



ใบรับรองวิทยานิพนธ์
บัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์

วิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต (วิศวกรรมเคมี)

ปริญญญา

วิศวกรรมเคมี	วิศวกรรมเคมี
สาขา	ภาควิชา

เรื่อง การปรับปรุงคุณภาพน้ำมันชีวภาพโดยตัวเร่งปฏิกิริยา Co/Mo, Co/Mo/Fe, Co/Mo/Ni บน SUZ-4 และ ZSM-5

Upgrading of Bio-oil by Co/Mo, Co/Mo/Fe, Co/Mo/Ni Supported on SUZ-4 and ZSM-5 Catalysts

นามผู้วิจัย นายวันมงคล อัมพันธ์

ได้พิจารณาเห็นชอบโดย

อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก

(รองศาสตราจารย์อภิญญา ดวงจันทร์, Ph.D.)

อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม

(รองศาสตราจารย์ไพศาล คงกาญจนาย, Ph.D.)

หัวหน้าภาควิชา

(รองศาสตราจารย์อภิญญา ดวงจันทร์, Ph.D.)

บัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์รับรองแล้ว

(รองศาสตราจารย์กัญญา ชีระกุล, D.Agr.)

คณบดีบัณฑิตวิทยาลัย

วันที่ เดือน พ.ศ.

สิงสิงห์ มตาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์

วิทยานิพนธ์

เรื่อง

การปรับปรุงคุณภาพน้ำมันชีวภาพโดยตัวเร่งปฏิกิริยา Co/Mo, Co/Mo/Fe, Co/Mo/Ni

บน SUZ-4 และ ZSM-5

Upgrading of Bio-oil by Co/Mo, Co/Mo/Fe, Co/Mo/Ni

Supported on SUZ-4 and ZSM-5 Catalysts

โดย

นายวันมงคล อัมพันธ์

เสนอ

บัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์

เพื่อความสมบูรณ์แห่งปริญญาวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต (วิศวกรรมเคมี)

พ.ศ. 2555

วันมงคล อำพนธ์ 2555: การปรับปรุงคุณภาพน้ำมันชีวภาพโดยตัวเร่งปฏิกิริยา Co/Mo, Co/Mo/Fe, Co/Mo/Ni บน SUZ-4 และ ZSM-5 ปริญญาวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต (วิศวกรรมเคมี) สาขาวิศวกรรมเคมี ภาควิชาวิศวกรรมเคมี อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์
หลัก: รองศาสตราจารย์อภิญญา ดวงจันทร์, Ph.D. 72 หน้า

ผลิตน้ำมันชีวภาพจากไม้กระถินณรงค์โดยวิธีไพโรไลซิสในปฏิกรณ์แบบเบดนิ่งที่อัตราการให้ความร้อน 1.6 องศาเซลเซียสต่อนาทีจากอุณหภูมิห้องจนถึง 550 องศาเซลเซียส โดยชีวมวลที่ใช้มีขนาด 2-5 มิลลิเมตร ใช้แก๊สไนโตรเจนเป็นตัวพาที่อัตราเร็ว 200 มิลลิตรต่อนาที ไพโรไลซิสที่ 550 องศาเซลเซียส ชีวมวลมีการสลายตัวเกือบหมด ไม้กระถินณรงค์มีสูตรโมเลกุลอย่างย่อคือ $\text{CH}_{1.58}\text{O}_{0.68}\text{N}_{0.02}$ และเมื่อทำการไพโรไลซิสพบว่าร้อยละผลได้ของของเหลว 40.2 ของแข็ง 30.8 และแก๊ส 29.0 ค่าความร้อนของเหลวส่วนเฟสสารอินทรีย์ 24.53 เมกะจูลต่อกิโลกรัม น้ำมันชีวมวล ซีโอไลต์ SUZ-4 ที่สังเคราะห์ได้ มีพื้นที่ผิว 196 ตารางเมตรต่อกรัม ขนาดรูพรุน 5.1 อังสตรอม และ ซีโอไลต์ ZSM-5 มีพื้นที่ผิว 256 ตารางเมตรต่อกรัม และขนาดรูพรุน 5.2 อังสตรอม ทำการโหลดโลหะ Co, Mo, Fe, และ Ni ลงไปบนซีโอไลต์ทั้งสองชนิดด้วยวิธีจุ่มชุบทำการไพโรไลซิสโดยผ่านตัวเร่งปฏิกิริยาแบบ in situ โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาละละ 0.2 กรัมบรรจุลงในปฏิกรณ์แบบท่อความเร็วสเปซ 177 ต่อนาที ทำการไพโรไลซิสโดยใช้อุณหภูมิ 550 องศาเซลเซียสเมื่อเปรียบเทียบค่าความร้อนของน้ำมันชีวมวล ในหน่วยของเมกะจูลต่อกิโลกรัมชีวมวลส่วนเฟสของสารอินทรีย์พบว่าค่าความร้อนของ Co/Mo/Ni-SUZ-4 (8.95) = Co/Mo-SUZ-4 (8.95) > Co/Mo/Ni-ZSM-5 (8.35) > Co/Mo/Fe-SUZ-4 (8.20) > Co/Mo-ZSM-5 (7.79) > Co/Mo/Fe-ZSM-5 (6.23) > ZSM-5 (6.22) > SUZ-4 (6.09) > No catalyst (5.84) เมกะจูลต่อกิโลกรัมชีวมวลในงานวิจัยนี้ ตัวเร่งปฏิกิริยา Co/Mo/Ni-SUZ-4, Co/Mo-SUZ-4 สามารถเพิ่มค่าความร้อน 53.28 เปอร์เซ็นต์ผลจากเครื่อง GC-MS พบว่าผลิตภัณฑ์น้ำมันที่ได้ส่วนใหญ่เป็นอนุพันธ์ของฟีนอลและอนุพันธ์ของสารประกอบอะโรแมติก และเมื่อผ่านการปรับปรุงคุณภาพน้ำมันโดยตัวเร่งปฏิกิริยา Co/Mo/Ni-SUZ-4 พบว่าผลิตภัณฑ์ที่ได้มีอนุพันธ์ของหมู่แอลคิลเพิ่มขึ้น และมีการเกิดสารอะโรแมติกเพิ่มมากขึ้นจึงทำให้ค่าความร้อนสูงขึ้น

Wanmongkon Ampon 2012: Upgrading of Bio-oil by Co/Mo, Co/Mo/Fe, Co/Mo/Ni Supported on SUZ-4 and ZSM-5 Catalysts. Master of Engineering (Chemical Engineering), Major Field: Chemical Engineering, Department of Chemical Engineering. Thesis Advisor: Associate Professor Apinya Duangchan, Ph.D. 72 pages.

Bio-oil was produced from earleaf acacia by pyrolysis method, in a fixed bed reactor at a heating rate of $1.6^{\circ}\text{C min}^{-1}$ from ambient temperature to 550°C . The size of biomass is 2-5 mm. Nitrogen was used as a carrier gas flowing at a rate of 200 ml/min. The biomass decomposed almost completely at 550°C . The formula of earleaf acacia is $\text{CH}_{1.58}\text{O}_{0.68}\text{N}_{0.02}$ and the result from pyrolysis showed the yields of liquid, solid, and gas, 40.2%, 30.8% and 29.0%, respectively. In addition the heating rate of the organic phase of the bio-oil is 24.53 MJ/kg of bio-oil. The synthesized zeolites SUZ-4 and ZSM-5 had BET surface area of 196 and $256\text{m}^2/\text{g}$, respectively and the pore sizes 5.1 Å and 5.2 Å, respectively. Co, Mo, Fe and Ni on SUZ-4 and ZSM-5 were prepared by impregnation method. The pyrolysis different catalysts were prepared by loading 0.2g of catalysts packed in a tube reactor with space velocity of 177 per minute at 550°C . When comparing the heating values based on weight of biomass in the oil phase, The results showed $\text{Co/Mo/Ni-SUZ-4 (8.95)} = \text{Co/Mo-SUZ-4 (8.95)} > \text{Co/Mo/Ni-ZSM-5 (8.35)} > \text{Co/Mo/Fe-SUZ-4 (8.20)} > \text{Co/Mo-ZSM-5 (7.79)} > \text{Co/Mo/Fe-ZSM-5 (6.23)} > \text{ZSM-5 (6.22)} > \text{SUZ-4 (6.09)} > \text{No catalyst (5.84 MJ/kg biomass)}$. In this work the Co/Mo/Ni-SUZ-4 and Co/Mo-SUZ-4 catalysts could increase the heating values by 53.28%. The results from GC-MS showed the liquid bio-oil consists of derivative phenol and derivative aromatic. Upgrading by Co/Mo/Ni-SUZ-4 showed increases of derivative alkyl groups and aromatics resulting in an increase of heating value.

Student's signature

Thesis Advisor's signature

กิตติกรรมประกาศ

ข้าพเจ้าขอขอบคุณ รศ. ดร. อภิญญา ดวงจันทร์ อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ที่กรุณาให้คำปรึกษา แนะนำ และแก้ไขวิทยานิพนธ์ฉบับนี้จนเสร็จสมบูรณ์ และขอขอบพระคุณ รศ.ดร. ไพศาล คงคาอุยฉาย รศ.ดร. ธราพงษ์ วิทิตสานต์ ที่กรุณาสละเวลาในการตรวจแก้ไขวิทยานิพนธ์ฉบับนี้ให้มีความสมบูรณ์ยิ่งขึ้น

ขอขอบคุณ ดร.พิพัฒน์ พิเชษฐพงษ์ สังกัดกลุ่มวิจัยและพัฒนา สถาบันเทคโนโลยีนวัตกรรมแห่งชาติ ที่กรุณาอบรมและวิเคราะห์ด้วยเครื่องมือ XRD

ขอขอบคุณ เจ้าหน้าที่ห้องปฏิบัติการ ภาควิชาวิศวกรรมเคมี มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์ คุณชนาธิป อุทัยคุณสุพัตรา ศรีจิ๋วคุณปริญญญา บุญทัน คุณวิเชียร กลิ่นอบ และคุณขงยุทธ อินนุรักษ์ ที่กรุณาอบรมการใช้เครื่องมือและซ่อมแซมอุปกรณ์การทำวิจัย

ขอขอบคุณทุนวิจัยจาก โครงการพัฒนานักศึกษาด้านการศึกษาและวิจัย ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์ ภายใต้ศูนย์ความเป็นเลิศด้านปิโตรเลียม ปิโตรเคมี และวัสดุขั้นสูง (PPAM) สำนักงานคณะกรรมการอุดมศึกษาและทุนอุดหนุนการค้นคว้าและวิจัยประเภทวิทยานิพนธ์ที่ได้ให้ทุนในการศึกษาและวิจัย

ท้ายสุดขอกราบขอบพระคุณ คุณแม่นงเยาว์ อำพนธ์คุณอาฐิติพร อำพนธ์ และญาติๆ ที่ให้ความรักและความห่วงใยตลอดมา รวมถึงเพื่อนๆ และน้องๆ ที่ให้กำลังใจแก่ข้าพเจ้าจนสามารถทำในสิ่งที่หวังได้สำเร็จ

วันมงคล อำพนธ์

มีนาคม 2555

สารบัญ

หน้า

สารบัญ	(1)
สารบัญตาราง	(2)
สารบัญภาพ	(3)
อธิบายสัญลักษณ์และคำย่อ	(5)
คำนำ	1
วัตถุประสงค์	3
การตรวจเอกสาร	4
อุปกรณ์และวิธีการ	30
อุปกรณ์	30
วิธีการ	33
ผลและวิจารณ์	40
สรุปและข้อเสนอแนะ	51
สรุป	51
ข้อเสนอแนะ	52
เอกสารและสิ่งอ้างอิง	53
ภาคผนวก	56
ภาคผนวก ก การคำนวณหาปริมาณสารตั้งต้นที่ใช้ในการเตรียมสารประกอบเจล ในการสังเคราะห์ซีโอไลต์ชนิด SUZ-4	57
ภาคผนวก ข XRD pattern มาตรฐานของซีโอไลต์ชนิด SUZ-4, ZSM-5	61
ภาคผนวก ค ปริมาณพื้นที่ผิว ขนาดรูพรุน และปริมาตรรูพรุนของ SUZ-4, ZSM-5	63
ภาคผนวก ง โครมาโตกราฟของผลิตภัณฑ์	66
ประวัติการศึกษา และการทำงาน	72

สารบัญตาราง

ตารางที่		หน้า
1	สมบัติของซีโอไลต์ชนิดZSM-5	20
2	ผลการวิเคราะห์ธาตุองค์ประกอบแบบละเอียดด้วยเทคนิค Elemental analysis ของไม้กระถินณรงค์ ชีวมวลต้นสบู่ดำ ช้างข้าวโพดและกากผลมะนาว	40
3	พื้นที่ผิว ขนาดรูพรุนเฉลี่ยและปริมาตรของรูพรุนของซีโอไลต์ชนิดSUZ-4 และ ZSM-5	44
4	ปริมาณธาตุที่โหลดอยู่ในตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ชนิดCo/Mo-SUZ-4	47
ตารางผนวกที่		
ก1	สูตรโมเลกุล ความบริสุทธิ์ และน้ำหนักโมเลกุลของสารตั้งต้นที่ใช้ในกสังเคราะห์ซีโอไลต์ชนิดSUZ-4 และ Cu/SUZ-4	58
ง1	รายละเอียดของผลิตภัณฑ์น้ำมันชีวมวลที่ได้จากการไพโรไลซิสไม้กระถินณรงค์ที่อุณหภูมิ 550 องศาเซลเซียส ภายใต้บรรยากาศไนโตรเจนที่ 200 มิลลิลิตรต่อนาที	69
ง2	ผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการปรับปรุงคุณภาพน้ำมันชีวมวลที่ได้จากการไพโรไลซิสไม้กระถินณรงค์ที่อุณหภูมิ 550 องศาเซลเซียสและทำการปรับปรุงคุณภาพน้ำมันโดยตัวเร่งปฏิกิริยาCo/Mo/Ni-SUZ-4 ที่อุณหภูมิ 350 องศาเซลเซียส	69

สารบัญภาพ

ภาพที่	หน้า
1 โครงสร้างย่อยของซีโอไลต์ (a) ชนิด SUZ-4 และ (b) FER	19
2 ช่องว่างของซีโอไลต์ชนิด SUZ-4	19
3 โครงสร้างของโพรงเปิดในซีโอไลต์ชนิด ZSM-5	20
4 แผนภาพปฏิกิริยาในกระบวนการไพโรไลซิส	31
5 การเตรียมไม้กระถินณรงค์เพื่อใช้เป็นวัตถุดิบ	32
6 เครื่อง X-Ray Diffraction(XRD)	34
7 เครื่อง Autosorb-1	35
8 เครื่อง X-ray Fluorescence Spectrometer(XRF)	35
9 เปร้อร์เซ็นต์น้ำหนักของไม้กระถินณรงค์ที่เหลือจากการสลายตัวที่อุณหภูมิต่างๆ ในเครื่อง TGA อัตราการให้ความร้อน 5 องศาเซลเซียสต่อนาที ภายใต้อากาศไนโตรเจน	42
10 XRD pattern ของซีโอไลต์ชนิด SUZ-4 ที่สังเคราะห์	43
11 XRD pattern ของซีโอไลต์ชนิด SUZ-4 pattern มาตรฐาน	43
12 XRD pattern ของซีโอไลต์ชนิด ZSM-5 ที่สังเคราะห์	45
13 XRD pattern ของซีโอไลต์ชนิด ZSM-5 pattern มาตรฐาน	45
14 ร้อยละผลได้ (%yield) ของไม้กระถินณรงค์ที่ได้จากการไพโรไลซิสที่ไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาและใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 550 องศาเซลเซียสที่อัตราการไหลของไนโตรเจน 200 มิลลิลิตรต่อนาทีและอัตราการให้ความร้อน 1.6 องศาเซลเซียสต่อนาที	48
15 ค่าความร้อนที่ได้จากน้ำมันชีวมวลของไม้กระถินณรงค์ผ่านกระบวนการปรับปรุงคุณภาพด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 350 องศาเซลเซียส ภายใต้อากาศไนโตรเจนที่ 200 มิลลิลิตรต่อนาที	48
16 ค่าพลังงานความร้อนที่ได้จากกระบวนการปรับปรุงคุณภาพน้ำมันโดยแสดงในหน่วยของน้ำหนักชีวมวล	50

สารบัญภาพ (ต่อ)

ภาพผนวกที่	หน้า
ข1 XRD pattern มาตรฐานของซีโอไลต์ชนิด SUZ-4	62
ข2 XRD pattern มาตรฐานของซีโอไลต์ชนิด ZSM-5	62
ค1 ข้อมูลจากการวิเคราะห์การหาพื้นที่แบบ BET ของ SUZ-4	64
ค2 ข้อมูลจากการวิเคราะห์การหาพื้นที่แบบ BET ของ ZSM-5	65
ง1 แสดงผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการไพโรไลซิสไม้กระถินณรงค์ที่อุณหภูมิ 550 องศาเซลเซียสในบรรยากาศไนโตรเจนที่อัตราเร็ว 200 ลูกบาศก์เซนติเมตรต่อนาที	67
ง2 แสดงผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการไพโรไลซิสและผ่านการปรับปรุงคุณภาพน้ำมันด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา Co/Mo/Ni-SUZ-4 ที่อุณหภูมิ 350 องศาเซลเซียสภายใต้บรรยากาศไนโตรเจนที่อัตราเร็ว 200 ลูกบาศก์เซนติเมตรต่อนาที	68

คำอธิบายสัญลักษณ์และคำย่อ

ASTM	=	American Society for Testing and Materials
BTX	=	Benzene, Toluene, Xylene
DTA/TGA	=	Differential Thermal Analysis/Thermogravimetric Analysis
GC-MS	=	Gas Chromatography Massspectrometer
KOH	=	Potassium hydroxide
NaOH	=	Sodium Hydroxide
$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	=	Nickel Nitrate Hydrate
$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	=	Cobalt II nitrate Hydrate
$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	=	Iron III Nitrate nona Hydrate
$(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	=	Ammonium molybdate tetra Hydrate

การปรับปรุงคุณภาพน้ำมันชีวภาพโดยตัวเร่งปฏิกิริยา Co/Mo, Co/Mo/Fe, Co/Mo/Ni บน SUZ-4 และ ZSM-5

Upgrading of Bio-oil by Co/Mo, Co/Mo/Fe, Co/Mo/Ni Supported on SUZ-4 and ZSM-5 Catalysts

คำนำ

ในปัจจุบันปัญหาเชื้อเพลิงมีราคาสูงขึ้นทำให้ต้นทุนในการผลิตสินค้าสูงขึ้นและการที่ประเทศไทยเร่งพัฒนาพลังงานทดแทนลดการพึ่งพาพลังงานจากต่างประเทศ และเนื่องจากประเทศไทยเป็นประเทศเกษตรกรรม สามารถเพาะปลูกพืชได้ตลอดทั้งปีและมีความหลากหลายของพันธุ์ไม้ที่ปลูกง่าย โตเร็ว และทนต่อสภาพอากาศ เช่น ไม้กระถินณรงค์ สามารถเจริญเติบโตได้ดีในทุกสภาพภูมิอากาศในประเทศไทยจึงเหมาะสมที่จะนำมาแปรรูปให้เป็นเชื้อเพลิง การนำไม้ไปใช้เป็นเชื้อเพลิงนั้นทำได้หลายวิธีเช่นการเผาไหม้โดยตรง การผลิตแก๊ส การหมัก การแปรรูปโดยกระบวนการทางเคมีให้กลายเป็นเชื้อเพลิงเหลวเช่นน้ำมันดีเซล วิธีหนึ่งที่นิยมใช้ในการแปรรูปคือกระบวนการไพโรไลซิสหรือการแยกสลายด้วยความร้อนในสภาวะที่มีออกซิเจนจำกัดหรือปราศจากออกซิเจน โดยเกิดการแตกของพันธะโมเลกุลในองค์ประกอบ จากสายโซ่พันธะเคมียาวกลายเป็นสายโซ่สั้น ส่วนที่เป็นองค์ประกอบคาร์บอนระเหยได้ กลายเป็นแก๊สเชื้อเพลิงและบางส่วนที่ถูกควบแน่นได้กลายเป็นของเหลว ซึ่งเรียกว่าน้ำมันชีวภาพ ส่วนที่เป็นองค์ประกอบคาร์บอนระเหยไม่ได้ กลายเป็นถ่าน

การปรับปรุงคุณภาพน้ำมันจำเป็นต้องใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเพื่อลดอุณหภูมิในการเกิดปฏิกิริยาไม่ให้สูงเป็นการลดค่าเชื้อเพลิงได้ทางหนึ่ง ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในทางอุตสาหกรรมต้องมีความว่องไวในเชิงปฏิกิริยา ต้องอยู่ตัว และสามารถบังคับไม่ให้เกิดปฏิกิริยาข้างเคียงได้ องค์ประกอบทางเคมีเป็นสิ่งที่มีการพิจารณามากที่สุด แต่ปัจจัยอย่างอื่นทางด้านกายภาพปกติก็มีความสำคัญเช่นเดียวกันคือ พื้นที่ผิว ความคงทน สมบัติเชิงกล น้ำมันที่ได้จากการไพโรไลซิสมีความเป็นกรดค่อนข้างสูง (มีออกซิเจนเป็นองค์ประกอบ) จึงทำให้ค่าความร้อนที่ได้ค่อนข้างต่ำ วิธีการหนึ่งในการเพิ่มค่าความร้อนให้แก่อน้ำมันชีวภาพคือกำจัดออกซิเจนออกจากผลิตภัณฑ์โดยใช้ปฏิกิริยาคัดออกซิเจนชัน โดยปฏิกิริยานี้ต้องใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีสภาพเป็นกรด ในที่นี้ ทำการศึกษา

โอไลต์ SUZ-4 และ ZSM-5 ซึ่งมีสมบัติเป็นกรดและมีขนาดของช่องว่างที่เหมาะสมคือ 5.2 Å และ 5.5 Å ตามลำดับ โดยซีโอไลต์ SUZ-4 มีสมบัติในการทำปฏิกิริยา ไอโซเมอร์ไรเซชันของ n-butane ให้กลายเป็น isobutene และปฏิกิริยาการเกิดพอลิเมอร์และการเกิดอโรแมติก (Asensi, 1999) ส่วนซีโอไลต์ ZSM-5 เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาการเปลี่ยนเมทานอลหรือสารประกอบที่มีออกซิเจนเป็นแก๊สโซลีนหรือโอเลฟิน การเติมหมู่อัลคิล การเปลี่ยนไอโซเมอร์ของโซลีนและพาราฟินชนิดเบา C₄-C₅ (อจันทร์, 2548)

ในงานวิจัยนี้ทำการศึกษาการปรับปรุงคุณภาพน้ำมันชีวภาพโดยใช้ไม้มะกรูดที่ปลูกในวัตถุดิบในการผลิตน้ำมันชีวภาพ และใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะ Co/Mo, Co/Mo/Fe, Co/Mo/Ni บนซีโอไลต์ SUZ-4 และ ZSM-5 ซึ่งเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาประเภทไดและไตรเมทาสิก สามารถควบคุมความเฉพาะเจาะจงของปฏิกิริยาได้มากขึ้นเพื่อให้ได้น้ำมันชีวภาพที่มีสมบัติที่ต้องการ และสามารถนำไปใช้เป็นน้ำมันสำหรับการขนส่งได้

วัตถุประสงค์

1. ศึกษาการไพโรไลซิสของถ่านหินร่งค์เพื่อใช้เป็นวัตถุดิบในการปรับปรุงคุณภาพน้ำมัน
2. ศึกษาผลของตัวเร่งปฏิกิริยา Co/Mo, Co/Mo/Fe และ Co/Mo/Ni บนตัวรองรับประเภทซีโอไลต์ SUZ-4 และ ZSM-5 เพื่อปรับปรุงคุณภาพน้ำมันที่ได้จากการไพโรไลซิสให้มีสมบัติที่ดีขึ้น

ขอบเขตงานวิจัย

1. ทำการไพโรไลซิสโดยใช้ปฏิกรณ์แบบกึ่งกะที่อุณหภูมิ 550°C
2. ใช้ไม้กระถินร่งค์เป็นวัตถุดิบขนาดเฉลี่ย 2-5 มิลลิเมตร
3. ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้
 - 3.1 ตัวโปรโมเตอร์ Co/Mo, Co/Mo/Fe และ Co/Mo/Ni
 - 3.2 ตัวรองรับที่ใช้ SUZ-4 และ ZSM-5
4. ศึกษาสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยา
 - 4.1 พื้นที่ผิวและขนาดรูพรุน ด้วยเครื่อง Autosorb-1
 - 4.2 ชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้ด้วยเครื่อง X-ray Diffractometer (XRD)
5. ปรับปรุงคุณภาพน้ำมันโดยตัวเร่งปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 550°C

ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับการวิจัย

สามารถผลิตพลังงานทดแทนที่มีคุณภาพใกล้เคียงน้ำมันที่ใช้ในการขนส่งเพิ่มมูลค่าของวัตถุดิบทางการเกษตร

การตรวจเอกสาร

พลังงานชีวมวล

พลังงานชีวมวล (biomass) คือ สารอินทรีย์ที่เป็นแหล่งกักเก็บพลังงานจากธรรมชาติ และสามารถนำมาใช้ผลิตพลังงานได้เช่น เศษวัสดุเหลือใช้ทางการเกษตร หรือจากจากกระบวนการผลิตในอุตสาหกรรมการเกษตร ซึ่งเป็นแหล่งพลังงานที่สำคัญที่หาได้ในประเทศโดยเฉพาะประเทศไทยซึ่งเป็นประเทศเกษตรกรรมมีผลผลิตทางการเกษตรเป็นจำนวนมาก อาทิ แกลบ จากการสีข้าวเปลือก ชานอ้อยจากการผลิตน้ำตาลทราย เศษไม้จากการแปรรูปไม้ยางพาราหรือไม้ยูคาลิปตัส และบางส่วนได้จากสวนป่าที่ปลูกไว้ กากปาล์มจากการสกัดน้ำมันปาล์มดิบออกจากผลปาล์ม กากมันสำปะหลังจากการผลิตแป้งมันสำปะหลัง ชังข้าวโพดจากการกะเทาะเมล็ดข้าวโพด กะลามะพร้าวจากการปอกเปลือกเพื่อนำเนื้อมะพร้าวไปผลิตกะทิและน้ำมันมะพร้าว และลำไยที่ได้จากการผลิตแอลกอฮอล์ เป็นต้น

มนุษย์ได้รู้จักนำชีวมวลมาใช้เป็นพลังงานตั้งแต่สมัยโบราณแล้ว จนต่อมาโลกได้มีการพัฒนาเจริญมากขึ้น ใช้พลังงานเพิ่มขึ้น จึงได้นำเชื้อเพลิงจากฟอสซิลเช่นน้ำมันดินถ่านหินและแก๊สธรรมชาติมาทดแทน ทำให้พลังงานจากชีวมวลมีบทบาทน้อยลงมากในปัจจุบันนี้ ชีวมวลสามารถเปลี่ยนรูปเป็นพลังงานได้ เพราะในขั้นตอนของการเจริญเติบโตของพืชนั้น พืชสร้างพลังงานได้โดยใช้คาร์บอนไดออกไซด์และน้ำ และเปลี่ยนพลังงานจากแสงอาทิตย์โดยผ่านกระบวนการสังเคราะห์แสงจนได้พลังงานออกมาเก็บในรูปแป้ง และน้ำตาล แล้วเก็บสะสมไว้ตามส่วนต่างๆ ของพืช ดังนั้นเมื่อนำพืชมาเป็นเชื้อเพลิงก็จะได้พลังงานออกมาโดยชีวมวลสามารถนำไปใช้เพื่อผลิตพลังงานโดยตรงหรือเปลี่ยนเป็นเชื้อเพลิงในรูปอื่นๆ เช่น น้ำมันชีวภาพจากกระบวนการไพโรไลซิส ของเศษไม้หรือขยะแก๊สชีวภาพจากการหมักขยะ หรือแก๊สเชื้อเพลิงจากกระบวนการแก๊สซิฟิเคชัน ของวัสดุเหลือใช้ทางการเกษตร และสามารถนำมาเผาไหม้เพื่อนำพลังงานความร้อนที่ได้ไปใช้ในกระบวนการผลิตไฟฟ้า

เชื้อเพลิงชีวมวล เป็นพลังงานที่ไม่มีวันหมดสามารถปลูกทดแทนได้ วงจรชีวิตของพืชมีระยะสั้น ต่างจากฟอสซิลซึ่งใช้เวลาสะสมพลังงานนานหลายพันปีมีผลกระทบต่อมลภาวะน้อยกว่าเชื้อเพลิงฟอสซิล เนื่องจากพืชไม่ปล่อยแก๊สไนโตรเจนออกไซด์ และแก๊สซัลเฟอร์ไดออกไซด์ (ซึ่งเป็นตัวก่อฝนกรดและโอโซนในระดับพื้นดิน) และไม่เพิ่มระดับแก๊ส

คาร์บอนไดออกไซด์ เนื่องจากพืชต้องดูดซึมคาร์บอนไดออกไซด์เพื่อใช้ในการเจริญเติบโต ชีวมวลแต่ละชนิดมีสมบัติแตกต่างกันไป เช่น แกลบ จะให้ค่าความร้อนสูงเนื่องจากมีความชื้นต่ำ และไม่ต้องการบดย่อยก่อนนำไปเผาไหม้ โดยจี้เถ้าที่เกิดจากการเผาแกลบสามารถนำไปใช้ในอุตสาหกรรมผลิตเหล็กและแก้วต่อได้ ส่วนขานอ้อย เผาไหม้แล้วมีปริมาณจี้เถ้าต่ำ จึงมีปัญหในการจัดการน้อยกว่า และจี้เถ้าจากขานอ้อยสามารถนำไปใช้ปรับปรุงสภาพดินในไร่อ้อยได้อีกด้วย ซึ่งมีผลกระทบต่อสิ่งแวดล้อมน้อย เนื่องจากมีปริมาณกำมะถันต่ำกว่าเชื้อเพลิงประเภทอื่นมาก และไม่ก่อให้เกิดสภาวะเรือนกระจก นอกจากนี้ วัตถุดิบที่มีอยู่มากมายภายในประเทศ ถือเป็นการใช้ทรัพยากรอย่างมีประสิทธิภาพ อีกทั้งเกษตรกรยังมีรายได้เพิ่มจากการขายวัสดุทางการเกษตรที่เหลือใช้อีกด้วย

1. สมบัติของชีวมวล

1.1 โครงสร้างทางกายภาพ

เชื้อเพลิงมีรูปร่างแตกต่างกันไปตามแต่ละชนิด เช่น น้ำมันดิบมีลักษณะเป็นของเหลวสีดำ และแก๊สธรรมชาติมีลักษณะเป็นแก๊ส ส่วนชีวมวลมีลักษณะเป็นของแข็งซึ่งอาจถือได้ว่าอยู่ในประเภทเดียวกับถ่านหิน แต่รูปร่างแตกต่างกันไปขึ้นอยู่กับชนิดของชีวมวล นอกจากนี้ ความชื้นและสิ่งเจือปนถือได้ว่าเป็นเอกลักษณ์เฉพาะของชีวมวลนั้นๆ

1.2 โครงสร้างทางเคมี

การวิเคราะห์โครงสร้างทางเคมีชีวมวล มี 2 แบบ คือ

1.2.1 การวิเคราะห์แบบประมาณ (proximate analysis) คือ การวิเคราะห์หาโครงสร้างองค์ประกอบของเชื้อเพลิงประกอบด้วย

- ก. ความชื้น (moisture) หรือน้ำ
- ข. ส่วนที่เป็นสารระเหย (volatile matter)
- ค. คาร์บอนคงตัว (fixed carbon) ส่วนให้ความร้อน ยิ่งมีค่ามาก ค่าความร้อนยิ่งสูง
- ง. จี้เถ้า (ash) หรือส่วนเผาไหม้ไม่ได้ ชีวมวลส่วนใหญ่มีสัดส่วนจี้เถ้าต่ำ ยกเว้นฟางข้าวและแกลบมีปริมาณจี้เถ้าค่อนข้างสูงถึง 0-16 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก

วิธีการวัด คือ ให้ความร้อนเชื้อเพลิงที่อุณหภูมิ 105-110 องศาเซลเซียส น้ำหนักที่หายไป คือ ความชื้น จากนั้นนำมาเผาในภาชนะปิดที่อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียส น้ำหนักที่ลดลง คือ volatile matter เชื้อเพลิงส่วนที่เหลือถูกนำมาเผาต่อที่อุณหภูมิ 750 องศาเซลเซียส ในสภาพเปิด ส่วนที่ถูกเผาไหม้ คือ fixed carbon และส่วนที่เผาไหม้ไม่หมด คือ จี๊ถั่ว

1.2.2 การวิเคราะห์แบบละเอียด (ultimate analysis) เป็นการวิเคราะห์หาสัดส่วนของธาตุ ซึ่งประกอบด้วย 4 ธาตุหลักคือ คาร์บอน ไฮโดรเจน ไนโตรเจน และออกซิเจน และธาตุอื่นๆ ที่มีสัดส่วนน้อยคือ กำมะถันและคลอรีน

วิธีการเริ่มจากการหาธาตุคาร์บอนและไฮโดรเจนโดยวิธีการเผา ส่วนธาตุไนโตรเจนและกำมะถันใช้กระบวนการทางเคมี นอกจากนี้ อาจมีการตรวจหาธาตุคลอรีนถ้ามีปริมาณมากเพียงพอ ส่วนธาตุออกซิเจนไม่ทำการวิเคราะห์ แต่จะใช้ปริมาณส่วนที่เหลือจากการหาธาตุอื่นๆ แล้ว

2. การวิเคราะห์ทางเคมี (chemical analysis)

การวิเคราะห์ทางเคมีของชีวมวลเป็นการวิเคราะห์ส่วนประกอบเคมีจำพวก เซลลูโลส (cellulose) เฮมิเซลลูโลส (hemicellulose) ลิกนิน (lignin) และเพคติน (pectin)

3. ค่าความร้อนของเชื้อเพลิงชีวมวล (heating value)

มีวิธีการวัด 3 แบบคือ

3.1 ค่าความร้อนต่ำ หรือ lower heating value (LHV) หมายถึง ค่าความร้อนเชื้อเพลิงค่าต่ำ เป็นค่าที่คิดไว้แล้วว่า ไอน้ำ จากการเผาไหม้นั้น อยู่ในสภาพเป็นไอ และความชื้นของเชื้อเพลิงหลังการเผาไหม้ต้องอยู่ในสภาพที่เป็นไอและได้ใช้ความร้อนจำนวนเท่ากับความร้อนแฝงของการกลายเป็นไอบริบูรณ์แล้ว ซึ่งหาได้จาก การนำชีวมวลหนัก 1 กิโลกรัม มาหาค่าความร้อน ค่าที่วัดได้คือ ค่าความร้อนต่ำ (LHV) ต่อ กิโลกรัม

3.2 ค่าความร้อนสูง หรือ higher heating value (HHV) หมายถึง ค่าความร้อนเชื้อเพลิงค่าสูง เป็นส่วนที่มีความชื้นปนอยู่ ความชื้นเกิดจากไอน้ำ ที่ได้จากการรวมตัวของไฮโดรเจนและ

ออกซิเจนในขณะที่มีการเผาไหม้ ซึ่งหาค่าได้จากการนำชีวมวลหนัก 1 กิโลกรัม มาลดความชื้นหรือกำจัดน้ำ ออกให้หมด จากนั้นนำมาหาค่าความร้อน ค่าที่วัดได้คือ ค่าความร้อนสูง(HHV) ต่อ กิโลกรัม และมีความสัมพันธ์กับค่าความร้อนต่ำดังนี้

$$\text{HHV} = \text{LHV} + 5.72(9\text{H} + \text{M}) \text{ kcal/kg หรือ}$$

$$\text{HHV} = \text{LHV} + 23.95(9\text{H} + \text{M}) \text{ kcal/kg}$$

เมื่อ H เท่ากับปริมาณเปอร์เซ็นต์ของธาตุไฮโดรเจนในชีวมวล และเมื่อ M เท่ากับปริมาณเปอร์เซ็นต์ของความชื้นในชีวมวล

3.3 ค่าความร้อนแห้ง หรือ dry heating value หมายถึงการนำชีวมวลจำนวนหนึ่งมาลดความชื้นหรือกำจัดน้ำ ออกให้หมด จากนั้นแบ่งมกิโลกรัม เพื่อนำมาหาค่าความร้อน ค่าที่วัดได้คือ ค่าความร้อนแห้งต่อกิโลกรัม และมีความสัมพันธ์กับค่าความร้อนสูงดังนี้

$$\text{Dry heating value} = \text{HHV} / (1-\text{M}/100)$$

เมื่อ M เท่ากับปริมาณเปอร์เซ็นต์ของความชื้นในชีวมวล(นิรนาม, 2549)

กระถินณรงค์

ไม้กระถินณรงค์มีชื่อทางวิทยาศาสตร์ว่า (*Acacia auriculariformis* Cunn.) ได้มีการนำมาปลูกอย่างแพร่หลายในประเทศไทยตั้งแต่ปี พ.ศ. 2478 โดยนำมาปลูกในลักษณะไม้ประดับ จัดได้ว่าเป็นไม้โตเร็วมากสามารถปรับตัวเข้ากับสภาพแวดล้อมได้ดี ปลูกขึ้นได้ง่าย สามารถเติบโตได้ดีแม้จะปลูกในพื้นที่ที่มีสภาพแล้ง หรือในที่ที่มีความแห้งแล้งติดต่อกันเป็นเวลานาน

กระถินณรงค์ยังสามารถนำมาใช้ประโยชน์ได้อย่างกว้างขวางนับตั้งแต่ทำเป็นเชื้อเพลิง ทำเครื่องเรือน ตลอดจนใช้เป็นวัตถุดิบสำหรับทำเยื่อกระดาษได้อีกด้วย จากคุณสมบัติดังกล่าวทำให้กระถินณรงค์เป็นไม้ที่นิยมปลูกกันอย่างแพร่หลายไม่เฉพาะแต่ในประเทศไทยเท่านั้น ประเทศอื่นๆ เช่น อินโดนีเซีย มาเลเซีย อินเดีย และไนจีเรีย ก็นิยมปลูกเช่นเดียวกัน

1. ลักษณะทั่วไปของกระถินณรงค์

เป็นไม้ที่มีขนาดเล็กถึงปานกลาง มีความสูงตั้งแต่ 5 เมตรขึ้นไปจนถึงประมาณ 15 เมตร ขึ้นอยู่กับสภาพท้องถิ่นและสภาพภูมิอากาศ บางครั้งอาจพบต้นไม้นี้ สูงถึง 30 เมตร และมีเส้นผ่านศูนย์กลางถึง 60 เซนติเมตร กระถินณรงค์เป็นพันธุ์ไม้ที่ไม่ผลัดใบจึงเห็นใบเขียวชอุ่มอยู่ตลอดปี มีใบพุ่มหนาและเรือนยอดแผ่กว้างแตกกิ่งก้านสาขามากและมักจะแตกกิ่งที่ส่วนล่างลำต้น ดอกมีกลิ่นหอม จึงนิยมปลูกเป็นไม้ให้ร่มและไม้ประดับตามที่ชุมชนสาธารณะ แต่ถ้านำมาปลูกเพื่อการใช้ประโยชน์เป็นเนื้อไม้แปรรูปได้ พันธุ์ที่มีลักษณะดีมาปลูกก็จะสามารถปลูกเป็นสวนป่าเพื่อการใช้ประโยชน์เป็นเนื้อไม้แปรรูปได้

โดยปกติแล้วกระถินณรงค์มักมีลำต้นคดงอ เปลือกนอกสีเทาเรียบหรืออาจแตกเป็นเส้นเล็กๆ ตามความยาวของลำต้น เนื้อไม้มีสีเหลืองเมื่อแห้ง กิ่งก้านส่วนใหญ่จะมีขนาดเล็ก

ต้นอ่อนเมื่อเริ่มงอกจากเมล็ดจะแตกใบเพียง 1-2 คู่ เป็นใบแบบผสม คือ จะมีใบเล็กๆ เรียงตามก้านใบเหมือนใบกระถินบ้าน เมื่อต้นโตขึ้นใบผสมนี้จะค่อยๆ หลุดไป ใบคู่ที่ 3 หรือคู่ที่ 4 ที่แตกใหม่จะใหญ่ขึ้นและเปลี่ยนแปลงเป็นใบเดี่ยวที่มีขนาดใหญ่หนาใบสีเขียวเข้มเรียงยาวโค้งเป็นรูปเคียว ขนาดกว้างประมาณ 1-2 เซนติเมตร ยาว 7-15 เซนติเมตร

ดอกกระถินณรงค์มีสีเหลืองและมีกลิ่นหอม ออกดอกรวมกันเป็นช่อแบบหางกระรอกตามง่ามใบ ช่อดอกยาวประมาณ 7-10 เซนติเมตร ดอกย่อยแต่ละดอกมีขนาดเล็กมากมีเส้นผ่านศูนย์กลางประมาณ 1 มิลลิเมตรเท่านั้น ช่อดอกหนึ่งๆ จะมีดอกย่อยประมาณ 70-100 ดอก ดอกที่อยู่

ตรงโคนจะบานก่อนและช่อดอกจะห้อยย้อยลงด้านล่าง ต้นกระถินณรงค์มีการออกดอกเกือบตลอดทั้งปีไม่พร้อมกันขึ้นอยู่กับความแตกต่างของสถานที่ปลูก

กระถินณรงค์ออกผลเป็นฝัก มีลักษณะมีวนขยุกขยิก ฝักอ่อนมีสีเขียวเมื่อแก่จะมีสีน้ำตาลแก่มากๆ ฝักจะแตกออกเป็นสองซีกตามแนวตะเข็บ

ส่วนเมล็ดมีลักษณะกลมแบนขนาดเล็กประมาณ 2.5-4.5 มิลลิเมตร แต่ละฝักจะมีเมล็ดประมาณ 10-15 เมล็ด เมล็ดอ่อนมีสีเขียว เมื่อแก่จะมีสีน้ำตาลเข้มหรือดำ เมล็ดมีใยสีเหลืองหรือแสดยึดติดกับฝัก

2. ถิ่นกำเนิดและการแพร่กระจายพันธุ์

กระถินณรงค์มีถิ่นกำเนิดตามธรรมชาติในพุ่มหญ้าของประเทศปาปัวนิวกินี ไปจนถึงพื้นที่ทางตอนเหนือของประเทศออสเตรเลีย ดังนั้นกระถินณรงค์จึงเป็นพันธุ์ไม้ต่างถิ่นสำหรับประเทศไทย โดยเป็นไม้ปลูกง่ายขึ้นได้ในแทบทุกสภาพท้องที่ จึงมีผู้นำไปปลูกในท้องที่ต่างๆ ทั่วประเทศในปัจจุบัน

3. การใช้ประโยชน์

ไม้กระถินณรงค์จัดเป็นไม้เอนกประสงค์ชนิดหนึ่ง เพราะสามารถนำเอาเนื้อไม้และส่วนต่างๆ ของต้นไม้ไปใช้ประโยชน์ได้หลายอย่างดังนี้

1. การใช้เป็นเชื้อเพลิง กระถินณรงค์ให้เนื้อไม้ที่มีสมบัติเหมาะที่จะใช้ทำเป็นเชื้อเพลิงได้ดีมาก เพราะให้ความร้อนสูง ถ้านำไปเผาถ่านจะให้ถ่านที่มีคุณภาพดี ถ่านที่ได้จากไม้กระถินจะไม่แตก ไม่มีควันและติดไฟได้ดี จึงเป็นไม้ที่เหมาะสำหรับปลูกเป็นป่าฟันเพื่อใช้สอยในครัวเรือน

2. การใช้ไม้กระถินณรงค์ทำเครื่องเรือนและก่อสร้าง กระถินณรงค์เป็นไม้ที่มีแกน เนื้อไม้สีน้ำตาลอ่อน ความแข็งแรงปานกลาง นำมาเลื่อยตบแต่งได้ง่ายและมีการยืดหดตัวน้อยมากเหมาะที่จะนำไปทำเฟอร์นิเจอร์และพื้นปาร์เก้ใช้ไม้ขนาดสั้น

3. ใช้เป็นวัตถุดิบในอุตสาหกรรมเยื่อกระดาษ กระดาษสามารถใช้เป็นวัตถุดิบได้ดี เยื่อกระดาษที่ได้มีความเหนียวดีพอสมควร

4. การใช้ประโยชน์ในการฟอกหนัง เปลือกของไม้กระถินณรงค์ให้น้ำ ฝาดที่ละลายน้ำได้ ในการฟอกหนังสัตว์ถ้าใช้สารแทนนินจากเปลือกไม้กระถินณรงค์ที่มีอัตราความเข้มข้น 13 เปอร์เซ็นต์จะได้หนังฟอกที่มีคุณภาพดี แต่หนังที่ได้จะมีสีค่อนข้างแดง

5. การปลูกเพื่อปรับสภาพดินเลย การที่กระถินณรงค์เป็นพืชตระกูลถั่ว สามารถปลูกได้ในสภาพดินเลยและมีการเจริญเติบโตได้ดี ดังนั้นในพื้นที่ว่างเปล่าปลูกพืชเกษตรไม่ได้ผล เช่น พื้นที่ที่มีการทำเหมืองแร่มาแล้ว ควรปลูกกระถินณรงค์ให้ปกคลุมพื้นที่เพื่อฟื้นฟูสภาพดินให้ดีขึ้น อีกทั้งเป็นการปลูกสวนป่าเพื่อใช้ประโยชน์จากไม้ชนิดนี้ได้อีกด้วย

6. ประโยชน์อื่นๆ นอกจากประโยชน์ต่างๆ ที่ได้กล่าวมาข้างต้น ยังมีประโยชน์ในด้านความสวยงาม ปลูกไว้ให้ร่มเงาตามที่สาธารณะ หรือตามข้างถนนหนทาง ในสวนป่ากระถินณรงค์จะพบเห็ดชนิดหนึ่งเกิดอยู่ใต้ต้นที่มีอายุมากกว่า 12 ปีขึ้นไป เพราะต้นมีเรือนยอดแผ่กว้างและหนา ทึบทำให้เกิดความชุ่มชื้นมากในช่วงฤดูฝน จึงเหมาะสมที่จะเกิดเห็ดดังกล่าวได้ เห็ดชนิดนี้เป็นเห็ดชนิดเดียวกับเห็ดเสม็ด มีสีม่วงอ่อน ซึ่งเกิดในป่าเสม็ด สามารถนำมารับประทานเป็นอาหารได้ (กรมป่าไม้, 2536)

กระบวนการไพโรไลซิส

กระบวนการไพโรไลซิส คือ กระบวนการสลายตัวของสารด้วยความร้อนในสภาวะไร้ออกซิเจน ในที่นี้คือกระบวนการที่เปลี่ยนอนุพันธ์ของสารประกอบไฮโดรคาร์บอน โดยเกิดการแตกของพันธะโมเลกุลในองค์ประกอบจากสายโซ่พหุระเคมิยาวๆกลายเป็นสายโซ่สั้นๆส่วนที่เป็นองค์ประกอบคาร์บอนระเหยได้บางส่วนกลายเป็นแก๊สเชื้อเพลิง บางส่วนที่ถูกควบแน่นกลายเป็นของเหลว ซึ่งเรียกว่าน้ำมันชีวภาพ ส่วนที่เป็นองค์ประกอบคาร์บอนระเหยไม่ได้ กลายเป็นถ่าน

วิธีการให้ความร้อนแบ่งได้เป็น 2 ประเภท ได้แก่การไพโรไลซิสโดยปกติทั่วไป (conventional pyrolysis) หรือ ไพโรไลซิสอย่างช้า (slow pyrolysis) อัตราการให้ความร้อนน้อยกว่า 10 องศาเซลเซียสต่อวินาที อุณหภูมิที่ใช้ต่ำกว่า 500 องศาเซลเซียส โดยผลิตภัณฑ์ที่ได้ส่วนใหญ่จะเป็นน้ำมันดินและถ่านไม้ flash pyrolysis หรือ fast pyrolysis อัตราการให้ความร้อนอยู่ในช่วง 10 ถึง 1,000 องศาเซลเซียสต่อวินาที และอุณหภูมิอยู่ระหว่าง 400 ถึง 1,000 องศาเซลเซียส โดยผลิตภัณฑ์ที่ได้คือแก๊สและของเหลวเป็นส่วนใหญ่

1. กลไกการเกิดไพโรไลซิส

การไพโรไลซิสสามารถเข้าใจได้โดยศึกษาพฤติกรรมขององค์ประกอบแต่ละตัวที่มีอยู่ภายในได้แก่ พอลิเมอร์ของเซลลูโลส เฮมิเซลลูโลส และลิกนิน ซึ่งแต่ละชนิดมีโครงสร้างและองค์ประกอบทางเคมีแตกต่างกันทำให้ได้ปริมาณของผลิตภัณฑ์ที่ต่างกัน นอกจากนี้อาจศึกษาถึงสารต่างๆที่แยกได้จากปฏิกิริยา เช่น ไฮโดรคาร์บอน ทาร์ แก๊ส เป็นต้น ส่วนการกระจายของผลิตภัณฑ์ต่างๆสามารถควบคุมได้ถ้าทราบถึงกลไกและจลนพลศาสตร์ของการเกิดปฏิกิริยา

2. สภาพที่มีผลต่อกระบวนการไพโรไลซิส

โดยทั่วไปแล้วการไพโรไลซิสจะได้น้ำมันประมาณ 48-56% และได้แก๊สประมาณ 10-30% ส่วนที่เหลือเป็นของแข็ง น้ำมันที่ได้ส่วนใหญ่จะประกอบด้วย น้ำมันเบนซิน น้ำมันก๊าด น้ำมันดีเซล น้ำมันเตา และน้ำมันหนักผสมรวมกัน ปริมาณและคุณภาพของน้ำมันแอสที่ได้อาจกระบวนการไพโรไลซิสนี้จะมากน้อยเพียงใด ขึ้นอยู่กับตัวแปรดังต่อไปนี้

2.1 สภาพะที่ใช้ในการไพโรไลซิส เช่น อุณหภูมิ ความดัน ความเร็วในการให้ความร้อน อุณหภูมิสุดท้าย เวลาที่ใช้ในการไพโรไลซิส บรรยากาศในปฏิกรณ์ และระบบการป้อนสาร เป็นต้น

2.2 ชนิดของปฏิกรณ์ ซึ่งมีผลต่ออัตราเร็วในการให้ความร้อนและเวลาที่ใช้ในกระบวนการ

2.3 วัตถุดิบที่ป้อนเข้า เช่น ขนาดของสาร ชนิดและส่วนผสมของสาร เป็นต้น

3. ผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการไพโรไลซิส

สารชีวมวลที่ผ่านกระบวนการไพโรไลซิส จะมีการสูญเสีย น้ำหนักเนื่องจากการระเหยไปของน้ำ และสารระเหยรวมทั้งแก๊สต่างๆที่เกิดขึ้นด้วย องค์ประกอบของสารอินทรีย์และอนินทรีย์เกิดการเปลี่ยนแปลงทั้งด้านกายภาพและเคมี ผลิตภัณฑ์หลักที่ได้มี 3 ประเภทคือ

3.1 ถ่านชาร์ (charcoal) เป็นผลิตภัณฑ์หลักที่ได้จากกระบวนการไพโรไลสมีลักษณะเป็นของแข็งโดยมีค่าความร้อน 4,800 กิโลแคลอรีต่อกิโลกรัม ในด้านสิ่งแวดล้อมถ่านชาร์ช่วยลดมลพิษจากแก๊สซัลเฟอร์ไดออกไซด์ สามารถนำไปผลิตเป็นวัตถุดิบต่างๆ เช่น ตัวดูดซับน้ำมันตัวกรอง หรือ ถ่านกัมมันต์ที่มีรูปทรงสูง

3.2 แก๊สไพโรไลซิส (pyrolysis gas) เป็นผลิตภัณฑ์ที่เป็นแก๊สเช่น คาร์บอนไดออกไซด์ คาร์บอนมอนอกไซด์ มีเทน ไฮโดรเจน และแก๊สที่มีมวลโมเลกุลต่ำแก๊สไพโรไลซิสมีค่าความร้อนประมาณ 1.8 กิโลแคลอรีต่อลิตร ด้วยเหตุที่ค่าความร้อนค่อนข้างต่ำจึงนำมาใช้ในกระบวนการอบแห้ง และเชื้อเพลิงในการผลิตกระแสไฟฟ้า

3.3 น้ำมันชีวภาพ(pyrolysis oil or bio-oil) ผลิตภัณฑ์ของเหลวที่ได้อาจใช้เป็นเชื้อเพลิงของเหลวหรือสกัดเป็นสารเคมี น้ำมันชีวภาพยังมีชื่อที่เรียกอื่นๆอีก เช่น pyrolysis oil, biocrude oil, bio-fuel-oil, liquid smoke, pyrolysis tar, pyroligneous acid เป็นต้น ซึ่งน้ำมันชีวภาพที่ได้มีลักษณะทางกายภาพเป็นของเหลวสีดำน้ำตาลเข้มหรืออาจเป็นสีน้ำตาลแดงเข้มขึ้นอยู่กับชนิดของวัตถุดิบและวิธีการให้ความร้อน(ช้า หรือ เร็ว) ค่าความร้อนของน้ำมันชีวภาพมีค่าต่ำคือประมาณ 17-19 เมกะจูลต่อกิโลกรัม เมื่อเทียบกับน้ำมันเชื้อเพลิงชนิดอื่นเช่น น้ำมันดีเซลประมาณ 42-44 เมกะจูลต่อกิโลกรัม

กระบวนการแปรรูปชีวมวลไปเป็นพลังงานรูปต่างๆ

1. การเผาไหม้โดยตรง (combustion)

เมื่อนำชีวมวลมาเผา จะได้รับความร้อนออกมาตามค่าความร้อนของชีวมวลนั้นๆ ความร้อนที่ได้จากการเผา สามารถนำไปใช้ในการผลิตไอน้ำ ที่มีอุณหภูมิและความดันสูง ไอน้ำ นี้ จะถูกไปขับเคลื่อนกังหันไอน้ำ เพื่อผลิตไฟฟ้าต่อไป ตัวอย่างชีวมวลประเภทนี้คือ เศษวัสดุทางการเกษตรและเศษไม้

2. การผลิตแก๊ส (gasification)

การผลิตแก๊สเป็นกระบวนการเปลี่ยนเชื้อเพลิงแข็งหรือชีวมวลให้เป็นแก๊สเชื้อเพลิง แก๊สเชื้อเพลิงที่ได้นี้เรียกว่าแก๊สชีวภาพ(biogas) มีองค์ประกอบของแก๊สมีเทน แก๊สไฮโดรเจน แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ และแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ แก๊สชีวภาพนี้ สามารถใช้เป็นเชื้อเพลิงสำหรับกังหันแก๊ส(gas turbine) เครื่องยนต์สำหรับผลิตไฟฟ้า รถยนต์ การหุงต้มอาหาร

3. การหมัก (fermentation)

เมื่อนำชีวมวลมาหมักด้วยแบคทีเรียในสภาวะไร้อากาศ ชีวมวลจะถูกย่อยสลายและแตกตัว เกิดเป็นแก๊สชีวภาพที่มีองค์ประกอบของแก๊สมีเทนและแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ แก๊สมีเทนใช้เป็นเชื้อเพลิงในเครื่องยนต์สำหรับผลิตไฟฟ้า นอกจากนี้ยังสามารถใช้ขยะอินทรีย์ชุมชน มูลสัตว์ น้ำเสียจากชุมชนหรืออุตสาหกรรมเกษตรเป็นแหล่งวัตถุดิบชีวมวลก็ได้

เชื้อเพลิงเหลว

เชื้อเพลิงเหลว (liquid fuels) เป็นเชื้อเพลิงที่นิยมใช้กันมากทั้งตามโรงงานอุตสาหกรรม ยานพาหนะ เพราะสะดวกในการใช้ และให้ค่าความร้อนทางเชื้อเพลิงสูง เชื้อเพลิงเหลวที่ใช้ส่วนใหญ่จะได้จากผลิตภัณฑ์การกลั่นน้ำมันปิโตรเลียม เช่น น้ำมันเบนซินหรือน้ำมันแก๊สโซลีน น้ำมันเชื้อเพลิงเครื่องบินไอพ่น น้ำมันก๊าด น้ำมันดีเซล น้ำมันเตา เป็นต้น ส่วนเชื้อเพลิงเหลวที่ได้จากกรรมวิธีการผลิตจากหินน้ำมันหรือพืชทางการเกษตร เช่น จากการผลิตแอลกอฮอล์ หรือการสกัดน้ำมันจากเมล็ดสบู่ดำ ฯลฯ ซึ่งอยู่ในขั้นการพัฒนานำไปใช้งานอยู่ และปริมาณที่ผลิตได้ยังไม่เพียงพอต่อการใช้ในปัจจุบัน ดังนั้นปิโตรเลียมจึงยังจัดว่าเป็นวัตถุดิบที่สำคัญมากต่อการผลิตเชื้อเพลิงเหลว

1. น้ำมันเบนซินหรือน้ำมันแก๊สโซลีน

น้ำมันเบนซินหรือน้ำมันแก๊สโซลีนเป็นน้ำมันที่ได้จากปฏิกิริยาแต่งคุณภาพของผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการกลั่นน้ำมันโดยตรง และอาจได้จากการแยกแก๊สธรรมชาติเหลวหรือแก๊สโซลีนธรรมชาติ น้ำมันเบนซินจะผสมสารเพิ่มคุณภาพเพื่อให้เหมาะกับการใช้งาน เช่น เพิ่มค่าออกเทน สารเคมีสำหรับป้องกันสนิม ป้องกันการกัดกร่อนในถังน้ำมันและท่อทางน้ำมัน รวมทั้งสารเคมีที่ช่วยทำความสะอาดคาร์บูเรเตอร์ จึงเหมาะที่จะใช้กับยานพาหนะ เช่น รถยนต์ หรือเครื่องยนต์ทั่วไป เช่น เครื่องสูบน้ำ เครื่องปั่นไฟฟ้าขนาดเล็ก รวมถึงเครื่องบินใบพัดที่เรียกว่า อะไวเอชันแก๊สโซลีน (aviation gasoline)

ช่วงจุดเดือดของน้ำมันเบนซินที่ใช้สำหรับเครื่องยนต์ทั่วไป มีช่วงจุดเดือดระหว่าง 38-214 องศาเซลเซียส และน้ำมันเบนซินสำหรับเครื่องบินใบพัดมีช่วงจุดเดือดระหว่าง 38-170 องศาเซลเซียส

2. น้ำมันเชื้อเพลิงเครื่องบิน (aviation fuels)

น้ำมันเชื้อเพลิงที่ใช้กับเครื่องบินตามลักษณะของเครื่องยนต์ แบ่งเป็น 2 ประเภทคือ

2.1 น้ำมันเบนซินเครื่องบิน (aviation gasoline) เครื่องยนต์ที่ใช้กับเครื่องบินใบพัดมีระบบและลักษณะคล้ายกับเครื่องยนต์แก๊สโซลีนหรือเครื่องยนต์เบนซิน ดังนั้นน้ำมันเชื้อเพลิงที่นำมาใช้กับเครื่องบินใบพัดจึงมีองค์ประกอบเหมือนกับน้ำมันเบนซินที่ใช้กับรถยนต์ แต่ต้องมีความสะอาด บริสุทธิ์ เป็นพิเศษ มีค่าออกเทนสูงกว่า มีจุดไหลเทต่ำ เพื่อให้เหมาะสมกับการใช้ในสภาวะที่ความดันและอุณหภูมิเปลี่ยนแปลงในช่วงกว้างมาก มีช่วงจุดเดือดต่ำกว่าน้ำมันเบนซินทั่วไป (ประมาณ 38-170 องศาเซลเซียส)

2.2 น้ำมันเชื้อเพลิงสำหรับเครื่องบินไอพ่น (aviation turbine fuels) เครื่องยนต์ไอพ่นในสมัยแรกๆ ได้ใช้น้ำมันก๊าดที่มีจำหน่ายทั่วไปเป็นเชื้อเพลิง เนื่องจากน้ำมันก๊าดมีคุณสมบัติในการระเหยตัวต่ำ (ระเหยช้า) อันเป็นคุณสมบัติสำคัญของเชื้อเพลิงสำหรับเครื่องบินไอพ่น หรือที่เรียกว่าเครื่องเจ็ท ในปัจจุบันเครื่องบินไอพ่นของสายการบินพาณิชย์ส่วนใหญ่ยังนิยมใช้เชื้อเพลิงที่มีช่วงจุดเดือดเช่นเดียวกับของน้ำมันก๊าด แต่จะต้องมีความสะอาด บริสุทธิ์ และมีคุณสมบัติบางอย่างดีกว่าน้ำมันก๊าดทั่วไป ส่วนเครื่องบินไอพ่นที่ใช้ในทางทหารนั้น ต้องใช้เชื้อเพลิงที่มีคุณสมบัติต่างกันออกไปเพื่อให้เหมาะสมกับการใช้งาน เพราะเครื่องบินต้องการความเร็วสูง จึงต้องการใช้กำลังขับเคลื่อนมาก น้ำมันเชื้อเพลิงสำหรับเครื่องบินไอพ่นที่ใช้ในทางทหารนั้นเป็นเชื้อเพลิงผสมระหว่างน้ำมันก๊าดกับเนฟทอเนฟทาเป็นส่วนผสมของน้ำมันเบนซิน

3. น้ำมันก๊าด (kerosene fuel)

น้ำมันก๊าดหรือที่เรียกว่า คีโรซีน (kerosene) นั้นเป็นน้ำมันเชื้อเพลิงชนิดหนึ่งที่ได้จากการกลั่นปิโตรเลียม การทำอุตสาหกรรมปิโตรเลียมในสมัยก่อนนั้น ผลิตภัณฑ์หลักของผู้กลั่นน้ำมันก็คือ น้ำมันก๊าด เพราะคนส่วนใหญ่นิยมใช้น้ำมันก๊าดไปจุดตะเกียงให้แสงสว่างมากกว่าในปัจจุบัน แต่ปัจจุบันน้ำมันก๊าดได้นำไปใช้ประโยชน์อย่างอื่นอีกมากมาย เช่น นำไปเป็นเชื้อเพลิงสำหรับเครื่องบินใบพัด เครื่องบินไอพ่น ผู้เข็นน้ำมันก๊าด นำไปเป็นส่วนผสมในยาฆ่าแมลง น้ำมันชักเงา สี น้ำมัน ส่วนผสมสำหรับนํ้ายาทำความสะอาด และอุตสาหกรรมเซรามิก เพราะเป็นอุตสาหกรรมชนิดที่ต้องการการเผาไหม้ที่สะอาด ทางด้านการเกษตร นำไปใช้กับรถไถ รถแทรกเตอร์ นอกจากนี้ยังใช้เป็นเชื้อเพลิงให้ความร้อนในการต้มยาสูบและอบพืชผลอีกด้วย

น้ำมันก๊าดที่มีคุณภาพดี ต้องให้ค่าความร้อนสูง ให้แสงสว่างมาก และมีควันสูง น้ำมันก๊าดทั่วไปมีช่วงจุดเดือดประมาณ 151-216 องศาเซลเซียส ค่าความร้อนทางเชื้อเพลิงประมาณ 2730 กิโลจูล/กิโลกรัม และจุดวาบไฟ 40 องศาเซลเซียส

น้ำมันก๊าดเป็นของผสมไฮโดรคาร์บอนที่มีจุดเดือดตั้งแต่ 50 ถึง 300 องศาเซลเซียส ซึ่งมีทั้งพาราฟิน แนฟทีน และอะโรมาติกผสมอยู่ในอัตราส่วนต่างๆ กันแล้วแต่ที่มาของน้ำมันดิบ นอกจากนี้ยังมีสิ่งสกปรกเจือปน เช่น สารประกอบของกำมะถัน ไนโตรเจน ฟีนอล และกรดอินทรีย์อื่นๆ ซึ่งทำให้คุณสมบัติของน้ำมันก๊าดเสื่อม (ปราโมทย์ และ นุรักษ์, 2543)

4. น้ำมันดีเซล (diesel fuel)

น้ำมันดีเซล (diesel fuel) เป็นผลิตภัณฑ์ชนิดหนึ่งที่ได้จากการกลั่นน้ำมันดิบ แต่จะมีช่วงจุดเดือดและความข้นใสสูงกว่าน้ำมันเบนซิน เนื่องจากเครื่องยนต์ดีเซลเป็นเครื่องยนต์ที่มีฐานการทำงานแตกต่างจากเครื่องยนต์เบนซิน การจุดระเบิดของเครื่องยนต์ดีเซลใช้ความดันที่เกิดจากการอัดอากาศอย่างมากภายในกระบอกสูบ แล้วฉีดเชื้อเพลิงเข้าไปเพื่อทำการเผาไหม้ ไม่ใช่เป็นการจุดระเบิดจากหัวเทียนเหมือนในเครื่องยนต์เบนซิน เครื่องยนต์ดีเซลในสมัยแรกๆ นั้นมีขนาดใหญ่โตมาก เพราะต้องการให้ทนกับความร้อนและแรงอัดสูงๆ ได้ เครื่องยนต์ดีเซลยุคก่อนก็นำไปใช้เป็นเครื่องต้นกำลัง เช่น ใช้เป็นต้นกำลังในการผลิตกระแสไฟฟ้า เช่น ใช้เป็นเครื่องต้นกำลังของเครื่องมืออุปกรณ์หลายชนิดที่มีความสำคัญทางเศรษฐกิจ เช่น รถไฟ รถบรรทุก รถแทรกเตอร์ เรือประมง เป็นต้น ดังนั้นจึงมีการปรับปรุงคุณภาพของน้ำมันดีเซลให้เหมาะสมกับเครื่องยนต์ที่ใช้กับงานนั้นๆ

ความสามารถในการระเหยตัวของน้ำมันจะมีผลต่อจุดเดือด (boiling point) จุดวาบไฟ (flash point) และจุดติดไฟ (fire point) ของน้ำมันดีเซลด้วย ช่วงจุดเดือดของน้ำมันดีเซลทั่วไปมีค่าประมาณ 138-385 องศาเซลเซียส

5. น้ำมันเตา (residual fuels)

น้ำมันเตา คือส่วนที่หนักที่สุดของการกลั่นน้ำมันดิบเพื่อแยกเป็นเชื้อเพลิง ส่วนนี้จะไม่ระเหยเป็นไอและเหลืออยู่ก้นหม้อกลั่น น้ำมันเตาเป็นผลิตภัณฑ์อีกชนิดหนึ่งที่ได้จากการกลั่น

ปิโตรเลียม เป็นน้ำมันหนักที่เหลือจากการกลั่นน้ำมันเชื้อเพลิงชนิดอื่น น้ำมันเบนซิน น้ำมันดีเซล เป็นต้น น้ำมันเตาเป็นเชื้อเพลิงสำหรับเตาหม้อน้ำและเตาเผา หรือเตาหลอมในโรงงานอุตสาหกรรม เครื่องกำเนิดไฟฟ้าขนาดใหญ่ เครื่องยนต์เรือเดินทะเลขนาดใหญ่ และอื่นๆ ทั้งนี้เนื่องจากน้ำมันเตามีราคาถูกกว่าน้ำมันเชื้อเพลิงอย่างอื่น และให้ค่าความร้อนทางเชื้อเพลิงได้ดีด้วย น้ำมันเตามีชื่อเรียกหลายอย่าง เช่น burner fuel oil, furnace oil, stove oil, bunker oil เป็นต้น

น้ำมันเตาที่ใช้มีอยู่หลายชนิด ทั้งนี้ขึ้นอยู่กับความหนืดของน้ำมันเตา โดยทั่วไปน้ำมันเตาที่มีคุณภาพจะมีความข้นใสต่ำกว่า การแบ่งประเภทของน้ำมันเตา แบ่งได้เป็น ๒ ประเภทคือ

5.1 น้ำมันเตาชนิดเบ (light fuel oil) มีค่าความหนืด (viscosity) ต่ำ ส่วนมากใช้เผาไหม้ให้ความร้อนกับหม้อน้ำ ขนาดเล็กทั่วไป เพื่อใช้ในการผลิตไอน้ำ และนำไปใช้งานต่างๆ

5.2 น้ำมันเตาชนิดกลาง (medium fuel oil) น้ำมันชนิดนี้มีค่าความหนืดปานกลาง ส่วนมากจะใช้เผาให้ความร้อนแก่หม้อน้ำ (boiler) เตาเผาขนาดกลาง หรือขนาดเล็กที่มีอุปกรณ์อุ่นน้ำมัน

5.3 น้ำมันเตาชนิดหนัก (heavy fuel oil) น้ำมันชนิดนี้จะมีค่าความหนืดสูง ส่วนมากจะนำไปใช้กับเตาเผาขนาดใหญ่ในโรงงานอุตสาหกรรม เช่น เตาเผาของโรงงานอุตสาหกรรมผลิตปูนซีเมนต์ (ประเสริฐ, 2544)

ตัวเร่งปฏิกิริยาเคมี

ตัวเร่งปฏิกิริยาหมายถึง ตัวที่ทำให้เกิดการแตกหักที่เกิดขึ้นบนโมเลกุล ตัวเร่งปฏิกิริยามีหน้าที่เร่งอัตราเร็วของปฏิกิริยา โดยมีประโยชน์อย่างมากในการเลือกเร่งปฏิกิริยาที่ต้องการให้เกิด ในขณะที่เดียวกันก็ไม่ส่งเสริมปฏิกิริยาอื่นที่อาจเกิดขึ้นข้างเคียง การเลือกปฏิกิริยาเคมีมาใช้อย่างถูกต้องอาศัยการทดลองเป็นหลัก

ความว่องไว และความสามารถในการทำงานของตัวเร่งปฏิกิริยาเคมีมีอิทธิพลโดยตรงจากลักษณะโครงสร้างพื้นผิวของของแข็ง ได้มีความพยายามที่จะอธิบายถึงการทำงานของตัวเร่งปฏิกิริยาเคมี โดยมองภาพว่าโมเลกุลของสารตั้งต้นที่ถูกเปลี่ยนสภาพไปมีพลังงานเพิ่มขึ้นหรือ

กลายเป็นสารผลิตภัณฑ์ระหว่างปฏิกิริยา หลายทฤษฎีได้พยายามอธิบายปรากฏการณ์ดังกล่าว ตัวอย่างเช่น ทฤษฎีสภาวะทรานสิชัน อธิบายว่าตัวเร่งปฏิกิริยาเคมีเป็นตัวช่วยลดพลังงานศักย์ขวางกั้น ซึ่งสารตั้งต้นต้องมีเพื่อเปลี่ยนเป็นสารผลิตภัณฑ์ คือ ลดพลังงานกระตุ้นของปฏิกิริยาให้ต่ำลง ถึงแม้ว่าตัวเร่งปฏิกิริยาเคมีจะช่วยทำให้เกิดอัตราการเกิดปฏิกิริยาสูงขึ้น แต่ไม่มีผลต่อสมดุลของปฏิกิริยาหรือเศษส่วนการเปลี่ยนแปลง ซึ่งถูกควบคุมโดยอุณหพลศาสตร์เพียงอย่างเดียว

1. ซีโอไลต์

ซีโอไลต์เริ่มมีการศึกษาในกลางศตวรรษที่ 18 โดยแยกได้เป็นพบตามธรรมชาติ 40 ชนิด และได้จากการสังเคราะห์อีกกว่า 150 ชนิด (Dyer, 1988) โดยสามารถสังเคราะห์ซีโอไลต์ได้จากปฏิกิริยาระหว่าง ซิลิกา อลูมินา โซเดียมออกไซด์ และโพแทสเซียมออกไซด์ โครงสร้างที่ได้จะเป็นแบบที่แน่นอน และมีความบริสุทธิ์สูงมีโครงสร้างทางเคมีคือ



เมื่อ	M	คือ ไอออนบวกที่มีเวเลนซ์อิเล็กตรอนเท่ากับ x
	W	คือ จำนวนโมเลกุลของน้ำ
	y/x	คือ อัตราส่วนซิลิกอนต่ออะลูมิเนียม (Si/Al) มีค่าอยู่ในช่วง 1 - 5

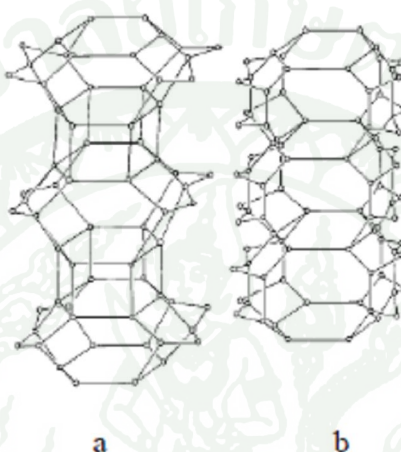
(Breck, 1974)

วิธีการสังเคราะห์ซีโอไลต์ทำได้โดยใช้กระบวนการไฮโดรเทอร์มัล ทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิสูงประมาณ 200 องศาเซลเซียส และความดันที่สูง โดยจะใช้เวลาในการสังเคราะห์ขึ้นอยู่กับชนิดและอุณหภูมิที่ใช้ ในปัจจุบันสามารถสังเคราะห์ขึ้นได้ตั้งแต่อุณหภูมิห้องจนถึงอุณหภูมิ 1000 องศาเซลเซียส (Breck, 1974)

1.1. ซีโอไลต์ชนิด SUZ-4

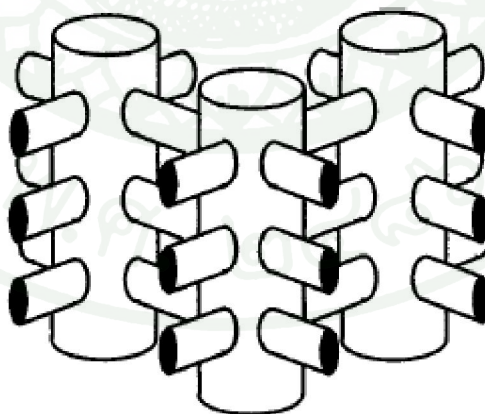
ซีโอไลต์ SUZ-4 เป็นซีโอไลต์ที่มีโครงสร้างใกล้เคียงกับ ferrierite (FER) มีโครงสร้างแบบทรงสี่หน้า (orthorhombic) ภายในโครงสร้างมีโพรงต่อเนื่องมีเส้นผ่านศูนย์กลาง 2 ขนาด คือ 4.6 และ 5.2 Å (Lawton *et al.*, 1993) ซึ่งประกอบด้วยวงแหวน 5, 6, 8 และ 10 เหลี่ยม ตามลำดับ

ประกอบด้วยหน่วยของโครงสร้างย่อย(building unit) โดยหน่วยของโครงสร้างย่อย จะต่อกันตรงบริเวณขอบต่อเรียงกันเป็นสายโซ่ซีโอไลต์ SUZ-4 มีความสามารถในการกำจัด NO_x และยังมีคุณสมบัติคล้ายกับพวกตระกูล ferrierite ซึ่งมีคุณสมบัติที่ดีมากในการเร่งการเกิดปฏิกิริยา isomerization ของ n-butene ให้กลายเป็น isobutene (Lukyanov *et al*, 1999) จึงคาดว่าซีโอไลต์ SUZ-4 อาจมีคุณสมบัติที่ดีในการเร่งการเกิดปฏิกิริยา isomerization ของสาร bio-oil ตัวอื่น



ภาพที่ 1 โครงสร้างย่อยของซีโอไลต์ (a) ชนิด SUZ-4 และ (b) FER

ที่มา : Hosun *et al.* (2001)

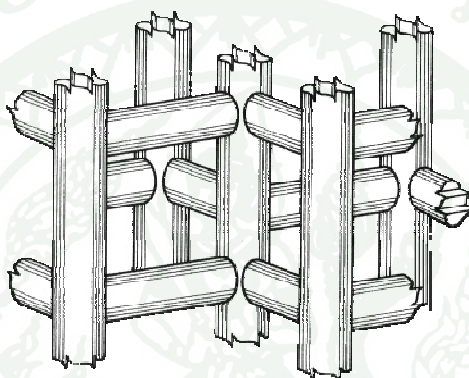


ภาพที่ 2 ช่องว่างของซีโอไลต์ชนิด SUZ-4

ที่มา: Luykanov *et al.* (1998)

1.2. ซีโอไลต์ ZSM-5

ซีโอไลต์ ZSM-5 เป็นสารประกอบออลูมิโนซิลิเกตมีสูตรทางเคมี $\text{Na}_n\text{Al}_n\text{Si}_{96-n}\text{O}_{192}\cdot 16\text{H}_2\text{O}$ ($0 < n < 27$) ประกอบไปด้วยวง 5 เหลี่ยม 8 วงต่อกัน เป็นซีโอไลต์ที่จัดอยู่ในตระกูล pentasil โครงสร้างประกอบด้วยหน่วยโครงสร้างย่อยเชื่อมระหว่างทรงเหลี่ยมสี่หน้าเข้าด้วยกัน ผลึกซีโอไลต์ชนิด ZSM-5 มีรูปทรงเป็น orthorhombic โดยมี $a = 20.1$, $b = 19.9$ และ $c = 13.4 \text{ \AA}$ บางครั้งอาจอยู่ในรูป monoclinic ก็ได้



ภาพที่ 3 โครงสร้างของโพรงเปิดในซีโอไลต์ชนิด ZSM-5

ที่มา: Kokotailo. (1978)

ตารางที่ 1 สมบัติของซีโอไลต์ชนิด ZSM-5

สมบัติ	ขนาดและจำนวน
จำนวนวงแหวนเตตระอีดรอน	10
องค์ประกอบในหนึ่งหน่วยเซลล์	$(\text{Li}_2\text{Na})_2(\text{AlO}_2)_2(\text{SiO}_2)_{3.2m}$
ปริมาณของช่องว่าง	5.3 ml/ml
ขนาดรูพรุน	5.5 $\text{\AA}$
อัตราส่วนโดยโมลของซิลิกาต่ออะลูมินา	6-50
ความหนาแน่นโครงข่าย	17.9 nm^3

ที่มา : Bhatia. (1990)

การใช้ประโยชน์ของซีโอไลต์ ZSM-5 สามารถนำมาใช้ได้หลายด้านเช่น ใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเคมี เป็นตัวแลกเปลี่ยนไอออน และตัวดูดซับเป็นต้น ซึ่งส่วนใหญ่จะใช้ซีโอไลต์ ZSM-5 ในการเร่งปฏิกิริยาดังนี้

1. เปลี่ยนเมทานอลหรือสารประกอบที่มีออกซิเจนให้เป็นแก๊สโซลีนหรือโอเลฟิน
2. เปลี่ยนแอลกอฮอล์ให้เป็นสารประกอบไฮโดรคาร์บอน
3. เติมหมู่อัลคิล เช่นการสังเคราะห์เอทิลเบนซีน พาราเอทิลเบนซีน การเติมอัลคิลของทอลูอินในไซลีน
4. เปลี่ยนไอโซเมอร์ของไซลีนและพาราฟินชนิดเบา
5. สังเคราะห์เบนซีน ทอลูอิน และไซลีน (BTX) จากสารประกอบอะลิฟาติก
6. เปลี่ยนโครงสร้างของเนฟทา

2. กระบวนการแครกกิงโดยตัวเร่งปฏิกิริยา

กระบวนการแครกกิง โดยมีตัวเร่งปฏิกิริยา (catalytic cracking) เป็นการแตกย่อยสารประกอบไฮโดรคาร์บอนที่มีขนาดใหญ่และมีน้ำหนักโมเลกุลสูง จนมีขนาดที่เหมาะสมสำหรับเป็นน้ำมันเชื้อเพลิง เนื่องจากขนาดและโครงสร้างที่เหมาะสมจะทำให้เกิดการเผาไหม้ที่ดีภายในเครื่องยนต์เบนซิน ซึ่งการเผาไหม้ที่เกิดขึ้นในกระบอกสูบของเครื่องยนต์อาจเกิดปรากฏการณ์การจุดระเบิดก่อนจังหวะของเครื่องยนต์ ซึ่งเรียกว่าการน็อก (knocking) ของเครื่องยนต์ สำหรับการแก้ไขการน็อกสามารถทำได้โดยผสมสารป้องกันการน็อก (anti-knocking agent) ซึ่งได้แก่สารประกอบเตตระ-เอทิล-เลด (tetra-ethyl lead) หรือการผสมน้ำมันเชื้อเพลิงที่มีส่วนผสมของสารประกอบไฮโดรคาร์บอนที่เหมาะสมเพื่อให้เกิดการเผาไหม้ที่ดี สำหรับการเผาไหม้ของน้ำมันหรือส่วนผสมของสารประกอบไฮโดรคาร์บอนนั้นถูกกำหนดเป็นค่าออกเทน (octane number) โดยค่านี้ถูกกำหนดไว้ว่าการเผาไหม้ของสารประกอบนอร์มัลเฮปเทน (n-heptane) และไอโซ-ออกเทน (isooctane) มีค่าเป็นศูนย์และร้อย ตามลำดับ

สำหรับสารประกอบไฮโดรคาร์บอนที่มีผลต่อการเพิ่มขึ้นของค่าออกเทน ได้แก่ สารประกอบอะโรมาติก (aromatic) และ อะลิฟาติก-ไฮโดรคาร์บอนชนิดกิ่ง (branch aliphatic hydrocarbon) ซึ่งมีค่าออกเทนสูงกว่าสารประกอบไฮโดรคาร์บอนชนิดอะลิไซคลิก (alicyclic) หรือ อะลิฟาติกชนิดเส้นตรง (linear aliphatic hydrocarbon) ดังนั้นสัดส่วนทางเคมีของสารประกอบไฮโดรคาร์บอนจึงเป็นตัวบ่งชี้ถึงคุณภาพของน้ำมันเชื้อเพลิง

ในสมัยก่อนทำการแครกกิ่งน้ำมันดิบโดยไม่มีตัวเร่งปฏิกิริยา ดังนั้นจึงต้องควบคุมอุณหภูมิของการแครกกิ่งให้อยู่ระหว่าง 490 และ 800 เคลวิน ดังนั้นจึงเรียกกระบวนการเช่นนี้ว่า กระบวนการแครกกิ่งโดยความร้อน (thermal cracking) ซึ่งกระบวนการแครกกิ่งแบบนี้ทำให้เกิดสารประกอบไฮโดรคาร์บอนที่มีขนาดและน้ำหนักโมเลกุลที่เล็กเกินไป และยังเป็นกระบวนการที่ไม่มีประสิทธิภาพ กล่าวคืออัตราการแตกย่อยของโมเลกุลเกิดขึ้นไม่แน่นอน และผลิตภัณฑ์ที่ได้มีค่าออกเทนต่ำ โดยมีค่าระหว่าง 70-80 ต่อมาได้มีการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาในกระบวนการแครกกิ่ง โดยใช้สารประกอบเบนโทไนต์ (bentonite) และดินกรด (acid clay) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ต่อมาหลังสงครามโลกครั้งที่สองได้ใช้สารสังเคราะห์อะลูมิเนียมซิลิเกตเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในกระบวนการแครกกิ่งทำให้ได้ผลิตภัณฑ์ที่มีค่าออกเทนสูงถึง 90-95 เหตุที่ทำให้ผลิตภัณฑ์ที่ได้จากกระบวนการแครกกิ่งโดยมีสารประกอบอะลูมิเนียมซิลิเกตเป็นตัวเร่งปฏิกิริยามีค่าออกเทนสูง เนื่องจากเกิดปฏิกิริยาเปลี่ยนสารประกอบชนิดเส้นตรงของสารประกอบไฮโดรคาร์บอนที่มีจำนวนคาร์บอนเท่ากัน จนเกิดเป็นสารประกอบไฮโดรคาร์บอนชนิดกิ่ง สารประกอบอะโรมาติกชนิดไม่มีหมู่อัลคิล และสารประกอบไฮโดรคาร์บอนที่มีจำนวนไฮโดรเจนลดลง

กระบวนการเกิดปฏิกิริยาแครกกิ่งโดยตัวเร่งปฏิกิริยาเกิดขึ้นได้อย่างมีประสิทธิภาพ โดยปฏิกิริยาระหว่างกระบวนการแครกกิ่งเกิดขึ้นจำนวนมาก ซึ่งได้แก่การเกิดปฏิกิริยาดีไฮโดรนิชัน ทำให้เกิดสารประกอบอัลคีน ดังแสดงในสมการ (2) และปฏิกิริยาการเกิดคาร์โบเนียมไอออน (carbonium ion) บนตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นกรด ดังแสดงในสมการ (3) คาร์โบเนียมไอออนที่เกิดขึ้นพบว่ามีเสถียรแตกต่างกัน กล่าวคือไอออนตติยภูมิ (tertiary ion) มีความเสถียรมากกว่าไอออนทุติยภูมิ (secondary ion) และไอออนทุติยภูมิเสถียรมากกว่าคาร์โบเนียมไอออนปฐมภูมิ (primary ion)





การเกิดปฏิกิริยาการเคลื่อนย้ายหมู่เมทิล(methyl group migration) ของคาร์โบเนียมไอออนเกิดขึ้นได้ดังสมการ(4)



และปฏิกิริยาการเคลื่อนย้ายไฮไดรด์(hydride transfer) ก็สามารถเกิดขึ้นได้เช่นกัน ดังแสดงในสมการ (5)



สำหรับคาร์โบเนียมไอออนที่มีขนาดใหญ่สามารถเกิดปฏิกิริยาที่เรียกว่าเบตา-ซิสชัน (β-scission) เกิดเนื่องจากคาร์โบเนียมไอออนที่มีขนาดใหญ่ซึ่งมีความเสถียรน้อยกว่าคาร์โบเนียมไอออนที่มีขนาดเล็ก ดังนั้น ณ ตำแหน่งตรงพันธะคาร์บอนคาร์บอน จึงถูกทำให้แตกหักได้ง่ายและเกิดเป็นสารประกอบอัลคีนและคาร์โบเนียมไอออนปฐมภูมิ สำหรับปฏิกิริยาเบตา-ซิสชันได้แก่ปฏิกิริยาดังสมการ (6)



กระบวนการแตกกิ่งโดยตัวเร่งปฏิกิริยา ในทางปฏิบัติพบว่าเกิดปฏิกิริยาดีไฮโดรจีเนชันมากเกินไป จึงเป็นเหตุให้เกิดการเกาะติดของคาร์บอนบนตัวเร่งปฏิกิริยา เป็นผลให้ความว่องไวปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาลดลง แต่คาร์บอนที่เกาะติดบนผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาเหล่านี้ มักถูกเผาไหม้ได้เกือบหมด ทำให้ความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยาลับคืนสภาพดีเช่นเดิม อย่างไรก็ตาม คาร์บอนที่ถูกเผาไหม้มักทำให้เกิดแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ และคาร์บอนไดออกไซด์ เนื่องจากแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์เป็นแก๊สที่เป็นอันตราย ดังนั้นกระบวนการแตกกิ่งจึงจำเป็นต้องใช้โลหะโนเบิลเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ทำให้คาร์บอนมอนอกไซด์ถูกออกซิไดซ์ให้เป็นคาร์บอนไดออกไซด์ (วิทยา, 2547)

กระบวนการสำหรับแปรรูปปิโตรเลียมให้ไปเป็นเชื้อเพลิง กระบวนการแรกที่มีการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาคือกระบวนการ คัดละไลติก แครกกิง ในประมาณปี ค.ศ. 1937 โดยในครั้งแรกใช้ acid-treated clay เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ต่อมาตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็น ซิลิกา-อลูมินา สังเคราะห์ ในปัจจุบันจะใช้เป็นผลึกของซีโอไลต์ผสมอยู่ในเมทริกซ์ซิลิกา-อลูมินา ในกระบวนการรีฟอร์มมิงใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาโมลลิบดีนัม/อลูมินาเพื่อเพิ่มค่าออกเทนัมเบอร์ (octane number) ของแก๊สโซลีน โดยอาศัยปฏิกิริยา cyclization paraffin ให้เป็นวงแหวน และปฏิกิริยาดีไฮโดรจีเนชันเพื่อดึงไฮโดรเจนออกจากวงแหวน ทำให้ได้สารประกอบอะโรแมติก กระบวนการนี้เริ่มต้นครั้งแรกในอเมริกาและเยอรมัน

งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

งานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับการผลิตน้ำมันชีวภาพ

วรดา และคณะ (2551) ไพโรไลซิส น้ำมันชีวภาพจากชีวมวล ชังข้าวโพด กากพลมนาว และต้นสบู่ดำ และทำการศึกษาผลของอุณหภูมิไพโรไลซิสที่ 300, 350, 400, 500 และ 550 องศาเซลเซียส พบว่าเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้นถึง 400 องศาเซลเซียส ร้อยละผลได้ของน้ำมันชีวภาพเพิ่มขึ้น และที่อุณหภูมิ 400-550 องศาเซลเซียส ร้อยละผลได้ของเหลวลดลง ส่วนร้อยละผลได้ของแก๊สเพิ่มขึ้น เมื่อพิจารณาที่ผลิตภัณฑ์ของเหลวจากการไพโรไลซิสพบว่า ชังข้าวโพด (48 เปอร์เซ็นต์) > กากพลมนาว (42 เปอร์เซ็นต์) > ต้นสบู่ดำ (41 เปอร์เซ็นต์) ส่วนร้อยละผลได้ของถ่านชาร์ คือ 29, 28 และ 25 และร้อยละผลได้ของแก๊ส คือ 23, 29 และ 31 เปอร์เซ็นต์ ตามลำดับ ค่าความร้อนของน้ำมันชีวภาพที่ได้จากชังข้าวโพด กากพลมนาว และต้นสบู่ดำ คือ 30, 27 และ 25 เมกกะจูลต่อ กิโลกรัม ตามลำดับ

Horne and Williams (1996) ไพโรไลซิสสารชีวมวลโดยการผสมเศษไม้บรรจุลงในปฏิกรณ์แบบฟลูอิดไดซ์เบดกึ่งต่อเนื่อง (semi-continuous fluidized bed reactor) ทำจากสแตนเลสสตีลมีเส้นผ่านศูนย์กลาง 7.5 เซนติเมตร สูง 50 เซนติเมตร ใช้แก๊สไนโตรเจนเป็นแก๊สตัวพา (carrier gas) โดยใช้อุณหภูมิในช่วง 400-550 องศาเซลเซียส เวลาในการเกิดปฏิกิริยา (residence time) 2.5 วินาที ซึ่งเรียกกระบวนการดังกล่าวว่า flash pyrolysis ผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นจากการเผาไหม้ประกอบด้วย ถ่านชาร์ ของเหลว และแก๊ส พบว่าที่อุณหภูมิไพโรไลซิส 550 องศาเซลเซียส ได้ปริมาณของเหลวมากที่สุดคือ 67.8 เปอร์เซ็นต์ รองลงมาคือ ถ่านชาร์ 16.7 เปอร์เซ็นต์ และแก๊ส 15.7 เปอร์เซ็นต์ ตามลำดับ

Denghui *et al.* (2010) ทำการไพโรไลซิสซังข้าวโพดและศึกษาผลของตัวเร่งปฏิกิริยาโดยวิธี thermogravimeter และ Fourier transform infrared spectroscopy (TGA-FTIR) ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ศึกษาคือ MCM-41 และ CaO เพื่อที่จะศึกษาผลิตภัณฑ์แก๊สที่ได้ จากการทดลองพบว่า เมื่อใช้ MCM-41 เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาทำให้สารประกอบคาร์บอนลดลง 10.2% ขณะที่ฟีนอล ไฮโดรคาร์บอนและมีเทนเพิ่มขึ้น 15.32%, 4.29%, 10.16% ตามลำดับ เมื่อใช้ CaO เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในการไพโรไลซิสซังข้าวโพดพบว่าจำนวนโมลของกรดลดลง 75.88% ขณะที่ hydrocarbons และ methane เพิ่มขึ้น 19.83% และ 51.05% ตามลำดับเมื่อเทียบกับการไพโรไลซิสแบบไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา เมื่อเปรียบเทียบระหว่าง MCM-41 กับ CaO พบว่า CaO มีประสิทธิภาพในการลดความเป็นกรดและเปลี่ยนกรดให้เป็นสารไฮโดรคาร์บอนและมีเทน ได้ดีกว่า MCM-41

Sensoz *et al.* (2006) ศึกษากระบวนการไพโรไลซิสของกากมะกอกในปฏิกรณ์แบบเบดนิ่งซึ่งในการทดลองได้ทำการศึกษาผลกระทบของอุณหภูมิ อัตราการให้ความร้อน ขนาดของอนุภาคและอัตราการไหลของแก๊สตัวพาหรือแก๊สในโตรเจน ซึ่งกระบวนการไพโรไลซิสเริ่มให้อุณหภูมิในช่วงระหว่าง 350 และ 550 องศาเซลเซียส ด้วยอัตราการให้ความร้อน 10 และ 50 องศาเซลเซียสต่อนาที ตามลำดับ ขนาดของอนุภาคและอัตราการไหลของแก๊สตัวพาเปลี่ยนแปลงในช่วง 0.224-1.8 มิลลิเมตร และ 50-200 องศาเซลเซียสต่อนาที ตามลำดับการไพโรไลซิสที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส ให้ค่าร้อยละผลได้ของเหลวสูงสุด คือ 37.7 สูตรอย่างง่ายของน้ำมันชีวภาพ คือ $\text{CH}_{1.65}\text{O}_{0.25}\text{N}_{0.03}$ มีค่าความร้อน 31.8 เมกะจูลต่อกิโลกรัม น้ำมันชีวภาพที่ได้จากกากมะกอกอาจจะมีความเป็นไปได้ที่จะใช้เป็นเชื้อเพลิงและสารตั้งต้นในการผลิตสารเคมีต่างๆ

งานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับซีโอไลต์ SUZ-4

Amit *et al.* (2002) ศึกษาการสังเคราะห์ SUZ-4 โดยใช้ tetraethylammonium hydroxide (TEAOH) เป็นสารโครงสร้างและ KOH เพื่อศึกษาโครงสร้างที่ได้ของ SUZ-4 ในการทดลองนี้ใช้ TEAOH เป็นสารโครงสร้างและใช้ LUDOX AS-40 colloidal silica เป็นแหล่งของซิลิกา ใช้ KOH เป็นสารตั้งต้นของ K^+ ใช้ผง aluminum เป็นสารตั้งต้นของ aluminum เมื่อเตรียมจะได้สูตรโดยประมาณคือ $7.35\text{K}_2\text{O}:\text{Al}_2\text{O}_3:33.3\text{SiO}_2:3.10\text{TEA}_2\text{O}:781\text{H}_2\text{O}$ เลียงผลึกที่ 150 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 1-4 วัน ผลการทดลองพบว่า SUZ-4 จะเริ่มเกิดตั้งแต่วันที่ 1 และเริ่มเป็นผลึกชัดเจนตั้งแต่วันที่ 3 ที่ 150 องศาเซลเซียส สำหรับพวก mordenite และ phillipsite จะเกิดเมื่อส่วนประกอบของ

เจลสารตั้งต้นเหมาะสม และเมื่อปรับค่า $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ให้ลดลง SUZ-4 ที่บริสุทธิ์ จะเกิดได้เมื่อมีปริมาณ TEA_2O ลดลง

Dmitri *et al.* (1999) ทำการสังเคราะห์ซีโอไลต์ SUZ-4 เทียบกับ ferrierite และทำการศึกษาความเป็นกรด คุณสมบัติในการเร่งปฏิกิริยาของ n-butane โดยเทคนิค FTIR ในการสังเคราะห์ใช้ potassium hydroxide 3.5 g และ sodium aluminate 2.0 g ละลายในน้ำกลั่น 75 g ใช้สาร tetraethylammonium hydroxide 5.0 g เป็นตัวควบคุมขนาดรูพรุนหลังจากนั้นผสม Ludox AS40 colloidal silica 20 g กวนเป็นเวลา 1 ชั่วโมง hydrothermal ที่ 180°C เป็นเวลา 96 ชั่วโมง ทำการกรองล้าง อบที่ 120°C หนึ่งคืนแล้วทำการเผาที่ 550°C เป็นเวลา 12 ชั่วโมง ได้ส่วนประกอบทางเคมีโดยประมาณคือ $\text{K}_{4.6}\text{Na}_{5.0}\text{Si}_{31.0}\text{O}_{72}(\text{Si}:\text{Al}=6.2)$ จากการศึกษาพบว่า ตำแหน่งที่เป็นกรด (bridging hydroxyl) 45% อยู่ในช่องที่มีขนาดใหญ่ของ SUZ-4 และ bridging hydroxyl ใน SUZ-4 สามารถให้โมเลกุลของ n-hexane และ isobutane เข้าไปอยู่ได้ง่ายกว่า ferrierite ซีโอไลต์ทั้งสองชนิดมีความสามารถในการแครกกิงได้ใกล้เคียงกัน ส่วนค่าความสามารถในการถ่ายเทไฮโดรเจน ferrierite มีค่าดีกว่า SUZ-4

Gujar and Price (2002) การสังเคราะห์ซีโอไลต์ชนิด SUZ-4 ในระบบโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ต่อเตตระเอทิลแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ ในการทดลองได้ใช้เตตระเอทิลแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ (TEAOH) ซิลิกาโซล (SiO_2) โพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ (KOH) ผงอะลูมินัม (Al) ตามลำดับโดยมีขั้นตอนการทดลองหลักๆ 2 ขั้นตอน 1) การเตรียมสารประกอบเจล 2) นำเจลที่ได้ไปสังเคราะห์โดยใช้กระบวนการไฮโดรเทอร์มัล ในการทดลองใช้เครื่องปฏิกรณ์ สเตนลิส ความจุ 170 มิลลิลิตร ภายใต้อุณหภูมิ 150 องศาเซลเซียส ความดันเริ่มต้น 1 บรรยากาศ โดยปรับความเร็วรอบเป็น 20 รอบต่อนาที ใช้เวลาสังเคราะห์ในช่วง 0 ถึง 6 วัน หลังจากนั้นนำผลิตภัณฑ์ไปอบแห้งที่ 120 องศาเซลเซียส และเผาที่อุณหภูมิ 550 องศาเซลเซียส จากการทดลองพบว่าอัตราส่วน $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ต่ำกว่า 20 ใช้อัตราส่วน $\text{TEA}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ ต่ำกว่า 1.2 เกิดซีโอไลต์ชนิด SUZ-4 ผลึกมีรูพรุน $4.6 \times 5.2 \text{ \AA}$ ผลึกมีลักษณะคล้ายเข็มมีความยาว 1-2 ไมโครเมตร ปริมาณผลึกเริ่มเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็วหลังจาก 1 วัน ถึง 3 วัน ประมาณ 88 เปอร์เซ็นต์

งานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับซีโอไลต์ ZSM-5

อัจฉรา และคณะ (2005) ศึกษาการสังเคราะห์ซีโอไลต์ ZSM-5 จากไดอะตอมไมต์ ด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มัล และใช้ เตตระโพรฟิเลียมโมเนียมโบรไมด์ (TPABr) เป็นสารกำหนดโครงสร้าง ในการสังเคราะห์จะทำให้อัตราส่วนของซิลิกาต่ออลูมินาระหว่าง 20 ถึง 120 และอัตราส่วนโดยโมลของไฮดรอกไซด์ไอออนต่อซิลิกาเท่ากับ 0.35 และ 0.45 ในการทดลองนี้ใช้อุณหภูมิในการไฮโดรเทอร์มัล 3 ค่าคือ 200, 210 และ 220 โดยใช้ความดัน 1 และ 3 บรรยากาศ จากการทดลองพบว่า ปัจจัยที่มีผลต่อการสังเคราะห์ ZSM-5 คือ อัตราส่วนโดยมวลของซิลิกาต่ออลูมินารองลงมาคือ อัตราส่วนโดยมวลของไฮดรอกไซด์ไอออนต่อซิลิกา และอุณหภูมิไฮโดรเทอร์มัล โดยความดันมีผลน้อยที่สุด สภาวะที่เหมาะสมในการสังเคราะห์ ZSM-5 คือ อัตราส่วนโดยมวลของซิลิกาต่ออลูมินาที่ 80 และอัตราส่วนโดยโมลของไฮดรอกไซด์ไอออนต่อซิลิกา 0.35 อุณหภูมิ 220 องศาเซลเซียส ที่ความดัน 3 บรรยากาศ

สิรินทร์รักษ์ (2004) ทำการสังเคราะห์ซีโอไลต์ชนิด ZSM-5 จากเพอร์ไลต์และแกลบ โดยกระบวนการไฮโดรเทอร์มัลโดยใช้เตตระโพรฟิเลียมโมเนียมโบรไมด์ (TPABr) เป็นสารกำหนดโครงสร้างใช้อัตราส่วนโดยโมลของซิลิกาต่ออลูมินา 20-100 ใช้อัตราส่วนโดยมวลของไฮดรอกไซด์ไอออนต่อซิลิกา 0.3 และ 0.45 ศึกษาอุณหภูมิที่ 190, 200 และ 220 องศาเซลเซียสและความดันที่ 1, 3, และ 5 บรรยากาศของไนโตรเจนและระยะเวลาที่อุณหภูมิไฮโดรเทอร์มัล 1-4 ชั่วโมงอัตราการให้ความร้อน 1.5 องศาเซลเซียสต่อวินาทีนำแกลบมาเผาแล้วนำเถ้าแกลบที่ได้ผ่านการดัมแกลบด้วยกรดไฮโดรคลอริกเข้มข้น 1 M เฝายใต้อากาศที่อุณหภูมิ 700 องศาเซลเซียสใช้เป็นเวลา 60 นาที จากการวิเคราะห์ได้ซิลิกาบริสุทธิ์ 99.90 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก พบว่าสภาวะที่เหมาะสมในการสังเคราะห์ ZSM-5 คือ อัตราส่วนโดยโมลซิลิกาต่ออลูมินาเท่ากับ 60 และอัตราส่วนโดยโมลของไฮดรอกไซด์ไอออนต่อซิลิกาเท่ากับ 0.3 สามารถสังเคราะห์ได้ 97% และเมื่อใช้อัตราส่วนโดยโมลของซิลิกาต่ออลูมินาเท่ากับ 80 เมื่อใช้อัตราส่วนโดยโมลของไฮดรอกไซด์ไอออนต่อซิลิกา 0.45 อุณหภูมิไฮโดรเทอร์มัล 200 องศาเซลเซียสความดัน 1 บรรยากาศของไนโตรเจนและ ใช้เวลาในการไฮโดรเทอร์มัล 2 ชั่วโมงจะได้ 100% ZSM-5 ซีโอไลต์ที่ได้มีพื้นที่ผิวจำเพาะอยู่ในช่วง 75-169 ตารางเมตรต่อกรัมเมื่อทำการทดลองพบว่าซีโอไลต์มีความบริสุทธิ์ 97% เปรียบเทียบกับ ZSM-5 บริสุทธิ์ พบว่าแก๊สโพรเพนที่เกิดขึ้นดีที่สุดที่สภาวะ 600 องศาเซลเซียส ความเร็วเชิงสเปซ 770 $\text{cm}^3 \text{g}^{-1} \text{h}^{-1}$ ผลิตภัณฑ์หลักที่เกิดขึ้นได้แก่ มีเทน (C1) อีเทน (C2) และอีthin (C2=) ผลิตภัณฑ์รอง บี

วเทน (C4) บิวทีน (C4=) เพนเทน (C5) และเบนซีน ทอลูอิน ไซลีน (BTX) และทำการเปรียบเทียบพบว่าซีโอไลต์บริสุทธิ์ สามารถสังเคราะห์ BTX ได้มากกว่าซีโอไลต์ที่มีความบริสุทธิ์ 97% ถึง 5 เท่า

Nadzeja *et al.* (2010) ศึกษาการออกซิเดชันของมีเทนกลายเป็นผลิตภัณฑ์ เมทานอลและฟอร์มาลดีไฮด์ เมื่อศึกษาตัวเร่งปฏิกิริยาพบว่า NaOH มีผลต่อสาร โครงสร้างที่ใช้สังเคราะห์ซีโอไลต์ Na-ZSM-5 หลังจากนั้นเติมตัวโปรโมเตอร์โดยการจุ่มชุบกับสารละลาย $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ที่ความเข้มข้น 1.5 โมลต่อลิตร นำไปอบที่ 333 เคลวิน ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้นำไปวัดอุณหภูมิที่เกิดปฏิกิริยาโดยใช้วิธี H_2 -TPR และวัดค่าแอคทีวี่และค่าเลือกออกซิเดชันโดย UV-Vis-NIR จากการทดลองพบว่าค่าแอคทีวี่เฉพาะเจาะจงในการเกิด เมทานอลและฟอร์มาลดีไฮด์โดยใช้ Co-ZSM-5 จะขึ้นกับค่าขนาดของรูพรุนช่วง ไมโครและเมโซพอร์ พบว่าเมื่อเพิ่มความเข้มข้นของ NaOH และเวลาในการเตรียมจะทำให้พื้นที่ผิวด้านนอกของซีโอไลต์มีค่ามากขึ้น เมื่อพื้นที่ผิวมีค่ามากขึ้นทำให้มีจำนวนของ Co_3O_4 และ CoO เพิ่มขึ้นทำให้ค่า selectivity เพิ่มขึ้น

งานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับตัวเร่งปฏิกิริยาประเภทโลหะ 3 ชนิด

Jiang *et al.* (2007) ทำการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{Ni}/\text{Mg}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}$ ด้วยวิธีการจุ่มชุบโดยละลาย Ni ลงในสารประกอบ $\text{Mg}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}$ อ็อกไซด์ด้วยวิธี sol-gel หลังจากนั้นนำมาวิเคราะห์คุณสมบัติซึ่งประกอบไปด้วยวิธี ICP-OES, BET, XRD, H_2 -TPR, SEM และ TG และเมื่อทำการทดสอบ XRD พบว่าไม่พบตำแหน่งของ NiO ในตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{Ni}/\text{Mg}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}$ และเมื่อทำการทดสอบ H_2 -TPR พบว่าเมื่อเพิ่ม Ti ลงไปในโครงสร้างของ NiO-MgO จะเพิ่มความสามารถในการรีดักชันของตัวเร่งปฏิกิริยา ปฏิกิริยารีฟอร์มมิง 3 ปฏิกิริยาประกอบด้วย oxygen reforming, carbon dioxide reforming, steam reforming ของมีเทนที่เกิดจากตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{Ni}/\text{Mg}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}$ ในปฏิกรณ์แบบเบดนิ่ง เมื่อแก๊สมีเทน และ คาร์บอนไดออกไซด์ทำปฏิกิริยาในสภาวะที่กำหนดได้ค่าร้อยละผลได้ 95% และ 83% ตามลำดับที่สัดส่วนของตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{Ni}/\text{Mg}_{0.75}\text{Ti}_{0.25}\text{O}$ และเมื่อทดลองปรับอัตราส่วนของ $\text{Ni}/\text{Mg}_{0.75}\text{Ti}_{0.25}\text{O}$ เทียบกับ $\text{Ni}/\text{Mg}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}$ สามารถทำปฏิกิริยาได้นาน 50 ชั่วโมงไม่ลดลงนั่นคือตัวเร่งปฏิกิริยานี้ มีความเสถียรที่อัตราส่วนนี้

Priecel *et al.* (2010) ทำปฏิกิริยาไดออกซิเจนในชั้นน้ำมันชีวภาพจากเมล็ดเรพด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ โดยตัวรองรับที่ใช้มี 2 ลักษณะ ดังนี้ ลักษณะที่หนึ่งอลูมินา (Al_2O_3) ทั่วไปมีพื้นที่ผิว 192.7 ตารางเมตรต่อกรัม และปริมาตรรูพรุน 0.3598 ลูกบาศก์เซนติเมตรต่อกรัม ลักษณะที่

สองอนุภาครูพรุนขนาดกลาง มีพื้นที่ผิว 272.57 ตารางเมตรต่อกรัม และปริมาตรรูพรุน 0.8402 ลูกบาศก์เซนติเมตรต่อกรัม พบว่าเมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ รูพรุนขนาดกลาง ทำให้ค่าการเปลี่ยนแปลง (conversion) ของน้ำมันชีวภาพจากเมล็ดเรพสูงขึ้น เนื่องจากอนุภาครูพรุนขนาดกลาง มีพื้นที่ผิว และปริมาตรรูพรุนสูงกว่าอนุภาคทั่วไป ทำให้ความสามารถเร่งปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาสูงขึ้นตามไปด้วย



อุปกรณ์และวิธีการ

อุปกรณ์

การไพโรไลซิส

ปฏิกรณ์ที่ใช้ในการทดลอง

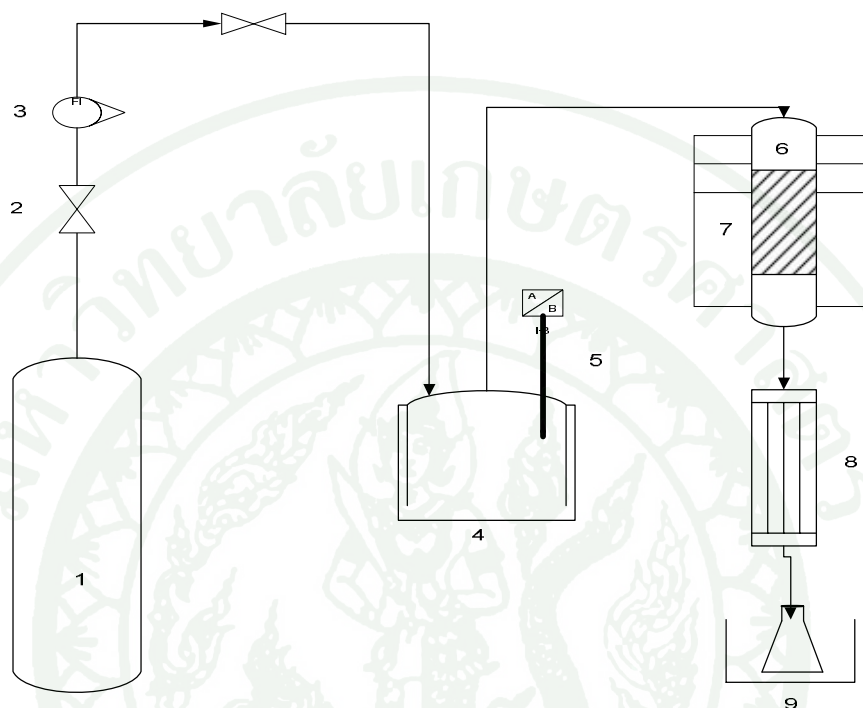
การไพโรไลซิสแบ่งเป็น 2 ส่วนคือส่วนทำปฏิกิริยากับแยกสารผลิตภัณฑ์อุปกรณ์แสดงดังภาพที่ 4 ส่วนทำปฏิกิริยาประกอบด้วยปฏิกรณ์ขนาด 700 มิลลิลิตร มีเส้นผ่านศูนย์กลาง 8 เซนติเมตรสูง 14 เซนติเมตรผลิตจากสแตนเลสสตีล 316 ด้านบนมีฝาปิดมีช่องสำหรับให้แก๊สตัวพาเข้าสำหรับใส่เทอร์โมคัปเปิลชนิด K ขนาด 1/4 นิ้ว และสำหรับให้แก๊สผลิตภัณฑ์ออกทำปฏิกิริยาแบบกึ่งต่อเนื่องและใช้แก๊สไนโตรเจนเป็นตัวพาสารผลิตภัณฑ์ที่ความเร็ว 200 มิลลิลิตรต่อนาที ใช้การควบคุมแบบ PID ให้ความร้อนด้วยเตาไฟฟ้าชนิดขดลวดทั้งสแตน ส่วนที่สองใช้ปฏิกรณ์แบบท่อขนาด 3/8 นิ้วยาว 50 เซนติเมตรต่อกับโทโมคอปเปอร์ชนิด K บริเวณส่วนท้ายของปฏิกรณ์ต่อกับส่วนควบแน่นทำการลดอุณหภูมิโดย น้ำหล่อเย็นที่ 12 องศาเซลเซียสและทำการควบแน่นกลายเป็นของเหลวไหลลงสู่ขวดรูปชมพู่ที่แช่อยู่ในอ่างน้ำ เกลืออุณหภูมิ 5 องศาเซลเซียสส่วนแก๊สที่ไม่ควบแน่นจะถูกปล่อยทิ้งในเครื่องดูดควันทำการเก็บผลิตภัณฑ์ถ่านชาร์ที่ได้ในถังปฏิกรณ์ น้ำมันชีวภาพในขวดรูปชมพู่ หลังจากนั้น น้ำที่หนักผลิตภัณฑ์ที่ได้ที่ไม่สามารถควบแน่นได้นั้น ไหลผ่านช่องทางท่อขาออกของขวดแก้วเข้าไปในเครื่องดูดควัน(hood)

ปรับปรุงคุณภาพน้ำมัน

ปฏิกรณ์ที่ใช้ในกระบวนการปรับปรุงน้ำมันชีวภาพ

การปรับปรุงคุณภาพน้ำมันชีวภาพ(bio-oil) ที่เป็นผลิตภัณฑ์หลักจากกระบวนการไพโรไลซิส ซึ่งงานวิจัยนี้ใช้ปฏิกรณ์ดังภาพที่ 4 โดยทำการบรรจุตัวเร่งปฏิกิริยาลงในปฏิกรณ์แบบท่อจำนวน 0.2 กรัม ทำการรีดิวซ์ตัวเร่งปฏิกิริยาโดยใช้แก๊สไฮโดรเจนที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส เวลา 2 ชั่วโมง จากนั้นทำการไพโรไลซิสในถังปฏิกรณ์ใช้อุณหภูมิ 550 องศาเซลเซียสและใช้

อุณหภูมิในปฏิกรณ์แบบท่อ 350 องศาเซลเซียส ต่ออุปกรณ์เข้ากับส่วนควบแน่นทำการไพโรไลซิส ในชุดอุปกรณ์ไพโรไลซิส



ภาพที่ 4 แผนภาพปฏิกรณ์ในระบบการไพโรไลซิส

- | | |
|--------------------------------------|------------------------|
| (1) ถังแก๊สไนโตรเจน | (2) วาล์ว |
| (3) มาตรวัดความดัน (Pressure gauge) | (4) ปฏิกรณ์และเตาไฟฟ้า |
| (5) เทอร์โมคัปเปิล | (6) ปฏิกรณ์แบบท่อ |
| (7) เตาไฟฟ้าให้ความร้อนปฏิกรณ์แบบท่อ | (8) เครื่องควบแน่น |
| (9) ที่เก็บบรรจุผลิตภัณฑ์ของเหลว | |

วัตถุดิบ

วัตถุดิบที่ใช้ในการไพโรไลซิส คือ ไม้กระถินณรงค์

การเตรียมวัตถุดิบ

ไม้กระถินณรงค์ที่นำมาใช้จากต้นที่อายุ ปี ขนาดของกิ่งที่ใช้ เส้นผ่านศูนย์กลาง 3-5 นิ้ว มาตัดแล้วย่อยครั้งแรกให้มีขนาด นิ้วและนำไปตากแดดให้แห้งเป็นเวลา 3 วันแล้วนำไปย่อยครั้งที่ 2 ให้ได้ขนาด 2-5 มิลลิเมตรดังแสดงในภาพที่ 5 แล้วจึงนำมาตากแดดเพื่อไล่ความชื้น 1 วันหลังจากนั้นนำมาอบที่อุณหภูมิ 105°C เป็นเวลา 1 คืนเพื่อไล่ความชื้น จากนั้นนำไปวิเคราะห์องค์ประกอบแบบละเอียดเพื่อหาปริมาณ คาร์บอน ไฮโดรเจน ออกซิเจน ไนโตรเจน และซัลเฟอร์ โดยเครื่อง elemental analyzer รุ่น CHNS 932 determinator (LECO-VTF-900 series)



(ก) ท่อนไม้กระถินณรงค์

(ข) ไม้ที่ผ่านการย่อยแบบหยาบ

(ค) ไม้ที่ผ่านการย่อยแบบละเอียด

ภาพที่ 5 การเตรียมไม้กระถินณรงค์เพื่อใช้เป็นวัตถุดิบ

การศึกษาการสลายตัวของไม้กระถินณรงค์ด้วยเครื่อง TGA

ศึกษาการสลายตัวด้วยความร้อนด้วยเครื่อง thermogravimetric analyzer (TGA) รุ่น SDT 2960 PN 925605.001 ผลิตโดยบริษัท Perkin Elmer ประเทศสหรัฐอเมริกาโดยให้ความร้อนในบรรยากาศไนโตรเจน อัตราการให้ความร้อน 5 องศาเซลเซียสต่อนาที

วิธีการ

วิธีการไพโรไลซิส

ขั้นแรกนำชีวมวลที่ผ่านกรรวยให้มีขนาด 2-5 มิลลิเมตร บรรจุลงในปฏิกรณ์แบบเบดนิ่ง ตรวจสอบสภาพปะเก็นที่ทำจากแกรไฟต์ก่อนประกอบตั้งปฏิกรณ์ให้สนิท จากนั้นนำถังปฏิกรณ์ใส่ลงในเตาควบคุมไฟฟ้าต่อท่อแก๊สไนโตรเจนเข้าและท่อออกจากปฏิกรณ์พร้อมกับเช็ครอยรั่วระหว่างรอยต่อของปฏิกรณ์ ใส่เทอร์โมคัปเปิลกับปฏิกรณ์เปิดวาล์วควบคุมอัตราการไหลเริ่มต้นของแก๊สไนโตรเจนที่มีความเข้มข้น 99.99 เปอร์เซ็นต์ มีความเร็วสเปซหรือความเร็วของแก๊ส (space velocity) 1.7 ต่อชั่วโมง ทำการให้ความร้อนที่เครื่องปฏิกรณ์โดยตั้งค่าอุณหภูมิตามสภาวะที่ต้องการศึกษาคือ 500 องศาเซลเซียส ในบรรยากาศของแก๊สไนโตรเจน และคงอุณหภูมิไว้ที่อุณหภูมิไพโรไลซิสนานเป็นเวลา 1 ชั่วโมง หลังจากนั้น ลดอุณหภูมิปฏิกรณ์ลงมาที่อุณหภูมิห้อง แก๊สและสารระเหยที่ได้จากกระบวนการไพโรไลซิสถูกลดอุณหภูมิและควบแน่นในหน่วยควบแน่น แก๊สที่ไม่ควบแน่นไหลออกไปในตู้ดูดควัน ผลิตภัณฑ์ของเหลวและถ่านที่ได้นำมาชั่งน้ำหนักและวิเคราะห์สมบัติต่อไป

การคำนวณหาผลได้ (yield) ของน้ำมันชีวภาพที่ได้จากการไพโรไลซิส หาได้โดยใช้สมการ ดังนี้

$$\text{ร้อยละผลได้ (\%yield)} = \frac{\text{น้ำหนักน้ำมันชีวภาพที่ได้จากการไพโรไลซิส} \times 100}{\text{น้ำหนักของชีวมวลที่ใช้ในการไพโรไลซิส}}$$

การวิเคราะห์องค์ประกอบของน้ำมันชีวมวล

วิเคราะห์องค์ประกอบด้วยเครื่อง gas chromatography mass spectrometer จากบริษัท Agilent รุ่น 6890 N Serial เตรียมตัวอย่างโดยใช้สารละลาย เมทานอล 10 มิลลิลิตร หลังจากนั้นเติมตัวเร่งปฏิกิริยา KOH ให้ความร้อน 80 องศาเซลเซียส เขย่าตั้งรอกแยกชั้น หลังจากนั้นใช้ปิเปตดูดส่วนที่อยู่ด้านบนแล้วเติม HCl เขย่าแล้วตั้งรอกแยกชั้น ปิเปตส่วนที่อยู่ด้านบนแล้วเติม Methanol 900 ไมโครลิตร ทำการตั้งค่าเครื่อง GC-MS โดยใช้ column HP-5MS ยาว 30 เมตร เส้นผ่านศูนย์กลาง 0.25 มิลลิเมตร ความหนาของชั้นฟิล์ม 0.25 ไมโครเมตร injection mode split 10:1 ปริมาตร 1

ไมโครลิตร อุณหภูมิเข้า 250 องศาเซลเซียส GC temperature program 50 องศาเซลเซียส ที่ 3 นาที หลังจากนั้นเพิ่มอุณหภูมิ องศาเซลเซียสต่อนาทีจนกระทั่งถึง 220 องศาเซลเซียสแล้วที่ 20 นาที ทำการตั้งค่า solvent delay 5 okmu และตั้งค่า scan parameter 50-500 amu

การศึกษาโครงสร้างของซีโอไลต์

ศึกษาโครงสร้างของซีโอไลต์โดยใช้เครื่อง X-Ray Diffractometer ดังภาพที่ 6 จากบริษัท Bruker รุ่น D8-Discover ซีโอไลต์ SUZ-4 ทำการวัดมุมจาก 5-60 องศา ซีโอไลต์ ZSM-5 ทำการวัดมุมจาก 4-50 องศา



ภาพที่ 6 เครื่อง X-Ray Diffractometer

การหาพื้นที่ผิวและขนาดรูพรุนของซีโอไลต์

ศึกษาพื้นที่ผิวและขนาดรูพรุนของซีโอไลต์ SUZ-4 และ ZSM-5 ด้วยวิธี nitrogen adsorption และใช้วิธีการคำนวณแบบ BET โดยใช้เครื่อง autosorb-1 ดังภาพที่ 7



ภาพที่ 7 เครื่อง Autosorb-1

การวิเคราะห์ปริมาณธาตุ

ศึกษาหาปริมาณของโลหะที่ทำการโหลดลงไปในซีโอไลต์โดยใช้เครื่อง X-ray fluorescence spectrometer (XRF) ดังภาพที่ 8



ภาพที่ 8 เครื่อง X-ray Fluorescence Spectrometer (XRF)

การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา

วัตถุดิบและสารเคมี

1. วัตถุดิบและสารเคมีที่ใช้ในการสังเคราะห์SUZ-4

1. ซิลิกาโซล 40 % wt (SiO_2) ยี่ห้อ Ludox AS-40 จากบริษัท Dupont
2. ฟองอะลูมิเนียม 99.7% wt (Al) จากบริษัท HiMidia Laboratories
3. Tetra ethyl ammonium hydroxide 35% wt (TEAOH) จากบริษัท Sigma-Aldrich
4. โพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ 85% wt (KOH) จากบริษัท Carlo Erba Reagenti
5. กรดไฮโดรคลอริก 37% wt (HCl) จากบริษัท J.T. Baker
6. น้ำกลั่น (distilled water)

2. วัตถุดิบและสารเคมีที่ใช้ในการสังเคราะห์ZSM-5

1. Tetrapropylammonium bromide (TPABr) 98 %wt จากบริษัท Fluka
2. Sodium silicate จากบริษัท Panreac
3. อะลูมิเนียมไฮดรอกไซด์ ($\text{Al}(\text{OH})_3$) 47 % wt จากบริษัท Fine-Chem
4. โพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ 85% wt (KOH) จากบริษัท Carlo Erba Reagenti
5. Hydrochloric acid 37% wt (HCl) จากบริษัท J.T. Baker
6. น้ำกลั่น (distilled water)

3. วัตถุดิบและสารเคมีสำหรับการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา

1. Cobalt II nitrate hexahydrate ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 98%wt จากบริษัท Univar
2. Ammonium molybdate tetrahydrate ($(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) 99%wt จากบริษัท QReC
3. Iron III nitrate nonahydrate ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) 98%wt จากบริษัท Univar
4. Nickel II nitrate hexahydrate ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 97 % จากบริษัท Unilab

ซีโอไลต์ SUZ-4

ตัวเร่งปฏิกิริยา SUZ-4 (อัจฉราและไพศาล, 2548) เตรียมได้จากการเตรียมสารละลายโพแทสเซียมอะลูมิเนต โดยนำโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ ปริมาณ 10.62 กรัมมาละลายในน้ำ ถักปั่นปริมาณ 0.136 กรัม หลังจากนั้นเติมผงอะลูมินัม 0.7584 กรัม ลงไปกวนสารอย่างต่อเนื่องเป็นระยะเวลา 20 ถึง 25 ชั่วโมง ใช้สารกำหนดโครงสร้าง (TEAOH) ปริมาณ 15.450 กรัม น้ำ ถัก 45 กรัม หลังจากนั้นผสม ซิลิกาโซล 5 กรัม กวนสารต่อเนื่องเป็นเวลา 2 ชั่วโมง จากนั้นนำสารละลายที่ได้เติมลงในสารละลายโพแทสเซียมอะลูมิเนตอย่างช้าๆ และกวนสารละลายต่อเนื่องด้วยความเร็ว 500 รอบ/นาที เป็นระยะเวลา 3 ชั่วโมง ได้สารประกอบเจลแล้วนำมาปรับพีเอชให้อยู่ในช่วง 13 - 14 ด้วยสารละลายโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ เติสารประกอบเจลที่ได้ลงในถ้วยเทฟลอน แล้วนำเข้าเครื่องปฏิกรณ์ไฮโดรเทอร์มัลให้ความร้อนด้วยอัตรา 5 องศาเซลเซียสต่อนาที จนถึงอุณหภูมิ 150 องศาเซลเซียส ความเร็วในการกวน 250 รอบ/นาที ระยะเวลาไฮโดรเทอร์มัล 4 วัน นำผลิตภัณฑ์ที่ได้มากรองและล้างด้วยน้ำ ถักปั่นจนได้พีเอชประมาณ 9 แล้วนำไปอบแห้งที่อุณหภูมิ 120 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 6 ชั่วโมง หลังจากนั้นนำตัวอย่างไปคัลไซน์เพื่อกำจัด TEAOH ที่อุณหภูมิ 550 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 4 ชั่วโมง

ซีโอไลต์ ZSM-5

ตัวเร่งปฏิกิริยา ZSM-5 (วุฒิชัยและเมตตา, 2543) เตรียมโดยผสมสารละลาย sodium silicate 16.875 กรัม (Panreac) ลงในน้ำ ถัก 124 มิลลิลิตร ผสม aluminium nitrate 1.688 กรัม (47 wt%, s d Fine-chem) ลงในน้ำ ถัก 140 กรัม ผสม TPABr 0.742 กรัม (98 wt%, Fluka) ในน้ำ ถัก 40 กรัม หลังจากเตรียมสารละลายทั้งสามชนิดเสร็จ ผสมสารละลาย sodium silicate กับ aluminium nitrate โดยหยดทีละหยด และทำการควบคุม pH ให้คงที่ที่ 10.5 และกวนสารละลายอยู่ตลอดเวลา เมื่อผสมเสร็จ กวนต่อเนื่องเป็นเวลา 60 นาที แล้วจึงนำไปแล้วนำเข้าเครื่องปฏิกรณ์ไฮโดรเทอร์มัลให้ความร้อนที่ 220 องศาเซลเซียส ทำการเลี้ยงผลึกเป็นเวลา 18 ชั่วโมง หลังจากนั้นทำการกรองและล้างในน้ำ อุ่น นำไปอบที่ 80 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 12 ชั่วโมง และทำ คัลไซน์ (calcine) ที่ 600 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 5 ชั่วโมง

ตัวเร่งปฏิกิริยา Co/Mo-SUZ-4

ตัวเร่งปฏิกิริยา Co/Mo บนซีโอไลต์ SUZ-4 เตรียมโดยสารละลาย cobalt (II) nitrate hexahydrate (98 wt%, Univar) 0.988 กรัม และ ammonium molybdate tetrahydrate (99 wt%, QReC) 0.368 กรัม ละลายในน้ำ ากล้นปริมาณ มิลลิลิตรจนให้ละลายจนหมด จากนั้นจึงผสมซีโอไลต์ SUZ-4 จำนวน 2.0 กรัม กวนทิ้งจนเป็นเนื้อเดียวกันอบให้แห้งที่ 105 องศาเซลเซียส เป็นเวลาหนึ่งคืน แล้วจึงเผาที่ 320 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 5 ชั่วโมง

ตัวเร่งปฏิกิริยา Co/Mo/Fe-SUZ-4

ตัวเร่งปฏิกิริยา Co/Mo/Fe บนซีโอไลต์ SUZ-4 เตรียมโดยเติมสารละลาย cobalt (II) nitrate hexahydrate (98 wt%, Univar) 0.988 กรัม และ ammonium molybdate tetrahydrate (99 wt%, QReC) 0.368 กรัม และ Iron (III) nitrate 9-hydrate (98 wt%, Univar) 1.44 กรัม ละลายในน้ำ ากล้นปริมาณ 3 มิลลิลิตรจนให้ละลายจนหมด จากนั้นจึงผสมซีโอไลต์ SUZ-4 จำนวน 2.0 กรัม กวนจนเป็นเนื้อเดียวกันอบให้แห้งที่ 105 องศาเซลเซียส เป็นเวลาหนึ่งคืน แล้วจึงเผาที่ 320 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 5 ชั่วโมง

ตัวเร่งปฏิกิริยา Co/Mo/Ni-SUZ-4

ตัวเร่งปฏิกิริยา Co/Mo/Ni บนซีโอไลต์ SUZ-4 เตรียมโดยเติมสารละลาย cobalt (II) nitrate hexahydrate (98 wt%, Univar) 0.988 กรัม และ ammonium molybdate tetrahydrate (99 wt%, QReC) 0.368 กรัม และ nickel nitrate (97 wt%, Unilab) 0.99 กรัม ละลายในน้ำ ากล้นปริมาณ มิลลิลิตรจนให้ละลายจนหมด จากนั้นจึงผสมซีโอไลต์ SUZ-4 จำนวน 2.0 กรัม กวนจนเป็นเนื้อเดียวกันอบให้แห้งที่ 105 องศาเซลเซียส เป็นเวลาหนึ่งคืน แล้วจึงเผาที่ 320 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 5 ชั่วโมง

ตัวเร่งปฏิกิริยา Co/Mo-ZSM-5

ตัวเร่งปฏิกิริยา Co/Mo บนซีโอไลต์ ZSM-5 เตรียมโดยสารละลาย cobalt (II) nitrate hexahydrate (98 wt%, Univar) 0.988 กรัม และ ammonium molybdate tetrahydrate (99 wt%,

QReC) 0.368 กรัม ละลายในน้ำ ากล้นปริมาณ มิลลิลิตรจนให้ละลายจนหมด จากนั้นจึงผสมซีโอไลต์ ZSM-5 จำนวน 2.0 กรัม กวนจนเป็นเนื้อเดียวกันอบให้แห้งที่ 105 องศาเซลเซียส เป็นเวลาหนึ่งคืน แล้วจึงเผาที่ 320 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 5 ชั่วโมง

ตัวเร่งปฏิกิริยา Co/Mo/Fe-ZSM-5

ตัวเร่งปฏิกิริยา Co/Mo/Fe บนซีโอไลต์ ZSM-5 เตรียมโดยเติมสารละลาย cobalt (II) nitrate hexahydrate (98 wt%, Univar) 0.988 กรัม และ ammonium molybdate tetrahydrate (99 wt%, QReC) 0.368 กรัม และ Iron (III) nitrate 9-hydrate (98 wt%, Univar) 1.44 กรัม ละลายในน้ำ ากล้นปริมาณ 3 มิลลิลิตรจนให้ละลายจนหมด จากนั้นจึงผสมซีโอไลต์ ZSM-5 จำนวน 2.0 กรัม กวนจนเป็นเนื้อเดียวกันอบให้แห้งที่ 105 องศาเซลเซียส เป็นเวลาหนึ่งคืน แล้วจึงเผาที่ 320 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 5 ชั่วโมง

ตัวเร่งปฏิกิริยา Co/Mo/Ni-ZSM-5

ตัวเร่งปฏิกิริยา Co/Mo/Ni บนซีโอไลต์ ZSM-5 เตรียมโดยเติมสารละลาย cobalt (II) nitrate hexahydrate (98 wt%, Univar) 0.988 กรัม และ ammonium molybdate tetrahydrate (99 wt%, QReC) 0.368 กรัม และ nickel nitrate (97 wt%, Unilab) 0.99 กรัม ละลายในน้ำ ากล้นปริมาณ มิลลิลิตรจนให้ละลายจนหมด จากนั้นจึงผสมซีโอไลต์ ZSM-5 จำนวน 2.0 กรัม กวนจนเป็นเนื้อเดียวกันอบให้แห้งที่ 105 องศาเซลเซียส เป็นเวลาหนึ่งคืน แล้วจึงเผาที่ 320 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 5 ชั่วโมง

การปรับปรุงคุณภาพน้ำมันชีวภาพ

น้ำมันที่ได้จากการไพโรไลซิสกระถินณรงค์ที่ 550 องศาเซลเซียสจะระเหยเป็นไอผ่านปฏิกรณ์แบบท่อซึ่ง ภายในบรรจุตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้ทำการเตรียมจำนวน 0.2 กรัมบรรจุลงในปฏิกรณ์แบบท่อ โดยใช้อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาที่ 350 องศาเซลเซียส จากนั้นจะไหลผ่านส่วนคอนเดนเซอร์บางส่วนควบแน่นเป็นของเหลวแล้วจึงนำน้ำมันที่ได้ไปวิเคราะห์หาค่าความร้อนโดยใช้ Bomb Calorimeter และองค์ประกอบในน้ำมันชีวมวลโดยเครื่อง Gas Chromatography-Mass Spectrometry

ผลและวิจารณ์

องค์ประกอบของกระถินณรงค์จาก การวิเคราะห์แบบละเอียด (ultimate analysis)

วิเคราะห์องค์ประกอบของธาตุด้วยเครื่อง elemental analysis analyzer เพื่อหาร้อยละองค์ประกอบของไม้กระถินณรงค์ ประกอบด้วยธาตุคาร์บอน(C) ไฮโดรเจน (H) ไนโตรเจน (N) ออกซิเจน (O) และซัลเฟอร์ (S) พบว่าไม้กระถินณรงค์มีปริมาณคาร์บอน 48.68% ไฮโดรเจน 6.40% ไนโตรเจน 1.21% ซัลเฟอร์ 0.37% และ ออกซิเจน 43.34% และเมื่อเปรียบเทียบกับต้นสบู่ดำ ช้างข้าวโพดและกากพลมนาวจากงานวิจัยของวรดาณ (2551) พบว่าอัตราส่วนของ H/C มีค่าใกล้เคียงกันคือประมาณ 1.54-1.58 เมื่อพิจารณาอัตราส่วนของ O/C พบว่าไม้กระถินณรงค์มีค่า 0.68 มีอัตราส่วนที่ต่ำกว่าเมื่อเทียบกับ ต้นสบู่ดำ ช้างข้าวโพดและกากพลมนาวที่ประมาณ 0.74-0.81 องค์ประกอบทางเคมีโดยเฉลี่ยสามารถแสดงเป็นสูตรอย่างง่ายได้ดังนี้ $\text{CH}_{1.58}\text{O}_{0.68}\text{N}_{0.02}$ และเมื่อพิจารณาที่ปริมาณออกซิเจนจะพบว่ามีปริมาณค่อนข้างสูงเมื่อเทียบกับต้นสบู่ดำ ช้างข้าวโพดและกากพลมนาวจึงต้องทำการปรับปรุงคุณภาพให้เหมาะสมกับการใช้งาน

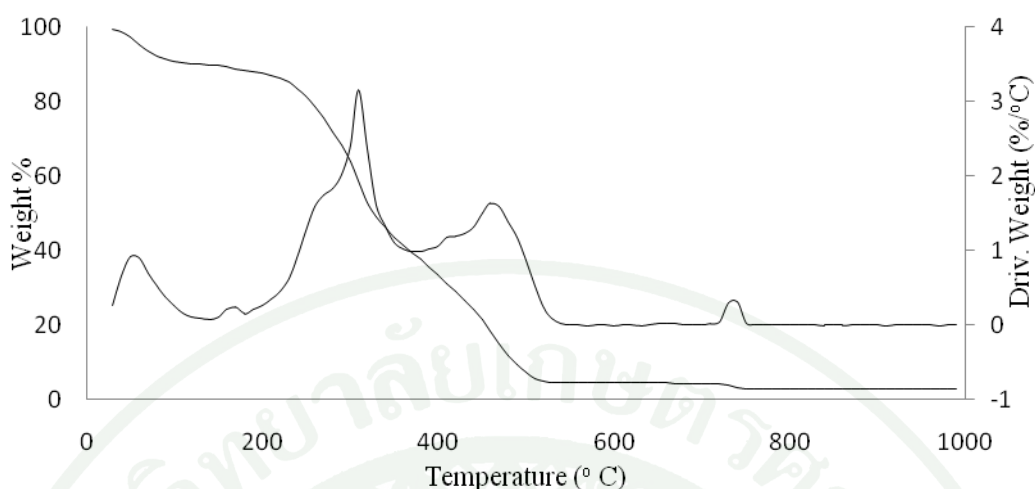
ตารางที่ 2 ผลการวิเคราะห์ธาตุองค์ประกอบแบบละเอียดด้วยเทคนิค elemental analysis ของไม้กระถินณรงค์

Elemental analysis	Ultimate analysis (wt%)			
	กระถินณรงค์ ¹	ต้นสบู่ดำ ¹	ช้างข้าวโพด ²	กากพลมนาว ²
C	48.68	44.65	46.43	46.47
H	6.40	5.86	6.00	5.95
N	1.21	1.14	1.10	1.91
S	0.37	0.13	0.10	0.11
O (diff.)	43.34	48.22	46.38	45.56
H/C molar ratio	1.58	1.58	1.55	1.54
O/C molar ratio	0.68	0.81	0.75	0.74
Empirical formula	$\text{CH}_{1.58}\text{O}_{0.68}\text{N}_{0.02}$	$\text{CH}_{1.50}\text{O}_{0.81}\text{N}_{0.02}$	$\text{CH}_{1.55}\text{O}_{0.75}\text{N}_{0.02}$	$\text{CH}_{1.54}\text{O}_{0.74}\text{N}_{0.04}$

1 งานวิจัยนี้, 2 วรดาณ (2551)

การสลายตัวทางความร้อนของกระถินณรงค์โดยเครื่อง Thermogravimetric Analyzer (TGA)

ในการไพโรไลซิสจำเป็นต้องหาการสลายตัวของสารตั้งต้นเพื่อที่จะสามารถเลือกอุณหภูมิในการไพโรไลซิสได้อย่างเหมาะสม ผลการวิเคราะห์ช่วงอุณหภูมิการสลายตัวของไม้กระถินณรงค์ด้วยเครื่อง Thermogravimetric Analyzer (TGA) โดยสารชีวมวลส่วนใหญ่ที่มีเฮมิเซลลูโลสเป็นองค์ประกอบเกิดการสลายที่อุณหภูมิ 220-350 องศาเซลเซียส เซลลูโลสสลายตัวที่อุณหภูมิ 325-375 องศาเซลเซียส และลิกนินสลายตัวที่อุณหภูมิ 200-700 องศาเซลเซียส (Uzun *et al.*, 2007) จากภาพที่ 9 แสดงให้เห็นการเปลี่ยนแปลงน้ำหนักของไม้กระถินณรงค์ด้วยความร้อน พบว่าการสลายตัวในช่วงเริ่มต้นจากอุณหภูมิห้องถึง 100 องศาเซลเซียสเป็นการระเหยของน้ำ ซึ่งมีประมาณ 10 เปอร์เซ็นต์ หลังจากนั้นเริ่มมีการสลายตัวอีกครั้งประมาณอุณหภูมิ 200-280 องศาเซลเซียสเป็นการสลายตัวของเฮมิเซลลูโลสและอุณหภูมิ 280-370 องศาเซลเซียสซึ่งเป็นการสลายตัวของเฮมิเซลลูโลสและลิกนินบางส่วนประมาณ 60 เปอร์เซ็นต์และตั้งแต่อุณหภูมิ 370-550 องศาเซลเซียสเป็นการสลายตัวของเซลลูโลสและลิกนินมีการสลายตัวประมาณ 25 เปอร์เซ็นต์ หลังจากนั้นมีการสลายตัวอีกครั้งที่อุณหภูมิประมาณ 700 องศาเซลเซียสซึ่งเป็นการสลายตัวของลิกนินที่เหลือปริมาณเล็กน้อย (5 เปอร์เซ็นต์) จากนั้นเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้นไม่มีการสลายตัวอีกของแข็งที่เหลือจากการสลายตัวนี้มีประมาณ 3 เปอร์เซ็นต์เป็นส่วนประกอบของสาร อนินทรีย์ที่เป็นองค์ประกอบของไม้กระถินณรงค์ และจากการสลายตัวด้วยเครื่อง TGA เพื่ออุณหภูมิที่เหมาะสมในการไพโรไลซิสพบว่าที่อุณหภูมิ 550 องศาเซลเซียสเหมาะสมที่จะใช้ในการไพโรไลซิสเพราะที่อุณหภูมินี้ ไม้กระถินณรงค์สามารถสลายตัวเกือบหมดเหลือเพียงปริมาณเล็กน้อยที่สลายตัวที่อุณหภูมิ 700 องศาเซลเซียส



ภาพที่ 9 เปอร์เซนต์น้ำหนักของไม้กระถินณรงค์ที่เนื่องจากการสลายตัวที่อุณหภูมิต่างๆ ในเครื่อง TGA อัตราการให้ความร้อน 5 องศาเซลเซียสต่อนาที ภายใต้บรรยากาศไนโตรเจน

ผลการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา

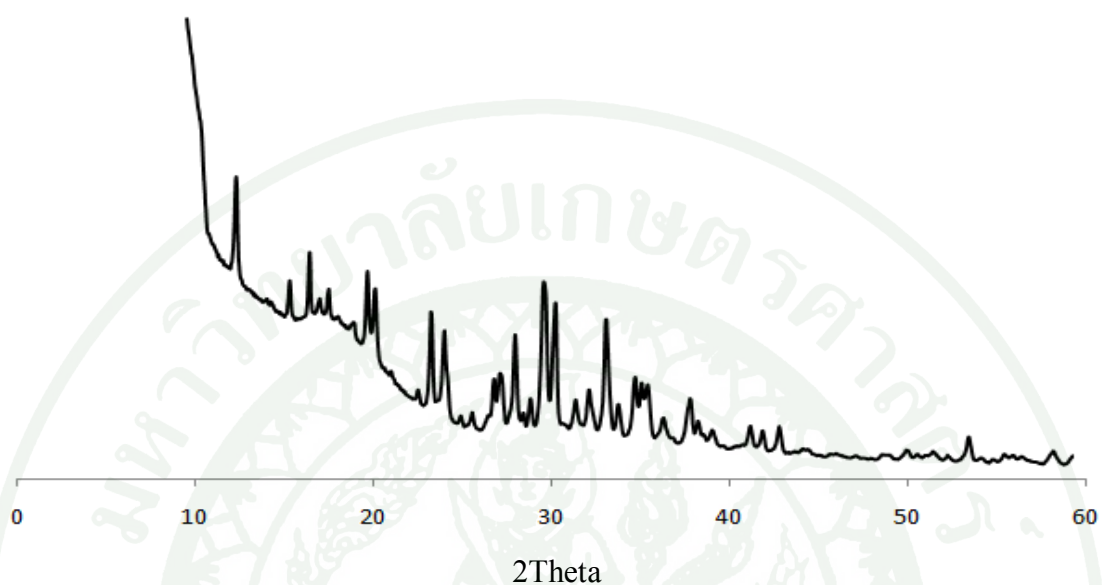
โครงสร้างผลึก

ซีโอไลต์ SUZ-4

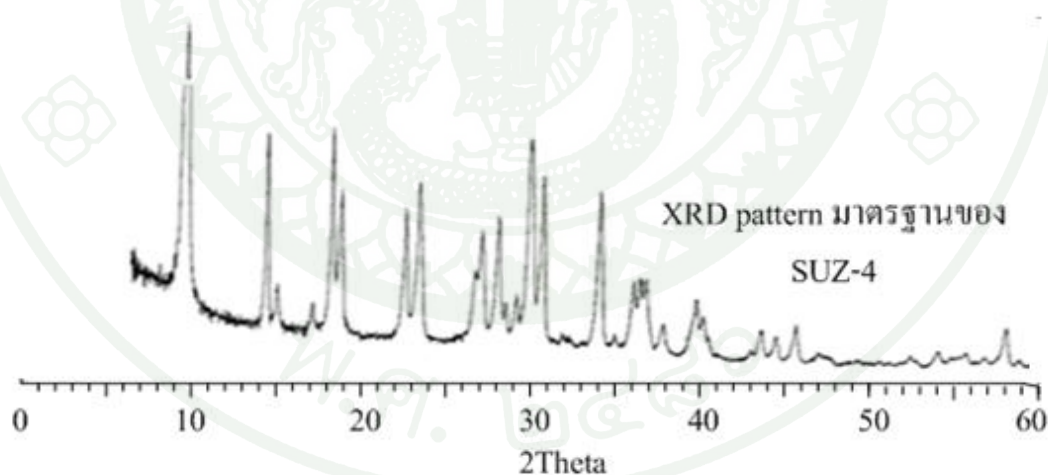
การสังเคราะห์ซีโอไลต์ชนิด SUZ-4 ที่อัตราส่วนโดยโมลของสารประกอบเจลเท่ากับ $21.2\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3:7.9\text{KOH}:2.6\text{TEAOH}:498.6\text{H}_2\text{O}$ ความดันเริ่มต้น 1 บรรยากาศ อุณหภูมิไฮโดรเทอร์มัล 150 องศาเซลเซียส ระยะเวลาไฮโดรเทอร์มัล 4 วัน และความเร็วในการกวนสารประกอบเจลเท่ากับ 250 รอบต่อนาที ตามวิธีของจิรวัดน์และไพศาล (2540) พบว่าสารที่ได้มีลักษณะเป็นอนุภาคสีขาวผงละเอียดและได้ทำการทดสอบโครงสร้างเพื่อยืนยันว่าสารประกอบที่สังเคราะห์ได้นั้นเป็นซีโอไลต์ชนิด SUZ-4 จึงวิเคราะห์โครงสร้างผลึกด้วยเทคนิค X-Ray Diffraction (XRD) และทำการเปรียบเทียบ Pattern ที่ได้กับ Pattern ของซีโอไลต์ชนิด SUZ-4 (ภาพที่ 11), Price *et al.* (2001) พบว่าผลิตภัณฑ์ที่ได้เป็นผลึก SUZ-4 จริง

เมื่อเปรียบเทียบผลที่ได้ดังภาพที่ 10 กับผลของ Price *et al.* (2001) ที่ใช้อ้างอิง กับผลที่ได้มีลักษณะคล้ายผลอ้างอิง มีพิกัดแปลกปลอมเพียงเล็กน้อยทราบได้จากพิกัดที่มุม 11 องศาซึ่งไม่มีที่

XRD pattern มาตรฐานจึงคาดว่าวัสดุที่สังเคราะห์เป็นซีโอไลต์ชนิด SUZ-4 มีความบริสุทธิ์สูง หลังจากนั้นจึงนำซีโอไลต์ที่สังเคราะห์ได้ไปโหลดตัวโปรโมเตอร์โลหะต่างๆต่อไป



ภาพที่ 10 XRD pattern ของซีโอไลต์ชนิด SUZ-4 ที่สังเคราะห์



ภาพที่ 11 XRD pattern ของซีโอไลต์ชนิด SUZ-4 ที่ใช้อ้างอิง

ที่มา: Prince *et al.* (2001)

ซีโอไลต์ ZSM-5

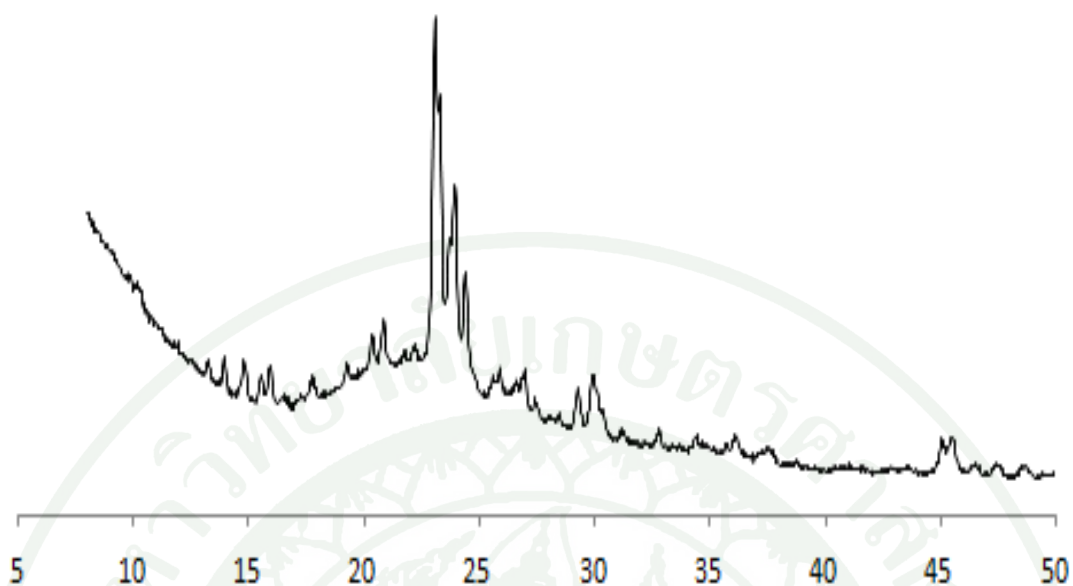
จากการสังเคราะห์ซีโอไลต์ ZSM-5 (เมตตาและคณะ, 2543) ที่อัตราส่วนโดยโมลของสารประกอบเจลเท่ากับ $3.25\text{Na}_2\text{O}:\text{Al}_2\text{O}_3:30\text{SiO}_2:958\text{H}_2\text{O}$ ความดันเริ่มต้น 1 บรรยากาศ อุณหภูมิไฮโดรเทอร์มัล 220 องศาเซลเซียส ระยะเวลาไฮโดรเทอร์มัล 18 ชั่วโมงพบว่าสารที่ได้มีลักษณะเป็นอนุภาคสีขาวผงละเอียดและได้ทำการทดสอบโครงสร้างเพื่อยืนยันว่าสารประกอบที่สังเคราะห์ได้นั้นเป็นซีโอไลต์ชนิด ZSM-5 จึงวิเคราะห์โครงสร้างผลึกด้วยเทคนิค X-Ray Diffraction (XRD) และนำ Pattern ที่ได้มา (ภาพที่ 12) เปรียบเทียบกับ Pattern ของซีโอไลต์ชนิด ZSM-5 (ภาพที่ 13) ที่ใช้อ้างอิงพบว่าผลิตภัณฑ์ที่ได้เป็นผลึก ZSM-5 จริง หลังจากนั้นจึงนำซีโอไลต์ที่สังเคราะห์ได้ไปโหลดตัวโปรโมเตอร์โลหะต่างๆต่อไป

ขนาดรูพรุนและพื้นที่ผิว

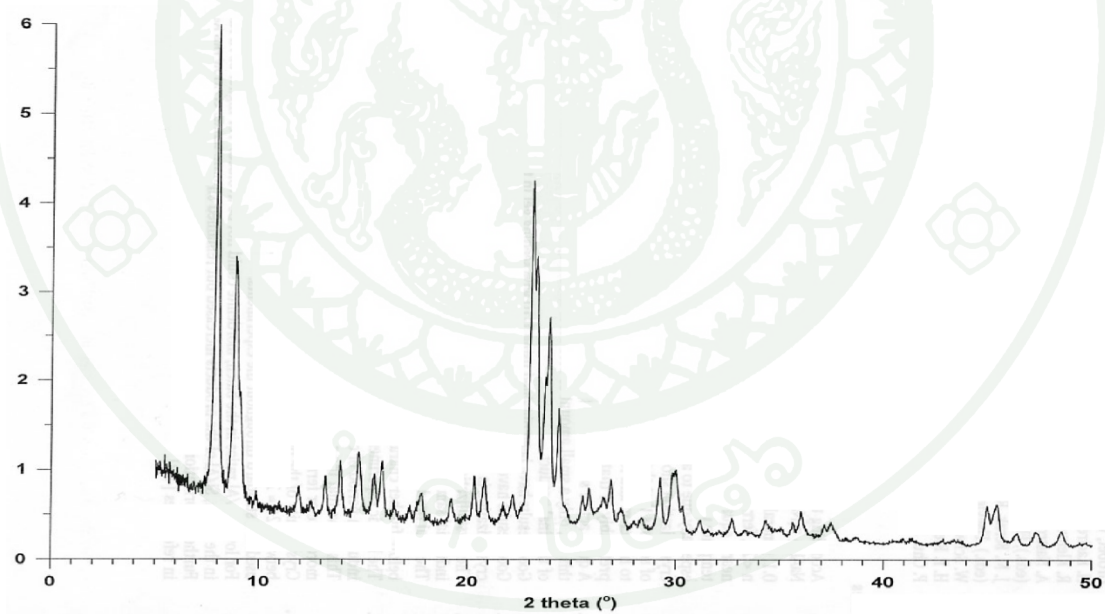
หลังจากทำการสังเคราะห์ซีโอไลต์ทั้งสองชนิดและได้ทำการทดสอบด้วยวิธี XRD เพื่อทดสอบโครงสร้างที่สังเคราะห์ได้แล้วจึงทำการทดสอบหาขนาดของรูพรุนและพื้นที่ผิวโดยวิธี nitrogen adsorption โดยใช้เทคนิค multi-point BET ดังแสดงในตารางที่ 3 พบว่าซีโอไลต์ทั้งสองชนิดที่สังเคราะห์ได้มีค่าพื้นที่ผิวน้อยกว่าค่าโดยทั่วไปซึ่งมักมีค่าพื้นที่ผิว 800-350 ตารางเมตรต่อกรัม (Asensi, 1999, Zho, 2009) ซึ่งค่าพื้นที่ผิวที่สังเคราะห์ได้ของ SUZ-4 เท่ากับ 196 ตารางเมตรต่อกรัม มีขนาดของรูพรุน 5.13 อังสตรอม และปริมาตรของรูพรุน 0.187 ลูกบาศก์เซนติเมตรต่อกรัม สำหรับ ZSM-5 โดยมีค่าพื้นที่ผิว 265 ตารางเมตรต่อกรัม มีขนาดของรูพรุนใกล้เคียงกับ SUZ-4 คือประมาณ 5.19 อังสตรอม และมีปริมาตรของรูพรุน 0.086 ลูกบาศก์เซนติเมตรต่อกรัม ตัวเร่งปฏิกิริยา SUZ-4 ที่สังเคราะห์ได้มีพื้นที่ผิวน้อยกว่า ZSM-5 และมีปริมาณรูพรุนมากกว่า

ตารางที่ 3 พื้นที่ผิว ขนาดรัศมีรูพรุนเฉลี่ยและปริมาตรของรูพรุนของซีโอไลต์ชนิด SUZ-4 และ ZSM-5

Zeolite	BET surface area (m^2/g)	Pore size($\text{\AA}$)	Pore volume (cc/g)
SUZ-4	196	5.13	0.187
ZSM-5	265	5.19	0.086



ภาพที่ 12 XRD pattern ของซีโอไลต์ชนิด ZSM-5 ที่สังเคราะห์



ภาพที่ 13 XRD pattern ของซีโอไลต์ชนิด ZSM-5 pattern มาตรฐาน

ที่มา: Ruiter (1992)

ปริมาณของธาตุที่ไหลอยู่ในตัวเร่งปฏิกิริยาสังเคราะห์

หลังจากทำการสังเคราะห์ซีโอไลต์SUZ-4 และ ZSM-5 และทำการทดสอบหาโครงสร้างผลึกแล้ว ทำการโหลดโลหะลงไปในซีโอไลต์ที่ ๒ ชนิดปริมาณที่โหลด 10 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักโลหะที่ใช้ประกอบไปด้วย Co, Mo, Fe และ Ni โดยใช้จากสาร $(\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O})$ 98 % wt จากบริษัท Univar $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 99 % wt จากบริษัท QReC และ $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 98 % wt จากบริษัท Univar และ $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 97 % จากบริษัท Unilab โดยทำการโหลดโลหะ 10 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักซึ่งทำการแสดงผลในตารางที่ 4

เมื่อเปรียบเทียบตัวรองรับ SUZ-4 และ ZSM-5 พบว่าเมื่อโหลดโลหะชนิดเดียวกันคือ Co และ Mo ลงไปค่าความร้อนของผลิตภัณฑ์ที่ได้จากตัวรองรับ SUZ-4 จะมากกว่าค่าความร้อนของ ZSM-5 และเมื่อเปรียบเทียบตัวโปรโมเตอร์ที่เหลือคือ Co/Mo/Fe และ Co/Mo/Ni พบว่าค่าความร้อนที่ได้เป็นไปในทิศทางเดียวกันคือ ตัวรองรับ SUZ-4 จะให้ค่าความร้อนของผลิตภัณฑ์สูงกว่าตัวรองรับ ZSM-5

เมื่อเปรียบเทียบปริมาณของตัวโลหะที่โหลดลงบนตัวรองรับทั้งสองชนิดคือSUZ-4 และ ZSM-5 พบว่าปริมาณของโลหะบนตัวรองรับ ZSM-5 (13-15%) มีปริมาณสูงกว่าโลหะบนตัวรองรับ SUZ-4 (10-12%) เช่นเมื่อเปรียบเทียบ Co/Mo บนตัวรองรับ SUZ-4 และ ZSM-5 มีปริมาณโลหะ 12.82 และ 10.82 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักและ 15.91 และ 15.21 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักตามลำดับปริมาณโลหะบนZSM-5 มากกว่าบน SUZ-4 แต่เมื่อพิจารณาค่าความร้อนที่ได้ พบว่า ค่าความร้อนที่ได้จาก Co/Mo-SUZ-4 มีค่าสูงกว่าค่าความร้อนที่ได้จาก Co/Mo-ZSM-5 แสดงให้เห็นว่าตัวรองรับที่ใช้มีผลมากกว่าปริมาณโลหะที่โหลดลงบนตัวซีโอไลต์

ได้ทำการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดต่างๆ โดยเติมโลหะ Co, Mo, Fe และ Ni ลงบนซีโอไลต์ SUZ-4 และ ZSM-5 ดังนี้ Co/Mo-SUZ-4, Co/Mo-ZSM-5, Co/Mo/Fe-SUZ-4, Co/Mo/Fe-ZSM-5, Co/Mo/Ni-SUZ-4 และ Co/Mo/Ni-ZSM-5 จากนั้นทำการทดสอบการเร่งปฏิกิริยาไอสารจากการไพโรไลซิส

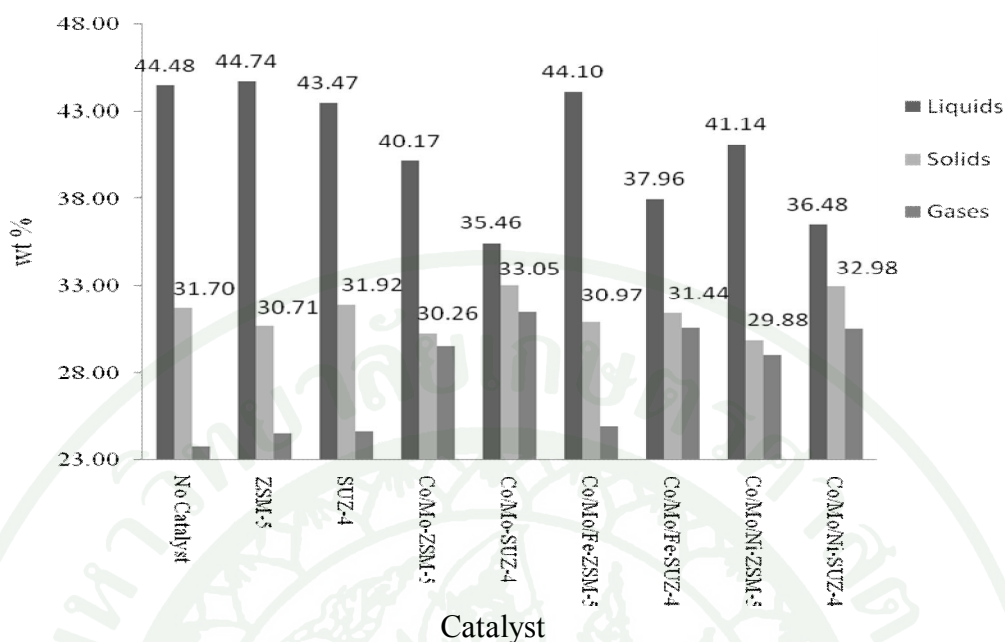
ตารางที่ 4 ปริมาณธาตุที่โหลดอยู่ในตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ชนิด SUZ-4 และ ZSM-5

Catalysts	Si	Al	K	Co	Mo	Fe	Ni
Co/Mo-SUZ-4	32.7	6	10.3	12.8	10.5	-	-
Co/Mo/Fe-SUZ-4	14.5	2.5	7.26	9.29	10.5	10.3	
Co/Mo/Ni-SUZ-4	25.4	4.7	8.65	11.5	11.7	-	12.4
Co/Mo-ZSM-5	36.6	2.6	-	15.9	15.2	-	-
Co/Mo/Fe-ZSM-5	38.4	2.9	-	15	13.5	13.9	-
Co/Mo/Ni-ZSM-5	36.2	2.8	-	13.4	13.9	-	15.2

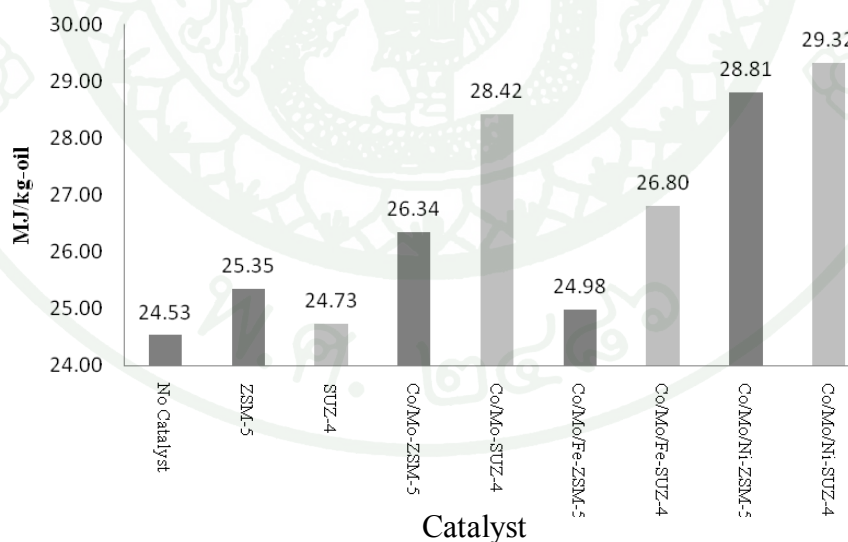
ผลของการไพโรไลซิสกระตุ้น ณ 550 องศาเซลเซียสเมื่อไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา

ผลได้ผลิตภัณฑ์

ผลของการไพโรไลซิสกระตุ้น ณ 550 องศาเซลเซียสเมื่อไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา พบว่าได้ปริมาณร้อยละผลได้ของของเหลว 44.48 เปอร์เซ็นต์ ของแข็ง 31.70 เปอร์เซ็นต์ แก๊ส 23.82 เปอร์เซ็นต์ และเมื่อเปรียบเทียบปริมาณร้อยละของเหลวที่ผ่านการปรับปรุงคุณภาพโดยตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดต่างๆพบว่า เมื่อปรับปรุงคุณภาพน้ำมันโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ SUZ-4 และ ZSM-5 พบว่าร้อยละผลได้ของของเหลวมีปริมาณใกล้เคียงกับตอนยังไม่ปรับปรุงคุณภาพคือ ประมาณ 43.5-44.5 โดย SUZ-4 ให้ปริมาณของเหลวน้อยกว่า ZSM-5 เปอร์เซ็นต์ส่วนปริมาณของแข็งนั้นมีค่าใกล้เคียงกันคือประมาณ 31-32 เปอร์เซ็นต์สามารถดูได้จากภาพที่ 10 และเมื่อเปรียบเทียบประสิทธิภาพในการแตกสลายโมเลกุล Co/Mo-SUZ-4, Co/Mo-ZSM-5, Co/Mo/Fe-SUZ-4, Co/Mo/Fe-ZSM-5, Co/Mo/Ni-SUZ-4 และ Co/Mo/Ni-ZEM-5 พบว่าปริมาณของเหลวที่ได้จากการไพโรไลซิสของ SUZ-4 และ metal-SUZ-4 จะมีปริมาณน้อยกว่าของ metal-ZSM-5 เมื่อเปรียบเทียบโลหะชนิดเดียวกัน แสดงให้เห็นว่า SUZ-4 และ metal-SUZ-4 มีประสิทธิภาพในการสลายโมเลกุลได้ดีกว่า ZSM-5 และ metal-ZSM-5 และเมื่อเปรียบเทียบกลุ่มของโลหะต่างๆพบว่า ประสิทธิภาพในการแตกสลายโมเลกุลของ Co/Mo/Ni ดีที่สุดรองลงมาคือ Co/Mo และ Co/Mo/Fe ตามลำดับ และเมื่อพิจารณาปริมาณของแข็งและแก๊สพบว่า ปริมาณของเหลวที่ลดลงกลายเป็นของแข็งและแก๊สที่เพิ่มขึ้น



ภาพที่ 14 ร้อยละผลได้ของไม้กระถินณรงค์ที่ได้จากการไพโรไลซิสที่ไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาและใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 550 องศาเซลเซียสที่อัตราการไหลของไนโตรเจน 200 มิลลิตอร์นาที่และอัตราการให้ความร้อน 1.6 องศาเซลเซียสต่อนาที่

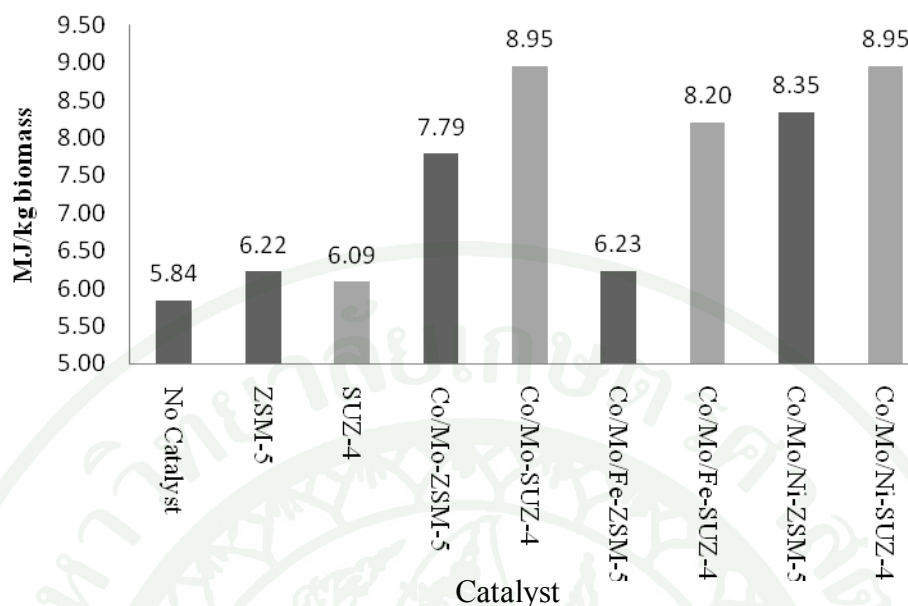


ภาพที่ 15 ค่าความร้อนที่ได้จากน้ำมันชีวมวลของไม้กระถินณรงค์ผ่านกระบวนการปรับปรุงคุณภาพด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 350 องศาเซลเซียส ภายใต้บรรยากาศไนโตรเจนที่ 200 มิลลิลิตรต่อนาที่

ค่าความร้อนของน้ำมันชีวภาพที่ผ่านการปรับปรุงคุณภาพ

ค่าความร้อนที่ได้แสดงในภาพที่ 15 แสดงการเปรียบเทียบระหว่างค่าความร้อนที่ได้จากการไพโรไลซิสของน้ำมันชีวภาพกับค่าความร้อนของน้ำมันชีวภาพที่ผ่านการปรับปรุงคุณภาพโดยตัวเร่งปฏิกิริยาต่างๆซึ่งประกอบไปด้วย ZSM-5, SUZ-4, Co/Mo-ZSM-5, Co/Mo-SUZ-4, Co/Mo/Fe-ZSM-5, Co/Mo/Fe-SUZ-4, Co/Mo/Ni-ZSM-5 และ Co/Mo/Ni-SUZ-4 พบว่า เมื่อไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาค่าความร้อนที่ได้มีค่า 24.53 เมกะจูลต่อกิโลกรัม และเมื่อใช้ซีโอไลต์ ZSM-5 และ SUZ-4 พบว่าค่าความร้อนของน้ำมันชีวภาพเพิ่มขึ้นไม่มากประมาณ 1 เมกะจูลต่อกิโลกรัม แต่เมื่อทำการโหลดโลหะลงบนซีโอไลต์ทั้งสองชนิดพบว่าทั้ง Co/Mo-ZSM-5 และ Co/Mo-SUZ-4 ทำให้น้ำมันที่ผ่านกระบวนการปรับปรุงคุณภาพแล้วมีค่าความร้อนเพิ่มขึ้นจาก 24.53 เมกะจูลต่อกิโลกรัม เป็น 26.34 และ 28.42 เมกะจูลต่อกิโลกรัมตามลำดับ ซึ่งพบว่าค่าความร้อนเพิ่มขึ้น 1.81 และ 3.89 เมกะจูลต่อกิโลกรัมตามลำดับแสดงว่า Co/Mo-SUZ-4 มีประสิทธิภาพในการเพิ่มค่าความร้อนได้ดีกว่า Co/Mo-ZSM-5 ซึ่งเกิดจากการเติมโซ่กิ่งได้ดีกว่าเกิดการรีฟอร์มมิ่งและเกิดปฏิกิริยาไฮโดรแครกกิงของพาราฟินให้เป็นวงแหวนและปฏิกิริยาดีไฮโดรจีเนชันดีไฮโดรเจนออกจากวงแหวน ทำให้ได้สารประกอบอะโรแมติก หลังจากนั้นทำการทดลองโดยโหลด Fe เข้าไปเพื่อต้องการเพิ่มความสามารถในการเกิดปฏิกิริยาดีไฮโดรจีเนชัน แล้วทำการทดสอบประสิทธิภาพของ Co/Mo/Fe-ZSM-5 และ Co/Mo/Fe-SUZ-4 พบว่าค่าความร้อนที่ได้ 24.98 และ 26.80 เมกะจูลต่อกิโลกรัมตามลำดับพบว่าค่าความร้อนเพิ่มขึ้นเพียงเล็กน้อยประมาณ 0.54 และ 2.27 เมกะจูลต่อกิโลกรัม ตามลำดับซึ่งค่าที่ได้น้อยกว่าค่าความร้อนของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ไม่โหลด Fe เข้าไปแสดงว่า Fe ไปทำให้เกิดปฏิกิริยาการเติมไฮโดรเจนแทนการดีไฮโดรเจนออก แต่เมื่อทำการเปลี่ยนเป็นการโหลด Ni เข้าไปแทน Co/Mo/Ni-ZSM-5 และ Co/Mo/Ni-SUZ-4 ค่าความร้อนที่ได้จากการปรับปรุงคุณภาพน้ำมันมีค่า 28.81 และ 29.32 เมกะจูลต่อกิโลกรัมตามลำดับพบว่าค่าความร้อนเพิ่มขึ้น 4.28 และ 5.00 เมกะจูลต่อกิโลกรัมตามลำดับ ซึ่ง Co/Mo/Ni-SUZ-4 เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ดีที่สุดในการทดลองนี้ ตัวโลหะ Ni นั้นนิยมใช้ในปฏิกิริยาไฮโดรจีเนชัน

เมื่อเปรียบเทียบค่าความร้อนในหน่วยของเมกะจูลต่อกิโลกรัมสารชีวมวลตั้งต้น พบว่าค่าความร้อนที่ได้มีแนวโน้มไปในทิศทางเดียวกับค่าความร้อนในหน่วยของเมกะจูลต่อกิโลกรัม น้ำมันชีวมวลแต่พบว่าเมื่อคำนวณค่าความร้อนของ Co/Mo-SUZ-4 และ Co/Mo/Ni-SUZ-4 ในหน่วยของกิโลกรัมชีวมวลจะมีค่าเท่ากับ 8.95 เมกะจูลต่อกิโลกรัมชีวมวล สามารถดูได้จากภาพที่ 16



ภาพที่ 16 ค่าพลังงานความร้อนที่ได้จากกระบวนการปรับปรุงคุณภาพน้ำมันโดยแสดงในหน่วยของน้ำ หนักชีวมวลดิบ

ผลการวิเคราะห์องค์ประกอบน้ำมัน โดยเครื่อง Gas Chromatography Massspectrometer (GC-MS)

เมื่อเปรียบเทียบระหว่างการไพโรไลซิสไม้กระถินณรงค์ที่ไม่ผ่านการปรับปรุงคุณภาพน้ำมันที่อุณหภูมิ 550 องศาเซลเซียสพบว่าได้ผลิตภัณฑ์ส่วนใหญ่เป็นอนุพันธ์ของเบนซีน เปรียบเทียบกับผลิตภัณฑ์ที่ไม่ได้ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยากับที่ได้ปรับปรุงคุณภาพโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Co/Mo/Ni-SUZ-4 (ซึ่งให้ค่าความร้อนสูงสุด) พบว่าปริมาณฟีนอลจาก 4.21 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก เพิ่มขึ้นเป็น 7.35 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักและปริมาณของฟีนอลเตตระเมทิลเพิ่มขึ้นจาก 4.21 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักเป็น 12.92 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก แสดงให้เห็นว่ามีการเติมกลุ่มของเมทิลเพิ่มมากขึ้นแสดงให้เห็นว่า Co/Mo/Ni-SUZ-4 มีประสิทธิภาพสูงในการเติมโซ่กิ่งเข้าไปในสารประกอบอะโรแมติก และเมื่อเปรียบเทียบอนุพันธ์ต่างๆพบว่า น้ำมันชีวภาพมีอนุพันธ์อะโรแมติกเพิ่มมากขึ้น คือไดอนุพันธ์ของแนพทาลินมากขึ้นกว่ายังไม่ได้ผ่านการปรับปรุงคุณภาพ ดังข้อมูลในภาคผนวกที่ 10 และ 11 ส่วนโครมาโตกราฟของผลิตภัณฑ์แสดงในภาพภาคผนวกทั้ง 1 และ 2 ตามลำดับ

สรุปและข้อเสนอแนะ

สรุป

งานวิจัยนี้ศึกษาการปรับปรุงคุณภาพน้ำมันชีวภาพโดยตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้จากการไพโรไลซิสไม้กระถินณรงค์ผลิตภัณฑ์ที่ได้ประกอบไปด้วย น้ำมันชีวภาพ แก๊ส และของแข็งและทำการศึกษาผลที่ได้จากการปรับปรุงคุณภาพน้ำมันโดยตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะ Co, Mo, Fe และ Ni บนตัวรองรับ SUZ-4 และ ZSM-5 ได้ผลดังนี้

1. ธาตุองค์ประกอบของไม้กระถินณรงค์ที่ได้จากเครื่องวิเคราะห์ด้วยเครื่อง elemental analyzer ประกอบด้วยธาตุ ธาตุคาร์บอน(C) 48.68 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ไฮโดรเจน(H) 6.40 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ไนโตรเจน(N) 1.21 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ออกซิเจน(O) 43.34 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก และซัลเฟอร์(S) 0.37 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักและสูตรอย่างง่ายคือ $\text{CH}_{1.58}\text{O}_{0.68}\text{N}_{0.02}$
2. ผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการไพโรไลซิสไม้กระถินณรงค์ได้ผลิตภัณฑ์ของเหลว 44.48 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ผลิตภัณฑ์ของแข็ง 1.82 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก และผลิตภัณฑ์แก๊ส 23.82 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักเมื่อเปรียบเทียบกับเทียบปริมาณร้อยละของเหลวที่ผ่านการปรับปรุงคุณภาพโดยตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ SUZ-4 และ ZSM-5 พบว่าร้อยละผลได้ของของเหลวมีปริมาณใกล้เคียงกัน ก่อนปรับปรุงคุณภาพคือประมาณ 43.5-44.5 เปอร์เซ็นต์ ส่วนปริมาณของแข็งนั้นมีค่าใกล้เคียงกันคือประมาณ 31-32 เปอร์เซ็นต์
3. ประสิทธิภาพในการแตกสลายโมเลกุลระหว่างกลุ่มของ SUZ-4 และ ZSM-5, Co/Mo-SUZ-4, Co/Mo-ZSM-5 และ Co/Mo/Fe-SUZ-4 และ Co/Mo/Fe-ZSM-5 และ Co/Mo/Ni-SUZ-4, Co/Mo/Ni-ZEM-5 พบว่าปริมาณของเหลวที่ได้จากการไพโรไลซิสของ SUZ-4 และ metal-SUZ-4 จะมีปริมาณน้อยกว่าของ ZSM-5 และ metal-ZSM-5 แสดงว่ามีประสิทธิภาพในการสลายโมเลกุลได้ดีกว่า ZSM-5 และ metal-ZSM-5 กลุ่มของโลหะต่างๆพบว่าประสิทธิภาพในการแตกสลายโมเลกุลของ Co/Mo/Ni ดีที่สุดรองลงมาคือ Co/Mo และ Co/Mo/Fe ตามลำดับ

4. ค่าความร้อนที่ได้จากการไพโรไลซิสไม้กระถินณรงค์มีค่า 24.53 เมกะจูลต่อกิโลกรัม น้ำมันชีวมวลและเมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Co/Mo/Ni-SUZ-4 สามารถเพิ่มค่าความร้อนได้ 4.79 เมกะจูลต่อกิโลกรัม คือจาก 24.53 เป็น 29.42 เมกะจูลต่อกิโลกรัม

5. ประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาเมื่อเปรียบเทียบจากค่าความร้อนของน้ำมันชีวมวลเรียงลำดับจากมากไปหาน้อยได้ดังนี้ $\text{Co/Mo/Ni-SUZ-4} > \text{Co/Mo/Ni-ZSM-5} > \text{Co/Mo-SUZ-4} > \text{Co/Mo/Fe-SUZ-4} > \text{Co/Mo-ZSM-5} > \text{ZSM-5} > \text{Co/Mo/Fe-ZSM-5} > \text{SUZ-4}$ ตามลำดับ

6. ประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาเมื่อเปรียบเทียบค่าความร้อนของน้ำมันชีวมวลต่อน้ำหนักของสารชีวมวลเรียงลำดับจากมากไปหาน้อยได้ดังนี้ $\text{Co/Mo-SUZ-4} = \text{Co/Mo/Ni-SUZ-4} > \text{Co/Mo/Ni-ZSM-5} > \text{Co/Mo/Fe-SUZ-4} > \text{Co/Mo-ZSM-5} > \text{Co/Mo/Fe-ZSM-5} = \text{ZSM-5} > \text{SUZ-4}$ ตามลำดับ

7. ตัวเร่งปฏิกิริยา Co/Mo/Ni-SUZ-4 มีประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาการเติมหมู่แอลคิลลงในน้ำมันชีวมวลและช่วยเพิ่มปฏิกิริยาการเกิดวงอะโรแมติก

8. ตัวเร่งปฏิกิริยา Co/Mo/Ni-SUZ-4 และ Co/Mo-SUZ-4 มีประสิทธิภาพสูงสุดเมื่อเปรียบเทียบค่าความร้อนต่อน้ำมันชีวมวล

ข้อเสนอแนะ

1. ผลผลิตของเหลวที่ได้จากการไพโรไลซิสไม้กระถินณรงค์ค่อนข้างหนืด ควรที่จะผสมวัตถุดิบอื่นๆที่ทำให้ผลิตภัณฑ์ที่ได้มีความหนืดลดลง

2. ควรวิเคราะห์หาสมบัติทางเคมีอื่นๆเช่นการกลั่นลำดับส่วน เพื่อศึกษาเปอร์เซ็นต์ช่วงจุดเดือดของผลิตภัณฑ์ที่ได้

3. SUZ-4 และ ZSM-5 ที่สังเคราะห์ได้ไม่บริสุทธิ์ ควรใช้ที่บริสุทธิ์เพื่อบอกบทสรุปในรูปของ SUZ-4 และ ZSM-5 ได้

4. เปลี่ยน ZSM-5 เป็น HZSM-5 เพื่อใช้ให้อยู่ในรูปกรด

เอกสารและสิ่งอ้างอิง

กรมป่าไม้. กระทรวงเกษตรและสหกรณ์. 2536. การปลูกไม้ป่า. โครงการพัฒนาป่าชุมชน ส่วนป่าชุมชน สำนักส่งเสริมการปลูกป่า

วรดาณั้ มูลศรีแก้ว 2551 การผลิตน้ำมันชีวภาพจากขังข้าวโพด ต้นสบู่ดำ และกากผลมะนาว และปรับปรุงคุณภาพด้วยตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลบนถ่านกัมมันต์ที่ผลิตจากผลิตภัณฑ์ถ่านชาร์ วิทยานิพนธ์ปริญญาโท, มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์.

ปราโมทย์ ไชยเวช และ นุรักษ์ กฤษดานุรักษ์ 2543. ปีโตรเลียมเทคโนโลยี (Petroleum Technology). ครั้งที่1. ภาควิชาเคมีเทคนิค คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย กรุงเทพฯ.

ประเสริฐ เทียนนิมิตร ขวัญชัย สันทิพย์สมบูรณ์ และ ปานเพชร ชินินทร. 2544. เชื้อเพลิงเหลวและสารหล่อลื่น. บริษัท ซีเอ็ดยูเคชั่น จำกัด(มหาชน). กรุงเทพฯ.

รกรอง หอมหวาน. 2459. พลังงานทางเลือก (Alternative Energy). วิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี ปีที่ 20 ฉบับที่ 1 หน้า 5-6.

วิทยา เรืองพรวิสุทธิ. 2547. ปฏิกิริยาเร่ง เคมีเกี่ยวกับผิวปีโตรเลียม ครั้งที่1. สำนักพิมพ์ สส.ท., กรุงเทพฯ.

เมตา เจริญพานิช วุฒิชัย ใช้เทียมวงศ์ และอาสา ชินธรรมิตร 2543. การพัฒนากระบวนการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ชนิด ZSM-5 วิทยานิพนธ์ปริญญาโท, มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์

อัจฉรา วรตะขร. 2548. การสังเคราะห์ซีโอไลต์ชนิด ZSM-5 จากไดอะตอมไมต์. วิทยานิพนธ์ปริญญาโท, มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์

Asensi, M.A., M.A. Camblor and A. Martinez. 1999. **Microporous and Mesoporous Materials**. 28: 427 - 436.

Amit C. Gujar, Geoffrey L. Price. 2002., Synthesis of SUZ-4 in the K^+/TEA^+ system, **Microporous and Mesoporous Materials** 54: 201–205.

Kokotailo, G.T., S.L. Lawton and D. H. Olson. 1978. Structure of synthetic zeolite ZSM-5. **Nature**. 272: 437-438.

Bhatia, S. 1990. **Zeolite Catalysis: Principles and Applications**. CRC Press, New York.

Breck, D.W. 1974. **Zeolite Molecular Sieves: Structure, Chemistry and Use**. John Wiley & Sons, Inc., New York.

Dmitri, Lukyanov. 1999. Vladimir L. Zholobenko, John Dwyer, Sami A. Barri, Warren J. Smith, **J. Phys. Chem. B**, 103: 197-202.

Dyer, A. 1988. **An Introduction to Zeolite Molecular Sieves**. John Wiley & Sons, Ltd., Chichester.

Gujar, A.C. and G.L. Price. 2002. Synthesis of SUZ-4 in the K^+/TEA^+ System. **Microporous and Mesoporous Materials**. 54: 201-205.

Lukyanov, D.B., V.L. Zholobenko, J. Dwyer, S.A.I. Barri. and W.J. Smith. 1998. **J. Phys. Chem. B**, 103: 197 - 202.

Haibo Zhu, Zhicheng Liu, Dejin Kong, Yangdong Wang, Xiaohong Yuan, Zaiku Xie. 2009. **Journal of Colloid and Interface Science** 331: 432–438

Horne, P.A. and P.T. Williams. 1996. Influence of temperature on the products from the flash pyrolysis of biomass. **Fuel**. 75: 1051-1059.

M.A. Asensi, M. A. Camblor, A. Martinez. 1999. **Microporous and Mesoporous Materials** 28: 427-436.

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**.

R. de Ruiter, J. C. Jansen, H. van Bekkum. 1992. Synthesis of Microporous Materials, Vol. I, M. L. Occelli, H. E. Robson (eds.), Van Nostrand Reinhold, New York, p 167

Sensoz, S., I. Demiral and H. Ferdi Gercel. 2006. Olive bagasse (*Olea europea* L.) pyrolysis. **Bioresource Technology**. 97: 429-436.

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.





ภาคผนวก ก

การคำนวณปริมาณสารตั้งต้นที่ใช้ในการเตรียมสารประกอบเจลในการสังเคราะห์
ซีโอไลต์ชนิดSUZ-4

ตารางผนวกที่ ก1 สูตรโมเลกุล ความบริสุทธิ์ และน้ำหนักโมเลกุลของสารตั้งต้นที่ใช้ในการสังเคราะห์ซีโอไลต์ชนิด SUZ-4

สารตั้งต้น	สูตรโครงสร้าง	เปอร์เซ็นต์ต์โดยน้ำหนัก	น้ำหนักโมเลกุล
สารโครงสร้าง (TEAOH)	$(C_2H_5)_4NOH$	35.00	147.26
โพแทสเซียมไฮดรอกไซด์	KOH	85.00	56.11
อะลูมิเนียม (Al)	Al	99.70	26.98
ซิลิกาโซล (SiO_2)	SiO_2	40.00	60.08
คอปเปอร์ไนเตรด ไตรไฮเดรต	$Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$	99.50	241.60
แอมโมเนียมโมลิบเดต เตตระไฮเดรต	$(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$	99.00	1235.86
นิกเกิลไนเตรด เฮกซะไฮเดรต	$Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	97.00	290.81
ไอรอน III ไนเตรด	$Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$	97.00	404.00
โนนะไฮเดรต			

1. ตัวอย่างการคำนวณซิลิกาโซลที่ใช้ในการเตรียมสารประกอบเจล

เงื่อนไข ต้องการซิลิกาออกไซด์ 18 กรัม
ซิลิกาโซล Y กรัม

การคำนวณ

ซิลิกาโซลมีความบริสุทธิ์ 40% ต้องการซิลิกาออกไซด์ 18 กรัม ดังนั้นจึงต้องใช้ ซิลิกาโซล $18/0.4 = 45$ กรัม คิดเป็นกรัมโมลเท่ากับ $18/60.08 = 0.2996$ กรัมโมล

2. ตัวอย่างการคำนวณปริมาณสารกำหนดโครงสร้าง (TEAOH) ที่ใช้ในการเตรียมสารประกอบเจล

เงื่อนไข ซิลิกาโซล 45 กรัม
สารกำหนดโครงสร้าง(TEAOH) ที่ต้องใช้เท่ากับ X กรัม

การคำนวณ

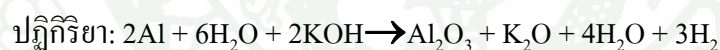
จากอัตราส่วนโดยโมลของสารกำหนดโครงสร้างต่ออะลูมินาเท่ากับ 2.6 และสารกำหนดโครงสร้าง (TEAOH) บริสุทธิ์ 35% สามารถคำนวณปริมาณสารกำหนดโครงสร้างที่ใช้ได้ดังนี้

$$\begin{array}{rcl}
 \text{TEAOH} & : & \text{SiO}_2 \\
 2.6 & : & 21.2 \\
 X & : & 0.2996 \rightarrow X = 0.0367 \text{ กรัม} \\
 \text{โมล} & & \\
 X & = & 0.0367 \times 147.26 \times (1/0.35) = 15.441 \text{ กรัม}
 \end{array}$$

ดังนั้นต้องใช้สารกำหนดโครงสร้าง(TEAOH) บริสุทธิ์ 35% ปริมาณ 15.441 กรัม มีน้ำผสมอยู่เท่ากับ 15.441×0.65 เท่ากับ 10.0366 กรัม

3. ตัวอย่างการคำนวณปริมาณสารตั้งต้นที่ใช้ในการเตรียมสารละลายโพแทสเซียมอะลูมิเนต

เงื่อนไข



กำหนดให้ใช้ซิลิกาออกไซด์(SiO_2) 18 กรัม $\rightarrow 18/60.08 = 0.2996$ กรัมโมล

การคำนวณ

ในการสังเคราะห์ซีโอไลต์ชนิด SUZ-4 กำหนดให้อัตราส่วนโดยโมลของ ซิลิกาต่ออะลูมินาเท่ากับ 21.2 ดังนั้นสามารถคำนวณปริมาณผงอะลูมินัมที่ใช้ในการเตรียมสารละลายโพแทสเซียมอะลูมิเนตได้ดังนี้

$$\begin{array}{rcl}
 21.2\text{SiO}_2 & : & \text{Al}_2\text{O}_3 \\
 0.2996 & : & 0.01412
 \end{array}$$

ต้องใช้ $\text{Al}_2\text{O}_3 = 0.01412$ กรัมโมล จากปฏิกิริยาในการเตรียมสารละลายโพแทสเซียมอะลูมิเนตต้องใช้ผงอะลูมินัม (Al) 2 โมลในการทำปฏิกิริยาเพื่อให้ได้อะลูมินัมออกไซด์ (Al_2O_3) 1 โมล

$$\begin{array}{ccc} 2\text{Al} & : & \text{Al}_2\text{O}_3 \\ 0.02824 & : & 0.01412 \end{array}$$

ดังนั้นที่อัตราส่วนโดยโมลของซิลิกาต่ออะลูมินาเท่ากับ 21.2 ต้องใช้ผงอะลูมินัม Al บริสุทธิ์ $99.7\% = 0.02824 \times 0.997 \times 26.98 = 0.7596$ กรัม

จากอัตราส่วนโดยโมลของโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ต่ออะลูมินาเท่ากับ 7.9 และปฏิกิริยาการเกิดสารละลายโพแทสเซียมอะลูมิเนตต้องใช้โพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ KOH บริสุทธิ์ 85% จำนวน 2 โมล ดังนั้นสามารถคำนวณปริมาณโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ที่ใช้ได้ดังนี้

$$2 \times 7.9 \times 0.01412 \times 0.85 \times 56.11 = 10.640 \text{ กรัม}$$

จากอัตราส่วนโดยโมลของน้ำต่ออะลูมินาเท่ากับ 498.6 และปฏิกิริยาการเกิดสารละลายโพแทสเซียมอะลูมิเนตใช้น้ำ จำนวน 2 โมล ดังนั้นสามารถคำนวณปริมาณน้ำที่ใช้ได้ดังนี้

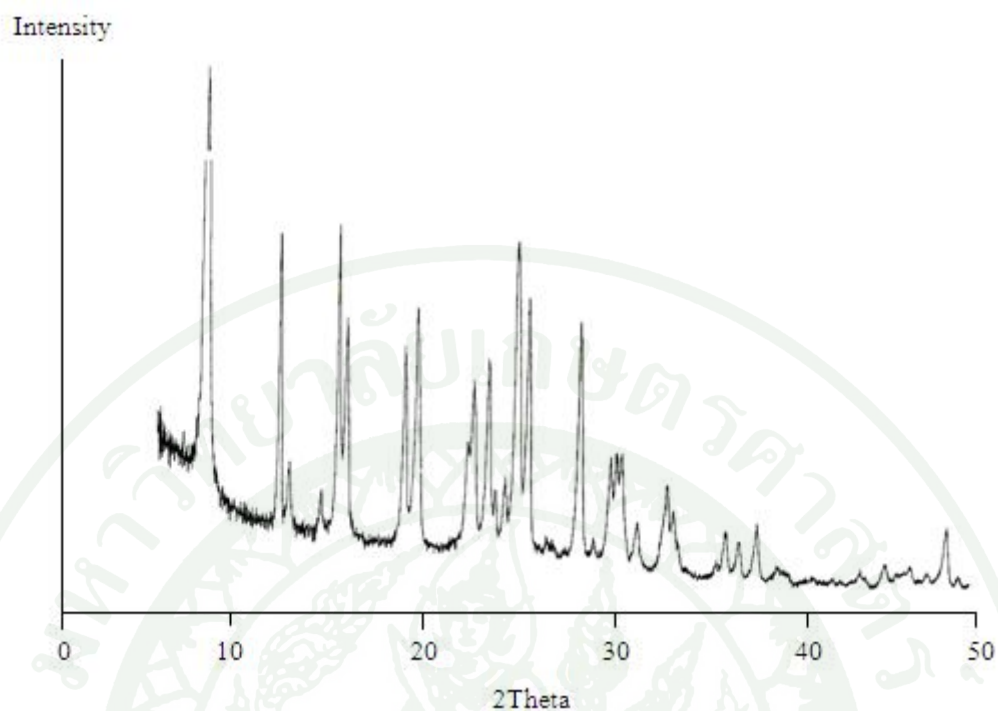
$$\begin{array}{ccc} \text{H}_2\text{O} & : & \text{Al}_2\text{O}_3 \\ 498.6 & : & 1 \\ x & : & 0.01412 \end{array} \rightarrow x = 7.040 \text{ กรัมโมล}$$

น้ำทั้งหมดในการทำปฏิกิริยาเท่ากับ $7.040 \times 2 \times 18.01 = 253.581$ กรัม น้ำจากซิลิกาโซลเท่ากับ $45 \times 0.6 = 27$ กรัม และน้ำจากสารกำหนดโครงสร้าง (TEOH) = 10.0366 กรัม ดังนั้นต้องใช้น้ำในขั้นตอนการเตรียมสารละลายโพแทสเซียมอะลูมิเนตปริมาณ $253.281 - 10.0366 - 27$ เท่ากับ 216.244 กรัม



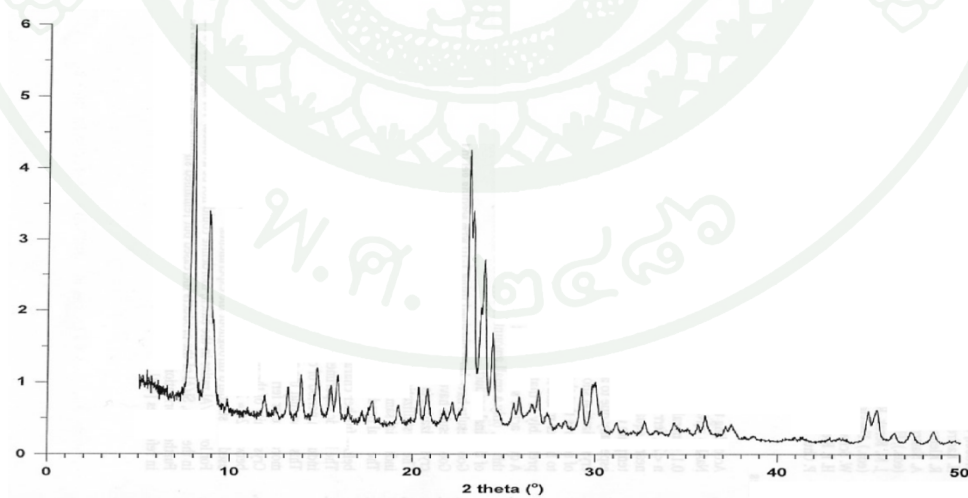
ภาคผนวก ข

XRD pattern มาตรฐานของซีโอไลต์ชนิด SUZ-4, ZSM-5



ภาพผนวกที่ ข1 XRD pattern มาตรฐานของซีโอไลต์ชนิด SUZ-4

ที่มา: Price *et al.* (2001)



ภาพผนวกที่ ข2 XRD pattern มาตรฐานของซีโอไลต์ชนิด ZSM-5

ที่มา: Ruiter (1992)



Date: 02/20/2011

Page 1

Quantachrome Corporation
Quantachrome Autosorb Automated Gas Sorption System Report
Autosorb for Windows®

Sample ID	337				
Description	suz4				
Comments					
Sample Weight	0.0308 g				
Adsorbate	NITROGEN	Outgas Temp	200.0 °C	Operator	TOME
Cross-Sec Area	16.2 Å ² /molecule	Outgas Time	15.0 hrs	Analysis Time	513.4 min
NonIdeality	6.580E-05	P/Po Toler	0	End of Run	12/23/2010 18:00
Molecular Wt	28.0134 g/mol	Equil Time	3	File Name	APD1.RAW
Station #	1	Bath Temp.	77.35	PC SW Version	1.24

AREA-VOLUME-PORE SIZE SUMMARY

SURFACE AREA DATA

Multipoint BET.....	5.319E+01	m ² /g
Single Point BET.....	5.185E+01	m ² /g
Langmuir Surface Area.....	6.659E+01	m ² /g
BJH Method Cumulative Adsorption Surface Area.....	1.786E+02	m ² /g
BJH Method Cumulative Desorption Surface Area.....	7.757E+01	m ² /g
DH Method Cumulative Adsorption Surface Area.....	1.962E+02	m ² /g
DH Method Cumulative Desorption Surface Area.....	7.972E+01	m ² /g
t-Method External Surface Area.....	5.319E+01	m ² /g
t-Method Micro Pore Surface Area.....	0.000E+00	m ² /g
DR Method Micro Pore Area.....	4.168E+01	m ² /g

PORE VOLUME DATA

Total Pore Volume for pores with Diameter less than 5689.1 Å at P/Po = 0.99663.....	1.692E-01	cc/g
BJH Method Cumulative Adsorption Pore Volume.....	1.875E-01	cc/g
BJH Method Cumulative Desorption Pore Volume.....	1.717E-01	cc/g
DH Method Cumulative Adsorption Pore Volume.....	1.847E-01	cc/g
DH Method Cumulative Desorption Pore Volume.....	1.677E-01	cc/g
t-Method Micro Pore Volume.....	0.000E+00	cc/g
DR Method Micro Pore Volume.....	1.481E-02	cc/g
HK Method Cumulative Pore Volume.....	2.061E-02	cc/g
SF Method Cumulative Pore Volume.....	2.114E-02	cc/g

PORE SIZE DATA

Average Pore Diameter.....	1.273E+02	Å
BJH Method Adsorption Pore Diameter (Mode).....	5.132E+00	Å
BJH Method Desorption Pore Diameter (Mode).....	1.408E+01	Å
DH Method Adsorption Pore Diameter (Mode).....	5.132E+00	Å
DH Method Desorption Pore Diameter (Mode).....	1.408E+01	Å
DR Method Micro Pore Width	4.024E+01	Å
DA Method Pore Diameter (Mode).....	1.800E+01	Å
HK Method Pore Width (Mode).....	5.325E+00	Å
SF Method Pore Diameter (Mode).....	9.228E+00	Å

DATA REDUCTION PARAMETERS

Thermal Transpiration : OFF
Last Po Acquired 777.19 mm Hg
MaxiDose : ON
Initial Fill : OFF
DoseWizard : OFF

BJH/DH Moving Average Size : 1

Interaction Constant (K) 2.9600 nm³ x kJ/mol

ภาพผนวกที่ 1 ข้อมูลจากการวิเคราะห์การหาพื้นที่แบบ BET ของ SUZ-4

Date: 02/20/2011

Page 1

Quantachrome Corporation
Quantachrome Autosorb Automated Gas Sorption System Report
Autosorb for Windows®

Sample ID	338				
Description	ZSMS				
Comments					
Sample Weight	0.0447 g				
Adsorbate	NITROGEN	Outgas Temp	200.0 °C	Operator	TOME
Cross-Sec Area	16.2 Å ² /molecule	Outgas Time	15.0 hrs	Analysis Time	595.7 min
NonIdeality	6.580E-05	P/Po Toler	0	End of Run	12/24/2010 19:1
Molecular Wt	28.0134 g/mol	Equil Time	3	File Name	APD2.RAW
Station #	1	Bath Temp.	77.35	PC SW Version	1.24

AREA-VOLUME-PORE SIZE SUMMARY

SURFACE AREA DATA

Multipoint BET.....	1.126E+02	m ² /g
Single Point BET.....	1.122E+02	m ² /g
Langmuir Surface Area.....	1.544E+02	m ² /g
BJH Method Cumulative Adsorption Surface Area.....	2.522E+02	m ² /g
BJH Method Cumulative Desorption Surface Area.....	6.923E+01	m ² /g
DH Method Cumulative Adsorption Surface Area.....	2.655E+02	m ² /g
DH Method Cumulative Desorption Surface Area.....	7.276E+01	m ² /g
t-Method External Surface Area.....	6.415E+01	m ² /g
t-Method Micro Pore Surface Area.....	4.848E+01	m ² /g
DR Method Micro Pore Area.....	1.265E+02	m ² /g

PORE VOLUME DATA

Total Pore Volume for pores with Diameter less than 4162.5 Å at P/Po = 0.99538.....	8.664E-02	cc/g
BJH Method Cumulative Adsorption Pore Volume.....	8.558E-02	cc/g
BJH Method Cumulative Desorption Pore Volume.....	5.685E-02	cc/g
DH Method Cumulative Adsorption Pore Volume.....	8.518E-02	cc/g
DH Method Cumulative Desorption Pore Volume.....	5.656E-02	cc/g
t-Method Micro Pore Volume.....	2.588E-02	cc/g
DR Method Micro Pore Volume.....	4.494E-02	cc/g
HK Method Cumulative Pore Volume.....	5.198E-02	cc/g
SF Method Cumulative Pore Volume.....	5.256E-02	cc/g

PORE SIZE DATA

Average Pore Diameter.....	3.077E+01	Å
BJH Method Adsorption Pore Diameter (Mode).....	5.194E+00	Å
BJH Method Desorption Pore Diameter (Mode).....	1.676E+01	Å
DH Method Adsorption Pore Diameter (Mode).....	5.194E+00	Å
DH Method Desorption Pore Diameter (Mode).....	1.676E+01	Å
DR Method Micro Pore Width	2.304E+01	Å
DA Method Pore Diameter (Mode).....	1.300E+01	Å
HK Method Pore Width (Mode).....	5.625E+00	Å
SF Method Pore Diameter (Mode).....	9.782E+00	Å

DATA REDUCTION PARAMETERS

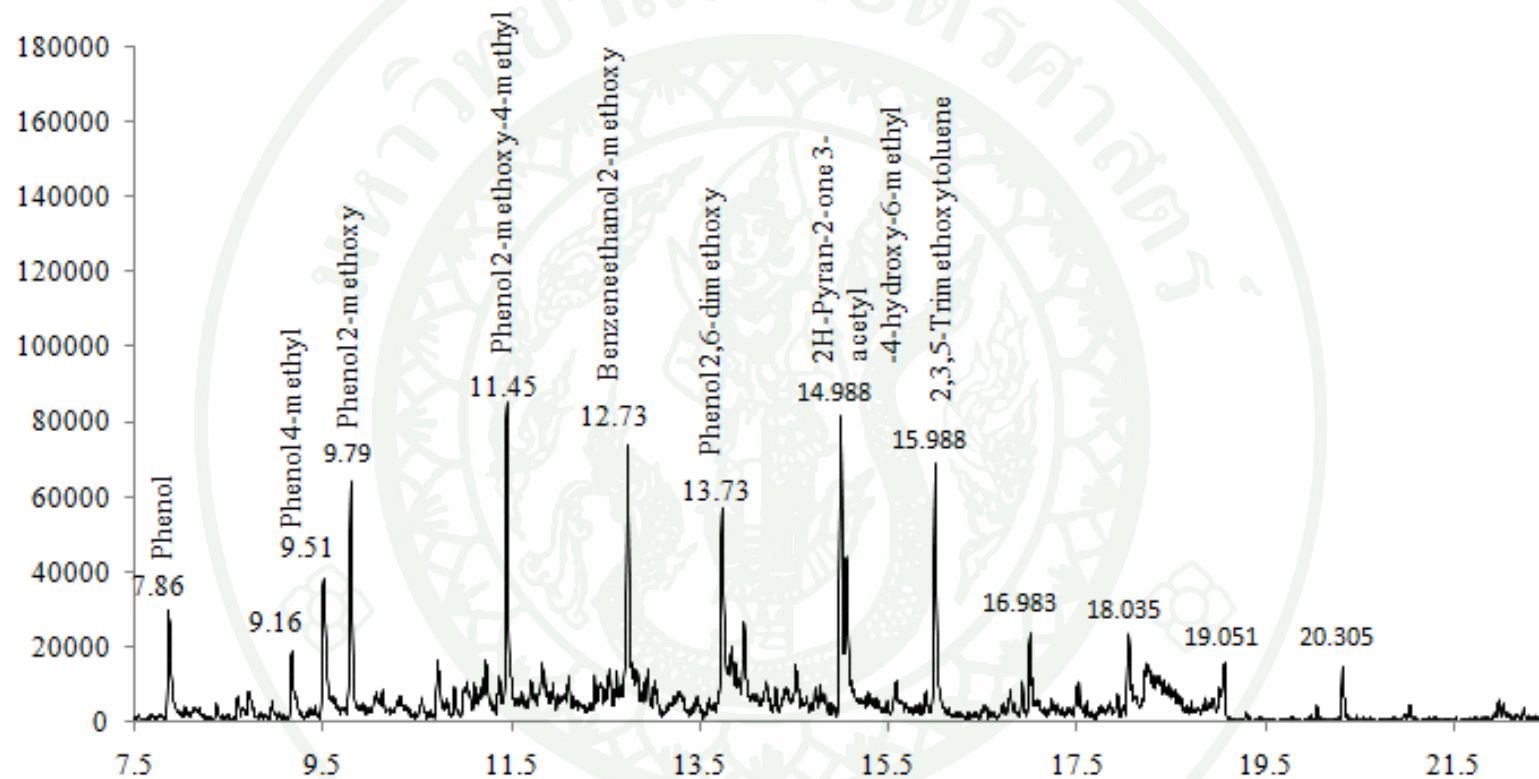
Thermal Transpiration : OFF
Last Po Acquired 776.28 mm Hg
MaxiDose : ON
Initial Fill : OFF
DoseWizard : OFF

BJH/DH Moving Average Size : 1

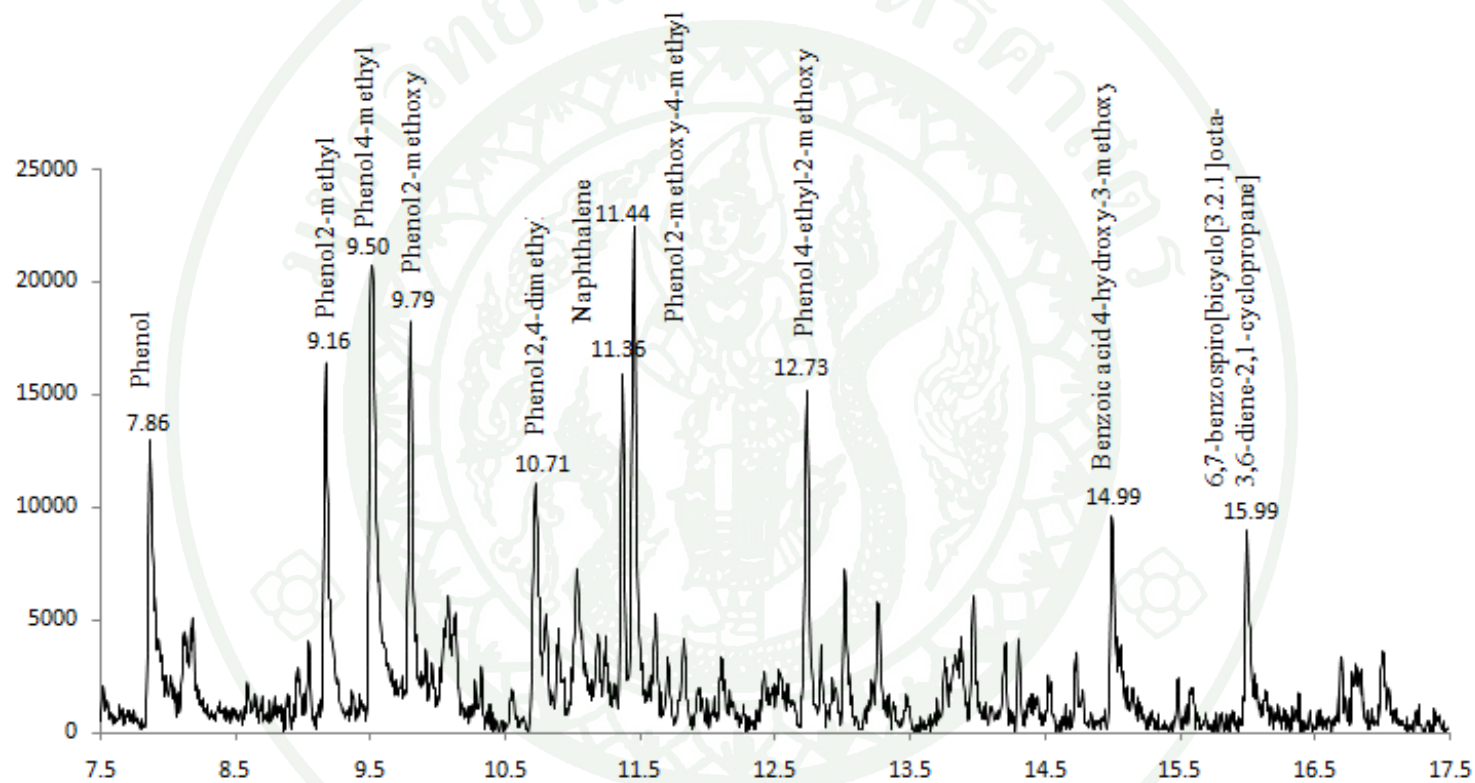
Interaction Constant (K) 2.9600 nm³ x kJ/mol

ภาพผนวกที่ ค2 ข้อมูลจากการวิเคราะห์การหาพื้นที่แบบBET ของ ZSM-5





ภาพผนวกที่ 1 โครมาโตกราฟของผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการไพโรไลซิสไม้กระถินณรงค์ที่อุณหภูมิ 550 องศาเซลเซียสภายใต้บรรยากาศไนโตรเจนที่อัตราเร็ว 200 ลูกบาศก์เซนติเมตรต่อนาทีจากเครื่อง GC-MS



ภาพผนวกที่ 2 โครมาโตกราฟของผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการไพโรไลซิสและผ่านการปรับปรุงคุณภาพน้ำมันด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา Mo/Ni-SUZ-4 ที่อุณหภูมิ 350 องศาเซลเซียสภายใต้บรรยากาศไนโตรเจนที่อัตราเร็ว 200 ลูกบาศก์เซนติเมตรต่อนาทีจากเครื่อง GC-MS

ตารางผนวกที่ 1 รายละเอียดของสารในน้ำมันชีวมวลฟอสฟอรัสอินทรีย์ที่ได้จากการไพโรไลซิสไม้
กระถินณรงค์ที่อุณหภูมิ 550 องศาเซลเซียส ภายใต้บรรยากาศไนโตรเจนที่ 200
มิลลิลิตรต่อนาทีจากเครื่อง GC-MS

สารผลิตภัณฑ์	ปริมาณ % พื้นที่
1.Phenol	4.211
2.Benzene 1-methoxy-4-methyl	0.585
3.Cyclotene	1.389
4.Phenol 2-methyl	2.766
5.Phenol 4-methyl	7.145
6.Phenol 2-methoxy	7.440
7.Phenol 2,4-dimethyl	2.421
8.Naphthalene	1.442
9.Phenol 2-methoxy-4-methyl	9.724
10.Benzene 2,4-dimethoxy-1-methyl	1.444
11.Benzeneethanol 2-methoxy	12.235
12.Phenol 2,6-dimethoxy	7.141
13.Phenol 2-methoxy-4-propyl	3.335
14.Phenol 2-methoxy-4-(2-propenyl)	2.138
15.2H-Pyran-2-one 3-acetyl-4-hydroxy-6-methyl	8.829
16.Phenol 2-methoxy-4-(1-propenyl)	6.122
17.pentadecene	2.118
18.Dodecanoic acid methyl ester	0.560
19.2,3,5-Trimethoxytoluene	8.158
20.Hexadecane	0.858
21.Phenol 2,6-methoxy-4-(2-propenyl)	1.118
22.5-Hydroxy-3-oxo-2-propionyl-1.gamma.-lactone-4-heptenoic acid	2.508
23.Phenol 2,6-dimethoxy-4-(2-propenyl)	2.793

ตารางผนวกที่ ง1 (ต่อ)

สารผลิตภัณฑ์	ปริมาณ % พื้นที่
24.Octadecane	0.756
25.Pentadecanoic acid 14-methyl-,methyl ester	1.197
26.Tetratriacontane	0.377
27.Heneicosane	0.546
28.Heptadecanoic acid 16-methyl-,methyl ester	0.353

ตารางผนวกที่ ง2 รายละเอียดของสารในน้ำมันชีวมวลเฟสสารอินทรีย์ที่ได้จากการไพโรไลซิสไม้กระถินณรงค์ที่อุณหภูมิ 550 องศาเซลเซียสภายใต้บรรยากาศไนโตรเจนที่ 200 มิลลิลิตรต่อนาทีและทำการปรับปรุงคุณภาพน้ำมันโดยตัวเร่งปฏิกิริยา Co/Mo/Ni-SUZ-4 ที่อุณหภูมิ 350 องศาเซลเซียส

สารผลิตภัณฑ์	ปริมาณ% พื้นที่
2. Benzene 1,2,3 trimethyl	1.743
3. Benzene 1-propynyl	0.967
4. Phenol 2-methyl	7.246
5. Phenol 4-methyl	12.923
6. Phenol 2-methoxy	7.138
7. Phenol 2,6-dimethyl	3.236
8. Benzofuran 2-methyl	1.740
9. Phenol 2,4-dimethyl	5.026
10. Benzene 1-butynyl	1.482
11. Triquinacene	1.639
12. Phenol 2,5-dimethyl	4.875
13. Phenol 2,6-dimethyl	1.395

ตารางผนวกที่ ๖2 (ต่อ)

สารผลิตภัณฑ์	ปริมาณ % พื้นที่
14. (1RS,2RS,3SR)-2,3-epoxy-1,2,4,4-tetramethyl-3-(3-methyl-2-cyclobutenyl)-1-cyclohexanol	1.249
15. Phenol 2-methoxy-4-methyl	8.705
16. Benzene 4-methoxy-1,2-dimethyl	1.635
17. Benzofuran 4,7-dimethyl	1.573
18. Benzene 1-ethyl-4-methoxy	1.032
19. Phenol 4-ethyl-2-methoxy	5.421
20. Naphthalene 1-methyl	2.341
21. Naphthalene 2-methyl	2.057
22. Phenol 2-methoxy-4-propyl	2.020
23. 1-pentadecene	1.137
24. Benzoic acid 4-hydroxy-3-methoxy	3.406
25. 6,7-benzospiro[bicyclo[3.2.1]octa-3,6-diene-2,1-cyclopropane]	3.091
26. 9H-Fluorene	1.822
27. Benzene 1-ethyl-3-(phenylmethyl)	1.133
28. 1-Tetradecanol	0.534
29. Dodecane 1,1-oxybis	0.360
30. 1-pentadecene	0.352
31. 10-Methylnonadecane	0.440

ประวัติการศึกษาและการทำงาน

ชื่อ-นามสกุล	นายวันมงคล อัมพันธ์
เลขประจำตัวนิต	5214502834
วัน เดือน ปีเกิด	8 พฤษภาคม 2530
ปัจจุบันศึกษาอยู่	ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์
ที่อยู่ปัจจุบัน	บ้านเลขที่ 60 ซอย กม.11 ถนนวิภาวดีรังสิต แขวงจตุจักร เขตจตุจักร กทม. 10900
E-mail	proton_i@hotmail.com