



ใบรับรองวิทยานิพนธ์

บัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์

วิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต (วิศวกรรมเคมี)

ปริญญา

วิศวกรรมเคมี

วิศวกรรมเคมี

สาขา

ภาควิชา

เรื่อง การผลิตไฮโดรเจนจากน้ำมันชีวภาพที่ผลิตจากกากถั่วเหลืองโดยตัวเร่งปฏิกิริยา Co-Ni บนตัวรองรับซีเรียมออกไซด์ขนาดนาโนเมตรซึ่งผลิตจากเทคนิคสเปรย์ไพโรไลซิส

Hydrogen Production from Pyrolysis Oil of Soybean by Catalytic Steam Reforming

Using Co-Ni over Cerium Oxide Nanoparticles Prepared by Spray Pyrolysis

นามผู้วิจัย นางสาวสุชาวดี รัตนบุรี

ได้พิจารณาเห็นชอบโดย

อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก

(รองศาสตราจารย์อภิญา ดวงจันทร์, Ph.D.)

อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม

(รองศาสตราจารย์ไพศาล คงคาอุย, Ph.D.)

อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม

(อาจารย์พิพัฒน์ พิเชษฐพงษ์, Ph.D.)

หัวหน้าภาควิชา

(รองศาสตราจารย์ผ่องแผ้ว พรหมวดี, Ph.D.)

บัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์รับรองแล้ว

(รองศาสตราจารย์กัญญา ธีระกุล, D.Agr.)

คณบดีบัณฑิตวิทยาลัย

วันที่ เดือน พ.ศ.

วิทยานิพนธ์

เรื่อง

การผลิตไฮโดรเจนจากน้ำมันชีวภาพที่ผลิตจากกากถั่วเหลืองโดยตัวเร่งปฏิกิริยา Co-Ni บนตัว
รองรับซีเรียมออกไซด์ขนาดนาโนเมตรซึ่งผลิตจากเทคนิคสเปรย์ไพโรไลซิส

Hydrogen Production from Pyrolysis Oil of Soybean by Catalytic Steam Reforming
Using Co-Ni over Cerium Oxide Nanoparticles Prepared by Spray Pyrolysis

โดย

นางสาวสุชาวดี รัตนบุรี

เสนอ

บัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์
เพื่อความสมบูรณ์แห่งปริญญาวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต (วิศวกรรมเคมี)

พ.ศ. 2552

สุชาติ รัตนบุรี 2552: การผลิตไฮโดรเจนจากน้ำมันชีวภาพที่ผลิตจากกากถั่วเหลืองโดย
ตัวเร่งปฏิกิริยา Co-Ni บนตัวรองรับซีเรียออกไซด์ขนาดนาโนเมตรซึ่งผลิตจาก
เทคนิคสเปรย์ไพโรไลซิส วิทยานิพนธ์วิทยาศาสตรมหาบัณฑิต (วิศวกรรมเคมี) สาขา
วิศวกรรมเคมี ภาควิชาวิศวกรรมเคมี อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก: รองศาสตราจารย์
อภิญญา ดวงจันทร์, Ph.D. 96 หน้า

งานวิจัยนี้เป็นการศึกษาการผลิตไฮโดรเจนจากน้ำมันชีวภาพที่ได้จากการไพโรไลซิสกาก
ถั่วเหลืองผ่านกระบวนการรีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำ (steam reforming) โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Co-Ni บน
ซีเรียออกไซด์นาโนเมตร (Co-Ni/CeO₂) ทำการไพโรไลซิส กากถั่วเหลืองที่บรรยากาศไนโตรเจน
อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส ผลิตภัณฑ์ของแข็ง ของเหลว และก๊าซ คิดเป็นร้อยละผลได้เท่ากับ 23.6, 48.0
และ 28.4 โดยน้ำหนัก ตามลำดับ ของเหลวที่ได้จากการไพโรไลซิสแบ่งเป็น 2 วัฏภาค คือ วัฏภาค
สารอินทรีย์ (organics phase) และ วัฏภาคส่วนที่ละลายน้ำ (aqueous phase) ซึ่งวัฏภาคส่วนที่ละลายน้ำ
นำมาใช้เป็นสารตั้งต้นในการผลิตไฮโดรเจน ทำการวิเคราะห์สารประกอบและองค์ประกอบของน้ำมัน
ชีวภาพด้วยแก๊สโครมาโทกราฟีและแมสสเปกโตรมิเตอร์ (gas chromatograph and mass spectrometer,
GC-MS) สูตรอย่างง่ายที่ได้จากการวิเคราะห์คือ CH_{1.79} O_{0.51} N_{0.06} การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา Co-Ni บนตัว
รองรับซีเรียออกไซด์ทำโดยวิธีเอบซุ่ม (impregnation method) อัตราส่วนระหว่างโคบอลต์ต่อนิกเกิล
(Co ต่อ Ni) ที่เตรียมได้แก่ 1:1, 2:1 และ 1:2 โดยโมล โดยใช้อัตราส่วนระหว่างโลหะผสมโคบอลต์และ
นิกเกิล (Co-Ni) ต่อซีเรียคงที่ 1:1 โดยโมล ซีเรียออกไซด์ขนาดนาโนเมตรเตรียมด้วยเทคนิคสเปรย์
ไพโรไลซิส โดยใช้สารละลายของซีเรียไนเตรต (Ce(NO₃)₃·6H₂O) เข้มข้น 0.05 โมลต่อลิตร อุณหภูมิที่
ใช้ในการทดลองคือ 650 องศาเซลเซียส ขนาดเฉลี่ยซีเรียออกไซด์ตรวจสอบโดยกล้องจุลทรรศน์
อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (transmission electron microscope, TEM) เท่ากับ 6.8 ± 2.9 นาโนเมตร น้ำมัน
ชีวภาพและตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้ถูกนำมาใช้ในกระบวนการรีฟอร์มมิงด้วยน้ำ โดยใช้อุณหภูมิ 600,
650 และ 700 องศาเซลเซียส ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 0.15 กรัม อัตราส่วนไอน้ำต่อคาร์บอน (S/C) เท่ากับ
20 โดยโมล จากการศึกษาผลของอุณหภูมิในการทดลองพบว่าอุณหภูมิที่ดีที่สุดคือ 650 องศาเซลเซียส
และอัตราส่วนที่ดีที่สุดระหว่างโคบอลต์ต่อนิกเกิลคือ 1:1 ร้อยละผลได้ของไฮโดรเจนเท่ากับ 4.79

Suchawadee Ratthanaberee 2009: Hydrogen Production from Pyrolysis Oil of Soybean by Catalytic Steam Reforming Using Co-Ni over Cerium Oxide Nanoparticles Prepared by Spray Pyrolysis. Master of Engineering (Chemical Engineering), Major Field: Chemical Engineering, Department of Chemical Engineering. Thesis Advisor: Associate Professor Apinya Duangchan, Ph.D. 96 pages.

Catalytic steam reforming for hydrogen production was studied using bio-oil from pyrolysis of soybean cake as a raw material. The pyrolysis experiment was carried out in nitrogen atmosphere at 400°C. The yields of pyrolysis products were 23.6, 48.0 and 28.4% of solid, liquid (bio-oil), and gas, respectively. Bio-oil separated into 2 phases, organic phase and aqueous phase. The aqueous phase was used to produce H₂. The elemental analysis by gas chromatograph and mass spectrometer (GC-MS) showed average composition of CH_{1.79} O_{0.51} N_{0.06} on dry basis. The Co-Ni/CeO₂ catalyst was prepared by impregnation method with mole ratio of Co-Ni:Ce equals 1:1 and mole ratios of Co:Ni equal 1:1, 2:1 and 1:2. The nanoparticles of CeO₂ catalysts were produced by spray pyrolysis at 650°C, using 0.05 M Co(NO₃)₂·6H₂O solution. Nanoparticles of CeO₂ characterized by transmission electron microscope (TEM) was 6.8 ± 2.9 nm. The reaction was performed in a fixed bed reactor at temperatures of 600, 650 and 700°C. Mole ratio of steam to carbon (s/c) was 20 and 0.15 g of catalyst powder was used. Gas product was analyzed by gas chromatograph (GC). As a result, the best temperature for hydrogen production was 650°C. The highest yield of hydrogen was 4.79 when using Co-Ni/CeO₂ at mole ratio Co:Ni equals 1:1.

Student's signature

Thesis Advisor's signature

____ / ____ / ____

กิตติกรรมประกาศ

ข้าพเจ้าขอขอบพระคุณ รศ.ดร. อภิญา ดวงจันทร์ ประธานกรรมการที่ปรึกษา
วิทยานิพนธ์ ที่กรุณาให้คำปรึกษา แนะนำ และแก้ไขวิทยานิพนธ์ฉบับนี้จนเสร็จสมบูรณ์ และ
ขอขอบพระคุณ ดร. พิพัฒน์ พิเชษฐพงษ์ รศ.ดร. ไพศาล คงกาญจนาย รศ.ดร. ธราธร มงคลศรี และ
รศ.ดร. ศิริกัลยา สุวจิตตานนท์ ที่กรุณาสละเวลาในการตรวจแก้ไขวิทยานิพนธ์ฉบับนี้ให้มีความ
สมบูรณ์ยิ่งขึ้น

ขอขอบคุณ สถาบันเทคโนโลยีนิวเคลียร์แห่งชาติ ที่กรุณาสับสนุนทุนวิจัยโครงการ
ความร่วมมือในการผลิตนักวิจัยและพัฒนาด้านวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี กระทรวงวิทยาศาสตร์
และความอนุเคราะห์ทางด้านเครื่องมือและเครื่องวิเคราะห์

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

ขอขอบคุณทุนวิจัยจาก โครงการพัฒนาบัณฑิตศึกษาและวิจัย ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะ
วิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์ ภายใต้ศูนย์ความเป็นเลิศแห่งชาติด้านปิโตรเลียม
ปิโตรเคมีและวัสดุขั้นสูง (PPAM)

ท้ายสุดขอกราบขอบพระคุณ คุณพ่อไสว คุณแม่กนิษฐา คุณพี่อดิสร รัตนบุรี ที่ให้ความรัก
และความห่วงใยตลอดมา รวมถึงคุณวรดาณัฏ มุลศรีแก้ว ที่สอนการใช้เครื่องมือ เพื่อนๆ พี่ๆ และ
น้องๆ ที่ให้กำลังใจแก่ข้าพเจ้าจนสามารถทำในสิ่งที่หวังได้สำเร็จ

สุชาวดี รัตนบุรี
กันยายน 2552

สารบัญ

หน้า

สารบัญ	(1)
สารบัญตาราง	(3)
สารบัญภาพ	(5)
คำนำ	1
วัตถุประสงค์	5
การตรวจเอกสาร	6
อุปกรณ์และวิธีการ	26
อุปกรณ์	26
วิธีการ	30
ผลและวิจารณ์	37
สรุปและข้อเสนอแนะ	57
สรุป	57
ข้อเสนอแนะ	59
เอกสารและสิ่งอ้างอิง	60
ภาคผนวก	64
ภาคผนวก ก การคำนวณความเข้มข้นของสารละลายซีเรียมไนเตรทหาปริมาณ โลหะในตัวอย่างปฏิกิริยา	65
ภาคผนวก ข โครมาโทแกรมและพื้นที่ใต้กราฟที่ได้จากการวิเคราะห์ด้วยเครื่อง แก๊สโครมาโทกราฟของไฮโดรเจนจากก๊าซมาตรฐานและก๊าซ ผลิตภัณฑ์	67
ภาคผนวก ค การวิเคราะห์ค่าร้อยละผลได้ของไฮโดรเจน (H_2 yield %) โดยเครื่อง แก๊สโครมาโทกราฟและพื้นที่ใต้กราฟของโครมาโทแกรม	81
ภาคผนวก ง ไอโซเทิร์มพลอตและข้อมูลที่ได้จากการวิเคราะห์หาพื้นที่ผิว (BET) การกระจายตัวของโลหะ พื้นที่ผิวของโลหะ และขนาดโลหะของตัวเร่ง ปฏิกิริยาชนิดต่างๆ	87

สารบัญ (ต่อ)

	หน้า
ภาคผนวก จ รูปแบบ XRD ของตัวเร่งปฏิกิริยา CeO_2 , Co/CeO_2 , Ni/CeO_2 และ Co-Ni/CeO_2	93
ประวัติการศึกษา และการทำงาน	96

สารบัญตาราง

ตารางที่		หน้า
1	ผลการวิเคราะห์ธาตุองค์ประกอบของกากถั่วเหลืองและน้ำมันชีวภาพ ส่วนวัฏภาคน้ำ	38
2	ผลการวิเคราะห์สารประกอบที่เป็นองค์ประกอบในน้ำมันชีวภาพส่วนวัฏ ภาคน้ำที่ได้จากการไพโรไลซิสกากถั่วเหลือง	39
3	ผลการวิเคราะห์หาพื้นที่ผิว (BET) ของซีเรียมออกไซด์ที่เตรียมโดยเทคนิค สเปรย์ไพโรไลซิส	42
4	พื้นที่ผิว การกระจายตัว และขนาดของโลหะของตัวเร่งปฏิกิริยา Co/CeO_2 และ Co-Ni/CeO_2	49
ตารางผนวกที่		
ข1	ผลของโครมาโทแกรมภาพผนวกที่ ข1 ที่ประกอบด้วย ตำแหน่งพิก เวลาที่ พิกปรากฏ และพื้นที่ใต้กราฟ (สำหรับพิกไฮโดรเจนข้อมูลอยู่ในกรอบ สี่เหลี่ยม)	68
ข2	ผลของโครมาโทแกรมภาพผนวกที่ ข2 ที่ประกอบด้วย ตำแหน่งพิก เวลาที่ พิกปรากฏ และพื้นที่ใต้กราฟ (สำหรับพิกไฮโดรเจนข้อมูลอยู่ในกรอบ สี่เหลี่ยม)	69
ข3	ผลของโครมาโทแกรมภาพผนวกที่ ข3 ที่ประกอบด้วย ตำแหน่งพิก เวลาที่ พิกปรากฏ และพื้นที่ใต้กราฟ (สำหรับพิกไฮโดรเจนข้อมูลอยู่ในกรอบ สี่เหลี่ยม)	70
ข4	ผลของโครมาโทแกรมภาพผนวกที่ ข4 ที่ประกอบด้วย ตำแหน่งพิก เวลาที่ พิกปรากฏ และพื้นที่ใต้กราฟ (สำหรับพิกไฮโดรเจนข้อมูลอยู่ในกรอบ สี่เหลี่ยม)	72

สารบัญตาราง (ต่อ)

ตารางผนวกที่	หน้า
ข5 ผลของโครมาโทแกรมภาพผนวกที่ ข5 ที่ประกอบด้วย ตำแหน่งพิก เวลาที่พิกปรากฏ และพื้นที่ใต้กราฟ (สำหรับพิกไฮโดรเจนข้อมูลอยู่ในกรอบสี่เหลี่ยม)	74
ข6 ผลของโครมาโทแกรมภาพผนวกที่ ข6 ที่ประกอบด้วย ตำแหน่งพิก เวลาที่พิกปรากฏ และพื้นที่ใต้กราฟ (สำหรับพิกไฮโดรเจนข้อมูลอยู่ในกรอบสี่เหลี่ยม)	76
ข7 ผลของโครมาโทแกรมภาพผนวกที่ ข7 ที่ประกอบด้วย ตำแหน่งพิก เวลาที่พิกปรากฏ และพื้นที่ใต้กราฟ (สำหรับพิกไฮโดรเจนข้อมูลอยู่ในกรอบสี่เหลี่ยม)	77
ข8 ผลของโครมาโทแกรมภาพผนวกที่ ข8 ที่ประกอบด้วย ตำแหน่งพิก เวลาที่พิกปรากฏ และพื้นที่ใต้กราฟ (สำหรับพิกไฮโดรเจนข้อมูลอยู่ในกรอบสี่เหลี่ยม)	78
ข9 ผลของโครมาโทแกรมภาพผนวกที่ ข9 ที่ประกอบด้วย ตำแหน่งพิก เวลาที่พิกปรากฏ และพื้นที่ใต้กราฟ (สำหรับพิกไฮโดรเจนข้อมูลอยู่ในกรอบสี่เหลี่ยม)	79
ข10 ผลของโครมาโทแกรมภาพผนวกที่ ข10 ที่ประกอบด้วย ตำแหน่งพิก เวลาที่พิกปรากฏ และพื้นที่ใต้กราฟ (สำหรับพิกไฮโดรเจนข้อมูลอยู่ในกรอบสี่เหลี่ยม)	80
ค1 การวิเคราะห์ไฮโดรเจนจากก๊าซมาตรฐานที่ปริมาตรต่างๆ	82
ค2 ตัวอย่างการวิเคราะห์ไฮโดรเจนด้วยปฏิกิริยาริฟอร์มมิงด้วยไอน้ำ ที่อุณหภูมิ 650 องศาเซลเซียส เมื่อใช้ Co-Ni/CeO ₂ ที่อัตราส่วน Co:Ni เท่ากับ 1:1 โดยโมล เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาจากเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟ แสดงข้อมูลจากโครมาโทแกรมและพื้นที่ใต้กราฟของโครมาโทแกรม	84

สารบัญภาพ

ภาพที่		หน้า
1	โครงสร้างของซีเรียมออกไซด์	15
2	ขั้นตอนของกระบวนการเอสพี	16
3	แผนภาพอุปกรณ์ไฟโรไลซิส	26
4	แผนภาพอุปกรณ์เทคนิคสเปรย์ไฟโรไลซิส	27
5	แผนภาพปฏิกรณ์ในกระบวนการรีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำ	28
6	ภาพกากถั่วเหลืองแบบต่างๆ ที่ได้จากขั้นตอนเตรียมวัตถุดิบ	29
7	น้ำมันชีวภาพ	30
8	ถ่านชาร์	31
9	ผงซีเรียมออกไซด์ที่ได้จากเทคนิคสเปรย์ไฟโรไลซิส	33
10	เปอร์เซ็นต์น้ำหนักของกากถั่วเหลืองที่เหลือจากการสลายตัวที่อุณหภูมิต่างๆ ในเครื่อง TGA อัตราการให้ความร้อน 10 องศาเซลเซียสต่อนาที ภายใต้บรรยากาศไนโตรเจน	40
11	ร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการไฟโรไลซิสกากถั่วเหลืองที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส	41
12	ภาพถ่าย TEM ของซีเรียมออกไซด์ที่เตรียมโดยเทคนิคสเปรย์ไฟโรไลซิสที่ กำลังขยาย 400,000 เท่า	43
13	ภาพถ่าย TEM ของซีเรียมออกไซด์ที่เตรียมโดยเทคนิคสเปรย์ไฟโรไลซิสที่ กำลังขยาย 500,000 เท่า	43
14	รูปแบบ XRD ของซีเรียมออกไซด์ที่เตรียมจากเทคนิคสเปรย์ไฟโรไลซิส	44
15	รูปแบบ XRD ของตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CeO}_2$ ที่อัตราส่วน Co ต่อ Ni เท่ากับ 1 ต่อ 1 โดยโมล ที่เตรียมโดยวิธีเอบซุ่ม	45
16	กราฟแสดงค่ากระแสไฟฟ้าของน้ำและก๊าซไฮโดรเจนเทียบกับอุณหภูมิจากการทำ TPR	46

สารบัญภาพ (ต่อ)

ภาพที่		หน้า
17	รูปแบบ XRD ของตัวเร่งปฏิกิริยา Co/CeO ₂ , Ni/CeO ₂ และ CeO ₂ ที่อัตราส่วน Co และ Ni ต่อ Ce เท่ากับ 1 ต่อ 1 โดยโมลที่เตรียมโดยวิธีเอ็บซุ่ม	47
18	รูปแบบ XRD ของตัวเร่งปฏิกิริยา Co-Ni/CeO ₂ และ CeO ₂ ที่อัตราส่วน Co:Ni เท่ากับ 1:1 และ 1:2 โดยโมลเมื่ออัตราส่วน Co-Ni ต่อ Ce เท่ากับ 1 ต่อ 1 โดยโมลที่เตรียมโดยวิธีเอ็บซุ่ม	47
19	ร้อยละผลได้ของไฮโดรเจนเมื่อใช้ซีเรียมออกไซด์ที่เตรียมจากเทคนิคสเปรย์ไฟ-โรไลซิสเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในกระบวนการรีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำที่อุณหภูมิ 600, 650 และ 700 องศาเซลเซียส	50
20	ร้อยละผลได้ของไฮโดรเจนเมื่อใช้ Co/CeO ₂ เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในกระบวนการรีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำที่อุณหภูมิ 650 และ 700 องศาเซลเซียส	51
21	ร้อยละผลได้ของไฮโดรเจนเมื่อใช้และไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 650 องศาเซลเซียส	51
22	ร้อยละผลได้ของไฮโดรเจนเมื่อใช้ซีเรียมออกไซด์ขนาดไมโครเมตรและนาโนเมตรเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 650 องศาเซลเซียส	52
23	ร้อยละผลได้ของไฮโดรเจนเมื่อใช้โลหะ Co และ Ni บนซีเรียมออกไซด์ที่อัตราส่วนโลหะ Co และ Ni ต่อ Ce เท่ากับ 1 ต่อ 1 โดยโมล เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในกระบวนการรีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำที่อุณหภูมิ 650 องศาเซลเซียส	53
24	ร้อยละผลได้ของไฮโดรเจนเมื่อใช้โลหะ Co-Ni อัตราส่วนต่างๆบนซีเรียมออกไซด์ เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในกระบวนการรีฟอร์มมิงน้ำมันชีวภาพด้วยไอน้ำที่อุณหภูมิ 650 องศาเซลเซียส	54
25	ร้อยละผลได้ของไฮโดรเจนเมื่อใช้โลหะ Co และ Ni บนซีเรียมออกไซด์ที่อัตราส่วนโลหะ Co และ Ni ต่อ Ce เท่ากับ 1 ต่อ 1 โดยโมล และโลหะ Co-Ni ที่อัตราส่วน Co ต่อ Ni ต่างๆบนซีเรียมออกไซด์ เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในกระบวนการรีฟอร์มมิงน้ำมันชีวภาพ ด้วยไอน้ำที่อุณหภูมิ 650 องศาเซลเซียส	55

สารบัญภาพ (ต่อ)

ภาพที่		หน้า
26	ร้อยละผลได้ของไฮโดรเจนเมื่อใช้เอทานอลและน้ำมันชีวภาพเป็นวัตถุดิบตั้งต้น ในกระบวนการรีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำที่อุณหภูมิ 650 องศาเซลเซียส โดยใช้ Co- Ni/CeO ₂ ที่อัตราส่วนโลหะ Co ต่อ Ni เท่ากับ 1:1 โดยโมล ให้อัตราส่วนโดยโมล ระหว่าง Co-Ni ต่อ Ce เท่ากับ 1:1 โดยโมล	56
ภาพผนวกที่		
ข1	โครมาโทแกรมของก๊าซมาตรฐานที่มีปริมาตร 0.03 มิลลิลิตร ประกอบด้วย ไฮโดรเจน มีเทน คาร์บอนมอนอกไซด์ และ คาร์บอนไดออกไซด์ พิกัดตำแหน่ง 1 คือ ไฮโดรเจน ที่เวลา 3.826 นาที	67
ข2	โครมาโทแกรมของก๊าซมาตรฐานที่มีปริมาตร 0.05 มิลลิลิตร ประกอบด้วย ไฮโดรเจน มีเทน คาร์บอนมอนอกไซด์ และ คาร์บอนไดออกไซด์ พิก ตำแหน่งที่ 1 คือ ไฮโดรเจน ที่เวลา 3.763 นาที	68
ข3	โครมาโทแกรมของก๊าซมาตรฐานที่มีปริมาตร 0.07 มิลลิลิตร ประกอบด้วย ไฮโดรเจน มีเทน คาร์บอนมอนอกไซด์ และ คาร์บอนไดออกไซด์ พิก ตำแหน่งที่ 1 คือ ไฮโดรเจน ที่เวลา 3.787 นาที	69
ข4	โครมาโทแกรมของก๊าซมาตรฐานที่มีปริมาตร 0.1 มิลลิลิตร ประกอบด้วย ไฮโดรเจน มีเทน คาร์บอนมอนอกไซด์ และ คาร์บอนไดออกไซด์ พิก ตำแหน่งที่ 1 คือ ไฮโดรเจน ที่เวลา 3.848 นาที	71
ข5	โครมาโทแกรมของก๊าซมาตรฐานที่มีปริมาตร 0.3 มิลลิลิตร ประกอบด้วย ไฮโดรเจน มีเทน คาร์บอนมอนอกไซด์ และ คาร์บอนไดออกไซด์ พิก ตำแหน่งที่ 1 คือ ไฮโดรเจน ที่เวลา 4.067 นาที	73

สารบัญภาพ (ต่อ)

ภาพผนวกที่	หน้า
ข6 โครมาโทแกรมของก๊าซมาตรฐานที่มีปริมาตร 0.5 มิลลิลิตร ประกอบด้วย ไฮโดรเจน มีเทน คาร์บอนมอนอกไซด์ และ คาร์บอนไดออกไซด์ พิกัดตำแหน่ง ที่ 1 คือ ไฮโดรเจน ที่เวลา 4.190 นาที	5
ข7 โครมาโทแกรมของก๊าซผลิตภัณฑ์ปริมาตร 1 มิลลิลิตร พิกัดตำแหน่งที่ 1 คือ ไฮโดรเจน ที่เวลา 4.023 นาที	77
ข8 โครมาโทแกรมของก๊าซผลิตภัณฑ์ปริมาตร 1 มิลลิลิตร พิกัดตำแหน่งที่ 1 คือ ไฮโดรเจน ที่เวลา 4.006 นาที	78
ข9 โครมาโทแกรมของก๊าซผลิตภัณฑ์ปริมาตร 1 มิลลิลิตร พิกัดตำแหน่งที่ 1 คือ ไฮโดรเจน ที่เวลา 3.958 นาที	79
ข10 โครมาโทแกรมของก๊าซผลิตภัณฑ์ปริมาตร 1 มิลลิลิตร พิกัดตำแหน่งที่ 1 คือ ไฮโดรเจน ที่เวลา 3.968 นาที	80
ค1 กราฟมาตรฐานของแก๊สไฮโดรเจน (calibration curve of hydrogen)	82
ง1 ไอโซเทิร์มพลอตของซีเรียมออกไซด์ที่เตรียมจากเทคนิคสเปรย์ไพโรไลซิส	88
ง2 ข้อมูลจากการวิเคราะห์การหาพื้นที่แบบ BET ของซีเรียมออกไซด์ที่เตรียมจาก เทคนิคสเปรย์ไพโรไลซิส	89
ง3 ไอโซเทิร์มพลอตของตัวเร่งปฏิกิริยา Co/CeO ₂ ที่อัตราส่วนระหว่าง Co ต่อ Ce เท่ากับ 1 ต่อ 1 โดยโมล	90
ง4 ไอโซเทิร์มพลอตของตัวเร่งปฏิกิริยา Co-Ni/CeO ₂ ที่อัตราส่วนระหว่าง Co ต่อ Ni เท่ากับ 1 ต่อ 1 โดยที่ Co-Ni ต่อ Ce เท่ากับ 1:1	91
ง5 ข้อมูลจากการวิเคราะห์การหาการกระจายตัวของโลหะ พื้นที่ผิวที่สามารถ เกิดปฏิกิริยา และขนาดของโลหะของตัวเร่งปฏิกิริยา Co/CeO ₂ ที่อัตราส่วน ระหว่าง Co ต่อ Ce เท่ากับ 1 ต่อ 1 โดยโมล	92
ง6 ข้อมูลจากการวิเคราะห์การหาการกระจายตัวของโลหะ พื้นที่ผิวที่สามารถ เกิดปฏิกิริยา และขนาดของโลหะของตัวเร่งปฏิกิริยา Co-Ni/CeO ₂ ที่อัตราส่วน ระหว่าง Co ต่อ Ni เท่ากับ 1 ต่อ 1 โดยที่ Co-Ni ต่อ Ce เท่ากับ 1:1 โดยโมล	92

สารบัญภาพ (ต่อ)

ภาพผนวกที่		หน้า
จ1	รูปแบบ XRD ของซีเรียมออกไซด์ที่เตรียมจากเทคนิคสเปรย์ไฟโรไลซิส	93
จ2	รูปแบบ XRD ของตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CeO}_2$ ที่อัตราส่วน Co ต่อ Ce เท่ากับ 1 ต่อ 1 โดยโมลที่เตรียมโดยวิธีเอิบซุ่ม	93
จ3	รูปแบบ XRD ของตัวเร่งปฏิกิริยา Co/CeO_2 , Ni/CeO_2 และ CeO_2 ที่อัตราส่วน Co และ Ni ต่อ Ce เท่ากับ 1 ต่อ 1 โดยโมลที่เตรียมโดยวิธีเอิบซุ่ม	94
จ4	รูปแบบ XRD ของตัวเร่งปฏิกิริยา CeO_2 และ $\text{Co-Ni}/\text{CeO}_2$ ที่อัตราส่วน Co:Ni เท่ากับ 1:1 และ 1:2 เมื่ออัตราส่วน Co-Ni ต่อ Ce เท่ากับ 1 ต่อ 1 โดยโมลที่เตรียมโดยวิธีเอิบซุ่ม	95

**การผลิตไฮโดรเจนจากน้ำมันชีวภาพที่ผลิตจากกากถั่วเหลืองโดยตัวเร่งปฏิกิริยา Co-Ni
บนตัวรองรับซีเรียมออกไซด์ขนาดนาโนเมตรซึ่งผลิตจากเทคนิค
สเปรย์ไพโรไลซิส**

**Hydrogen Production from Pyrolysis Oil of Soybean by
Catalytic Steam Reforming Using Co-Ni over Cerium Oxide Nanoparticles
Prepared by Spray Pyrolysis**

คำนำ

ในปัจจุบันหลายประเทศทั่วโลกกำลังให้ความสำคัญกับการลดการใช้น้ำมันเชื้อเพลิงที่ได้จากการกลั่นน้ำมันดิบ (petroleum) เนื่องจากตระหนักถึงปริมาณที่ลดน้อยลงของแหล่งวัตถุดิบและผลกระทบของการใช้น้ำมันเชื้อเพลิงนั้นต่อสิ่งแวดล้อม โดยเฉพาะสถานะเรือนกระจกซึ่งเป็นปัญหาสำคัญที่ได้รับการกล่าวถึงอย่างมาก จากความวิตกในเรื่องที่กล่าวแล้วข้างต้น เป็นผลให้การสรรหาแหล่งพลังงานหมุนเวียน และน้ำมันเชื้อเพลิงทดแทนได้รับความสนใจเป็นอย่างมาก พลังงานหมุนเวียนสามารถแบ่งได้เป็น 3 ประเภทหลัก ได้แก่ พลังงานหมุนเวียนที่มาจากแสงอาทิตย์โดยตรง ซึ่งคือ พลังงานแสงอาทิตย์ ประเภทที่สองคือพลังงานหมุนเวียนที่มาจากแสงอาทิตย์โดยอ้อม เช่น พลังงานลม, คลื่น, หรือ ชีวมวล(และชีวภาพ) และสุดท้ายคือพลังงานหมุนเวียนที่ไม่เกี่ยวข้องกับแสงอาทิตย์ เช่น พลังงานใต้พิภพ, น้ำขึ้น-น้ำลง พลังงานทั้งสามประเภท ต่างมีศักยภาพที่แตกต่างกันออกไปตามลักษณะภูมิประเทศและภูมิอากาศสำหรับในประเทศไทยนั้นนอกเหนือจากพลังงานจากแสงอาทิตย์แล้ว พลังงานชีวมวลจัดได้ว่าเป็นอีกทางเลือกหนึ่งที่น่าสนใจ และที่สำคัญคือ มีศักยภาพสูงมากอีกด้วย (วงกต, 2547)

ชีวมวล (biomass) ซึ่งคือ สารอินทรีย์ที่เป็นแหล่งกักเก็บพลังงานจากธรรมชาติและสามารถนำมาใช้ผลิตพลังงานได้เช่น เศษวัสดุเหลือใช้ทางการเกษตร หรือกากจากกระบวนการผลิตในอุตสาหกรรมการเกษตร เช่น แกลบ ชานอ้อย เศษไม้ กากปาล์ม กากมันสำปะหลัง ชังข้าวโพด

กากถั่วเหลืองจัดเป็นชีวมวลที่เป็นผลพลอยได้จากการผลิตนมถั่วเหลือง ซึ่งเป็นเครื่องคั่วที่ชาวไทยนิยมบริโภค การผลิตแพร่หลายในอุตสาหกรรมครัวเรือนและมีแนวโน้มที่จะขยายตัวในอุตสาหกรรมขนาดใหญ่ จึงเป็นชีวมวลที่มีปริมาณมากและหาได้ง่ายในประเทศไทย (ยุพพร, 2550)

กระบวนการที่ใช้ในการเปลี่ยนชีวมวลไปเป็นพลังงานชีวภาพได้แก่ กระบวนการใช้ความร้อน กระบวนการทางชีวภาพและกระบวนการฟิสิกส์ ในกระบวนการใช้ความร้อนสามารถแบ่งได้ 3 ประเภทหลัก ได้แก่กระบวนการเผาไหม้โดยตรง (combustion) พลังงานที่ได้อยู่ในรูปความร้อน กระบวนการสลายกลายเป็นก๊าซ (gasification) พลังงานอยู่ในรูปก๊าซเชื้อเพลิง เช่น คาร์บอนมอนอกไซด์ คาร์บอนไดออกไซด์ ไฮโดรเจน และมีเทน และกระบวนการไพโรไลซิส (pyrolysis) เป็นการใช้ความร้อนสูงในการสลายองค์ประกอบชีวมวลในสภาวะไร้ออกซิเจน ผลิตภัณฑ์ที่ได้จากกระบวนการแบ่งเป็น 3 ประเภท ได้แก่ ก๊าซ (คาร์บอนมอนอกไซด์ คาร์บอนไดออกไซด์ และ แก๊สไฮโดรคาร์บอน) ของแข็ง (ถ่านไม้) และของเหลวหรือน้ำมันชีวภาพ (bio-oil) (Bridgwater, 2003) น้ำมันชีวภาพที่ได้นี้มีข้อได้เปรียบกว่าน้ำมันเชื้อเพลิงจากฟอสซิล ดังเช่น เมื่อเผาไหม้จะไม่มีการปล่อยสารประกอบซัลเฟอร์ไดออกไซด์ ไม่ก่อให้เกิดก๊าซ คาร์บอนไดออกไซด์และก๊าซเรือนกระจกเพราะน้ำมันชีวภาพนี้ ได้มาจากชีวมวลซึ่งเป็นวัฏจักร คาร์บอนกับสิ่งแวดล้อม น้ำมันชีวภาพที่ได้นอกจากจะนำไปใช้เป็นเชื้อเพลิงโดยตรงแล้ว ยังสามารถนำไปเป็นสารตั้งต้นในการผลิตไฮโดรเจนโดยผลิตผ่านกระบวนการแตกตัวด้วยความร้อน (thermal cracking) และการรีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำ (steam reforming) ไฮโดรเจนเป็นพลังงานเชื้อเพลิงทางเลือกสำหรับการเผาไหม้ที่มีประสิทธิภาพสูง สะอาดและเป็นมิตรกับสิ่งแวดล้อม (Domine *et al.*, 2008) ได้รับการคาดหมายว่าจะเป็นแหล่งพลังงานเชื้อเพลิงที่สำคัญอย่างมากในอนาคต ซึ่งไฮโดรเจนที่ได้สามารถนำไปเป็นแหล่งเชื้อเพลิงสำคัญในการผลิตเซลล์เชื้อเพลิง (fuel cell) เซลล์เชื้อเพลิง คือ อุปกรณ์ที่สามารถเปลี่ยนพลังงานจากการเปลี่ยนแปลงทางเคมีที่เกี่ยวกับอิเล็กตรอนมาเป็นกระแสไฟฟ้า (electrochemical energy conversion device) โดยจะทำการแปรสภาพสารไฮโดรเจน และ ออกซิเจน ให้กลายเป็นน้ำ ซึ่งในกระบวนการนี้จะมีการผลิตไฟฟ้าเกิดขึ้น หรือนำไฮโดรเจนไปใช้ใน อุตสาหกรรม หรือในงานทดลองทั่วไป

การรีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำเป็นกระบวนการที่มีประสิทธิภาพในการผลิตไฮโดรเจนสูง แต่เสียค่าใช้จ่ายน้อย จึงถูกนำมาใช้ในทางการค้าแล้ว โดยหลักการของกระบวนการนี้คือ การป้อนไอน้ำเข้าสู่ระบบเพื่อทำปฏิกิริยากับสารไฮโดรคาร์บอนที่อยู่ในสถานะก๊าซ เช่น ก๊าซธรรมชาติ ก๊าซชีวภาพ และเอทานอล เป็นต้น โดยไฮโดรเจนจะถูกดึงออกจากไอน้ำ สารไฮโดรคาร์บอน ส่วนออกซิเจนที่

เหลือจากน้ำและคาร์บอนที่เหลือจากไฮโดรคาร์บอนจะรวมตัวกันเป็นก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ (นาวล, 2550) โลหะที่นิยมใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในกระบวนการ ได้แก่ Ni, Fe, Co รวมถึงโลหะมีตระกูลจำพวก Pt, Ru, Ir, Rh ซึ่งโลหะมีตระกูลเหล่านี้มีความจำเพาะและประสิทธิภาพในการเกิดแก๊สไฮโดรเจนสูง ส่วนซีเรียออกไซด์หรือซีเรีย (CeO_2) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาหรือตัวรองรับที่ได้รับความสนใจเนื่องจาก วัสดุชนิดนี้มีออกซิเจนอิสระ (mobile oxygen vacancies) สูงจึงทำหน้าที่เป็นตัวกลางในการให้และรับออกซิเจนได้ดี ส่งผลให้ปัญหาเรื่องการเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาเมื่อนำไปใช้งานในสภาวะรุนแรงลดลง (พรรณนิภา และคณะ, 2548) มีโครงสร้างเป็นผลึก cubic fluorite ที่เสถียร ณ อุณหภูมิห้องจนถึงจุดหลอมเหลว การใช้ประโยชน์จากซีเรียมีอย่างกว้างขวาง อาทิเช่น ใช้เป็นวัสดุอิเล็กโทรดสำหรับโลหะออกไซด์ในเซลล์เชื้อเพลิง หรือใช้เป็น catalytic supports ในระบบท่อไอเสียรถยนต์ คุณสมบัติที่สำคัญของซีเรียคือ ทนต่อการเผาในสภาวะความดันสูง หลอมรวมยาก โดยเฉพาะซีเรียขนาดนาโนเมตรเป็นที่คาดหวังว่ามีคุณสมบัติทางจลน์พลศาสตร์ที่เร็ว มีการหลอมรวมต่ำที่อุณหภูมิสูง มีเนื้อละเอียด คงสภาพโครงสร้างเนื้อสารเมื่อเปรียบเทียบกับซีเรียที่มีอนุภาคใหญ่กว่า การผลิตซีเรียขนาดนาโนเมตรสามารถผลิตจากสารละลายได้หลากหลายวิธีการ เช่น กระบวนการไฮโดรเทอร์มอล (hydrothermal) การตกตะกอน (precipitation) หรือ กระบวนการอิเล็กโตรเคมีคอล (electrochemical synthesis) รวมถึงกระบวนการสเปรย์ไฟโรไลซิส (Kang *et al.*, 2006)

สเปรย์ไฟโรไลซิสหรือการแยกสลายด้วยความร้อนแบบสเปรย์ เรียกย่อว่า “กระบวนการเอสพี” เป็นกระบวนการที่รวบรวมขั้นตอนการตกตะกอน การสลายตัวด้วยความร้อนและการเผาผนึกเข้าด้วยกัน ขั้นตอนทั้งสามเกิดเรียงตามลำดับ กระบวนการเริ่มจากการทำหดยดสารละลายแล้วผ่านการระเหยตัวทำละลายจนเกิดการตกตะกอนภายในหดยดสารละลาย การทำแห้งอนุภาคของแข็งการสลายตัวด้วยความร้อนของอนุภาคของแข็งและก่อรูปเป็นอนุภาคที่มีรูพรุน ซึ่งในที่สุดจะถูกกำจัดรูพรุนกลายเป็นอนุภาคทรงกลมตันด้วยกระบวนการเผาผนึก (ไพศาล, 2542) สเปรย์ไฟโรไลซิสเป็นกระบวนการที่ประสบความสำเร็จในการสังเคราะห์อนุภาคเซรามิกขนาดต่ำกว่าไมโครเมตรให้ได้การกระจายตัวของขนาดอนุภาคในช่วงแคบ มีรูปร่างที่แน่นอนและสามารถควบคุมความบริสุทธิ์ของอนุภาคผลิตภัณฑ์ ข้อได้เปรียบของกระบวนการนี้คือ การปฏิบัติในกระบวนการที่ไม่ซับซ้อน การดำเนินการที่สามารถเกิดอย่างต่อเนื่อง ความง่ายต่อการควบคุมโครงสร้างทางเคมีและอัตราส่วนขององค์ประกอบที่หลากหลายในสารละลาย (Kang *et al.*, 2006)

ในงานวิจัยนี้ได้ทำการผลิตแก๊สไฮโดรเจนจากน้ำมันชีวภาพซึ่งได้จากการไพโรไลซิสกากถั่วเหลืองโดยผ่านกระบวนการรีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำ โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Co-Ni บนซีเรียมออกไซด์ซึ่งทำหน้าที่เป็นตัวรองรับซึ่งผลิตจากเทคนิคสเปรย์ไพโรไลซิส

วัตถุประสงค์

1. ผลิตน้ำมันชีวภาพจากชีวมวลจาก กากถั่วเหลืองโดยกระบวนการไพโรไลซิส
2. ผลิตตัวรองรับซีเรียมออกไซด์โดยเทคนิคสเปรย์ไพโรไลซิส
3. ผลิตไฮโดรเจนจากน้ำมันชีวภาพโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Co-Ni/CeO₂ โดยปฏิกิริยารีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำ

ขอบเขตงานวิจัย

1. ไพโรไลซิสโดยใช้ปฏิกิริยาแบบ fixed-bed
2. ไพโรไลซิสกากถั่วเหลืองที่อุณหภูมิ 400°C
3. เตรียมซีเรียมออกไซด์โดยเทคนิคสเปรย์ไพโรไลซิส
4. เตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา Co-Ni บนตัวรองรับซีเรียมออกไซด์ที่ได้จากเทคนิคสเปรย์ไพโรไลซิส
5. ผลิตไฮโดรเจนจากน้ำมันชีวภาพโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Co-Ni/CeO₂ โดยปฏิกิริยารีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำ

ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับจากการวิจัย

1. ได้น้ำมันชีวภาพซึ่งประกอบด้วย สารไฮโดรคาร์บอนใช้เป็นเชื้อเพลิงได้และ สารเคมีอื่นๆ
2. ได้ไฮโดรเจนที่สามารถใช้เป็นเชื้อเพลิงหลักในเซลล์เชื้อเพลิง (fuel cell) เพื่อผลิตกระแสไฟฟ้า

การตรวจเอกสาร

ชีวมวล

ชีวมวล คือ สารอินทรีย์ที่เป็นแหล่งกักเก็บพลังงานจากธรรมชาติและสามารถนำมาใช้ผลิตพลังงานโดยที่ชีวมวลนั้นประกอบด้วยธาตุหลักๆ คือ คาร์บอน ไฮโดรเจน ออกซิเจน รวมทั้งมีปริมาณของไนโตรเจนและธาตุอื่นๆ อีกเล็กน้อย ชีวมวลนั้นมีอยู่มากมายทั้งที่ได้จากสิ่งมีชีวิต (ยกเว้นที่ได้กลายเป็นเชื้อเพลิงประเภทฟอสซิล เช่น ถ่านหิน น้ำมัน และแก๊สธรรมชาติไปแล้ว) และยังรวมไปถึงสิ่งต่างๆ ที่มีธาตุคาร์บอน ไฮโดรเจน ออกซิเจนเป็นองค์ประกอบหลัก ซึ่งพลังงานที่ได้จากชีวมวลนั้นมีหลายประเภทขึ้นอยู่กับกระบวนการแปรรูปชีวมวล

ประเภทของชีวมวล

ชีวมวลสามารถแยกประเภทได้เป็น 4 ประเภท คือ

1. ชีวมวลที่ได้จากไม้ ซึ่งสามารถแยกออกเป็น ไม้เนื้ออ่อน และ ไม้เนื้อแข็ง ในเชื้อเพลิงประเภทนี้มีปริมาณของลิกนิน อยู่ประมาณร้อยละ 40 ในไม้เนื้อแข็ง ตัวอย่างของเชื้อเพลิงประเภทนี้ได้แก่เศษไม้เปลือกไม้และขี้เลื่อย
2. ชีวมวลที่ได้จากการเกษตร ส่วนใหญ่จะเป็นของเหลือใช้จากการเกษตร เช่น ข้าว ฟางข้าว ซึ่งสารพวกนี้จะมีปริมาณลิกนินต่ำโดยประมาณร้อยละ 0-20
3. ชีวมวลที่ได้จากอุตสาหกรรม เช่น เชื้อเพลิงที่ได้ จากการผลิตน้ำตาล คือ ชานอ้อย นอกจากนี้ยังมีกากสับปะรดที่ได้ จากโรงงานผลิตสับปะรดกระป๋อง เชื้อเพลิงประเภทนี้จะมีปริมาณความชื้นสูงมาก
4. ชีวมวลที่ได้จากของเหลือใช้จากคน ได้แก่ เชื้อเพลิงจากขยะเทศบาล เป็นต้น

ชีวมวลที่ใช้ในงานวิจัย คือ กากถั่วเหลืองซึ่งจัดอยู่ในประเภทเชื้อเพลิงที่ได้จากอุตสาหกรรม

ถั่วเหลือง

ถั่วเหลือง (soybean) จัดอยู่ในวงศ์ Leguminosae ชื่อวิทยาศาสตร์ของถั่วเหลือง Glycine max เป็นพืชเศรษฐกิจที่เหมาะสมสำหรับปลูกสลับกับการปลูกข้าว

1. ลักษณะทางกายภาพของถั่วเหลือง

ถั่วเหลืองเป็นเมล็ดพืชที่มีคุณค่าทางโภชนาการเป็นแหล่งที่ดีของไขมันและโปรตีนที่มีประโยชน์ต่อสุขภาพ เมล็ดถั่วเหลืองมีหลายขนาดและหลากหลายสีรวมถึงสีดำ สีน้ำตาล สีฟ้า สีเหลือง เปลือกถั่วเหลืองที่แก่แล้วจะแข็งแรงทนต่อน้ำ

ถั่วเหลืองเป็นพืชล้มลุก ลำต้นสูงประมาณ 1-2 เมตร ลำต้นสีเหลี่ยมปกคลุมด้วยขนสีเทาขาว ใบเป็นใบประกอบแบบนิ้วมือ ใบประกอบด้วยใบย่อย 3 ใบ รูปร่างคล้ายรูปไข่ปลายแหลม ใบค่อนข้างหนา ผิวมันทั้งด้านบนและด้านล่าง ดอกเป็นช่อสีขาวหรือม่วงแดง ออกดอกเมื่ออายุประมาณ 25-30 วันเก็บเกี่ยวอายุประมาณ 90-100 วัน ฝักแบนขาวติดเป็นกระจุกที่ข้อของต้น และกิ่งในฝักมีเมล็ด 3-5 เมล็ดรูปไข่ เมล็ดกลม ผิวสีเหลืองมันตาค่อนข้างเล็กสีน้ำตาลอ่อน

2. ส่วนประกอบทางเคมี

น้ำมันและโปรตีนมีอยู่ในถั่วเหลืองทั้งคู่ประมาณร้อยละ 60 ของถั่วเหลืองโดยน้ำหนัก โปรตีนร้อยละ 40 น้ำมันร้อยละ 20 ส่วนที่เหลือเป็นคาร์โบไฮเดรตร้อยละ 35

3. การปลูกถั่วเหลืองในประเทศไทย

การปลูกถั่วเหลืองปัจจุบันมีอยู่ประมาณ 10 พันธุ์ ปรับปรุงโดยกรมวิชาการเกษตร คือ สจ.4 สจ.5 สุโขทัย 1 สุโขทัย 2 สุโขทัย 3 นครสวรรค์ 1 เชียงใหม่ 60 เชียงใหม่ 2 เชียงใหม่ 3 เชียงใหม่ 4 ถั่วเหลืองที่ สถาบันวิจัยพืชไร่ กรมวิชาการเกษตร ได้ดำเนินการพัฒนาและปรับปรุง พันธุ์ถั่วเหลืองขึ้นมาใหม่ คือ “พันธุ์ศรีสำโรง 1” ซึ่งให้ผลผลิตสูง มีอายุเก็บเกี่ยวสั้น ทั้งยังสามารถต้านทานโรคราน้ำค้างได้ดี สำหรับพันธุ์ สจ.4 สจ.5 และ เชียงใหม่ 60 เป็นพันธุ์ที่ได้รับความนิยมมากที่สุด

4. กากถั่วเหลือง

กากถั่วเหลืองเป็นผลพลอยได้จากการผลิตน้ำเต้าหู้หรือนมถั่วเหลืองเมื่อบดถั่วเหลืองหนึ่งร้อยกรัมกับน้ำจะได้กากถั่วเหลืองประมาณหนึ่งร้อยสิบกรัมและเมื่อนำกากถั่วเหลืองไปอบแห้งพบว่าประกอบด้วยโปรตีนร้อยละ 24-28 ไขมันร้อยละ 8-12 เส้นใยอาหารที่ไม่ละลายน้ำร้อยละ 40-44 เส้นใยอาหารที่ละลายน้ำร้อยละ 12-15 รวมทั้งเกลือแร่และสารพฤกษเคมีต่างๆ (อุพร, 2550)

พลังงานชีวมวล

พลังงานชีวมวล (bio-energy) หมายถึง พลังงานที่ได้จากชีวมวลชนิดต่างๆ โดยกระบวนการแปรรูปชีวมวลไปเป็นพลังงานรูปแบบต่างๆ

กระบวนการแปรรูปชีวมวลไปเป็นพลังงานรูปต่างๆ

กระบวนการแปรรูปแบ่งได้ดังนี้

1. การเผาไหม้โดยตรง (combustion) เมื่อนำชีวมวลมาเผา จะได้รับความร้อนออกมาตามค่าความร้อนของชนิดชีวมวล ความร้อนที่ได้จากการเผาสามารถนำไปใช้ในการผลิตไอน้ำที่มีอุณหภูมิและความดันสูงไอน้ำนี้จะถูกนำไปขับเคลื่อนกังหันไอน้ำเพื่อผลิตไฟฟ้าต่อไป ตัวอย่างชีวมวลประเภทนี้คือ เศษวัสดุทางการเกษตร และเศษไม้

2. การผลิตก๊าซ (gasification) เป็นกระบวนการเปลี่ยนเชื้อเพลิงแข็งหรือชีวมวลให้เป็นก๊าซเชื้อเพลิง เรียกว่าก๊าซชีวภาพ (biogas) ที่มีองค์ประกอบของมีเทน ไฮโดรเจน คาร์บอนมอนอกไซด์สามารถนำไปใช้สำหรับกังหันก๊าซ (gas turbine)

3. การหมัก (fermentation) เป็นการนำชีวมวลมาหมักด้วยแบคทีเรียในสภาวะไร้อากาศ ชีวมวลจะถูกย่อยสลายและแตกตัว เกิดก๊าซชีวภาพ (biogas) ที่มีองค์ประกอบของก๊าซมีเทนและก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ ก๊าซมีเทนใช้เป็นเชื้อเพลิงในเครื่องยนต์สำหรับผลิตไฟฟ้า นอกจากนี้

สามารถใช้ขยะอินทรีย์ชุมชน มูลสัตว์ น้ำเสียจากชุมชนหรืออุตสาหกรรมเกษตร เป็นแหล่งวัตถุดิบชีวมวลได้

4. การผลิตเชื้อเพลิงเหลวจากพืช การผลิตเชื้อเพลิงเหลวจากพืช มีกระบวนการที่ใช้ผลิตดังนี้

4.1 กระบวนการทางชีวภาพ ทำการย่อยสลายแป้ง น้ำตาล และเซลลูโลสจากพืชทางการเกษตร เช่น อ้อย มันสำปะหลัง ข้าวโพด ข้าวฟ่างหวาน ถั่วเหลือง และเศษลำต้นอ้อย ให้เป็นเอทานอล เพื่อใช้เป็นเชื้อเพลิงเหลวในเครื่องยนต์เบนซิน

4.2 กระบวนการทางฟิสิกส์และเคมี โดยสกัดน้ำมันออกจากพืชน้ำมัน จากนั้นนำน้ำมันที่ได้ไปผ่านกระบวนการทรานส์เอสเตอริฟิเคชัน (transesterification) เพื่อผลิตเป็น ไบโอดีเซล

4.3 กระบวนการใช้ความร้อนสูง เช่น กระบวนการไพโรไลซิส เมื่อวัสดุทางการเกษตรได้รับความร้อนสูงในสภาพไร้ออกซิเจน จะเกิดการสลายตัว เกิดเป็นเชื้อเพลิงในรูปของเหลวและก๊าซ

กระบวนการไพโรไลซิส

กระบวนการไพโรไลซิส คือ กระบวนการสลายตัวของสารด้วยความร้อนในสภาวะไร้ออกซิเจน ในที่นี้คือกระบวนการที่เปลี่ยนอนุพันธ์ของสารประกอบไฮโดรคาร์บอน โดยเกิดการแตกของพันธะโมเลกุลในองค์ประกอบ จากสายโซ่พันธะเคมียาวๆ กลายเป็นสายโซ่สั้นๆส่วนที่เป็นองค์ประกอบคาร์บอนระเหยได้ ก็กลายเป็นก๊าซเชื้อเพลิง บางส่วนที่ถูกควบแน่นก็กลายเป็นของเหลว ซึ่งเรียกว่าน้ำมันชีวภาพ ส่วนที่เป็นองค์ประกอบคาร์บอนระเหยไม่ได้ ก็กลายเป็นถ่าน

วิธีการไพโรไลซิส

วิธีการไพโรไลซิสแบ่งตามวิธีการให้ความร้อนได้เป็น 2 ประเภท ได้แก่

1. การไพโรไลซิสแบบปกติ (conventional pyrolysis) หรือการไพโรไลซิสแบบช้า คือ การไพโรไลซิสโดยให้อัตราการให้ความร้อนน้อยกว่า 10 องศาเซลเซียสต่อนาที และอุณหภูมิที่ใช้น้อยกว่า 500 องศาเซลเซียส

2. การไพโรไลซิสแบบเร็ว (flash pyrolysis) คือ การไพโรไลซิสโดยให้อัตราการให้ความร้อนอยู่ในช่วง 10-10,000 องศาเซลเซียสต่อวินาที และอุณหภูมิอยู่ระหว่าง 400-1,000 องศาเซลเซียส

ผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการไพโรไลซิส

1. ถ่านชาร์ (charcoal) เป็นผลิตภัณฑ์หลักที่ได้จากกระบวนการไพโรไลซิส ในด้านสิ่งแวดล้อมถ่านชาร์ช่วยลดมลพิษจากก๊าซซัลเฟอร์ไดออกไซด์ สามารถนำไปผลิตเป็นวัตถุดิบต่างๆ เช่น ตัวดูดซับน้ำมัน วัสดุก่อสร้าง ฉนวน ปุ๋ย ตัวกรอง หรือ ถ่านกัมมันต์

2. ก๊าซไพโรไลซิส (pyrolysis gas) ผลิตภัณฑ์ที่เป็นก๊าซซึ่งเกิดจากก๊าซที่ไม่ผ่านการควบแน่น ตัวอย่างเช่น คาร์บอนไดออกไซด์ คาร์บอนมอนอกไซด์ มีเทน ไฮโดรเจน และก๊าซที่มีมวลโมเลกุลต่ำ

3. น้ำมันชีวภาพ (pyrolysis oil or bio-oil) ผลิตภัณฑ์ของเหลวที่ได้อาจใช้เป็นเชื้อเพลิงของเหลวแทนเชื้อเพลิงดีเซลหรือสกัดเป็นสารเคมี ซึ่งน้ำมันชีวภาพที่ได้มีลักษณะทางกายภาพเป็นของเหลวสีดำ น้ำตาลเข้ม หรืออาจเป็นสีน้ำตาลแดงเข้ม ขึ้นอยู่กับชนิดของวัตถุดิบและวิธีการให้ความร้อน (slow หรือ fast pyrolysis) มีกลิ่นฉุนเหมือนควัน ประกอบด้วยสารเคมีหลายชนิดและสารประกอบออกซิเจน เช่น แอลกอฮอล์และกรดอินทรีย์ ค่าความร้อนของน้ำมันชีวภาพ มีค่าต่ำคือประมาณ 15-20 เมกะจูลต่อกิโลกรัม เมื่อเทียบกับเชื้อเพลิงดีเซลคือประมาณ 42 เมกะจูลต่อกิโลกรัม (สำนักงานคณะกรรมการนโยบายพลังงานแห่งชาติ, 2543)

งานวิจัยนี้นำน้ำมันชีวภาพที่ได้จากการไพโรไลซิสกากถั่วเหลืองเพื่อการผลิตแก๊สไฮโดรเจน น้ำมันชีวภาพที่ผลิตได้แบ่งเป็น 2 วัฏภาค คือ วัฏภาคสารอินทรีย์ (organics phase) มีลักษณะทางกายภาพหนืดข้น สีดำเข้มลอยเหนือวัฏภาคสารละลายน้ำ (aqueous phase) ที่มีลักษณะทางกายภาพที่มีความหนืดน้อยกว่า และมีสีแดงใส โดยนำส่วนที่ละลายน้ำเป็นวัตถุดิบตั้งต้นผลิตไฮโดรเจน

กระบวนการผลิตไฮโดรเจน

การผลิตเชื้อเพลิงไฮโดรเจนสามารถทำได้หลายกระบวนการ แต่กระบวนการที่ปัจจุบันมีการศึกษาวิจัยมากที่สุดและได้รับการคาดหมายว่าจะสามารถใช้จริงในเชิงพาณิชย์ได้ง่ายที่สุด คือ

กระบวนการความร้อนเคมี (thermo-chemical processes) เช่น กระบวนการรีฟอร์มมิง (แปรรูป) ซึ่งแบ่งออกได้เป็นอีกหลายกระบวนการย่อยขึ้นอยู่กับสารที่ใช้ (นาวล, 2550)

กระบวนการรีฟอร์มมิงหลักๆ แบ่งได้ดังนี้

1. กระบวนการรีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำ (steam reforming)

เป็นกระบวนการที่มีประสิทธิภาพในการผลิตไฮโดรเจนสูง แต่เสียค่าใช้จ่ายน้อย จึงถูกนำมาใช้ในทางการค้าแล้ว โดยหลักการของกระบวนการนี้คือ การป้อนไอน้ำ เข้าสู่ระบบเพื่อทำปฏิกิริยากับสารไฮโดรคาร์บอนที่อยู่ในสถานะก๊าซ เช่น ก๊าซธรรมชาติ ก๊าซชีวภาพ และเอทานอล เป็นต้น โดยไฮโดรเจนจะถูกดึงออกจากไอน้ำ สารไฮโดรคาร์บอน ส่วนออกซิเจนที่เหลือจากน้ำ และคาร์บอนที่เหลือจากไฮโดรคาร์บอนจะรวมตัวกันเป็นก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์

2. กระบวนการรีฟอร์มมิงด้วยก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ (carbon dioxide reforming หรือ dry reforming)

เป็นกระบวนการที่ใช้ก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์เป็นวัตถุดิบทำปฏิกิริยากับไอน้ำ ข้อดีของกระบวนการนี้คือช่วยลดก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ ซึ่งเป็นก๊าซเรือนกระจกในบรรยากาศ อีกทั้งยังควบคุมระบบการทำงานได้ง่ายกว่ากระบวนการรีฟอร์มมิงด้วยน้ำ แต่ข้อเสียคือ สัดส่วนของไฮโดรเจนที่ได้จากกระบวนการนี้จะต่ำกว่ากระบวนการแรก และตัวเร่งปฏิกิริยาจะเสื่อมสภาพเร็วกว่าเนื่องจากจะมีคาร์บอนจากคาร์บอนไดออกไซด์ไปเกาะอยู่ที่บริเวณผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา

3. กระบวนการออกซิเดชันบางส่วน (partial oxidation)

เป็นกระบวนการระหว่างสารไฮโดรคาร์บอนกับออกซิเจน มีข้อได้เปรียบกว่าสองกระบวนการแรกตรงที่ไม่จำเป็นต้องป้อนพลังงานจากภายนอก เนื่องจากปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นเป็นแบบคายความร้อน ทำให้เกิดพลังงานขึ้นภายในระบบ แต่ข้อจำกัดของกระบวนการนี้คือ ปริมาณออกซิเจนที่ป้อนเข้าสู่ระบบต้องไม่สูงจนเกินไปเนื่องจากออกซิเจนที่เหลือจากกระบวนการจะกลับมาทำปฏิกิริยากับไฮโดรเจนที่ผลิตได้ กลายเป็นน้ำ ทำให้สูญเสียผลผลิตไฮโดรเจน

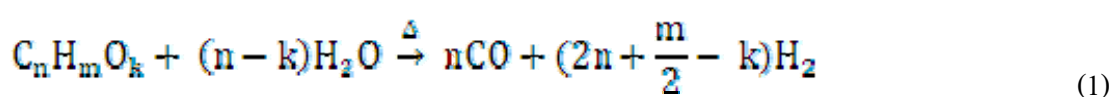
4. กระบวนการร่วมระหว่างกระบวนการรีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำกับออกซิเดชันบางส่วน หรือที่เรียกกันว่า ออโตเทอร์มัลรีฟอร์มมิง (autothermal reforming)

เป็นกระบวนการใหม่โดยการป้อนทั้งน้ำและออกซิเจนเพื่อทำปฏิกิริยากับสารไฮโดรคาร์บอน ข้อดีของกระบวนการนี้คือ สามารถผลิตไฮโดรเจนได้ในอัตราส่วนที่มากกว่ากระบวนการออกซิเดชันบางส่วน และใช้พลังงานน้อยกว่ากระบวนการรีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำ ในปัจจุบันกระบวนการดังกล่าวกำลังเป็นที่นิยมและเริ่มมีการใช้งานจริงในเชิงพาณิชย์อย่างแพร่หลาย

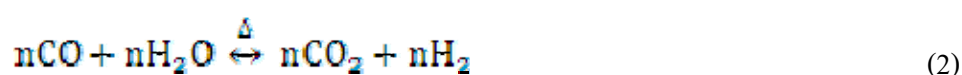
การผลิตไฮโดรเจนในอุตสาหกรรมขนาดใหญ่ ตัวเร่งปฏิกิริยาถูกนำมาใช้เพื่อเพิ่มผลิตภัณฑ์ไฮโดรเจน ซึ่งในงานวิจัยนี้ทำการผลิตแก๊สไฮโดรเจนผ่านกระบวนการรีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา

กระบวนการรีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา (catalytic steam reforming)

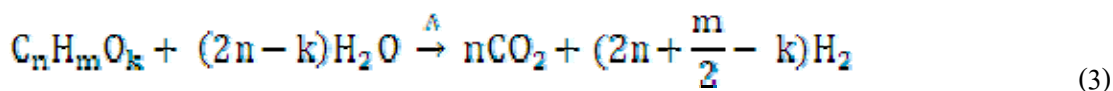
กระบวนการรีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา คือ ปฏิกิริยาที่ใช้ตัวเร่งและไอน้ำในการสลายสารประกอบจำพวกออกซิเจน ($C_nH_mO_k$) ให้กลายเป็นก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์และไฮโดรเจน แสดงดังสมการที่ 1 อุณหภูมิที่ใช้ในการทดลองอยู่ในช่วง 600-700 องศาเซลเซียส (Domine *et al.*, 2008)



Water gas shift เป็นการทำปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นต่อเนื่องจากปฏิกิริยาด้านบน เป็นปฏิกิริยาระหว่างน้ำและคาร์บอนมอนอกไซด์ แสดงดังสมการที่ 2



ปฏิกิริยารวมที่เกิดขึ้นในกระบวนการรีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำแสดงดังสมการที่ 3



ในงานวิจัยใช้ Co-Ni บนตัวรองรับซีเรียออกไซด์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในกระบวนการรีฟอร์มด้วยไอน้ำเพื่อผลิตไฮโดรเจน โดยเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา Co-Ni บนซีเรียออกไซด์โดยวิธีการจุ่มหุ้มหรือฝังตัว (impregnation) โดยใช้ซีเรียออกไซด์ที่เตรียมจากเทคนิคสเปรย์ไฟโรไลซิส

ตัวเร่งปฏิกิริยา Co-Ni บนตัวรองรับซีเรียออกไซด์

โคบอลต์ (cobalt)

โคบอลต์ เป็นธาตุโลหะทรานซิชันในคาบที่ 4 หมู่ 8B เลขอะตอม 27 น้ำหนักอะตอม 58.93 กรัมต่อโมล เป็นของแข็งสีเทาอมมีสัญลักษณ์ คือ Co มีความหนาแน่นที่อุณหภูมิห้อง 8.90 กรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตร จุดเดือดและจุดหลอมเหลว 2,927 และ 1,495 องศาเซลเซียส ตามลำดับ ในธรรมชาติไม่พบโคบอลต์บริสุทธิ์แต่มักพบเป็นองค์ประกอบของแร่โลหะนิกเกิลและคอปเปอร์โดยอยู่ร่วมกับซัลเฟอร์และอาร์เซนิก เช่น cobaltite (CoAsS), safflorite (CoAs₂)

การใช้ประโยชน์ของโคบอลต์ ได้แก่

1. ใช้ในการผลิตโลหะเจือ (alloy) โคบอลต์ส่วนใหญ่ถูกนำมาผลิตเป็นโลหะเจือ ซึ่งคือธาตุโลหะผสมของนิกเกิล โคบอลต์ หรือนิกเกิล-เหล็ก คุณสมบัติของซูเปอร์อัลลอยด์ ได้แก่ มีสมบัติเชิงกลที่ดี พื้นผิวที่เสถียร และต้านทานการกัดกร่อนหรือการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน จึงใช้เป็นวัสดุที่เกี่ยวข้องกับยานอวกาศ กังหันน้ำ หรืออุปกรณ์เครื่องบิน
2. ใช้ผลิตแบตเตอรี่ เช่น ลิเทียมโคบอลต์ออกไซด์ (LiCoO₂) นิยมใช้เป็นขั้วอิเล็กโทรด
3. ใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา เช่น ตัวเร่งปฏิกิริยา Co-Mo-Al₂O₃ ในกระบวนการรีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำ และกระบวนการไฮโดรดีซัลเฟอร์ไรเซชัน (hydrodesulfuration) ในอุตสาหกรรมปิโตรเคมี

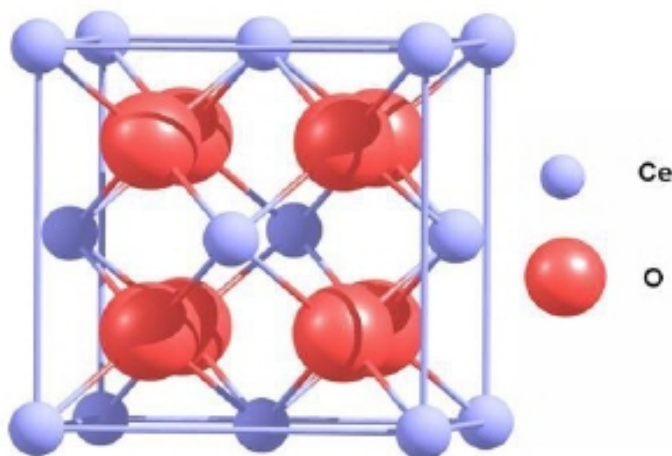
นิกเกิล (nickel)

นิกเกิล เป็นโลหะทรานซิชันในคาบที่ 4 หมู่ 8B เลขอะตอม 28 มีเลขอะตอม 28 น้ำหนักอะตอม 58.69 กรัมต่อโมลเป็นของแข็งสีเงินวาวมีสัญลักษณ์ คือ Ni อยู่กลุ่มเดียวกับเหล็กมีความแข็งแรงดีเป็นแผ่นได้ มีความหนาแน่นที่อุณหภูมิห้อง 8.91 กรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตร จุดเดือดและจุดหลอมเหลว 2,913 และ 1,455 องศาเซลเซียส การใช้ประโยชน์ของนิกเกิลคล้ายกับโคบอลต์ เนื่องจากเป็นธาตุที่อยู่ในหมู่และคาบเดียวกัน

ซีเรียมออกไซด์ (CeO₂)

ซีเรียม (cerium) คือ ธาตุเคมีที่มีเลขอะตอม 58 และสัญลักษณ์คือ Ce ซีเรียมเป็นธาตุโลหะลักษณะเงินอยู่ในกลุ่มแลนทาไนด์ (lanthanide group) ใช้ในการทำโลหะผสม สีและสนิมเหมือนเหล็กแต่อ่อนนุ่มกว่าสามารถยืดเป็นเส้นและตีเป็นแผ่นได้ สามารถละลายในสารละลายด่างและกรดเข้มข้นได้อย่างรวดเร็ว ในสภาพที่เป็นโลหะบริสุทธิ์สามารถติดไฟได้เองถ้าตัดเฉือนหรือขีดข่วนด้วยมีดซีเรียม ออกซิไดซ์ช้าในน้ำเย็นและจะรวดเร็วในน้ำร้อน

ซีเรียมออกไซด์ CeO₂ (cerium(IV)oxide, ceric oxide, ceria) มีน้ำหนักโมเลกุล 172.12 กรัมต่อโมล มีความหนาแน่น 7.65 กรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตร จุดหลอมเหลวประมาณ 2,100 องศาเซลเซียส จุดเดือด 3,500 องศาเซลเซียส โครงสร้างซีเรียมออกไซด์แสดงดังภาพที่ 1 มีสีเหลืองจางมีลักษณะเป็นผงละเอียด นิยมใช้ในอุตสาหกรรมเซรามิกส์, อุตสาหกรรมแก้วเพื่อใช้ในการขัดเพื่อความเรียบเนียน ซีเรียมออกไซด์มีคุณสมบัติในการดูดกลืนรังสีอัลตราไวโอเลตขณะเดียวกันสามารถส่งผ่านแสงที่ตามองเห็น และสามารถดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์ในบรรยากาศได้



ภาพที่ 1 โครงสร้างของซีเรียมออกไซด์
ที่มา: Xu (2007)

เทคนิคสเปรย์ไฟโรไลซิส

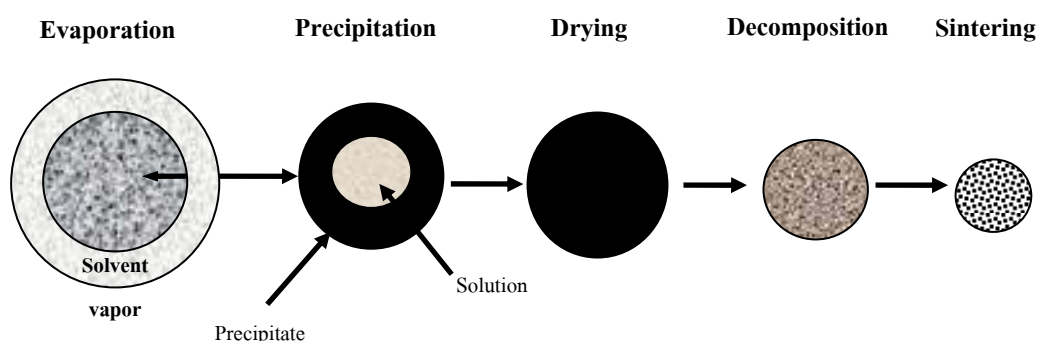
สเปรย์ไฟโรไลซิส คือ การแยกสลายด้วยความร้อนแบบสเปรย์ เรียกว่า “กระบวนการเอสพี” เป็นกระบวนการที่รวบรวมขั้นตอนการตกตะกอน การสลายตัวด้วยความร้อน (การทำคัลไซน์) และการเผาผนึกเข้าด้วยกัน ขั้นตอนทั้งสามเกิดเรียงตามลำดับ กระบวนการเริ่มจากการทำหยดสารละลายแล้วผ่านการระเหยตัวทำละลายจนเกิดการตกตะกอนภายในหยดสารละลาย การทำแห้งของอนุภาคของแข็ง การสลายตัวด้วยความร้อนของอนุภาคของแข็งและก่อรูปเป็นอนุภาคที่มีรูพรุน ซึ่งในที่สุดจะถูกกำจัดรูพรุนกลายเป็นอนุภาคทรงกลมตันด้วยกระบวนการเผาผนึก แสดงขั้นตอนกระบวนการเอสพีดังภาพที่ 2

ขั้นตอนของกระบวนการเอสพี

1. การทำแห้งแบบสเปรย์ (spray drying) ซึ่งกระบวนการเอสพีเริ่มจากการทำแห้งแบบสเปรย์เป็นกระบวนการทางอุตสาหกรรม ที่ใช้ในการผลิตผงแห้งจากของเหลว หรือสารแขวนลอย และเป็นเทคนิคหนึ่งที่ใช้ทำผงเซรามิกส์เช่นกัน โดยสารป้อนอาจเป็นสารละลายของเกลือโลหะ อนุภาคที่กระจายตัวอยู่ในของเหลว หรือเจลที่ยังอยู่ในสภาพที่เหลวพอ สารป้อนจะถูกสเปรย์เป็นละออง (atomization) โดยตัวทำละออง (atomizer) มีหน้าที่ทำสารป้อนให้เป็นเม็ดเล็กๆ เพื่อเพิ่มพื้นที่ผิวในการถ่ายโอนความร้อนและมวลที่เกิดขึ้นระหว่างการทำแห้ง ขนาดและการกระจายตัว

ของขนาดเม็ดของเหลวที่เกิดขึ้นจะเป็นตัวกำหนดขนาดและการกระจายตัวของขนาดผงแห้งที่ได้ เม็ดของเหลว (หรือสารแขวนลอย) ผ่านกระแสลมร้อนเพื่อถ่ายโอนความร้อนให้เม็ดของเหลวเพื่อใช้ในการเกิดกระบวนการต่อไปนี้ ระเหยของเหลวให้กลายเป็นไอ เกิดปฏิกิริยาเคมี หรือตกผลึก ภายในเม็ดของเหลว และเพิ่มอุณหภูมิให้กับผงของแข็งที่เกิดขึ้น ระดับอุณหภูมิของลมร้อนที่ใช้ ต้องสูงมากพอที่จะป้องกันไม่ให้ไอที่เกิดขึ้นควบแน่นกลับเป็นของเหลว กระบวนการเอสพีเป็น กระบวนการต่อเนื่องจากการทำแห้งแบบสเปรย์

2. การสลายตัวด้วยความร้อนและการเผาผนึก (decomposition and sintering) อุณหภูมิการสลายตัวของสารประกอบเกลือโลหะชนิดต่างๆ ส่วนใหญ่ระดับอุณหภูมิจะต่ำกว่า 500 องศาเซลเซียส และการสลายตัวเกิดขึ้นด้วยกลไกที่ซับซ้อน เนื่องจากอนุภาคที่ผ่านปฏิกิริยาแตกตัวด้วยความร้อนจะมีความว่องไวสูง จึงง่ายในการเผาผนึกในขั้นต่อมา ในแง่การออกแบบควรแยกขั้นตอนการระเหย การสลายตัวด้วยความร้อน และการเผาผนึกออกจากกัน เพื่อควบคุมภาวะการทำงานที่แตกต่างกันของแต่ละขั้นตอนได้อย่างเต็มที่ ในขั้นตอนการเผาผนึกเวลาที่อนุภาคชนกันสั้นเกินไปก่อนที่จะเกิดการเชื่อมต่อของอนุภาคได้และอนุภาคที่มีขนาดในช่วงไมโครเมตรมีค่าสัมประสิทธิ์การติดตัว ดังนั้นกลไกการเกิดการเผาผนึกระหว่างอนุภาค (inter-particle sintering) จึงมีโอกาสน้อยมาก ในขณะที่การทำให้อนุภาคมีความหนาแน่นเพิ่มขึ้นด้วยการหลอมเหลวมีความเป็นไปได้ต่ำเช่นกัน เนื่องจากส่วนใหญ่สารประกอบโลหะออกไซด์มีจุดหลอมเหลวสูงกว่าอุณหภูมิภายในปฏิกรณ์เอสพี แต่การเผาผนึกที่อาศัยการหลอมเหลวของอนุภาคจะเกิดปัญหาเรื่องการเกาะตัวเป็นก้อนของกลุ่มอนุภาค ดังนั้นกลไกที่เป็นไปได้มากที่สุดคือการโตของเกรนในอนุภาค (inter-particle grain growth) (ไพศาล, 2542)



ภาพที่ 2 ขั้นตอนของกระบวนการเอสพี

ที่มา: Messing *et al.* (1993)

ซึ่งเตรียมออกไซด์ที่ได้จากเทคนิคสเปรย์ไฟโรไลซิสถูกนำมาใช้เป็นตัวรองรับโลหะ Co-Ni โดยวิธีเอ็บซุ่มหรือฝังตัว (impregnation)

การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะบนตัวรองรับ

การทำให้โลหะกระจายตัวอยู่บนตัวรองรับในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโดยทั่วไปมีอยู่ 2 วิธี คือ การตกตะกอน (precipitation method) และการเอ็บซุ่มหรือฝังตัว (impregnation method) ซึ่งวิธีเอ็บซุ่มเป็นวิธีที่ง่ายที่สุดในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา

1. หลักการของวิธีเอ็บซุ่ม

ทำโดยการเติมตัวรองรับในสารละลายของเกลือโลหะ เช่น เกลือไนเตรท เกลือโลหะ จะแพร่กระจายสู่ตัวรองรับ จากนั้นทำให้เกลือโลหะร้อนเพื่อให้เกลือโลหะที่อยู่บนตัวรองรับสลายตัวให้โลหะออกไซด์เกาะบนตัวรองรับ

2. แบ่งวิธีการเอ็บซุ่มได้ 2 วิธี

2.1 การเอ็บซุ่มแบบแห้ง (dry impregnation หรือ impregnation to incipient wetness)

วิธีนี้ใช้ทั่วไปในทางอุตสาหกรรม ตัวรองรับจะถูกทำให้กระจายตัวและพ่นด้วยสารละลายที่มีความเข้มข้นที่เหมาะสม โดยปริมาตรของสารละลายที่ใช้ต้องมีปริมาณเท่ากับปริมาตรของรูพรุนทั้งหมดของตัวรองรับหรือน้อยกว่าเล็กน้อย ซึ่งเป็นการควบคุมปริมาณขององค์ประกอบที่ว่องไวที่เกาะบนตัวรองรับได้อย่างถูกต้อง แต่ปริมาณสูงสุดของการเกาะแต่ละครั้งถูกจำกัดด้วยความสามารถในการละลายของสาร หลังจากนั้นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้จะถูกทำให้แห้งและนำไปเผาที่อุณหภูมิสูง

2.2 การเอ็บซุ่มแบบเปียก (wet impregnation)

วิธีนี้ทำการเติมตัวรองรับลงในสารละลายของเกลือโลหะที่มีปริมาณมากเกินไป

ดังนั้นปริมาณของเกลือโลหะที่เกาะบนตัวรองรับจะรู้ก็ต่อเมื่อรู้ปริมาณเกลือโลหะก่อนและหลังเตรียม ผลต่างของปริมาณเกลือโลหะก่อนและหลังเตรียมจะเป็นปริมาณของเกลือโลหะที่เกาะบนตัวรองรับ

การทำให้แห้งจะทำให้เกิดการตกผลึกของเกลือบนผิวหน้าของรูพรุน ขั้นตอนนี้ถ้าไม่ระวังอาจจะทำให้การกระจายตัวของสารในรูพรุนไม่สม่ำเสมอ ถ้าการทำให้แห้งช้าเกินไปจะทำให้สารละลายเคลื่อนลงไปอยู่ตอนล่างของรูพรุนก่อนการเกิดตะกอน ทำให้ผลึกที่ได้อยู่แต่ตอนล่างของรูพรุน ในทางตรงกันข้าม ถ้าทำให้แห้งเร็วเกินไปสารละลายจะติดอยู่เฉพาะตอนบนของรูพรุน ทำให้ผลึกเกิดขึ้นเฉพาะช่วงบนของรูพรุน การทำให้แห้งในอัตราเร็วที่เหมาะสมจะทำให้ได้ขนาดของผลึกที่เท่าๆ กัน แต่เนื่องจากความหลากหลายของขนาดและรูปร่างรูพรุน จึงเป็นการยากที่จะหาสภาพที่เหมาะสมที่สุดของรูพรุนแต่ละแบบ ต้องทำการทดลองเพื่อหาอัตราที่เหมาะสมที่สุด

การคัลไซน์เป็นขั้นตอนหนึ่งที่สำคัญ เพราะถ้าตัวเร่งปฏิกิริยาเจอกับความชื้นในอากาศ ผลึกในรูพรุนอาจจะละลายในน้ำที่เกิดจากการควบแน่นได้ การคัลไซน์เป็นการเปลี่ยนเกลือโลหะให้อยู่ในรูปของโลหะหรือออกไซด์ และจะหยุดการกระจายของสารละลายได้ (จตุพร และนุรักษ์, 2547)

งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

งานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับการผลิตน้ำมันชีวภาพ

Putun *et al.* (2005) ได้ทำการไพโรไลซิสชีวมวลจากส่วนเหลือทิ้งของมะกอก ซึ่งส่วนเหลือทิ้งนี้ได้จากอุตสาหกรรมแปรรูปมะกอก พบมากในประเทศแถบเมดิเตอร์เรเนียน ทำการไพโรไลซิสภายใต้ช่วงอุณหภูมิ 400-700 องศาเซลเซียส ใช้อัตราการให้ความร้อนคงที่ที่ 7 องศาเซลเซียสต่อนาที และที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส มีการเปรียบเทียบการใช้ตัวพาระหว่างก๊าซไนโตรเจนกับไอน้ำ โดยมีการเปลี่ยนแปลงอัตราการไหลของไนโตรเจน 50, 100, 200 และ 400 มิลลิลิตรต่อนาที และอัตราการไหลของไอน้ำ 0.6, 1.3 และ 2.7 มิลลิลิตรต่อวินาที ทำในปฏิกรณ์เบดนิ่ง (fixed bed reactor) ที่ทำจากสแตนเลสสตีล 316 ขนาด 400 มิลลิลิตร เส้นผ่านศูนย์กลางภายใน 70 มิลลิเมตร ปริมาณตัวอย่างที่ใช้ในการไพโรไลซิสคือ 10 กรัม ผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการไพโรไลซิสแบ่งเป็น 3 ประเภทคือ ของแข็ง (ถ่าน) ของเหลว (จะแบ่งเป็นส่วนของน้ำมันกับส่วนของสารละลาย ซึ่งของเหลวนี้ถูกเก็บในภาชนะที่ถูกทำให้เย็น ที่อุณหภูมิ 0 องศาเซลเซียส) และก๊าซ จากผลการทดลองจะพบว่าอุณหภูมิที่ได้น้ำมันชีวภาพมากที่สุดคือ 500 องศาเซลเซียส ให้ร้อยละผลได้เท่ากับ 30.2 และที่อุณหภูมินี้เมื่อให้อัตราการไหลของไนโตรเจน 200 มิลลิลิตรต่อนาที ร้อยละผลได้ของน้ำมันชีวภาพมากที่สุดเท่ากับ 39 ส่วนอัตราการไหลของไอน้ำที่เหมาะสมคือ 1.3 มิลลิลิตรต่อวินาที ร้อยละผลได้น้ำมันชีวภาพเท่ากับ 42.12 สรุปได้ว่าการใช้ไอน้ำเป็นตัวพาทำให้ได้น้ำมันชีวภาพมากกว่าการใช้ไนโตรเจน

Yanik *et al.* (2007) ได้ทำการไพโรไลซิสชีวมวลจากวัสดุเหลือทิ้งจากอุตสาหกรรมการเกษตร 3 ชนิด ได้แก่ ชังข้าวโพด, ฟางข้าว และก้านใบจากต้นออริแกนัม ทำการไพโรไลซิสโดยใช้ปฏิกรณ์แบบฟลูอิดไดซ์เบด (fluidized bed reactor) เส้นผ่านศูนย์กลางภายใน 40 มิลลิเมตร สูง 300 มิลลิเมตร ใช้ไนโตรเจนไหล 2 สาย สายแรกไหลไปที่ปฏิกรณ์ สายที่สองไหลไปที่ส่วนของชีวมวล ใช้อัตราการไหล 0.25-0.3 มิลลิลิตรต่อวินาที ระยะเวลาที่ไนโตรเจนอยู่ในเครื่องปฏิกรณ์ประมาณ 1-2 วินาทีก่อนที่จะป้อนชีวมวลเข้าเครื่อง การป้อนชีวมวลทำโดยผ่านกรวยที่มีสกรูสำหรับหมุนเปิด-ปิด ปฏิกริยาทำที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส ใช้ชีวมวล 100 กรัม ขนาดอนุภาคไม่เกิน 1 มิลลิเมตร ผลิตภัณฑ์ที่ต้องการคือ ส่วนของของเหลวซึ่งได้จากกลั่นตัวโดยใช้ที่รองรับที่มีอุณหภูมิ 0 องศาเซลเซียส ส่วนของของเหลวแบ่งได้เป็น ส่วนของสารละลาย (aqueous phase) และ ส่วนของน้ำมัน (oil phase) ซึ่งส่วนของน้ำมันยังแบ่งได้เป็น ส่วนที่ละลายน้ำ (water soluble) ซึ่ง

ส่วนนี้ประกอบไปด้วย น้ำ กรดที่ระเหยได้ง่าย (volatile acid) แอลกอฮอล์ น้ำตาล และส่วนที่ไม่ละลายน้ำ (water insoluble) ประกอบไปด้วย อนุพันธ์ของลิกนิน จากผลการทดลองพบว่า ช้างข้าวโพดเป็นชีวมวลที่ให้น้ำมันชีวภาพมากที่สุด รองลงมาคือ ก้านออริแกนัม และสุดท้ายคือ ฟางข้าว

Sensoz *et al.* (2006) ได้ทำการไพโรไลซิสโดยใช้ชีวมวลคือ กากถั่วเหลือง (soybean oil cake) โดยใช้ปฏิกรณ์แบบเบดนิ่ง (fixed bed reactor) ทำจาก แสตนเลส สตีล 316 เส้นผ่านศูนย์กลางภายใน 70 มิลลิเมตร สูง 104 มิลลิเมตร ได้ทำการทดลองแบ่งเป็น 2 กลุ่ม กลุ่มแรกศึกษาผลของอุณหภูมิและอัตราการให้ความร้อน โดยทำการทดลองโดยใช้อุณหภูมิ 350, 400, 450, 500 และ 550 องศาเซลเซียส และอัตราการให้ความร้อน 10 และ 50 องศาเซลเซียสต่อนาที ในกลุ่มที่ 2 ศึกษาผลของขนาดอนุภาคชีวมวล (D_p) โดยใช้ขนาดต่างๆดังนี้ $D_p < 0.425$, $0.425-0.600$, $0.600-0.850$, $0.850-1.80$ และ $D_p > 1.8$ มิลลิเมตร ทำการไพโรไลซิสที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส และอัตราการให้ความร้อน 50 องศาเซลเซียสต่อนาที จากผลการทดลองพบว่าที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส อัตราการให้ความร้อน 50 องศาเซลเซียสต่อนาที และใช้ขนาดอนุภาคชีวมวล $0.425-0.600$ มิลลิเมตร ให้ร้อยละผลได้น้ำมันชีวภาพมากที่สุดเท่ากับ 25.8

Sensoz *et al.* (2007) ได้ทำการไพโรไลซิสโดยใช้ชีวมวลคือ เมล็ดดอกคำฝอย โดยใช้ปฏิกรณ์แบบเบดนิ่ง (fixed bed reactor) ทำจาก แสตนเลส สตีล 316 เส้นผ่านศูนย์กลางภายใน 70 มิลลิเมตร สูง 104 มิลลิเมตร แบ่งการทดลองเป็น 2 กลุ่ม กลุ่มแรกทำการไพโรไลซิสช่วงอุณหภูมิ 400-600 องศาเซลเซียส อัตราการให้ความร้อน 10, 30, 50 องศาเซลเซียสต่อนาที กลุ่มที่ 2 ไพโรไลซิสที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส อัตราการให้ความร้อน 50 องศาเซลเซียสต่อนาที ให้อัตราการไหลของไนโตรเจน 50, 100, 150 และ 200 มิลลิลิตรต่อนาที เมล็ดดอกคำฝอยก่อนนำเข้าปฏิกรณ์ต้องผ่านกระบวนการกดด้วยความร้อน (hot press extraction) เพื่อเป็นการย่อยขนาดอนุภาค เรียกเมล็ดดอกคำฝอยที่ผ่านกระบวนการนี้ว่า safflower seed press cake (SPC) ขนาดอนุภาคประมาณ 1.8 มิลลิเมตร ใช้ปริมาณ SPC 20 กรัม จากผลการทดลองพบว่าที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส อัตราการให้ความร้อน 50 องศาเซลเซียสต่อนาที ร้อยละผลได้น้ำมันชีวภาพมากที่สุดเท่ากับ 33.8 และที่อุณหภูมิและอัตราการให้ความร้อนนี้ เมื่อให้อัตราการไหลไนโตรเจน 100 มิลลิลิตรต่อนาที ได้ร้อยละผลได้น้ำมันชีวภาพเท่ากับ 36.1 สรุปได้ว่า การไพโรไลซิสโดยใช้ไนโตรเจนเป็นตัวพาทำให้ได้น้ำมันชีวภาพมากกว่าไม่ใช้ตัวพา

งานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับการผลิตไฮโดรเจน

Davidian *et al.* (2007) ได้ทำการทดลองผลิตไฮโดรเจน โดยใช้การไพโรไลซิสเพื่อให้ได้น้ำมันชีวภาพและนำน้ำมันนั้นมาผลิตไฮโดรเจน โดยในส่วนของไพโรไลซิส ใช้ชีวมวลเป็นไม้บีช (ไม้ประเภทมะเดื่อ) เมื่อได้น้ำมันชีวภาพต้องนำไปผ่านการกรองเพื่อกำจัดสิ่งเจือปนก่อนที่จะถูกปั๊มผ่านท่อขนาดเล็ก โดยใช้ปั๊มเพื่อนำน้ำมันมาสู่ส่วนที่มีตัวเร่ง ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในการทดลอง คือ $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ กับ $\text{Ni-K}/\text{La}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ ในขั้นแรกจะเกิดปฏิกิริยาก๊าซซิฟิเคชัน เปลี่ยนน้ำมันชีวภาพให้กลายเป็นก๊าซหลายชนิด ได้แก่ คาร์บอนมอนอกไซด์ คาร์บอนไดออกไซด์ มีเทน และ ไฮโดรเจน และสารประกอบไฮโดรคาร์บอนน้ำหนักเบาชนิดอื่นๆ อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา 700 องศาเซลเซียส มีเทนที่ได้จะทำปฏิกิริยาสลายตัวด้วยความร้อน และทำปฏิกิริยากับไอน้ำได้เป็นไฮโดรเจนกับคาร์บอนมอนอกไซด์ และ คาร์บอนมอนอกไซด์ที่เกิดจะทำปฏิกิริยากับไอน้ำได้ คาร์บอนไดออกไซด์กับไฮโดรเจน ในส่วนปฏิกิริยาสลายตัวด้วยความร้อนนอกจากจะได้ไฮโดรเจน ยังทำให้เกิดการสะสมของคาร์บอนบนตัวเร่ง จึงจำเป็นต้องทำการสลายคาร์บอนที่เคลือบบนตัวเร่งปฏิกิริยา (regeneration) เพื่อให้ตัวเร่งปฏิกิริยาอยู่ในสภาพที่มีพื้นที่ผิวมากดังเดิม จากผลการทดลองจะพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ เป็นตัวเร่งที่ใช้ขนาดอนุภาค Ni ขนาดใหญ่เป็นผลให้คาร์บอนที่สะสมบนตัวเร่งมีลักษณะเป็นโครงข่ายจับตัวแน่นทำให้พื้นที่ผิวของตัวเร่งลดลงมากที่เวลานานขึ้นปฏิกิริยาการเกิด ไฮโดรเจนจะยิ่งลดลง การสลายคาร์บอนที่เคลือบบนตัวเร่งปฏิกิริยา ทำที่อุณหภูมิ 490 องศาเซลเซียส ส่วนตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{Ni-K}/\text{La}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ ใช้ Ni ขนาดเล็กกว่าแต่ให้เกิดการกระจายตัวมาก การสะสมของคาร์บอนจะมีลักษณะไม่เป็นระเบียบ พื้นที่ผิวของตัวเร่งจะลดลงน้อยกว่าแบบ $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ที่เวลานานขึ้นปฏิกิริยาการเกิด ไฮโดรเจนนั้นลดลง แต่ไม่ลดลงมากเท่ากับ $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ การ สลายคาร์บอนที่เคลือบบนตัวเร่งปฏิกิริยาทำที่อุณหภูมิต่ำกว่า คือ 391 องศาเซลเซียส

Wang *et al.* (2007) ทำการทดลองผลิตไฮโดรเจนจากน้ำมันชีวภาพโดยปฏิกิริยารีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะบน C12A7-O^- ($[\text{Ca}_{24}\text{Al}_{28}\text{O}_{64}]^{4+} \cdot 40\text{O}^-/\text{M}$, $\text{M}=\text{Mg, K, Ce}$) ได้ศึกษาอิทธิพลของอุณหภูมิ ชนิดและปริมาณของโลหะบนตัวรองรับ และค่าอัตราส่วนไอน้ำต่อคาร์บอน (S/C) โดยโมล ที่มีผลต่อปริมาณไฮโดรเจนที่ผลิตได้ การเปลี่ยนแปลงของคาร์บอน (carbon conversion) และการกระจายชนิดของผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นในปฏิกิริยาแบบหนึ่งแบบต่อเนื่อง ในส่วนของการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา C12A7-O^- เตรียมโดยใช้ปฏิกิริยาสถานะของแข็ง (solid-state

reaction) ที่อุณหภูมิ 1,350 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 6 ชั่วโมง จะได้ $C_{12}A_7-O^-$ มีลักษณะเป็นผงและนำไปผสมกับโลหะออกไซด์ (MgO , $KHCO_3$ และ CeO_2) ที่ปริมาณต่าง ๆ กัน นำของผสมที่ได้ไปคัลไชน์ภายใต้ออกซิเจนที่อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 4 ชั่วโมง สุดท้ายนำไปบดให้เป็นเม็ดเล็กขนาด 60-80 เมช การทดลองในส่วนของการปฏิริยาฟอรัมมิงด้วยไอน้ำทำในปฏิกรณ์เบดนิ่งแบบต่อเนื่องภายใต้ความดันบรรยากาศ ตัวเร่งปฏิริยาถูกบรรจุตรงส่วนกลางของเตาให้ความร้อนเพื่อที่จะทำให้การกระจายอุณหภูมิสม่ำเสมอ โดยระบบจะติดตั้งเครื่องตรวจวัดความดัน และเครื่องควบคุมอัตราการไหล ไอระเหยของน้ำมันชีวภาพถูกป้อนเข้าสู่ปฏิกรณ์โดยใช้ก๊าซไนโตรเจนเป็นตัวพา ขณะที่ไอน้ำที่ใช้จะปรับค่าอัตราส่วนไอน้ำต่อคาร์บอน (S/C) โดยโมลภายในปฏิกรณ์ ผลิตภัณฑ์ที่ได้ในส่วนของการวิเคราะห์ด้วยเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี (gas chromatograph, GC) จากการทดลองพบว่าตัวเร่งปฏิริยา $C_{12}A_7-O^-/18\%Mg$ ให้ค่าร้อยละผลได้ของไฮโดรเจนและการเปลี่ยนแปลงของคาร์บอนมากที่สุดคือ ร้อยละ 80 และ 96 ตามลำดับ ที่อัตราส่วนไอน้ำต่อคาร์บอนมากกว่า 4 อุณหภูมิเท่ากับ 750 องศาเซลเซียส การศึกษาผลของอุณหภูมิกับอัตราส่วนไอน้ำต่อคาร์บอน ช่วงอุณหภูมิที่ศึกษาคือ 250-750 องศาเซลเซียส แปรค่าอัตราส่วนไอน้ำต่อคาร์บอนเท่ากับ 1.9, 4.0 และ 9.0 (ตัวเร่งปฏิริยาเป็น $C_{12}A_7-O^-/18\%Mg$) พบว่าค่าร้อยละผลได้ของไฮโดรเจนมีค่าต่ำกว่า 5 ที่อุณหภูมิต่ำกว่า 450 องศาเซลเซียส และในช่วงอุณหภูมิ 500-750 องศาเซลเซียส ค่าร้อยละผลได้ของไฮโดรเจนจะมากขึ้นเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น ซึ่งให้ร้อยละผลได้สูงสุดเท่ากับ 82 ที่ 750 องศาเซลเซียส ที่อัตราส่วนไอน้ำต่อคาร์บอน เท่ากับ 9.0

Domine *et al.* (2008) ได้ทำการทดลองผลิตไฮโดรเจน โดยผลิตจากน้ำมันชีวภาพ ซึ่งได้จากกระบวนการไพโรไลซิส ชีวมวลที่ใช้ไพโรไลซิสคือ ต้นปืช ทำที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส น้ำมันชีวภาพต้องนำไปผ่านการกรองเพื่อกำจัดสิ่งเจือปนก่อนที่จะถูกปั๊มผ่านท่อขนาดเล็ก อุณหภูมิบริเวณท่อไม่ควรเกิน 80 องศาเซลเซียส เพื่อดึงดูดการระเหยเป็นไอก่อนถึงเครื่องปฏิกรณ์ในการผลิตไฮโดรเจน การทดลองนี้จะพิจารณา 2 ปฏิริยา ในการเกิดไฮโดรเจน คือ ปฏิริยาฟอรัมมิงด้วยไอน้ำทำปฏิริยากับสารประกอบออกซิเจน (oxygenated compound) ในน้ำมันชีวภาพ จึงจำเป็นต้องมีท่อส่งน้ำมายังเครื่องปฏิกรณ์ กับปฏิริยาการสลายตัวด้วยความร้อนปฏิริยานี้ใช้ความร้อนโดยตรงในการสลายของค์ประกอบ ไม่จำเป็นต้องมีน้ำในกระบวนการ เพราะฉะนั้น วาล์วจึงมี

หน้าที่สำคัญในการเปิด-ปิดท่อส่งน้ำในแต่ละปฏิกิริยา อุณหภูมิที่ใช้ 780 องศาเซลเซียส ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ได้แก่ $\text{Pt/Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ กับ $\text{Rh/Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ จากผลการทดลองพบว่า ในปฏิกิริยารีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{Pt/Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ ได้ร้อยละผลได้ของไฮโดรเจน เท่ากับ 70 ส่วนตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{Rh/Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ ได้ร้อยละผลได้ของไฮโดรเจนเท่ากับ 52 ในปฏิกิริยาการสลายตัวด้วยความร้อน ปริมาณไฮโดรเจนเมื่อใช้ตัวเร่งทั้ง 2 ชนิด จะมีค่าใกล้เคียงกัน แต่ไม่มากเท่าในปฏิกิริยารีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำ

งานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับการใช้เทคนิคสเปกโทรโฟโตเมตริกเพื่อผลิตซีเรียมออกไซด์

Chen *et al.* (2008) ได้ทำการทดลองโดยใช้เทคนิคสเปกโทรโฟโตเมตริกเพื่อผลิต ZrO_2 และ CeO_2 ซึ่งมีการเปลี่ยนแปลงอัตราส่วนสารตั้งต้นและทำการตรวจสอบลักษณะของผลิตภัณฑ์ที่ได้ อุปกรณ์ในการผลิตแบบสเปกโทรโฟโตเมตริกจะประกอบส่วนสำคัญคือ เครื่องพ่นละออง ซึ่งเป็นส่วนที่ทำให้สารละลายเกิดเป็นละอองฝอยและผ่านเข้าสู่เตาให้ความร้อน ซึ่งประกอบด้วย 3 โซน โซนแรกให้ความร้อน 200 องศาเซลเซียส โซนที่ 2 650 องศาเซลเซียส สำหรับ CeO_2 และ 750 องศาเซลเซียส สำหรับ ZrO_2 โซนสุดท้าย 350 องศาเซลเซียส ในกระบวนการจะมีการใช้อากาศเป็นตัวพา ผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นจะถูกเก็บในภาชนะที่ถูกทำให้เย็น ในส่วนของสารตั้งต้นในการผลิต ZrO_2 หรือ yttria-stabilized zirconia (YSZ) ใช้ zirconium hydroxyl acetate (ZHA)/yttria acetate hydrate (YAH) อัตราส่วนโมล $\text{Y}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ เท่ากับ 3/97 ส่วนการผลิต CeO_2 ใช้ cerium acetate (CeA) ความเข้มข้นของสารละลายที่ใช้อยู่ในช่วง 0.01-1.0 ร้อยละโดยน้ำหนัก ขนาดโมเลกุลที่ได้จากเครื่องพ่นละออง ความถี่ 1.65 เมกะเฮิร์ต ที่ความเข้มข้นร้อยละ 1 โดยน้ำหนัก ของสารละลายทั้งสองแบบ จะอยู่ในช่วง 4-8 ไมโครเมตร สำหรับ CeA ที่ความเข้มข้นร้อยละ 0.1 และ 1.0 โดยน้ำหนัก ให้อนุภาค CeO_2 ที่ได้มีลักษณะเป็นแอ่ง พื้นผิวไม่เรียบสม่ำเสมอ แต่ที่ความเข้มข้นร้อยละ 0.01 โดยน้ำหนัก จะเกิดน้อยกว่า ส่วน ZHA จะให้อนุภาค ZrO_2 มีลักษณะเป็นทรงกลม ไม่เกาะกันเป็นกลุ่มก้อน และพื้นผิวมีลักษณะเรียบสม่ำเสมอ ตลอดช่วงความเข้มข้นร้อยละ 0.01-1.0 โดยน้ำหนัก ตรวจสอบลักษณะขนาดและโครงสร้างโดย SEM

Elidrissi *et al.* (2000) ทำการทดลองผลิตฟิล์ม CeO_2 โดยใช้เทคนิคสเปรย์ไพโรไลซิสจากสารตั้งต้น 2 ชนิด คือ $\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ และ $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ คุณสมบัติทางด้านโครงสร้าง พื้นผิว และสมบัติทางแสงได้ถูกศึกษา จากเทคนิค X-Ray diffraction (XRD) และ Raman spectroscopy พบว่าฟิล์มที่ได้มีลักษณะเป็นผลึกรวม มีโครงสร้างเป็นแบบผลึกฟลูออไรต์ (cubic fluorite) ลักษณะพื้นผิวของแผ่นฟิล์มจะขึ้นกับกับสารตั้งต้นที่ใช้ ความเข้มข้นของสารตั้งต้นทั้งสองชนิดอยู่ในช่วง 0.01-0.1 โมลต่อลิตร ใช้อัตราการพ่นสารละลาย 5 มิลลิลิตรต่อนาที เคลือบบนกระจกที่ทำความสะอาดแล้วให้ความร้อน 300-500 องศาเซลเซียส ใช้อากาศเป็นก๊าซตัวพา ความหนาของฟิล์ม 0.5-1 ไมโครเมตร ตรวจวัดโดย กล้องจุลทรรศน์แบบส่องกราด (scanning electron microscope, SEM) จากสารตั้งต้นสองชนิดทำให้ได้ลักษณะพื้นผิวสองแบบ เมื่อใช้ $\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ทำให้ได้ผลึกขนาดใหญ่และมีรูพรุน แต่เมื่อใช้ $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ จะได้ผลึกขนาดเล็กและไม่มีรูพรุน ฟิล์มที่ได้มีค่าความโปร่งแสงสูง

Kang *et al.* (2006) ทำการทดลองผลิตอนุภาคในระดับนาโนเมตรของซีเรียมออกไซด์จากสารตั้งต้นที่มีความเป็นโพลิเมอร์ (polymeric precursors) โดยใช้เทคนิคสเปรย์ไพโรไลซิส สารละลายเตรียมจากซีเรียมไนเตรทซึ่งเป็นแหล่งให้ซีเรียมและเติมกรดซิตริกกับเอทิลีนไกลคอลเป็นแหล่งให้คุณสมบัติความเป็นโพลิเมอร์ในสารละลาย โดยให้ความเข้มข้นของซีเรียมไนเตรทคงที่ที่ 0.5 โมลต่อลิตร และความเข้มข้นของสารโพลิเมอร์อยู่ในช่วงร้อยละ 0 – 100 โดยโมล ของซีเรียมไนเตรท ในงานวิจัยนี้ใช้อากาศเป็นก๊าซตัวพาใช้อัตราการไหล 40 ลิตรต่อนาที อุณหภูมิที่ใช้ในการทดลองคือ 600-1,000°C จากนั้นนำไปคัลไซน์ ที่อุณหภูมิตั้งแต่ 700- 1,300 องศาเซลเซียส ในสภาวะบรรยากาศปกติ จากผลการทดลองพบว่า เมื่อให้อุณหภูมิการเผาที่มากกว่า 1,100 องศาเซลเซียส จะทำให้อนุภาคมีความเป็นผลึกสูง และที่อุณหภูมิ 1,300 องศาเซลเซียส ความเป็นผลึกสูงถึง 80 นาโนเมตร สารที่ให้คุณสมบัติความเป็นโพลิเมอร์จะเป็นตัวควบคุมคุณลักษณะของรูปทรงอนุภาคโดยเมื่อเกิดหยดสารละลายในในท่อปฏิกิริยาอุณหภูมิสูง สารโพลิเมอร์นั้นจะละลายรวมเข้าไปในหยดสารละลายทำให้เกิดเจลจากการเกิดปฏิกิริยาโพลิเมอไรเซชัน ความหนืดที่เกิดจากเจลนั้นทำให้อัตราตกตะกอนของเกลือโลหะต่ำลงซึ่งจะทำให้ได้อนุภาคที่มีความเป็นผลึกสูง และการรวมตัวกันของอนุภาคลดลง

งานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับการใช้ Co และ Ni เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเพื่อผลิตไฮโดรเจน

Singhto *et al.* (2006) ศึกษากระบวนการรีฟอร์มมิงเอทานอลด้วยน้ำ โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/Ce-ZrO₂ พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดนี้ ให้ประสิทธิภาพการรีฟอร์มมิงที่ดี และมีความต้านทานต่อการเกิดคาร์บอน (carbon formation) สูงเปรียบเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/Al₂O₃ ที่สภาวะเดียวกัน และที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส พบว่าผลิตภัณฑ์หลักจากกระบวนการรีฟอร์มมิงด้วย Ni/Ce-ZrO₂ ได้แก่ ไฮโดรเจน คาร์บอนมอนอกไซด์ และ คาร์บอนไดออกไซด์ โดยพบมีเทนเพียงเล็กน้อย และพบว่ามีสารประกอบไฮโดรคาร์บอนอื่นๆ เช่น อีthin และ อีเทน

Lucieme *et al.* (2009) ศึกษาปฏิกิริยาการรีฟอร์มมิงเอทานอลด้วยไอน้ำ โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Co/MgAl₂O₄ โดยมีการเติมโลหะมีตระกูลจำพวก Pt, Ru และ Ir เพื่อดูประสิทธิภาพในการผลิตไฮโดรเจน จากผลการทดลองพบว่าตัวเร่ง CoRu/MgAl₂O₄ ทำปฏิกิริยารีฟอร์มมิงที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส มีประสิทธิภาพสูงสุดโดยมีร้อยละการเปลี่ยนแปลงของสารตั้งต้น (% conversion) สูงถึงร้อยละ 98 ปริมาณถ่านที่เคลือบบนตัวเร่งน้อยที่สุดเพียง 2.37 มิลลิโมลต่อชั่วโมง ให้ไฮโดรเจน 2.77 โมล และเกิดก๊าซชนิดอื่นเพียงเล็กน้อย

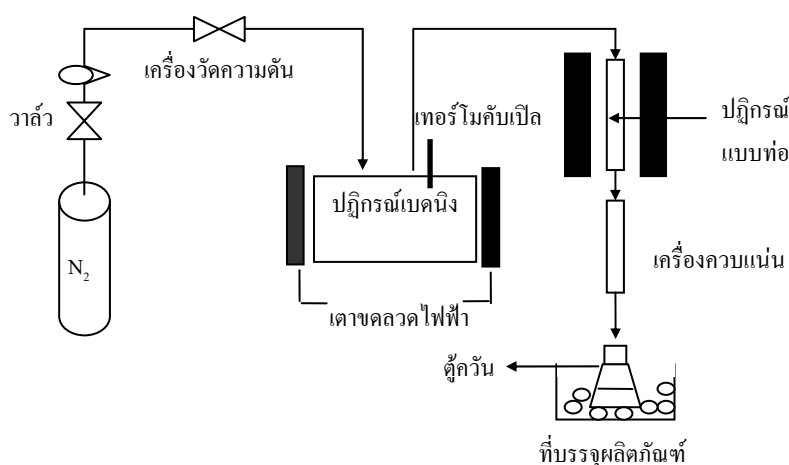
อุปกรณ์และวิธีการ

อุปกรณ์

การไฟโรไลซิส

ปฏิกิริยาที่ใช้ในการทดลอง

ปฏิกิริยาที่ใช้ในกระบวนการไฟโรไลซิสประกอบด้วยปฏิกิริยาแบบเบดนิ่ง (fixed bed reactor) ผลิตจากสแตนเลสตีล 316 รูปทรงกระบอกมีปริมาตร 700 ลูกบาศก์เซนติเมตร มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 8 เซนติเมตร ความสูง 14 เซนติเมตร มีเตาเผาขดลวดไฟฟ้าให้ความร้อน โดยควบคุมอุณหภูมิแบบ PID และวัดอุณหภูมิในปฏิกิริยาโดยเทอร์โมคัปเปิลชนิด K บริเวณด้านบน ปฏิกิริยาแบบเบดนิ่งมีท่อเข้าและท่อออกสู่ปฏิกิริยาแบบท่อ (tube reactor) ทำด้วยท่อสแตนเลสขนาด 3/8 นิ้ว อยู่ในเตาเผาซึ่งควบคุมอุณหภูมิโดยเครื่องควบคุมแบบ on/off และวัดอุณหภูมิในเตาเผาโดยเทอร์โมคัปเปิลชนิด K บริเวณทางปลายท่อขาออกของปฏิกิริยาแบบท่อต่อกับหน่วยควบแน่น (condensing unit) ดังแสดงในภาพที่ 3 ผลิตภัณฑ์ที่ได้จะทำการแลกเปลี่ยนความร้อนกับน้ำที่อุณหภูมิประมาณ 10-12 องศาเซลเซียส และควบแน่นกลายเป็นของเหลวลงสู่ขวดแก้วซึ่งจุ่มอยู่ในภาชนะบรรจุน้ำแข็งผสมเกลือ ส่วนไอที่ไม่สามารถควบแน่นได้นั้นไหลผ่านออกทางท่อขาออกของขวดแก้วเข้าไปในเครื่องดูดควัน (hood)

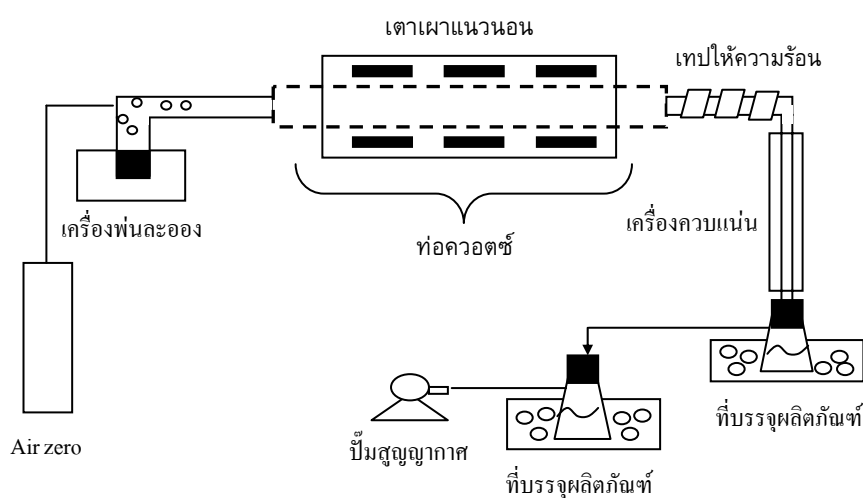


ภาพที่ 3 แผนภาพปฏิกิริยาในกระบวนการไฟโรไลซิส

การเตรียมซีเรียมออกไซด์ด้วยเทคนิคสเปรย์ไฟโรไลซิส

อุปกรณ์ที่ใช้ในการทดลองสเปรย์ไฟโรไลซิส

อุปกรณ์ที่ใช้ในเทคนิคสเปรย์ไฟโรไลซิสประกอบด้วยเครื่องพ่นละออง (ultrasonic nebulizer) รุ่น 402A ความถี่ 1.7 เมกะเฮิร์ต จากบริษัทบูบี มาร์เก็ตติ้ง ทำหน้าที่พ่นสารละลายให้เกิดเป็นละอองฝอย ละอองฝอยที่เกิดขึ้นถูกแก๊สตัวพาพาเข้าสู่ท่อควอตซ์ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 4.5 เซนติเมตร ยาว 60 เซนติเมตร ท่อควอตซ์ถูกให้ความร้อนจากเตาเผาแนวนอน (electric furnace) ปลายทางออกของท่อควอตซ์เชื่อมต่อกับท่อแก้วขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 3.0 เซนติเมตร ยาว 15 เซนติเมตร บริเวณนี้มีการพันเทปให้ความร้อน (heating tape) รอบท่อแก้วเพื่อป้องกันการควบแน่นเป็นหยดน้ำก่อนที่จะถึงที่เก็บผลิตภัณฑ์ ผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นจะผ่านหน่วยควบแน่นเข้าสู่ภาชนะที่ถูกบรรจุในอ่างน้ำแข็งผสมเกลือ (cold trap) อยู่ในรูปสารแขวนลอยในน้ำ และเพื่อป้องกันการอุดตันของปั๊มสุญญากาศที่อยู่ปลายสุดของระบบจึงใช้ภาชนะเก็บผลิตภัณฑ์ถึง 2 ตัว ดังแสดงในภาพที่ 4

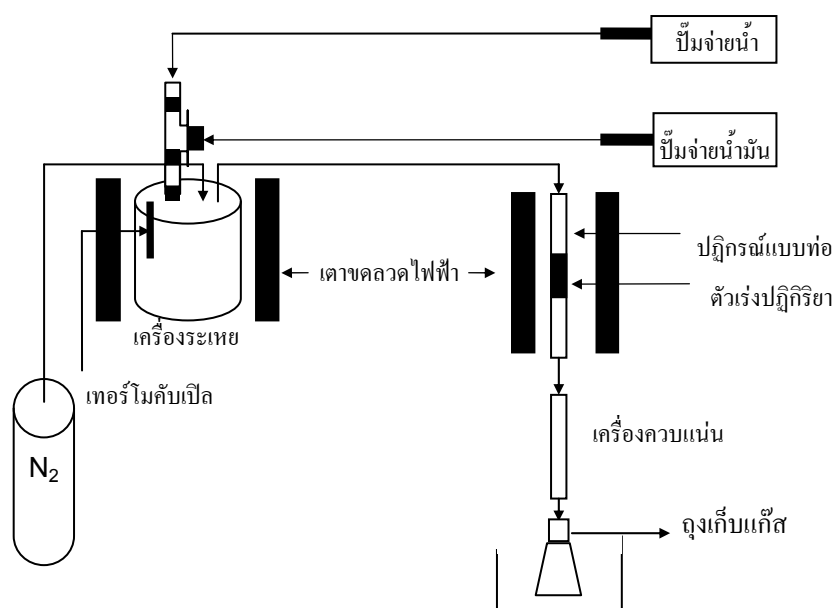


ภาพที่ 4 แผนภาพอุปกรณ์เทคนิคสเปรย์ไฟโรไลซิส

การผลิตไฮโดรเจนจากกระบวนการรีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำ

อุปกรณ์ที่ใช้ในการทดลองรีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำ

อุปกรณ์ที่ใช้ในกระบวนการรีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำประกอบด้วยปั๊ม (syringe pump) 2 ตัว รุ่น A-99.FZ และ R-99.EZ ทำหน้าที่ป้อนน้ำมันชีวภาพและน้ำเข้าสู่ข้อต่อสามทางเพื่อรวมกันและไหลเข้าสู่ทางด้านบนของเครื่องระเหย (evaporator) อุปกรณ์ให้ความร้อนและหน่วยควบคุมอุณหภูมิในกระบวนการนี้เช่นเดียวกับการไพโรไลซิส แก๊สดั่วพาในที่นี้ใช้ในโตรเจนทำหน้าที่พาไอระเหยที่เกิดขึ้นในเครื่องระเหยออกทางด้านบนผ่านท่อขนาด 1/4 นิ้ว เข้าสู่ปฏิกรณ์แบบท่อขนาด 3/8 นิ้ว ยาว 50 เซนติเมตร ซึ่งมีการบรรจุตัวเร่งปฏิกิริยาไว้บริเวณกลางท่อปฏิกรณ์ (ตามแนวตั้ง) ปลายทางขาออกของท่อปฏิกรณ์เชื่อมต่อกับหน่วยควบแน่น ไอที่ควบแน่นเป็นของเหลวถูกเก็บในภาชนะ ส่วนแก๊สผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นจากขวดผ่านสายยางเข้าสู่ถุงเก็บแก๊ส (gas sampling) แสดงในภาพที่ 5



ภาพที่ 5 แผนภาพปฏิกรณ์ในกระบวนการรีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำ

วัตถุดิบ

วัตถุดิบที่ใช้ในการไฟโรไลซิส คือ กากถั่วเหลือง

การเตรียมวัตถุดิบ

นำกากถั่วเหลืองที่เหลือจากการทำน้ำเต้าหู้มาตากแดด จากนั้นนำเข้าเตาอบที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส เพื่อไล่ความชื้นเป็นเวลา 24 ชั่วโมง ก่อนที่จะนำมาปั่นเพื่อลดขนาด และสุดท้ายใช้ตะแกรงร่อนเพื่อทำการคัดขนาดอนุภาคให้อยู่ในช่วง 0.250-0.850 มิลลิเมตร แสดงดังภาพที่ 6 วัตถุดิบนี้ถูกนำไปวิเคราะห์หาสัดส่วนของธาตุ ซึ่งประกอบด้วย 4 ธาตุหลักคือ คาร์บอน ไฮโดรเจน ไนโตรเจน ออกซิเจน และธาตุอื่นๆ ที่มีสัดส่วนน้อยคือ กำมะถัน ด้วยเครื่อง elemental analyzer (EA) รุ่น CHNS 932 determinator (LECO-VTF-900 Series)



(ก) กากถั่วเหลืองสด



(ข) กากถั่วเหลืองแห้ง



(ค) กากถั่วเหลืองที่ผ่าน
การคัดขนาด

ภาพที่ 6 ภาพกากถั่วเหลืองแบบต่างๆ ที่ได้จากขั้นตอนเตรียมวัตถุดิบ

การศึกษาการสลายตัวของกากถั่วเหลืองด้วยเครื่อง TGA

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

วิธีการ

วิธีการไพโรไลซิส

นำกากถั่วเหลืองที่มีขนาดในช่วง 0.250-0.85 มิลลิเมตร บรรจุลงในปฏิกรณ์แบบเบดนิ่ง ตรวจสอบสภาพปะเก็นที่ทำจากแกรไฟต์ก่อนประกอบถึงปฏิกรณ์ให้สนิท จากนั้นนำถังปฏิกรณ์ใส่ลงในเตาขดลวดไฟฟ้า ใส่เทอร์โมคัปเปิลลงในปฏิกรณ์พร้อมทั้งต่อท่อแก๊สในโตรเจนและแก๊สออกสู่ปฏิกรณ์แบบท่อในแนวตั้ง เปิดวาล์วควบคุมอัตราการไหลเริ่มต้นของก๊าซในโตรเจนที่มีความเข้มข้น 99.99 เปอร์เซนต์ ให้มีอัตราการไหลประมาณ 200 มิลลิตรต่อนาที คิดเป็นความเร็วสเปซหรือความเร็วของก๊าซ (space velocity) 17 และ 590 ต่อชั่วโมงสำหรับปฏิกรณ์แบบเบดนิ่งและปฏิกรณ์แบบท่อตามลำดับ ก่อนให้ความร้อนในการทดลองทุกครั้งต้องเช็ครอยรั่วระหว่างรอยต่อของปฏิกรณ์โดยใช้น้ำยาเช็ครอยรั่ว (snoop) สำหรับการตั้งอุณหภูมิแก่ปฏิกรณ์แบบเบดนิ่งเริ่มต้นตั้งที่อุณหภูมิ 50 องศาเซลเซียส แล้วรอจนอุณหภูมิเท่ากับอุณหภูมิที่ตั้งค่าไว้เป็นเวลาประมาณ 15 นาที แล้วปรับเพิ่มค่าอุณหภูมิทีละประมาณ 25-50 องศาเซลเซียส ทุก 30 นาที จนกระทั่งถึงอุณหภูมิสุดท้ายที่ 400 องศาเซลเซียส คงอุณหภูมิไว้ที่อุณหภูมิไพโรไลซิสนานเป็นเวลา 30 นาที ส่วนปฏิกรณ์แบบท่อทำการตั้งค่าอุณหภูมิสุดท้ายที่ต้องการได้เลย ก๊าซและสารระเหยที่ได้จากกระบวนการไพโรไลซิสถูกลดอุณหภูมิและความดันในหน่วยควบแน่น แก๊สที่ไม่ควบแน่นไหลออกไปในตู้ดูดควัน ผลิตภัณฑ์ของเหลวและถ่านชาร์ ที่ได้นำมาชั่งหาน้ำหนักและวิเคราะห์สมบัติต่อไป แสดงดังภาพที่ 7 และ 8



ภาพที่ 7 น้ำมันชีวภาพ



ภาพที่ 8 ถ่านชาร์

การคำนวณหาค่าร้อยละผลได้ (% yield) ของน้ำมันชีวภาพและถ่านที่ได้จากการไพโรไลซิส แสดงในสมการที่ 4 ส่วนร้อยละผลได้ของแก๊สคำนวณจากผลต่างที่เหลือจาก 100

$$\text{ร้อยละผลได้ (\%yield)} = \frac{\text{น้ำหนักน้ำผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการไพโรไลซิส} \times 100}{\text{น้ำหนักของชีวมวลที่ใช้ในการไพโรไลซิส}} \quad (4)$$

$$\text{ร้อยละผลได้ของแก๊ส} = 100 - \text{ร้อยละผลได้ของน้ำมันชีวภาพ} - \text{ร้อยละผลได้ของถ่าน}$$

การวิเคราะห์น้ำมันชีวภาพ

เนื่องจากงานวิจัยนี้นำส่วนวัฏภาคน้ำของน้ำมันชีวภาพมาใช้เป็นสารตั้งต้นในการผลิตแก๊สไฮโดรเจนจึงทำการวิเคราะห์คุณสมบัติเฉพาะส่วนนี้ โดยทำการวิเคราะห์ ค่าพลังงานความร้อนด้วยเครื่องบอมป์แคลอรีมิเตอร์ และวิเคราะห์องค์ประกอบธาตุด้วยเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟีและแมสสเปกโตรมิเตอร์ (gas chromatograph and mass spectrometer, GC-MS)

การผลิตซีเรียมออกไซด์ด้วยเทคนิคสเปรย์ไฟโรไลซิส

1. การเตรียมสารละลายซีเรียมไนเตรท ($\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)

ทำการเตรียมสารละลายซีเรียมไนเตรท (ซีเรียมไนเตรทผลิตจากสถาบันเทคโนโลยีนิวเคลียร์แห่งชาติ) ให้มีความเข้มข้น 0.05 โมลต่อลิตร โดยชั่ง $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 10.855 กรัม ละลายในน้ำกลั่น 500 มิลลิลิตร

2. วิธีการสเปรย์ไฟโรไลซิส

นำสารละลายซีเรียมไนเตรทเข้มข้น 0.05 โมลต่อลิตร บรรจุในเครื่องฟั่นละอองเริ่มต้นที่ 150 มิลลิลิตร ตั้งเวลาในการฟั่นละอองรอบละ 30 นาที ละอองฝอยที่เกิดถูกพาเข้าสู่ท่อควอตซ์โดย air zero (คือ อากาศที่มีออกซิเจน $21 \pm 1\%$ ในไนโตรเจน ที่มีความชื้นน้อยกว่า 15 ppm) ปรับอัตราการไหลของแก๊สให้มีค่าประมาณ 300 มิลลิลิตรต่อนาที บริเวณท่อควอตซ์ได้รับความร้อนจากเตาเผาแนวนอน อุณหภูมิที่ใช้ในการทดลองคือ 650 องศาเซลเซียส ผลิตภัณฑ์ที่ออกจากท่อควอตซ์จะผ่านส่วนที่เป็นท่อแก้วซึ่งถูกพันด้วยเทปให้ความร้อน อุณหภูมิส่วนนี้ประมาณ 200 องศาเซลเซียส ปลายท่อแก้วต่อเข้ากับหน่วยควบแน่น ผลิตภัณฑ์จะผ่านส่วนควบแน่นเข้าสู่ภาชนะที่บรรจุอยู่ในอ่างน้ำแข็งผสมเกลือ ซึ่งในการทดลองใช้ภาชนะเก็บผลิตภัณฑ์ 2 ชุด เพื่อป้องกันการอุดตันของปั๊มสุญญากาศที่ต่ออยู่กับภาชนะเก็บผลิตภัณฑ์ และเมื่อการทำงานครบ 1 รอบ ทำการปิดปั๊มสุญญากาศและใช้น้ำกลั่นชะล้างผงซีเรียมออกไซด์ออกจากไส้กรองในปั๊มสุญญากาศ และเติมสารละลายซีเรียมไนเตรทลงในเครื่องฟั่นละอองอีก 50 มิลลิลิตร จากนั้นเริ่มทำการทดลองซ้ำข้างต้น สุดท้ายผลิตภัณฑ์ได้รวมกันอยู่ในรูปสารแขวนลอยในน้ำ จึงต้องนำไปประเหยนํ้าออกเพื่อให้ได้เป็นผงซีเรียมออกไซด์ แสดงดังภาพที่ 9



ภาพที่ 9 ผงซีเรียมออกไซด์ที่ได้จากเทคนิคสเปรย์ไฟโรไลซิส

การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา Co-Ni บนซีเรียมออกไซด์โดยวิธีเอ็บซุ่ม

1. การเตรียม Co-Ni ในอัตราส่วนต่างๆ บนซีเรียมออกไซด์

เริ่มแรกกำหนดให้อัตราส่วนระหว่างโลหะ Ce และโลหะผสม Co-Ni เท่ากับ 1 โดยโมลและทำการแปรค่าอัตราส่วนระหว่าง Co และ Ni โดยใช้อัตราส่วน ดังนี้ 1:1, 2:1 และ 1:2 โดยโมล

1.1 การเตรียม Co-Ni ที่อัตราส่วน 1:1 โดยโมล

ชั่ง $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ และ $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ อย่างละ 1.2705 และ 1.2660 กรัม ตามลำดับ ละลายในน้ำกลั่น 0.8768 กรัม จากนั้นเติมผงซีเรียมออกไซด์ 1.5000 กรัม ลงไปและคนให้ทั่ว ตั้งทิ้งไว้สักระยะ ก่อนที่จะนำเข้าเตาอบที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียสเพื่อไล่ความชื้น เป็นเวลา 1 ชั่วโมง จากนั้นนำไปคัลไซน์ภายใต้บรรยากาศปกติที่อุณหภูมิ 450 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง โดยใช้อัตราการให้ความร้อน 5 องศาเซลเซียสต่อนาที

1.2 การเตรียม Co-Ni ที่อัตราส่วน 2:1 โดยโมล

ชั่ง $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ และ $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ อย่างละ 1.1269 และ 0.5634 กรัม ละลายในน้ำกลั่น 0.5845 กรัม จากนั้นเติมผงซีเรียมออกไซด์ 1.0000 กรัม ขั้นตอนหลังจากนี้ทำตาม ข้อ 1.1 ข้างต้น

1.3 การเตรียม Co-Ni ที่อัตราส่วน 1:2 โดยโมล

ชั่ง $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ และ $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ อย่างละ 0.5630 และ 1.1247 กรัม ละลายในน้ำกลั่น 0.5845 กรัม จากนั้นเติมผงซีเรียมออกไซด์ 1.0000 กรัม ขั้นตอนหลังจากนี้ทำตาม ข้อ 1.1 ข้างต้น

2. การเตรียม Co บนซีเรียมออกไซด์ ที่อัตราส่วน Co:Ce เท่ากับ 1:1 โดยโมล

ชั่ง $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 2.532 กรัม ละลายในน้ำกลั่น 0.8768 กรัม จากนั้นเติมผงซีเรียมออกไซด์ 1.5000 กรัม ขั้นตอนหลังจากนี้ทำตาม ข้อ 1.1 ข้างต้น

3. การเตรียม Ni บนซีเรียมออกไซด์ ที่อัตราส่วน Co:Ce เท่ากับ 1:1 โดยโมล

ชั่ง $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 2.530 กรัม ละลายในน้ำกลั่น 0.8768 กรัม จากนั้นเติมผงซีเรียมออกไซด์ 1.5000 กรัม ขั้นตอนหลังจากนี้ทำตาม ข้อ 1.1 ข้างต้น

ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้จากข้างต้นจะอยู่ในรูปโลหะออกไซด์บนตัวรองรับ ดังนั้นก่อนนำไปใช้ต้องทำการรีดิวซ์เพื่อให้ตัวเร่งปฏิกิริยาอยู่ในรูปโลหะบนตัวรองรับ การรีดิวซ์ทำโดยผ่านก๊าซไฮโดรเจน ที่อุณหภูมิ 450 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 3 ชั่วโมง

การตรวจสอบคุณลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยา

ซีเรียมออกไซด์ที่เตรียมได้นำไปตรวจสอบขนาดและโครงสร้างด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (transmission electron microscope, TEM) ด้วยเครื่อง JEOL รุ่น JEM-

1230 KV 80 EM 18440030 และหาพื้นที่ผิวโดยเครื่อง autosorb ส่วนตัวเร่งปฏิกิริยา Co-Ni บนซีเรียมออกไซด์นำไปตรวจสอบด้วยเครื่อง X-ray diffractometer (XRD) เพื่อชี้เฉพาะสูตรโครงสร้าง และเครื่อง autosorb เพื่อหาพื้นที่ผิวตัวเร่งปฏิกิริยาและร้อยละการกระจายตัวของโลหะบนตัวรองรับซีเรียมออกไซด์

วิธีการรีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา

ทำการแยกน้ำมันชีวภาพที่ผลิตได้จากการไพโรไลซิสโดยใช้กรวยแยก ภาชนะที่แยกได้นำมาใช้ในกระบวนการรีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำ เริ่มต้นโดยการบรรจุน้ำและน้ำมันชีวภาพในปั๊มคนละตัว ซึ่งปั๊มทั้งสองต่อเข้ากับท่อขนาด 1/8 นิ้ว เพื่อนำเข้าสู่เครื่องระเหยโดยผ่านข้อต่อสามทาง การตั้งอุณหภูมิเครื่องระเหยเริ่มต้นที่ 50 องศาเซลเซียส แล้วรอนอุณหภูมิเท่ากับอุณหภูมิที่ตั้งค่าไว้เป็นเวลาประมาณ 15 นาที แล้วปรับเพิ่มค่าอุณหภูมิทีละประมาณ 25-50 องศาเซลเซียส ทุก 30 นาที จนกระทั่งถึงอุณหภูมิสุดท้ายที่ 300 องศาเซลเซียส เมื่อถึงอุณหภูมิสุดท้ายจึงเริ่มทำการป้อนน้ำและน้ำมันชีวภาพใช้อัตราการไหล 50.7 และ 7.24 มิลลิลิตรต่อชั่วโมงไอระเหยที่เกิดขึ้นผ่านเข้าสู่ปฏิกรณ์แบบท่อโดยมีไนโตรเจนเป็นก๊าซตัวพา ปรับอัตราการไหลของไนโตรเจนเริ่มต้นที่ 150 มิลลิลิตรต่อนาที ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในการทดลองบรรจุอยู่บริเวณกลางท่อปฏิกรณ์ ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ 0.15 กรัม อุณหภูมิที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาอยู่ในช่วง 600-700 องศาเซลเซียส ผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นผ่านหน่วยควบแน่น ส่วนที่กลั่นตัวเป็นของเหลวถูกเก็บในภาชนะ ส่วนก๊าซที่ไม่ควบแน่นจะผ่านภาชนะออกจากสายข้างสู่ถุงเก็บก๊าซ

การศึกษาผลของอุณหภูมิที่มีต่อปริมาณไฮโดรเจน

ในงานวิจัยนี้ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาซีเรียมออกไซด์ ที่เตรียมได้ หาอุณหภูมิที่เหมาะสมที่ผลิตไฮโดรเจนสูงสุด อุณหภูมิที่ใช้ในการทดลองได้แก่ 600, 650 และ 700 องศาเซลเซียส

การศึกษาผลของตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีต่อปริมาณไฮโดรเจน

ในงานวิจัยนี้ทำการศึกษาหาอัตราส่วนที่เหมาะสมระหว่าง Co ต่อ Ni บนซีเรียมออกไซด์ที่ใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเพื่อผลิตไฮโดรเจนสูงสุดโดยใช้อุณหภูมิที่ทำให้เกิดแก๊สไฮโดรเจนสูงสุด

การวิเคราะห์ไฮโดรเจน

การวิเคราะห์เชิงคุณภาพของไฮโดรเจนที่ได้จากการทดลอง ใช้เครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี (gas chromatograph, GC) ยี่ห้อ Varian รุ่น CP3800 ใช้คอลัมน์ชนิด capillary column (Carboxen-1010 plot column) ยาว 30 เมตร ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 0.53 มิลลิเมตร ใช้เทอร์มอลคอนดักทีวิตี ดีเทกเตอร์ (thermal conductivity detector, TCD) เป็นตัวตรวจวัดสัญญาณ สภาพที่ใช้ในการวิเคราะห์โดยใช้เครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี อุณหภูมิเข้าของก๊าซ (injection temperature) 200 องศาเซลเซียส อุณหภูมิเริ่มต้นที่ให้แก่คอลัมน์ 35 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 7.5 นาที ให้อัตราการเพิ่มอุณหภูมิ 10 องศาเซลเซียสต่อนาที จนถึง 100 องศาเซลเซียส ให้อัตราการเพิ่มอุณหภูมิ 5 องศาเซลเซียสต่อนาที จนถึง 150 องศาเซลเซียส ให้อัตราการเพิ่มอุณหภูมิ 10 องศาเซลเซียสต่อนาที จนถึงอุณหภูมิสุดท้าย 235 องศาเซลเซียส อุณหภูมิดีเทกเตอร์ 250 องศาเซลเซียส และใช้อาร์กอนเป็นก๊าซตัวพา

การคำนวณหาร้อยละผลได้ของไฮโดรเจน (hydrogen yield) แสดงในสมการที่ 5

$$\text{ร้อยละผลได้} = \frac{\text{โมลของไฮโดรเจนที่เกิดขึ้น} \times 100}{\left(2n + \frac{m}{2} - k\right) \times \text{โมลของคาร์บอนในน้ำมันชีวภาพที่ใช้ป้อน}} \quad (5)$$

โดยที่ n = โมลของคาร์บอน m = โมลของไฮโดรเจน k = โมลของออกซิเจน จาก $C_nH_mO_k$

ผลและวิจารณ์

การวิเคราะห์องค์ประกอบธาตุ

ทำการวิเคราะห์องค์ประกอบธาตุของชีวมวลกากถั่วเหลืองและน้ำมันชีวภาพส่วนวัฏภาคน้ำที่ได้จากการไพโรไลซิสกากถั่วเหลืองด้วยเครื่อง elemental analyzer (EA) และ แก๊สโครมาโทกราฟีและแมสสเปกโตรมิเตอร์ (GC-MS) ตามลำดับ ซึ่งประกอบด้วยธาตุคาร์บอน (C) ไฮโดรเจน (H) ไนโตรเจน (N) ออกซิเจน (O) และซัลเฟอร์ (S) รวมถึงค่าพลังงานความร้อน และสูตรอย่างง่าย แสดงในตารางที่ 1 พบว่ากากถั่วเหลืองมี C 45.94%, H 7.55%, N 3.80%, S 0.20% และ O 42.51% น้ำมันชีวภาพส่วนวัฏภาคน้ำมี C 52.84%, H 7.88%, N 3.60% และ O 42.51% และจากการวิเคราะห์ด้วยแก๊สโครมาโทกราฟีและแมสสเปกโตรมิเตอร์สามารถทราบสารประกอบที่เป็นองค์ประกอบของน้ำมันชีวภาพ แสดงในตารางที่ 2 จากผลการวิเคราะห์พบว่าตัวอย่างทั้งสองมีปริมาณ C, H, N และ O ใกล้เคียงกัน โดยที่มีปริมาณคาร์บอนสูงที่สุด รองลงมาคือออกซิเจนซึ่งมีค่าไม่ต่างกันมาก และมีไนโตรเจนและซัลเฟอร์ในปริมาณน้อย ดังนั้นชีวมวลและผลิตภัณฑ์จากชีวมวลจึงเรียกว่า สารประกอบออกซิเจน (oxygenated compound) องค์ประกอบทางเคมีโดยเฉลี่ยของตัวอย่าง สามารถแสดงเป็นสูตรอย่างง่ายได้ดังนี้ กากถั่วเหลือง $\text{CH}_{1.97}\text{O}_{0.69}\text{N}_{0.07}$ และ น้ำมันชีวภาพส่วนวัฏภาคน้ำ $\text{CH}_{1.79}\text{O}_{0.51}\text{N}_{0.06}$ ค่า H/C โดยโมล ของกากถั่วเหลืองและน้ำมันชีวภาพส่วนวัฏภาคน้ำ เท่ากับ 1.97 และ 1.79 ตามลำดับ ส่วนค่าพลังงานความร้อนของน้ำมันชีวภาพส่วนวัฏภาคน้ำมีค่า 5.54 เมกะจูลต่อกิโลกรัม ซึ่งถือว่าน้อยมากเมื่อเทียบกับเชื้อเพลิงประเภทดีเซลที่มีค่าพลังงานความร้อน 42 เมกะจูลต่อกิโลกรัม (สำนักงานคณะกรรมการนโยบายพลังงานแห่งชาติ, 2543) จากค่า H/C ทำให้ทราบว่าตัวอย่างทั้งสองสามารถนำมาเป็นสารตั้งต้นในการผลิตแก๊สไฮโดรเจนได้ จากสารประกอบในตารางที่ 2 พบว่าองค์ประกอบส่วนใหญ่ในน้ำมันชีวภาพส่วนวัฏภาคน้ำมีกรดเป็นองค์ประกอบหลักถึงร้อยละ 59 โดยน้ำหนัก จากค่าพลังงานความร้อนและองค์ประกอบหลักแสดงให้เห็นว่าควรนำส่วนวัฏภาคน้ำที่มีค่าพลังงานความร้อนน้อยและมีความเป็นกรดไปทำประโยชน์อย่างอื่นมากกว่าใช้เป็นเชื้อเพลิงโดยตรงหรือทำการปรับปรุงคุณภาพ จึงพบว่าในหลายงานวิจัยนำน้ำมันชีวภาพส่วนนี้ไปใช้เป็นสารตั้งต้นในการผลิตแก๊สไฮโดรเจนโดยผ่านกระบวนการรีฟอร์มมิงหรือการแตกสลายตัว (cracking) (Domine *et al.*, 2008)

การสลายตัวทางความร้อนของชีวมวลโดยเครื่อง Thermogravimetric Analyzer (TGA)

ก่อนการไพโรไลซิสในเบื้องต้นจำเป็นต้องศึกษาการสลายตัวของสารด้วยความร้อนด้วยเครื่อง TGA เพื่อทราบช่วงอุณหภูมิการสลายตัวสูงสุดของกากถั่วเหลืองซึ่งทำให้ทราบอุณหภูมิที่เหมาะสมในการไพโรไลซิส ผลการวิเคราะห์ช่วงอุณหภูมิการสลายตัวของกากถั่วเหลืองด้วยเครื่อง TGA โดยสารชีวมวลส่วนใหญ่ที่มีเซลลูโลสจะเกิดการสลายตัว 3 ช่วงอุณหภูมิ ช่วงแรกที่อุณหภูมิต่ำกว่า 250 องศาเซลเซียส ช่วงอุณหภูมิปานกลาง 250-500 องศาเซลเซียส และช่วงอุณหภูมิสูงกว่า 500 องศาเซลเซียส เฮมิเซลลูโลสเกิดการสลายที่อุณหภูมิ 220-350 องศาเซลเซียส และลิกนินมีช่วงสลายตัว 3 ช่วงอุณหภูมิใกล้เคียงกับเซลลูโลส ช่วงแรกที่อุณหภูมิต่ำกว่า 240 องศาเซลเซียส อุณหภูมิปานกลาง 250-500 องศาเซลเซียส และช่วงอุณหภูมิสูงกว่า 500 องศาเซลเซียส (สินีนากู, 2547) จากภาพที่ 10 แสดงให้เห็นการเปลี่ยนแปลงน้ำหนักของกากถั่วเหลืองด้วยความร้อน ซึ่งพบว่าการสลายตัวในช่วงเริ่มต้นจากอุณหภูมิห้องถึง 100 องศาเซลเซียส เป็นการระเหยของน้ำซึ่งมีประมาณ 5 เปอร์เซ็นต์ หลังจากนั้นเปอร์เซ็นต์น้ำหนักกากถั่วเหลืองที่เหลือค่อยลดลงอย่างช้าๆ จนถึงอุณหภูมิ 240 องศาเซลเซียส และลดลงอย่างรวดเร็วจนถึงอุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส (ร้อยละน้ำหนักที่สลายตัว 60) จากนั้นเปอร์เซ็นต์น้ำหนักกากถั่วเหลืองที่เหลือลดลงอย่างช้าๆ อีกครั้ง จนถึงอุณหภูมิ 700 องศาเซลเซียส หลังจากนั้นจะไม่มีการสลายตัวอีก ซึ่งส่วนที่เหลือนี้จะเป็นส่วนของสารอนินทรีย์ที่เป็นอีกองค์ประกอบหนึ่งของกากถั่วเหลือง เหลือกากของแข็งปริมาณร้อยละ 20 จากข้อมูลนี้ทำให้ทราบว่ากากถั่วเหลืองมีความชื้น 5 เปอร์เซ็นต์และที่อุณหภูมิช่วง 240-400 องศาเซลเซียส มีอัตราการสลายตัวสูงสุด

จากผลการสลายตัวของกากถั่วเหลืองทำให้ทราบว่าอุณหภูมิในการไพโรไลซิสควรสูงกว่า 400 องศาเซลเซียส โดยที่อุณหภูมิที่มีอัตราการสลายตัวมากที่สุดคือ 400 องศาเซลเซียส

ตารางที่ 1 ผลการวิเคราะห์ธาตุองค์ประกอบของกากถั่วเหลืองและน้ำมันชีวภาพส่วนวัฏภาคน้ำ

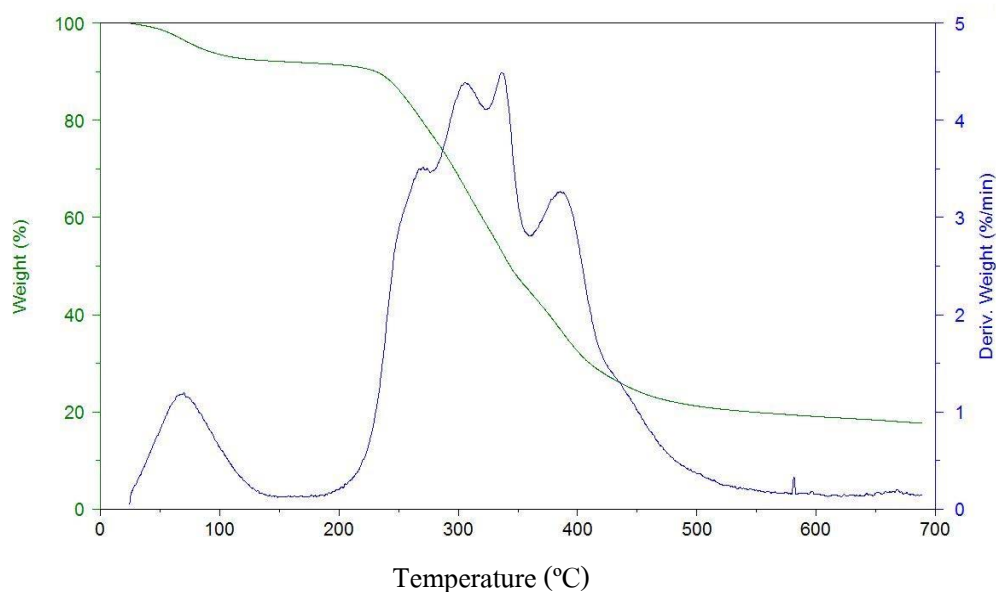
ธาตุองค์ประกอบ	% โดยน้ำหนัก	
	กากถั่วเหลือง	น้ำมันชีวภาพส่วนวัฏภาคน้ำ
C	45.94	52.84
H	7.55	7.88
N	3.80	3.60

ตารางที่ 1 (ต่อ)

ธาตุองค์ประกอบ	% โดยน้ำหนัก	
	กากถั่วเหลือง	น้ำมันชีวภาพส่วนวัฏภาคน้ำ
S	0.20	-
O (diff.)	42.51	46.38
H/C molar ratio	1.97	1.79
O/C molar ratio	0.69	0.50
Empirical formula	$\text{CH}_{1.97}\text{O}_{0.69}\text{N}_{0.07}$	$\text{CH}_{1.79}\text{O}_{0.51}\text{N}_{0.06}$
High heating value (MJ/kg)	-	5.54

ตารางที่ 2 ผลการวิเคราะห์สารประกอบที่เป็นองค์ประกอบในน้ำมันชีวภาพส่วนวัฏภาคน้ำที่ได้จากการไพโรไลซิสกากถั่วเหลือง

ชื่อ	มวลโมเลกุล	สูตรโครงสร้าง
3-Penten-2-one,4-methyl	98	$\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}$
Ethanol,2-ethoxy-,acetate	132	$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_3$
2-Pentanone,4-hydroxy-4-methyl	116	$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_2$
Acetic acid	60	$\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$
Propanoic acid	74	$\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2$
4-Piperidinone,2,2,6,6-tetramethyl	155	$\text{C}_9\text{H}_{17}\text{NO}$
Butanoic acid	88	$\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$
2-Furanmethanol	98	$\text{C}_5\text{H}_6\text{O}_2$
iso-Valeric acid	102	$\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_2$
Acetamide	59	$\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}$
Propanamide	73	$\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}$
Hexanoic acid	116	$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_2$
2-Pyrrolidinone	85	$\text{C}_4\text{H}_7\text{NO}$
2(1H)-Pyridinone,6-methyl	109	$\text{C}_6\text{H}_7\text{NO}$
3-Pyridinol	95	$\text{C}_5\text{H}_5\text{NO}$

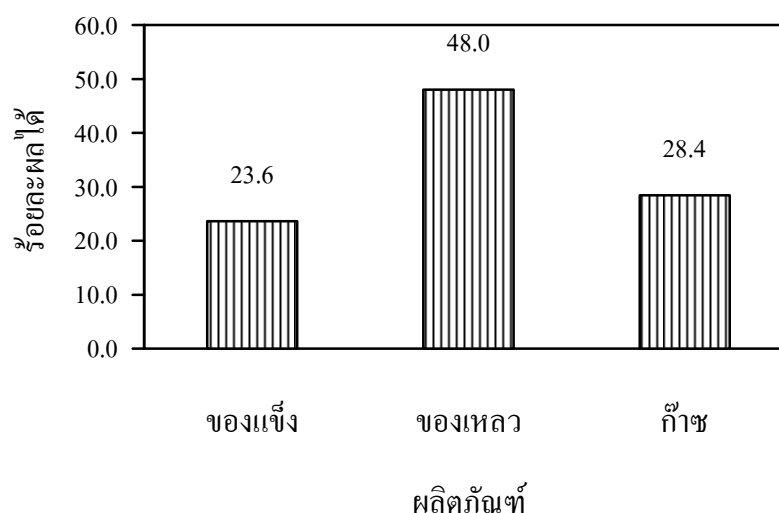


ภาพที่ 10 เปอร์เซ็นต้น้ำหนักของกากถั่วเหลืองที่เหลือจากการสลายตัวที่อุณหภูมิต่างๆ ในเครื่อง TGA อัตราการให้ความร้อน 10 องศาเซลเซียสต่อนาที ภายใต้บรรยากาศไนโตรเจน

ร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์จากการไพโรไลซิส

จากผลการศึกษาการสลายตัวของกากถั่วเหลืองขนาด 0.250-0.85 มิลลิเมตรด้วย TGA พบว่าร้อยละการสลายตัวที่สูงที่สุด คือ 60 โดยน้ำหนัก อยู่ในช่วงอุณหภูมิ 240-400 องศาเซลเซียส ดังนั้นในการไพโรไลซิสจึงเลือกใช้อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส เพื่อให้เกิดการสลายตัวของสารตั้งต้นสูงที่สุด ร้อยละของผลิตภัณฑ์ที่ได้จากไพโรไลซิส ได้แก่ ของแข็ง 23.6 ของเหลว 48.0 และ ก๊าซ 28.4 โดยน้ำหนัก และน้ำมันชีวภาพส่วนวัฏภาคน้ำเกิดเป็นร้อยละ 60 โดยน้ำหนักของของเหลว แสดงดังภาพที่ 11 Sensoz *et al.* (2006) ได้ทำการไพโรไลซิสโดยใช้ชีวมวลคือ กากถั่วเหลือง (soybean cake) โดยใช้ปฏิกรณ์แบบเบดนิ่ง ได้ทำการทดลองแบ่งเป็น 2 กลุ่ม กลุ่มแรกศึกษาผลของอุณหภูมิและอัตราการให้ความร้อน โดยทำการทดลองโดยใช้อุณหภูมิ 350, 400, 450, 500 และ 550 องศาเซลเซียส และอัตราการให้ความร้อน 10 และ 50 องศาเซลเซียสต่อนาที ในกลุ่มที่ 2 ศึกษาผลของขนาดอนุภาคชีวมวล (D_p) โดยใช้ขนาดต่างๆดังนี้ $D_p < 0.425$, $0.425-0.600$, $0.600-0.850$, $0.850-1.80$ และ $D_p > 1.8$ มิลลิเมตร ทำการไพโรไลซิสที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส และอัตราการให้ความร้อน 50 องศาเซลเซียสต่อนาที จากผลการทดลองพบว่าที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส อัตราการให้ความร้อน 50 องศาเซลเซียสต่อนาที และใช้ขนาดอนุภาคชีวมวล $0.425-0.600$ มิลลิเมตร ให้

ร้อยละผลได้น้ำมันชีวภาพมากที่สุดเท่ากับ 25.8 เมื่อเปรียบเทียบกับร้อยละผลได้น้ำมันชีวภาพที่ได้จากงานวิจัยนี้ซึ่งมากกว่าคิดเป็นร้อยละ 46.2 แสดงให้เห็นว่าตัวแปรอื่นที่นอกเหนือจากอุณหภูมิในการทดลองมีผลต่อร้อยละผลได้น้ำมันชีวภาพ ซึ่งในงานวิจัยนี้ใช้อัตราการให้ความร้อน 1.67 องศาเซลเซียสต่อนาที ซึ่งคิดเป็น 0.0334 เท่า และใช้ขนาดอนุภาคชีวมวลในช่วง 0.250-0.85 มิลลิเมตร



ภาพที่ 11 ร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการไพโรไลซิสกากถั่วเหลืองที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส

ผลการตรวจสอบคุณลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเครื่องมือชนิดต่าง

1. ซีเรียมออกไซด์

ขนาดและโครงสร้าง

เทคนิคสเปย์ไพโรไลซิสประสบความสำเร็จในการใช้สังเคราะห์อนุภาคเซรามิกที่มีขนาดต่ำกว่าไมโครเมตร ได้การกระจายตัวขนาดอนุภาคในช่วงแคบ เป็นที่นิยมในอุตสาหกรรม (Kang *et al.*, 2006; Chen *et al.*, 2008) จึงคาดหวังว่าซีเรียมออกไซด์ที่เตรียมได้จากเทคนิคสเปย์ไพโรไลซิสจะมีขนาดอนุภาคในระดับนาโนเมตร จึงนำไปตรวจสอบขนาดและโครงสร้างด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (TEM) แสดงดังภาพที่ 12 และ 13 จากภาพถ่าย TEM ที่

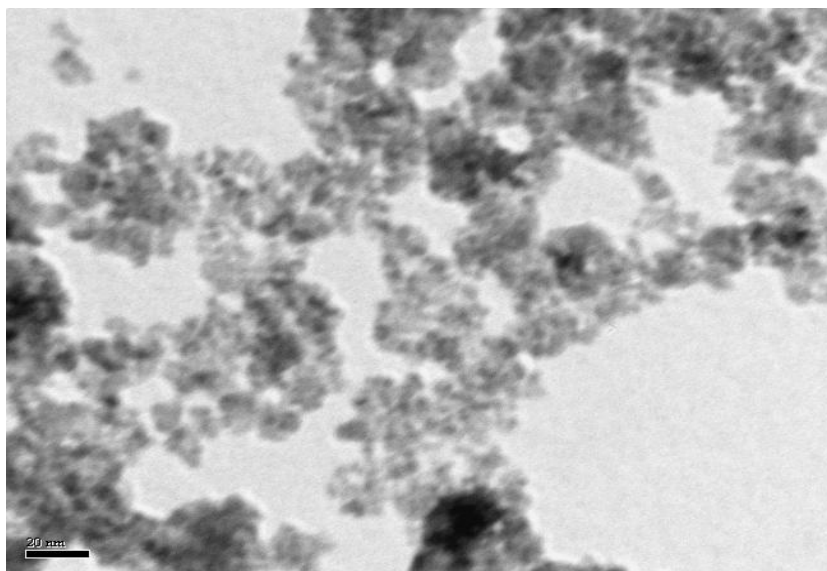
กำลังขยาย 400,000 และ 500,000 พบว่าอนุภาคซีเรียมออกไซด์กระจายตัวมีลักษณะเป็นจุดเล็กๆแสดงขอบเขตอนุภาค แต่ไม่ชัดเจนเนื่องมาจากประสิทธิภาพของกำลังไฟฟ้าของกล้องจุลทรรศน์ไม่สูงพอที่จะขยายให้เห็นในระดับที่ต่ำกว่านี้ได้ จากภาพนี้หาขนาดอนุภาคเฉลี่ยของซีเรียมออกไซด์ 6.8 ± 2.9 นาโนเมตร

พื้นที่ผิว

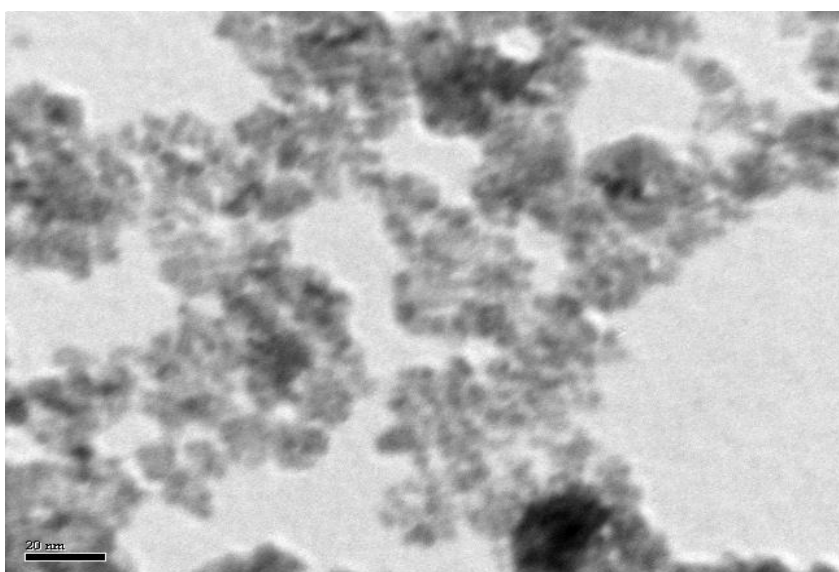
ซีเรียมออกไซด์ที่เตรียมได้จากเทคนิคสเปรย์ไพโรไลซิสนำไปตรวจสอบหาพื้นที่ผิว (BET) โดยเครื่อง autosorb โดยเลือกการคำนวณแบบ Multipoints ได้ค่าพื้นที่ผิวเท่ากับ 56.8 ตารางเมตรต่อกรัม แสดงดังตารางที่ 3 Pichestapong and Injarean (2008) ทำการผลิตซีเรียมออกไซด์ขนาดนาโนเมตรจากสารประกอบซีเรียมฟอสเฟตที่เป็นองค์ประกอบในแร่โมนาไซต์ ทำการแยกซีเรียมจากแร่โมนาไซต์โดยวิธีการทางเคมีและทำให้บริสุทธิ์โดยการแลกเปลี่ยนไอออนในคอลัมน์ ทำการตกตะกอนโดยโซเดียมไฮดรอกไซด์ จากนั้นนำไปละลายในกรดไนตริกหรือกรดไฮโดรคลอริกเพื่อทำการตกผลึก ได้เป็นสารตั้งต้นซีเรียมไนเตรท ($\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) และซีเรียมคลอไรด์ ($\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) ตามลำดับ จากนั้นนำสารตั้งต้นทั้งสองไปเตรียมซีเรียมออกไซด์โดยวิธีไมโครอิมัลชัน ผลการทดลองพบว่าขนาดของซีเรียมออกไซด์ที่เตรียมโดยใช้ซีเรียมไนเตรทและซีเรียมคลอไรด์เท่ากับ 11.6 และ 9.2 นาโนเมตร ตามลำดับ และพื้นที่ผิวอยู่ในช่วง 44-57 ตารางเมตรต่อกรัม เมื่อเปรียบเทียบทั้งสองเทคนิคระหว่างสเปรย์ไพโรไลซิสและไมโครอิมัลชันในการเตรียมซีเรียมออกไซด์ขนาดนาโนเมตรแสดงให้เห็นว่าขนาดและพื้นที่ผิวของซีเรียมออกไซด์มีค่าใกล้เคียงกัน สามารถเลือกเทคนิคใดเทคนิคหนึ่งเพื่อผลิตซีเรียมออกไซด์ขึ้นอยู่กับความพร้อมของอุปกรณ์และสารเคมี

ตารางที่ 3 ผลการวิเคราะห์หาพื้นที่ผิว (BET) ของซีเรียมออกไซด์ที่เตรียมโดยเทคนิคสเปรย์ไพโรไลซิส

ตัวเร่งปฏิกิริยา	พื้นที่ผิว (ตารางเมตรต่อกรัม)
ซีเรียมออกไซด์	56.8



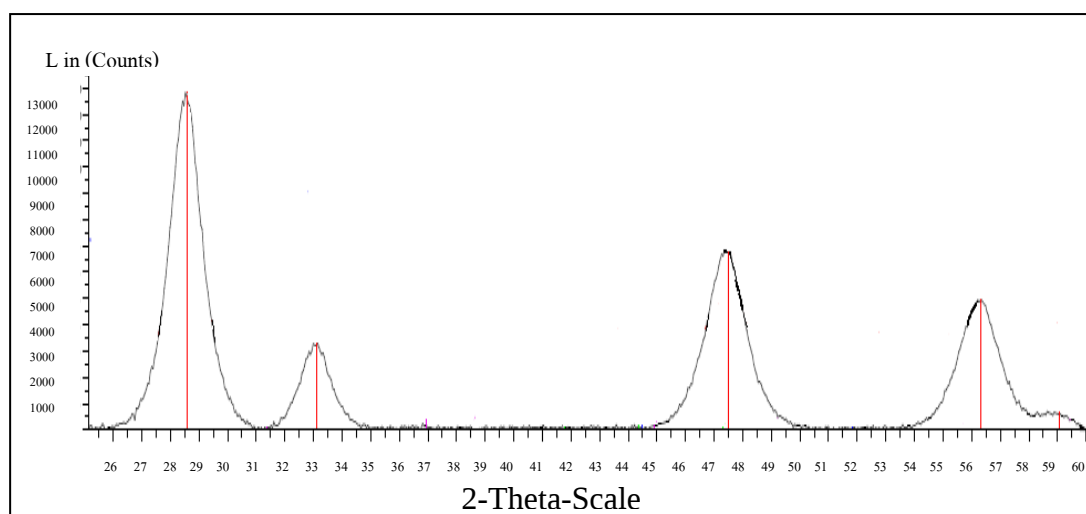
ภาพที่ 12 ภาพถ่าย TEM ของซีเรียมออกไซด์ที่เตรียมโดยเทคนิคสเปรย์ไพโรไลซิสที่กำลังขยาย 400,000 เท่า



ภาพที่ 13 ภาพถ่าย TEM ของซีเรียมออกไซด์ที่เตรียมโดยเทคนิคสเปรย์ไพโรไลซิสที่กำลังขยาย 500,000 เท่า

X-ray diffraction (XRD)

ทำการตรวจสอบเพื่อบ่งชี้ถึงความเป็นซีเรียมออกไซด์โดยพิจารณาจากตำแหน่งพิกที่ได้จาก XRD ซึ่งตำแหน่งพิกของซีเรียมออกไซด์อยู่ในช่วงมุม 2-Theta ระหว่าง 25-60 มีพิกที่เด่นชัด 4 พิก ขึ้นที่ตำแหน่ง 28, 33, 47 และ 56



ภาพที่ 14 รูปแบบ XRD ของซีเรียมออกไซด์ที่เตรียมจากเทคนิคสเปรย์ไฟโรไลซิส

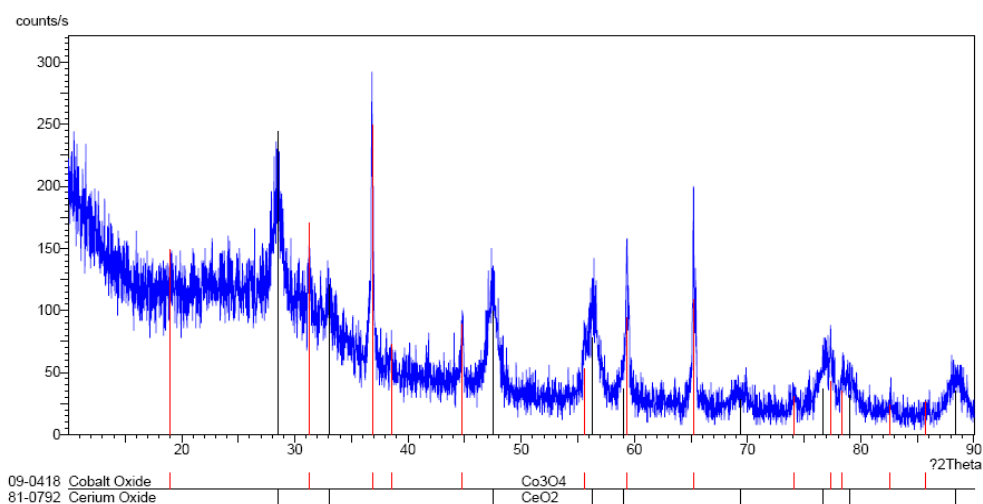
2. โลหะบนซีเรียมออกไซด์

2.1 โคบอลต์ออกไซด์บนซีเรียมออกไซด์

X-ray diffraction (XRD)

โคบอลต์ออกไซด์บนซีเรียมออกไซด์ที่เตรียมได้จากวิธีการเอ็บซุ่มของสารละลายโคบอลต์ในเตรทกับผงซีเรียมออกไซด์ แล้วนำไปคัลชันที่อุณหภูมิ 450 องศาเซลเซียส นำไปตรวจสอบเพื่อให้ทราบถึงรูปแบบของโลหะออกไซด์ที่เกิดขึ้นโดยเครื่อง X-ray diffractometer โคบอลต์ออกไซด์ที่สามารถเกิดขึ้น ได้แก่ CoO , Co_2O_3 และ Co_3O_4 Brockner et al. (2007) ทำการศึกษาการสลายตัวของ $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ พบว่า ช่วงอุณหภูมิที่เกิดการสลายตัวเป็น Co_3O_4 เริ่มตั้งแต่ 200-400 องศาเซลเซียส และจากผลการวิเคราะห์พบว่าออกไซด์ของโคบอลต์อยู่ในรูป Co_3O_4 แสดงดังภาพที่ 14 แต่การนำไปใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาต้องทำการรีดิวซ์ โดยผ่านไฮโดรเจนที่

อุณหภูมิ 450 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 3 ชั่วโมง เพื่อให้อยู่ในรูปโลหะโคบอลต์ (Potoczna-Petru and Kepinski, 2001)

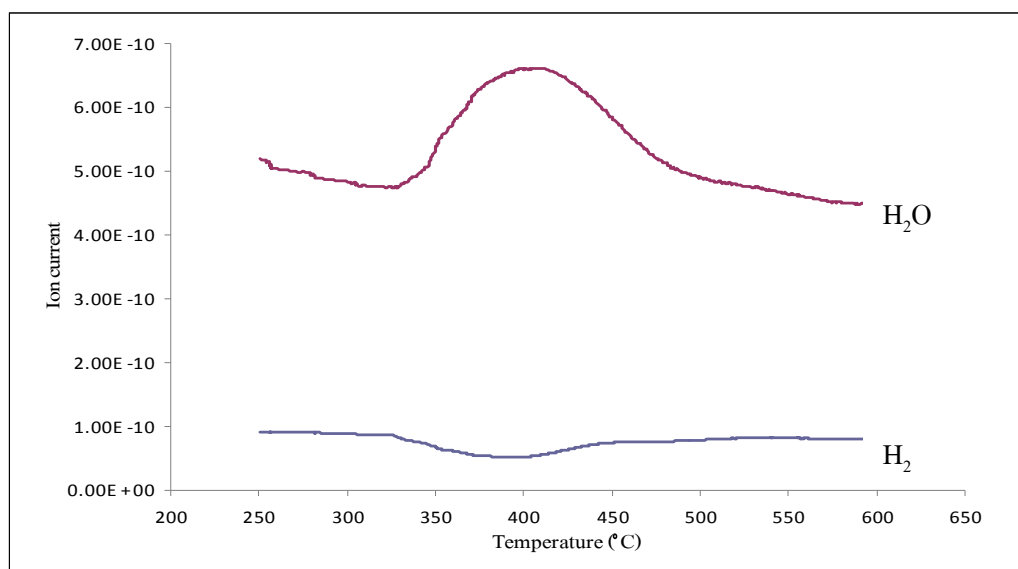


ภาพที่ 15 รูปแบบ XRD ของตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CeO}_2$ ที่อัตราส่วน Co ต่อ Ce เท่ากับ 1 ต่อ 1 โดยโมลที่เตรียมโดยวิธีเอ็บซุ่ม

2.2 นิกเกิลออกไซด์บนซีเรียมออกไซด์

Temperature program reduction (TPR)

นิกเกิลออกไซด์บนซีเรียมออกไซด์ที่เตรียมได้จากวิธีการเอ็บซุ่มของสารละลาย นิกเกิลในเตรทกับผงซีเรียมออกไซด์ แล้วนำไปคัลไซน์ที่อุณหภูมิ 450 องศาเซลเซียส นำไปตรวจสอบโดยเครื่อง autosorb เพื่อทำ temperature program reduction (TPR) ทำโดยการผ่านก๊าซ ไฮโดรเจนเข้าเครื่อง autosorb ที่ต่อเข้ากับเครื่องแมสสเปกโตรมิเตอร์ (mass spectrometer, MS) ทำการทดลองเพื่อหาอุณหภูมิที่เหมาะสมในการรีดิวซ์นิกเกิลออกไซด์ให้อยู่ในรูปของโลหะนิกเกิล ผลที่ได้อยู่ในรูปของกระแสไฟฟ้าของสารที่ออกมา ในที่นี้พิจารณาว่าน้ำที่เกิดและไฮโดรเจนที่ลดลงเนื่องจากไฮโดรเจนทำปฏิกิริยากับออกไซด์ของโลหะเกิดเป็นน้ำ จากผลการทดลองแสดงช่วงอุณหภูมิที่เกิดน้ำและการลดลงของไฮโดรเจนคือ 350-470 องศาเซลเซียส และเกิดน้ำสูงที่สุดที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส แสดงดังภาพที่ 16 ในงานวิจัยนี้จึงทำการรีดิวซ์ที่อุณหภูมิ 450 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 3 ชั่วโมง

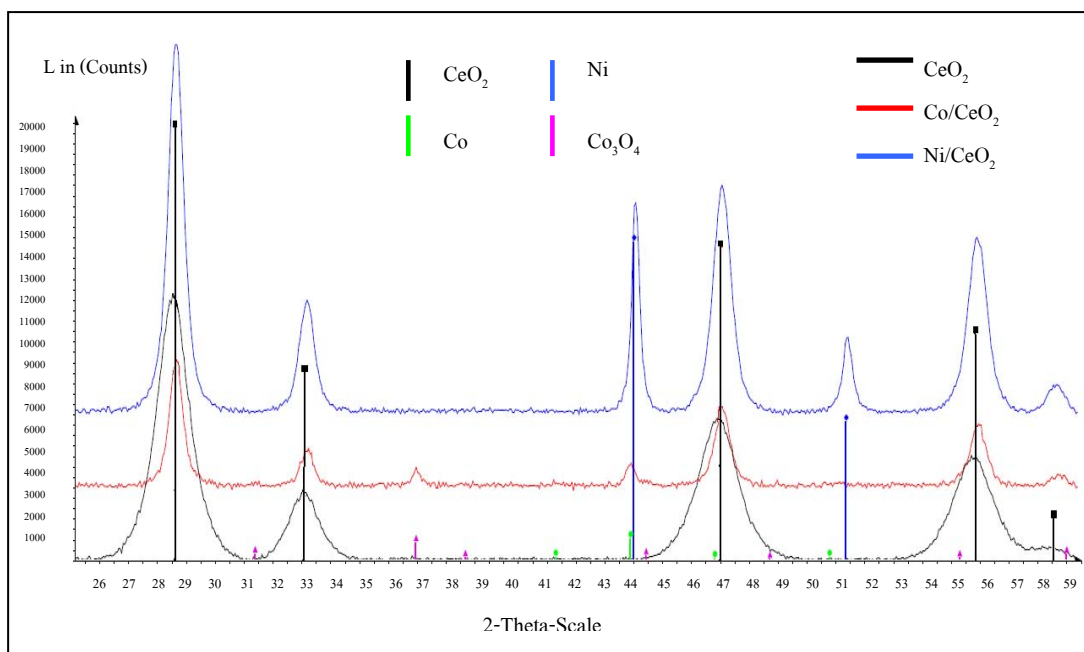


ภาพที่ 16 กราฟแสดงค่ากระแสไฟฟ้าของน้ำและก๊าซไฮโดรเจนเทียบกับอุณหภูมิจากการทำ TPR

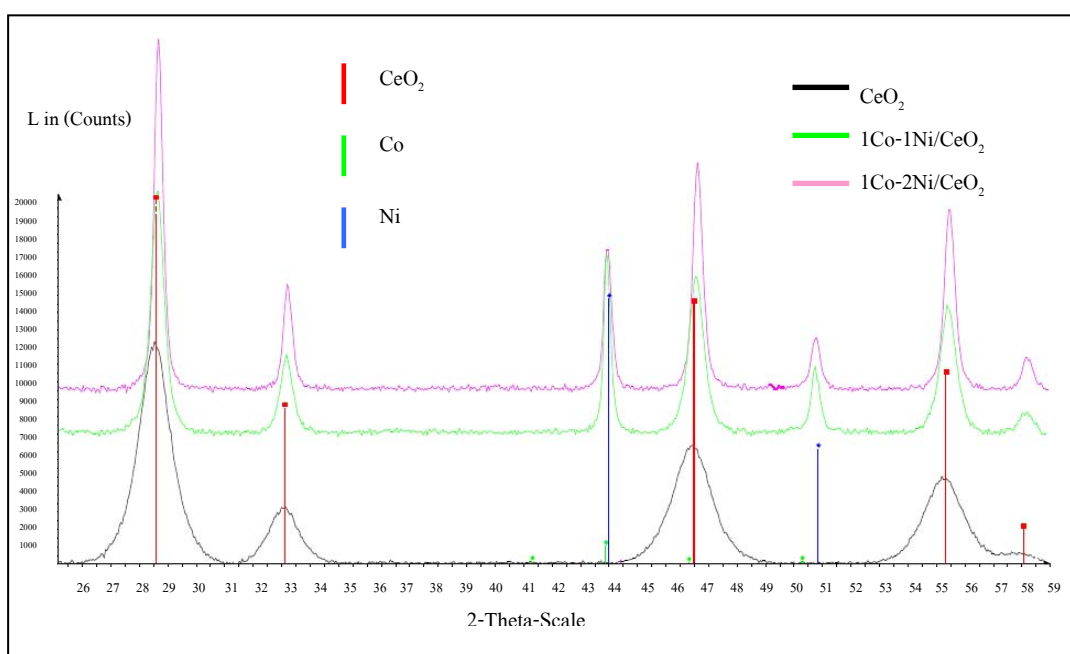
2.3 Co/CeO₂, Ni/CeO₂ และ Co-Ni/CeO₂

X-ray diffraction (XRD)

ทำการตรวจสอบตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะบนซีเรียออกไซด์โดย XRD เพื่อบ่งชี้ถึงความเป็นโลหะหรือเป็นโลหะออกไซด์หลังจากที่ตัวเร่งปฏิกิริยาผ่านการรีดิวซ์ ผลการวิเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา Co/CeO₂ และ Ni/CeO₂ แสดงในภาพที่ 17 ตำแหน่งพีคของตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งสองขึ้นตรงตามรูปแบบของซีเรียออกไซด์และโลหะโคบอลต์และนิกเกิล และตัวเร่งปฏิกิริยา Co/CeO₂ ยังมีตำแหน่งของพีค Co₃O₄ แสดงถึงโลหะออกไซด์ยังถูกรีดิวซ์ไปเป็นโลหะไม่หมดหรืออาจเกิดจากปฏิกิริยาออกซิเดชันของตัวเร่งปฏิกิริยา Co/CeO₂ กับอากาศจึงเปลี่ยนโลหะให้กลับไปเป็นโลหะออกไซด์ ส่วนผลการวิเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา Co-Ni/CeO₂ ที่อัตราส่วน Co:Ni เท่ากับ 1:1 และ 1:2 แสดงในภาพที่ 18 ตำแหน่งพีคของตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งสองขึ้นตรงตามรูปแบบของซีเรียออกไซด์และโลหะโคบอลต์และนิกเกิลโดยไม่มีพีคขึ้นที่ตำแหน่งอื่น



ภาพที่ 17 รูปแบบ XRD ของตัวเร่งปฏิกิริยา Co/CeO_2 , Ni/CeO_2 และ CeO_2 ที่อัตราส่วน Co และ Ni ต่อ Ce เท่ากับ 1 ต่อ 1 โดยโมลที่เตรียมโดยวิธีเอิบซุ่ม



ภาพที่ 18 รูปแบบ XRD ของตัวเร่งปฏิกิริยา Co-Ni/CeO_2 และ CeO_2 ที่อัตราส่วน Co:Ni เท่ากับ 1:1 และ 1:2 เมื่ออัตราส่วน Co-Ni ต่อ Ce เท่ากับ 1 ต่อ 1 โดยโมลที่เตรียมโดยวิธีเอิบซุ่ม

พื้นที่ผิว การกระจายตัว และขนาดโลหะ

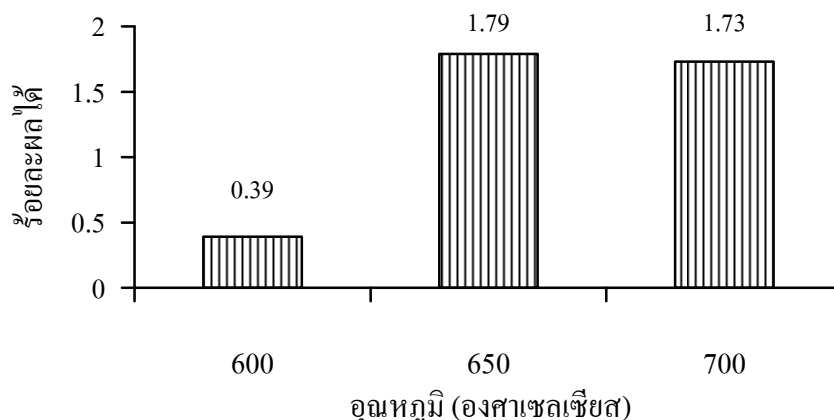
วิเคราะห์พื้นที่ผิวของโลหะ การกระจายตัวของโลหะ และขนาดโลหะของตัวเร่งปฏิกิริยา Co/CeO₂ ที่อัตราส่วน Co ต่อ Ce เท่ากับ 1:1 โดยโมล และ Co-Ni/CeO₂ ที่อัตราส่วน Co ต่อ Ni เท่ากับ 1:1 โดยโมล โดยที่อัตราส่วน Co-Ni ต่อ Ce เท่ากับ 1 ต่อ 1 โดยโมล ผลการวิเคราะห์แสดงดังตารางที่ 4 จากผลการวิเคราะห์พบว่าพื้นที่ผิวของโลหะที่สามารถทำปฏิกิริยา และการกระจายตัวของโลหะของตัวเร่งปฏิกิริยา Co/CeO₂ มีค่าน้อยกว่าของตัวเร่งปฏิกิริยา Co-Ni/CeO₂ แสดงให้เห็นแนวโน้มที่ตัวเร่งปฏิกิริยา Co-Ni/CeO₂ จะมีประสิทธิภาพในการทำปฏิกิริยาสูงกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา Co/CeO₂ และขนาดเฉลี่ยของโลหะของตัวเร่งปฏิกิริยา Co-Ni/CeO₂ มีค่าน้อยกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา Co/CeO₂ แสดงให้เห็นว่าเมื่อมีการผสมโลหะสองชนิดทำให้ขนาดของโลหะมีค่าลดลงกว่าการใช้โลหะเดี่ยว ซึ่งอาจเป็นเพราะเกิดพันธะหรือการจัดเรียงตัวระหว่างโลหะทั้งสองอย่างเหมาะสมในขณะที่โลหะเดี่ยวจะอยู่อย่างอิสระ ทำให้เป็นการเพิ่มพื้นที่ผิวของโลหะในการทำปฏิกิริยา Hardiman et al. (2006) ศึกษาคุณสมบัติทางกายภาพและทางเคมีของตัวเร่งปฏิกิริยา Co-Ni/Al₂O₃ ก่อนและหลังปฏิกิริยารีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำของโพรเพน เตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา Co-Ni/Al₂O₃ โดยวิธีเอ็บซุ่มของสารละลายโลหะในเตרכתกับ Al₂O₃ อัตราส่วน Co ต่อ Ni ต่อ Al₂O₃ เท่ากับ 5 ต่อ 15 ต่อ 80 โดยน้ำหนัก จากนั้นคลี่ไซน์ที่อุณหภูมิ 700 องศาเซลเซียส ทำการวิเคราะห์พื้นที่ผิว (BET) การกระจายตัวของโลหะ ขนาดของโลหะ และพื้นที่ผิวของโลหะที่สามารถทำปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาได้ผลการวิเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ก่อนทำปฏิกิริยาดังนี้ มีพื้นที่ผิว 147.45 ตารางเมตรต่อกรัม ร้อยละการกระจายตัวของโลหะเท่ากับ 8.04 ขนาดของโลหะ 12.54 นาโนเมตร และมีพื้นที่ผิวของโลหะ 10.76 ตารางเมตรต่อกรัม เมื่อทำการเปรียบเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยา Co/CeO₂ และ Co-Ni/CeO₂ ซึ่งมีค่าพื้นที่ผิวของโลหะเพียง 2.353 และ 3.479 ตารางเมตรต่อกรัม ตามลำดับ ค่าร้อยละการกระจายตัวของโลหะ 1.159 และ 1.713 ตามลำดับ ซึ่งน้อยกว่าของ Co-Ni/Al₂O₃ และมีขนาดของโลหะเท่ากับ 86 และ 58 นาโนเมตร ตามลำดับ ซึ่งใหญ่กว่าของ Co-Ni/Al₂O₃ เมื่อพิจารณาคุณสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมในงานวิจัยนี้ จึงควรทดลองเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาที่อัตราส่วนระหว่างโลหะกับตัวรองรับนอกเหนือจาก 1 ต่อ 1 โมล โดยอาจทำการลดปริมาณโลหะที่เติมบนตัวรองรับเพื่อให้การกระจายตัวของโลหะเพิ่มขึ้น ไม่รวมตัวกัน ซึ่งเป็นการเพิ่มพื้นที่ผิวของโลหะ

ตารางที่ 4 พื้นที่ผิว การกระจายตัว และขนาดของโลหะของตัวเร่งปฏิกิริยา Co/CeO₂ และ Co-Ni/CeO₂

ตัวเร่งปฏิกิริยา	พื้นที่ผิวของโลหะ (ตารางเมตรต่อกรัม)	การกระจายตัวของโลหะ (ร้อยละโดยน้ำหนัก)	ขนาดเฉลี่ยของโลหะ (อังสตรอม)
Co/CeO ₂	2.353	1.159	8.594E+02
Co-Ni/CeO ₂	3.479	1.713	5.814E+02

ผลของอุณหภูมิต่อร้อยละผลได้ของไฮโดรเจนจากกระบวนการรีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำเมื่อใช้ CeO₂ เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา

งานวิจัยนี้ได้ศึกษาอิทธิพลของอุณหภูมิในกระบวนการรีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำ โดยใช้ซีเรียมออกไซด์ที่เตรียมได้จากเทคนิคสเปรย์ไพโรไลซิสทำการหาอุณหภูมิที่ดีที่สุดที่ให้ร้อยละผลได้ของไฮโดรเจนสูงที่สุด อุณหภูมิที่ใช้ในการทดลอง คือ 600, 650 และ 700 องศาเซลเซียส ผลการทดลองแสดงดังภาพที่ 19 จากผลการทดลองพบว่าที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส ร้อยละผลได้ของไฮโดรเจนน้อยที่สุดเท่ากับ 0.39 และมากที่สุดที่อุณหภูมิ 650 เท่ากับ 1.79 และที่ 700 องศาเซลเซียส ร้อยละผลได้ของไฮโดรเจนเท่ากับ 1.73 ซึ่งถือว่าใกล้เคียงกับที่ 650 องศาเซลเซียส ร้อยละผลได้ของไฮโดรเจนที่อุณหภูมิ 650 องศาเซลเซียส คิดเป็น 4.6 เท่าของร้อยละผลได้ของไฮโดรเจนที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส ดังนั้นในงานวิจัยนี้จึงใช้อุณหภูมิ 650 องศาเซลเซียส เพื่อศึกษาผลของตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดต่างๆต่อร้อยละผลได้ของไฮโดรเจน Zhang *et al.* (2006) ทำการศึกษาการผลิตไฮโดรเจนจากกระบวนการรีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำจากเอทานอล โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Co, Ir และ Ni บนซีเรียมออกไซด์พบว่าการสลายตัวอย่างรวดเร็วของสารตั้งต้นไปเป็นแก๊สผลิตภัณฑ์ของ Ir และ Ni บนซีเรียมออกไซด์เกิดขึ้นที่อุณหภูมิประมาณ 450 องศาเซลเซียส และ Co บนซีเรียมออกไซด์ที่อุณหภูมิมากกว่า 500 องศาเซลเซียส ดังนั้นในงานวิจัยนี้จึงสนใจทดลองที่อุณหภูมิสูงกว่า 500 องศาเซลเซียส



ภาพที่ 19 ร้อยละผลได้ของไฮโดรเจนเมื่อใช้ซีเรียมออกไซด์ที่เตรียมจากเทคนิคเปรย์ไฟโรไลซิสเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในกระบวนการรีฟอร์มมิ่งด้วยไอน้ำที่อุณหภูมิ 600, 650 และ 700 องศาเซลเซียส

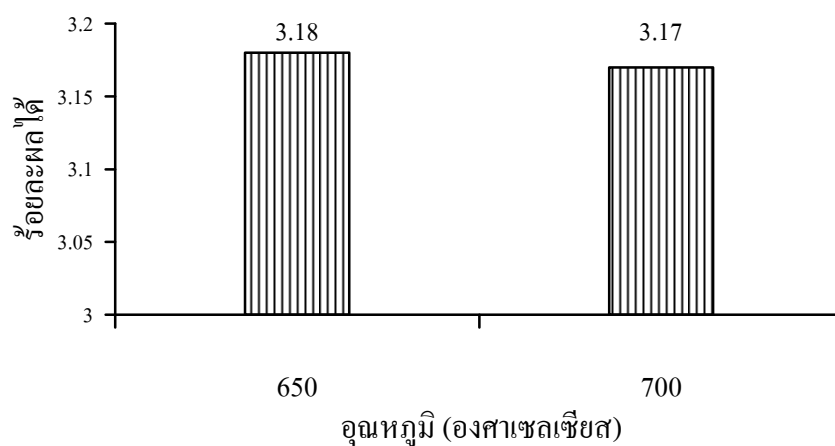
ผลของอุณหภูมิต่อร้อยละผลได้ของไฮโดรเจนจากกระบวนการรีฟอร์มมิ่งด้วยไอน้ำเมื่อใช้ Co/CeO_2 เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา

จากผลการทดลองโดยใช้ซีเรียมออกไซด์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 600-700 องศาเซลเซียส พบว่าร้อยละผลได้ของไฮโดรเจนมีค่าใกล้เคียงกันที่อุณหภูมิ 650 และ 700 องศาเซลเซียส จึงได้ทำการทดลองซ้ำเพื่อหาอุณหภูมิที่เหมาะสมโดยใช้ Co/CeO_2 เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา จากผลการทดลองพบว่าที่อุณหภูมิ 650 และ 700 องศาเซลเซียส ยังคงให้ร้อยละผลได้ของไฮโดรเจนใกล้เคียงกันและที่ 650 องศาเซลเซียสให้ร้อยละผลได้สูงกว่าเช่นเดิม แสดงดังภาพที่ 20

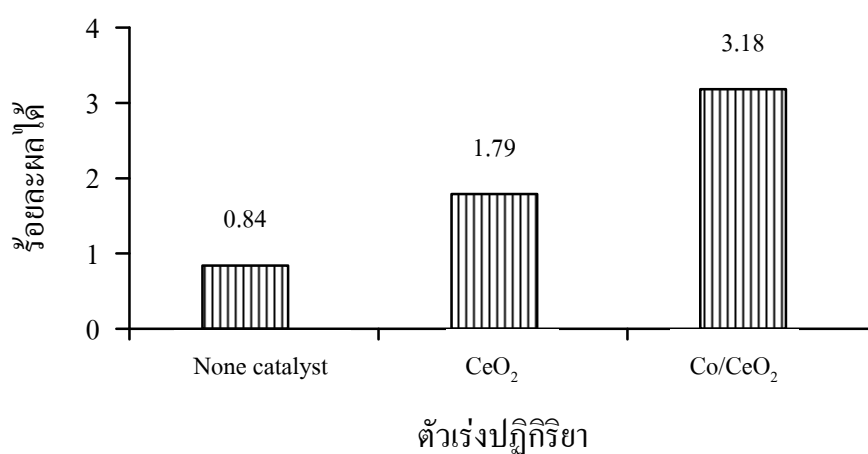
ผลของการใช้ซีเรียมออกไซด์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 650 องศาเซลเซียส

ทำการทดลองผลิตไฮโดรเจนโดยไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเทียบกับการใช้ซีเรียมออกไซด์และ Co/CeO_2 เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาพบว่า ร้อยละผลได้ของไฮโดรเจนเมื่อไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเท่ากับ 0.84 ซึ่งน้อยกว่าการใช้ซีเรียมออกไซด์ และ Co/CeO_2 เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาซึ่งร้อยละผลได้ของไฮโดรเจนเท่ากับ 1.79 และ 3.18 ตามลำดับ ร้อยละผลได้ของไฮโดรเจนเมื่อใช้ซีเรียมออกไซด์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาคิดเป็น 2.1 เท่าของเมื่อไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา และคิดเป็น 0.56 เท่าของ Co/CeO_2 เมื่อใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา แสดงดังภาพที่ 21 จากผลการทดลองแสดงให้เห็นว่าซีเรียมออกไซด์ และโลหะ

โคบอลต์ที่เติมลงบนซีเรียมีผลต่อการเพิ่มขึ้นของร้อยละผลได้ของไฮโดรเจนจากกระบวนการรีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำ



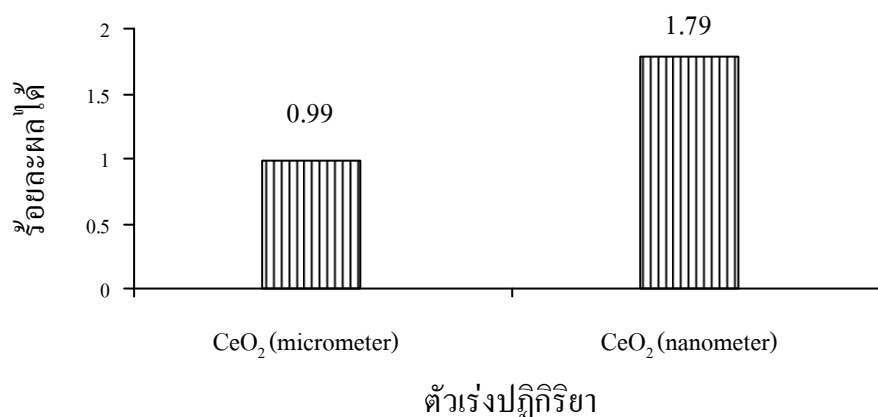
ภาพที่ 20 ร้อยละผลได้ของไฮโดรเจนเมื่อใช้ Co/CeO_2 เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในกระบวนการรีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำที่อุณหภูมิ 650 และ 700 องศาเซลเซียส



ภาพที่ 21 ร้อยละผลได้ของไฮโดรเจนเมื่อใช้และไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 650 องศาเซลเซียส

ผลของซีเรียมออกไซด์ขนาดไมโครเมตรและนาโนเมตรต่อร้อยละผลได้ของไฮโดรเจนที่อุณหภูมิ 650 องศาเซลเซียส

ทำการทดลองศึกษาผลของขนาดซีเรียมออกไซด์ระหว่างซีเรียมออกไซด์ขนาดนาโนเมตร ที่เตรียมจากเทคนิคสเปรย์ไฟโรไลซิสและซีเรียมออกไซด์ขนาดไมโครเมตรที่เตรียมจากการเผา ซีเรียมออกไซด์ที่แยกมาจากแร่โมนาไซด์โดยสถาบันเทคโนโลยีนิวเคลียร์แห่งชาติ มีขนาดอยู่ในช่วง 1-3 ไมโครเมตร จากผลการทดลองพบว่าร้อยละผลได้ของไฮโดรเจนเมื่อใช้ซีเรียมออกไซด์ขนาดนาโนเมตรเมตรเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเท่ากับ 1.79 ซึ่งคิดเป็น 1.8 เท่าของการใช้ซีเรียมออกไซด์ขนาดไมโครเมตร แสดงดังภาพที่ 22 จากผลการทดลองแสดงให้เห็นว่าอนุภาคนาโนขนาดเล็กมีประสิทธิภาพในการทำปฏิกิริยามากกว่าอนุภาคขนาดใหญ่ อาจเนื่องมาจากพื้นที่ผิวที่มากกว่า ซีเรียมขนาดนาโนเมตรเป็นที่คาดหวังว่ามีคุณสมบัติทางจลนพลศาสตร์ที่ดี มีการหลอมรวมตัวที่อุณหภูมิสูง มีเนื้อละเอียด คงสภาพโครงสร้างเนื้อสารเมื่อเปรียบเทียบกับซีเรียมที่มีอนุภาคใหญ่กว่า (Kang *et al.*, 2006)

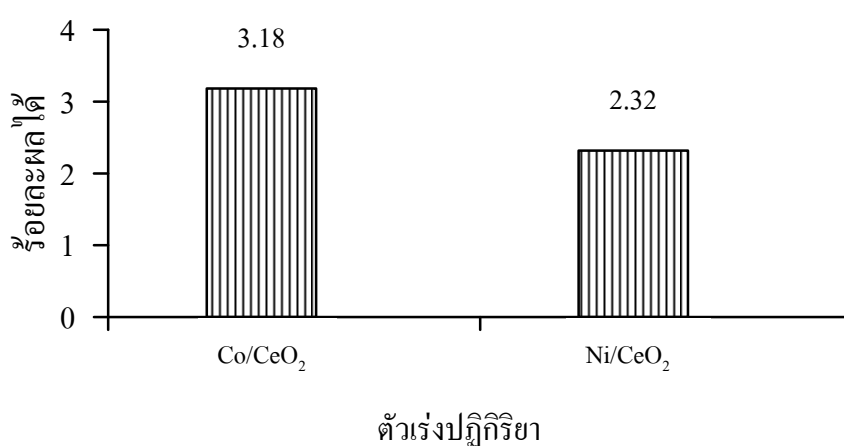


ภาพที่ 22 ร้อยละผลได้ของไฮโดรเจนเมื่อใช้ซีเรียมออกไซด์ขนาดไมโครเมตรและนาโนเมตรเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 650 องศาเซลเซียส

ผลของ Co และ Ni บนซีเรียมออกไซด์ต่อร้อยละผลได้ของไฮโดรเจนจากกระบวนการรีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำ

1. ศึกษาการใช้ Co/CeO₂ และ Ni/CeO₂ ที่อัตราส่วนโลหะ Co หรือ Ni ต่อ Ce เท่ากับ 1:1 โดยโมล

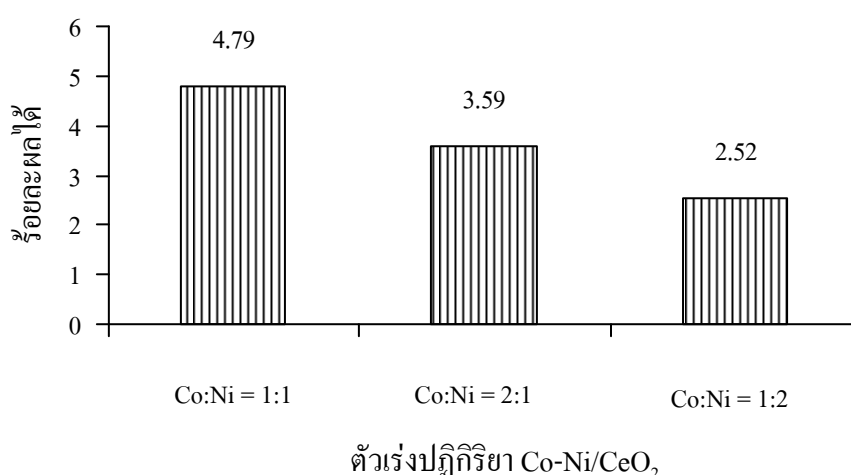
โลหะ Co เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีประสิทธิภาพในการผลิตแก๊สไฮโดรเจนจากเอทานอลจากกระบวนการรีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำ แต่ยังมีปัญหาในเรื่องของการเสื่อมสภาพ เช่น เกิดการรวมตัวเนื่องจากความร้อนหรือพื้นที่ผิวในการเกิดออกซิเดชันมีจำกัด เช่นเดียวกับโลหะ Ni ที่มีความสามารถในการเร่งปฏิกิริยา แต่มีการเสื่อมสภาพเร็ว เนื่องจากเกิดการคาร์บอนเคลือบที่ผิวตัวเร่งปฏิกิริยา จึงสนใจนำ Co และ Ni มาเกาะยึบบนซีเรียมออกไซด์ที่มีคุณสมบัติป้องกันการเกิดคาร์บอนเคลือบที่ผิวเนื่องจากซีเรียมออกไซด์มีออกซิเจนอิสระในโครงสร้าง ทำให้ส่งผ่านออกซิเจนเพื่อทำปฏิกิริยากับคาร์บอนได้ดี ลดการสะสมคาร์บอนที่ผิวตัวเร่งปฏิกิริยา (Zhang *et al.*, 2006) ในงานวิจัยนี้จึงใช้โลหะทั้ง 2 ชนิดบนซีเรียมออกไซด์ในการผลิตแก๊สไฮโดรเจนจากน้ำมันชีวภาพ ร้อยละผลได้ของไฮโดรเจนแสดงดังภาพที่ 23 จากการทดลองพบว่า Co/CeO₂ ให้ร้อยละผลได้ของไฮโดรเจน 3.18 ซึ่งสูงกว่า Ni/CeO₂ ที่ได้เพียง 2.32 จากผลการทดลองแสดงให้เห็นว่าโลหะ Co มีประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาที่ดีกว่าโลหะ Ni



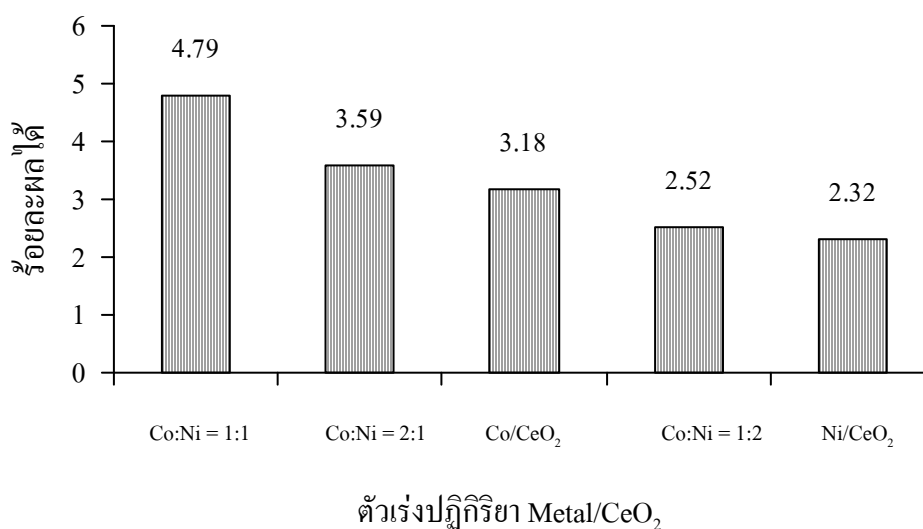
ภาพที่ 23 ร้อยละผลได้ของไฮโดรเจนเมื่อใช้โลหะ Co และ Ni บนซีเรียมออกไซด์ที่อัตราส่วนโลหะ Co และ Ni ต่อ Ce เท่ากับ 1 ต่อ 1 โดยโมล เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในกระบวนการรีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำที่อุณหภูมิ 650 องศาเซลเซียส

2. ศึกษาการใช้ Co-Ni/CeO₂ ที่อัตราส่วนโลหะ Co ต่อ Ni เท่ากับ 1:1, 2:1 และ 1:2 โดยโมล ให้อัตราส่วนโดยโมลระหว่าง Co-Ni ต่อ Ce เท่ากับ 1:1 โดยโมล

จากการทดลองพบว่าที่อัตราส่วน Co ต่อ Ni เท่ากับ 1:1 โดยโมล ให้ร้อยละผลได้ของไฮโดรเจนสูงที่สุดเท่ากับ 4.79 และที่อัตราส่วน 2:1 ให้ร้อยละผลได้ของไฮโดรเจนรองลงมาเท่ากับ 3.59 และน้อยที่สุดที่อัตราส่วน 1:2 ได้เพียง 2.52 แสดงดังภาพที่ 24 จากผลการทดลองโดยใช้อัตราส่วน Co ต่อ Ni เท่ากับ 2:1 และ 1:2 แสดงให้เห็นว่าโลหะ Co มีอิทธิพลในการเร่งปฏิกิริยามากกว่าโลหะ Ni เนื่องจากร้อยละผลได้สูงกว่าเมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีอัตราส่วน Co มากกว่า Ni แต่เมื่อใช้อัตราส่วน Co ต่อ Ni เท่ากับ 1:1 กลับให้ร้อยละผลได้สูงที่สุด แสดงว่าอัตราส่วนนี้เหมาะสมที่สุด และเมื่อเปรียบเทียบร้อยละผลได้ของไฮโดรเจนเมื่อใช้ Co/CeO₂ และ Ni/CeO₂ กับตัวเร่งปฏิกิริยา Co-Ni/CeO₂ ได้ผลดังนี้ Co-Ni = 1:1 > Co-Ni = 2:1 > Co/CeO₂ > Co-Ni = 1:2 > Ni/CeO₂ แสดงดังภาพที่ 25 จากพื้นที่ผิวของโลหะ การกระจายตัวของโลหะ และขนาดของโลหะของตัวเร่งปฏิกิริยา Co/CeO₂ และ Co-Ni/CeO₂ จากผลการวิเคราะห์พบว่าพื้นที่ผิวของโลหะที่สามารถทำปฏิกิริยา และการกระจายตัวของโลหะของตัวเร่งปฏิกิริยา Co/CeO₂ มีค่าน้อยกว่าของตัวเร่งปฏิกิริยา Co-Ni/CeO₂ แสดงให้เห็นแนวโน้มที่ตัวเร่งปฏิกิริยา Co-Ni/CeO₂ จะมีประสิทธิภาพในการทำปฏิกิริยาสูงกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา Co/CeO₂ และขนาดเฉลี่ยของโลหะของตัวเร่งปฏิกิริยา Co-Ni/CeO₂ มีค่าน้อยกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา Co/CeO₂ แสดงให้เห็นว่าเมื่อมีการผสมโลหะสองชนิดทำให้นขนาดของโลหะมีค่าลดลงกว่าการใช้โลหะเดี่ยว ซึ่งสอดคล้องกับร้อยละผลได้ของไฮโดรเจน



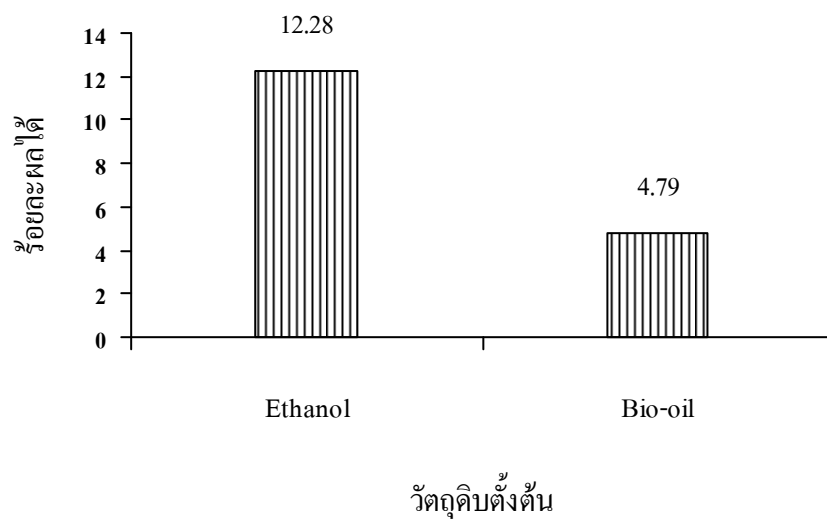
ภาพที่ 24 ร้อยละผลได้ของไฮโดรเจนเมื่อใช้โลหะ Co-Ni อัตราส่วนต่างๆบนซีเรียมออกไซด์ เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในกระบวนการรีฟอร์มมิงน้ำมันชีวภาพด้วยไอน้ำที่ อุณหภูมิ 650 องศาเซลเซียส



ภาพที่ 25 ร้อยละผลได้ของไฮโดรเจนเมื่อใช้โลหะ Co และ Ni บนซีเรียมออกไซด์ที่อัตราส่วนโลหะ Co และ Ni ต่อ Ce เท่ากับ 1 ต่อ 1 โดยโมล และโลหะ Co-Ni ที่อัตราส่วน Co ต่อ Ni ต่างๆบนซีเรียมออกไซด์ เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในกระบวนการรีฟอร์มมิ่งน้ำมันชีวภาพด้วยไอน้ำที่อุณหภูมิ 650 องศาเซลเซียส

ผลของเอทานอลต่อร้อยละผลได้ของไฮโดรเจนจากกระบวนการรีฟอร์มมิ่งด้วยไอน้ำเมื่อใช้ Co-Ni/CeO₂ อัตราส่วน Co ต่อ Ni เท่ากับ 1:1 เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 650 องศาเซลเซียส

ทำการทดลองศึกษาผลของสารตั้งต้นระหว่างน้ำมันชีวภาพส่วนวัตถุดิบและเอทานอลโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีประสิทธิภาพสูงที่สุดในงานวิจัยนี้คือ Co-Ni/CeO₂ อัตราส่วน Co ต่อ Ni เท่ากับ 1:1 จากการทดลองพบว่าร้อยละผลได้ของไฮโดรเจนเมื่อใช้เอทานอลเป็นสารตั้งต้นเท่ากับ 12.28 ซึ่งคิดเป็น 2.6 เท่าของการใช้น้ำมันชีวภาพเป็นสารตั้งต้น แสดงดังภาพที่ 26 เมื่อพิจารณาจากสูตรโมเลกุลเอทานอล (C₂H₆O) มีโมลไฮโดรเจนต่อคาร์บอนเท่ากับ 3 เมื่อเทียบกับสูตรโมเลกุลของน้ำมันชีวภาพ (CH_{1.79}O_{0.51}) มีโมลไฮโดรเจนต่อคาร์บอนเท่ากับ 1.79 แสดงให้เห็นว่าความสามารถในการเกิดก๊าซไฮโดรเจนขึ้นอยู่กับปริมาณไฮโดรเจนที่เป็นองค์ประกอบในสารตั้งต้น



ภาพที่ 26 ร้อยละผลได้ของไฮโดรเจนเมื่อใช้เอทานอลและน้ำมันชีวภาพเป็นวัตถุดิบตั้งต้นในกระบวนการรีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำที่อุณหภูมิ 650 องศาเซลเซียส โดยใช้ Co-Ni/CeO₂ ที่อัตราส่วนโลหะ Co ต่อ Ni เท่ากับ 1:1 โดยโมล ให้อัตราส่วนโดยโมลระหว่าง Co-Ni ต่อ Ce เท่ากับ 1:1 โดยโมล

สรุปและข้อเสนอแนะ

สรุป

งานวิจัยนี้เป็นการศึกษาการผลิตแก๊สไฮโดรเจนผ่านกระบวนการรีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำโดยใช้น้ำมันชีวภาพที่ได้จากการไพโรไลซิสกากถั่วเหลืองเป็นวัตถุดิบตั้งต้น ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้คือ Co-Ni บนซีเรียมออกไซด์เตรียมโดยวิธีการเอบซุ่ม และซีเรียมออกไซด์ที่ใช้เตรียมจากเทคนิคสเปรย์ไพโรไลซิส ซึ่งสามารถสรุปผลได้ดังนี้

1. ร้อยละองค์ประกอบของธาตุจากการวิเคราะห์ด้วยเครื่อง elemental analyzer (EA) และ แก๊สโครมาโทกราฟและแมสสเปกโตรมิเตอร์ (GC-MS) ของกากถั่วเหลืองและน้ำมันชีวภาพส่วนวัตถุดิบ ตามลำดับประกอบด้วย ธาตุคาร์บอน (C) ไฮโดรเจน (H) ไนโตรเจน (N) ออกซิเจน (O) และซัลเฟอร์ (S) และสูตรอย่างง่าย องค์ประกอบทางเคมี สามารถแสดงเป็นสูตรอย่างง่ายได้ ดังนี้ คือ กากถั่วเหลือง $\text{CH}_{1.97}\text{O}_{0.69}\text{N}_{0.07}$ และน้ำมันชีวภาพส่วนวัตถุดิบ $\text{CH}_{1.79}\text{O}_{0.51}\text{N}_{0.06}$

2. ศึกษาการสลายตัวของสารด้วยความร้อนด้วยเครื่อง TGA เพื่อทราบช่วงอุณหภูมิการสลายตัวสูงสุดของกากถั่วเหลืองซึ่งทำให้ทราบอุณหภูมิที่เหมาะสมในการไพโรไลซิส ผลการวิเคราะห์ช่วงอุณหภูมิการสลายตัวของกากถั่วเหลือง ทำให้ทราบว่าอุณหภูมิในการไพโรไลซิสต้องสูงกว่า 200 องศาเซลเซียส โดยอุณหภูมิในช่วง 240-400 องศาเซลเซียสร้อยละน้ำหนักที่หายไปเท่ากับ 60 ซึ่งในงานวิจัยนี้ใช้อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส

3. การเตรียมซีเรียมออกไซด์ ใช้สารละลาย $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ เข้มข้น 0.05 โมลต่อลิตร โดยใช้เทคนิคสเปรย์ไพโรไลซิส อุณหภูมิในการทดลองคือ 650 องศาเซลเซียส ซีเรียมออกไซด์ที่เตรียมได้ถูกนำไปตรวจสอบขนาดและโครงสร้างด้วยกล้องจุลทรรศน์แบบส่องผ่าน (TEM) จากภาพถ่าย TEM สามารถหาขนาดเฉลี่ยของอนุภาคซีเรียมออกไซด์ได้เท่ากับ 6.8 ± 2.9 นาโนเมตร

4. ศึกษาผลของอุณหภูมิที่ใช้ในกระบวนการรีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำโดยใช้ซีเรียมออกไซด์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา อุณหภูมิที่ใช้ในการทดลองคือ 600, 650 และ 700 องศาเซลเซียส จากผลการทดลองพบว่าที่อุณหภูมิ 650 องศาเซลเซียส ให้ร้อยละผลได้ของไฮโดรเจนสูงที่สุดเท่ากับ 1.79

5. ศึกษาผลของอุณหภูมิต่อร้อยละผลได้ของไฮโดรเจนจากกระบวนการรีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำเมื่อใช้ Co/CeO_2 เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา อุณหภูมิที่ใช้ในการทดลองคือ 650 และ 700 องศาเซลเซียส จากผลการทดลองพบว่าที่อุณหภูมิ 650 องศาเซลเซียส ให้ร้อยละผลได้ของไฮโดรเจนสูงที่สุดเท่ากับ 3.18

6. ศึกษาผลของการใช้ซีเรียมออกไซด์และ Co/CeO_2 เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาต่อร้อยละผลได้ของไฮโดรเจนจากกระบวนการรีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำที่อุณหภูมิ 650 องศาเซลเซียสเทียบกับไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา จากผลการทดลองพบว่า ร้อยละผลได้ของไฮโดรเจนเมื่อไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยามีค่าน้อยที่สุดเท่ากับ 0.84 ร้อยละผลได้ของไฮโดรเจนเมื่อใช้ซีเรียมออกไซด์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาคิดเป็น 2.1 เท่าของเมื่อไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา และคิดเป็น 0.56 เท่าของเมื่อใช้ Co/CeO_2 เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา

7. ศึกษาผลของขนาดซีเรียมออกไซด์ระหว่างซีเรียมออกไซด์ขนาดไมโครเมตรกับนาโนเมตรต่อร้อยละผลได้ของไฮโดรเจนจากกระบวนการรีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำที่อุณหภูมิ 650 องศาเซลเซียส จากผลการทดลองพบว่า ร้อยละผลได้ของไฮโดรเจนเมื่อใช้ซีเรียมออกไซด์ขนาดไมโครเมตรเท่ากับ 0.99 ซึ่งน้อยกว่าการใช้ซีเรียมออกไซด์ขนาดนาโนเมตรเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา

8. ศึกษาผลของการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Co/CeO_2 และ Ni/CeO_2 ต่อร้อยละผลได้ของไฮโดรเจนในกระบวนการรีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำ ที่อุณหภูมิ 650 องศาเซลเซียส จากผลการทดลองพบว่า เมื่อใช้ Co/CeO_2 เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาให้ร้อยละผลได้ของไฮโดรเจนสูงกว่าเมื่อใช้ Ni/CeO_2

9. ศึกษาผลของการใช้ Co-Ni/CeO_2 ที่อัตราส่วนโลหะ Co ต่อ Ni เท่ากับ 1:1, 2:1 และ 1:2 โดยโมล ให้อัตราส่วนระหว่าง Co-Ni ต่อ Ce เท่ากับ 1:1 โดยโมลต่อร้อยละผลได้ของไฮโดรเจนในกระบวนการรีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำ ที่อุณหภูมิ 650 องศาเซลเซียส จากผลการทดลองพบว่าอัตราส่วน Co ต่อ Ni เท่ากับ 1:1 ให้ร้อยละผลได้ของไฮโดรเจนสูงที่สุดเท่ากับ 4.79 และเมื่อเปรียบเทียบระหว่างอัตราส่วน Co ต่อ Ni เท่ากับ 2:1 และ 1:2 พบว่า ร้อยละผลได้ของไฮโดรเจนที่อัตราส่วน 2:1 มากกว่า 1:2 แสดงให้เห็นว่าโลหะ Co มีอิทธิพลในการเร่งปฏิกิริยาคือโลหะ Ni

10. ศึกษาผลของเอทานอลเมื่อใช้เป็นวัตถุดิบตั้งต้นในกระบวนการรีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำที่อุณหภูมิ 650 องศาเซลเซียส เมื่อใช้ Co-Ni/CeO_2 ที่อัตราส่วนโลหะ Co ต่อ Ni เท่ากับ 1:1 โดยโมล ให้อัตราส่วนระหว่าง Co-Ni ต่อ Ce เท่ากับ 1:1 โดยโมล ต่อร้อยละผลได้ของไฮโดรเจนใน

กระบวนการรีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำ ที่อุณหภูมิ 650 องศาเซลเซียส จากผลการทดลองพบว่าร้อยละผลได้ของไฮโดรเจนเมื่อใช้เอทานอลเป็นวัตถุดิบตั้งต้นเท่ากับ 12.28 ซึ่งคิดเป็น 2.6 เท่าของการใช้น้ำมันชีวภาพเป็นสารตั้งต้น

ข้อเสนอแนะ

1. ปรับปรุงตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในการทดลอง เช่น เติมโลหะมีตระกูลจำพวก Pt, Rh หรือ Pd ลงบนตัวเร่งปฏิกิริยา Co-Ni/CeO₂
2. ทดลองเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีอัตราส่วนระหว่างโลหะและตัวรองรับนอกเหนือจาก 1:1 โดยโมล
3. ทดลองใช้ Ce(NO₃)₃·6H₂O เกรดที่ใช้ในอุตสาหกรรม (commercial grade) แทน Ce(NO₃)₃·6H₂O ที่เตรียมจากสถาบันเทคโนโลยีนิวเคลียร์แห่งชาติ เพื่อใช้เตรียมซีเรียมออกไซด์

เอกสารและสิ่งอ้างอิง

จตุพร วิทยาคูณ และ นุรักษ์ กฤษดานุรักษ์. 2547. การเร่งปฏิกิริยา. ครั้งที่ 1. มหาวิทยาลัยธรรมศาสตร์, กรุงเทพฯ.

นวล เกล่าศิริพจน์. 2550. การผลิตเชื้อเพลิงไฮโดรเจน. แหล่งที่มา:

http://www.thaienv.com/th/index.php?option=com_content&task=view&id=432&Itemid=27, 8 กันยายน 2552.

พรรณนิภา ดอกไม้งาม, นวล เกล่าศิริพจน์ และ สุทธิชัย อัสสะบำรุงรัตน์. 2548. การผลิตไฮโดรเจนจากกระบวนการรีฟอร์มมิงเมทานอลด้วยน้ำบนตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/CeO₂. น. 1-5. ในรายงานการประชุมวิชาการวิศวกรรมเคมีและเคมีประยุกต์แห่งประเทศไทย ครั้งที่ 15. ชลบุรี

ไพศาล คงกาญจนาย. 2542. กระบวนการสังเคราะห์เซรามิกส์ขั้นสูง (Processing of Advanced Materials). ครั้งที่ 1. มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์, กรุงเทพฯ.

ยุพร พิชกมุทร. 2550. การใช้ประโยชน์จากกากถั่วเหลือง. วารสารพระจอมเกล้าลาดกระบัง 15(2): 34-41

วงศต วงศ์อภัย. 2547. ชีวมวล: อีกทางเลือกหนึ่งของพลังงานไทย. มติชนสุดสัปดาห์ 24(1238): 31

สินีนารถ รอดจีน. 2547. ไพโรไลซิสของชีวมวลโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาในฟลูอิดซ์เบดแบบหมุนเวียน. วิทยานิพนธ์ระดับปริญญาโท, จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

สำนักงานคณะกรรมการนโยบายพลังงานแห่งชาติ. 2543. เชื้อเพลิงแห่งอนาคต. วารสารนโยบายพลังงาน (50)

- Acykgoz, C., O. Onay and O.M. Kockar. 2004. Fast pyrolysis of linseed: product yields and Compositions. **Journal Analytical and Applied Pyrolysis**. 71: 417-429.
- Bridgwater, A.V., 2003. Renewable fuels and chemicals by thermal processing of biomass. **Chemical Engineering Journal**. 91: 87-102.
- Brockner, W., C. Ehrhardt and M. Gjika. 2007. Thermal decomposition of nickel nitrate hexahydrate, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, in comparison to $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ and $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. **Thermochimica Acta**. 456: 64-68
- Chen, C.Y., T.K. Tseng, S.C. Tsai, C.K. Lin and H.M. Lin. 2008. Effect of precursor characteristics on zirconia and ceria particle morphology in spray pyrolysis. **Ceramics international**. 34: 409-416.
- Davidian, T., N. Guilhaume, E. Iojoiu, H. Provendier and C. Mirodatos. 2007. Hydrogen production from crude oil by a sequential catalytic process. **Applied Catalysis**. 73: 116-127.
- Domine, M. E., E. E. Jojiu, T. Davidian, N. Guilhaume and C. Mirodatos. 2008. Hydrogen production from biomass-derived oil over monolithic Pt- and Rh-based catalysts using steam reforming and sequential cracking process. **Catalysis Today**
- Elidrissi, B., M. Addou, M. Regragui, C. Monty, A. Bougrine and A. Kachouane. 2000. Structural and optical properties of CeO_2 thin films prepared by spray pyrolysis. **Thin solid films**. 379: 23-27.
- Hardiman, K.M., C.H. Hsu, T.T. Ying and A.A. Adesina. 2005. The influence of impregnating pH on the postnatal and steam reforming characteristics of $\text{Co-Ni/Al}_2\text{O}_3$. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**. 239: 41-48.

- Kang, H.S., Y.C. Kang, H.Y. Koo, S.H. Ju, D.Y. Kim, S.K. Hong, J.R. Sohn, K.Y. Jung and S.B. Park. 2006. Nano-sized ceria particles prepared by spray pyrolysis using polymeric precursor solution. **Materials Science and Engineering B**. 127: 99-104.
- Messing, G.L., S.C. Zhang and G.V. Jayanthi. 1993. Ceramic powder synthesis by spray pyrolysis. **Journal of the American Ceramic Society**. 76: 2707-2726.
- Onay, O. 2007. Influence of pyrolysis temperature and heating rate on the production of bio-oil and char from safflower seed by pyrolysis, using a well swept fixed-bed reactor. **Fuel Processing Technology**. 88: 523-531.
- Pichestapong, P and U. Injarean. 2008. Preparation of cerium oxide nanoparticles from monazite ore with microemulsion method. **KKU Res J**. 13: 638-642.
- Potoczna-Petru, D. and L. Kepinski. 2001. Reduction study of Co₃O₄ model catalyst by electron microscopy. **Catalysis Letters**. 73: 41-46.
- Profeti, Luciene P.R., E. A. Ticianelli, E. M. Assaf, 2009. Ethanol steam reforming for production of hydrogen on magnesium aluminate-supported cobalt catalysts promoted by noble metals. **Applied Catalysis A: General**. 360: 17-25.
- Sensoz, S. and D. Angin. 2007. Pyrolysis of safflower (*Charthamus tinctorius* L.) seed press cake: part 1. The effects of pyrolysis parameters on the product yields. **Sioresource Technology**.
- Sensoz, S. and I. Kaynar. 2006. Bio-oil production from soybean (*Glycine max* L.); fuel properties of Bio-oil. **Industrial Crops and Products**. 23: 99-105.

- Singhto, W., N. Laosiripojana, S. Assabumrungrat and Charojrochkul, S. 2006. Steam reforming of bio-ethanol over Ni on Ce-ZrO₂ support: Influence of redox properties on the catalyst reactivity. **Songklanakarin. J. Sci. Technol.** 28(6): 1251-1264.
- Wang, Z., Y. Pan, T. Dong, X. Zhu, T. Kan, L. Yuan, Y. Torimoto, M. Sadakata and Q. Li. 2007. Production of hydrogen from catalytic steam reforming of bio-oil using C₁₂A₇-O⁻-based catalysts. **Applied Catalysis A: General.** 320: 24-34.
- Xu, S. 2007. **Electrolyte and electrode in solid oxide fuel cell (SOFC).** University of Florida, Florida.

ภาคผนวก

ภาคผนวก ก

การคำนวณความเข้มข้นของสารละลายซีเรียมไนเตรทหาปริมาณโลหะในตัวเร่งปฏิกิริยา

การคำนวณความเข้มข้นของสารละลายซีเรียมไนเตรท

เตรียมสารละลายซีเรียมไนเตรท ($\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) เข้มข้น 0.05 โมลต่อลิตร (มวลโมเลกุลของ $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 434.23 กรัมต่อโมล)

1 โมล ของ $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ หนัก 326.23 กรัม

0.05 โมล ของ $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ หนัก 16.31 กรัม

ดังนั้น $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ 326.23 กรัม จาก $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 434.23 กรัม

ต้องการ $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ 16.31 กรัม จาก $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} = 16.31 \times 434.23 / 326.23$
 $= 21.71$ กรัม

ในการทดลอง เตรียมสารละลายซีเรียมไนเตรทครั้งละ 500 มิลลิลิตร ดังนั้นต้องใช้ $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 10.855 กรัม

การคำนวณหาปริมาณโลหะในตัวเร่งปฏิกิริยาโดยวิธีจุ่มชุบ

1. ตัวเร่งปฏิกิริยา Co/CeO_2 ที่อัตราส่วน $\text{Co}:\text{Ce}$ 1:1 โดยโมล

เมื่อใช้ $\text{CeO}_2 = 1.5$ กรัม ซึ่งประกอบด้วย $\text{Ce} = 8.70 \times 10^{-3}$ โมล

ต้องใช้ $\text{Co} = 8.70 \times 10^{-3}$ โมล $= 8.70 \times 10^{-3} \times 58.933 = 0.51$ กรัม

เพราะฉะนั้นต้องใช้ $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} = 0.51 \times 291.03 / 58.933 = 2.52$ กรัม

2. ตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/CeO_2 ที่อัตราส่วน $\text{Ni}:\text{Ce}$ 1:1 โดยโมล

เมื่อใช้ $\text{CeO}_2 = 1.5$ กรัม ซึ่งประกอบด้วย $\text{Ce} = 8.70 \times 10^{-3}$ โมล

ต้องใช้ $\text{Ni} = 8.70 \times 10^{-3}$ โมล $= 8.70 \times 10^{-3} \times 58.693 = 0.51$ กรัม

เพราะฉะนั้นต้องใช้ $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} = 0.51 \times 290.81 / 58.693 = 2.53$ กรัม

3. ตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{Co-Ni}/\text{CeO}_2$ อัตราส่วนโดยโมล $\text{Co}:\text{Ni}$ เท่ากับ 1:1 ที่อัตราส่วน $\text{Co-Ni}:\text{Ce}$ เท่ากับ 1:1 โดยโมล

เมื่อใช้ $\text{CeO}_2 = 1.5$ กรัม ซึ่งประกอบด้วย $\text{Ce} = 8.70 \times 10^{-3}$ โมล

ต้องใช้ Co และ Ni อย่างละ $= 8.70 \times 10^{-3} / 2 = 4.355 \times 10^{-3}$ โมล

หรือใช้ Ni $= 4.355 \times 10^{-3} \times 58.693 = 0.2566$ กรัม

Co $= 4.355 \times 10^{-3} \times 58.933 = 0.2556$ กรัม

เพราะฉะนั้นต้องใช้ $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} = 0.2566 \times 290.81 / 58.693 = 1.2660$ กรัม

และต้องใช้ $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} = 0.2556 \times 291.03 / 58.933 = 1.2705$ กรัม

4. ตัวเร่งปฏิกิริยา Co-Ni/CeO₂ อัตราส่วนโดยโมล Ni:Cu เท่ากับ 1:2 ที่อัตราส่วน Co-Ni:Ce เท่ากับ 1:1 โดยโมล

เมื่อใช้ CeO₂ = 1.0 กรัม ซึ่งประกอบด้วย Ce $= 5.81 \times 10^{-3}$ โมล

ต้องใช้ Ni $= 3.873 \times 10^{-3}$ โมล และ Co $= 1.937 \times 10^{-3}$ โมล

หรือใช้ Ni $= 3.873 \times 10^{-3} \times 58.693 = 0.227$ กรัม

Cu $= 1.937 \times 10^{-3} \times 63.546 = 0.114$ กรัม

เพราะฉะนั้นต้องใช้ $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} = 0.227 \times 290.81 / 58.693 = 1.1247$ กรัม

และต้องใช้ $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} = 0.114 \times 291.03 / 58.933 = 0.5630$ กรัม

5. ตัวเร่งปฏิกิริยา Co-Ni /CeO₂ อัตราส่วนโดยโมล Co:Ni เท่ากับ 2:1 ที่อัตราส่วน Ni-Cu:Ce เท่ากับ 1:1 โดยโมล

เมื่อใช้ CeO₂ = 1.0 กรัม ซึ่งประกอบด้วย Ce $= 5.81 \times 10^{-3}$ โมล

ต้องใช้ Ni $= 1.937 \times 10^{-3}$ โมล และ Co $= 3.873 \times 10^{-3}$ โมล

หรือใช้ Ni $= 1.937 \times 10^{-3} \times 58.693 = 0.1137$ กรัม

Co $= 3.873 \times 10^{-3} \times 58.933 = 0.2282$ กรัม

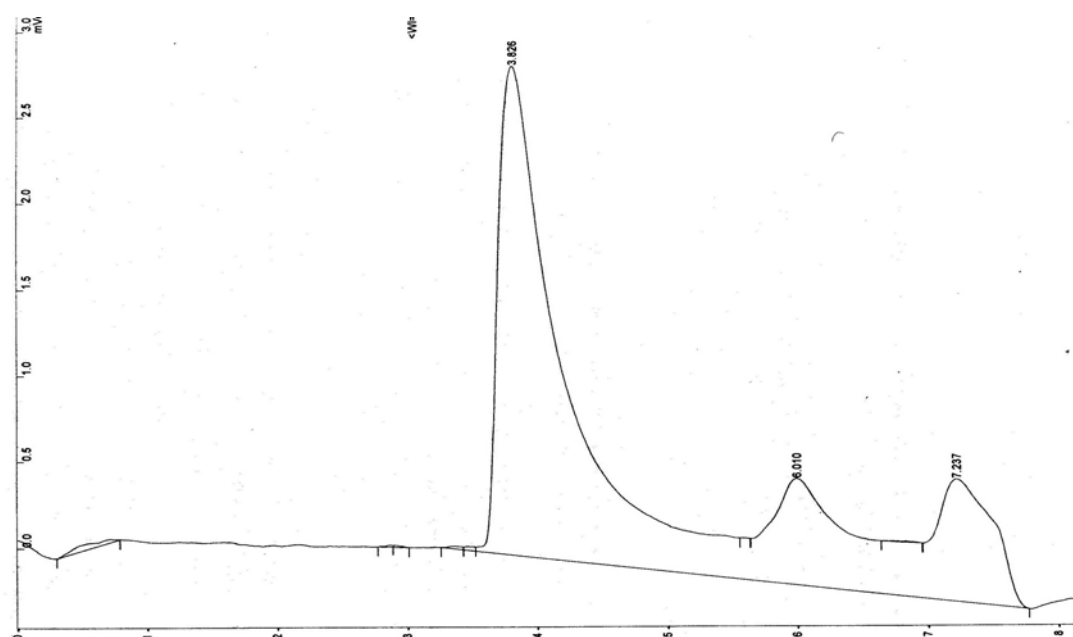
เพราะฉะนั้นต้องใช้ $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} = 0.1137 \times 290.81 / 58.693 = 0.5634$ กรัม

และต้องใช้ $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} = 0.2282 \times 291.03 / 58.933 = 1.1269$ กรัม

ภาคผนวก ข

โครมาโทแกรมและพื้นที่ใต้กราฟที่ได้จากการวิเคราะห์ด้วยเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟของ
ไฮโดรเจนจากก๊าซมาตรฐานและก๊าซผลิตภัณฑ์

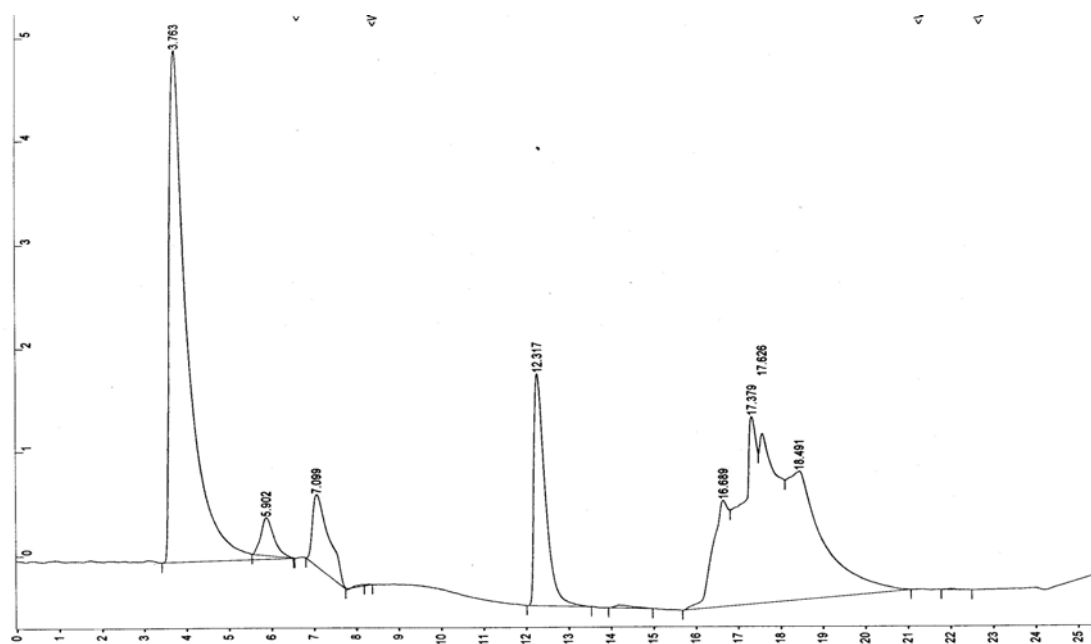
โครมาโทแกรมและพื้นที่ใต้กราฟไฮโดรเจนจากก๊าซมาตรฐาน



ภาพผนวกที่ ข1 โครมาโทแกรมของก๊าซมาตรฐานที่มีปริมาตร 0.03 มิลลิลิตร ประกอบด้วย
ไฮโดรเจน มีเทน คาร์บอนมอนอกไซด์ และ คาร์บอนไดออกไซด์ พิกัดตำแหน่งที่ 1
คือ ไฮโดรเจน ที่เวลา 3.826 นาที

ตารางภาพผนวกที่ ข1 ผลของโครมาโทแกรมภาพผนวกที่ ข1 ที่ประกอบด้วย ตำแหน่งพีค เวลาที่
 พิคปรากฏ และพื้นที่ใต้กราฟ (สำหรับพีคไฮโดรเจนข้อมูลอยู่ในกรอบ
 สีเหลือง)

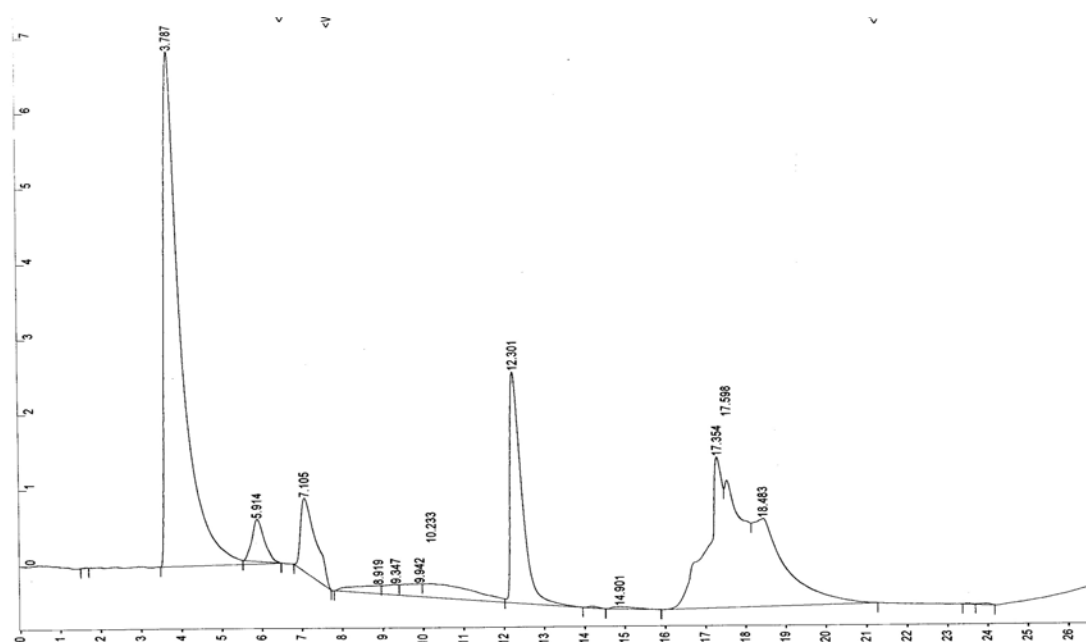
Peak No.	Result	Ret. Time (min)	Area (counts)
1	66.0008	3.826	99,503
2	19.9180	6.010	30,028
3	15.0812	7.237	21,229
Total	100.0000		150,760



ภาพผนวกที่ ข2 โครมาโทแกรมของก๊าซมาตรฐานที่มีปริมาตร 0.05 มิลลิลิตร ประกอบด้วย
 ไฮโดรเจน มีเทน คาร์บอนมอนอกไซด์ และ คาร์บอนไดออกไซด์ พิคตำแหน่งที่ 1
 คือ ไฮโดรเจน ที่เวลา 3.763 นาที

ตารางภาพผนวกที่ ข2 ผลของโครมาโทแกรมภาพผนวกที่ ข2 ที่ประกอบด้วย ตำแหน่งพีค เวลาที่
 พีคปรากฏ และพื้นที่ใต้กราฟ (สำหรับพีคไฮโดรเจนข้อมูลอยู่ในกรอบ
 สีเหลือง)

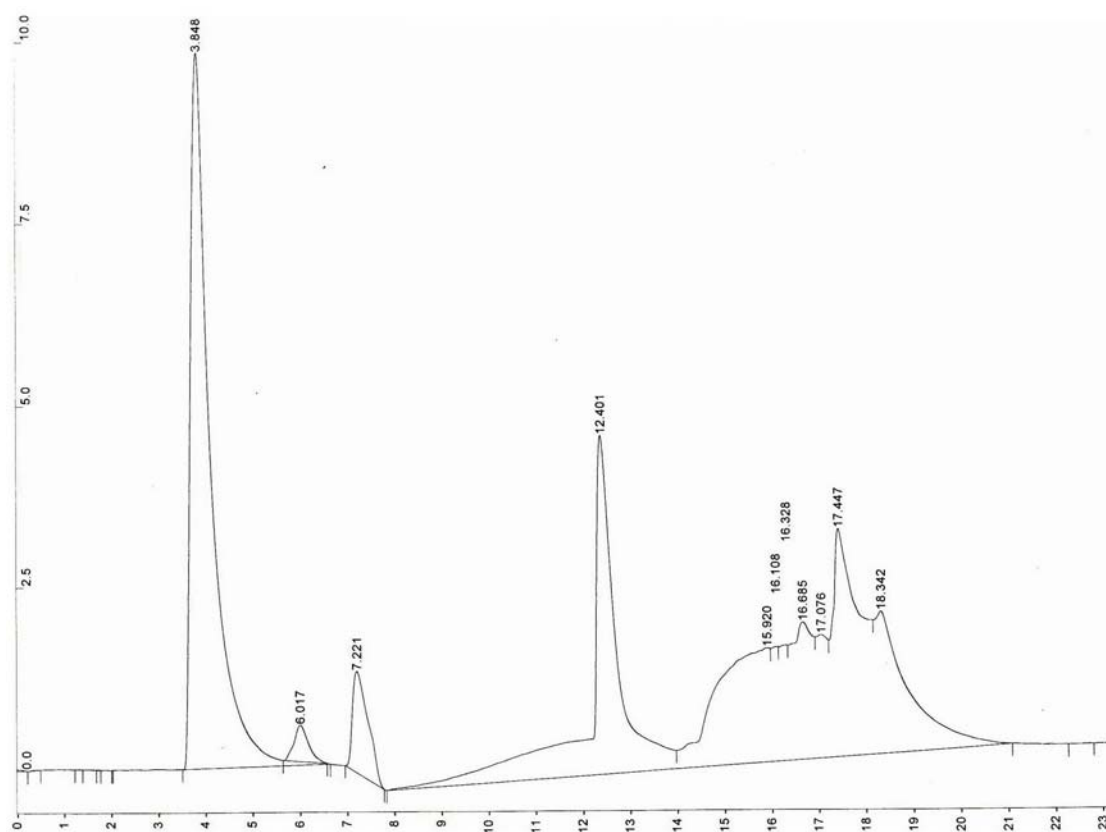
Peak No.	Result	Ret. Time (min)	Area (counts)
1	35.6479	3.763	148,812
2	1.8683	5.902	7,799
3	4.5063	7.099	18,811
4	6.7122	12.317	41,031
5	9.8290	16.689	28,020
6	11.6322	17.379	48,559
7	12.1134	17.626	50,567
8	17.6907	18.491	73,850
Total	100.0000		417,449



ภาพผนวกที่ ข3 โครมาโทแกรมของก๊าซมาตรฐานที่มีปริมาตร 0.07 มิลลิลิตร ประกอบด้วย
 ไฮโดรเจน มีเทน คาร์บอนมอนอกไซด์ และ คาร์บอนไดออกไซด์ พีคตำแหน่งที่ 1
 คือ ไฮโดรเจน ที่เวลา 3.78 นาที

ตารางภาคผนวกที่ ข3 ผลของโครมาโทแกรมภาพผนวกที่ ข3 ที่ประกอบด้วย ตำแหน่งพีค เวลาที่
 พีคปรากฏ และพื้นที่ใต้กราฟ (สำหรับพีคไฮโดรเจนข้อมูลอยู่ในกรอบ
 สีเหลือง)

Peak No.	Result	Ret. Time (min)	Area (counts)
1	39.4650	3.787	200,616
2	2.3469	5.914	11,930
3	5.0257	7.105	25,548
4	0.9967	8.919	5,066
5	0.6597	9.347	3,354
6	1.0592	9.942	5,384
7	3.1451	10.233	15,988
8	12.0654	12.301	61,333
9	0.2331	14.901	1,185
10	11.3871	17.354	57,885
11	10.3364	17.598	52,544
12	13.2797	18.483	67,506
Total	100.0000		508,339

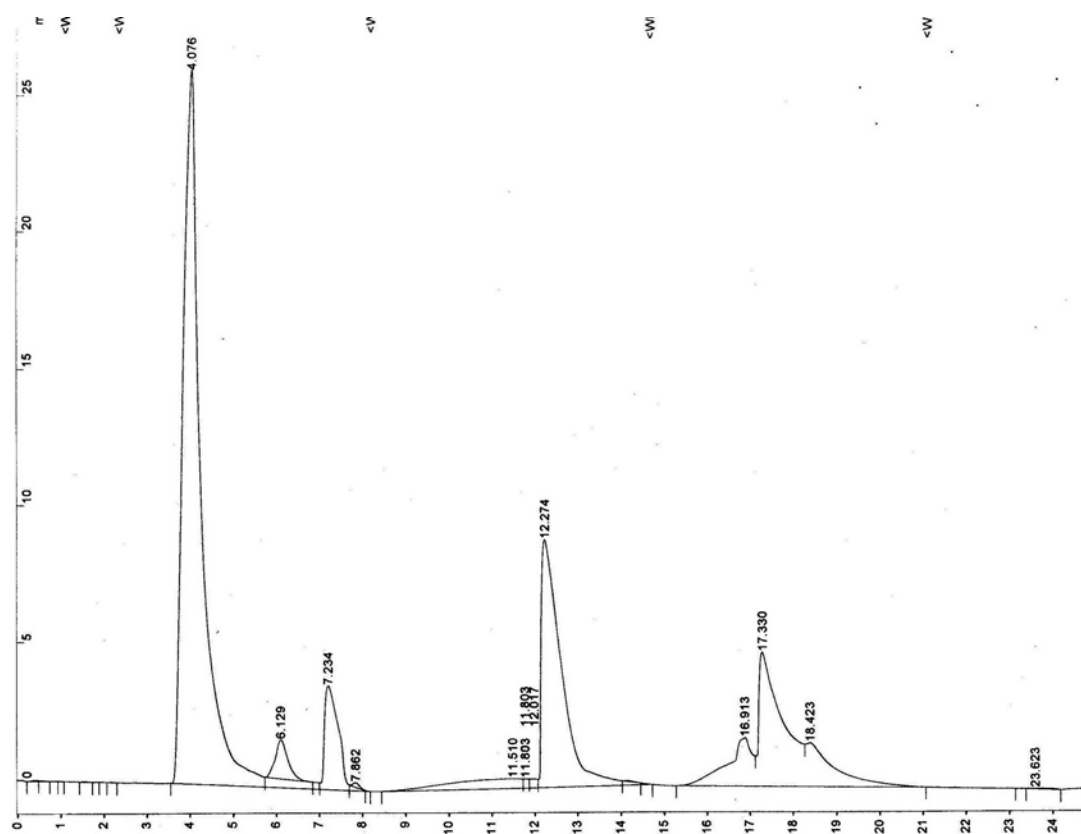


ภาพผนวกที่ ข4 โครมาโทแกรมของก๊าซมาตรฐานที่มีปริมาตร 0.1 มิลลิลิตร ประกอบด้วย

ไฮโดรเจน มีเทน คาร์บอนมอนอกไซด์ และ คาร์บอนไดออกไซด์ พิกัดตำแหน่งที่ 1
คือ ไฮโดรเจน ที่เวลา 3.848 นาที

ตารางภาคผนวกที่ ข4 ผลของโครมาโทแกรมภาพผนวกที่ ข4 ที่ประกอบด้วย ตำแหน่งพีค เวลาที่
 พีคปรากฏ และพื้นที่ใต้กราฟ (สำหรับพีคไฮโดรเจนข้อมูลอยู่ในกรอบ
 สีเหลือง)

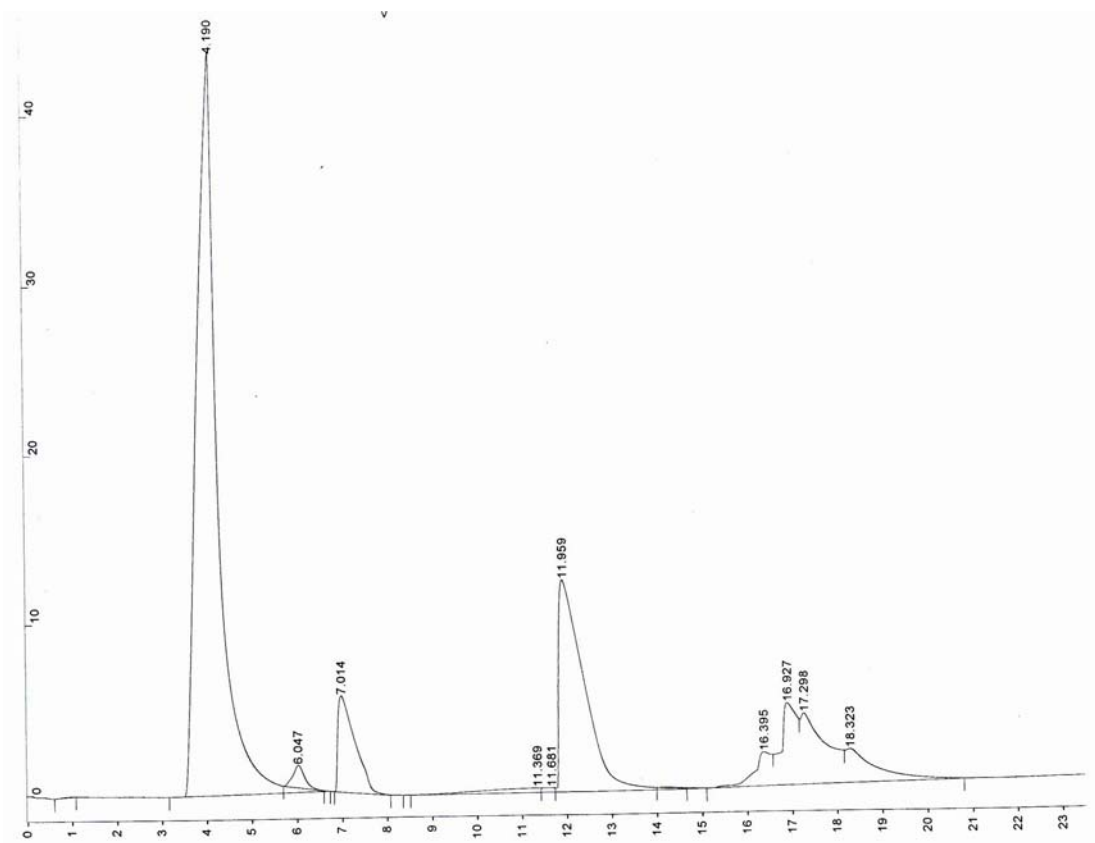
Peak No.	Result	Ret. Time (min)	Area (counts)
1	29.3462	3.848	292,705
2	1.0640	6.017	10,613
3	3.2093	7.221	32,010
4	19.5015	12.401	194,512
5	12.3170	15.920	122,852
6	1.5721	16.108	15,681
7	1.8850	16.328	18,756
8	5.9508	16.685	59,355
9	2.8688	17.076	28,614
10	12.8688	17.447	124,878
11	9.7696	18.342	97,444
Total	99.9999		997,420



ภาพผนวกที่ ข5 โครมาโทแกรมของก๊าซมาตรฐานที่มีปริมาตร 0.3 มิลลิตร ประกอบด้วย ไฮโดรเจน มีเทน คาร์บอนมอนอกไซด์ และ คาร์บอนไดออกไซด์ พัดตำแหน่งที่ 1 คือ ไฮโดรเจน ที่เวลา 4.076 นาที

ตารางภาคผนวกที่ ข5 ผลของโครมาโทแกรมภาพผนวกที่ ข5 ที่ประกอบด้วย ตำแหน่งพีค เวลาที่
 พีคปรากฏ และพื้นที่ใต้กราฟ (สำหรับพีคไฮโดรเจนข้อมูลอยู่ในกรอบ
 สีเหลือง)

Peak No.	Result	Ret. Time (min)	Area (counts)
1	49.7817	4.067	783,795
2	1.8556	6.129	29,216
3	5.4339	7.234	85,555
4	0.1073	7.862	1,689
5	2.6899	11.510	42,352
6	0.1823	11.803	2,870
7	0.2494	12.017	3,927
8	18.5501	12.274	292,065
9	4.6143	16.923	72,651
10	11.7187	17.330	184,506
11	4.7492	18.423	74,775
12	0.0676	23.623	1,064
Total	100.0000		1,574,465



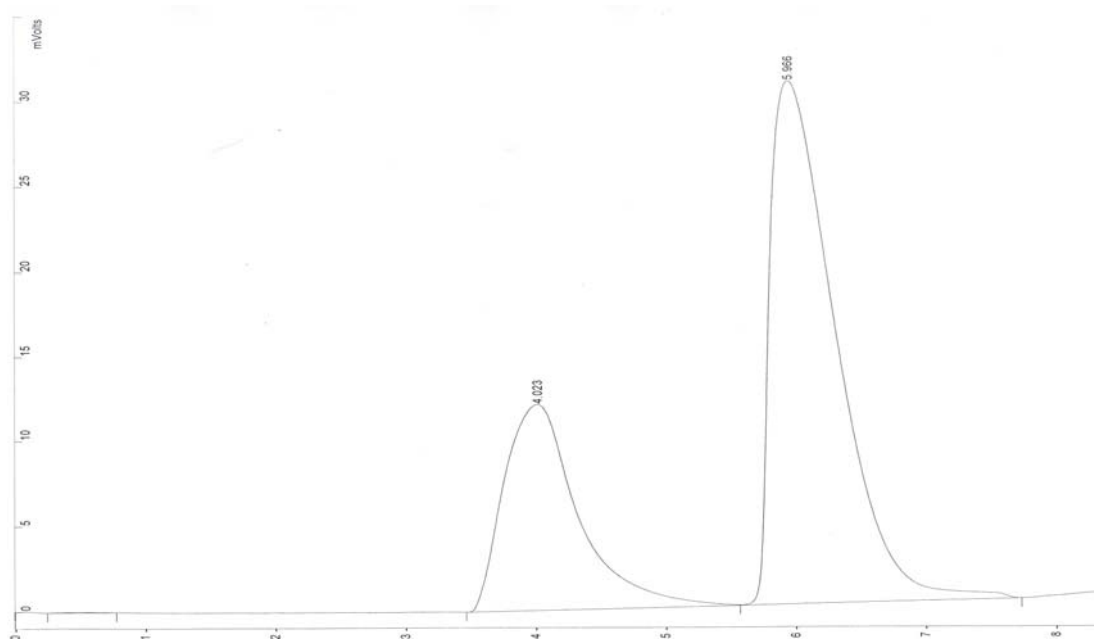
ภาพผนวกที่ ข6 โครมาโทแกรมของก๊าซมาตรฐานที่มีปริมาตร 0.5 มิลลิตร ประกอบด้วย ไฮโดรเจน มีเทน คาร์บอนมอนอกไซด์ และ คาร์บอนไดออกไซด์ พิกัดตำแหน่งที่ 1 คือ ไฮโดรเจน ที่เวลา 4.190 นาที

ตารางภาคผนวกที่ ข6 ผลของโครมาโทแกรมภาพผนวกที่ ข6 ที่ประกอบด้วย ตำแหน่งพีค เวลาที่
 พีคปรากฏ และพื้นที่ใต้กราฟ (สำหรับพีคไฮโดรเจนข้อมูลอยู่ในกรอบ
 สีเหลือง)

Peak No.	Result	Ret. Time (min)	Area (counts)
1	55.9517	4.190	1,418,964
2	0.9476	6.047	24,033
3	5.8376	7.014	148,045
4	0.9251	11.369	23,461
5	0.1859	11.681	4,715
6	18.9762	11.959	481,245
7	2.1581	16.395	54,732
8	4.7989	16.927	121,702
9	6.5383	17.298	165,815
10	3.6805	18.323	93,338
Total	99.9999		2,536,050

โครมาโทแกรมและพื้นที่ใต้กราฟไฮโดรเจนจากก๊าซผลิตภัณฑ์

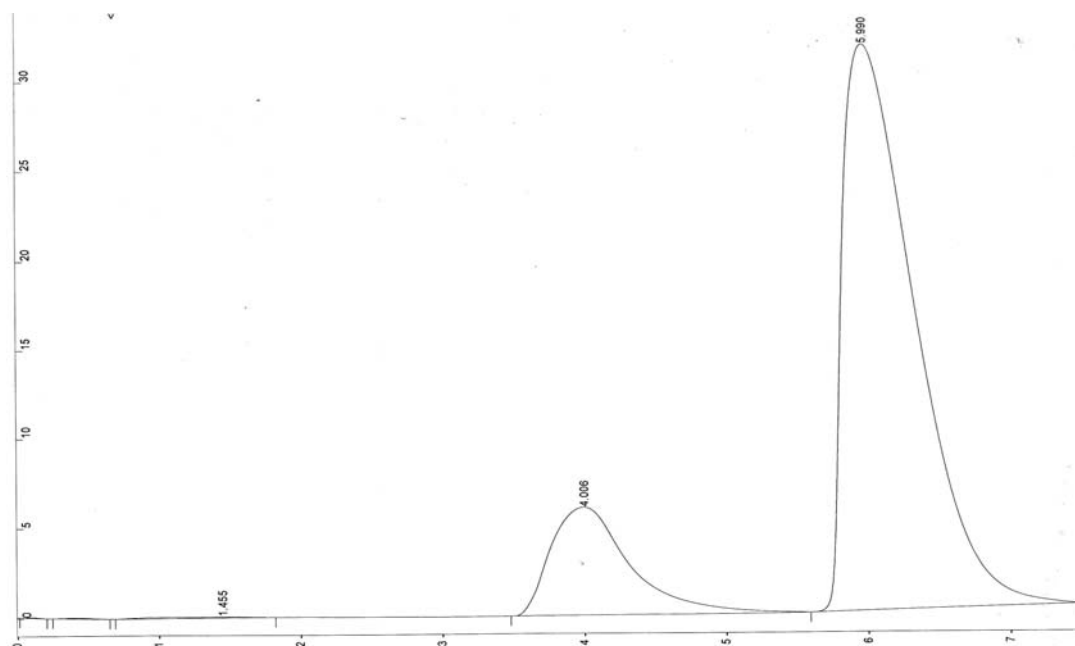
ตัวอย่างโครมาโทแกรมและพื้นที่ใต้กราฟ เมื่อใช้ Co-Ni/CeO₂ ที่อัตราส่วน Co:Ni เท่ากับ 1:1 โดยที่ Co-Ni ต่อ Ce เท่ากับ 1 ต่อ 1 เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในการรีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำ ที่อุณหภูมิ 650 องศาเซลเซียส



ภาพผนวกที่ ข7 โครมาโทแกรมของก๊าซผลิตภัณฑ์ปริมาตร 1 มิลลิลิตร พิกัดตำแหน่งที่ 1 คือ ไฮโดรเจน ที่เวลา 4.023 นาที

ตารางภาคผนวกที่ ข7 ผลของโครมาโทแกรมภาพผนวกที่ ข6 ที่ประกอบด้วย ตำแหน่งพิก เวลาที่ พิกปรากฏ และพื้นที่ใต้กราฟ (สำหรับพิกไฮโดรเจนข้อมูลอยู่ในกรอบ สีเหลี่ยม)

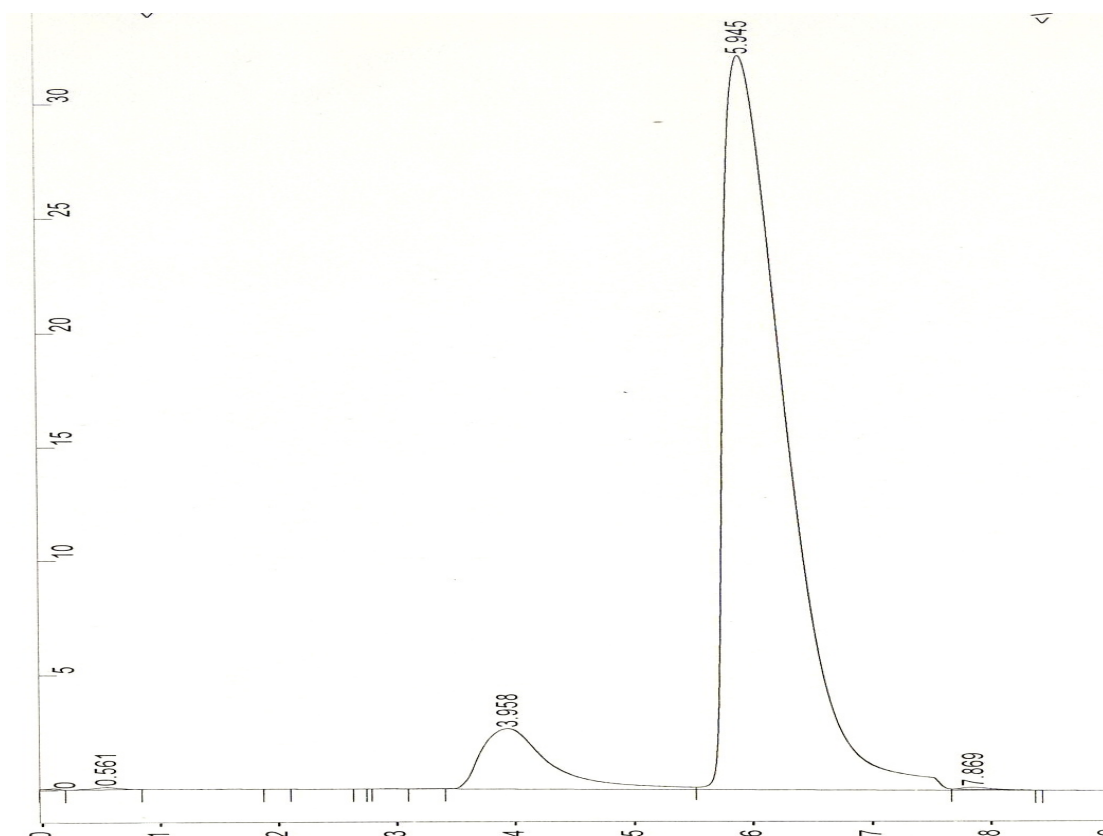
Peak No.	Result	Ret. Time (min)	Area (counts)
1	31.0718	4.023	483,776
2	68.9282	5.966	1,073,187
Total	100.0000		1,556,963



ภาพผนวกที่ ข8 โครมาโทแกรมของก๊าซผลิตภัณฑ์ปริมาตร 1 มิลลิลิตร พิกัดตำแหน่งที่ 1 คือ
ไฮโดรเจน ที่เวลา 4.006 นาที

ตารางภาคผนวกที่ ข8 ผลของโครมาโทแกรมภาพผนวกที่ ข7 ที่ประกอบด้วย ตำแหน่งพิก เวลาที่
พิกปรากฏ และพื้นที่ใต้กราฟ (สำหรับพิกไฮโดรเจนข้อมูลอยู่ในกรอบ
สี่เหลี่ยม)

Peak No.	Result	Ret. Time (min)	Area (counts)
1	0.2325	1.455	3,123
2	17.4013	4.006	233,669
3	82.3661	5.990	1,106,031
Total	99.9999		1,342,823

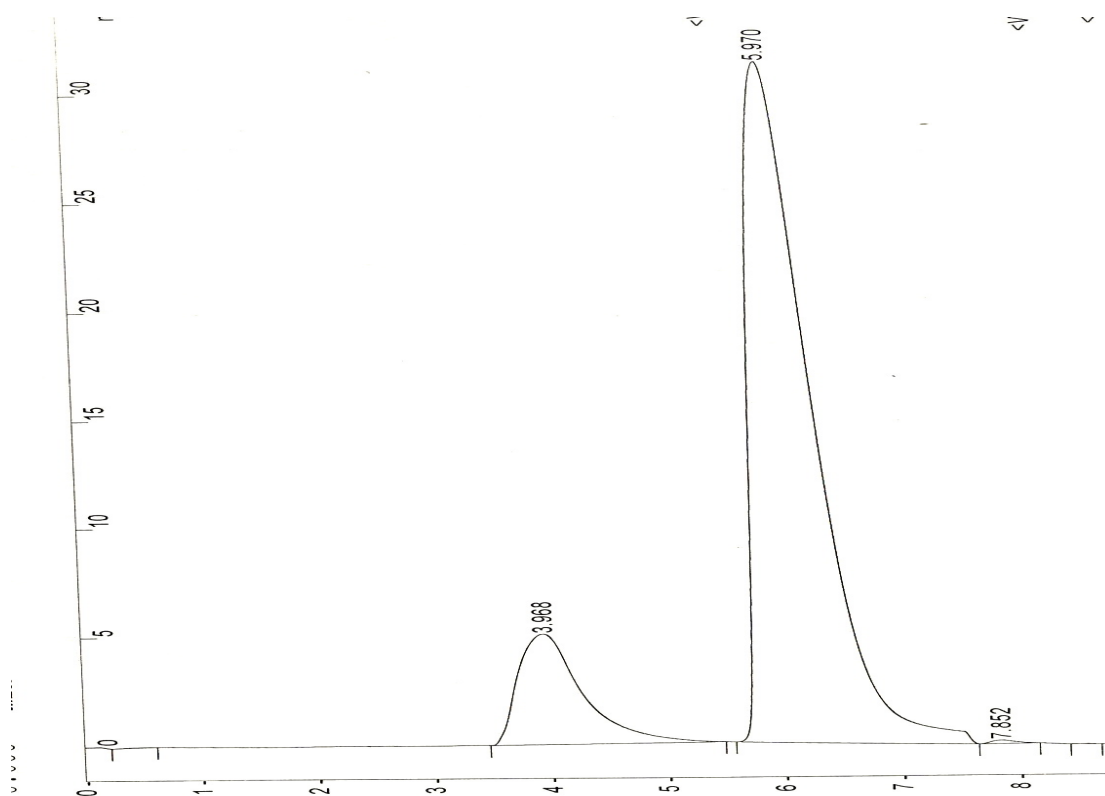


ภาพผนวกที่ ข9 โครมาโทแกรมของก๊าซผลิตภัณฑ์ปริมาตร 1 มิลลิลิตร พิกตำแหน่งที่ 1 คือ ไฮโดรเจน ที่เวลา 3.958 นาที

ตารางภาคผนวกที่ ข9 ผลของโครมาโทแกรมภาพผนวกที่ ข8 ที่ประกอบด้วย ตำแหน่งพิก เวลาที่ พิกปรากฏ และพื้นที่ใต้กราฟ (สำหรับพิกไฮโดรเจนข้อมูลอยู่ในกรอบ สีเหลือง)

Peak No.	Result	Ret. Time (min)	Area (counts)
1	0.0506	0.561	1,556
2	3.4483	3.958	106,018
3	37.2930	5.945	1,146,583
Total	40.919		1,254,157

หมายเหตุ จากตารางในส่วนของ result ที่รวมกันไม่เท่ากับ 100 เนื่องจากตัดข้อมูลของพิกตำแหน่ง ถัดไป



ภาพผนวกที่ ข10 โครมาโทแกรมของก๊าซผลิตภัณฑ์ปริมาตร 1 มิลลิลิตร พิกัดตำแหน่งที่ 1 คือ ไฮโดรเจน ที่เวลา 3.968 นาที

ตารางภาคผนวกที่ ข10 ผลของโครมาโทแกรมภาพผนวกที่ ข8 ที่ประกอบด้วย ตำแหน่งพิก เวลาที่ พิกปรากฏ และพื้นที่ใต้กราฟ (สำหรับพิกไฮโดรเจนข้อมูลอยู่ในกรอบ สีเหลือง)

Peak No.	Result	Ret. Time (min)	Area (counts)
1	10.1231	3.968	192,787
2	59.4863	5.970	1,132,874
Total	69.6094		1,325,661

หมายเหตุ จากตารางภาคผนวกที่ ข9 และ ข10 ในส่วนของ result ที่รวมกันไม่เท่ากับ 100 เนื่องจาก ตัดข้อมูลของพิกตำแหน่งถัดไป
ตำแหน่งพิกที่ถัดจากพิกไฮโดรเจนของทุกโครมาแกรมจากก๊าซผลิตภัณฑ์ คือ ไนโตรเจนที่ใช้เป็นก๊าซตัวพาในปฏิกิริยารีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำ

ภาคผนวก ก

การวิเคราะห์ค่าร้อยละผลได้ของไฮโดรเจน (H_2 yield %) โดยเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟ
และพื้นที่ใต้กราฟของโครมาโทแกรม

การวิเคราะห์ค่าร้อยละผลได้ของไฮโดรเจน (H_2 yield %) โดยเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟ

การวิเคราะห์ค่าร้อยละผลได้ของไฮโดรเจนเริ่มต้นด้วยการทำกราฟมาตรฐาน การทำกราฟมาตรฐานของไฮโดรเจนเพื่อเปลี่ยนพื้นที่ใต้กราฟที่วิเคราะห์ได้จากเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟไปเป็นโมลของไฮโดรเจน องค์ประกอบแก๊สมาตรฐานที่ใช้ประกอบด้วย ไฮโดรเจน มีเทน คาร์บอนมอนอกไซด์ และ คาร์บอนไดออกไซด์ อัตราส่วนร้อยละ 24.60, 24.63, 26.02 และ 24.75 โดยโมล ตามลำดับ ปริมาตรถึง 1 ลูกบาศก์เมตร ความดันรวม 2000 psi ผลิตโดยบริษัท ไทยสเปเชียลแก๊ส จำกัด

วิธีการทำกราฟมาตรฐานของไฮโดรเจน

ในที่นี้ทำกราฟมาตรฐานโดยฉีดแก๊สมาตรฐานครั้งละ 0.03, 0.05, 0.07, 0.1, 0.3, 0.5 และ 0.7 มิลลิลิตร จากนั้นแปลงปริมาตรรวมของก๊าซที่ฉีดไปเป็นโมลของไฮโดรเจน จากนั้นทำการพลอตกราฟระหว่างโมลไฮโดรเจนกับพื้นที่ใต้กราฟที่อ่านค่าได้จากโครมาโทแกรมในภาคผนวก ข แสดงดังตารางผนวกที่ ก1 และภาพผนวกที่ ก1

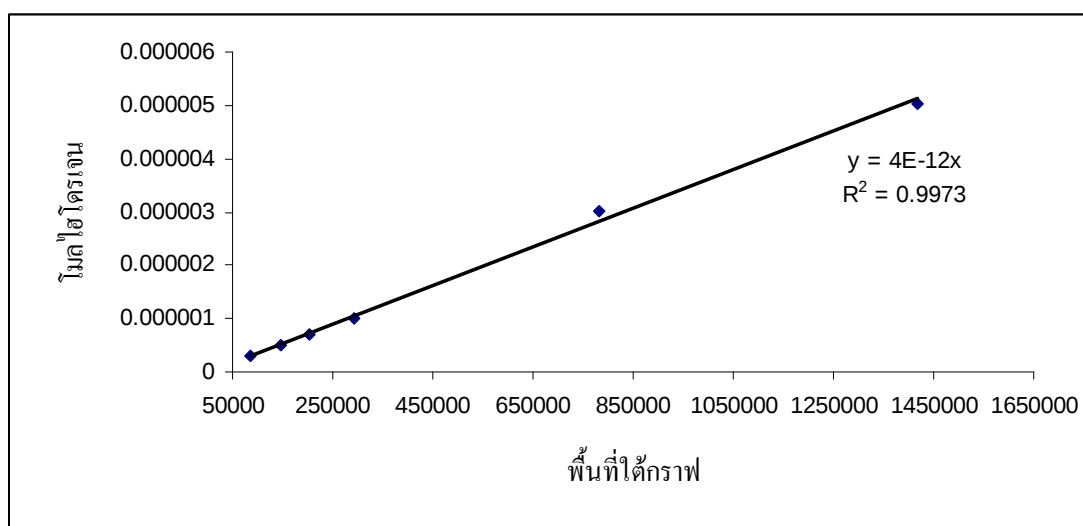
ตารางผนวกที่ ค1 การวิเคราะห์ไฮโดรเจนจากแก๊สมาตรฐานที่ปริมาตรต่างๆ

ปริมาตร (มิลลิลิตร)	โมลรวม (n_t) $n_t = PV/RT$	โมลไฮโดรเจน $n_H = n_t \times 0.246$	ค่าเฉลี่ยพื้นที่ ใต้กราฟ
0.03	1.227×10^{-6}	3.018×10^{-7}	85,913
0.05	2.045×10^{-6}	5.031×10^{-7}	145,997
0.07	2.863×10^{-6}	7.042×10^{-7}	202,955
0.1	4.090×10^{-6}	1.006×10^{-6}	292,705
0.3	1.227×10^{-5}	3.018×10^{-6}	783,795
0.5	2.045×10^{-5}	5.031×10^{-6}	1,418,964

หมายเหตุ P = ความดัน (ในที่นี้ 1 บรรยากาศ) R = ค่าคงที่ของแก๊ส ($82.056 \text{ cm}^3 \cdot \text{atm/K.mole}$)

T = อุณหภูมิ (ในที่นี้ 298 K)

(พื้นที่ใต้กราฟของไฮโดรเจนแต่ละปริมาตรการนับได้จากการเฉลี่ยจึงมีค่าไม่ตรงกับผลจากโครมาโทแกรมของก๊าซมาตรฐานในภาคผนวก ข ที่ยกตัวอย่างแต่ละปริมาตรเพียงครั้งเดียว)



ภาพผนวกที่ ค1 กราฟมาตรฐานของแก๊สไฮโดรเจน (calibration curve of hydrogen)

จากกราฟมาตรฐานของไฮโดรเจน (calibration curve) แสดงสมการความสัมพันธ์ระหว่างโมลของไฮโดรเจนกับพื้นที่ใต้กราฟได้ดังนี้

$$Y = 4 \times 10^{-12} X$$

เมื่อ $X =$ พื้นที่ใต้กราฟของก๊าซไฮโดรเจน
 $Y =$ ปริมาณของไฮโดรเจน (mole)

แสดงตัวอย่างการคำนวณร้อยละผลได้ของไฮโดรเจน

ทำการวิเคราะห์ไฮโดรเจนจากปฏิกิริยารีดอร์มมิ่งน้ำมันชีวภาพด้วยไอน้ำ ที่อุณหภูมิ 650 องศาเซลเซียส เมื่อใช้ Co-Ni/CeO₂ เมื่ออัตราส่วน Co:Ni เท่ากับ 1:1 เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา โดยทำการทดลองเป็นเวลาประมาณ 2 ชั่วโมง เก็บก๊าซผลิตภัณฑ์ทุก 30 นาที ตัวอย่างแต่ละช่วงเวลาทำการวิเคราะห์ด้วยเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟ 2 ครั้ง นิดครั้งละ 1 มิลลิลิตร เพื่อหาค่าเฉลี่ยพื้นที่ใต้กราฟแสดงดังตารางผนวกที่ ค2

การคำนวณปริมาณร้อยละผลได้ของไฮโดรเจน (H₂ yield %)

จากสูตรการคำนวณปริมาณร้อยละผลได้ของไฮโดรเจน (H₂ yield %)

$$\text{ร้อยละผลได้} = \frac{\text{โมลของไฮโดรเจนที่เกิดขึ้น} \times 100}{\left(2n + \frac{m}{2} - k\right) \times \text{โมลของสารเริ่มต้นในน้ำมันชีวภาพที่ป้อน}}$$

โดยจากสูตรอย่างง่าย ของผลการวิเคราะห์องค์ประกอบทางเคมีของน้ำมันส่วนวัฏภาคน้ำที่ได้จากกากถั่วเหลือง คือ CH_{1.79} O_{0.51} (2n+m/2-k = 2.385)

n = จำนวนโมลของ C, m = จำนวนโมลของ H, k = จำนวนโมลของ O

เริ่มการคำนวณร้อยละผลได้ของไฮโดรเจนจากการหาโมลของไฮโดรเจน

ตารางผนวกที่ ค2 ตัวอย่างการวิเคราะห์ไฮโดรเจนด้วยปฏิกิริยาริฟอร์มมิงด้วยไอน้ำ ที่อุณหภูมิ 650 องศาเซลเซียส เมื่อใช้ Co-Ni/CeO₂ เมื่ออัตราส่วน Co:Ni เท่ากับ 1:1 เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา จากเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟ แสดงข้อมูลจากโครมาโทแกรมและพื้นที่ใต้กราฟของโครมาโทแกรม

ที่เวลา (นาทื)	พื้นที่ใต้กราฟ เฉลี่ย	ปริมาณ H ₂ (mol)	ปริมาณ H ₂ เฉลี่ย (mol/h)	H ₂ yield (%)
0-27	483,304	9.650×10^{-3}		
27-57	236,804	4.736×10^{-3}	0.0106	4.79
57-87	102,806	2.056×10^{-3}		
87-117	202,865	4.259×10^{-3}		

1. การหาปริมาณโมลของไฮโดรเจน (จากตารางผนวกที่ ค2)

จากสูตรการคำนวณปริมาณโมลของไฮโดรเจน

$$Y = 4 \times 10^{-12} X$$

ช่วงเวลาที่ 1 (0-27 นาทื) พื้นที่ของแก๊สไฮโดรเจน (X) = 483,304

$$\text{ปริมาณโมลของ H}_2 = 4 \times 10^{-12} (483,304) = 1.93 \times 10^{-6} \text{ โมลต่อครึ่งชั่วโมง}$$

ช่วงเวลาที่ 2 (27-57 นาทื) พื้นที่ของแก๊สไฮโดรเจน (X) = 236,804

$$\text{ปริมาณโมลของ H}_2 = 4 \times 10^{-12} (236,804) = 9.47 \times 10^{-7} \text{ โมลต่อครึ่งชั่วโมง}$$

ช่วงเวลาที่ 3 (57-87 นาทื) พื้นที่ของแก๊สไฮโดรเจน (X) = 102,806

$$\text{ปริมาณโมลของ H}_2 = 4 \times 10^{-12} (102,806) = 4.11 \times 10^{-7} \text{ โมลต่อครึ่งชั่วโมง}$$

ช่วงเวลาที่ 4 (87-117 นาที) พื้นที่ของแก๊สไฮโดรเจน (X) = 202,865

$$\text{ปริมาณโมลของ } H_2 = 4 \times 10^{-12} (202,865) = 8.52 \times 10^{-7} \text{ โมลต่อครึ่งชั่วโมง}$$

จากผลการคำนวณ ได้ปริมาณโมลของแก๊สไฮโดรเจนจากแก๊สดั่วอย่างทีวิเคราะห์ครั้งละ 1 มิลลิลิตร จากถุงเก็บแก๊สปริมาตร 5000 มิลลิลิตร ดังนั้นจึงต้องคำนวณโมลไฮโดรเจนทั้งหมดที่ได้จากถุงเก็บแก๊ส

$$\text{ช่วงเวลาที่ 1} \quad 1.93 \times 10^{-6} \text{ โมล/มิลลิลิตร} \times 5000 \text{ มิลลิลิตร} = 9.650 \times 10^{-3}$$

$$\text{ช่วงเวลาที่ 2} \quad 9.47 \times 10^{-7} \text{ โมล/มิลลิลิตร} \times 5000 \text{ มิลลิลิตร} = 4.736 \times 10^{-3}$$

$$\text{ช่วงเวลาที่ 3} \quad 4.11 \times 10^{-7} \text{ โมล/มิลลิลิตร} \times 5000 \text{ มิลลิลิตร} = 2.056 \times 10^{-3}$$

$$\text{ช่วงเวลาที่ 4} \quad 8.52 \times 10^{-7} \text{ โมล/มิลลิลิตร} \times 5000 \text{ มิลลิลิตร} = 4.259 \times 10^{-3}$$

จากนั้นรวมโมลไฮโดรเจนที่ได้แต่ละช่วงเวลา

$$\begin{aligned} \text{โมลรวมของไฮโดรเจนใน 1.95 ชั่วโมง} &= 9.650 \times 10^{-3} + 4.736 \times 10^{-3} + 2.056 \times 10^{-3} + 4.259 \times 10^{-3} \\ &= 0.0207 \end{aligned}$$

$$\text{พิจารณาโมลไฮโดรเจนต่อชั่วโมง} = 0.0106$$

2. การหาจำนวนโมลของคาร์บอนในสารป้อน

จากสูตรการคำนวณ

$$\text{จำนวนโมลของคาร์บอนใน สารป้อน} = \frac{\text{น้ำหนักของคาร์บอนใน น้ำมันชีวภาพ}}{\text{น้ำหนักโมเลกุลของคาร์บอน}}$$

เช่น ถ้าให้อัตราการป้อนน้ำมันชีวภาพ 7.24 มิลลิลิตรต่อชั่วโมง น้ำหนักของน้ำมันเท่ากับ 3.19 กรัม (มีน้ำ 4.02 กรัม คิดเป็นร้อยละ 55.71) ในการทดลองจริงใน 1 ชั่วโมงป้อนน้ำมันชีวภาพเพียง 4.9 มิลลิลิตร ดังนั้น ใน 1 ชั่วโมง มีน้ำมันหนัก 2.12 กรัม

น้ำมัน 100 กรัมประกอบด้วยคาร์บอน 52.84 กรัม (จากการวิเคราะห์ GC-MS)

$$\text{ดังนั้น จำนวนโมลของคาร์บอนในสารป้อน} = \frac{2.12 \times (52.84/100)}{12} = 0.093$$

ดังนั้น สามารถแสดงการคำนวณ ปริมาณผลิตภัณฑ์ร้อยละผลได้ของก๊าซไฮโดรเจนเมื่อ ใช้ Co-Ni/CeO₂ อัตราส่วน Co:Ni เท่ากับ 1:1 เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ดังนี้

ปริมาณโมลของไฮโดรเจน เท่ากับ ปริมาณ โมลของไฮโดรเจนเฉลี่ยต่อเวลาเท่ากับ 0.0106 โมลต่อชั่วโมง

ปริมาณโมลของคาร์บอนในน้ำมันชีวภาพที่ป้อน = 0.093 โมล/ชั่วโมง
ดังนั้น

$$\begin{aligned} \text{ร้อยละผลได้} &= \frac{\text{โมลของไฮโดรเจนที่เกิดขึ้น} \times 100}{\left(2n + \frac{m}{2} - k\right) \times \text{โมลของคาร์บอนในน้ำมันชีวภาพที่ป้อน}} \\ &= \frac{0.0106 \times 100}{2.385 \times 0.093} \\ &= 4.79 \end{aligned}$$

ภาคผนวก ง

ไอโซเทิร์มพลอตและข้อมูลที่ได้จากการวิเคราะห์หาพื้นที่ผิว (BET) การกระจายตัวของโลหะ พื้นที่ผิวของโลหะ และขนาดโลหะของตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดต่างๆ

หาพื้นที่ผิว (BET) ของซีเรียมออกไซด์

หาพื้นที่ผิว (BET) ของซีเรียมออกไซด์ การวิเคราะห์ค่าพื้นที่ผิวจำเพาะของรูพรุนทั้งหมด โดยเลือกการคำนวณแบบ Multipoints มีหลักการที่สำคัญของการวิเคราะห์มีดังต่อไปนี้

หลักการการวิเคราะห์

1. ชั่งและบันทึกน้ำหนักของหลอดใส่ตัวอย่าง ให้มีความละเอียดถึงทศนิยมตำแหน่งที่ 4 (คือมีความละเอียด 0.1 มิลลิกรัม)
2. ใส่ผงซีเรียมออกไซด์น้ำหนักประมาณ 0.1-0.5 กรัม ลงในหลอด
3. นำไปล้างโมเลกุลปนเปื้อนที่อยู่บนผิวซีเรียมออกไซด์ (Outgas) ที่อุณหภูมิ 200 องศาเซลเซียส นาน 2 ชั่วโมง ภายใต้ความดันสุญญากาศ
4. ชั่งน้ำหนักของตัวอย่างและหลอดและน้ำหนักหลอด เพื่อให้ทราบน้ำหนักของตัวอย่าง ซึ่งนำไปใช้ในการคำนวณ

การวิเคราะห์ค่าพื้นที่ผิวของรูพรุน

1. กำหนดความดันสัมพัทธ์ที่ภาวะสมดุล (P/P_0) ทั้งหมด 5 จุด
2. ผ่านไนโตรเจนที่ปราศจากออกซิเจน ซึ่งมีความบริสุทธิ์ร้อยละ 99.5 จนกระทั่งความดันสัมพัทธ์ที่ภาวะสมดุลเท่ากับที่กำหนด บันทึกปริมาตรของก๊าซไนโตรเจนที่ใช้

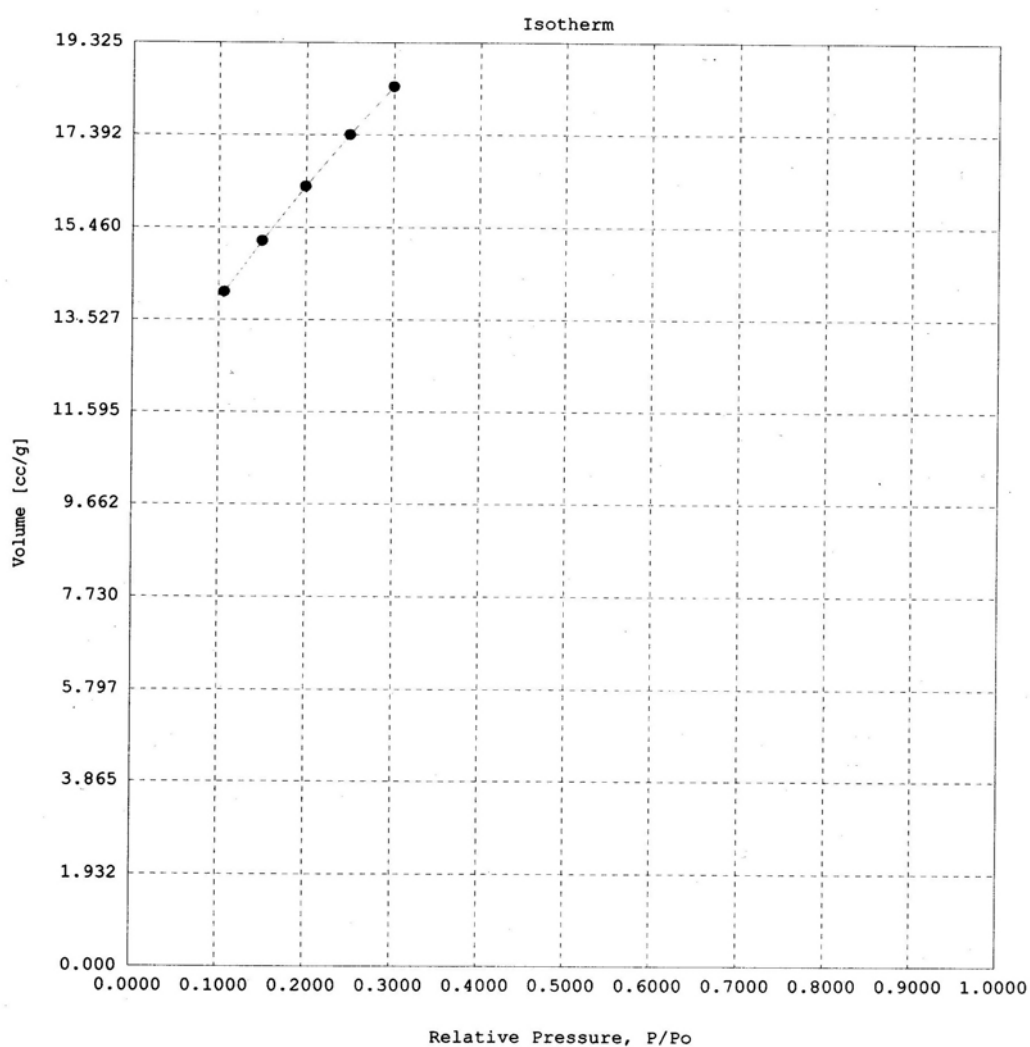
การคำนวณการหาพื้นที่ผิวจำเพาะทั้งหมด

นำค่าที่ได้จากการวิเคราะห์มาสร้างกราฟความสัมพันธ์ระหว่างแกนราบคือความดันสัมพัทธ์ (P/P_0) และแกนตั้งฉากคือปริมาณของก๊าซไนโตรเจนที่ถูกดูดซับที่ความดันสัมพัทธ์ในเทอมของ $[W (P/P_0 - 1)^{-1}]$ จะได้ความสัมพันธ์เป็นเส้นตรงที่มีความชันเท่ากับ s จุดตัดบนแกนตั้งฉากคือ i ซึ่งคำนวณค่าพื้นที่ผิว S_{BET} ได้ดังนี้

$$S_{\text{BET}} (\text{ตารางเมตรต่อกรัม}) = \frac{N A_{\text{CS}}}{[(s+i) \times (\text{MW})]}$$

โดย N คือ เลขอาโวกาโดร มีค่าเท่ากับ 6.023×10^{23} โมเลกุลต่อโมล
 A_{CS} คือ พื้นที่หน้าตัดของโมเลกุลไนโตรเจน มีค่าเท่ากับ 16.2 ตารางอังสตรอม
 MW คือ น้ำหนักโมเลกุลของไนโตรเจน

แสดงไอโซเทิร์มพลอระหว่างดันสัมพัทธ์ที่ภาวะสมดุล (P/P_0) กับ ปริมาตรก๊าซไนโตรเจน (มิลลิลิตรต่อกรัม) ดังภาพผนวกที่ ง1



ภาพผนวกที่ ง1 ไอโซเทิร์มพลอของซีเรียมออกไซด์ที่เตรียมจากเทคนิคสเปรย์ไพโรไลซิส

P/Po	Volume [cc/g] STP	1/(W((Po/P)-1))
1.0685e-01	14.1132	6.782E+00
1.5041e-01	15.1792	9.332E+00
1.9958e-01	16.3108	1.223E+01
2.4997e-01	17.3942	1.533E+01
3.0022e-01	18.4045	1.865E+01

Area = 5.679E+01 m²/g

Slope = 6.118E+01

Y - Intercept = 1.433E-01

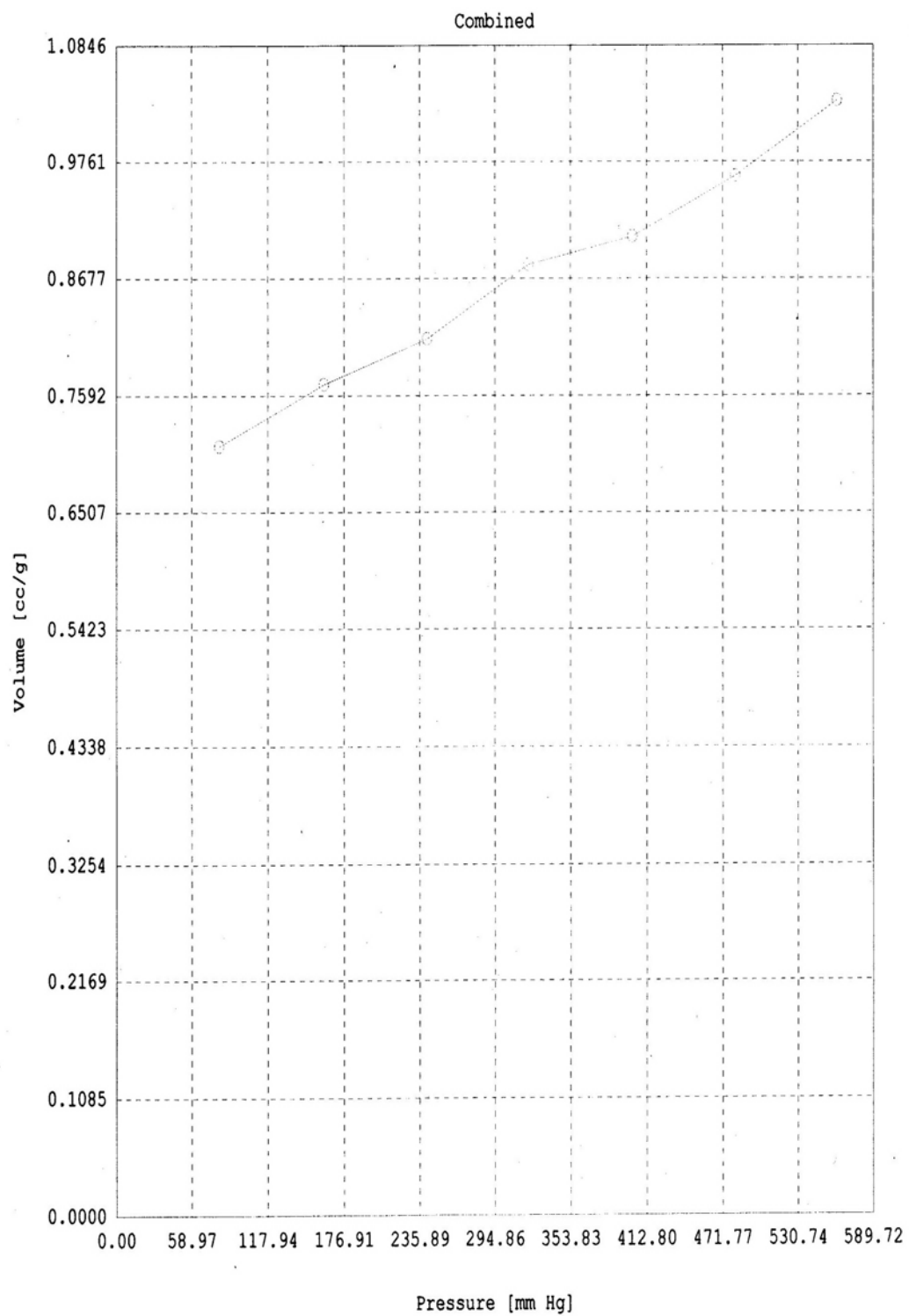
Correlation Coefficient = 0.999682

C = 4.280E+02

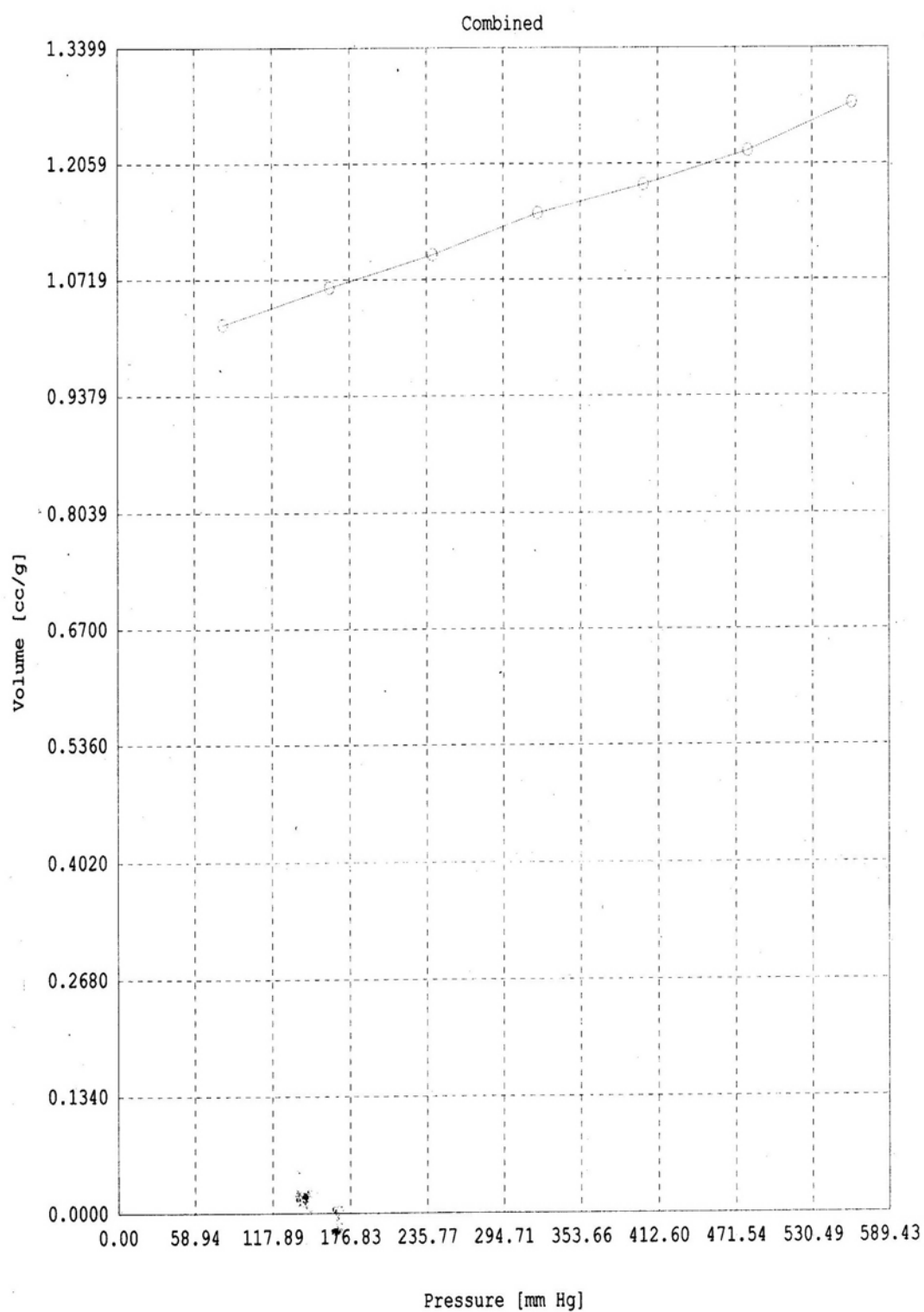
ภาพผนวกที่ ๖2 ข้อมูลจากการวิเคราะห์การหาพื้นที่แบบ BET ของซีเรียมออกไซด์ที่เตรียมจากเทคนิคสเปรย์ไพโรไลซิส

หาการกระจายตัวของโลหะ พื้นที่ผิวของโลหะ และขนาดโลหะของตัวเร่งปฏิกิริยา Co/CeO₂ และ Co-Ni/CeO₂ ที่อัตราส่วน Co ต่อ Ni เท่ากับ 1 ต่อ 1

หาการกระจายตัวของโลหะ พื้นที่ผิวที่สามารถเกิดปฏิกิริยา และขนาดของโลหะโดยเครื่อง autosorb โดยการทำให้ H₂ chemisorption คือ การผ่านก๊าซไฮโดรเจนสู่ตัวเร่งปฏิกิริยาเพื่อให้เกิดพันธะระหว่างโลหะกับก๊าซไฮโดรเจน แสดงความสัมพันธ์ในรูปไอโซเทิร์มพลอตระหว่างความดัน (มิลลิเมตรปรอท) กับ ปริมาตรก๊าซไฮโดรเจน (มิลลิลิตรต่อกรัม) ดังภาพผนวกที่ ๖3 และ ๖4 และแสดงข้อมูลดังภาพผนวกที่ ๖5 และ ๖6



ภาพผนวกที่ 3 ไอโซเทิร์มพลอตของตัวเร่งปฏิกิริยา Co/CeO_2 ที่อัตราส่วนระหว่าง Co ต่อ Ce เท่ากับ 1 ต่อ 1 โดยโมล



ภาพผนวกที่ ๓4 ไอโซเทิร์มพลอตของตัวเร่งปฏิกิริยา Co-Ni/CeO₂ ที่อัตราส่วนระหว่าง Co ต่อ Ni เท่ากับ 1 ต่อ 1 โดยโมลโดยที่ Co-Ni ต่อ Ce เท่ากับ 1:1 โดยโมล

Extrapolation Data (Combined)

Active Metal Surface Area = $2.353\text{E}+00 \text{ m}^2/\text{g}$
 Percent Metal Dispersion = $1.159\text{E}+00 \%$
 Average Crystallite Size = $8.594\text{E}+02 \text{ \AA}$
 Slope = $6.431\text{E}-04$
 Y - Intercept = $6.612\text{E}-01 \text{ cc/g}$
 Monolayer Uptake (Nm) = $2.950\text{E}+01 \text{ }\mu\text{mol/g}$
 Correlation Coefficient = 0.996283

ภาพผนวกที่ ๓5 ข้อมูลจากการวิเคราะห์การหาการกระจายตัวของโลหะ พื้นที่ผิวที่สามารถ
 เกิดปฏิกิริยา และขนาดของโลหะของตัวเร่งปฏิกิริยา Co/CeO₂ ที่อัตราส่วน
 ระหว่าง Co ต่อ Ce เท่ากับ 1 ต่อ 1 โดยโมล

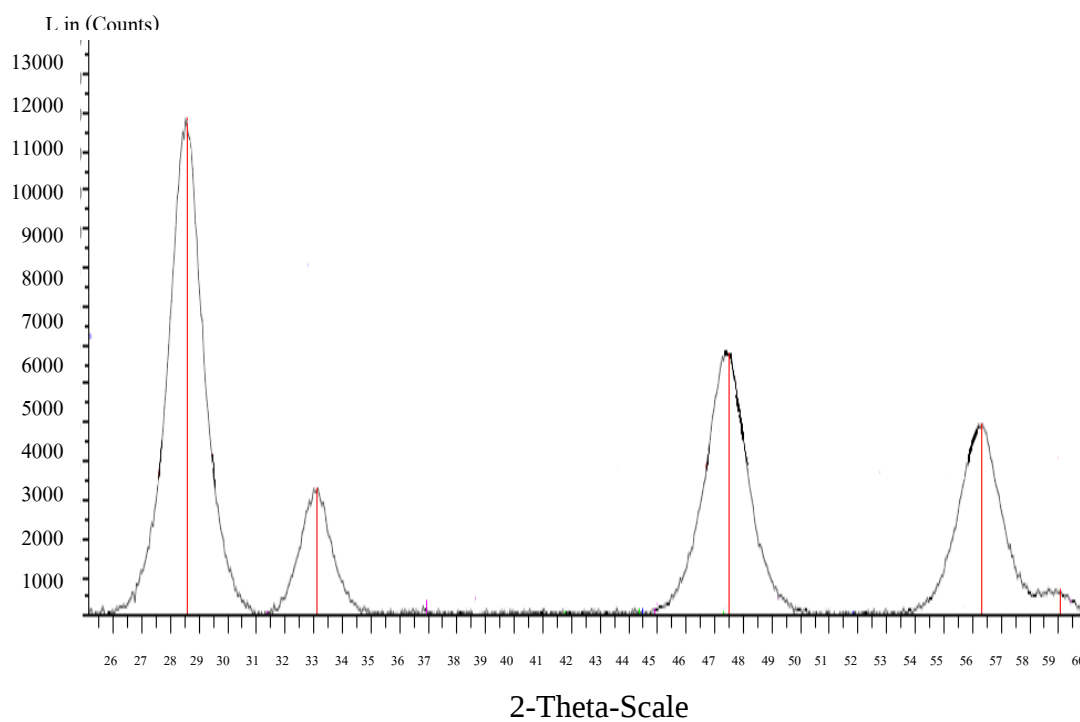
Extrapolation Data (Combined)

Active Metal Surface Area = $3.479\text{E}+00 \text{ m}^2/\text{g}$
 Percent Metal Dispersion = $1.713\text{E}+00 \%$
 Average Crystallite Size = $5.814\text{E}+02 \text{ \AA}$
 Slope = $5.197\text{E}-04$
 Y - Intercept = $9.773\text{E}-01 \text{ cc/g}$
 Monolayer Uptake (Nm) = $4.360\text{E}+01 \text{ }\mu\text{mol/g}$
 Correlation Coefficient = 0.998557

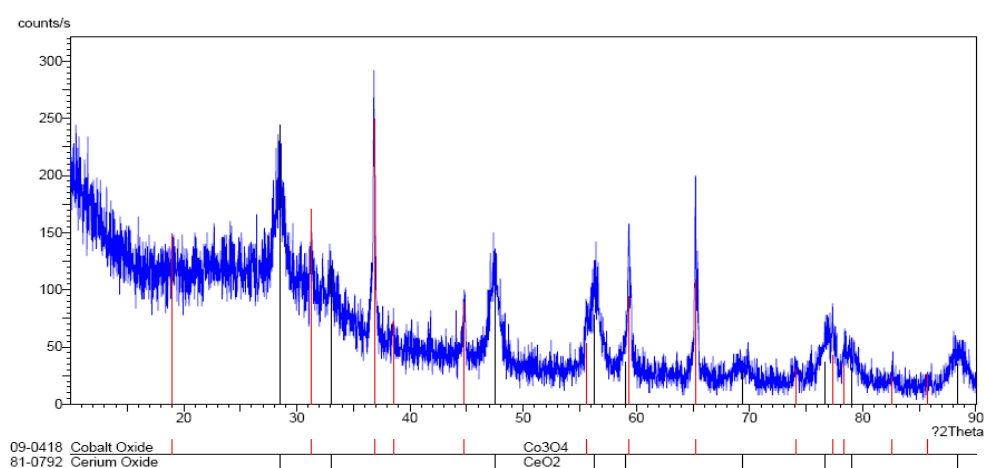
ภาพผนวกที่ ๓6 ข้อมูลจากการวิเคราะห์การหาการกระจายตัวของโลหะ พื้นที่ผิวที่สามารถ
 เกิดปฏิกิริยา และขนาดของโลหะของตัวเร่งปฏิกิริยา Co-Ni/CeO₂ ที่อัตราส่วน
 ระหว่าง Co ต่อ Ni เท่ากับ 1 ต่อ 1 โดยโมล โดยที่ Co-Ni ต่อ Ce เท่ากับ 1:1 โดย
 โมล

ภาคผนวก จ

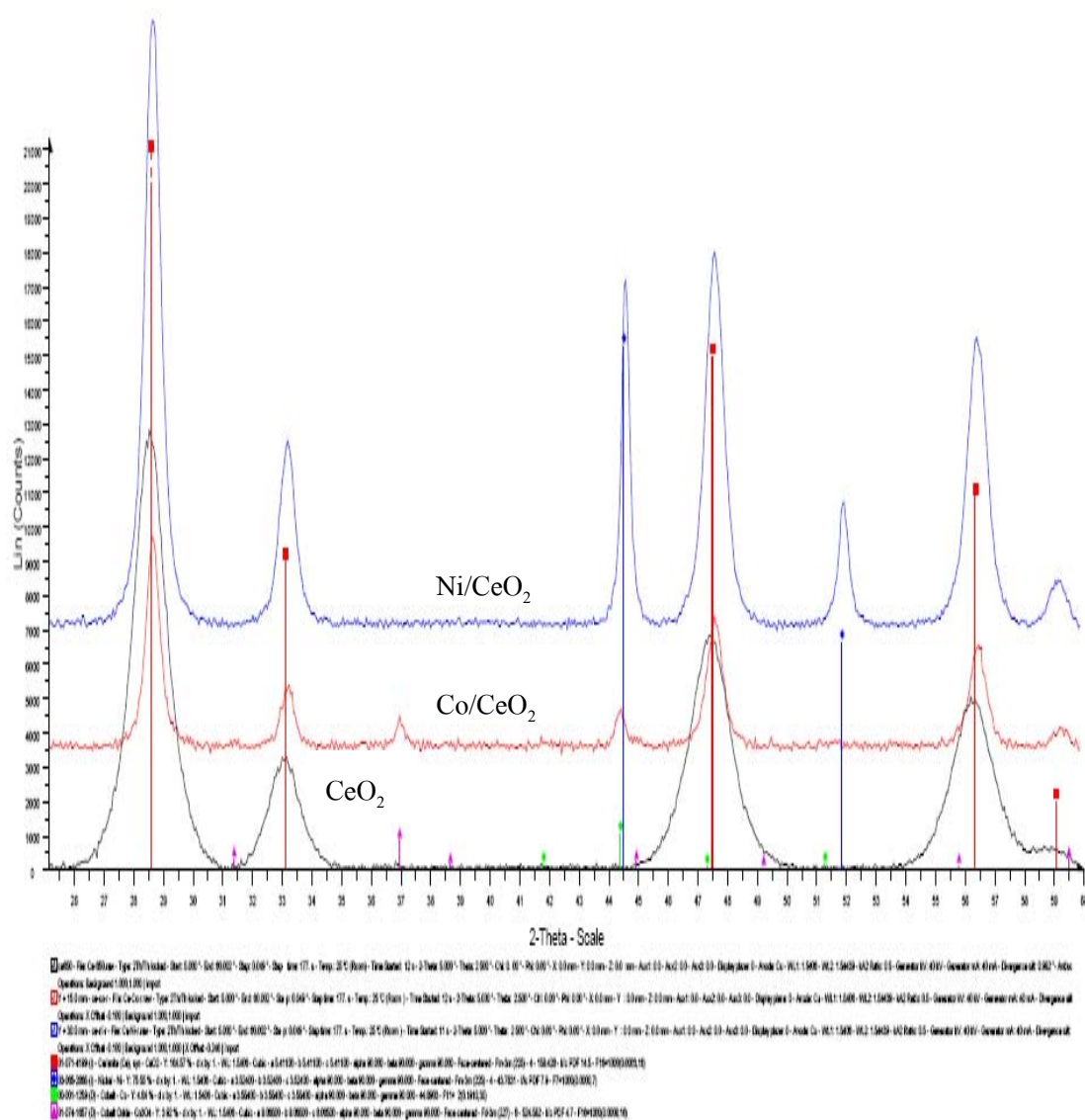
รูปแบบ XRD ของตัวเร่งปฏิกิริยา CeO_2 , Co/CeO_2 , Ni/CeO_2 และ Co-Ni/CeO_2



ภาพผนวกที่ จ1 รูปแบบ XRD ของซีเรียออกไซด์ที่เตรียมจากเทคนิคเพอร์โซไฟโรไลซิส



ภาพผนวกที่ จ2 รูปแบบ XRD ของตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CeO}_2$ ที่อัตราส่วน Co ต่อ Ce เท่ากับ 1 ต่อ 1 โดยโมลที่เตรียมโดยวิธีเอิบซุ่ม



ภาพผนวกที่ จ3 รูปแบบ XRD ของตัวเร่งปฏิกิริยา Co/CeO_2 , Ni/CeO_2 และ CeO_2 ที่อัตราส่วน Co และ Ni ต่อ Ce เท่ากับ 1 ต่อ 1 โดยโมลที่เตรียมโดยวิธีเอ็บซุ่ม

ประวัติการศึกษา และการทำงาน

ชื่อ –นามสกุล	นางสาว สุชาวดี รัตนบุรี
เกิดวันที่	8 กันยายน 2527
สถานที่เกิด	กรุงเทพมหานคร
ประวัติการศึกษา	ระดับอุดมศึกษา วท.บ. (วิทยาศาสตร์) ภาควิชาเคมี มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์ (พ.ศ. 2550)
ตำแหน่งปัจจุบัน	-
สถานที่ทำงานปัจจุบัน	-
ผลงานดีเด่นและ/หรือรางวัลทางวิชาการ	-
ทุนการศึกษาที่ได้รับ	ทุนวิจัยโครงการความร่วมมือในการผลิตนักวิจัยและ พัฒนาด้านวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี กระทรวงวิทยาศาสตร์ ทุนวิจัยจาก โครงการพัฒนาบัณฑิตศึกษาและวิจัย ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์ ภายใต้ศูนย์ความเป็นเลิศด้าน ปิโตรเลียม ปิโตรเคมีและวัสดุขั้นสูง (PPAM)