ธาตุองค์ประกอบ ค่าความเป็นกรดเบส ค่าความร้อน และวิเคราะห์สารประกอบของน้ำมัน โดย GC-MS ได้ผลดังนี้

1. การวิเคราะห์แบบละเอียด และแบบประมาณ (ultimate and proximate analysis)

กากเมล็ดกาแฟมีปริมาณความชื้น เถ้า สารระเหย และคาร์บอนคงตัว เท่ากับ 5.66, 1.83, 75.07 และ 17.44 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ตามลำดับ และองค์ประกอบของธาตุจากการวิเคราะห์ด้วยเครื่อง elemental analyzer ของกากเมล็ดกาแฟ พบว่ากากเมล็ดกาแฟมี C 51.65%, H 6.95%, N 2.43%, S 0.27% และ O 38.7% โดยน้ำหนัก โดยมีปริมาณซัลเฟอร์ค่อนข้างต่ำ และมีออกซิเจนสูง โดยอัตราส่วนโมลของ H/C มีค่าเท่ากับ 1.6 และอัตราส่วนโมลของ O/C มีค่าเท่ากับ 0.56 องค์ประกอบทางเคมีโดยเฉลี่ยของสารชีวมวล สามารถแสดงเป็นสูตรอย่างง่ายได้ดังนี้ $\text{CH}_{1.6}\text{O}_{0.56}\text{N}_{0.04}$ ส่วนค่าพลังงานความร้อนของกากเมล็ดกาแฟ คือ 22.33 เมกกะจูลต่อกิโลกรัม ดังแสดงในตารางที่ 2 ทำให้เห็นว่าชีวมวลนี้เมื่อนำมาผลิตน้ำมันชีวภาพ ได้น้ำมันชีวภาพที่มีออกซิเจนสูงด้วยไม่เหมาะที่จะใช้เป็นเชื้อเพลิงในการขนส่ง ในบางงานวิจัยนำน้ำมันชีวภาพมาใช้เป็นสารตั้งต้นเพื่อเตรียมไบโอดีเซล โดยนำมาทำปฏิกิริยากับเมทานอล และโพรเพน ภายใต้สภาวะเหนือวิกฤต เพื่อให้เกิดปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ิฟิเคชัน (Cao *et al.*, 2005)

2. การสลายตัวทางความร้อนของชีวมวลโดยเครื่อง Thermogravimetric Analyzer (TGA)

ก่อนการไพโรไลซิสในเบื้องต้นจำเป็นต้องศึกษาการสลายตัวของสารด้วยความร้อนด้วยเครื่อง TGA เพื่อทราบช่วงอุณหภูมิการสลายตัวสูงสุดของกากเมล็ดกาแฟซึ่งทำให้ทราบอุณหภูมิที่เหมาะสมในการไพโรไลซิส ผลการวิเคราะห์ช่วงอุณหภูมิการสลายตัวของกากเมล็ดกาแฟด้วยเครื่อง TGA โดยสารชีวมวลส่วนใหญ่ที่มีเฮมิเซลลูโลสเป็นองค์ประกอบเกิดการสลายที่อุณหภูมิ

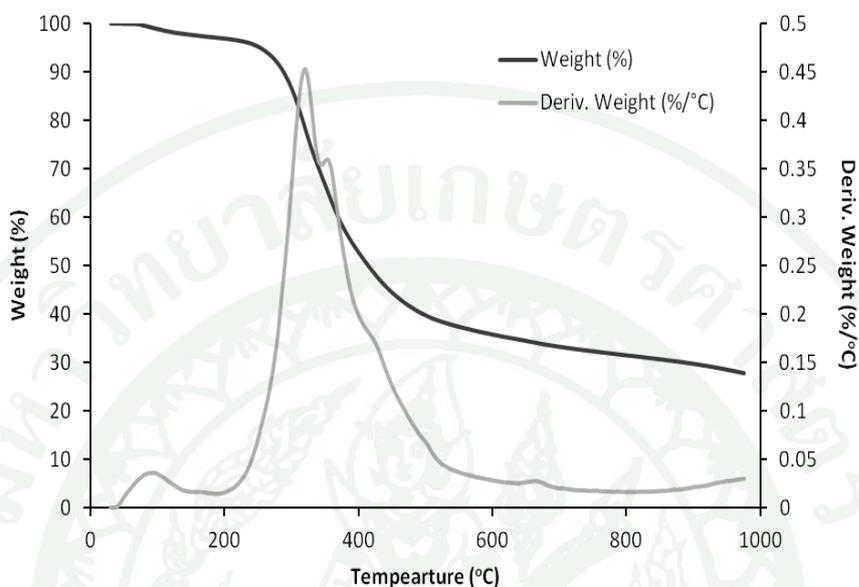
220-350 องศาเซลเซียส เซลลูโลสสลายตัวที่อุณหภูมิ 325-375 องศาเซลเซียส และลิกนินสลายตัวที่อุณหภูมิ 200-700 องศาเซลเซียส (Uzun *et al.*, 2007)

ตารางที่ 2 องค์ประกอบแบบประมาณ และแบบละเอียดด้วยเทคนิค elemental analysis ของกากเมล็ดกาแฟ

กากเมล็ดกาแฟ	
Proximate analysis (wt%)	
Moisture	5.66
Ash	1.83
Volatile matter	75.07
Fixed carbon	17.44
Ultimate analysis (wt%)	
C	51.65
H	6.95
N	2.43
S	0.27
O (diff.)	38.70
H/C molar ratio	1.60
O/C molar ratio	0.56
Empirical formula	$\text{CH}_{1.6}\text{O}_{0.56}\text{N}_{0.04}$
Heating value (MJ/kg)	22.33

จากภาพที่ 5 แสดงให้เห็นการเปลี่ยนแปลงน้ำหนักของกากเมล็ดกาแฟด้วยความร้อน ซึ่งพบว่าการสลายตัวในช่วงเริ่มต้นจากอุณหภูมิห้องถึง 105 องศาเซลเซียส เป็นการระเหยของน้ำซึ่งมีประมาณ 4 เปอร์เซ็นต์ หลังจากนั้นเปอร์เซ็นต์น้ำหนักกากเมล็ดกาแฟที่เหลือค่อยลดลงอย่างช้าจนถึงอุณหภูมิ 250 องศาเซลเซียส เปอร์เซ็นต์น้ำหนักกากเมล็ดกาแฟลดลงอย่างรวดเร็วจนถึงอุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส โดยในช่วงอุณหภูมิ 250-500 องศาเซลเซียส ทำให้เปอร์เซ็นต์น้ำหนักกากเมล็ดกาแฟลดลงไปเท่ากับ 55.53 เปอร์เซ็นต์ จากนั้นเปอร์เซ็นต์น้ำหนักกากเมล็ดกาแฟที่เหลือลดลงอย่างช้าจนถึงอุณหภูมิ 1000 องศาเซลเซียส ซึ่งส่วนที่เหลือนี้เป็นส่วนของสารอินทรีย์ที่เป็นอีกองค์ประกอบหนึ่งของกากเมล็ดกาแฟ เหลือกากของแข็งปริมาณร้อยละ 27.74 จากข้อมูลนี้ทำให้

ทราบว่ากากเมล็ดกาแฟมีความชื้น 4 เปอร์เซ็นต์และที่อุณหภูมิช่วง 250-500 องศาเซลเซียส มีอัตราการสลายตัวมาก และสูงสุดที่อุณหภูมิ 320 องศาเซลเซียส



ภาพที่ 5 เปอร์เซ็นต์น้ำหนักของกากเมล็ดกาแฟจากการสลายตัวที่อุณหภูมิต่างๆ ในเครื่อง TGA อัตราการให้ความร้อน 20 องศาเซลเซียสต่อนาที ภายใต้บรรยากาศไนโตรเจน

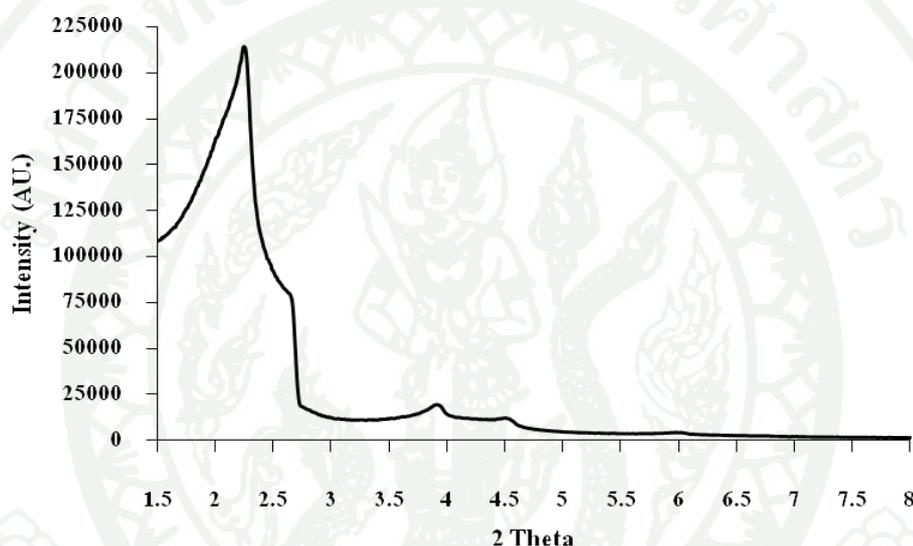
จากผลการสลายตัวของกากเมล็ดกาแฟทำให้ทราบว่าอุณหภูมิในการไพโรไลซิสควรสูงกว่าหรืออยู่ระหว่างช่วงอุณหภูมิที่เกิดอัตราการสลายตัวสูง คือที่อุณหภูมิ 250-500 องศาเซลเซียส โดยได้เลือกทำการไพโรไลซิสที่อุณหภูมิ 450-550 องศาเซลเซียส

3. คุณลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์

3.1 การวิเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ด้วยเครื่อง XRD

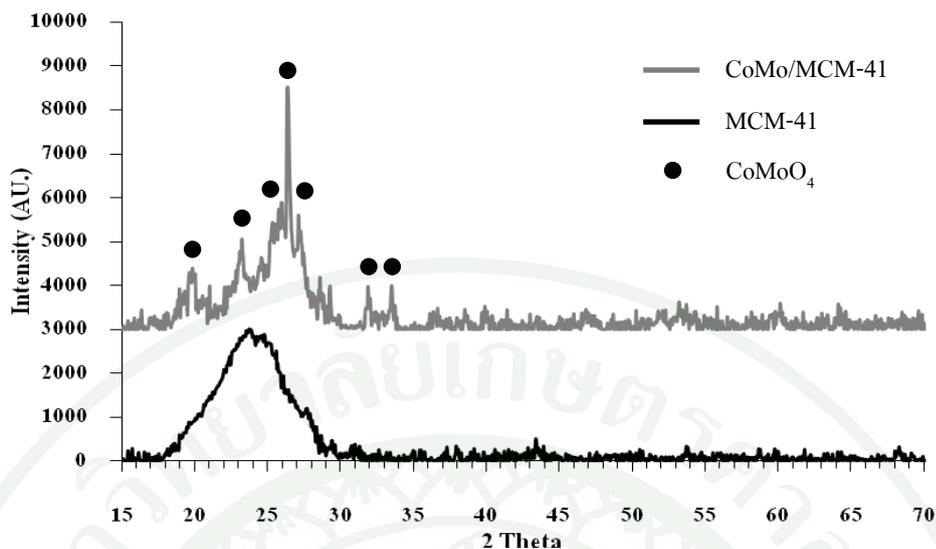
การวิเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ได้ ด้วยเครื่อง X-ray diffractometer (XRD) เพื่อวิเคราะห์โครงสร้าง บอกรชนิดของธาตุ และสารประกอบในตัวเร่งปฏิกิริยา แสดงผลการวิเคราะห์ดังนี้

ผลรูปแบบ XRD ของ MCM-41 ที่สังเคราะห์ได้ เมื่อวัดด้วยมุมต่ำ แสดงดังภาพที่ 6 ซึ่งแสดงพีคของรูพรุนขนาดกลาง (mesoporous) ที่มุมเท่ากับ 2.25 องศา และแสดงพีคของการจัดเรียงตัวแบบทรงหกเหลี่ยม (hexagonal) ที่ 3.9 และ 4.5 องศา ซึ่งเมื่อเปรียบเทียบกับรูปแบบมาตรฐาน XRD ของ MCM-41 ในงานวิจัยของ Jang *et al.* (2005) และ Parida and Rath (2006) (ในภาคผนวก ค) พบว่ามีลักษณะเหมือนกัน ในขั้นตอนการสังเคราะห์ MCM-41 ค่าความเป็นกรดเบสมีผลต่อโครงสร้าง ถ้าค่าความเป็นกรดเบสของสารละลายซิลิกามากกว่า 11.5 ทำให้ตัวซิลิกามีโครงสร้างเป็นอสัณฐาน (amorphous)

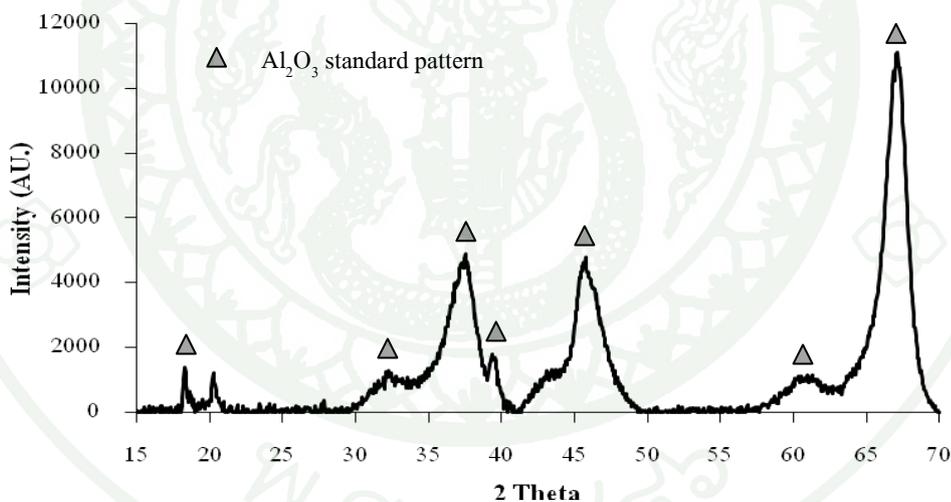


ภาพที่ 6 รูปแบบ XRD ของตัวเร่งปฏิกิริยา MCM-41 (วัดมุมต่ำ)

ในการทดลองได้ทำการเติมโลหะโคบอลต์ และ โมลิบดีนัมบน MCM-41 ผลรูปแบบ XRD ของ CoMo/MCM-41 ที่สังเคราะห์ได้ เมื่อวัดด้วยมุมกว้าง แสดงดังภาพที่ 7 ซึ่งที่มุม 20, 23, 25-27, 32 และ 34 เป็นพีคที่แสดงถึงโลหะ Co และ Mo ที่เติมเข้าไปอยู่ในรูปของโคบอลต์โมลิบดีนออกไซด์ (CoMoO_4) จากการเทียบกับรูปแบบมาตรฐาน XRD ในภาคผนวก ค โดยในงานวิจัยของ Cauzzi *et al.* (1999) ได้ทำการสังเคราะห์โคบอลต์โมลิบดีนออกไซด์บนซิลิกา โดยวิธีโซลเจล ซึ่งให้รูปแบบ XRD คล้ายกับในการทดลองนี้



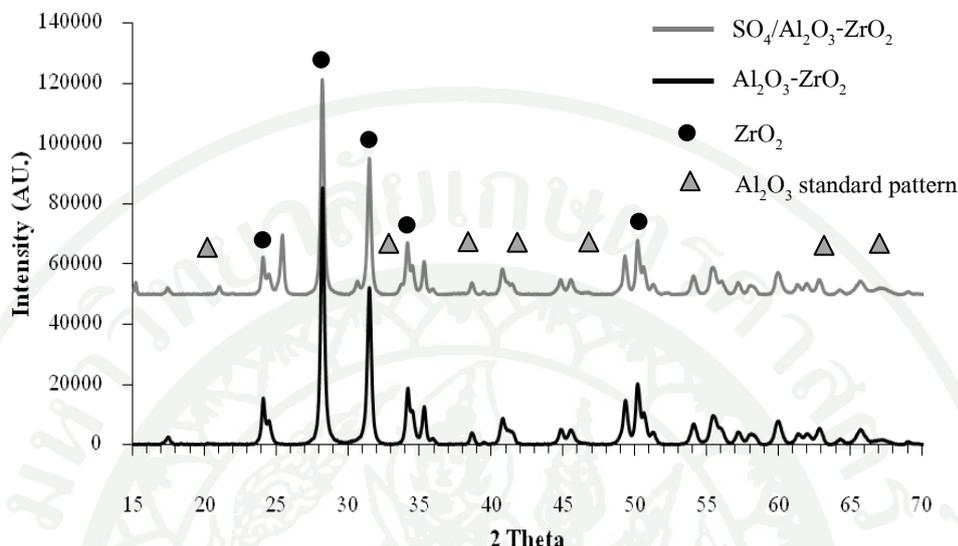
ภาพที่ 7 รูปแบบ XRD ของตัวเร่งปฏิกิริยา MCM-41 และ CoMo/MCM-41 (วัดมุมกว้าง)



ภาพที่ 8 รูปแบบ XRD ของตัวเร่งปฏิกิริยา Al_2O_3 (วัดมุมกว้าง)

ผลรูปแบบ XRD ของ Al_2O_3 (γ -phase, assay 99%, AR grade, Merck) แสดงดังภาพที่ 8 จากรูปแบบ XRD เมื่อเทียบกับรูปแบบมาตรฐาน XRD ของ Al_2O_3 ในภาคผนวก ค พบว่าอลูมินาที่ใช้คือแกมมาอลูมินา โดยเมื่อทำการผสมกับ ZrO_2 และทำการเติมซัลเฟตลงไป ผลของ XRD แสดงดังภาพที่ 9 จากรูปแบบ XRD พบว่าอลูมินาไม่แสดงพีคให้เห็น เนื่องจากอาจถูกบดบังจากพีคของ ZrO_2 โดย ZrO_2 แสดงพีคซึ่งบ่งบอกถึงโครงสร้างแบบทรงสี่หน้า (tetragonal) (Reddy *et al.*,

2005) ทั้งนี้รูปแบบมาตรฐาน XRD ในภาคผนวก ค ช่วยยืนยันโครงสร้างของ ZrO_2 ส่วนเมื่อทำการเติมซัลเฟต (SO_4) บน Al_2O_3/ZrO_2 ทำให้ค่าความเข้มข้น (intensity) มีค่าลดลง



ภาพที่ 9 รูปแบบ XRD ของตัวเร่งปฏิกิริยา Al_2O_3/ZrO_2 และ $SO_4/Al_2O_3-ZrO_2$

3.2 พื้นที่ผิวจำเพาะแบบ BET

ตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ขึ้น นำไปตรวจสอบหาพื้นที่ผิว (BET) โดยเครื่อง autosorb โดยเลือกการคำนวณแบบ Multipoints ได้ค่าแสดงดังตารางที่ 3 ตัวเร่งปฏิกิริยา MCM-41 มีพื้นที่ผิวเท่ากับ 1,365 ตารางเมตรต่อกรัม มีค่าสูงมาก เมื่อเปรียบเทียบกับของ Iliopoulou *et al.* (2007) ซึ่งสังเคราะห์ MCM-41 มีพื้นที่ผิวเท่ากับ 946 ตารางเมตรต่อกรัม ซึ่งโดยทั่วไป MCM-41 มีพื้นที่ผิวประมาณ 1000 ตารางเมตรต่อกรัม ซึ่งเมื่อทำการเติมโลหะโคบอลต์ และ โมลิบดีนัม ลงไปบน MCM-41 ทำให้พื้นที่ผิวลดลงเหลือเท่ากับ 728 ตารางเมตรต่อกรัม และปริมาตรรูพรุนก็ลดลงจาก 3.68 เป็น 1.71 ลูกบาศก์เซนติเมตรต่อกรัม เนื่องจากตัวโลหะที่เติมลงไปเข้าไปเกาะตามผิวหน้า และข้างในรูพรุนของ MCM-41

ส่วนตัวเร่งปฏิกิริยา $Al_2O_3-ZrO_2$ และ $SO_4/Al_2O_3-ZrO_2$ เป็นตัวเร่งปฏิกิริยากรด โดยในงานวิจัยของ Reddy *et al.* (2005) ได้สังเคราะห์ $Al_2O_3-ZrO_2$ ที่มีพื้นที่ผิว 119 ตารางเมตรต่อกรัม และทำการเติมซัลเฟต โมลิบดีนัม และทังสเทน ทำให้พื้นที่ผิวลดลงเป็น 33, 101 และ 114 ตาราง

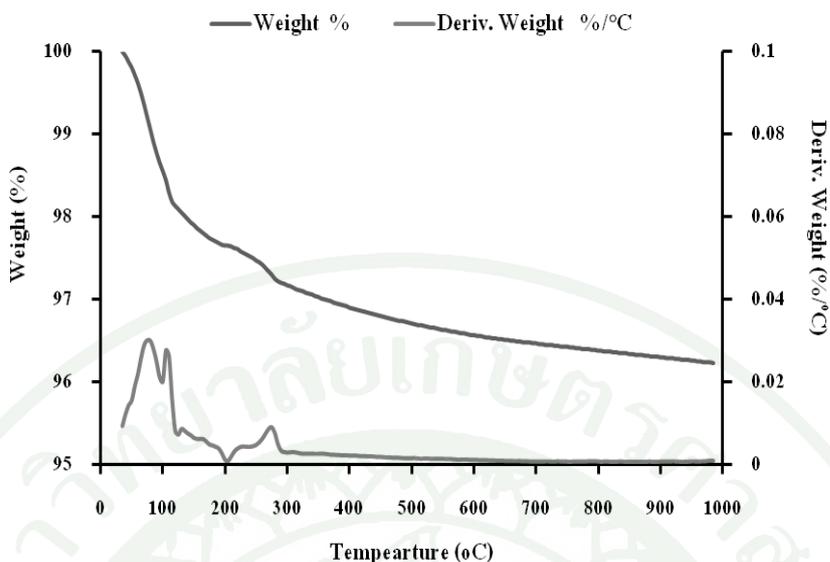
เมตรต่อกรัม ตามลำดับ และในงานวิจัยของ Yan *et al.* (2009) สังกะระห์ $\text{SO}_4^{2-}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ มีพื้นที่ผิว 27 ตารางเมตรต่อกรัม และปริมาตรรูพรุน 0.038 ลูกบาศก์เซนติเมตรต่อกรัม ซึ่งในการทดลองนี้ สังกะระห์ $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ และ $\text{SO}_4/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ มีพื้นที่ผิว 84 และ 57 ตารางเมตรต่อกรัม ตามลำดับ และมีปริมาตรรูพรุน 0.17 และ 0.13 ลูกบาศก์เซนติเมตรต่อกรัม ตามลำดับ ซึ่งการเติมซัลเฟตเข้าไป ทำให้พื้นที่ผิวและปริมาตรรูพรุนลดลง

ตารางที่ 3 พื้นที่ผิว (BET) และปริมาตรรูพรุน ของตัวเร่งปฏิกิริยาต่างๆ ที่สังกะระห์

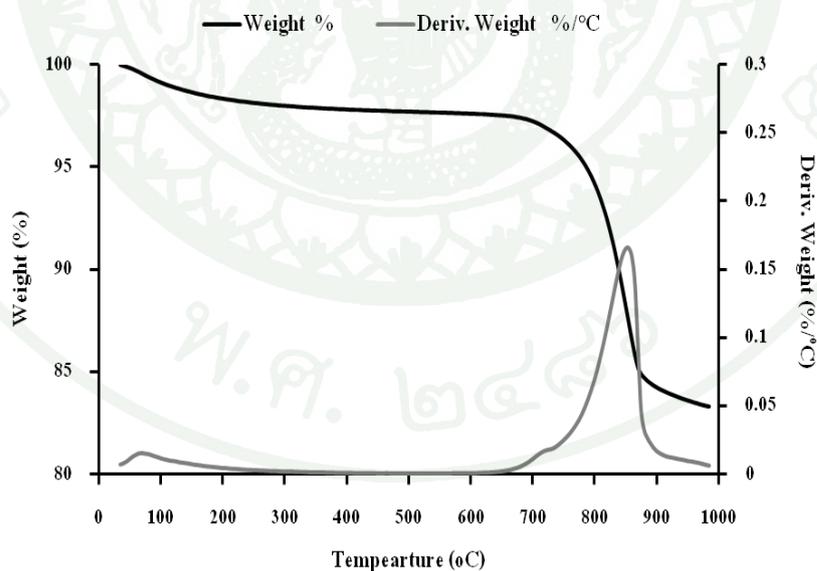
ตัวเร่งปฏิกิริยา	พื้นที่ผิว (ตารางเมตรต่อกรัม)	ปริมาตรรูพรุน (ลูกบาศก์เซนติเมตรต่อกรัม)
MCM-41	1,365	3.68
CoMo/MCM-41	728	1.71
$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$	84	0.17
$\text{SO}_4/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$	57	0.13

3.3 การวิเคราะห์ปริมาณสารด้วย TGA/DTA

การวิเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{SO}_4/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ ด้วยวิธี TGA/DTA เพื่อวิเคราะห์สารซัลเฟต (SO_4) ที่เติมลงไปบนตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ โดยภาพที่ 10 เป็นกราฟการสลายตัวที่อุณหภูมิต่างๆ ของตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ พบว่ามีการสลายตัวในช่วงอุณหภูมิต่ำ เป็นการสลายตัวของความชื้นที่อยู่ในตัวเร่งปฏิกิริยา เริ่มคงที่เมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น ส่วนภาพที่ 11 เป็นกราฟการสลายตัวที่อุณหภูมิต่างๆ ของตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{SO}_4/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ พบว่ามีการสลายตัวของความชื้นที่อยู่ภายในตัวเร่งปฏิกิริยาในช่วงอุณหภูมิ 50-140 องศาเซลเซียส จากนั้นที่อุณหภูมิ 650 องศาเซลเซียส เริ่มเกิดการสลายตัวอีกครั้ง จนถึงอุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียส จึงเริ่มคงที่และไม่เกิดการสลายตัว ซึ่งผลการทำ TGA/DTA ยังสามารถบอกอุณหภูมิที่ใช้ในการแคลไซน์ตัวเร่งปฏิกิริยาได้ด้วย ทั้งนี้อุณหภูมิการแคลไซน์ไม่ควรเกิน 650 องศาเซลเซียส เพราะจะทำให้ซัลเฟตที่ทำการเติมลงไปเกิดการสลายตัว (Reddy *et al.*, 2005)



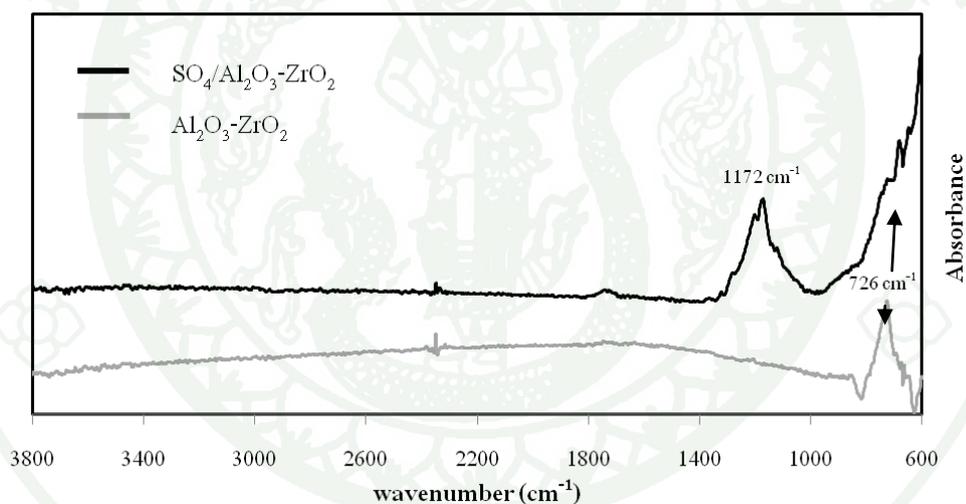
ภาพที่ 10 เปรอ์เซ็นต์น้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ จากการสลายตัวที่อุณหภูมิต่างๆ ในเครื่อง TGA อัตราการให้ความร้อน 10 องศาเซลเซียสต่อนาที ภายใต้บรรยากาศไนโตรเจน



ภาพที่ 11 เปรอ์เซ็นต์น้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{SO}_4/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ จากการสลายตัวที่อุณหภูมิต่างๆ ในเครื่อง TGA อัตราการให้ความร้อน 10 องศาเซลเซียสต่อนาที ภายใต้บรรยากาศไนโตรเจน

3.4 การวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วย FT-IR

ทำการวิเคราะห์หาหมู่ฟังก์ชันของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเครื่อง Fourier Transform Infrared Spectrophotometer (FT-IR) เพื่อศึกษาสารซัลเฟต (SO_4) ที่ทำการเติมเข้าไปในตัวเร่งปฏิกิริยา ผลแสดงดังภาพที่ 12 ซึ่งพีกของ S=O stretching ของหมู่ซัลโฟน (sulfone) อยู่ที่ช่วงความถี่ระหว่าง $1150\text{-}1300\text{ cm}^{-1}$ (Pavia *et al.*, 2008) จากผลการทดลอง พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{SO}_4/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ แสดงพีกที่ 1172 cm^{-1} เป็นการบอถึงการมีหมู่ซัลเฟตบนตัวเร่งปฏิกิริยา และตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งสองแสดงพีกในช่วง $600\text{-}750\text{ cm}^{-1}$ ซึ่งคาดว่าน่าจะเป็นพันธะของโลหะกับออกซิเจน เช่น Zr-O หรือ Al-O ทั้งนี้ผลจากการวิเคราะห์ FT-IR ไม่สามารถบอกได้ว่าซัลเฟตที่เติมเข้าไปในตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ ไปเกาะอยู่ที่ตัว Al_2O_3 หรือ ZrO_2 ต้องใช้เทคนิคอื่นในการวิเคราะห์ เช่น X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS)

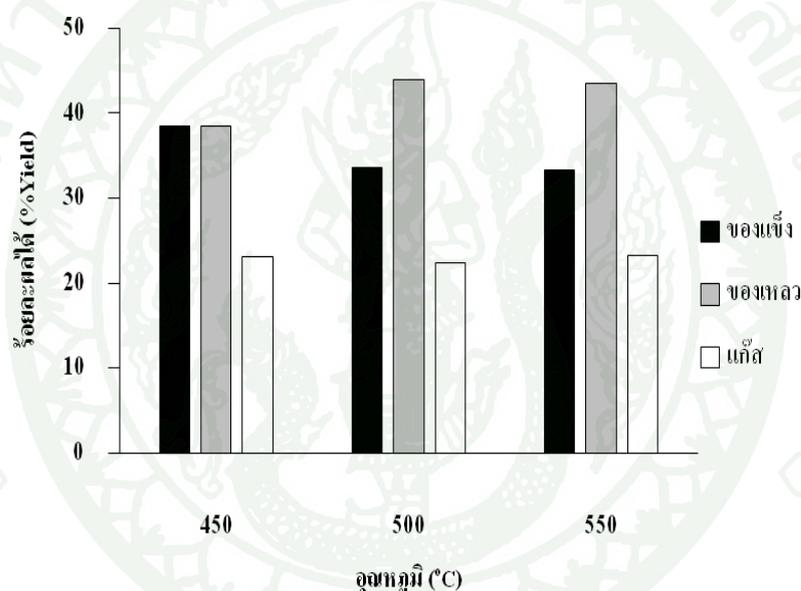


ภาพที่ 12 อินฟราเรดสเปกตรัม (FT-IR spectrum) ของตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ และ $\text{SO}_4/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$

4. ผลของอุณหภูมิต่อร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์จากการไพโรไลซิส

งานวิจัยนี้ได้ศึกษาอิทธิพลของอุณหภูมิในการไพโรไลซิสที่มีผลต่อสัดส่วนของสารผลิตภัณฑ์ของเหลว ของแข็ง และแก๊ส ซึ่งศึกษาอุณหภูมิของการไพโรไลซิสในช่วงอุณหภูมิ 450-550 องศาเซลเซียส ความสัมพันธ์ระหว่างร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์ชนิดต่างๆ ของกากเมล็ด

กาแฟ แสดงดังภาพที่ 13 พบว่าอุณหภูมิมีอิทธิพลโดยตรงต่อสัดส่วนของผลิตภัณฑ์ที่ได้ โดยที่อุณหภูมิต่ำจะได้ปริมาณของแข็งสูง แต่เมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นร้อยละผลได้ของแก๊สมีแนวโน้มเพิ่มมากขึ้น ส่วนผลิตภัณฑ์ของเหลวหรือน้ำมันชีวภาพที่ได้นั้น ร้อยละผลได้อยู่ในช่วง 38.5-44.0 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก โดยมีแนวโน้มเพิ่มขึ้นในช่วงอุณหภูมิ 450-500 องศาเซลเซียส เนื่องจากความร้อนในช่วงอุณหภูมินี้ทำให้สารองค์ประกอบที่มีอยู่ในกากเมล็ดกาแฟเกิดการสลายตัวเป็นไอและเปลี่ยนสภาพกลายเป็นของเหลวได้ดี แต่เมื่อถึงอุณหภูมิ 550 องศาเซลเซียส กลับมีค่าลดลงเล็กน้อย เป็นเพราะสารองค์ประกอบเกิดการสลายตัวได้มากขึ้นที่อุณหภูมิสูง จนกลายเป็นผลิตภัณฑ์แก๊ส



ภาพที่ 13 ร้อยละผลได้ (%yield) จากการไพโรไลซิสกากเมล็ดกาแฟที่อุณหภูมิต่างๆ อัตราการไหลของแก๊สในโตรเจน 200 มิลลิลิตรต่อนาที และอัตราการให้ความร้อน 2.3 องศาเซลเซียสต่อนาที

การไพโรไลซิสกากเมล็ดกาแฟที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส ทำให้ร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์ของเหลวสูงสุดเท่ากับ 44.0 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ส่วนผลิตภัณฑ์ของแข็งมีแนวโน้มลดลงเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น โดยลดลงจาก 38.4 เป็น 33.3 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก และแก๊สมีปริมาณร้อยละผลได้เพิ่มมากขึ้นเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นจาก 500-550 องศาเซลเซียส คือเพิ่มขึ้นจาก 22.4 เป็น 23.2 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก จึงควรไพโรไลซิสกากเมล็ดกาแฟที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส

เนื่องจาก มีผลได้ของเหลวสูงสุด และผลได้ของแข็งและแก๊สใกล้เคียงกับที่ 550 องศาเซลเซียส รวมทั้งยังประหยัดพลังงานในการไพโรไลซิส

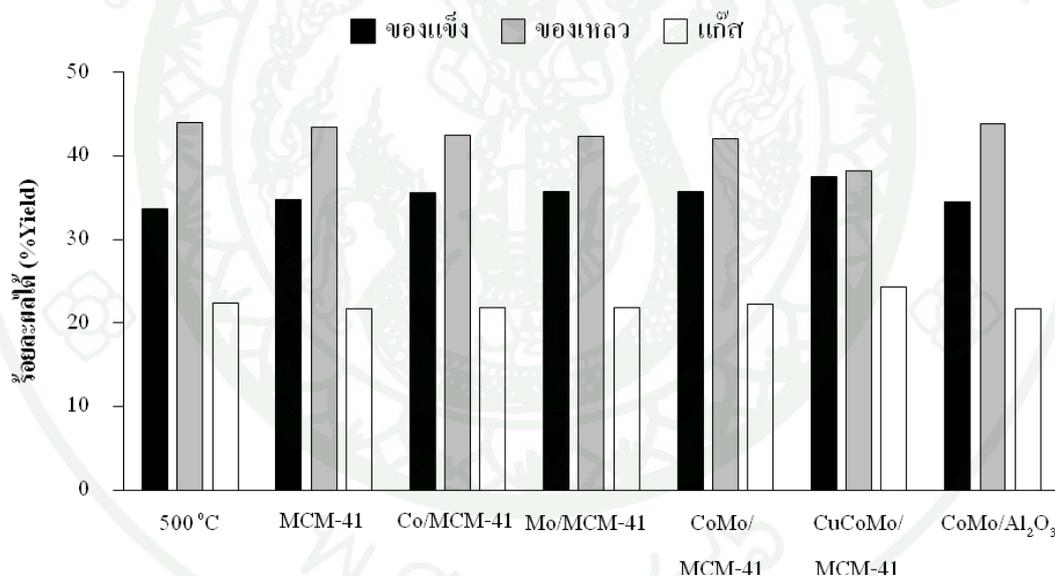
5. การปรับปรุงคุณภาพน้ำมันชีวภาพด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา

การปรับปรุงคุณภาพน้ำมันชีวภาพโดยตัวเร่งปฏิกิริยา ได้เลือกใช้ MCM-41 เนื่องจากมีรูพรุนขนาดกลาง และมีความเป็นกรดอ่อน ทำให้เป็นประโยชน์ในการเปลี่ยนรูปสารโมเลกุลใหญ่ที่ได้จากการไพโรไลซิสชีวมวลให้เป็นสารที่มีโมเลกุลเล็ก (Antonakou *et al.*, 2006) และในงานวิจัยของ Cao *et al.* (2009) ได้ทำการปรับปรุงคุณภาพน้ำมันชีวภาพที่ได้จากเชื้อเห็ดผสมกับยางด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา SBA-15, MCM-41 และ HZSM-5 โดยตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีรูพรุนขนาดกลางคือ SBA-15 และ MCM-41 ให้ผลที่ดีกว่า HZSM-5 ที่มีรูพรุนขนาดเล็ก ในการปรับปรุงคุณภาพน้ำมันชีวภาพ เช่น ค่าความร้อน และค่าความหนืด

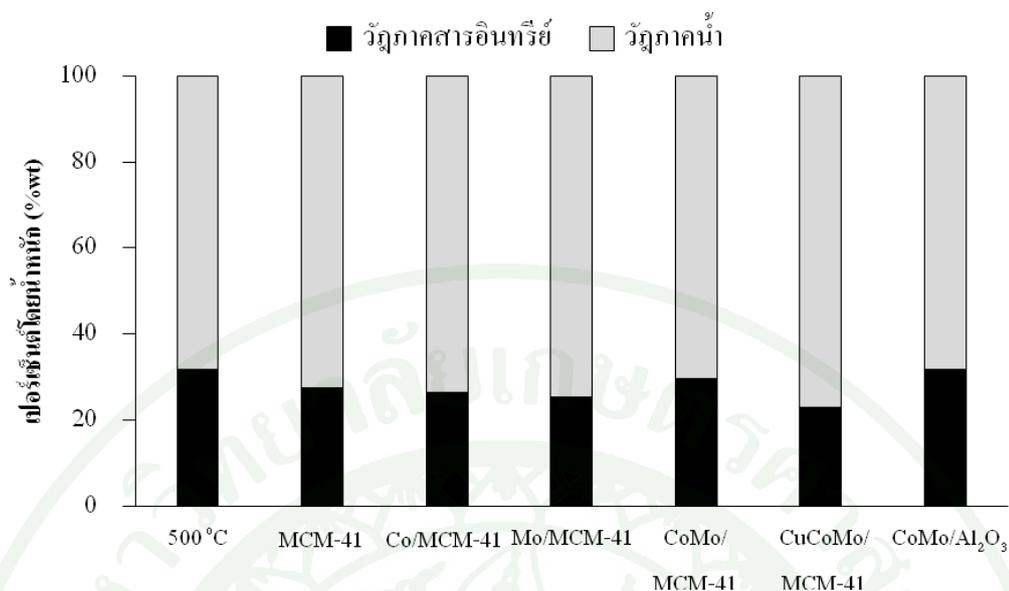
5.1 การปรับปรุงคุณภาพน้ำมันชีวภาพด้วยวิธีการกำจัดออกซิเจน

ในการทดลองนี้ทำการเติมโลหะโคบอลต์ และ โมลิบดีนัม ลงบนตัวเร่งปฏิกิริยา MCM-41 เพื่อทำการปรับปรุงคุณภาพน้ำมันชีวภาพด้วยปฏิกิริยาการกำจัดออกซิเจนออก โดยภาพที่ 14 แสดงถึงร้อยละผลได้ของกระบวนการไพโรไลซิสชีวมวลโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา MCM-41, Co/MCM-41, Mo/MCM-41, CoMo/MCM-41, Cu-CoMo/MCM-41 และ CoMo/Al₂O₃ เมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา ทำให้ปริมาณร้อยละผลได้ผลิตภัณฑ์ของเหลวมีค่าลดลงเมื่อเปรียบเทียบกับไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา คือ 44.0 เป็น 43.5, 42.5, 42.4, 42.1, 38.2 และ 43.9 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ตามลำดับ ทั้งนี้ปริมาณร้อยละผลได้ของเหลวเมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาต่างๆ ได้นำมาคำนวณหาความแตกต่างกันทางสถิติ ที่ความเชื่อมั่นร้อยละ 80 ดังภาคผนวก ข ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ให้ร้อยละผลได้ของเหลวเรียงจากมากไปน้อยคือ CoMo/Al₂O₃ ≥ MCM-41 ≥ Co/MCM-41 ≥ Mo/MCM-41 ≥ CoMo/MCM-41 > CuCoMo/MCM-41 โดยตัวเร่งปฏิกิริยาทำให้ไอของสารชีวมวลเกิดปฏิกิริยาการแตกสลายได้ดีขึ้น ได้ผลิตภัณฑ์เป็นแก๊สมากขึ้น ซึ่งผลการทดลองมีแนวโน้มการเพิ่มขึ้นของผลิตภัณฑ์แก๊สเมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาสอดคล้องกับงานวิจัยของ Antonakou *et al.* (2006) ซึ่งทำการเติมโลหะกัมมันบนตัวเร่งปฏิกิริยา MCM-41 ให้ผลิตภัณฑ์แก๊สที่มีองค์ประกอบของแก๊สไฮโดรเจนมากขึ้น โดยเมื่อเปรียบเทียบกันระหว่างตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ Cu-CoMo/MCM-41 ให้ผลิตภัณฑ์แก๊สมากที่สุดเท่ากับ 24.3 เปอร์เซ็นต์ โดยน้ำหนัก ส่วนปริมาณร้อยละผลได้ผลิตภัณฑ์ของแข็งมีค่าเพิ่มขึ้นเมื่อเปรียบเทียบกับไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา

น้ำมันชีวภาพที่ผลิตได้ทั้งก่อนและหลังการปรับปรุงคุณภาพโดยตัวเร่งปฏิกิริยา นำมาทำการแยกวัฏภาคด้วยกรวยแยกได้เป็น 2 ส่วน คือ ส่วนวัฏภาคสารอินทรีย์ และส่วนวัฏภาคน้ำผลแสดงดังภาพที่ 15 พบว่าน้ำมันชีวภาพหลังการปรับปรุงด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา MCM-41, Co/MCM-41, Mo/MCM-41, CoMo/MCM-41 และ Cu-CoMo/MCM-41 มีส่วนวัฏภาคสารอินทรีย์น้อยลงเมื่อเทียบกับ ไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา คือจาก 31.8 เป็น 27.4, 26.4, 25.4, 29.6 และ 22.9 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ตามลำดับ แต่สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยา CoMo/Al₂O₃ มีค่าเพิ่มขึ้นเล็กน้อยเท่ากับ 31.9 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ซึ่งการลดลงของวัฏภาคสารอินทรีย์แสดงถึงการเพิ่มขึ้นของผลิตภัณฑ์น้ำที่เกิดขึ้นในปฏิกิริยาการปรับปรุงคุณภาพด้วยวัสดุที่มีรูพรุนขนาดกลาง (Antonakou *et al*, 2006) และส่วน CoMo/Al₂O₃ เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในกระบวนการบำบัดด้วยไฮโดรเจนของน้ำมันในโรงงานอุตสาหกรรม (Gutierrez *et al*, 2009) จึงเลือกมาใช้เป็นมาตรฐานในการเปรียบเทียบ ในส่วนวัฏภาคสารอินทรีย์ CoMo/MCM-41 ให้ผลได้สูงสุดสำหรับตัวรองรับ MCM-41 ด้วยกัน แต่ตัวรองรับ Al₂O₃ ให้ผลดีกว่า



ภาพที่ 14 ร้อยละผลได้ (%yield) จากการไพโรไลซิสกากเมล็ดกาแฟโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาต่างๆ ทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส



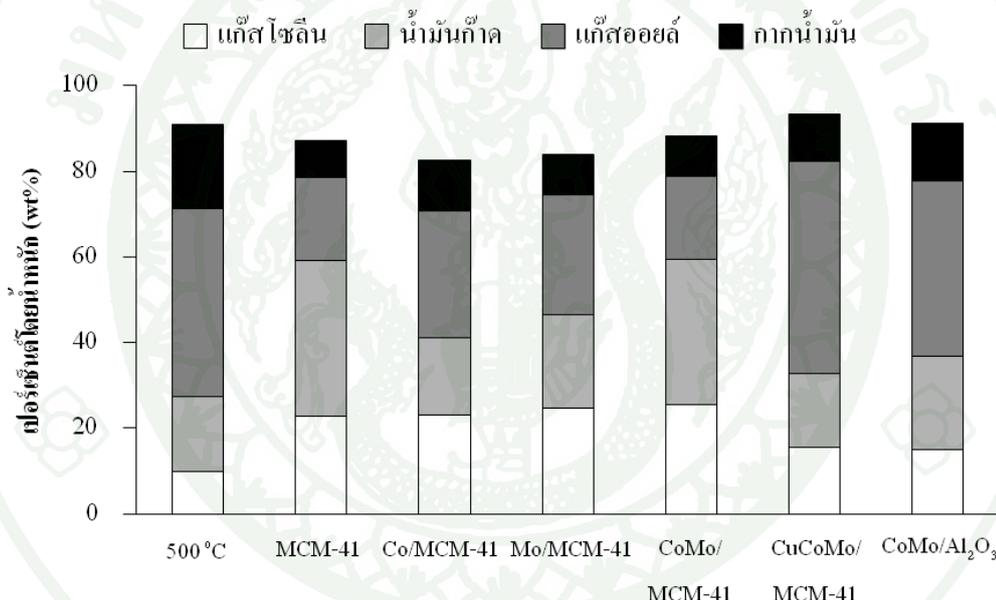
ภาพที่ 15 วัฏภาคสารอินทรีย์ และวัฏภาคน้ำ ของน้ำมันชีวภาพที่ผ่านการปรับปรุงคุณภาพด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาต่างๆ ทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส

ต่อมาพิจารณาคูณลักษณะของน้ำมันชีวภาพหลังการปรับปรุงคุณภาพ โดยการนำน้ำมันชีวภาพส่วนวัฏภาคสารอินทรีย์มาทำการกลั่นลำดับส่วนเพื่อวิเคราะห์องค์ประกอบ ซึ่งน้ำมันชีวภาพเป็นของผสมเชิงซ้อนจำพวกกรดอินทรีย์ที่ระเหยได้ เช่น คีโตน แอลกอฮอล์ แอลดีไฮด์ อีเทอร์ ฟิวแรน ฟีนอล ไฮโดรคาร์บอน และองค์ประกอบอื่นที่ไม่สามารถระเหยได้ (Adjaye and Bakhshi, 1995) ผลแสดงดังภาพที่ 16

ผลการกลั่นลำดับส่วนของน้ำมันชีวภาพตามคาบจุดเดือด พบว่าที่อุณหภูมิ เริ่มเดือด (IBP)-200 องศาเซลเซียส น้ำมันชีวภาพจากกากเมล็ดคาแฟมีสารประกอบไฮโดรคาร์บอนอยู่ในช่วงแก๊สโซลีนสูงที่สุด ดังนี้ CoMo/MCM-41 (25.4% โดยน้ำหนัก) > Mo/MCM-41 (24.6%) > Co/MCM-41 (23.1%) > MCM-41 (22.7%) > CuCoMo/MCM-41 (15.6%) > CoMo/Al₂O₃ (15.0%) > ไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา (9.9%) ในช่วงแก๊สโซลีนประกอบไปด้วยสารประกอบไฮโดรคาร์บอนที่มีจำนวนอะตอมคาร์บอนตั้งแต่ 6-12 ซึ่งส่วนใหญ่ใช้เป็นเชื้อเพลิงของเครื่องยนต์ และมีค่าความร้อนสูง ต่อมาช่วงอุณหภูมิ 201-250 องศาเซลเซียส คือช่วงการกลั่นตัวของเคโรซีนหรือน้ำมันก๊าด พบว่าน้ำมันชีวภาพที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา MCM-41 (36.4% โดยน้ำหนัก) > CoMo/MCM-41 (34.1%) > Mo/MCM-41 (22.0%) > CoMo/Al₂O₃ (21.7%) > Co/MCM-41 (18.2%) > ไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา (17.5%) > Cu-CoMo/MCM-41 (17.1%) โดยสารประกอบไฮโดรคาร์บอนในช่วงของน้ำมันก๊าดมี

จำนวนอะตอมคาร์บอนตั้งแต่ 10-14 ในอุตสาหกรรมปิโตรเลียมระยะแรกๆ ผลิตภัณฑ์ในช่วงน้ำมันก๊าด ถูกนำไปใช้เป็นส่วนผสมสำหรับขาม้าแมลง สีทา น้ำมันขัดเงา และใช้เป็นเชื้อเพลิงเผา ในอุตสาหกรรมเครื่องเคลือบดินเผา

ช่วงอุณหภูมิ 251-300 องศาเซลเซียส คือช่วงการกลั่นตัวของแก๊สออยล์ น้ำมันชีวภาพที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา CuCoMo/MCM-41 (49.6% โดยน้ำหนัก) > ไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา (44.0%) > CoMo/Al₂O₃ (41.0%) > Co/MCM-41 (29.5%) > Mo/MCM-41 (27.9%) > MCM-41 (19.5%) > CoMo/MCM-41 (19.3%) แก๊สออยล์เป็นสารประกอบไฮโดรคาร์บอนที่มีจำนวนคาร์บอนตั้งแต่ 14-35 สามารถผลิตเป็นน้ำมันดีเซล และน้ำมันเตา ใช้เป็นเชื้อเพลิงให้กับเครื่องยนต์ดีเซล หรือเตาเผา



ภาพที่ 16 องค์ประกอบน้ำมันชีวภาพส่วนวัฏภาคสารอินทรีย์ที่ผ่านการปรับปรุงคุณภาพด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาต่างๆ ทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส โดยเทคนิคการกลั่นลำดับส่วน

ส่วนที่เหลือจากการกลั่นคือกากน้ำมัน (residue) คือ ของเหลวหนืดที่ไม่สามารถกลั่น ไปได้ ที่อุณหภูมิสูงกว่าหรือเท่ากับ 300 องศาเซลเซียส สามารถเรียงลำดับปริมาณกากน้ำมันในน้ำมันชีวภาพที่ได้จากการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาได้ดังนี้ ไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา > CoMo/Al₂O₃ > Co/MCM-41 > CuCoMo/MCM-41 > Mo/MCM-41 > CoMo/MCM-41 > MCM-41 มีค่าเท่ากับ 19.6, 13.5, 11.9, 11.1, 9.6, 9.3 และ 8.6 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ตามลำดับ พบว่าเมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาทำให้กากน้ำมันในน้ำมันชีวภาพลดลง ซึ่งส่งผลดีในการนำไปใช้เป็นน้ำมันเชื้อเพลิง เมื่อพิจารณาจากสัดส่วน

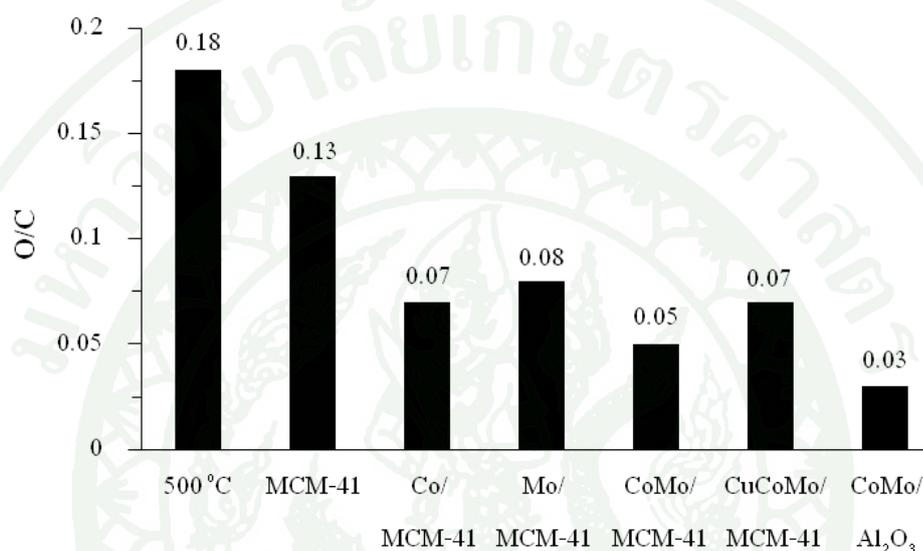
การกลั่นลำดับส่วน CoMo/MCM-41 มีความน่าสนใจมากกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาอื่น เนื่องจากทำให้ได้น้ำมันช่วงแก๊สโซลีน และน้ำมันก๊าดสูง แต่ได้แก๊สออยล์ และกากน้ำมันต่ำ

ตารางที่ 4 ธาตุองค์ประกอบของน้ำมันชีวภาพส่วนวิทยาศาสตร์อินทรีย์ที่ผ่านการปรับปรุงคุณภาพด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาต่างๆ ทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส

	500°C	MCM-41	Co/ MCM-41	Mo/ MCM-41	CoMo/ MCM-41	CuCoMo/ MCM-41	CoMo/ Al ₂ O ₃
C	70.1	73.4	78.4	76.6	79.6	78.1	81.0
H	10.1	10.3	11.5	11.1	11.5	11.0	12.0
N	3.2	3.2	3.0	3.5	3.2	3.3	3.4
S	0.2	0.2	0.3	0.5	0.2	0.3	0.2
O (diff.)	16.4	12.9	6.8	8.3	5.5	7.3	3.4
H/C	1.71	1.67	1.74	1.72	1.72	1.69	1.77
O/C	0.18	0.13	0.07	0.08	0.05	0.07	0.03

น้ำมันชีวภาพส่วนวิทยาศาสตร์อินทรีย์หลังการปรับปรุงด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาต่างๆ นำไปวิเคราะห์องค์ประกอบของธาตุด้วยเครื่อง elemental analyzer แสดงผลในตารางที่ 4 โดยน้ำมันชีวภาพก่อนการปรับปรุงมีปริมาณออกซิเจนอยู่สูงเท่ากับ 16.4 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก แต่เมื่อผ่านตัวเร่งปฏิกิริยาทำให้ปริมาณออกซิเจนลดลง โดยตัวเร่งปฏิกิริยา CoMo/Al₂O₃ ทำให้น้ำมันชีวภาพมีปริมาณออกซิเจนน้อยที่สุดคือ 3.4% < CoMo/MCM-41 (5.5%) < Co/MCM-41 (6.8%) < CuCoMo/MCM-41 (7.3%) < Mo/MCM-41 (8.3%) < MCM-41 (12.9%) โดยในงานวิจัยของ Xu *et al.* (2009) ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา MoNi/Al₂O₃ ทำให้ปริมาณออกซิเจนในน้ำมันชีวภาพจากจี๊ด้อยต้นสนลดลงจาก 68.52 เป็น 67.78 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก และทำให้ค่าความเป็นกรดเพิ่มขึ้นจาก 2.16 เป็น 2.84 ต่อมางานวิจัยของ Fisk *et al.* (2009) ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะแพลทินัม (Pt) บนตัวรองรับต่างๆ คือ CeO₂, CeZrO₂, TiO₂, ZrO₂, Al₂O₃-SiO₂ และ Al₂O₃ ปรับปรุงคุณภาพน้ำมันชีวภาพ โดยตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/Al₂O₃ ทำให้น้ำมันชีวภาพมีอัตราส่วนโมลของออกซิเจนกับคาร์บอน (O/C) ลดลงมากที่สุดจาก 0.33 เป็น 0.05 ซึ่งภาพที่ 17 เป็นการเปรียบเทียบของผลการทดลองในงานวิจัยนี้พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา CoMo/Al₂O₃ ทำให้ออกซิเจนในน้ำมันชีวภาพลดลงต่ำที่สุดจาก 0.18 เป็น 0.03 รองลงมาเป็น CoMo/MCM-41 (0.05) < CuCoMo/MCM-41 (0.07) < Co/MCM-41 (0.07) < Mo/MCM-41 (0.08) < MCM-41 (0.13) ซึ่งตัวรองรับที่มีความเป็นกรดสูงกว่ามีผลทำให้เกิดปฏิกิริยาการกำจัดออกซิเจนออกได้ดีกว่าตัวรองรับ

ที่มีค่าความเป็นกรดต่ำ และตัวเร่งปฏิกิริยาอาจเกิดการเสื่อมสภาพจากโค้ก (Nava *et al*, 2009) จากผลการทดลองค่าความเป็นกรดเบส (pH) ของน้ำมันชีวภาพ แสดงในตารางที่ 5 ถ้าพิจารณาน้ำมันชีวภาพส่วนวัฏภาคสารอินทรีย์ พบว่าเมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา CoMo/Al₂O₃ ทำให้ค่าความเป็นกรดเบสสูงขึ้นจาก 4.14 เป็น 5.88 ซึ่งเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ปรับปรุงค่าความเป็นกรดเบสของน้ำมันชีวภาพได้ดีที่สุด ต่อมาเป็นน้ำมันชีวภาพส่วนวัฏภาคน้ำค่าความเป็นกรดเบสมีการเปลี่ยนแปลงเพิ่มขึ้นเล็กน้อยในทุกตัวเร่งปฏิกิริยา



ภาพที่ 17 อัตราส่วน โมลของออกซิเจนกับคาร์บอน (O/C) ในน้ำมันชีวภาพส่วนวัฏภาคสารอินทรีย์ที่ผ่านการปรับปรุงคุณภาพด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาต่างๆ ทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส

ค่าความร้อนของน้ำมันชีวภาพจากการไพโรไลซิสจากเมล็ดกาแฟที่อุณหภูมิต่างๆ พบว่าน้ำมันจากการไพโรไลซิสที่อุณหภูมิ 450, 500 และ 550 องศาเซลเซียส มีค่าความร้อนวัฏภาคสารอินทรีย์ของน้ำมันชีวภาพเท่ากับ 36.92, 37.43 และ 37.16 เมกะจูลต่อกิโลกรัม ตามลำดับ ซึ่งมีค่าใกล้เคียงกัน ดังนั้นอุณหภูมิในการไพโรไลซิสส่งผลต่อค่าความร้อนของน้ำมันชีวภาพน้อยมาก แต่เมื่อทำการปรับปรุงคุณภาพน้ำมันชีวภาพด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา ผลแสดงในตารางที่ 5 พบว่าเมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา MCM-41, Co/MCM-41, Mo/MCM-41, CoMo/MCM-41, CuCoMo/MCM-41 และ CoMo/Al₂O₃ โดยไพโรไลซิสที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส ค่าความร้อนวัฏภาคสารอินทรีย์ของน้ำมันชีวภาพมีค่าเท่ากับ 37.72, 38.16, 38.44, 39.12, 38.55 และ 38.66 เมกะจูลต่อกิโลกรัม ตามลำดับ โดยเพิ่มขึ้น 4.7, 5.9, 6.7, 8.6, 7.0 และ 7.3 เปอร์เซ็นต์ ตามลำดับ เมื่อเทียบกับค่าความร้อนวัฏภาคสารอินทรีย์ของน้ำมันชีวภาพที่ไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา

ตารางที่ 5 ค่าความเป็นกรดเบสและค่าความร้อน ของน้ำมันชีวภาพที่ผ่านการปรับปรุงคุณภาพด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาต่างๆ ทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส

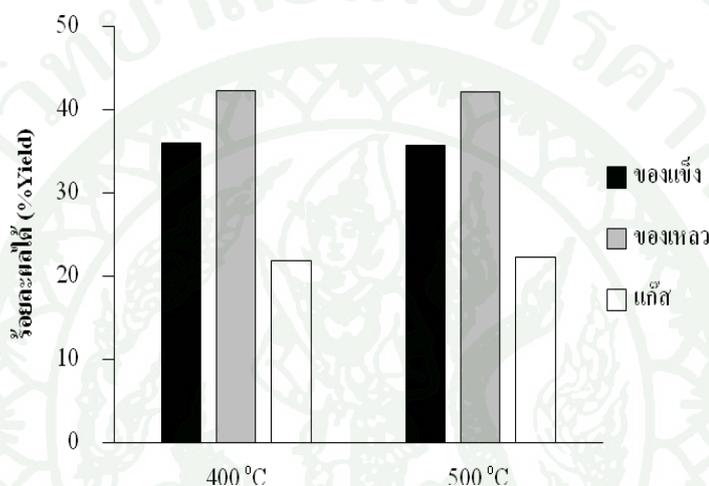
Sample	pH		HHV (MJ/kg)	
	Organic Phase	Aqueous Phase	Organic Phase	Aqueous Phase
500°C	4.14	4.69	36.03	3.83
MCM-41	4.45	4.73	37.72	3.62
Co/MCM-41	4.64	4.88	38.16	4.21
Mo/MCM-41	4.59	4.84	38.44	4.09
CoMo/MCM-41	4.94	4.83	39.12	4.12
CuCoMo/MCM-41	4.63	4.80	38.55	4.35
CoMo/Al ₂ O ₃	5.88	4.86	38.66	4.13

จากผลการทดลอง เมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา CoMo/MCM-41 ทำให้ค่าความร้อนเพิ่มขึ้นมากที่สุด โดยตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ช่วยทำให้สารประกอบในน้ำมันชีวภาพที่มีค่าความร้อนต่ำเปลี่ยนเป็นสารประกอบที่มีค่าความร้อนสูงขึ้น คือในน้ำมันชีวภาพมีสารประกอบพวกแอลกอฮอล์ เช่น เมทานอล และ เอทานอล มีค่าความร้อนเท่ากับ 22.7 และ 29.7 เมกะจูลต่อกิโลกรัม ตามลำดับ เมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา ทั้งเมทานอล และ เอทานอล สามารถเปลี่ยนเป็น มีเทน และอีเทน ที่มีค่าความร้อน 55.50 และ 51.90 เมกะจูลต่อกิโลกรัม ตามลำดับ แต่เมื่อเติมโลหะทองแดงไป ทำให้ค่าความร้อนต่ำลง ซึ่งอาจเกิดจากโลหะทองแดงทำให้สารเกิดปฏิกิริยาแตกกิ่งเป็นแก๊สไฮโดรเจนมากขึ้น ทำให้ค่าความร้อนวัฏภาคสารอินทรีย์ของน้ำมันชีวภาพลดลง ในส่วนค่าความร้อนของน้ำมันชีวภาพส่วนวัฏภาคน้ำมันมีการเปลี่ยนแปลงที่ไม่เด่นชัด แต่มีแนวโน้มเพิ่มขึ้นเมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา

5.2 ผลของอุณหภูมิต่อปฏิกิริยาการกำจัดออกซิเจน

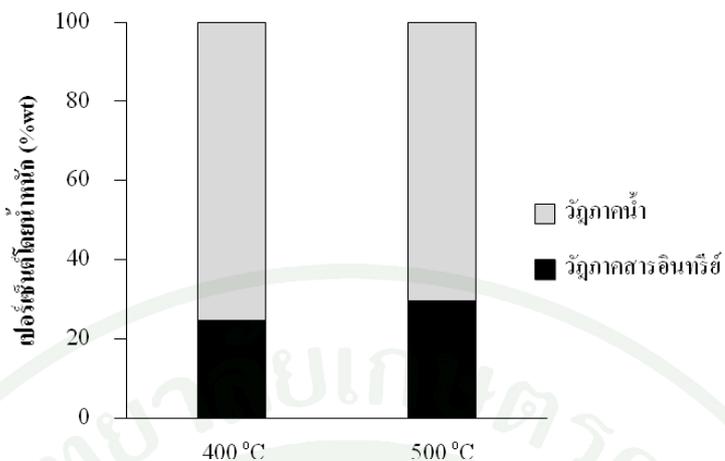
การทดลองนี้เพื่อดูอิทธิพลของอุณหภูมิในการเกิดปฏิกิริยาการกำจัดออกซิเจน โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา CoMo/MCM-41 กำหนดอุณหภูมิที่ทำปฏิกิริยาเท่ากับ 400 และ 500 องศาเซลเซียส ซึ่งผลต่อปริมาณร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์ของแข็ง ของเหลว และแก๊ส แสดงดังภาพที่ 18 ปริมาณร้อยละผลได้ผลิตภัณฑ์มีค่าไม่แตกต่างกันมากนัก โดยที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส ให้ผลิตภัณฑ์แก๊สมากกว่าที่ 400

องศาเซลเซียส คือ 22.2 และ 21.8 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ตามลำดับ แต่ให้ผลิตภัณฑ์ของแข็ง และของเหลว น้อยกว่าที่ 400 องศาเซลเซียส แต่เมื่อทำการแบ่งวิฤภาคผลิตภัณฑ์ของเหลว ผลแสดงดังภาพที่ 19 พบว่าที่ อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส ทำให้ได้ผลิตภัณฑ์ของเหลวที่มีส่วนวิฤภาคสารอินทรีย์สูงกว่าที่ 400 องศาเซลเซียส คือ 29.6 และ 24.6 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ตามลำดับ ส่วนวิฤภาคน้ำมีค่าเท่ากับ 70.4 และ 75.4 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ตามลำดับ ซึ่งส่วนวิฤภาคสารอินทรีย์เป็นส่วนที่ให้ค่าความร้อนสูง และถูกนำมาใช้เป็นเชื้อเพลิง

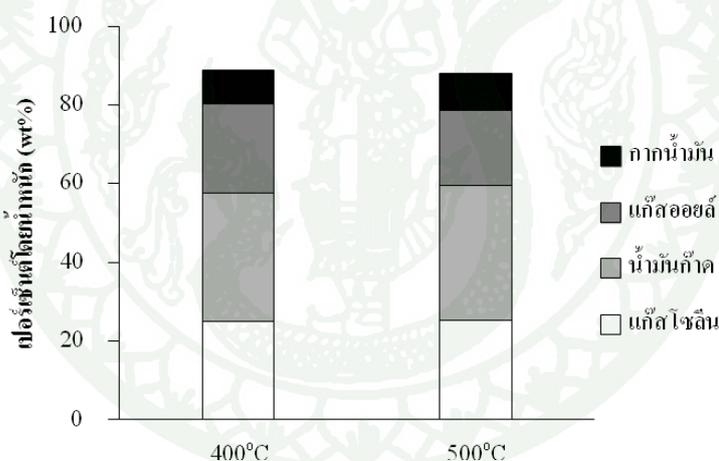


ภาพที่ 18 ร้อยละผลได้ (%yield) ในการไพโรไลซิสกากเมล็ดกาแฟโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา CoMo/MCM-41 ทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 400 และ 500 องศาเซลเซียส

ต่อมาได้นำน้ำมันชีวภาพส่วนวิฤภาคสารอินทรีย์มากลั่นลำดับส่วน ผลแสดงดังภาพที่ 20 โดยผลจากการทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส ให้น้ำมันที่มีองค์ประกอบของแก๊สโซลีน น้ำมันก๊าด และกากน้ำมัน มากกว่าที่ 400 องศาเซลเซียส ดังนี้ 25.4, 34.1 และ 9.3 มากกว่า 24.9, 32.8 และ 8.6 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ตามลำดับ และมีส่วนแก๊สออยล์เท่ากับ 19.3 และ 22.6 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ตามลำดับ ซึ่งมีค่าน้อยกว่าที่ 400 องศาเซลเซียส ทั้งนี้องค์ประกอบต่างๆ ภายในน้ำมัน ส่งผลต่อค่าความร้อนของน้ำมันชีวภาพ



ภาพที่ 19 วัฏภาคสารอินทรีย์ และวัฏภาคน้ำ ของน้ำมันชีวภาพที่ผ่านการปรับปรุงคุณภาพโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา CoMo/MCM-41 ทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 400 และ 500 องศาเซลเซียส



ภาพที่ 20 องค์ประกอบน้ำมันชีวภาพส่วนวัฏภาคที่ผ่านการปรับปรุงคุณภาพโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา CoMo/MCM-41 ทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 400 และ 500 องศาเซลเซียส โดยเทคนิคการกลั่นลำดับส่วน

นำน้ำมันชีวภาพส่วนวัฏภาคสารอินทรีย์ไปวิเคราะห์องค์ประกอบของธาตุ แสดงผลดังตารางที่ 6 ที่อุณหภูมิการเกิดปฏิกิริยา 500 องศาเซลเซียส ทำให้น้ำมันมีปริมาณออกซิเจนน้อยกว่าที่ 400 องศาเซลเซียส เมื่อคิดเป็นอัตราส่วน โมลของออกซิเจนกับคาร์บอนที่ 400 องศาเซลเซียส (0.06) มีค่ามากกว่าที่ 500 องศาเซลเซียส (0.05) เล็กน้อย โดยปริมาณออกซิเจนในน้ำมันชีวภาพ ส่งผลต่อความเสถียร ค่าความเป็นกรดเบส

และค่าความร้อน ซึ่งองค์ประกอบธาตุโดยรวมของน้ำมันที่ได้จากการทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 400 และ 500 องศาเซลเซียส มีองค์ประกอบธาตุใกล้เคียงกัน และเมื่อพิจารณาค่าความเป็นกรดเบสของน้ำมันส่วนวัฏภาคสารอินทรีย์ พบว่าน้ำมันที่ได้จากการเกิดปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส มีค่าความเป็นกรดเบสสูงกว่าน้ำมันที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส ซึ่งสอดคล้องกับปริมาณองค์ประกอบออกซิเจนที่มีอยู่ในน้ำมันชีวภาพ ส่วนค่าความเป็นกรดเบสของน้ำมันส่วนวัฏภาคน้ำที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียสมีค่ามากกว่าที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส ผลแสดงดังตารางที่ 7

ตารางที่ 6 ธาตุองค์ประกอบของน้ำมันชีวภาพส่วนวัฏภาคสารอินทรีย์ที่ผ่านการปรับปรุงคุณภาพด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา CoMo/MCM-41 ทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 400 และ 500 องศาเซลเซียส

	CoMo/MCM-41	
	400°C	500°C
C	79.4	79.6
H	11.5	11.5
N	3.0	3.2
S	0.3	0.2
O (diff)	5.8	5.5
H/C	1.73	1.72
O/C	0.06	0.05

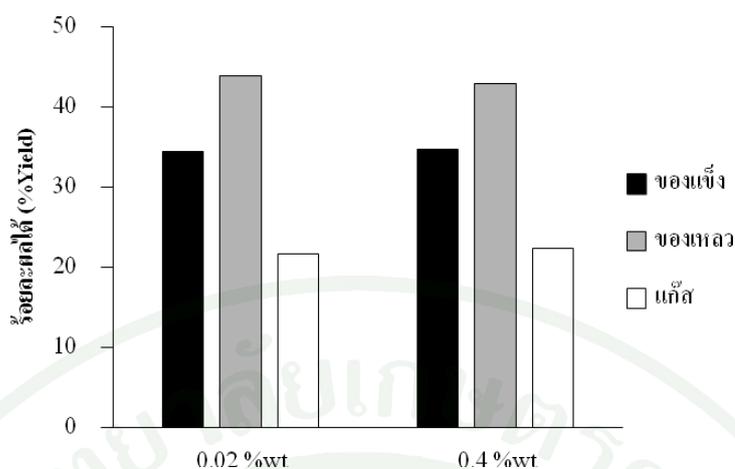
ค่าความร้อนของน้ำมันชีวภาพที่ได้จากการทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 400 และ 500 องศาเซลเซียส แสดงผลดังตารางที่ 7 พบว่าน้ำมันชีวภาพทั้งส่วนวัฏภาคสารอินทรีย์ และส่วนวัฏภาคน้ำ ที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียสมีค่าความร้อนสูงกว่าที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส ทั้งนี้ค่าความร้อนเป็นปัจจัยสำคัญในการเลือกนำน้ำมันชีวภาพที่ผลิตได้มาใช้งาน โดยเมื่อทำการคำนวณค่าความร้อนต่อน้ำหนักของชีวมวล ตามวิธีในภาคผนวก พบว่าค่าความร้อนของน้ำมันชีวภาพส่วนวัฏภาคสารอินทรีย์ที่ 400 และ 500 องศาเซลเซียส มีค่าเท่ากับ 4.02 และ 4.87 เมกะจูลต่อกิโลกรัมชีวมวล ตามลำดับ (ตารางที่ 7) เห็นได้ว่าที่อุณหภูมิทำปฏิกิริยา 500 องศาเซลเซียส ให้น้ำมันมีค่าความร้อนสูงกว่าที่ 400 องศาเซลเซียส ดังนั้นเมื่อพิจารณาองค์ประกอบและคุณสมบัติของน้ำมันชีวภาพที่ได้จึงเลือกอุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียสเป็นอุณหภูมิที่ใช้ทำปฏิกิริยาการกำจัดออกซิเจน

ตารางที่ 7 ค่าความเป็นกรดเบสและค่าความร้อน ของน้ำมันชีวภาพที่ผ่านการปรับปรุงคุณภาพด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา CoMo/MCM-41 ทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 400 และ 500 องศาเซลเซียส

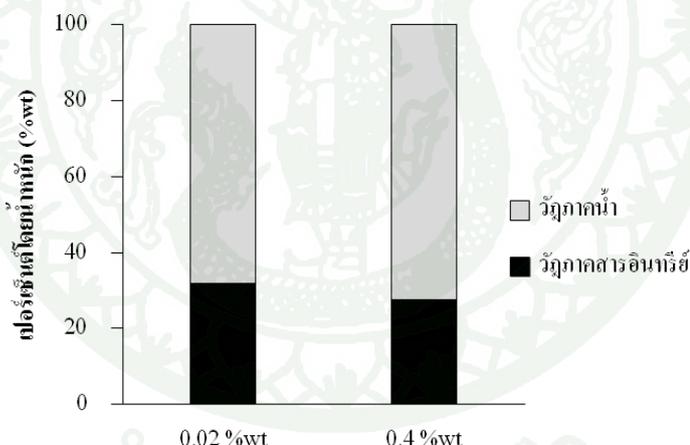
Temperature (°C)	pH		HHV (MJ/kg)		HHV (MJ/kg biomass)
	Organic Phase	Aqueous Phase	Organic Phase	Aqueous Phase	Organic Phase
400	4.90	4.97	38.73	3.95	4.02
500	4.94	4.83	39.12	4.12	4.87

5.3 ผลของปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาต่อปฏิกิริยาการกำจัดออกซิเจน

ในการทดลองนี้ใช้ CoMo/Al₂O₃ ในการศึกษาผลของปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีต่อปฏิกิริยาการกำจัดออกซิเจน ทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส โดยทำการเพิ่มปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาจาก 0.02 เป็น 0.4 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักชีวมวล ซึ่งผลต่อปริมาณร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์ของแข็ง ของเหลว และแก๊ส แสดงดังภาพที่ 21 เมื่อเพิ่มปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา ปริมาณร้อยละผลได้ผลิตภัณฑ์ของเหลวมีค่าลดลงเล็กน้อยจาก 43.8 เป็น 43.0 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ส่วนปริมาณร้อยละผลได้ผลิตภัณฑ์ของแข็ง และแก๊ส มีค่าเพิ่มขึ้นจาก 34.4 และ 21.7 เป็น 34.7 และ 22.3 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ตามลำดับ ซึ่งการเพิ่มปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาไม่ได้ทำให้ได้ผลิตภัณฑ์ของเหลวเพิ่มขึ้น ต่อมาทำการแบ่งวัฏภาคผลิตภัณฑ์ของเหลว ผลแสดงดังภาพที่ 22 พบว่าเมื่อเพิ่มปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา ส่งผลให้ผลิตภัณฑ์ของเหลวที่ได้มีส่วนวัฏภาคสารอินทรีย์ลดลงจาก 31.9 เป็น 27.6 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก และส่วนวัฏภาคน้ำมันมีค่าเท่ากับ 68.1 และ 72.4 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ตามลำดับ



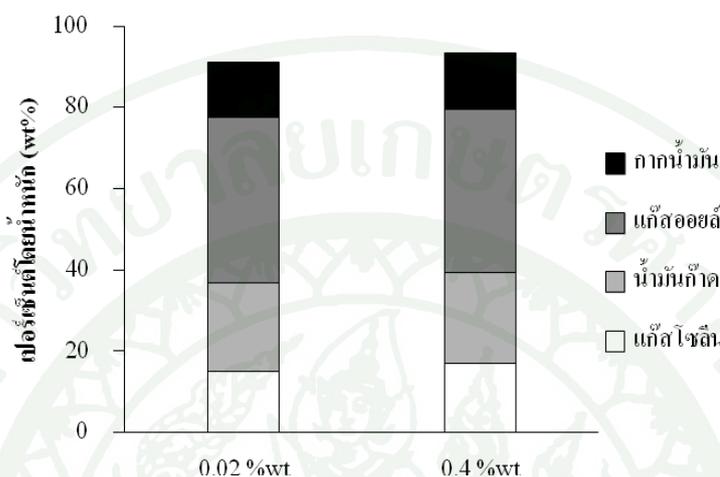
ภาพที่ 21 ร้อยละผลได้ (%yield) ในการไพโรไลซิสกากเมล็ดกาแฟโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ปริมาณ 0.02 และ 0.4 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักชีวมวล ทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส



ภาพที่ 22 วัฏภาคสารอินทรีย์ และวัฏภาคน้ำ ของน้ำมันชีวภาพที่ผ่านการปรับปรุงคุณภาพโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ปริมาณ 0.02 และ 0.4 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักชีวมวล ทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส

น้ำมันชีวภาพส่วนวัฏภาคสารอินทรีย์ถูกนำมากลั่นลำดับส่วนเพื่อวิเคราะห์หาองค์ประกอบตามค่าจุดเดือด ผลแสดงดังภาพที่ 23 ปริมาณองค์ประกอบของแก๊สโซลีน น้ำมันก๊าด และกากน้ำมัน มีค่าเพิ่มขึ้นหลังทำการเพิ่มปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา คือจาก 15.0, 21.7 และ 13.5 เป็น 16.9, 22.4 และ 13.7 เปอร์เซ็นต์โดย

น้ำหนัก ตามลำดับ ส่วนแก๊สออกไซด์มีปริมาณลดลงจาก 41.0 เป็น 40.4 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ปริมาณองค์ประกอบของแก๊สโซลีน และน้ำมันกำกวดที่เพิ่มขึ้น อาจทำให้น้ำมันชีวภาพที่ได้มีค่าความร้อนสูงขึ้นด้วย ซึ่งต้องพิจารณาคูณสมบัติอื่นๆ ของน้ำมันชีวภาพต่อไป



ภาพที่ 23 องค์ประกอบน้ำมันชีวภาพส่วนวัฏภาคสารอินทรีย์ที่ผ่านการปรับปรุงคุณภาพโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ปริมาณ 0.02 และ 0.4 เปอร์เซ็นต์ โดยน้ำหนักชีวมวล ทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส โดยเทคนิคการกลั่นลำดับส่วน

การวิเคราะห์องค์ประกอบธาตุของน้ำมันชีวภาพ ผลแสดงดังตารางที่ 8 พบว่าการเพิ่มปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ จาก 0.02 เป็น 0.4 เปอร์เซ็นต์ โดยน้ำหนักชีวมวล ไม่ได้ทำให้องค์ประกอบธาตุของน้ำมันชีวภาพส่วนวัฏภาคสารอินทรีย์เกิดการเปลี่ยนแปลงมากนัก โดยเมื่อเพิ่มปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาธาตุคาร์บอนมีปริมาณลดลงจาก 81.0 เป็น 80.4 เปอร์เซ็นต์ โดยน้ำหนัก ส่วนธาตุออกซิเจนมีปริมาณเพิ่มขึ้นจาก 3.4 เป็น 4.1 เปอร์เซ็นต์ โดยน้ำหนัก เมื่อนำมาคำนวณเป็นอัตราส่วน โมลของออกซิเจนกับคาร์บอน ซึ่งปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 0.02 %wt มีค่าเท่ากับ 0.3 และปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 0.4 %wt มีค่าเท่ากับ 0.4 เห็นได้ว่าการเปลี่ยนแปลงเพียงเล็กน้อย ทั้งนี้ค่าความเป็นกรดเบสของน้ำมันชีวภาพให้ผลในลักษณะเดียวกัน คือที่ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 0.02 %wt ค่าความเป็นกรดเบสของน้ำมันส่วนวัฏภาคสารอินทรีย์ มีค่าเท่ากับ 5.88 ส่วนที่ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 0.4 %wt มีค่าเท่ากับ 5.84 ซึ่งค่าความเป็นกรดเบสยังมีค่าใกล้เคียง 7.0 ยิ่งส่งผลดี

สุดท้ายพิจารณาค่าความร้อนของน้ำมันชีวภาพ แสดงผลดังตารางที่ 9 น้ำมันชีวภาพส่วนวัฏภาคสารอินทรีย์ที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 0.02 และ 0.4 เปอร์เซ็นต์ โดยน้ำหนักชีวมวล มีค่าความร้อนเท่ากับ 38.66 และ 38.75 เมกะจูลต่อกิโลกรัม ตามลำดับ แต่เมื่อทำการคำนวณค่าความร้อนต่อน้ำหนักของชีวมวล (ตาราง

ที่ 9) พบว่าค่าความร้อนของน้ำมันชีวภาพส่วนวิทยาศาสตร์อินทรีย์ที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 0.02 และ 0.4 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักชีวมวล มีค่าเท่ากับ 5.41 และ 4.60 เมกะจูลต่อกิโลกรัมชีวมวล ตามลำดับ เห็นได้ว่าเมื่อเพิ่มปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาทำให้ค่าความร้อนส่วนวิทยาศาสตร์อินทรีย์มีค่าลดลง ทั้งนี้การเพิ่มปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาส่งผลต่อคุณสมบัติต่างๆ ของน้ำมันชีวภาพค่อนข้างน้อย

ตารางที่ 8 ธาตุองค์ประกอบของน้ำมันชีวภาพส่วนวิทยาศาสตร์อินทรีย์ที่ผ่านการปรับปรุงคุณภาพด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา CoMo/Al₂O₃ ปริมาณ 0.02 และ 0.4 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักชีวมวล ทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส

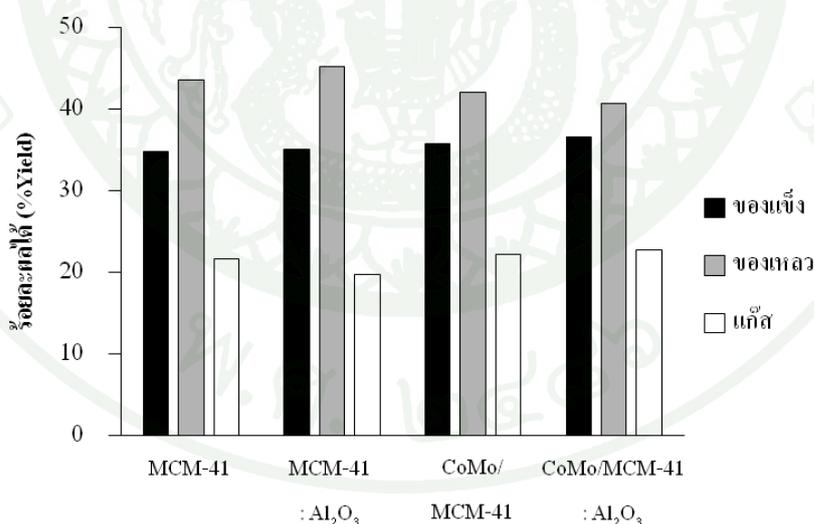
	CoMo/Al ₂ O ₃	
	0.02%wt	0.4%wt
C	81.0	80.4
H	12.0	11.6
N	3.4	3.6
S	0.2	0.3
O (diff.)	3.4	4.1
H/C	1.77	1.71
O/C	0.03	0.04

ตารางที่ 9 ค่าความเป็นกรดเบสและค่าความร้อน ของน้ำมันชีวภาพที่ผ่านการปรับปรุงคุณภาพด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา CoMo/Al₂O₃ ปริมาณ 0.02 และ 0.4 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักชีวมวล ทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส

Weight Catalyst (%wt)	pH		HHV (MJ/kg)		HHV (MJ/kg biomass)
	Organic	Aqueous	Organic	Aqueous	Organic
	Phase	Phase	Phase	Phase	Phase
0.02	5.88	4.86	38.66	4.13	5.41
0.4	5.84	4.98	38.75	3.93	4.60

5.4 การปรับปรุงคุณภาพน้ำมันชีวภาพโดยตัวเร่งปฏิกิริยาผสม

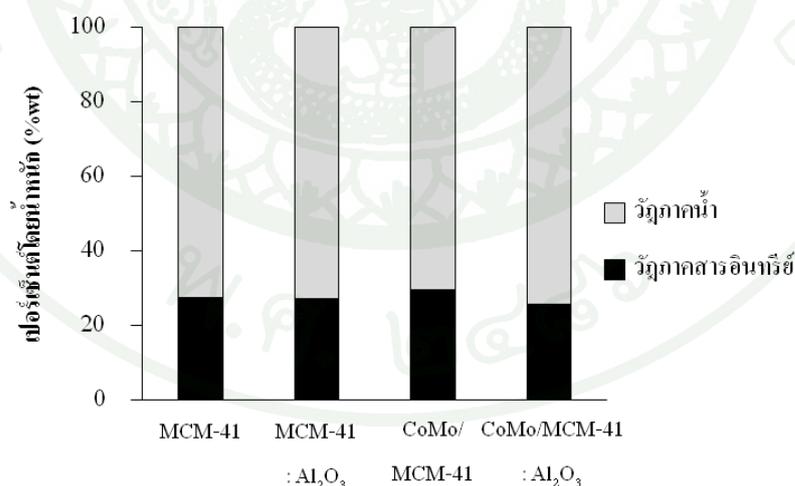
ในการทดลองได้ทำการผสมตัวเร่งปฏิกิริยาระหว่าง MCM-41 กับ Al_2O_3 และตัวเร่งปฏิกิริยา CoMo/MCM-41 กับ Al_2O_3 ในอัตราส่วน 1:1 โดยน้ำหนัก เพื่อนำคุณสมบัติที่ดีของแต่ละตัวเร่งปฏิกิริยามาใช้ร่วมกัน จากนั้นนำไปใช้ปรับปรุงคุณภาพน้ำมันชีวภาพ โดยทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส ซึ่งผลต่อปริมาณร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์ของแข็ง ของเหลว และแก๊ส แสดงดังภาพที่ 24 เมื่อเปรียบเทียบระหว่างใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา MCM-41 กับตัวเร่งปฏิกิริยาผสมระหว่าง MCM-41 กับ Al_2O_3 ร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์ของเหลวและของแข็งมีค่าเพิ่มขึ้น โดยเพิ่มจาก 43.5 และ 34.8 เป็น 45.2 และ 35.0 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ตามลำดับ ส่วนผลิตภัณฑ์แก๊สมีค่าลดลงจาก 21.7 เป็น 19.7 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก เห็นได้ว่าเมื่อผสม Al_2O_3 กับ MCM-41 ทำให้ได้ผลิตภัณฑ์แก๊สลดลง และได้ของเหลวมากขึ้น ส่วนของแข็งมีค่าเพิ่มขึ้นเพียงเล็กน้อย ดังนั้นจึงทำการผสมตัวเร่งปฏิกิริยา CoMo/MCM-41 กับ Al_2O_3 ได้ผลคือร้อยละผลได้ปริมาณของเหลวมีค่าลดลงจาก 42.1 เป็น 40.7 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ส่วนปริมาณของแข็งและแก๊สมีค่าเพิ่มขึ้นจาก 35.7 และ 22.2 เป็น 36.5 และ 22.8 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ตามลำดับ ทั้งนี้จากการผสมตัวเร่งปฏิกิริยา Al_2O_3 กับ CoMo/MCM-41 กลับทำให้ผลิตภัณฑ์ของเหลวลดลง ดังนั้นจึงต้องนำผลิตภัณฑ์ของเหลวมาทำการแยกและวิเคราะห์คุณสมบัติต่างๆ ต่อไป



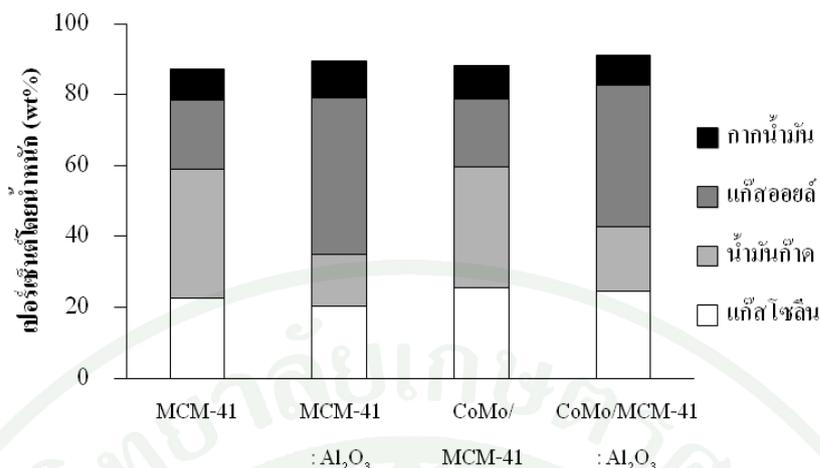
ภาพที่ 24 ร้อยละผลได้ (%yield) ในการไพโรไลซิสกากเมล็ดกาแฟโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาผสมระหว่าง MCM-41 กับ Al_2O_3 และ CoMo/MCM-41 กับ Al_2O_3 ในอัตราส่วน 1:1 โดยน้ำหนัก ทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส

นำผลิตภัณฑ์ของเหลว มาทำการแยกวัฏภาคได้ 2 ส่วนคือ วัฏภาคสารอินทรีย์ และวัฏภาคน้ำ โดยตัวเร่งปฏิกิริยาผสมระหว่าง MCM-41 กับ Al_2O_3 ได้ผลิตภัณฑ์ของเหลวส่วนวัฏภาคสารอินทรีย์ลดลงเล็กน้อยเมื่อเปรียบเทียบกับ MCM-41 โดยลดลงจาก 27.4 เป็น 27.2 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก และส่วนวัฏภาคน้ำเพิ่มขึ้นจาก 72.6 เป็น 72.8 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ส่วนตัวเร่งปฏิกิริยาผสมระหว่าง CoMo/MCM-41 กับ Al_2O_3 เมื่อเปรียบเทียบกับ CoMo/MCM-41 ให้ผลลักษณะใกล้เคียงกันคือ ผลิตภัณฑ์ของเหลวส่วนวัฏภาคสารอินทรีย์ลดลงจาก 29.6 เป็น 25.7 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก และส่วนวัฏภาคน้ำเพิ่มขึ้นจาก 70.4 เป็น 74.3 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ผลแสดงดังภาพที่ 25

ต่อมานำน้ำมันชีวภาพส่วนวัฏภาคสารอินทรีย์มากลั่นลำดับส่วนเพื่อวิเคราะห์องค์ประกอบตามคาบจุดเดือด ผลแสดงดังภาพที่ 26 เมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาผสมระหว่าง MCM-41 กับ Al_2O_3 ทำให้องค์ประกอบแก๊สโซลีน และน้ำมันก๊าด มีค่าลดลงจาก 22.7 และ 36.4 เป็น 20.3 และ 14.7 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักตามลำดับ แต่ทำให้ปริมาณแก๊สออยล์เพิ่มขึ้นจาก 19.5 เป็น 44.1 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ส่วนภาคน้ำมันมีค่าเพิ่มขึ้นเล็กน้อย สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาผสมระหว่าง CoMo/MCM-41 กับ Al_2O_3 ให้ผลในลักษณะเดียวกันโดยองค์ประกอบแก๊สโซลีน และน้ำมันก๊าด มีค่าลดลงจาก 25.4 และ 34.1 เป็น 24.5 และ 18.3 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ตามลำดับ ส่วนแก๊สออยล์มีค่าเพิ่มขึ้นจาก 19.3 เป็น 40.0 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก จากผลการทดลอง Al_2O_3 ทำให้มีองค์ประกอบแก๊สออยล์ในน้ำมันชีวภาพเพิ่มขึ้น แต่มีแก๊สโซลีน และน้ำมันก๊าดลดลง



ภาพที่ 25 วัฏภาคสารอินทรีย์ และวัฏภาคน้ำ ของน้ำมันชีวภาพที่ผ่านการปรับปรุงคุณภาพโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาผสมระหว่าง MCM-41 กับ Al_2O_3 และ CoMo/MCM-41 กับ Al_2O_3 ในอัตราส่วน 1:1 โดยน้ำหนัก ทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส



ภาพที่ 26 องค์ประกอบน้ำมันชีวภาพส่วนวิทยาศาสตร์อินทรีย์ที่ผ่านการปรับปรุงคุณภาพโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาผสมระหว่าง MCM-41 กับ Al₂O₃ และ CoMo/MCM-41 กับ Al₂O₃ ในอัตราส่วน 1:1 โดยน้ำหนัก ทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส โดยเทคนิคการกลั่นลำดับส่วน

การวิเคราะห์องค์ประกอบธาตุของน้ำมันชีวภาพส่วนวิทยาศาสตร์อินทรีย์ ผลแสดงดังตารางที่ 10 พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาผสมระหว่าง MCM-41 กับ Al₂O₃ ทำให้น้ำมันมีองค์ประกอบธาตุออกซิเจนลดลงจาก 12.9 เป็น 11.0 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก เทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยา MCM-41 และเมื่อนำมาคำนวณเป็นอัตราส่วน โมลของออกซิเจนกับคาร์บอนมีค่าลดลงจาก 0.13 เป็น 0.11 ส่วนตัวเร่งปฏิกิริยาผสมระหว่าง CoMo/MCM-41 กับ Al₂O₃ เมื่อเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยา CoMo/MCM-41 มีองค์ประกอบธาตุออกซิเจนเท่ากัน คือ 5.5 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก และองค์ประกอบธาตุอื่นๆ มีการเปลี่ยนแปลงเล็กน้อย แต่ค่าความเป็นกรดเบสของน้ำมันส่วนวิทยาศาสตร์อินทรีย์ โดยตัวเร่งปฏิกิริยาผสมระหว่าง CoMo/MCM-41 กับ Al₂O₃ เทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยา CoMo/MCM-41 มีการเปลี่ยนแปลงเพิ่มขึ้นจาก 4.94 เป็น 5.16 ส่วนตัวเร่งปฏิกิริยาผสมระหว่าง MCM-41 กับ Al₂O₃ ให้ผลเช่นเดียวกัน คือมีค่าเพิ่มขึ้นจาก 4.45 เป็น 4.56 ผลแสดงดังตารางที่ 11

ค่าความร้อนของน้ำมันชีวภาพ วัดโดยเครื่องบอมป์แคลอรีมิเตอร์ และผลจากการคำนวณค่าความร้อนต่อน้ำหนักของชีวมวล ผลแสดงดังตารางที่ 11 พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาผสมระหว่าง MCM-41 กับ Al₂O₃ เทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยา MCM-41 ค่าความร้อนน้ำมันชีวภาพส่วนวิทยาศาสตร์อินทรีย์ และส่วนวิทยาศาสตร์น้ำ มีค่าเพิ่มขึ้น แต่ตัวเร่งปฏิกิริยาผสมระหว่าง CoMo/MCM-41 กับ Al₂O₃ เทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยา CoMo/MCM-41 ค่าความร้อนน้ำมันชีวภาพส่วนวิทยาศาสตร์อินทรีย์ และส่วนวิทยาศาสตร์น้ำ มีค่าลดลง ทั้งนี้การผสม Al₂O₃ กับตัวเร่งปฏิกิริยา MCM-41 และ CoMo/MCM-41 ให้ผลดีคือช่วยเพิ่มค่าความเป็นกรดเบสของน้ำมันชีวภาพให้เป็นกลาง และช่วยกำจัดองค์ประกอบธาตุออกซิเจนในน้ำมันชีวภาพได้ดีขึ้น

ตารางที่ 10 ธาตุองค์ประกอบของน้ำมันชีวภาพส่วนวัฏภาคสารอินทรีย์ที่ผ่านการปรับปรุงคุณภาพด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาผสมระหว่าง MCM-41 กับ Al_2O_3 และ CoMo/MCM-41 กับ Al_2O_3 ในอัตราส่วน 1:1 โดยน้ำหนัก ทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส

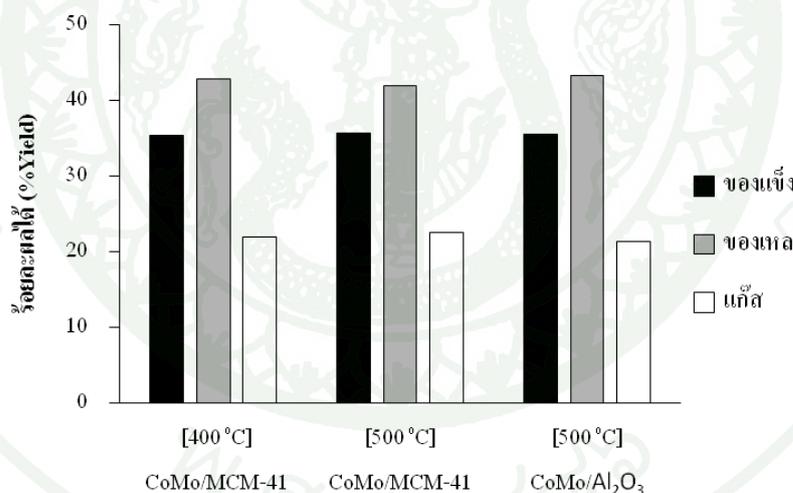
	MCM-41	MCM-41 : Al_2O_3	CoMo/MCM-41	CoMo/MCM-4 : Al_2O_3
C	73.4	74.6	79.6	79.4
H	10.3	10.6	11.5	11.6
N	3.2	3.6	3.2	3.2
S	0.2	0.2	0.2	0.3
O (diff.)	12.9	11.0	5.5	5.5
H/C	1.67	1.70	1.72	1.74
O/C	0.13	0.11	0.05	0.05

ตารางที่ 11 ค่าความเป็นกรดเบสและค่าความร้อนของน้ำมันชีวภาพที่ผ่านการปรับปรุงคุณภาพด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาผสมระหว่าง MCM-41 กับ Al_2O_3 และ CoMo/MCM-41 กับ Al_2O_3 ในอัตราส่วน 1:1 โดยน้ำหนัก ทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส

Sample	pH		HHV (MJ/kg)		HHV (MJ/kg biomass)
	Organic Phase	Aqueous Phase	Organic Phase	Aqueous Phase	Organic Phase
	MCM-41	4.45	4.73	37.72	3.62
MCM-41 : Al_2O_3	4.56	4.8	37.98	3.99	4.67
CoMo/MCM-41	4.94	4.83	39.12	4.12	4.87
CoMo/MCM-41 : Al_2O_3	5.16	4.83	38.80	4.09	4.06

5.5 ผลของการใช้แก๊สไฮโดรเจน ในการปรับปรุงคุณภาพน้ำมันชีวภาพ

ในการทดลองนี้ ได้ทำการใช้แก๊สไฮโดรเจน (70.1 %H₂ ใน H₂+N₂) เป็นแก๊สพามีอัตราการไหลของแก๊ส 200 มิลลิลิตรต่อชั่วโมง ในกระบวนการปรับปรุงคุณภาพน้ำมันชีวภาพ ด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา CoMo/MCM-41 และ CoMo/Al₂O₃ โดยทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 400 และ 500 องศาเซลเซียส ซึ่งผลต่อปริมาณร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์ของแข็ง ของเหลว และแก๊ส แสดงดังภาพที่ 27 ตัวเร่งปฏิกิริยา CoMo/MCM-41 ที่อุณหภูมิทำปฏิกิริยา 400 องศาเซลเซียส ให้ผลิตภัณฑ์ของเหลวมากกว่าที่อุณหภูมิทำปฏิกิริยา 500 องศาเซลเซียส คือ 42.7 และ 41.9 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ตามลำดับ และให้ผลิตภัณฑ์ของแข็ง และแก๊สน้อยกว่า ต่อมาเมื่อพิจารณาที่อุณหภูมิทำปฏิกิริยา 500 องศาเซลเซียส ตัวเร่งปฏิกิริยา CoMo/Al₂O₃ ให้ผลิตภัณฑ์ของเหลวเท่ากับ 43.2 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ซึ่งมีค่ามากกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา CoMo/MCM-41 และผลิตภัณฑ์ของแข็ง และแก๊สน้อยกว่า เมื่อทำการเปรียบเทียบระหว่างใช้แก๊สไนโตรเจน กับแก๊สไฮโดรเจนเป็นแก๊สพาพบว่าแก๊สพาที่ใช้มีผลต่อร้อยละผลได้ผลิตภัณฑ์ก่อนข้างน้อย ซึ่งต่อมานำผลิตภัณฑ์ของเหลวมาทำการแยก และวิเคราะห์คุณสมบัติต่างๆ ต่อไป

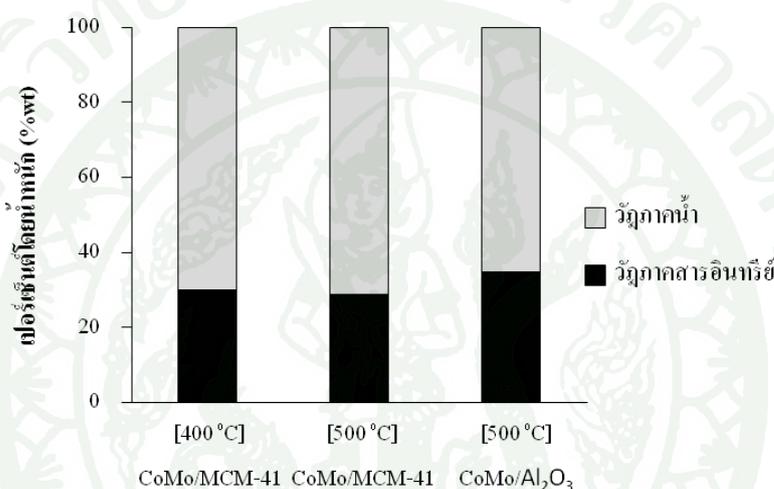


ภาพที่ 27 ร้อยละผลได้ (%yield) ในการไพโรไลซิสกากเมล็ดกาแฟโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา

CoMo/MCM-41 และ CoMo/Al₂O₃ ทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 400 และ 500 องศาเซลเซียส ใช้แก๊สไฮโดรเจน (70.1 %H₂ ใน H₂+N₂) เป็นแก๊สพา

การแยกวิเคราะห์ผลิตภัณฑ์ของเหลว สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยา CoMo/MCM-41 ที่อุณหภูมิทำปฏิกิริยา 400 องศาเซลเซียส มีส่วนวิเคราะห์อินทรีย์มากกว่าที่อุณหภูมิทำปฏิกิริยา 500 องศาเซลเซียส คือ 29.9 และ 28.9 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ตามลำดับ ส่วนวิเคราะห์น้ำมีค่าเท่ากับ 70.1 และ 71.1 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก

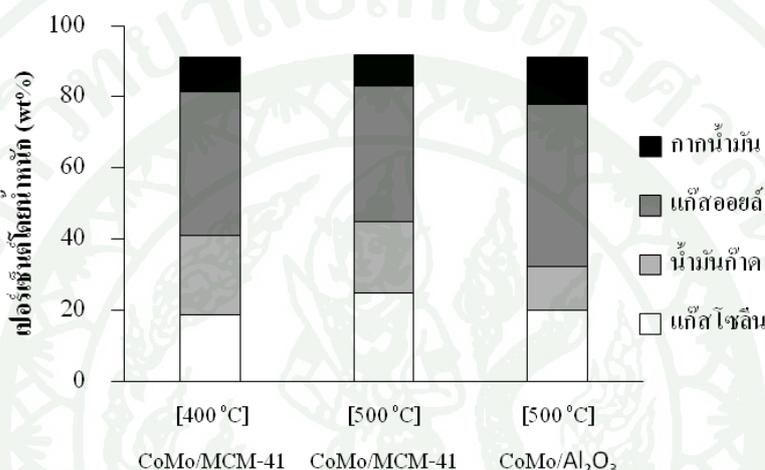
ตามลำดับ เมื่อพิจารณาที่อุณหภูมิทำปฏิกิริยา 500 องศาเซลเซียส ตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ มีส่วนวัฏภาคสารอินทรีย์เท่ากับ 34.8 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ซึ่งมีค่ามากกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{CoMo}/\text{MCM-41}$ ส่วนวัฏภาคน้ำมีค่าเท่ากับ 65.2 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ผลแสดงดังภาพที่ 28 เมื่อทำการเปรียบเทียบระหว่างใช้แก๊สไนโตรเจน กับแก๊สไฮโดรเจนเป็นแก๊สพา พบว่าการใช้แก๊สไฮโดรเจนมีผลทำให้ผลิตภัณฑ์ของเหลวส่วนวัฏภาคสารอินทรีย์เพิ่มขึ้น แต่ยกเว้นสำหรับตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{CoMo}/\text{MCM-41}$ ที่อุณหภูมิทำปฏิกิริยา 500 องศาเซลเซียส มีค่าลดลงเล็กน้อย ซึ่งส่วนต่อไปเป็นผลของการนำผลิตภัณฑ์ของเหลวส่วนวัฏภาคสารอินทรีย์มาทำการกลั่นลำดับส่วน



ภาพที่ 28 วัฏภาคสารอินทรีย์ และวัฏภาคน้ำ ของน้ำมันชีวภาพที่ผ่านการปรับปรุงคุณภาพโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{CoMo}/\text{MCM-41}$ และ $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 400 และ 500 องศาเซลเซียส ใช้แก๊สไฮโดรเจน (70.1% H_2 ใน H_2+N_2) เป็นแก๊สพา

นำน้ำมันชีวภาพส่วนวัฏภาคสารอินทรีย์มากลั่นลำดับส่วน เพื่อวิเคราะห์หาองค์ประกอบตามคาบจุดเดือด ผลแสดงดังภาพที่ 29 ตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{CoMo}/\text{MCM-41}$ ที่อุณหภูมิทำปฏิกิริยา 500 องศาเซลเซียส ให้น้ำมันชีวภาพส่วนวัฏภาคสารอินทรีย์มีองค์ประกอบแก๊สโซลีนมากกว่าที่อุณหภูมิทำปฏิกิริยา 400 องศาเซลเซียส คือ 25.0 และ 18.8 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ตามลำดับ ส่วนองค์ประกอบน้ำมันก๊าด แก๊สออยล์ และกากน้ำมันที่ 500 องศาเซลเซียส มีค่าเท่ากับ 19.9, 38.3 และ 8.8 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ตามลำดับ ซึ่งมีค่าน้อยกว่าที่อุณหภูมิทำปฏิกิริยา 400 องศาเซลเซียส มีค่าเท่ากับ 22.1, 40.4 และ 9.7 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ตามลำดับ ซึ่งอุณหภูมิการทำปฏิกิริยาสูง ทำให้มีองค์ประกอบแก๊สโซลีนสูงขึ้น และช่วยลดปริมาณกากน้ำมันลง เมื่อพิจารณาที่อุณหภูมิทำปฏิกิริยา 500 องศาเซลเซียส ตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ให้น้ำมันชีวภาพส่วนวัฏภาคสารอินทรีย์มีองค์ประกอบแก๊สโซลีน และน้ำมันก๊าด เท่ากับ 20.1 และ 12.3 เปอร์เซ็นต์

โดยน้ำหนัก ตามลำดับ ซึ่งมีค่าน้อยกว่าของตัวเร่งปฏิกิริยา CoMo/MCM-41 แต่มีองค์ประกอบแก๊สออกไซด์ และกากน้ำมัน มากกว่าเท่ากับ 45.3 และ 13.5 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ตามลำดับ ทั้งนี้ตัวเร่งปฏิกิริยา CoMo/MCM-41 ให้ผลที่ดีกว่า CoMo/Al₂O₃ เนื่องจากทำให้น้ำมันชีวภาพมีองค์ประกอบแก๊สโซลีนสูง และกากน้ำมันต่ำ ถ้าทำการเปรียบเทียบระหว่างการใช้แก๊สไนโตรเจน กับแก๊สไฮโดรเจนเป็นแก๊สพาผลคือเมื่อใช้แก๊สไฮโดรเจนทำให้น้ำมันชีวภาพมีองค์ประกอบแก๊สออกไซด์สูงขึ้น แต่ทำให้มีองค์ประกอบแก๊สโซลีน และน้ำมันก๊าดลดลง ซึ่งอาจมีผลทำให้น้ำมันชีวภาพมีค่าความร้อนลดลง



ภาพที่ 29 องค์ประกอบน้ำมันชีวภาพส่วนวัฏภาคสารอินทรีย์ที่ผ่านการปรับปรุงคุณภาพโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา CoMo/MCM-41 และ CoMo/Al₂O₃ ทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 400 และ 500 องศาเซลเซียส ใช้แก๊สไฮโดรเจน (70.1 %H₂ ใน H₂+N₂) เป็นแก๊สพา โดยเทคนิคการกลั่นลำดับส่วน

ต่อมาทำการพิจารณาค่าความเป็นกรดเบส และค่าความร้อนของน้ำมันชีวภาพ โดยผลแสดงดังตารางที่ 12 ตัวเร่งปฏิกิริยา CoMo/MCM-41 ที่อุณหภูมิทำปฏิกิริยา 400 องศาเซลเซียส ให้น้ำมันชีวภาพมีค่าความเป็นกรดเบสสูงกว่าที่อุณหภูมิทำปฏิกิริยา 500 องศาเซลเซียส ทั้งส่วนวัฏภาคสารอินทรีย์ และวัฏภาคน้ำ แสดงว่าที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส เกิดปฏิกิริยาการกำจัดออกซิเจนออกได้ดีกว่าที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส จึงทำให้ค่าความเป็นกรดของน้ำมันชีวภาพลดลง และถ้าเปรียบเทียบระหว่างการใช้แก๊สไนโตรเจน กับแก๊สไฮโดรเจนเป็นแก๊สพา การใช้แก๊สไฮโดรเจนทำให้ค่าความเป็นกรดเบสของน้ำมันชีวภาพสูงกว่าใช้แก๊สไนโตรเจน ซึ่งอาจเป็นผลมาจากแก๊สไฮโดรเจนในแก๊สผสมช่วยทำให้เกิดปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชัน และไฮโดรดีออกซิจิเนชัน ได้ดีขึ้น (Gutierrez *et al.*, 2009) แต่เมื่อพิจารณาที่อุณหภูมิทำปฏิกิริยา 500 องศาเซลเซียส ตัวเร่งปฏิกิริยา CoMo/Al₂O₃ ทำให้น้ำมันชีวภาพมีค่าความเป็นกรดเบสสูงกว่า CoMo/MCM-41 ทั้ง

ส่วนวัฏภาคสารอินทรีย์ และวัฏภาคน้ำ ซึ่งตัวรองรับที่มีความเป็นกรดสูงกว่ามีผลทำให้เกิดปฏิกิริยาการกำจัดออกซิเจนได้ดีกว่าตัวรองรับที่มีค่าความเป็นกรดต่ำ (Nava *et al.*, 2009) ส่วนค่าความร้อนของน้ำมันชีวภาพ พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา CoMo/MCM-41 ที่อุณหภูมิทำปฏิกิริยา 500 องศาเซลเซียส ให้น้ำมันชีวภาพส่วนวัฏภาคสารอินทรีย์มีค่าความร้อนสูงกว่าที่อุณหภูมิทำปฏิกิริยา 400 องศาเซลเซียส ซึ่งที่อุณหภูมิสูงเกิดปฏิกิริยาการแตกสลายของสารประกอบโมเลกุลใหญ่ได้ดีกว่าที่อุณหภูมิต่ำ (Zhang *et al.*, 2005) จึงทำให้น้ำมันชีวภาพมีค่าความร้อนสูงขึ้น ต่อมาทำการเปรียบเทียบระหว่างตัวเร่งปฏิกิริยา CoMo/MCM-41 กับ CoMo/Al₂O₃ พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา CoMo/MCM-41 ทำให้น้ำมันชีวภาพส่วนวัฏภาคสารอินทรีย์มีค่าความร้อนสูงกว่า CoMo/Al₂O₃ จากผลการวิเคราะห์คุณสมบัติต่างๆ ของน้ำมันชีวภาพ พบว่าการใช้แก๊สไฮโดรเจนเป็นแก๊สพา ช่วยลดความเป็นกรดของน้ำมันชีวภาพลง และตัวเร่งปฏิกิริยา CoMo/MCM-41 ทำให้น้ำมันชีวภาพมีค่าความร้อนมากที่สุด แต่เมื่อพิจารณาค่าความร้อนที่ได้ต่อน้ำหนักชีวมวลที่ใช้ได้ผลดังนี้ CoMo/Al₂O₃ > CoMo/MCM-41 (400°C) > CoMo/MCM-41 (500°C)

ตารางที่ 12 ค่าความเป็นกรดเบสและค่าความร้อน ของน้ำมันชีวภาพที่ผ่านการปรับปรุงคุณภาพด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา CoMo/MCM-41 และ CoMo/Al₂O₃ ทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 400 และ 500 องศาเซลเซียส ใช้แก๊สไฮโดรเจน (70.1% H₂ ใน H₂+N₂) เป็นแก๊สพา

Sample	pH		HHV (MJ/kg)		HHV (MJ/kg biomass)
	Organic Phase	Aqueous Phase	Organic Phase	Aqueous Phase	Organic Phase
	[400°C] CoMo/MCM-41	5.41	5.19	38.01	4.33
[500°C] CoMo/MCM-41	5.09	4.96	38.79	4.24	4.70
[500°C] CoMo/ Al ₂ O ₃	5.18	4.98	37.78	4.70	5.68

5.6 การปรับปรุงคุณภาพน้ำมันชีวภาพด้วยปฏิกิริยาอัลคิเลชัน

การปรับปรุงคุณภาพน้ำมันชีวภาพด้วยปฏิกิริยาไฮโดรดีออกซิจีเนชัน หรือปฏิกิริยาการแตกสลาย มีขั้นตอนและวิธีการที่ซับซ้อน และพบปัญหาบ่อย เนื่องจากปฏิกิริยาใช้อุณหภูมิสูง ทำให้เกิดโค้กอย่างรวดเร็ว มีผลให้ตัวเร่งปฏิกิริยาเสื่อมสภาพเร็ว ทั้งนี้การปรับปรุงคุณภาพน้ำมันชีวภาพด้วยปฏิกิริยาอัลคิเลชัน ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยากรด ทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิต่ำกว่าปฏิกิริยาข้างต้น จึงลดปัญหาการเกิดโค้กที่ตัวเร่งปฏิกิริยาและการเกิดปฏิกิริยาพอลิเมอร์ของสารประกอบในน้ำมันชีวภาพ (Yang *et al.*, 2010) ดังนั้นในการทดลองนี้จึงได้นำน้ำมันชีวภาพส่วนภูมิภาคสารอินทรีย์ที่ได้จากการไพโรไลซิสจากเมล็ดกาแฟที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส และที่ผ่านการปรับปรุงคุณภาพด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา CoMo/MCM-41 มาทำปฏิกิริยาอัลคิเลชันด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{SO}_4/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ ซึ่งน้ำมันชีวภาพหลังผ่านการปรับปรุงถูกนำมาวัดค่าความร้อน และหาสารที่เป็นองค์ประกอบภายในด้วยเครื่อง GC-MS

ตารางที่ 13 ร้อยละผลได้ และค่าความร้อน ของน้ำมันชีวภาพหลังผ่านการปรับปรุงคุณภาพด้วยปฏิกิริยาอัลคิเลชันที่อุณหภูมิ 150, 200 และ 250 องศาเซลเซียส ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{SO}_4/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ ปริมาณ 1 และ 5 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก

Condition			Bio-oil initial (g)	Bio-oil after rxn. (g)	Liquid yields (%)	HHV (MJ/kg)	HHV (MJ/kg biomass)
Reactant	Cat. (%wt)	Temp. (°C)					
Bio-oil : 500°C + $\text{SO}_4/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$	1	150	149.70	137.10	91.58	37.13	4.76
		200	150.83	139.82	92.44	37.61	4.86
		250	151.11	136.82	90.54	37.71	4.78
	5	200	151.01	138.93	92.00	37.58	4.84
Bio-oil : CoMo/MCM-41 + $\text{SO}_4/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$	1	200	150.13	141.70	94.38	39.54	4.65

ค่าความร้อนของน้ำมันชีวภาพหลังผ่านการปรับปรุงคุณภาพด้วยปฏิกิริยาอัลคิเลชัน แสดงดังตารางที่ 13 อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา (150-250°C) มีผลต่อค่าความร้อนของน้ำมันชีวภาพ โดยที่อุณหภูมิ 250 องศาเซลเซียสเป็นอุณหภูมิที่ทำให้น้ำมันมีค่าความร้อนสูงที่สุด แต่เมื่อเปรียบเทียบกับ

กับที่อุณหภูมิ 200 องศาเซลเซียส ค่าความร้อนมีค่าไม่ต่างกันมากนัก ซึ่งเมื่อพิจารณาปริมาณผลิตภัณฑ์ที่ได้ พบว่าที่อุณหภูมิ 200 องศาเซลเซียสให้ปริมาณผลิตภัณฑ์สูงกว่าที่ 250 องศาเซลเซียส ดังนั้นจึงเลือกอุณหภูมิ 200 องศาเซลเซียสเป็นอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาอัลคิเลชัน ทั้งนี้ในงานวิจัยของ Wilson and Williams (2003) ศึกษาผลของอุณหภูมิในการปรับปรุงคุณภาพน้ำมันชีวภาพ โดยใช้แอนนิซอล 2-ฟูราดีไฮด์ และไซโคลเพนทานอล เป็นสารตัวแทนน้ำมันชีวภาพ ทำปฏิกิริยาด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา SO_4/ZrO_2 พบว่าที่อุณหภูมิ 200 องศาเซลเซียสให้ค่าการเปลี่ยนแปลงผลิตภัณฑ์สูง จึงเป็นอุณหภูมิที่เหมาะสมในการทำปฏิกิริยา ต่อมาพิจารณาผลของปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ เมื่อเพิ่มปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาจาก 1 เป็น 5 เปอร์เซ็นต์ โดยน้ำหนัก พบว่าค่าความร้อนของผลิตภัณฑ์ มีการเปลี่ยนแปลงน้อยมาก ดังนั้นจึงเลือกใช้ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 1 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ในการทำการทดลองต่อไป

ในงานวิจัยของ Yang *et al.* (2010) ศึกษาการปรับปรุงคุณภาพน้ำมันชีวภาพ โดยใช้ฟินอลเป็นสารตัวแทนน้ำมันชีวภาพทำปฏิกิริยาอัลคิเลชันกับ โอเลฟิน ซึ่งปฏิกิริยาอัลคิเลชัน ของฟินอลในขณะที่มีน้ำ กรดอะซิติก และเมธานอล ทำให้ร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์จากปฏิกิริยา ฟินอลลดลง เนื่องจากเกิดปฏิกิริยาแข่งขัน และได้เป็นผลิตภัณฑ์ที่ไม่ต้องการมากขึ้น ทั้งนี้ในการทดลองข้างต้นใช้น้ำมันชีวภาพจากการไพโรไลซิสกากเมล็ดกาแฟในการทำปฏิกิริยาอัลคิเลชัน ซึ่งมีองค์ประกอบเป็นกรด และสารประกอบที่มีออกซิเจน (oxygenated compound) อยู่มาก ดังนั้นจึงได้ทำการเลือกน้ำมันชีวภาพที่ผ่านการปรับปรุงคุณภาพด้วยปฏิกิริยาไฮโดรดีออกซิจีเนชัน มาทำปฏิกิริยาอัลคิเลชันต่อเพื่อให้ไขมันชีวภาพมีคุณสมบัติ และค่าความร้อนดีขึ้น ในการทดลองนี้ได้เลือกน้ำมันชีวภาพที่ผ่านการปรับปรุงคุณภาพโดยตัวเร่งปฏิกิริยา CoMo/MCM-41 มาใช้ เนื่องจากเป็นน้ำมันที่มีค่าความร้อนสูงที่สุด ซึ่งหลังจากทำปฏิกิริยาอัลคิเลชัน พบว่าปริมาณผลิตภัณฑ์ที่ได้เพิ่มขึ้น และน้ำมันมีค่าความร้อนสูงขึ้น แต่หากพิจารณาค่าความร้อนต่อน้ำหนักชีวมวลที่ใช้ การนำไขมันชีวภาพมาปรับปรุงคุณภาพเพื่อให้ได้ไขมันมีคุณภาพดียิ่งขึ้น ทำให้ค่าความร้อนที่ได้ต่อน้ำหนักชีวมวลลดลง ดังแสดงในตารางที่ 13 เนื่องจากผลิตภัณฑ์ของเหลวสุทธิที่ได้มีปริมาณลดลง น้ำมันชีวภาพหลังการปรับปรุงถูกนำไปวิเคราะห์องค์ประกอบสารโดยเครื่อง GC-MS ต่อไป ซึ่งได้นำผลการวิเคราะห์ GC-MS ในภาคผนวก ฉ มาจัดกลุ่มสารประกอบ แสดงผลในตารางที่ 14

องค์ประกอบสารภายในน้ำมันชีวภาพถูกแบ่งออกเป็น 4 ส่วนใหญ่ คือ สารประกอบอะลิฟาติก (aliphatics) สารประกอบอะโรมาติก (arenes) สารประกอบอินทรีย์ที่มีออกซิเจน (OOSs) และสารประกอบอินทรีย์ที่ไม่มีในโตรเจน (ONSS) ซึ่งน้ำมันชีวภาพจากกากเมล็ดกาแฟ พบว่ามีส่วนของ OOSs อยู่สูงถึง 48.9 เปอร์เซ็นต์ แต่เมื่อเปรียบเทียบกับน้ำมันชีวภาพจากชีวมวลประเภทอื่น เช่น กากของเสี้ยว สิ่งปลูกของหมู

และเศษไม้ ซึ่งมี OOSs ดังนี้ 15.3, 41.8 และ 98.3 เปอร์เซ็นต์ (Cao *et al.*, 2011) เห็นได้ว่าน้ำมันที่ได้จากเศษไม้มีส่วน OOSs อยู่สูงที่สุด โดยน้ำมันจากสิ่งปฏิกูลของหมูมีส่วน OOSs ใกล้เคียงกับน้ำมันจากกากเมล็ดกาแฟ จากนั้นเมื่อน้ำมันถูกปรับปรุงคุณภาพด้วยปฏิกิริยาไฮโดรดีออกซิจีเนชันโดยตัวเร่งปฏิกิริยา CoMo/Al₂O₃ และ CoMo/MCM-41 ทำให้ส่วน OOSs ในน้ำมันชีวภาพมีค่าลดลง โดยตัวเร่งปฏิกิริยา CoMo/MCM-41 ทำให้ส่วน OOSs ลดลงเหลือน้อยกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา CoMo/Al₂O₃ และทำให้มีส่วนของ aliphatics และ arenes มากขึ้นด้วย ซึ่งมีผลทำให้น้ำมันชีวภาพมีค่าความร้อนสูงขึ้น

ต่อมาเมื่อพิจารณาการปรับปรุงคุณภาพด้วยปฏิกิริยาอัลคิเลชัน พบว่าน้ำมันชีวภาพหลังการปรับปรุงมีส่วน OOSs และ ONSs ลดลง และมีส่วนของ aliphatics และ arenes มากขึ้น แต่ถ้าเปรียบเทียบระหว่างการปรับปรุงคุณภาพทั้ง 2 ปฏิกิริยาเห็นว่าปฏิกิริยาไฮโดรดีออกซิจีเนชันช่วยลดส่วน OOSs ลงได้มากกว่าปฏิกิริยาอัลคิเลชัน แต่ปฏิกิริยาอัลคิเลชันนั้น จะช่วยเพิ่มในส่วนของ arenes ขึ้น ซึ่งสารประกอบพวกอัลคิลเบนซีน หรืออัลคิลฟีนอล เช่น โพรพิลเบนซีน บิวทิลเบนซีน และ ไดเมทิลฟีนอล เป็นต้น มีมากขึ้นหลังการปรับปรุงด้วยปฏิกิริยาอัลคิเลชัน ซึ่งสารพวกนี้มีค่าความร้อนสูง (Yang *et al.*, 2010) ซึ่งถ้านำการปรับปรุงทั้ง 2 ปฏิกิริยามาทำต่อเนื่องกันได้ จะยิ่งช่วยเพิ่มประสิทธิภาพให้กับน้ำมันชีวภาพมีคุณภาพใกล้เคียงกับปิโตรเลียม

ตารางที่ 14 องค์ประกอบสารในน้ำมันชีวภาพก่อน และหลังผ่านการปรับปรุงคุณภาพด้วยปฏิกิริยาไฮโดรดีออกซีจีเนชัน โดยตัวเร่งปฏิกิริยา CoMo/Al₂O₃, CoMo/MCM-41 และปฏิกิริยาอัลคิลเลชัน โดยตัวเร่งปฏิกิริยา SO₄/Al₂O₃-ZrO₂ โดยเครื่อง GC-MS

Group component	% of total				
	S1	S2	S3	S4	S5
Aliphatics					
- n-Alkanes derivative	19.8	20.7	32.1	22.9	31.3
- n-Alkenes derivative	8.3	10.6	16.1	10.8	15.7
- Cycloalkenes derivative	0	1.7	0	0	2.3
Total	28.1	33.0	48.2	33.7	49.3
Arenes					
- Benzenes derivative	8.8	12.7	14.2	11.3	16.3
- Dicyclic arenes derivative	1.1	2.0	3.6	2.0	2.1
Total	9.9	14.7	17.8	13.3	18.4
Organooxygen Species (OOSs)					
- Carboxylic acids derivative	37.6	29.5	2.1	31.3	2.3
- Ethers derivative	0.6	0.4	0.7	2.0	0.3
- Esters derivative	2.2	2.1	1.5	2.4	1.4
- Aldehydes derivative	-	-	1.9		1.7
- Phenols derivative	8.5	7.3	11.8	5.5	11.7
Total	48.9	39.3	18.0	41.2	17.4
Organonitrogen Species (ONSs)					
- Long-chain aliphatic nitriles derivative	12.1	10.7	16.0	7.5	13.7
- Aliphatic amides derivative	-	1.4	-	4.3	1.1
- Other ONSs	0.9	0.9	-	-	-
Total	13.0	13.0	16.0	11.8	14.8

หมายเหตุ S1 = 500°C, S2 = CoMo/Al₂O₃, S3 = CoMo/MCM-41, S4 = 500°C + SO₄/Al₂O₃-ZrO₂

S5 = CoMo/MCM-41 + SO₄/Al₂O₃-ZrO₂

สรุปและข้อเสนอแนะ

สรุป

งานวิจัยนี้เป็นการศึกษาการปรับปรุงคุณภาพน้ำมันชีวภาพที่ได้จากการไพโรไลซิสกากเมล็ดกาแฟ ด้วยปฏิกิริยาไฮโดรไดออกซิเจเนชัน โดยตัวเร่งปฏิกิริยา CoMo/MCM-41 ตามด้วยปฏิกิริยาอัลคิเลชัน โดยตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{SO}_4/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ ซึ่งสามารถสรุปผลได้ดังต่อไปนี้

1. ร้อยละองค์ประกอบของธาตุจากการวิเคราะห์ด้วยเครื่อง elemental analyzer ของกากเมล็ดกาแฟ คือ $\text{CH}_{1.6}\text{O}_{0.56}\text{N}_{0.04}$ มีค่าความร้อนเท่ากับ 22.33 เมกกะจูลต่อกิโลกรัม เมื่อนำไปทำการไพโรไลซิสที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส ให้น้ำมันชีวภาพปริมาณสูงสุดคือ 44.0 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก และมีค่าความร้อนส่วนวิภาคสารอินทรีย์เท่ากับ 36.03 เมกกะจูลต่อกิโลกรัม ส่วนวิภาคน้ำเท่ากับ 3.83 เมกกะจูลต่อกิโลกรัม

2. การปรับปรุงคุณภาพน้ำมันชีวภาพด้วยปฏิกิริยาการกำจัดออกซิเจน โดยตัวเร่งปฏิกิริยาต่างชนิดกัน ที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส และปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 0.02 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ซึ่งเป็นสถานะที่เหมาะสม พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา CoMo/ Al_2O_3 ให้อัตราผลได้ของน้ำมันชีวภาพ และส่วนวิภาคสารอินทรีย์สูงที่สุด คือ 43.9 และ 31.87 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ส่วน CoMo/MCM-41 ให้น้ำมันมีปริมาณแก๊สโซลีนเท่ากับ 25.4 และมีค่าความร้อน 39.12 เมกกะจูลต่อกิโลกรัม ซึ่งเป็นค่ามากที่สุด และพบว่าเมื่อใช้ CoMo/ Al_2O_3 ให้อัตราส่วนโมลของออกซิเจนต่อคาร์บอนน้อยที่สุดเท่ากับ 0.03 แสดงให้เห็นว่า CoMo/MCM-41 มีความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาการกำจัดออกซิเจนได้น้อยกว่า CoMo/ Al_2O_3 แต่ในปฏิกิริยาการแตกสลายมีความสามารถสูงกว่า เพราะทำให้น้ำมันชีวภาพมีค่าความร้อนมากที่สุด

3. การปรับปรุงคุณภาพน้ำมันชีวภาพโดยปฏิกิริยาการกำจัดออกซิเจนด้วยไฮโดรเจน เมื่อทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส ให้อัตราผลได้ของน้ำมันชีวภาพ ส่วนวิภาคสารอินทรีย์ และค่าความเป็นกรดเบสสูงกว่าที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส ส่วนตัวเร่งปฏิกิริยา CoMo/MCM-41 ให้น้ำมันชีวภาพมีปริมาณแก๊สโซลีน และค่าความร้อนสูง แต่มีค่าความเป็นกรดเบสต่ำกว่า CoMo/ Al_2O_3 เมื่อเปรียบเทียบกับการใช้แก๊สไนโตรเจน น้ำมันชีวภาพมีส่วนวิภาคสารอินทรีย์มากขึ้น แต่มีปริมาณแก๊สโซลีน และค่าความร้อนลดลง แต่แก๊สไฮโดรเจนช่วยลดความเป็นกรดของน้ำมันชีวภาพได้มากขึ้น

4. การปรับปรุงคุณภาพน้ำมันชีวภาพที่ยังไม่ผ่านการปรับปรุงโดยการดึงออกซิเจนออกด้วยปฏิกิริยาอัลคิเลชัน ซึ่งใช้อุณหภูมิต่ำกว่าปฏิกิริยาการกำจัดออกซิเจน พบว่าที่อุณหภูมิ 200 องศาเซลเซียส และใช้ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{SO}_4/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ 1 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ให้น้ำมันชีวภาพที่มีค่าความร้อนสูงที่สุดเท่ากับ 37.61 เมกกะจูลต่อกิโลกรัม ส่วนน้ำมันชีวภาพที่ผ่านการปรับปรุงด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา CoMo/MCM-41 เมื่อนำมาทำปฏิกิริยาอัลคิเลชัน พบว่าให้ค่าความร้อนที่สูงขึ้นเช่นกัน ซึ่งการทำปฏิกิริยาอัลคิเลชันช่วยลดสารประกอบอินทรีย์ที่มีออกซิเจน (OOSs) และสารประกอบอินทรีย์ที่มีไนโตรเจน (ONSSs) ในน้ำมันชีวภาพ และช่วยเพิ่มสารประกอบพอลิคลิเบนซิน ทำให้น้ำมันชีวภาพมีค่าความร้อนสูงขึ้นถึง 39.54 เมกกะจูลต่อกิโลกรัม

ข้อเสนอแนะ

1. ปรับปรุงประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาให้มีค่าความสามารถกระตุ้นที่สูงขึ้น ซึ่งการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีรูพรุนขนาดกลางนั้นเหมาะสมแล้ว เนื่องจากสารประกอบโมเลกุลใหญ่ของน้ำมันชีวภาพ สามารถเข้ามาจับกับ active site ภายในรูพรุนได้ แต่สำหรับปฏิกิริยาไฮโดรดีออกซิจีเนชันต้องการตัวรองรับที่มีความเป็นกรดสูงถึงจะเกิดปฏิกิริยาได้ดี จึงควรเลือกตัวรองรับที่มีความเป็นกรด และมีรูพรุนขนาดกลาง

2. ควรมีการวิเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาเพิ่ม เช่น การกระจายตัวของโลหะ (metal dispersion) ปริมาณของโลหะ Co และ Mo ที่มีบนตัวเร่งปฏิกิริยา และ acids site ของตัวเร่งปฏิกิริยา เป็นต้น

3. ในการทำปฏิกิริยาอัลดีลชัน ควรให้เกิดความเฉพาเจาะจงมากขึ้น เนื่องจากใช้น้ำมันชีวภาพเป็นสารตั้งต้น ซึ่งมีสารประกอบหลายชนิดเป็นองค์ประกอบ ทำให้เกิดปฏิกิริยาแข่งขันกันได้ผลิตภัณฑ์ที่ไม่ต้องการออกมา ส่งผลให้คุณภาพน้ำมันชีวภาพต่ำลง อาจทำการศึกษาจากสารตัวแทนน้ำมันชีวภาพ (model compounds) ก่อน และตัวเร่งปฏิกิริยา HZSM-5 เป็นตัวเร่งปฏิกิริยากรดที่มีความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาอัลดีลชันของสารพวกเบนซีนสูง

เอกสารและสิ่งอ้างอิง

จันทร์จิรา สีนทะโยธิน. 2549. เชื้อเพลิงชีวภาพ. แหล่งที่มา: <http://www.vcharkarn.com/include/article/showarticle.php?aid=374>, 17 มกราคม 2551.

รอรอง หอมหวาน. 2549. พลังงานทางเลือก (Alternative Energy). วิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี ปีที่ 20 ฉบับที่ 1 หน้า 5-6.

วิทยา เรื่องพรวิสุทธิ. 2547. ปฏิกริยาเร่ง เคมีเกี่ยวกับชีวปิโตรเลียม. ครั้งที่ 1. สำนักพิมพ์ ส.ส.ท., กรุงเทพฯ.

วิชญ์ มีอยู่. 2549. การใช้พลังงานจากชีวมวล. แหล่งที่มา: http://www.eng.mut.ac.th/upload_file/article/148.doc16, 18 สิงหาคม 2550.

บรรจง นวลพลับ. 2530. กาแฟ. ครั้งที่ 1. สำนักพิมพ์ ฐานเกษตรกรรม, กรุงเทพฯ.

ปราโมทย์ ไชยเวช และ นุรักษ์ กฤษดานุรักษ์. 2543. ปิโตรเลียมเทคโนโลยี (Petroleum Technology). ครั้งที่ 1. ภาควิชาเคมีเทคนิค คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย, กรุงเทพฯ.

Adjaye, J.D. and N. N. Bakhshi. 1995. Catalytic conversion of a biomass-derived oil to fuels and chemicals I: model compound studies and reaction pathways. **Biomass and Bioenergy**. 8: 139-149.

Antonakou, E., A. Lappas, M.H. Nilsen, A. Bouzga and M. Stocker. 2006. Evaluation of various types of Al-MCM-41 materials as catalysts in biomass pyrolysis for the production of bio-fuels and chemicals. **Fuel**. 85: 2202-2212.

Asadullah, M., M.A. Rahman, M.M. Ali, M.S. Rahman, M.A. Motin, M.B. Sultan and M.R. Alam. 2007. Pyrolysis of bio-oil from fixed bed pyrolysis of bagasse. **Fuel**. 86: 2514-2520.

- Becidan, M., O. Skreiberg and J.E. Hustad. 2007. Products distribution and gas release in pyrolysis of thermally thick biomass residues samples. **Pyrolysis**. 78: 207-213.
- Bokade, V.V. and G.D. Yadav. 2008. Heteropolyacid supported on acidic clay: A novel efficient catalyst for alkylation of ethylbenzene with dilute ethanol to diethylbenzene in presence of C8 aromatics. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**. 285: 155-161.
- Cao, W., H. Han and J. Zhang. 2005. Preparation of biodiesel from soybean oil using supercritical methanol and co-solvent. **Fuel**. 84: 347-351.
- Cao, Q., L. Jin, W. Bao and Y. Lv. 2009. Investigations into the characteristics of oils produced from co-pyrolysis of biomass and tire. **Fuel Processing Technology**. 90: 337-342
- Cao, J.P., X.B. Xiao, S.Y. Zhang, X.Y. Zhao, K. Sato, Y. Ogawa, X.Y. Wei and T. Takarada. 2011. Preparation and characterization of bio-oils from internally circulating fluidized-bed pyrolyses of municipal, livestock and wood waste. **Bioresource Technology**. 102: 2009-2015.
- Cauzzi, D., M. Deltratti, G. Predieri, A. Tiripicchio, A. Kaddouri, C. Mazzocchia, E. Tempesti, A. Armigliato and C. Vignalid. 1999. Synthesis of $\text{MMoO}_4/\text{SiO}_2$ catalysts (M = Ni or Co) by a sol-gel route via silicon alkoxides Stabilization of $\beta\text{-NiMoO}_4$ at room temperature. **Applied Catalysis A: General**. 182: 125-135
- Dominguez, A., J.A. Menendez, Y. Fernandez, J.J. Pis, J.M. Valente Nabais, P.J.M. Carrott and M.M.L. Ribeiro Carrott. 2007. Conventional and microwave induced pyrolysis of coffee hulls for the production of a hydrogen rich fuel gas. **Pyrolysis**. 79: 128-135.
- Demiral, I. and S. Sensoz. 2008. The effects of different catalysts on the pyrolysis of industrial wastes (olive and hazelnut bagasse). **Bioresource Technology**. 99: 8002-8007.

- Demirbas, M.F. 2009. Biorefineries for biofuel upgrading: A critical review. **Applied Energy**. 86: s151-s161.
- Fisk, C.A., T. Morgan, Y. Ji, M. Crocker, C. Crofcheck and S.A. Lewis. 2009. Bio-oil upgrading over platinum catalyst using in situ generated hydrogen. **Applied Catalysis A: General**. 358: 150-156.
- French, R. and S. Czernik. 2009. Catalytic pyrolysis of biomass for biofuels production. **Fuel Processing Technology**. 91: 25-32.
- Grisdanurak, N., S. Chiarakorn and J. Wittayakun. 2003. Utilization of mesoporous molecular sieves synthesized from natural source rice husk silica to chlorinated volatile organic compounds (CVOCs) adsorption. **Korean Journal Chemical Engineering**. 20: 950-955
- 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.
- Hossain, M.M., M.A. Al-Saleh, M.A. Shalabi, T. Kimura and T. Inui. 2004. Pd-Rh promoted Co/HPS catalysts for heavy oil upgrading. **Applied Catalysis A: General**. 278: 65-71.
- Iliopoulou, E.F., E.V. Antonakou, S.A. Karakoulia, I.A. Vasalos, A.A. Lappas and K.S. Triantafyllidis. 2007. Catalytic conversion of biomass pyrolysis products by mesoporous materials: Effect of steam stability and acidity of Al-MCM-41 catalysts. **Chemical Engineering Journal**. 134: 51-57.
- Jang, J.H., S.C. Lee, D.J. Kim, M. Kang and S.J. Choung. 2005. Characterization of Pt-impregnated MCM-41 and MCM-48 and their catalytic performances in selective catalytic reduction for NO_x. **Applied Catalysis A: General**. 286: 36-43.
- Jansang, B. 2008. **Alkylation of Hydrocarbons over Nanostructured Catalyst**. Ph.D. Thesis, Kasetsart University

- Kramer, R. and M. Levy. 1989. Extraction of oil shales under supercritical conditions. **Fuel**. 68: 702-709.
- Kubicka, D. and L. Kaluza. 2009. Deoxygenation of vegetable oils over sulfide Ni, Mo and NiMo catalysts. **Applied Catalysis A: General**. 372: 199-208.
- Maddox, M.W., J.P., Oliver and K.E. Gubbins. 1997. Characterization of MCM-41 Using Molecular Simulation. **Heterogeneity Effects**. 13: 1737-1745.
- Nava, R., B. Pawelec, P. Castano, M.C. Alvarez-Galvan, C.V. Loricera and J.L.G. Fierro. 2009. Upgrading of bio-liquids on different mesoporous silica-supported CoMo catalysts. **Applied Catalysis B: Environmental**. 92: 154-167.
- Nilsen, M.H., E. Antonakou, A. Bouzga, A. Lappas, K. Mathisen and M. stocker. 2007. Investigation of the effect of metal site in Me-Al-MCM-41 (Me = Fe, Cu or Zn) on the catalytic behavior during the pyrolysis of wooden based biomass. **Microporous and Mesoporous Materials**. 105: 189-203.
- Parida, K.M. and D. Rath. 2006. Studies on MCM-41: Effect of sulfate on nitration of phenol. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**. 258: 381-387.
- Pavia, D.L., G.M. Lampman, G.S. Kriz and J.R. Vyvyan. 2008. **Introduction to spectroscopy**. 4th Edition. Brooks/Cole Publishing Company., USA.
- Pham, T.T., L.L. Lobban, D.E. Resasco and R.G. Mallinson. 2009. Hydrogenation and Hydrodeoxygenation of 2-methyl-2-pentenal on supported metal catalysts. **Journal of Catalysis**. 266: 9-14.
- Priecel, P., L. Capek, D. Kubicka, F. Homola, P. Rysanek and M. Pouzar. 2010. The role of alumina support in the deoxygenation of rapeseed oil over NiMo-alumina catalysts. **Catalyst Today**. xxx: xxx-xxx.

- Qi, Z., C. Jie, W. Tiejun and X. Ying. 2007. Review of biomass pyrolysis oil properties and upgrading research. **Energy Conversion and Management**. 48: 87-92.
- Reddy, B.M. and P.M. Sreekanth. 2003. An efficient synthesis of 1, 5-benzodiazepine derivatives catalyzed by a solid superacid sulfated zirconia. **Tetrahedron Letters**. 44: 4447-4449.
- Reddy, B.M., P.M. Sreekantha, Y. Yamada and T. Kobayashi. 2005. Surface characterization and catalytic activity of sulfate-, molybdate- and tungstate- promoted Al_2O_3 - ZrO_2 solid acid catalyst. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**. 227: 81-89.
- Savage, P.E. 2000. Mechanisms and kinetics models for hydrocarbon pyrolysis. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**. 54: 109–126.
- Senol, O.I., E.-M. Ryymin, T.-R. Viljava and A.O.I. Krause. 2007. Reactions of methyl heptanoate hydrodeoxygenation on sulphided catalysts. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**. 268: 1–8
- Sensoz, S., I. Demiral and H. Ferdi Gercel. 2006. Olive bagasse (*Olea europea* L.) pyrolysis. **Bioresource Technology**. 97: 429-436.
- Sensoz, S. and D. Angin. 2008. Pyrolysis of safflower (*Charthamus tinctorius* L.) seed press cake: part 1. The effects of pyrolysis parameters on the product yields. **Bioresource Technology**. 99: 5492-5497.
- Toba, M., Y. Abe, H. Kuramochi, M. Osako, T. Mochizuki and Y. Yoshimura. 2010. Hydrodeoxygenation of waste vegetable oil over sulfide catalysts. **Catalyst Today**. 164: 533-537.
- Tsai, W.T., M.K. Lee and Y.M. Chang. 2007. Fast pyrolysis of rice husk: Product yields and compositions. **Bioresource Technology**. 98: 22-28.

- Uzun, B.B., A.E. Putun, and E. Putun. 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.
- Vizcaino, A.J., A. Carrero and J.A. Calles. 2007. Hydrogen production by ethanol steam reforming over Cu-Ni supported catalysts. **International Journal of Hydrogen Energy**. 32: 1450-1461.
- Wang, P., S. Zhan, H. Yu, X. Xue and N. Hong. 2010. The effects of temperature and catalysts on the pyrolysis of industrial wastes (herb residue). **Bioresource Technology**. 101: 3236-3241
- Wilson, N.G. and P.T. Williams. 2003. Investigation into the potential of a novel superacid catalyst for the catalytic upgrading of pyrolytic bio-oil. **International Journal of Energy Research**. 27: 131-143.
- Xu, Y., T. Wang, L. Ma, Q. Zhang and L. Wang. 2009. Upgrading of the liquid fuel from the vacuum pyrolysis of biomass over MoNi/Al₂O₃ catalysts. **Biomass and Bioenergy**. 33: 1030-1036.
- Yadav, G.D. and J.J. Nair. 1999. Review Sulfated zirconia and its modified versions as promising catalysts for industrial processes. **Microporous and Mesoporous Materials**. 33: 1-48.
- Yan, H., Y. Yang, D. Tong, X. Xiang and C. Hu. 2009. Catalytic conversion of glucose to 5-hydroxymethylfurfural over SO₄²⁻/ZrO₂ and SO₄²⁻/ZrO₂-Al₂O₃ solid acid catalysts. **Catalysis Communications**. 10: 1558-1563.
- Yanik, J. C. Kornmayer, M. Saglam and M. Yuksel. 2007. Fast pyrolysis of agricultural wastes: Characterization of pyrolysis products. **Fuel Processing Technology**. 88: 942-947.

Yang, X., S. Chatterjee, Z. Zhang, X. Zhu and C.U. Pittman, Jr. 2010. Reactions of phenol, water, acetic acid, methanol and 2-hydroxymethylfuran with olefins as models for bio-oil upgrading. **Ind. Eng. Chem. Res.** 49: 2003-2013.

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

Zhang, Y., Y. Liu, G. Yang, S. Sun and N. Tsubaki. 2007. Effects of impregnation solvent on Co/SiO₂ catalyst for Fischer-Tropsch synthesis: A highly active and stable catalyst with bimodal sized cobalt particles. **Applied Catalysis A: General.** 321: 79-85.



ภาคผนวก



ภาคผนวก ก
การวิเคราะห์สมบัติโดยประมาณของกากเมล็ดกาแฟ

วิธีการวิเคราะห์สมบัติโดยประมาณของกากเมล็ดกาแฟ

การวิเคราะห์สมบัติโดยประมาณของกากเมล็ดกาแฟ ตามวิธี ASTM E1755-E1757 และ E872 ซึ่งเป็นวิธีวิเคราะห์สมบัติโดยประมาณของชีวมวล รายละเอียดการวิเคราะห์ดังต่อไปนี้

การเตรียมชีวมวลเพื่อนำมาวิเคราะห์แบบประมาณ ASTM E1757-01

- นำชีวมวลตัวอย่างมาทำการบด เพื่อลดขนาด
- ทำการคัดขนาด ให้ชีวมวลมีขนาด 180-850 ไมโครเมตร โดยใช้ตะแกรงคัดขนาดเบอร์ 20 และ 80 mesh ทำการเขย่าประมาณ 15 นาที จากนั้นเก็บชีวมวลที่อยู่บนตะแกรงเบอร์ 80 เพื่อนำไปใช้วิเคราะห์ต่อไป

การหาปริมาณความชื้น (Moisture, M) 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
- พิจารณาน้ำหนักที่เปลี่ยนแปลงไปของชีวมวลระหว่าง หลังอบ 3 ชั่วโมง กับอบเพิ่มอีก 1 ชั่วโมง ถ้าแตกต่างกันไม่เกิน 0.3 มิลลิกรัม ถือว่าคงที่ แต่ถ้าแตกต่างกันมากกว่า 0.3 มิลลิกรัม ต้องนำไปอบต่อจนน้ำหนักชีวมวลคงที่

สูตรที่ใช้ในการคำนวณ

$$\% \text{ นน.ชีวมวลแห้ง} = \frac{\text{นน.ชีวมวลหลังอบ}}{\text{นน.ชีวมวลก่อนอบ}} \times 100$$

$$\% \text{ ความชื้นในชีวมวล} = 100 - \% \text{ นน.ชีวมวลแห้ง}$$

การหาปริมาณเถ้า (Ash, A) ASTM E1755-01

- เผาด้วยกระบะเบื่องที่อุณหภูมิ 575 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง จากนั้นทิ้งให้เย็นในเดซิเคเตอร์ และนำไปชั่งน้ำหนัก
- อบตัวอย่างชีวมวลที่อุณหภูมิ 105 องศาเซลเซียส จนมีน้ำหนักคงที่
- ชั่งตัวอย่างชีวมวลประมาณ 0.5 กรัม ใส่ในถ้วยกระบะเบื่อง และนำเข้าเตาเผาที่อุณหภูมิ 575 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 3 ชั่วโมง โดยมีขั้นตอนการให้ความร้อนดังนี้ ขั้นแรก ให้ความร้อนไปที่อุณหภูมิ 250 องศาเซลเซียส โดยมีอัตราการให้ความร้อน 10 องศาเซลเซียสต่อ นาที และค้างที่อุณหภูมินี้ เป็นเวลา 30 นาที จากนั้น เพิ่มอุณหภูมิเป็น 575 องศาเซลเซียส โดยมีอัตราการให้ความร้อนเท่าเดิม
- เมื่อครบกำหนดเวลา นำออกจากเตาอบ ทิ้งให้เย็นในเดซิเคเตอร์ และนำไปชั่งน้ำหนัก จากนั้นนำเข้าเตาเผาที่อุณหภูมิเดิมอีกครั้งเป็นเวลา 1 ชั่วโมง จนน้ำหนักชีวมวลคงที่

สูตรที่ใช้ในการคำนวณ

$$\% \text{ เถ้าในชีวมวล} = \frac{\text{นน.ชีวมวลหลังเผา} \times 100}{\text{นน.ชีวมวลก่อนเผา}}$$

การหาปริมาณสารระเหย (Volatile Matter, VM) ASTM E872-82

- เผาด้วยกระบะเบื่องพร้อมฝาที่อุณหภูมิ 950 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 30 นาที ทิ้งให้เย็นในเดซิเคเตอร์ และนำไปชั่งน้ำหนัก
- ชั่งตัวอย่างชีวมวลประมาณ 0.5 กรัม ใส่ในถ้วยกระบะเบื่อง พร้อมปิดฝา
- นำไปเข้าเตาเผาที่อุณหภูมิ 950 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 7 นาที นำออกจากเตาเผา โดยไม่ต้องเปิดฝา จากนั้นทิ้งให้เย็นในเดซิเคเตอร์ และชั่งน้ำหนัก

สูตรที่ใช้การคำนวณ

$$\% \text{ นน.ชีวมวลที่หายไป} = \frac{\text{นน.ชีวมวลก่อนเผา} - \text{นน.ชีวมวลหลังเผา} \times 100}{\text{นน.ชีวมวลก่อนเผา}}$$

$$\% \text{ สารระเหยในชีวมวล} = \% \text{ นน.ชีวมวลที่หายไป} - \% \text{ ความชื้นในชีวมวล}$$

การหาปริมาณคาร์บอนคงตัว (Fixed Carbon, FC)

สูตรที่ใช้ในการคำนวณ

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





ภาคผนวก ข

การวิเคราะห์ทางสถิติ ตัวอย่างการคำนวณปริมาณของแก๊สโซลีน และ
ค่าความร้อน โดยเทียบต่อน้ำหนักของชีวมวล

การวิเคราะห์ความแตกต่างทางสถิติ โดยทดสอบที่ระดับความสำคัญ 0.05

วิเคราะห์ความแตกต่างของร้อยละผลได้ของเหลว จากการไพโรไลซิสกากเมล็ดกาแฟ โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาต่างๆ

ตารางผนวกที่ ข1 ร้อยละผลได้ของเหลวจากการไพโรไลซิสกากเมล็ดกาแฟ โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาต่างๆ

Treatment (catalysts)	Liquid Yield			Sample Size (n _i)	T _i = $\sum x_i$
	(%wt), x _i				
MCM-41	43.47	43.63	43.39	3	130.49
CoMCM-41	42.53	-	-	1	42.53
Mo/MCM-41	42.4	-	-	1	42.4
CoMo/MCM-41	40.57	43.65	42.0	3	126.22
CuCoMo/MCM-41	38.15	-	-	1	38.15
CoMo/Al ₂ O ₃	44.29	43.17	43.95	3	131.41
No. of treatment, k = 6				N = $\sum n_i = 12$	T = $\sum \sum x_i = 511.2$

1. สมมติฐานหลัก (null hypothesis)

H_0 = ค่าเฉลี่ยของผลได้ของเหลว เมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาต่างๆ มีค่าเท่ากัน

สมมติฐานรอง (alternative hypothesis)

H_A = มีค่าเฉลี่ยอย่างน้อย 1 คู่ ที่แตกต่างกัน

2. กำหนดนัยสำคัญทางสถิติ

$$\alpha = 0.05$$

3. เกณฑ์จะปฏิเสธ H_0 และยอมรับ H_A ถ้า $F(\text{test statistic}) > 4.39$

ซึ่งเป็นค่าของ $F_{0.05}$ สำหรับ $N - k = 12 - 6 = 6$

$$k - 1 = 6 - 1 = 5$$

เมื่อ F หาโดยการวิเคราะห์ของความแปรปรวน อาจต้องยอมรับ H_0 หรือยังไม่ตัดสินใจ

4. การคำนวณ

$$\begin{aligned}\sum \sum x^2 &= [(43.47)^2 + (43.63)^2 + (43.39)^2] + (42.53)^2 + (42.4)^2 + [(40.57)^2 + (43.65)^2 \\ &\quad + (42.0)^2] + (38.15)^2 + [(44.29)^2 + (43.17)^2 + (43.95)^2] \\ &= 21,810.0\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\text{Total sum of squares (SST)} &= \sum \sum x^2 - T^2/N \\ &= 21,810.0 - (511.2)^2/12 = 32.88\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\text{Treatment sum of squares (SS(Tr))} &= \sum (T_i^2/n_i) - T^2/N \\ &= (1/3)(130.49)^2 + (42.53)^2 + (42.4)^2 + (1/3)(126.22)^2 + (38.15)^2 + (1/3)(131.41)^2 \\ &\quad - (1/12)(511.2)^2 \\ &= 27.44\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\text{Error sum of squares (SSE)} &= \text{SST} - \text{SS(Tr)} \\ &= 32.88 - 27.44 = 5.44\end{aligned}$$

$$\text{Treatment mean squares (MS(Tr))} = \text{SS(Tr)} / (k - 1) = 27.44/5 = 5.488$$

$$\text{Error mean squares (MSE)} = \text{SSE} / (N - k) = 5.44/6 = 0.907$$

$$\text{And } F = \text{MS(Tr)} / \text{MSE} = 5.488/0.907 = 6.051$$

ตารางผนวกที่ ข2 ค่าการวิเคราะห์ความแปรปรวน (analysis of variiances, AOV)

Source of variation	Sum of squares (SS)	Degree of freedom (df)	Mean squares (MS)	F
Treatment	27.44	5	5.488	6.051
Error	5.44	6	0.907	-
Total	32.88	11	-	-

5. การตัดสินใจ

เมื่อ $F = 6.051$ ซึ่งมากกว่า 4.39 ดังนั้นจึงปฏิเสธ H_0

โดยสรุปว่าค่าเฉลี่ยของผลได้ของเหลวในแต่ละตัวเร่งปฏิกิริยาอย่างน้อย 1 คู่ มีความแตกต่างกันอย่างมีนัยสำคัญทางสถิติที่ระดับความสำคัญ 0.05

6. หาความแตกต่างของค่าเฉลี่ยผลได้ของเหลว ในแต่ละตัวเร่งปฏิกิริยา

ใช้วิธี Fisher's least significant difference (LSD) เพื่อหาความแตกต่าง มีขั้นตอนดังนี้

6.1 คำนวณค่า LSD

6.2 คำนวณความแตกต่างระหว่างค่าเฉลี่ย $\bar{X}_i - \bar{X}_j$ Error! Bookmark not defined.

6.3 นำค่า $|\bar{X}_i - \bar{X}_j|$ เปรียบเทียบกับค่า LSD

ถ้าค่า $|\bar{X}_i - \bar{X}_j| >$ ค่า LSD แสดงว่า $\mu_i \neq \mu_j$

ถ้าค่า $|\bar{X}_i - \bar{X}_j| \leq$ ค่า LSD แสดงว่า $\mu_i = \mu_j$

ทั้งนี้ค่า $LSD = t_\alpha \sqrt{S_w^2 (1/n_i + 1/n_j)}$

t = ค่าวิกฤต t

$S_w^2 =$ Error mean square (MSE) = 0.907

$\alpha = 0.1$ หรือ 0.05 โดยกำหนด error จากการทดลองไว้ที่ระดับ 80 และ 90%

n_i และ $n_j =$ ขนาดจาก treatment i และ j

เราได้ $t_{0.1} = 1.440$ $t_{0.05} = 1.943$ (degree of freedom = 6)

ที่ระดับความเชื่อมั่น 80% ($\alpha = 0.1$)

เทียบระหว่าง $n = 1$ และ $n = 1$

$$LSD = 1.440 \sqrt{0.907(1/1 + 1/1)} = 1.94$$

เทียบระหว่าง $n = 1$ และ $n = 2$ ได้ค่า LSD = 1.68

เทียบระหว่าง $n = 1$ และ $n = 3$ ได้ค่า LSD = 1.58

และค่า LSD ที่ระดับความเชื่อมั่น 90% สรุปในตารางผนวกที่ ข3

ทำการจัดอันดับร้อยละผลได้ของเหลว เมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาจากค่าน้อยไปมาก

ตัวเร่งปฏิกิริยา	ค่าเฉลี่ย
CuCoMo/MCM-41	38.15
CoMo/MCM-41	42.07
Mo/MCM-41	42.40
Co/MCM-41	42.53
MCM-41	43.50
CoMO/Al ₂ O ₃	43.80

ตารางผนวกที่ ข3 ค่า LSD การเปรียบเทียบ n ต่างๆ ที่ $t_{0.1}$ และ $t_{0.05}$

n_i	n_j	LSD	
		$t_{0.05}$	$t_{0.1}$
1	1	2.62	1.94
1	2	2.27	1.68
1	3	2.14	1.58
2	2	1.85	1.37
2	3	1.69	1.25
3	3	1.51	1.12

ที่ระดับความเชื่อมั่น 80%

- ทำการเปรียบเทียบระหว่างตัวเร่งปฏิกิริยา CoMo/MCM-41 และ CoMo/Al₂O₃

$$|\bar{X}_i - \bar{X}_j| = |42.07 - 43.80| = 1.73 > 1.12$$

แสดงว่าตัวเร่งปฏิกิริยา CoMo/Al₂O₃ ให้ร้อยละผลได้ของเหลวมากกว่า CoMo/MCM-41

- ทำการเปรียบเทียบระหว่างตัวเร่งปฏิกิริยา CoMo/MCM-41 และ CuCoMo/MCM-41

$$|\bar{X}_i - \bar{X}_j| = |42.07 - 38.15| = 3.92 > 1.58$$

แสดงว่าตัวเร่งปฏิกิริยา CoMo/MCM-41 ให้ร้อยละผลได้ของเหลวมากกว่า CuCoMo/MCM-41

$$|\bar{X}_i - \bar{X}_j| = |42.07 - 42.40| = 0.33 < 1.58$$

แสดงว่าตัวเร่งปฏิกิริยา CoMo/MCM-41 ให้ร้อยละผลได้ของเหลวน้อยกว่าหรือเท่ากับ Mo/MCM-41

สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาอื่นๆ สามารถนำมาเปรียบเทียบตามวิธีข้างต้น และสรุปได้ว่าร้อยละผลได้ของเหลว เมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา CoMo/Al₂O₃ \geq MCM-41 \geq Co/MCM-41 \geq Mo/MCM-41 \geq CoMo/MCM-41 $>$ CuCoMo/MCM-41

ที่ระดับความเชื่อมั่น 90%

ทำการเปรียบเทียบลักษณะเดียวกัน แต่พิจารณาค่า LSD ที่ $t_{0.05}$

การคำนวณปริมาณของแก๊สโซลีน และค่าความร้อนโดยเทียบต่อน้ำหนักของชีวมวล

จากผลการทดลอง เมื่อต้องการเปรียบเทียบระหว่างอุณหภูมิทำปฏิกิริยาที่ 400 และ 500 องศาเซลเซียส ต้องการทราบว่าอุณหภูมิที่ให้ปริมาณแก๊สโซลีน และค่าความร้อนสูงที่สุด โดยเทียบต่อน้ำหนักของชีวมวล

ตารางผนวกที่ ข4 ร้อยละผลได้ของเหลว ปริมาณ วัฏภาคสารอินทรีย์ แก๊สโซลีน และค่าความร้อน จากการทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 400 และ 500 องศาเซลเซียส

	400°C	500°C
ร้อยละผลได้ของเหลว	42.2	42.1
ปริมาณส่วนวัฏภาคสารอินทรีย์	24.6	29.6
ปริมาณแก๊สโซลีน	24.9	25.4
ค่าความร้อน	38.73	39.12

การคำนวณปริมาณแก๊สโซลีนต่อน้ำหนักของชีวมวล

42.2 kg bio-oil	24.9 kg gasoline	24.6 kg organic phase oil
100 kg biomass	kg organic phase oil	100 kg bio-oil

ที่ 400°C ได้ค่าเท่ากับ 2.59 kg gasoline/kg biomass

ที่ 500°C ได้ค่าเท่ากับ 3.16 kg gasoline/kg biomass

การคำนวณค่าความร้อนต่อน้ำหนักของชีวมวล

42.2 kg bio-oil	38.73 MJ	24.6 kg organic phase oil
100 kg biomass	kg organic phase oil	100 kg bio-oil

ที่ 400°C ได้ค่าเท่ากับ 4.02 MJ/kg biomass

ที่ 500°C ได้ค่าเท่ากับ 4.87 MJ/kg biomass

นำผลการทดลองมาคำนวณตามวิธีข้างต้น ได้ผลดังตารางผนวกที่ ข5-8

ตารางผนวกที่ ข5 ปริมาณแก๊สโซลีน และค่าความร้อนต่อน้ำหนักของชีวมวล ที่อุณหภูมิการทำปฏิกิริยา 400 และ 500 องศาเซลเซียส

	400°C	500°C
ปริมาณแก๊สโซลีน (kg gasoline/kg biomass)	2.59	3.16
ค่าความร้อน (MJ/kg biomass)	4.02	4.87

ตารางผนวกที่ ข6 ปริมาณแก๊สโซลีน และค่าความร้อนต่อน้ำหนักของชีวมวล เมื่อใช้ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 0.02 และ 0.4 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส

	0.02 %wt	0.4 %wt
ปริมาณแก๊สโซลีน (kg gasoline/kg biomass)	2.10	2.01
ค่าความร้อน (MJ/kg biomass)	5.41	4.60

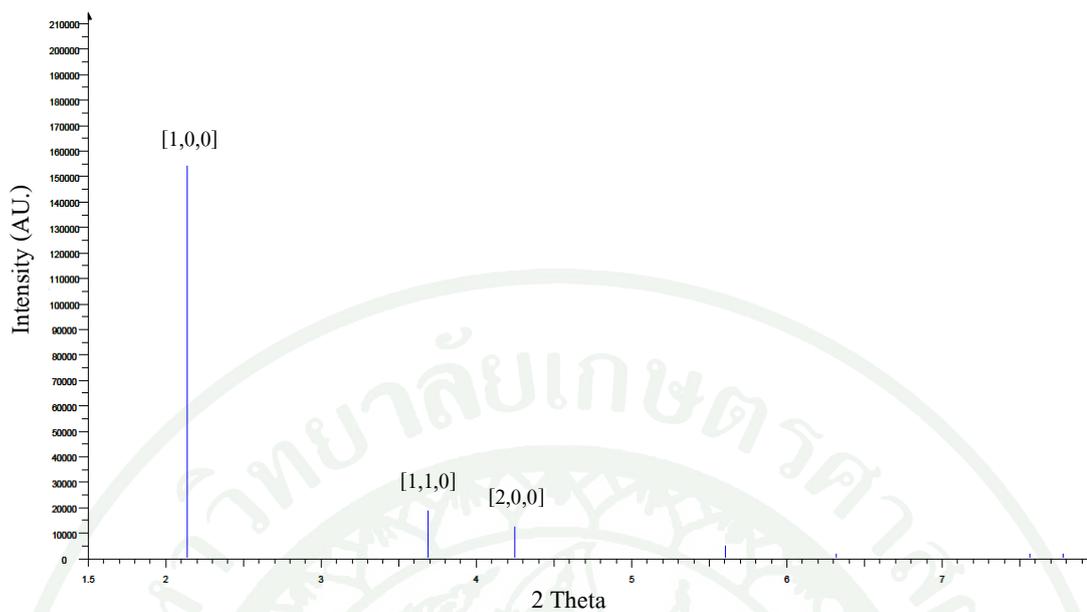
ตารางผนวกที่ ข7 ปริมาณแก๊สโซลีน และค่าความร้อนต่อน้ำหนักของชีวมวล เมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาผสมทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส

	MCM-41	MCM-41 : AL ₂ O ₃	CoMo/ MCM-41	CoMo/MCM-41 : AL ₂ O ₃
ปริมาณแก๊สโซลีน (kg gasoline/kg biomass)	2.70	2.49	3.16	2.56
ค่าความร้อน (MJ/kg biomass)	4.50	4.67	4.87	4.06

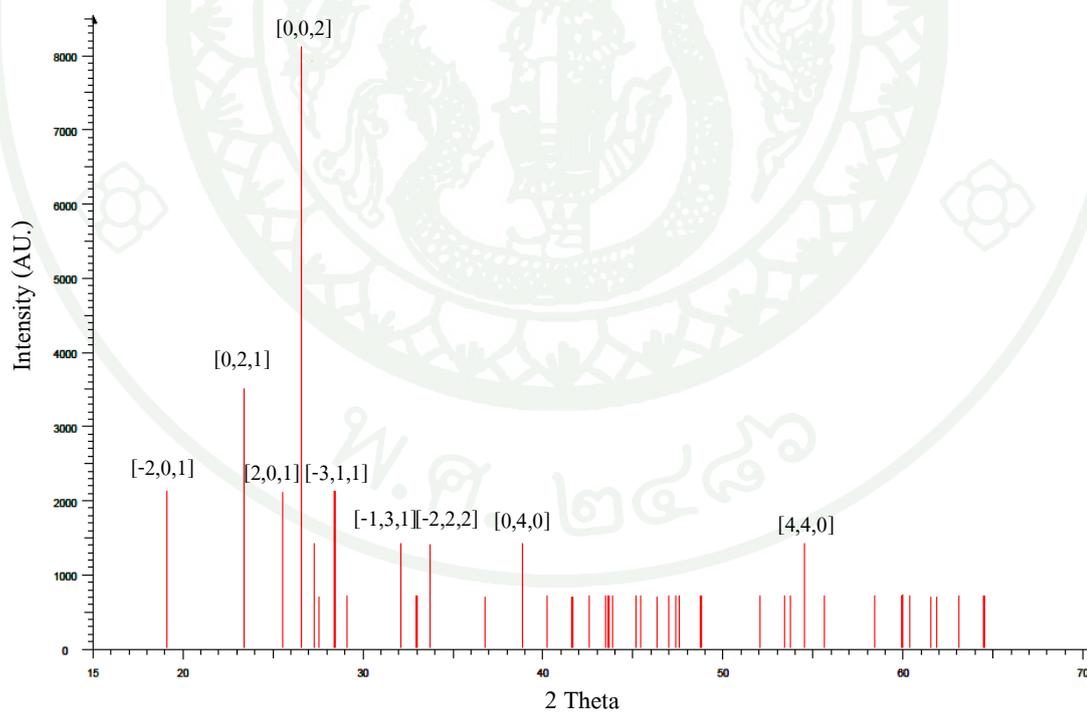
ตารางผนวกที่ ข8 ปริมาณแก๊สโซลีน และค่าความร้อนต่อน้ำหนักของชีวมวล เมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา CoMo/MCM-41 และ CoMo/Al₂O₃ ทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 400 และ 500 องศาเซลเซียส ใช้แก๊สไฮโดรเจน (70.1%H₂ ใน H₂+N₂) เป็นแก๊สพา

	[400°C] CoMo/MCM-41	[500°C] CoMo/MCM-41	[500°C] CoMo/ Al ₂ O ₃
ปริมาณแก๊สโซลีน (kg gasoline/kg biomass)	2.41	3.04	3.02
ค่าความร้อน (MJ/kg biomass)	4.86	4.70	5.68

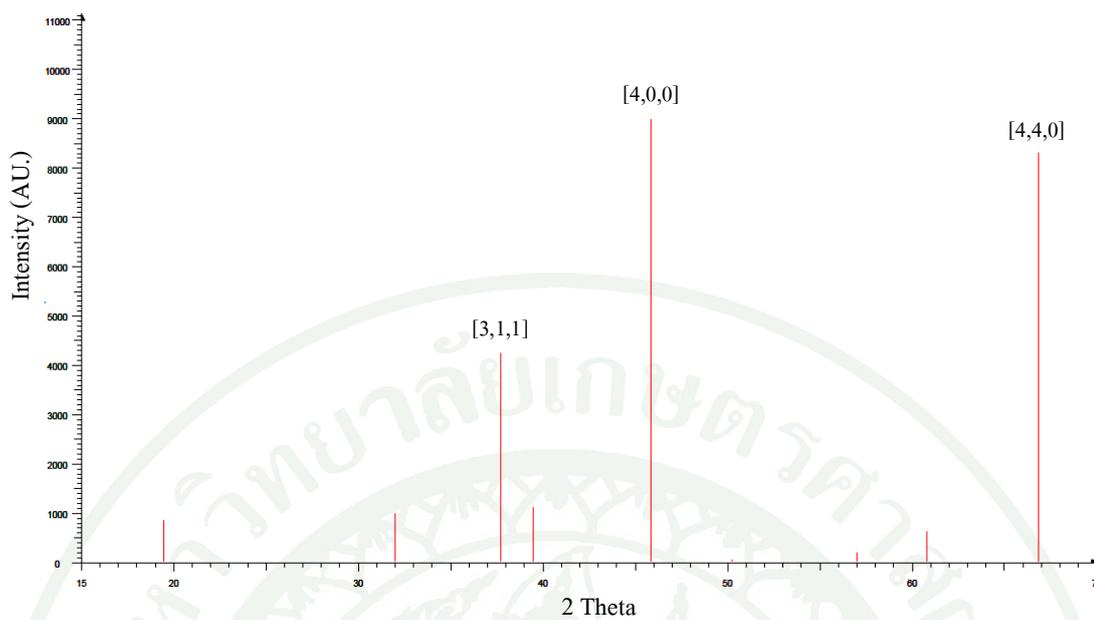




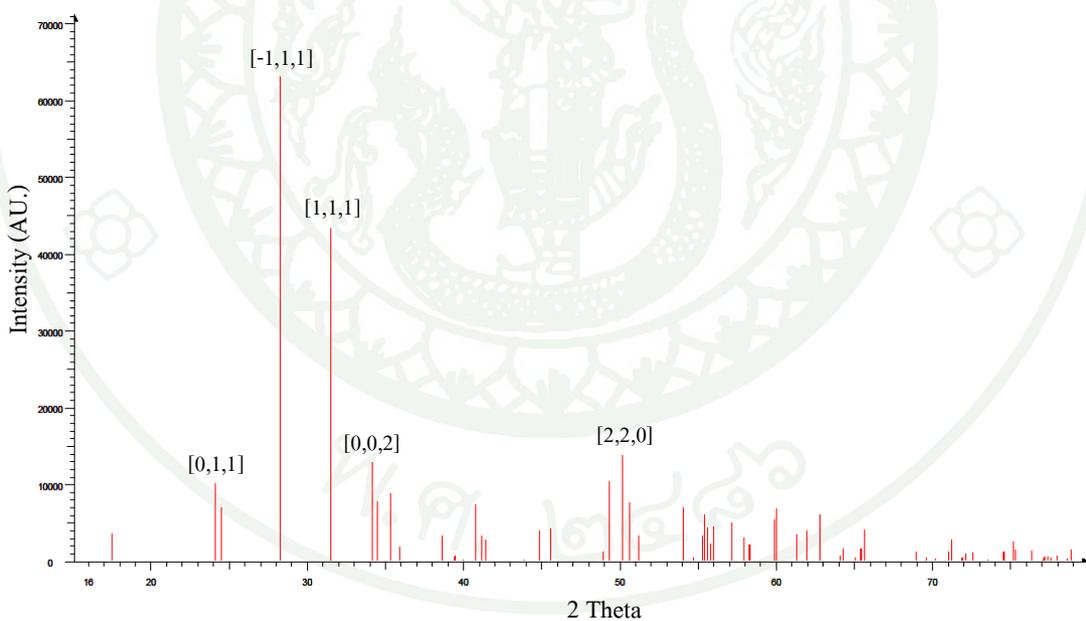
ภาพผนวกที่ ค1 มาตรฐานรูปแบบ XRD ของตัวเร่งปฏิกิริยา MCM-41 (วัดมมต่ำ)



ภาพผนวกที่ ค2 มาตรฐานรูปแบบ XRD ของสารประกอบ CoMoO₄ (วัดมมกว้าง)



ภาพผนวกที่ ค3 มาตรฐานรูปแบบ XRD ของ Al_2O_3 (วัดมุมกว้าง)



ภาพผนวกที่ ค4 มาตรฐานรูปแบบ XRD ของ ZrO_2 (วัดมุมกว้าง)



ข้อมูลจากการวิเคราะห์การหาพื้นที่แบบ BET ของตัวเร่งปฏิกิริยา MCM-41

AREA-VOLUME-PORE SIZE SUMMARY

SURFACE AREA DATA

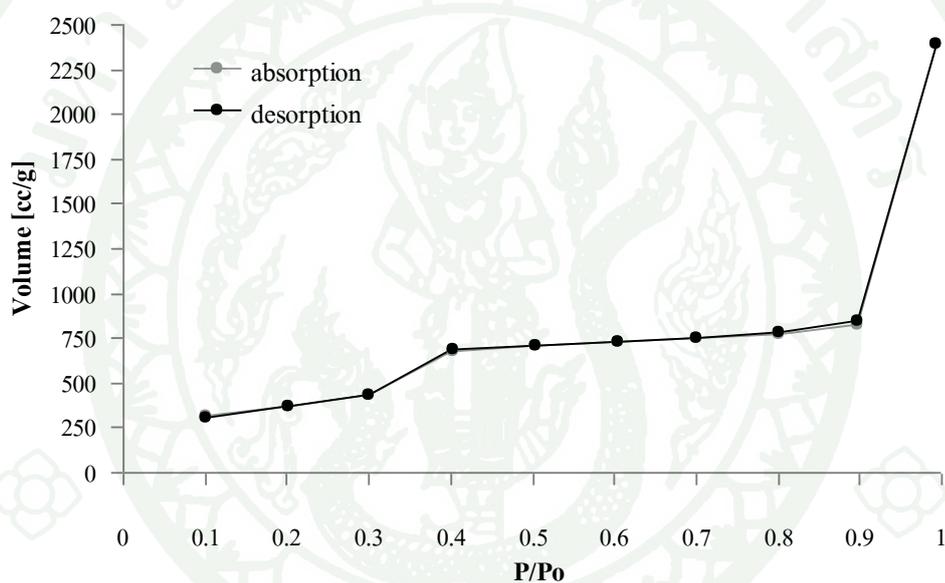
Multipoint BET.....	1.365E+03 m ² /g
Langmuir Surface Area.....	2.346E+03 m ² /g
BJH Method Cumulative Adsorption Surface Area.....	1.633E+03 m ² /g
BJH Method Cumulative Desorption Surface Area.....	1.685E+03 m ² /g
DH Method Cumulative Adsorption Surface Area.....	1.704E+03 m ² /g
DH Method Cumulative Desorption Surface Area.....	1.757E+03 m ² /g
t-Method External Surface Area.....	1.365E+03 m ² /g
t-Method Micro Pore Surface Area.....	0.000E+00 m ² /g
DR Method Micro Pore Area.....	2.939E+03 m ² /g

PORE VOLUME DATA

Total Pore Volume for pores with Diameter less than 2801.9 Å at P/P ₀ = 0.99312.....	3.701E+00 cc/g
BJH Method Cumulative Adsorption Pore Volume.....	3.743E+00 cc/g
BJH Method Cumulative Desorption Pore Volume.....	3.760E+00 cc/g
BJH Interpolated Cumulative Adsorption Pore Volume for pores in the range of 5000.0 to 0.0 Å Diameter.....	3.743E+00 cc/g
BJH Interpolated Cumulative Desorption Pore Volume for pores in the range of 5000.0 to 0.0 Å Diameter.....	3.760E+00 cc/g
DH Method Cumulative Adsorption Pore Volume.....	3.684E+00 cc/g
DH Method Cumulative Desorption Pore Volume.....	3.701E+00 cc/g
t-Method Micro Pore Volume.....	0.000E+00 cc/g
DR Method Micro Pore Volume.....	1.044E+00 cc/g

PORE SIZE DATA

Average Pore Diameter.....	1.085E+02 Å
BJH Method Adsorption Pore Diameter (Mode).....	2.913E+01 Å
BJH Method Desorption Pore Diameter (Mode).....	2.895E+01 Å
DH Method Adsorption Pore Diameter (Mode).....	2.913E+01 Å
DH Method Desorption Pore Diameter (Mode).....	2.895E+01 Å
DR Method Micro Pore Width	2.022E+02 Å



ภาพผนวกที่ ง1 ไอโซเทอรัมพลอตของตัวเร่งปฏิกิริยา MCM-41

ข้อมูลจากการวิเคราะห์การหาพื้นที่แบบ BET ของตัวเร่งปฏิกิริยา CoMo/MCM-41

AREA-VOLUME-PORE SIZE SUMMARY

SURFACE AREA DATA

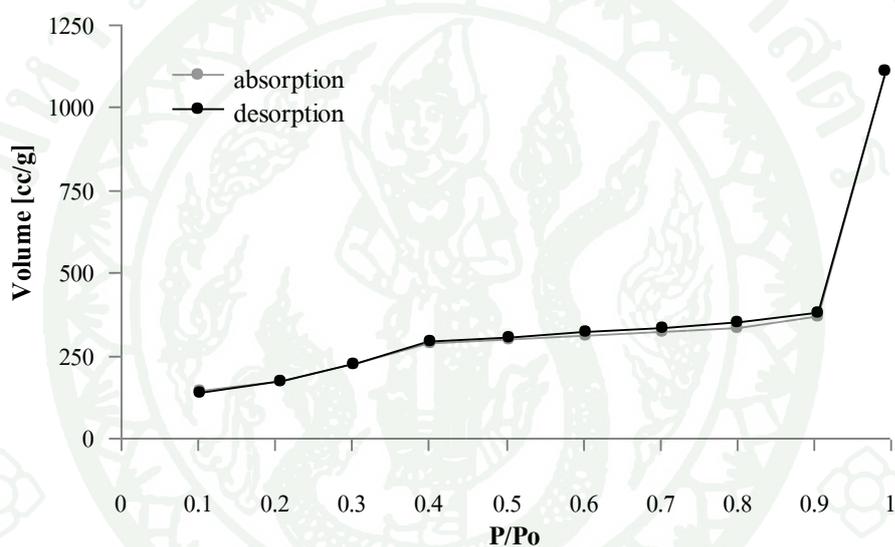
Multipoint BET.....	7.279E+02 m ² /g
Langmuir Surface Area.....	1.352E+03 m ² /g
BJH Method Cumulative Adsorption Surface Area.....	7.530E+02 m ² /g
BJH Method Cumulative Desorption Surface Area.....	8.013E+02 m ² /g
DH Method Cumulative Adsorption Surface Area.....	7.935E+02 m ² /g
DH Method Cumulative Desorption Surface Area.....	8.434E+02 m ² /g
t-Method External Surface Area.....	7.279E+02 m ² /g
t-Method Micro Pore Surface Area.....	0.000E+00 m ² /g
DR Method Micro Pore Area.....	1.311E+03 m ² /g

PORE VOLUME DATA

Total Pore Volume for pores with Diameter less than 2690.5 Å at P/P ₀ = 0.99283.....	1.715E+00 cc/g
BJH Method Cumulative Adsorption Pore Volume.....	1.736E+00 cc/g
BJH Method Cumulative Desorption Pore Volume.....	1.751E+00 cc/g
BJH Interpolated Cumulative Adsorption Pore Volume for pores in the range of 5000.0 to 0.0 Å Diameter.....	1.736E+00 cc/g
BJH Interpolated Cumulative Desorption Pore Volume for pores in the range of 5000.0 to 0.0 Å Diameter.....	1.751E+00 cc/g
DH Method Cumulative Adsorption Pore Volume.....	1.710E+00 cc/g
DH Method Cumulative Desorption Pore Volume.....	1.726E+00 cc/g
t-Method Micro Pore Volume.....	0.000E+00 cc/g
DR Method Micro Pore Volume.....	4.661E-01 cc/g

PORE SIZE DATA

Average Pore Diameter.....	9.427E+01 Å
BJH Method Adsorption Pore Diameter (Mode).....	2.913E+01 Å
BJH Method Desorption Pore Diameter (Mode).....	2.869E+01 Å
DH Method Adsorption Pore Diameter (Mode).....	2.913E+01 Å
DH Method Desorption Pore Diameter (Mode).....	2.869E+01 Å
DR Method Micro Pore Width	1.983E+02 Å



ภาพผนวกที่ ๒ ไอโซเทิร์มพลอตของตัวเร่งปฏิกิริยา CoMo/MCM-41

ข้อมูลจากการวิเคราะห์การหาพื้นที่แบบ BET ของตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$

AREA-VOLUME-PORE SIZE SUMMARY

SURFACE AREA DATA

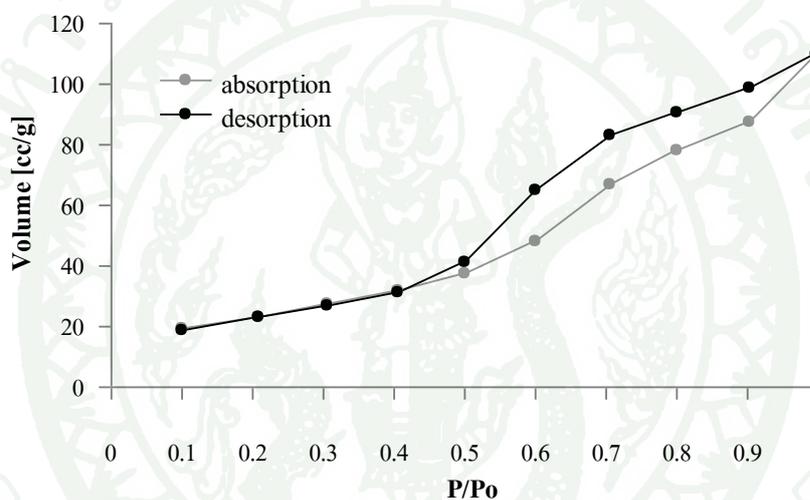
Multipoint BET.....	8.494E+01 m ² /g
Langmuir Surface Area.....	1.484E+02 m ² /g
BJH Method Cumulative Adsorption Surface Area.....	9.850E+01 m ² /g
BJH Method Cumulative Desorption Surface Area.....	1.220E+02 m ² /g
DH Method Cumulative Adsorption Surface Area.....	1.008E+02 m ² /g
DH Method Cumulative Desorption Surface Area.....	1.270E+02 m ² /g
t-Method External Surface Area.....	8.494E+01 m ² /g
t-Method Micro Pore Surface Area.....	0.000E+00 m ² /g
DR Method Micro Pore Area.....	1.538E+02 m ² /g

PORE VOLUME DATA

Total Pore Volume for pores with Diameter less than 6334.8 Å at P/Po = 0.99697.....	1.701E-01 cc/g
BJH Method Cumulative Adsorption Pore Volume.....	1.736E-01 cc/g
BJH Method Cumulative Desorption Pore Volume.....	1.828E-01 cc/g
BJH Interpolated Cumulative Adsorption Pore Volume for pores in the range of 5000.0 to 0.0 Å Diameter.....	1.736E-01 cc/g
BJH Interpolated Cumulative Desorption Pore Volume for pores in the range of 5000.0 to 0.0 Å Diameter.....	1.828E-01 cc/g
DH Method Cumulative Adsorption Pore Volume.....	1.722E-01 cc/g
DH Method Cumulative Desorption Pore Volume.....	1.832E-01 cc/g
t-Method Micro Pore Volume.....	0.000E+00 cc/g
DR Method Micro Pore Volume.....	5.465E-02 cc/g

PORE SIZE DATA

Average Pore Diameter.....	8.009E+01 Å
BJH Method Adsorption Pore Diameter (Mode).....	6.219E+01 Å
BJH Method Desorption Pore Diameter (Mode).....	4.625E+01 Å
DH Method Adsorption Pore Diameter (Mode).....	6.219E+01 Å
DH Method Desorption Pore Diameter (Mode).....	4.625E+01 Å
DR Method Micro Pore Width	1.770E+02 Å



ภาพผนวกที่ 33 ไอโซเทิร์มพลอตของตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$

ข้อมูลจากการวิเคราะห์การหาพื้นที่แบบ BET ของตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{SO}_4/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$

AREA-VOLUME-PORE SIZE SUMMARY

SURFACE AREA DATA

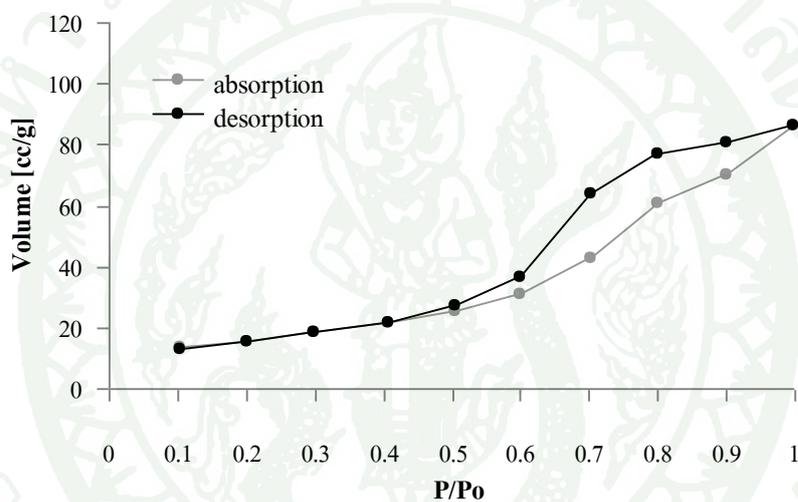
Multipoint BET.....	5.753E+01 m ² /g
Langmuir Surface Area.....	9.903E+01 m ² /g
BJH Method Cumulative Adsorption Surface Area.....	6.506E+01 m ² /g
BJH Method Cumulative Desorption Surface Area.....	8.888E+01 m ² /g
DH Method Cumulative Adsorption Surface Area.....	6.693E+01 m ² /g
DH Method Cumulative Desorption Surface Area.....	9.268E+01 m ² /g
t-Method External Surface Area.....	5.753E+01 m ² /g
t-Method Micro Pore Surface Area.....	0.000E+00 m ² /g
DR Method Micro Pore Area.....	1.035E+02 m ² /g

PORE VOLUME DATA

Total Pore Volume for pores with Diameter less than 5514.0 Å at P/Po = 0.99652.....	1.336E-01 cc/g
BJH Method Cumulative Adsorption Pore Volume.....	1.354E-01 cc/g
BJH Method Cumulative Desorption Pore Volume.....	1.455E-01 cc/g
BJH Interpolated Cumulative Adsorption Pore Volume for pores in the range of 5000.0 to 0.0 Å Diameter.....	1.354E-01 cc/g
BJH Interpolated Cumulative Desorption Pore Volume for pores in the range of 5000.0 to 0.0 Å Diameter.....	1.455E-01 cc/g
DH Method Cumulative Adsorption Pore Volume.....	1.345E-01 cc/g
DH Method Cumulative Desorption Pore Volume.....	1.461E-01 cc/g
t-Method Micro Pore Volume.....	0.000E+00 cc/g
DR Method Micro Pore Volume.....	3.679E-02 cc/g

PORE SIZE DATA

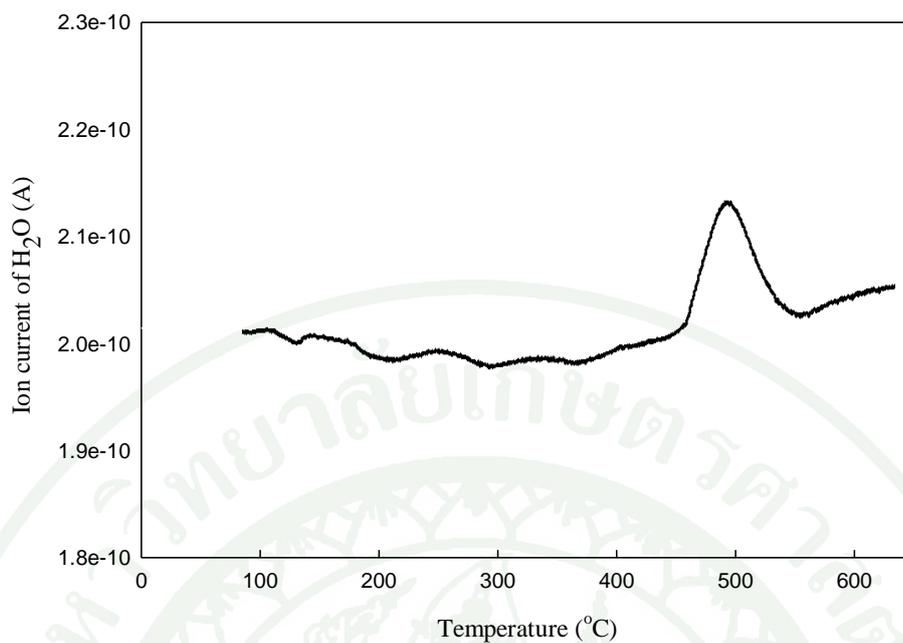
Average Pore Diameter.....	9.288E+01 Å
BJH Method Adsorption Pore Diameter (Mode).....	6.177E+01 Å
BJH Method Desorption Pore Diameter (Mode).....	6.098E+01 Å
DH Method Adsorption Pore Diameter (Mode).....	6.177E+01 Å
DH Method Desorption Pore Diameter (Mode).....	6.098E+01 Å
DR Method Micro Pore Width	1.743E+02 Å



ภาพผนวกที่ ๓4 ไอโซเทิร์มพลอตของตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{SO}_4/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$

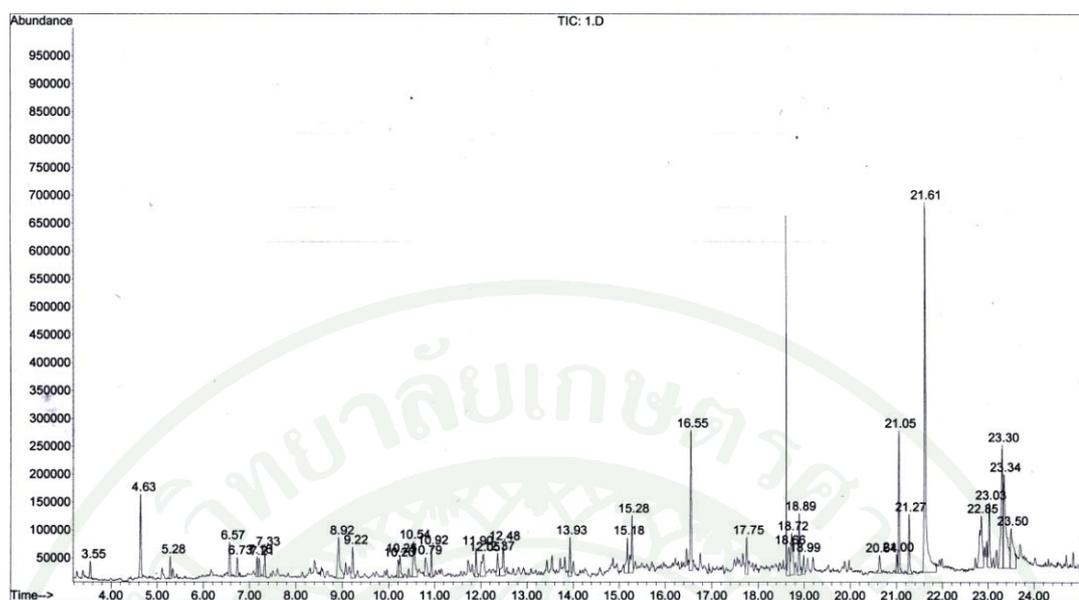


ภาคผนวก จ
ข้อมูลการวิเคราะห์ TPR ตัวเร่งปฏิกิริยา



ภาพผนวกที่ ๑1 กราฟแสดงค่ากระแสไฟฟ้าของน้ำเทียบกับอุณหภูมิจากการทำ TPR ตัวเร่งปฏิกิริยา CoMo/MCM-41





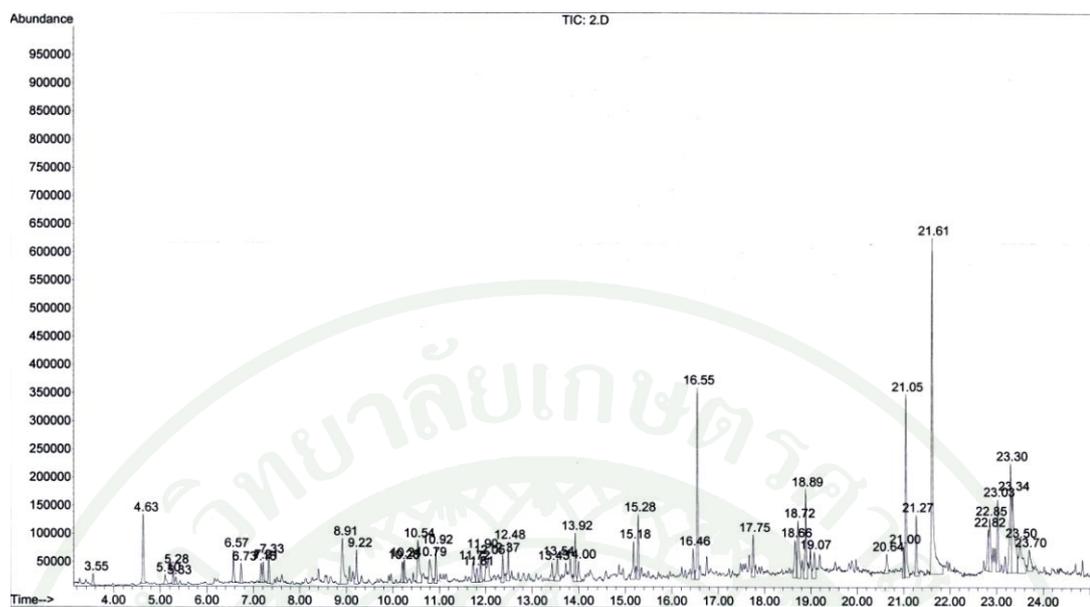
ภาพผนวกที่ ๑1 โครมาโทแกรมองค์ประกอบสารในน้ำมันชีวภาพส่วนวิทยาศาสตร์อินทรีย์ที่ได้จากการไพโรไลซิสกากเมล็ดกาแฟ ที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส

ตารางผนวกที่ ๑1 ผลของโครมาโทแกรมภาพผนวกที่ ๑1 ประกอบด้วย ตำแหน่งพิก ซึ่งสารประกอบ สูตรอย่างง่าย มวลโมเลกุล และปริมาณสาร

Peak	Component	Empirical formular	M. W.	% of total
1	2,5-Dimethyl furan	C_6H_8O	96.13	0.626
2	Methyl benzene (Toluene)	C_7H_8	92.14	3.123
3	Octane	C_8H_{18}	114.23	0.762
4	Ethyl benzene	C_8H_{10}	106.16	1.304
5	1,3-Dimethyl benzene (m-Xylene)	C_8H_{10}	106.16	0.753
6	1-Nonene	C_9H_{18}	126.24	0.78
7	Dimethyl benzene (Xylene)	C_8H_{10}	106.16	0.732
8	Nonane	C_9H_{20}	128.2	0.947
9	Phenol	C_6H_6O	94.11	3.172
10	Decane	$C_{10}H_{22}$	142.29	1.44
11	1-Hydroxy-2-methyl benzene (o-cresol)	C_7H_8O	108.14	0.783
12	n-Butyl benzene	$C_{10}H_{14}$	134.22	1.00

ตารางผนวกที่ ๑1 (ต่อ)

Peak	Component	Empirical formular	M.W.	% of total
13	1-Hydroxy-4-methyl benzene (p-cresol)	C_7H_8O	108.14	2.449
14	1-Undecene	$C_{11}H_{22}$	154.29	1.262
15	Undecane	$C_{11}H_{24}$	156.31	1.065
16	Pentyl benzene	$C_{11}H_{16}$	148.24	1.16
17	2,6-dimethyl phenol	$C_8H_{10}O$	122.16	2.054
18	Napthalene	$C_{10}H_8$	128.17	1.109
19	Dodecane	$C_{12}H_{26}$	170.33	1.758
20	Tridecane (n-tridecane)	$C_{13}H_{28}$	184.35	1.439
21	1-Tetradecene	$C_{13}H_{26}$	196.38	1.77
22	Tetradecane	$C_{14}H_{30}$	198.38	2.801
23	Pentadecane	$C_{15}H_{32}$	212.42	4.998
24	Hexadecane	$C_{16}H_{34}$	226.45	1.667
25	8-Heptadecene	$C_{17}H_{34}$	238.45	1.771
26	3-Heptadecene	$C_{17}H_{34}$	238.45	2.73
27	Heptadecane	$C_{17}H_{36}$	240.47	2.261
28	1-methyldecyl benzene	$C_{17}H_{28}$	232.39	0.748
29	1H-Purine-2,6-dione (Caffeine)	$C_8H_{10}N_4O_2$	194.19	0.867
30	Nonadecane	$C_{19}H_{40}$	268.53	0.703
31	Pentadecanenitrile	$C_{15}H_{29}N$	223.4	4.628
32	Methyl n-Hexadecanoate	$C_{17}H_{34}O_2$	270.45	2.215
33	Hexadecanoic acid	$C_{16}H_{32}O_2$	256.42	18.636
34	1-cyano-8-pentadecene	$C_{16}H_{29}N$	235.46	4.588
35	Octadecanenitrile (Heptadecyl cyanide)	$C_{18}H_{35}N$	265.54	2.936
36	9-Octadecenoic acid (Z)	$C_{18}H_{34}O_2$	282.46	7.064
37	9-Octadecenoic acid (E)	$C_{18}H_{34}O_2$	282.46	7.967
38	Octadecanoic acid	$C_{18}H_{36}O_2$	284.48	3.931



ภาพผนวกที่ ๑๒ โครมาโทแกรมองค์ประกอบสารในน้ำมันชีวภาพส่วนวิทยาศาสตร์อินทรีย์ที่ได้จากการไพโรไลซิสกากเมล็ดกาแฟ โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา CoMo/Al₂O₃ ที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส

ตารางผนวกที่ ๑๒ ผลของโครมาโทแกรมภาพผนวกที่ ๑๒ ประกอบด้วย ตำแหน่งพิกัด ชื่อสารประกอบ สูตรอย่างง่าย มวลโมเลกุล และปริมาณสาร

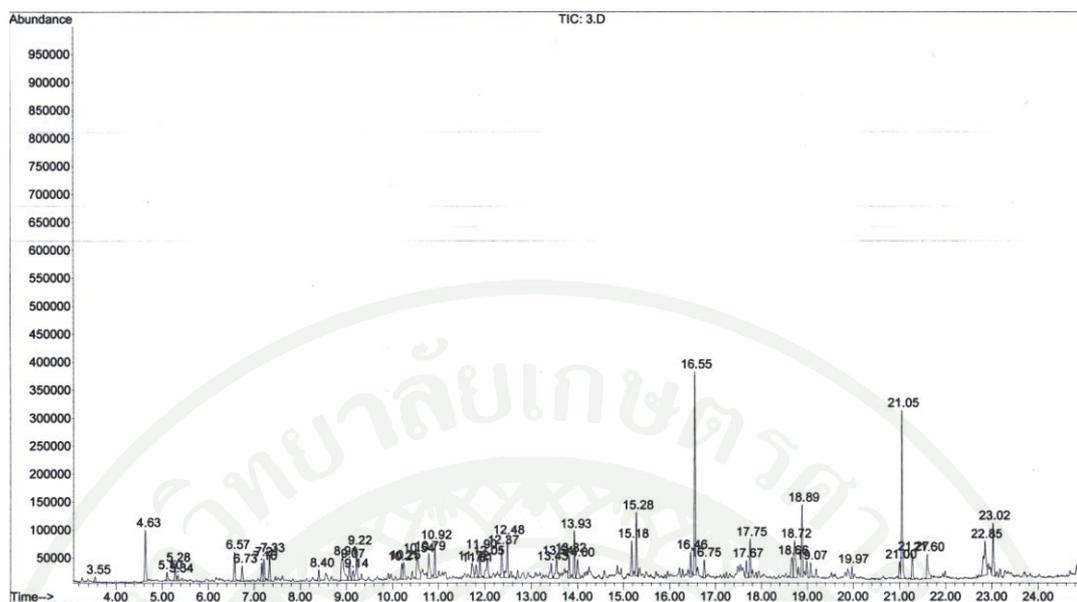
Peak	Component	Empirical formular	M.W.	% of total
1	2,5-Dimethyl furan	C ₆ H ₈ O	96.13	0.435
2	Methyl benzene (Toluene)	C ₇ H ₈	92.14	2.402
3	1-Octene	C ₈ H ₁₆	112.24	0.469
4	Octane	C ₈ H ₁₈	114.23	0.568
5	2,5-dimethyl-1,4-hexadiene	C ₈ H ₁₄	110.2	0.283
6	Ethyl benzene	C ₈ H ₁₀	106.16	1.072
7	Dimethyl benzene (Xylene)	C ₈ H ₁₀	106.16	0.699
8	1-Nonene	C ₉ H ₁₈	126.24	0.664
9	1,4-Dimethyl benzene (p-Xylene)	C ₈ H ₁₀	106.16	0.663
10	Nonane	C ₉ H ₂₀	128.2	0.838
11	Phenol	C ₆ H ₆ O	94.11	2.83

ตารางผนวกที่ ๑2 (ต่อ)

Peak	Component	Empirical formular	M.W.	% of total
12	Decane	$C_{10}H_{22}$	142.29	1.262
13	1-Hydroxy-2-methyl benzene (o-cresol)	C_7H_8O	108.14	0.846
14	n-Butyl benzene	$C_{10}H_{14}$	134.22	0.847
15	1-Hydroxy-3-methyl benzene (m-cresol)	C_7H_8O	108.14	2.576
16	3-Undecene (Z)	$C_{11}H_{22}$	154.29	1.492
17	Undecane	$C_{11}H_{24}$	156.31	1.067
18	2,4-Dimethyl phenol	$C_8H_{10}O$	122.16	1.054
19	1-Phenyl-1-butene (E)	$C_{10}H_{12}$	132.2	0.61
20	Pentyl benzene	$C_{11}H_{16}$	148.24	1.048
21	1-Methyl-4-isobutyl benzene	$C_{11}H_{16}$	148.24	1.78
22	Napthalene	$C_{10}H_8$	128.17	1.099
23	Dodecane	$C_{12}H_{26}$	170.33	1.412
24	4-Methylpentyl benzene	$C_{12}H_{18}$	162.27	0.827
25	1,3-Dimethylbutyl benzene	$C_{12}H_{18}$	162.27	1.271
26	Tridecane (n-tridecane)	$C_{13}H_{28}$	184.35	1.635
27	2-Methyl napthalene	$C_{11}H_{10}$	142.2	0.9
28	1-Tetradecene	$C_{13}H_{26}$	196.38	1.633
29	Tetradecane	$C_{14}H_{30}$	198.38	1.99
30	1-Pentadecene	$C_{15}H_{30}$	210.4	1.131
31	Pentadecane	$C_{15}H_{32}$	212.42	5.995
32	Hexadecane	$C_{16}H_{34}$	226.45	1.608
33	8-Heptadecene	$C_{17}H_{34}$	238.45	1.957
34	3-Heptadecene	$C_{17}H_{34}$	238.45	2.985
35	Heptadecane	$C_{17}H_{36}$	240.47	3.201
36	1-methyldecyl benzene	$C_{17}H_{28}$	232.39	1.448
37	1H-Purine-2,6-dione (Caffeine)	$C_8H_{10}N_4O_2$	194.19	0.913
38	Nonadecane	$C_{19}H_{40}$	268.53	1.069
39	Hexadecanenitrile	$C_{16}H_{31}N$	237.42	5.722

ตารางผนวกที่ ๑๒ (ต่อ)

Peak	Component	Empirical formular	M.W.	% of total
40	Methyl 14-methyl Pentadecanoate	$C_{17}H_{34}O_2$	270.45	2.083
41	Hexadecanoic acid	$C_{16}H_{32}O_2$	256.42	14.818
42	Cyclo tetradecane	$C_{14}H_{28}$	196.37	1.708
43	1-cyano-8-pentadecene	$C_{16}H_{29}N$	235.46	2.341
44	Heptadecanenitrile	$C_{17}H_{33}N$	251.45	2.6
45	9-Octadecenoic acid (Z)	$C_{18}H_{34}O_2$	282.46	5.343
46	9-Octadecenoic acid (E)	$C_{18}H_{34}O_2$	282.46	5.91
47	Octadecanoic acid	$C_{18}H_{36}O_2$	284.48	3.443
48	Octadecanamide	$C_{18}H_{37}NO$	283.49	1.452



ภาพผนวกที่ ๓ โครมาโทแกรมองค์ประกอบสารในน้ำมันชีวภาพส่วนวิทยาศาสตร์อินทรีย์ที่ได้จากการไพโรไลซิสกากเมล็ดกาแฟ โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา CoMo/MCM-41 ที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส

ตารางผนวกที่ ๓ ผลของโครมาโทแกรมภาพผนวกที่ ๓ ประกอบด้วย ตำแหน่งพีค ชื่อสารประกอบ สูตรอย่างง่าย มวลโมเลกุล และปริมาณสาร

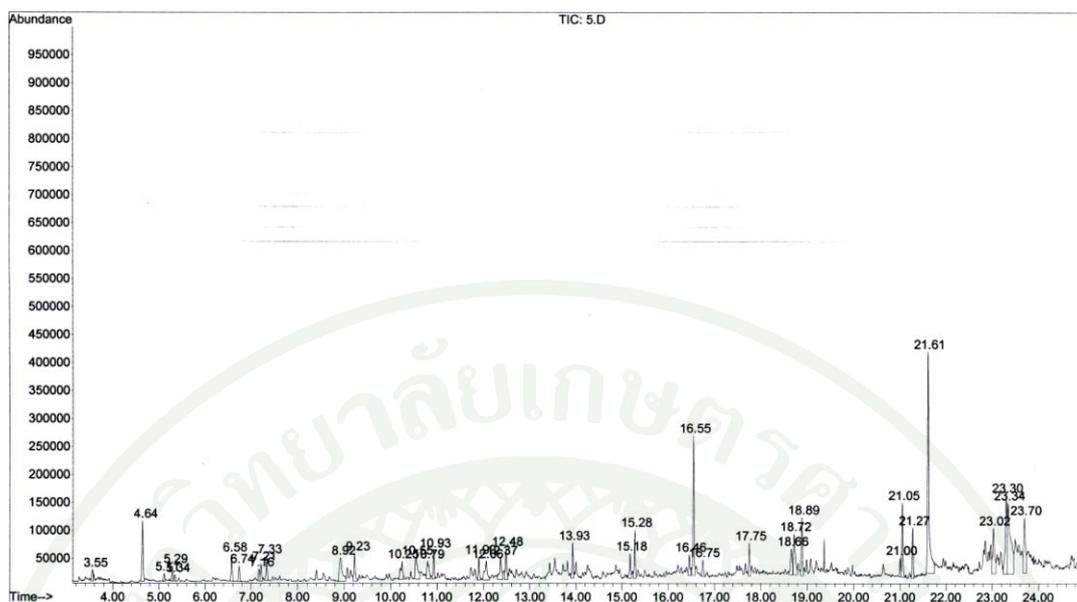
Peak	Component	Empirical formular	M.W.	% of total
1	2,5-Dimethyl furan	C_6H_8O	96.13	0.341
2	Methyl benzene (Toluene)	C_7H_8	92.14	3.054
3	1-Octene	C_8H_{16}	112.24	0.571
4	Octane	C_8H_{18}	114.23	0.887
5	2-Isopropyl furan	$C_7H_{10}O$	110.15	0.315
6	Ethyl benzene	C_8H_{10}	106.16	1.659
7	1,2-Dimethyl benzene (o-Xylene)	C_8H_{10}	106.16	1.008
8	1-Nonene	C_9H_{18}	126.24	1.091
9	1,2-Dimethyl benzene (o-Xylene)	C_8H_{10}	106.16	1.275
10	Nonane	C_9H_{20}	128.2	1.444
11	Propyl benzene	C_9H_{12}	120.19	0.635

ตารางผนวกที่ ๓ (ต่อ)

Peak	Component	Empirical formular	M.W.	% of total
12	Phenol	C_6H_6O	94.11	3.383
13	1-Decene	$C_{10}H_{20}$	140.27	1.232
14	1,3,5-trimethyl benzene	C_9H_{12}	120.19	0.768
15	Decane	$C_{10}H_{22}$	142.29	2.108
16	1-Hydroxy-2-methyl benzene (o-cresol)	C_7H_8O	108.14	1.054
17	n-Butyl benzene	$C_{10}H_{14}$	134.22	1.247
18	1-Hydroxy-3-methyl benzene (m-cresol)	C_7H_8O	108.14	2.799
19	1-Undecene	$C_{11}H_{22}$	154.29	2.129
20	Undecane	$C_{11}H_{24}$	156.31	1.8
21	2,6-Dimethyl phenol	$C_8H_{10}O$	122.16	1.342
22	1-Phenyl-1-butene (E)	$C_{10}H_{12}$	132.2	0.899
23	Pentyl benzene	$C_{11}H_{16}$	148.24	1.44
24	2-Ethyl phenol	$C_8H_{10}O$	122.16	2.104
25	Napthalene	$C_{10}H_8$	128.17	2.185
26	Dodecane	$C_{12}H_{26}$	170.33	2.606
27	4-Methylpentyl benzene	$C_{12}H_{18}$	162.27	1.326
28	2-methyl-3-(P-Tolyl) propionaldehyde	$C_{11}H_{14}O$	162.23	1.929
29	1-Tridecene	$C_{13}H_{26}$	182.35	1.258
30	Tridecane (n-tridecane)	$C_{13}H_{28}$	184.35	2.613
31	2-Methyl napthalene	$C_{11}H_{10}$	142.2	1.407
32	1-Tetradecene	$C_{13}H_{26}$	196.38	2.049
33	Tetradecane	$C_{14}H_{30}$	198.38	3.318
34	1-Pentadecene	$C_{15}H_{30}$	210.4	1.415
35	Pentadecane	$C_{15}H_{32}$	212.42	9.938
36	di-t-butyl phenol	$C_{14}H_{22}O$	206.32	1.167
37	1-Hexadecene (Cetene)	$C_{16}H_{32}$	224.43	1.175
38	Hexadecane	$C_{16}H_{34}$	226.45	2.098
39	8-Heptadecene	$C_{17}H_{34}$	238.45	1.753

ตารางผนวกที่ ๓ (ต่อ)

Peak	Component	Empirical formular	M.W.	% of total
40	3-Heptadecene	$C_{17}H_{34}$	238.45	3.458
41	Heptadecane	$C_{17}H_{36}$	240.47	3.69
42	1-methyldecyl benzene	$C_{17}H_{28}$	232.39	0.86
43	Octadecane	$C_{18}H_{38}$	254.49	0.66
44	Nonadecane	$C_{19}H_{40}$	268.53	0.91
45	Hexadecanenitrile	$C_{16}H_{31}N$	237.42	8.555
46	Methyl Hexadecanoate	$C_{17}H_{34}O_2$	270.45	1.52
47	Hexadecanoic acid	$C_{16}H_{32}O_2$	256.42	2.044
48	1-cyano-8-pentadecene	$C_{16}H_{29}N$	235.46	4.124
49	Hexadecanenitrile	$C_{16}H_{31}N$	237.42	3.356



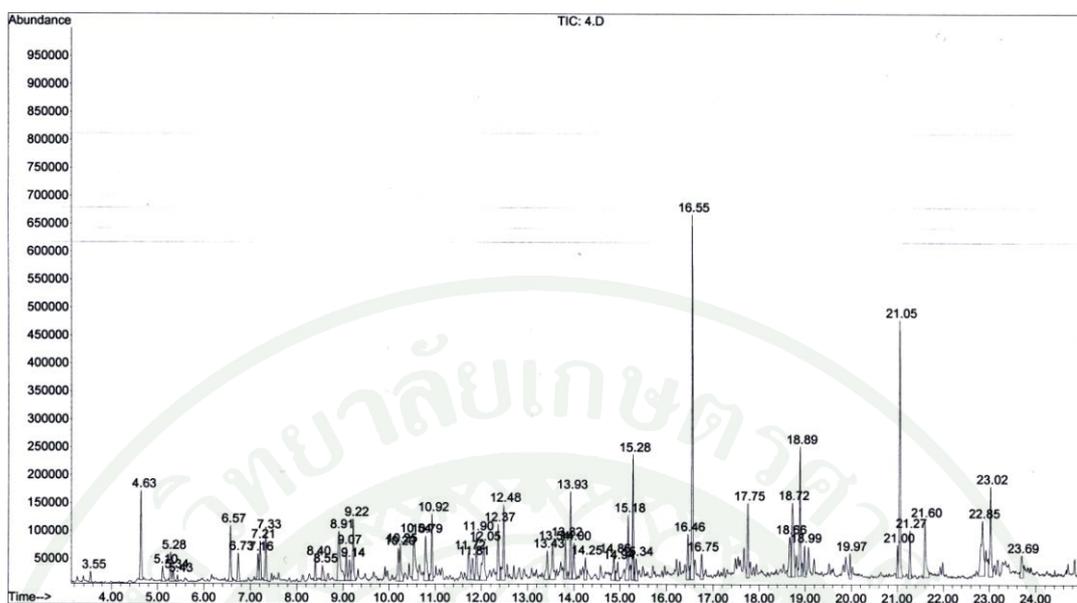
ภาพผนวกที่ ๓4 โครมาโทแกรมองค์ประกอบสารในน้ำมันชีวภาพส่วนวิทยาศาสตร์อินทรีย์ที่ได้จากการนำน้ำมันที่ไพโรไลซิสจากเมล็ดกาแฟ ที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส มาทำการปรับปรุงคุณภาพด้วยปฏิกิริยาอัลคิลเลชัน โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{SO}_4/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$

ตารางผนวกที่ ๓4 ผลของโครมาโทแกรมภาพผนวกที่ ๓4 ประกอบด้วย ตำแหน่งพีก ชื่อสารประกอบสูตรอย่างง่าย มวลโมเลกุล และปริมาณสาร

Peak	Component	Empirical formular	M.W.	% of total
1	2,5-Dimethyl furan	$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}$	96.13	0.69
2	Methyl benzene (Toluene)	C_7H_8	92.14	3.178
3	1-Octene	C_8H_{16}	112.24	0.395
4	Octane	C_8H_{18}	114.23	0.757
5	2-Isopropyl furan	$\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}$	110.15	0.33
6	Ethyl benzene	C_8H_{10}	106.16	1.326
7	1,4-Dimethyl benzene (p-Xylene)	C_8H_{10}	106.16	0.86
8	1-Nonene	C_9H_{18}	126.24	0.714
9	1,3-Dimethyl benzene (m-Xylene)	C_8H_{10}	106.16	0.934
10	Nonane	C_9H_{20}	128.2	1.182
11	Phenol	$\text{C}_6\text{H}_6\text{O}$	94.11	3.006

ตารางผนวกที่ ๓4 (ต่อ)

Peak	Component	Empirical formular	M.W.	% of total
12	Decane	$C_{10}H_{22}$	142.29	1.657
13	n-Butyl benzene	$C_{10}H_{14}$	134.22	1.693
14	1-Hydroxy-4-methyl benzene (p-cresol)	C_7H_8O	108.14	2.46
15	1-Undecene	$C_{11}H_{22}$	154.29	1.655
16	Undecane	$C_{11}H_{24}$	156.31	1.325
17	Pentyl benzene	$C_{11}H_{16}$	148.24	1.258
18	1-Methyl-4-(2-methylpropyl) benzene	$C_{11}H_{16}$	148.24	2.083
19	Napthalene	$C_{10}H_8$	128.17	1.987
20	Dodecane	$C_{12}H_{26}$	170.33	1.88
21	Tridecane (n-tridecane)	$C_{13}H_{28}$	184.35	1.832
22	1-Tetradecene	$C_{13}H_{26}$	196.38	1.321
23	Tetradecane	$C_{14}H_{30}$	198.38	2.287
24	1-Pentadecene	$C_{15}H_{30}$	210.4	1.273
25	Pentadecane	$C_{15}H_{32}$	212.42	6.464
26	2H-Indeno[1,2-b]furan-2-one, 3,3a,4,5,6,7,8,8b-octahydro-8,8-dimethyl	$C_{13}H_{18}O_2$	206.28	0.982
27	Hexadecane	$C_{16}H_{34}$	226.45	1.745
28	8-Heptadecene	$C_{17}H_{34}$	238.45	2.126
29	1-Pentadecene	$C_{15}H_{30}$	210.4	3.327
30	Heptadecane	$C_{17}H_{36}$	240.47	2.9
31	Nonadecane	$C_{19}H_{40}$	268.53	0.854
32	Hexadecanenitrile	$C_{16}H_{31}N$	237.42	3.577
33	Methyl Hexadecanoate	$C_{17}H_{34}O_2$	270.45	2.422
34	Hexadecanoic acid	$C_{16}H_{32}O_2$	256.42	14.814
35	Octadecanenitrile (Heptadecyl cyanide)	$C_{18}H_{35}N$	265.54	3.901
36	9-Octadecenoic acid (Z)	$C_{18}H_{34}O_2$	282.46	6.623
37	9-Octadecenoic acid (E)	$C_{18}H_{34}O_2$	282.46	9.896
38	Hexadecanamide	$C_{16}H_{33}NO$	255.44	4.287



ภาพผนวกที่ ๓5 โครมาโทแกรมองค์ประกอบสารในน้ำมันชีวภาพส่วนวิทยาศาสตร์อินทรีย์ที่ได้จากการนำน้ำมันไพโรไลซิสจากเมล็ดกาแฟ ที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา CoMo/MCM-41 ที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส มาทำการปรับปรุงคุณภาพด้วยปฏิกิริยาอัลดีลชัน โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{SO}_4/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$

ตารางผนวกที่ ๓5 ผลของโครมาโทแกรมภาพผนวกที่ ๓5 ประกอบด้วย ตำแหน่งพีค ชื่อสารประกอบ สูตรอย่างง่าย มวลโมเลกุล และปริมาณสาร

Peak	Component	Empirical formular	M.W.	% of total
1	2,5-Dimethyl furan	$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}$	96.13	0.305
2	Methyl benzene (Toluene)	C_7H_8	92.14	2.545
3	1-Octene	C_8H_{16}	112.24	0.552
4	Octane	C_8H_{18}	114.23	0.841
5	1,4-Dimethylcyclohexene	C_8H_{14}	110.2	0.346
6	2-Octene	C_8H_{16}	112.24	0.173
7	Ethyl benzene	C_8H_{10}	106.16	1.661
8	1,3-Dimethyl benzene (m-Xylene)	C_8H_{10}	106.16	0.978
9	1-Nonene	C_9H_{18}	126.24	0.797
10	1,4-Dimethyl benzene (p-Xylene)	C_8H_{10}	106.16	1.103

ตารางผนวกที่ ๕ (ต่อ)

Peak	Component	Empirical formular	M.W.	% of total
11	Nonane	C_9H_{20}	128.2	1.329
12	Propyl benzene	C_9H_{12}	120.19	0.656
13	1-Ethyl-2-methyl benzene	C_9H_{12}	120.19	0.608
14	Phenol	C_6H_6O	94.11	3.205
15	1-Decene	$C_{10}H_{20}$	140.27	1.025
16	1,3,5-trimethyl benzene	C_9H_{12}	120.19	0.799
17	Decane	$C_{10}H_{22}$	142.29	2.016
18	1-Hydroxy-2-methyl benzene (o-cresol)	C_7H_8O	108.14	1.266
19	n-Butyl benzene	$C_{10}H_{14}$	134.22	1.37
20	1-Hydroxy-4-methyl benzene (p-cresol)	C_7H_8O	108.14	2.627
21	1-Undecene	$C_{11}H_{22}$	154.29	1.998
22	Undecane	$C_{11}H_{24}$	156.31	1.909
23	2,4-Dimethyl phenol	$C_8H_{10}O$	122.16	1.31
24	1-Butynyl benzene	$C_{10}H_{10}$	130.19	0.958
25	Pentyl benzene	$C_{11}H_{16}$	148.24	1.521
26	2,4-Dimethyl phenol	$C_8H_{10}O$	122.16	2.337
27	Bicyclo [5,3,0] decapentaene (Azulene)	$C_{10}H_8$	128.17	1.992
28	Dodecane	$C_{12}H_{26}$	170.33	2.436
29	Hexyl benzene	$C_{12}H_{18}$	162.27	1.221
30	2-Methyl-3-(p-tolyl) propionaldehyde	$C_{11}H_{14}O$	162.23	1.707
31	1-Tridecene	$C_{13}H_{26}$	182.35	1.152
32	Tridecane (n-tridecane)	$C_{13}H_{28}$	184.35	2.365
33	1-Methyl naphthalene	$C_{11}H_{10}$	142.2	1.261
34	2-Methyl naphthalene	$C_{11}H_{10}$	142.2	0.792
35	Heptyl benzene	$C_{13}H_{20}$	176.3	1.088
36	1-Methyl-2-hexyl benzene	$C_{13}H_{20}$	176.3	0.858
37	1-Tetradecene	$C_{13}H_{26}$	196.38	2.347
38	Tetradecane	$C_{14}H_{30}$	198.38	3.307

ตารางผนวกที่ ๕ (ต่อ)

Peak	Component	Empirical formular	M.W.	% of total
39	3-Tetradecene	$C_{13}H_{26}$	196.38	0.905
40	1-Pentadecene	$C_{15}H_{30}$	210.4	1.471
41	Pentadecane	$C_{15}H_{32}$	212.42	9.507
42	2,5-bis (1,1-dimethylethyl) phenol	$C_{14}H_{22}O$	206.32	0.983
43	Hexadecane	$C_{16}H_{34}$	226.45	2.179
44	8-Heptadecene	$C_{17}H_{34}$	238.45	1.933
45	3-Heptadecene	$C_{17}H_{34}$	238.45	3.358
46	Heptadecane	$C_{17}H_{36}$	240.47	3.711
47	1-methyldecyl benzene	$C_{17}H_{28}$	232.39	0.94
48	Octadecane	$C_{18}H_{38}$	254.49	0.739
49	Nonadecane	$C_{19}H_{40}$	268.53	0.922
50	Hexadecanenitrile	$C_{16}H_{31}N$	237.42	6.908
51	Methyl Hexadecanoate	$C_{17}H_{34}O_2$	270.45	1.414
52	Hexadecanoic acid	$C_{16}H_{32}O_2$	256.42	2.333
53	1-cyano-8-pentadecene	$C_{16}H_{29}N$	235.46	3.648
54	Octadecanenitrile	$C_{18}H_{35}N$	265.48	3.161
55	Hexadecanamide	$C_{16}H_{33}NO$	255.44	1.125

ประวัติการศึกษา และการทำงาน

ชื่อ-นามสกุล	นายชัยวิทย์ วงศ์หิรัญวัฒน์
เกิดวันที่	1 มิถุนายน 2529
สถานที่เกิด	กรุงเทพมหานคร
ประวัติการศึกษา	ระดับอุดมศึกษา วท.บ. (วิทยาศาสตร์) ภาควิชาเคมีอุตสาหกรรม คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยเชียงใหม่
ตำแหน่งปัจจุบัน	-
สถานที่ทำงานปัจจุบัน	-
ทุนการศึกษาที่ได้รับ	ทุนผู้ช่วยสอนจากโครงการพัฒนาบัณฑิตศึกษาและวิจัยด้านวิศวกรรม ภาควิชาวิศวกรรมเคมี มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์ (2552)