

ผลของอุณหภูมิไฟโรไลซิสต่อรีฟอร์มมิ่งด้วยไอน้ำเชิงเร่งปฏิกิริยาของทาร์จากชีวมวลในเบดนิ่งสอง
ชั้นตอน



นางสาวศิวพรณ มหาสุภาพ

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต


สาขาวิชาเคมีเทคนิค ภาควิชาเคมีเทคนิค

คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ปีการศึกษา 2553

ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

EFFECT OF PYROLYSIS TEMPERATURE ON CATALYTIC STEAM REFORMING OF
BIOMASS-DERIVED TAR IN TWO-STAGE FIXED BED



Miss Siwapan Mahasuphab

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements
for the Degree of Master of Science Program in Chemical Technology

Department of Chemical Technology

Faculty of Science

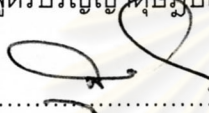
Chulalongkorn University

Academic year 2010


Copyright of Chulalongkorn University

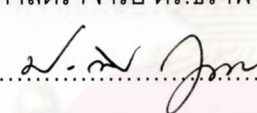
หัวข้อวิทยานิพนธ์ ผลของอุณหภูมิไฟโรไลซิสต่อรีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำเชิงเร่ง
โดย ปฏิบัติการของทาร์จากชีวมวลในเบดนิ่งสองชั้นตอน
สาขาวิชา นางสาวศิวพรรณ มหาสุภาพ
เคมีเทคนิค
อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.ประพันธ์ คูชลธारा
อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม ดร.วีรชัย สุนทรรังสรรค์

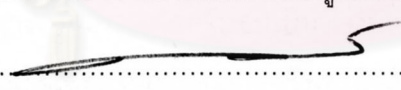
คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย อนุมัติให้บัณฑิตวิทยาลัยเป็นส่วนหนึ่ง
ของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาตรีบัณฑิต


..... คณบดีคณะวิทยาศาสตร์
(ศาสตราจารย์ ดร.สุพจน์ หารหนองบัว)

คณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์

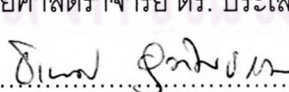

..... ประธานกรรมการ
(รองศาสตราจารย์ ดร.ธราพงษ์ วิทิตสานต์)


..... อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.ประพันธ์ คูชลธारा)


..... อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม
(ดร.วีรชัย สุนทรรังสรรค์)


..... กรรมการ

(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. ประเสริฐ เรียบร้อยเจริญ)


..... กรรมการภายนอกมหาวิทยาลัย

(ดร.ธเนศ อุทิศธรรม)

ศิวพรณ มหาสุภาพ : ผลของอุณหภูมิไพโรไลซิสต่อรีฟอร์มมิ่งด้วยไอน้ำเชิงเร่งปฏิกิริยาของทาร์จากชีวมวลในเบตดิ่งสองขั้นตอน. (EFFECT OF PYROLYSIS TEMPERATURE ON CATALYTIC STEAM REFORMING OF BIOMASS-DERIVED TAR IN TWO-STAGE FIXED BED) อ. ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก : ผศ. ดร. ประพันธ์ คุณชลาธารา, อ. ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม ดร. วีรชัย สุนทรรังสรรค์ 127 หน้า.

งานวิจัยนี้ศึกษาผลของอุณหภูมิไพโรไลซิสต่อรีฟอร์มมิ่งด้วยไอน้ำเชิงเร่งปฏิกิริยาของทาร์จากชีวมวล ในเครื่องปฏิกรณ์แบบเบตดิ่งสองขั้นตอน ขั้นแรกศึกษาเอกลักษณ์เฉพาะตัวของทาร์ที่เกิดขึ้นจากกระบวนการไพโรไลซิสที่อุณหภูมิในช่วง 400 ถึง 800 องศาเซลเซียส ขั้นที่สองศึกษาการสลายตัวของทาร์ที่เกิดจากกระบวนการไพโรไลซิสในปฏิกรณ์รีฟอร์มมิ่งด้วยไอน้ำที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส ทั้งแบบใช้และไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลบนตัวรองรับอะลูมินาที่ผ่านการปรับปรุงคุณภาพด้วยแมกนีเซียมออกไซด์ โดยอิทธิพลที่ทำการตรวจสอบ คือ ชนิดของชีวมวลและอุณหภูมิของกระบวนการไพโรไลซิสต่อร้อยละผลได้และองค์ประกอบของผลิตภัณฑ์แก๊สและทาร์ ด้วยเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี (GC/TCD) และแก๊สโครมาโทกราฟี-แมสสเปกโตรเมตรี (GC-MS) ตามลำดับ จากผลการทดลองพบว่าเมื่ออุณหภูมิไพโรไลซิสสูงขึ้นร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนเป็นทาร์ที่เกิดจากกระบวนการไพโรไลซิสมีแนวโน้มลดลง ในทางตรงกันข้ามร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนเป็นทาร์ที่เหลือจากกระบวนการรีฟอร์มมิ่งด้วยไอน้ำทั้งในกรณีที่ใช้และไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยามีแนวโน้มสูงขึ้น อย่างไรก็ตาม ในกรณีที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาพบว่าที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส ร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนเป็นทาร์มีค่าสูงที่สุด นอกจากนี้เมื่อเปรียบเทียบระหว่างไม้กระถินยักษ์และซีเลื่อยในกระบวนการรีฟอร์มมิ่งด้วยไอน้ำแบบใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา พบว่าซีเลื่อยมีร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนเป็นทาร์ที่สูงกว่าแต่มีร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนเป็นแก๊สที่ต่ำกว่าไม้กระถินยักษ์ นอกจากนี้ยังพบว่าซีเลื่อยมีร้อยละการเปลี่ยนของทาร์ต่ำกว่าไม้กระถินยักษ์ด้วย จากผลการทดลองสรุปได้ว่า ทาร์ที่เกิดจากกระบวนการไพโรไลซิสที่อุณหภูมิสูงมีความว่องไวต่อการสลายตัวด้วยไอน้ำและตัวเร่งปฏิกิริยาต่ำกว่าทาร์ที่เกิดจากกระบวนการไพโรไลซิสที่อุณหภูมิต่ำ ส่วนทาร์ที่เกิดจากซีเลื่อยนั้นมีความว่องไวต่อการสลายตัวด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาต่ำกว่าทาร์ที่เกิดจากไม้กระถินยักษ์

ภาควิชา.....เคมีเทคนิค..... ลายมือชื่อ.....ศิวพรณ มหาสุภาพ
สาขาวิชา.....เคมีเทคนิค..... ลายมือชื่อ อ. ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก.....
ปีการศึกษา.....2553..... ลายมือชื่อ อ. ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม.....

5172581623 : MAJOR CHEMICAL TECHNOLOGY

KEY WORDS : PYROLYSIS/ GASIFICATION/ BIOMASS-DERIVED TAR/ STEAM REFORMING

SIWAPAN MAHASUPHAB : EFFECT OF PYROLYSIS TEMPERATURE ON CATALYTIC STEAM REFORMING OF BIOMASS-DERIVED TAR IN TWO-STAGE FIXED BED. THESIS ADVISOR : ASST.PROF.PRAPAN KUCHONTHARA, Ph.D., THESIS CO-ADVISOR : WIRACHI SOONTORNANGSON, Ph.D., [127] pp.

Effect of pyrolysis temperature on catalytic steam reforming of biomass-derived tar was studied in this research. The pyrolysis and steam reforming were conducted in a two-stage fixed bed reactor. The influences of pyrolysis temperature in range of 400 to 800°C and biomass types were investigated on reforming reaction of the released tar at 800°C in terms of composition and conversion. The products including gas and tar were analyzed by GC/TCD and GC/MS, respectively. Results indicated that trend of carbon conversion into tar of pyrolysis was decreased obviously with an increase in pyrolysis temperature. In contrast, trend of carbon conversion into tar of steam reforming with catalyst was slightly increased. It was found that the released tar at 600°C was converted hardly by catalytic steam reforming. Sawdust gave higher carbon conversion into char than giant leucaena wood whereas it exhibited lower carbon conversion into gas. In addition, conversion of sawdust-tar by steam reforming was found to be less than that of giant leucaena-tar. Therefore, it can be concluded that released tar at relatively high pyrolysis temperature was more hardly decomposed than that released at low temperature. Moreover, the released tar of sawdust was more hardly decomposed than that released of giant leucaena wood.

Department :.....Chemical Technology.....Student's Signature :
Field of Study :...Chemical Technology....Advisor's Signature :
Academic Year :.....2010.....Co-Advisor's Signature :

กิตติกรรมประกาศ

วิทยานิพนธ์ฉบับนี้สำเร็จลุล่วงได้ด้วยดีด้วยความช่วยเหลืออย่างดียิ่งของ ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. ประพันธ์ คูชดธारा อาจารย์ที่ปรึกษา และดร.วีรชัย สุนทรรังสรรค์ อาจารย์ที่ปรึกษาร่วม ที่ได้กรุณาอบความรู้ แนวคิด และข้อคิดเห็นต่างๆ ในการทำวิทยานิพนธ์เล่มนี้จนสำเร็จลุล่วงด้วยดี และขอขอบพระคุณคณาจารย์ทุกท่านในภาควิชาเคมีเทคนิคที่ได้มอบคำแนะนำและความช่วยเหลือที่ดีตลอดมา

งานวิจัยนี้สำเร็จลุล่วงได้ด้วยดีโดยได้รับการสนับสนุนเงินทุนจากโครงการพัฒนาบัณฑิตศึกษาและวิจัยด้านเชื้อเพลิง ภายใต้โครงการพัฒนาบัณฑิตศึกษาด้านวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีศูนย์ปิโตรเลียมและเทคโนโลยีปิโตรเคมี และเงินทุนอุดหนุนงานวิจัยภายใต้โครงการสร้างภาคีในการผลิตบัณฑิตระดับปริญญาโท-เอก ของสถาบันวิจัยวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีแห่งประเทศไทย (วว.) ร่วมกับภาควิชาเคมีเทคนิค คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ผู้วิจัยต้องขอขอบพระคุณมา ณ ที่นี้ด้วย

ขอกราบขอบพระคุณ รองศาสตราจารย์ ดร.ธราพงษ์ วิทิตสานต์ ประธานกรรมการสอบวิทยานิพนธ์ ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.ประเสริฐ เรียบร้อยเจริญ และดร.ธเนศ อุทิศธรรม กรรมการสอบวิทยานิพนธ์ ที่กรุณาให้คำแนะนำในการจัดทำวิทยานิพนธ์ให้มีความสมบูรณ์

ขอขอบพระคุณ นักวิทยาศาสตร์และเจ้าหน้าที่ของภาควิชาเคมีเทคนิคทุกท่าน ที่ให้ความช่วยเหลือในการสร้าง ซ่อมแซมเครื่องมือและอำนวยความสะดวกในการใช้เครื่องมือวิเคราะห์ รวมไปถึงให้ความรู้และคำแนะนำในการวิเคราะห์ข้อมูลต่างๆ

ขอกราบขอบพระคุณบิดา มารดา ญาติพี่น้อง ที่คอยดูแล ช่วยเหลือ เป็นกำลังใจอย่างดี และให้การสนับสนุนจนสำเร็จการศึกษา รวมทั้งขอขอบคุณพี่ๆ เพื่อนๆ และน้องๆ ชาวเคมีเทคนิคทุกคนที่ให้กำลังใจ ช่วยเหลือและให้คำแนะนำด้วยดีเสมอมา

สุดท้ายนี้ขอขอบความดีทั้งหมดของงานวิจัยนี้ให้แก่ทุกท่านที่กล่าวมาแล้วข้างต้น และที่ยังไม่ได้เอ่ยนามมา ณ โอกาสนี้ด้วย

สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย.....	ง
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ.....	จ
กิตติกรรมประกาศ.....	ฉ
สารบัญ.....	ช
สารบัญตาราง.....	ฅ
สารบัญภาพ.....	ฎ
บทที่	
1. บทนำ.....	1
1.1 ความสำคัญและที่มาของงานวิจัย.....	1
1.2 วัตถุประสงค์ของการวิจัย.....	3
1.3 ขอบเขตของการวิจัย.....	3
1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ.....	3
1.5 วิธีดำเนินการวิจัย.....	4
2. เอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	5
2.1 ชีวมวล.....	5
2.2 เทคโนโลยีในการแปรรูปชีวมวล.....	12
2.3 ผลิตภัณฑ์ที่ได้จากกระบวนการแกซีฟิเคชัน.....	21
2.4 การทำความสะอาดผลิตภัณฑ์ที่ได้จากกระบวนการแกซีฟิเคชัน.....	23
2.5 กระบวนการเร่งปฏิกิริยาเคมี.....	27
2.6 วิธีการเก็บทาร์จากกระบวนการแปรรูปทางความร้อนของชีวมวล.....	43
2.7 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	46
3. เครื่องมือและวิธีการทดลอง.....	50
3.1 การออกแบบเครื่องปฏิกรณ์.....	50
3.2 เครื่องมือและอุปกรณ์ที่ใช้ในการทดลอง.....	51
3.3 วิธีการทดลอง.....	55
4. ผลการวิเคราะห์ข้อมูล.....	61
4.1 ศึกษาองค์ประกอบทางเคมีของชีวมวล.....	62

บทที่	หน้า
4.2 พฤติกรรมการสลายตัวทางความร้อนของซีเมนต์.....	63
4.3 ผลของอุณหภูมิในกระบวนการโพโรไลซิส.....	64
4.3.1 กระบวนการโพโรไลซิส.....	64
4.3.2 กระบวนการรีฟอร์มมิ่งด้วยไอน้ำ.....	69
4.3.2.1 กระบวนการรีฟอร์มมิ่งด้วยไอน้ำแบบไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา.....	69
4.3.2.2 กระบวนการรีฟอร์มมิ่งด้วยไอน้ำแบบใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา.....	71
4.3.3 ความว่องไวของการสลายตัวทาร์.....	78
4.4 ผลของชนิดซีเมนต์.....	80
4.4.1 กระบวนการรีฟอร์มมิ่งด้วยไอน้ำ.....	80
4.4.2 ความว่องไวของการสลายตัวทาร์.....	85
5. สรุปผลการวิจัย อภิปรายผล และข้อเสนอแนะ.....	87
5.1 สรุปผลการวิจัย.....	87
5.2 ข้อเสนอแนะ.....	89
รายการอ้างอิง.....	91
ภาคผนวก.....	94
ภาคผนวก ก.....	95
ภาคผนวก ข.....	98
ภาคผนวก ค.....	102
ภาคผนวก ง.....	108
ประวัติผู้เขียนวิทยานิพนธ์.....	127

สารบัญตาราง

ณ

ตารางที่	หน้า
1.1 ข้อมูลการใช้ การผลิต การนำเข้า และมูลค่าการนำเข้าพลังงานเชิงพาณิชย์.....	1
2.1 ส่วนประกอบลิกโนเซลลูโลสของพืชพลังงาน.....	7
2.2 องค์ประกอบของทาร์แต่ละกลุ่ม.....	22
2.3 ตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับกระบวนการรีฟอร์มมิงของทาร์.....	26
2.4 ชนิดของตัวดูดซับประเภทต่างๆ.....	45
3.1 สภาวะที่ใช้ในการวิเคราะห์ผลิตภัณฑ์แก๊สด้วยเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี.....	54
3.2 สภาวะที่ใช้ในการวิเคราะห์แก๊สด้วยเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี-แมสสเปกโตรเมตรี.....	55
4.1 ผลการวิเคราะห์แบบประมาณ (Proximate analysis) ของชีวมวลทั้งสองชนิด.....	62
4.2 ผลการวิเคราะห์แบบแยกธาตุ (Ultimate analysis) ของชีวมวลทั้งสองชนิด.....	62
ค1 ความเข้มข้นของผลิตภัณฑ์แก๊สแต่ละชนิดของตัวมาตรฐาน (Standard).....	105
ค2 ความเข้มข้นของผลิตภัณฑ์แก๊สแต่ละชนิด.....	106
ง1 ข้อมูลการทดลองของผลอุณหภูมิไพโรไลซิสต่อร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนเป็นผลิตภัณฑ์ในกระบวนการไพโรไลซิสของไม้กระถินยักษ์.....	108
ง2 ข้อมูลการทดลองของผลอุณหภูมิไพโรไลซิสต่อร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนเป็นผลิตภัณฑ์ในกระบวนการรีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำแบบไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาของไม้กระถินยักษ์.....	108
ง3 ข้อมูลการทดลองของผลอุณหภูมิไพโรไลซิสต่อร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนเป็นผลิตภัณฑ์ในกระบวนการรีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำแบบใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาของไม้กระถินยักษ์.....	109
ง4 ข้อมูลการทดลองของผลอุณหภูมิไพโรไลซิสต่อปริมาณองค์ประกอบของผลิตภัณฑ์แก๊สในกระบวนการไพโรไลซิสของไม้กระถินยักษ์.....	109
ง5 ข้อมูลการทดลองของผลอุณหภูมิไพโรไลซิสต่อปริมาณองค์ประกอบของผลิตภัณฑ์แก๊สในกระบวนการรีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำแบบไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาของไม้กระถินยักษ์.....	110
ง6 ข้อมูลการทดลองของผลอุณหภูมิไพโรไลซิสต่อปริมาณองค์ประกอบของผลิตภัณฑ์แก๊สในกระบวนการรีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำแบบใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาของไม้กระถินยักษ์.....	110
ง7 ข้อมูลการทดลองของผลอุณหภูมิไพโรไลซิสต่อร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนเป็นผลิตภัณฑ์ในกระบวนการไพโรไลซิสของซีเลื้อย.....	111
ง8 ข้อมูลการทดลองของผลอุณหภูมิไพโรไลซิสต่อร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนเป็นผลิตภัณฑ์ในกระบวนการรีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำแบบไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาของซีเลื้อย.....	111
ง9 ข้อมูลการทดลองของผลอุณหภูมิไพโรไลซิสต่อร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนเป็นผลิตภัณฑ์ในกระบวนการรีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำแบบใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาของซีเลื้อย.....	112

ตารางที่	หน้า
ง10 ข้อมูลการทดลองของผลอุณหภูมิไฟโรไลซิสต่อปริมาณองค์ประกอบของผลิตภัณฑ์แก๊ส ในกระบวนการไฟโรไลซิสของซีล้อย.....	112
ง11 ข้อมูลการทดลองของผลอุณหภูมิไฟโรไลซิสต่อปริมาณองค์ประกอบของผลิตภัณฑ์แก๊ส ในกระบวนการรีฟอร์มมิ่งด้วยไอน้ำแบบไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาของซีล้อย.....	113
ง12 ข้อมูลการทดลองของผลอุณหภูมิไฟโรไลซิสต่อปริมาณองค์ประกอบของผลิตภัณฑ์แก๊ส ในกระบวนการรีฟอร์มมิ่งด้วยไอน้ำแบบใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาของซีล้อย.....	113
ง13 องค์ประกอบของสารที่เกิดจากกระบวนการไฟโรไลซิสของไม้กระถินยักษ์ที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส.....	114
ง14 องค์ประกอบของสารที่เกิดจากกระบวนการไฟโรไลซิสของไม้กระถินยักษ์ที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส.....	116
ง15 องค์ประกอบของสารที่เกิดจากกระบวนการไฟโรไลซิสของไม้กระถินยักษ์ที่อุณหภูมิ 700 องศาเซลเซียส.....	118
ง16 องค์ประกอบของสารที่เกิดจากกระบวนการไฟโรไลซิสของไม้กระถินยักษ์ที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส.....	119
ง17 องค์ประกอบของสารที่เหลือจากกระบวนการรีฟอร์มมิ่งด้วยไอน้ำแบบใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา ของไม้กระถินยักษ์ที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส.....	120
ง18 องค์ประกอบของสารที่เกิดจากกระบวนการไฟโรไลซิสของซีล้อยที่อุณหภูมิ 500 องศา เซลเซียส.....	121
ง19 องค์ประกอบของสารที่เกิดจากกระบวนการไฟโรไลซิสของซีล้อยที่อุณหภูมิ 600 องศา เซลเซียส.....	123
ง20 องค์ประกอบของสารที่เกิดจากกระบวนการไฟโรไลซิสของซีล้อยที่อุณหภูมิ 700 องศา เซลเซียส.....	125
ง21 องค์ประกอบของสารที่เกิดจากกระบวนการไฟโรไลซิสของซีล้อยที่อุณหภูมิ 800 องศา เซลเซียส.....	126

สารบัญภาพ

๗

ภาพประกอบที่	หน้า
2.1 โครงสร้างของเซลล์ลูไลส.....	5
2.2 โครงสร้างของลิกนิน.....	6
2.3 องค์ประกอบของชีวมวล.....	8
2.4 วัฏจักรคาร์บอน.....	9
2.5 การเก็บและเตรียมชีวมวลก่อนป้อนเข้าเตา.....	13
2.6 การสูญเสียมวลขององค์ประกอบในชีวมวลแต่ละชนิดจากการไพโรไลซิส.....	17
2.7 โชนของการเกิดปฏิกิริยาต่างๆของกระบวนการแกซิฟิเคชัน.....	18
2.8 ขั้นตอนของกระบวนการไพโรไลซิสและแกซิฟิเคชัน.....	21
2.9 กระบวนการในการกำจัดน้ำมันทาร์เชิงเคมี.....	24
2.10 การเปรียบเทียบการเปลี่ยนแปลงพลังงานระหว่างมีและไม่มีตัวเร่งปฏิกิริยา.....	27
2.11 เส้นทางการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างของอะลูมินา กรอบสี่เหลี่ยมแสดงช่วงที่เฟสต่างๆ คงอยู่ ส่วนลูกศรแสดงช่วงที่มีการเปลี่ยนแปลง.....	33
2.12 การเข้าเกาะของโมเลกุลน้ำบนพื้นผิวของอะลูมินา.....	34
2.13 ลักษณะของหมู่ไฮดรอกซิลที่อยู่บนพื้นผิวของอะลูมินา.....	34
2.14 การคายน้ำออกเมื่อนำเอาอะลูมินาไปอบแห้ง.....	35
2.15 กลไกการเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธุ์ ตัวเลขในรูปแทนแต่ละขั้นตอนของกลไกการเร่ง ปฏิกิริยา ส่วน A แทนสารตั้งต้นชนิด A และ B แทนสารผลิตภัณฑ์ชนิด B.....	39
2.16 การผสมระหว่างสารละลายเกลือของโลหะที่ว่องไวกับตัวรองรับ.....	41
2.17 การเตรียมด้วยวิธีเคลือบฝัง.....	42
2.18 ขั้นตอนการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโดยวิธีเคลือบฝัง.....	43
2.19 ขั้นตอนในการเก็บและการวิเคราะห์สารตัวอย่าง.....	44
3.1 การออกแบบเครื่องปฏิกรณ์แบบเบดนิ่งสองขั้นตอน.....	50
3.2 แบบจำลองของอุปกรณ์ต่างๆ ที่ใช้กับเครื่องปฏิกรณ์แบบเบดนิ่งสองขั้นตอน.....	52
3.3 เครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี.....	53
3.4 เครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี-แมสสเปกโทรเมตรี.....	54
3.5 แผนผังวิธีการดำเนินงานวิจัย.....	60
4.1 พฤติกรรมการสลายตัวทางความร้อนของไม้กระถินยักษ์และซีลี้อย่างจากการวิเคราะห์ ด้วยเทคนิค TG-DTA.....	63

ภาพประกอบที่	หน้า
4.2 ผลของอุณหภูมิไพโรไลซิสต่อร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนเป็นผลิตภัณฑ์ของไม้กระถินยักษ์.....	64
4.3 ผลของอุณหภูมิไพโรไลซิสต่อร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนเป็นผลิตภัณฑ์ของซีลี้อย	65
4.4 ผลของอุณหภูมิไพโรไลซิสต่อองค์ประกอบของผลิตภัณฑ์แก๊สของไม้กระถินยักษ์.....	66
4.5 ผลของอุณหภูมิไพโรไลซิสต่อองค์ประกอบของผลิตภัณฑ์แก๊สของซีลี้อย.....	66
4.6 องค์ประกอบของทาร์จากกระบวนการไพโรไลซิสที่อุณหภูมิต่างๆของไม้กระถินยักษ์....	67
4.7 องค์ประกอบของทาร์จากกระบวนการไพโรไลซิสที่อุณหภูมิต่างๆของไม้กระถินยักษ์....	68
4.8 แนวโน้มการเปลี่ยนแปลงขององค์ประกอบของทาร์ที่อุณหภูมิต่างๆ.....	68
4.9 ผลของอุณหภูมิไพโรไลซิสต่อร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนเป็นผลิตภัณฑ์ของไม้กระถินยักษ์.....	69
4.10 ผลของอุณหภูมิไพโรไลซิสต่อร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนเป็นผลิตภัณฑ์ของซีลี้อย.....	70
4.11 ผลของอุณหภูมิไพโรไลซิสต่อร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนเป็นทาร์เปรียบเทียบระหว่างกระบวนการไพโรไลซิสและรีฟอร์มมิ่งด้วยไอน้ำของไม้กระถินยักษ์และซีลี้อย.....	71
4.12 ผลของอุณหภูมิไพโรไลซิสต่อปริมาณองค์ประกอบของผลิตภัณฑ์แก๊สต่างๆเปรียบเทียบระหว่างกระบวนการรีฟอร์มมิ่งด้วยไอน้ำแบบใช้และไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาของไม้กระถินยักษ์.....	73
4.13 ผลของอุณหภูมิไพโรไลซิสต่อร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนเป็นผลิตภัณฑ์ของไม้กระถินยักษ์.....	74
4.14 ผลของอุณหภูมิไพโรไลซิสต่อร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนเป็นผลิตภัณฑ์ของซีลี้อย	74
4.15 องค์ประกอบของทาร์จากกระบวนการไพโรไลซิสที่อุณหภูมิต่างๆของไม้กระถินยักษ์...	75
4.16 หน่วยของ phenyl-propane ซึ่งยึดกันด้วยพันธะต่างๆ ภายในโครงสร้างของลิกนิน....	76
4.17 การสลายตัวในปฏิกิริยาขั้นที่สองของดีโวกลูโคแซน (levoglucosan) ในกระบวนการไพโรไลซิสของชีวมวล.....	76
4.18 องค์ประกอบของทาร์ก่อนและหลังทำปฏิกิริยาในกระบวนการรีฟอร์มมิ่งด้วยไอน้ำแบบใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาของไม้กระถินยักษ์ ที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส.....	77
4.19 ผลของอุณหภูมิไพโรไลซิสต่อร้อยละการเปลี่ยนของทาร์ระหว่างกระบวนการรีฟอร์มมิ่งด้วยไอน้ำแบบใช้และไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาของไม้กระถินยักษ์.....	79
4.20 ผลของอุณหภูมิไพโรไลซิสต่อร้อยละการเปลี่ยนของทาร์ระหว่างกระบวนการรีฟอร์มมิ่ง	

ภาพประกอบที่	หน้า
ด้วยไอน้ำแบบใช้และไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาของซีลีออย.....	80
4.21 ผลของชนิดชีวมวลต่อร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนเป็นชาร์และแก๊สในกระบวนการรีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำแบบใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา.....	81
4.22 ผลของชนิดชีวมวลต่อองค์ประกอบฟีนอลิก คีโตน และกรดคาร์บอกซิลิกของทาร์ในกระบวนการไพโรไลซิส.....	82
4.23 ผลของชนิดชีวมวลต่อองค์ประกอบอะโรมาติก (aromatic compound) ของทาร์ในกระบวนการไพโรไลซิส.....	83
4.24 ผลของชนิดชีวมวลต่อร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนเป็นทาร์ในกระบวนการไพโรไลซิสและกระบวนการรีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำแบบใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา.....	83
4.25 ผลของชนิดชีวมวลต่อองค์ประกอบของผลิตภัณฑ์แก๊สในกระบวนการรีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำแบบใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา.....	84
4.26 ผลของชนิดชีวมวลต่อร้อยละการเปลี่ยนของทาร์ในกระบวนการรีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำแบบไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา.....	86
4.27 ผลของชนิดชีวมวลต่อร้อยละการเปลี่ยนของทาร์ในกระบวนการรีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำแบบใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา.....	86
ข 1 องค์ประกอบของเครื่องแก๊สโครมาโตกราฟี-แมสสเปกโตรเมตรี.....	101
ง 1 โครมาโทแกรมของทาร์ที่เกิดจากกระบวนการไพโรไลซิสของไม้กระถินยักษ์ที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส.....	114
ง 2 โครมาโทแกรมของทาร์ที่เกิดจากกระบวนการไพโรไลซิสของไม้กระถินยักษ์ที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส.....	116
ง 3 โครมาโทแกรมของทาร์ที่เกิดจากกระบวนการไพโรไลซิสของไม้กระถินยักษ์ที่อุณหภูมิ 700 องศาเซลเซียส.....	117
ง 4 โครมาโทแกรมของทาร์ที่เกิดจากกระบวนการไพโรไลซิสของไม้กระถินยักษ์ที่อุณหภูมิ 700 องศาเซลเซียส.....	119
ง 5 โครมาโทแกรมของทาร์ที่เหลือจากกระบวนการรีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำแบบใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาของไม้กระถินยักษ์ที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส.....	120
ง 6 โครมาโทแกรมของทาร์ที่เกิดจากกระบวนการไพโรไลซิสของซีลีออยที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส.....	121
ง 7 โครมาโทแกรมของทาร์ที่เกิดจากกระบวนการไพโรไลซิสของซีลีออยที่อุณหภูมิ 600	

ภาพประกอบที่	หน้า
องศาเซลเซียส.....	123
ง 8 โคจรมาโทแกรมของทาร์ที่เกิดจากกระบวนการไพโรไลซิสของซีล้อยี่อุณหภูมิ 700 องศาเซลเซียส.....	124
ง 9 โคจรมาโทแกรมของทาร์ที่เกิดจากกระบวนการไพโรไลซิสของซีล้อยี่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส.....	126



ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

บทที่ 1

บทนำ

1.1 ความสำคัญและที่มาของงานวิจัย

ในยุคปัจจุบันประชากรโลกเพิ่มจำนวนสูงขึ้นอย่างรวดเร็ว ประกอบกับการเจริญเติบโตทางเศรษฐกิจ ส่งผลให้ความต้องการในการใช้พลังงานเพิ่มขึ้น และในประเทศไทยก็มีแนวโน้มในการใช้พลังงานเพิ่มขึ้นเช่นกัน แต่การผลิตพลังงานยังคงไม่เพียงพอต่อความต้องการในการใช้พลังงาน ดังข้อมูลจากสำนักงานนโยบายและแผนพลังงานของกระทรวงพลังงาน ดังตารางที่ 1.1

ตารางที่ 1.1 แสดงข้อมูลการใช้ การผลิต การนำเข้า และมูลค่าการนำเข้าพลังงานเชิงพาณิชย์

การใช้ การผลิต การนำเข้าพลังงานเชิงพาณิชย์ขั้นต้น					
หน่วย: เทียบเท่าพันบาร์เรลน้ำมันดิบต่อวัน					
ปี พ.ศ.	2547	2548	2549	2550	2551
การใช้	1,450	1,520	1,548	1,606	1,639
การผลิต	676	743	765	794	859
การนำเข้า(สุทธิ)	988	980	978	998	973
การนำเข้า/การใช้ (%)	68	64	63	62	59
สำนักงานนโยบายและแผนพลังงานเบื้องต้น			กระทรวงพลังงาน		

มูลค่าการนำเข้าพลังงาน					
หน่วย: ล้านบาท					
ปี พ.ศ.	2547	2548	2549	2550	2551
น้ำมันดิบ	486,627	644,933	753,783	715,789	1,070,472
น้ำมันสำเร็จรูป	41,533	55,680	60,253	48,317	35,259
แก๊สธรรมชาติ	46,053	62,827	77,843	78,901	92,292
ถ่านหิน	12,275	15,422	18,896	29,656	37,229
ไฟฟ้า	5,659	7,114	8,294	7,414	4,062
รวม	592,148	785,976	919,068	880,078	1,239,314
สำนักงานนโยบายและแผนพลังงานเบื้องต้น			กระทรวงพลังงาน		

(แผนยุทธศาสตร์, 2551 : ออนไลน์)

แสดงให้เห็นว่าในปี พ.ศ. 2551 มีการนำเข้าพลังงานในรูปแบบของน้ำมันดิบ น้ำมันสำเร็จรูป แก๊สธรรมชาติ ถ่านหิน และไฟฟ้า เบื้องต้นสูงถึง 59% ของการใช้พลังงาน คิดเป็นมูลค่าสูงกว่า 1.2 ล้านล้านบาท โดยแหล่งพลังงานเหล่านี้ ล้วนเป็นแหล่งพลังงานที่มีอยู่อย่างจำกัด อีกทั้งยังเป็นสาเหตุหลักในการก่อให้เกิดแก๊สเรือนกระจก ซึ่งเป็นสาเหตุของภาวะโลกร้อนในปัจจุบัน จึงมีความจำเป็นอย่างยิ่งในการหาพลังงานทางเลือกอื่นมาทดแทนพลังงานดังกล่าว โดยพลังงานทางเลือกมีอยู่หลายชนิด เช่น พลังงานแสงอาทิตย์ พลังงานลม พลังงานน้ำ และพลังงานจากชีวมวล สำหรับประเทศไทยนั้นถือเป็นประเทศเกษตรกรรม จึงมีศักยภาพในการผลิตวัตถุดิบเพื่อใช้ผลิตพลังงานจากชีวมวล นอกจากช่วยเพิ่มมูลค่าให้แก่ผลผลิตทางการเกษตรแล้ว ยังถือเป็นแหล่งพลังงานหมุนเวียนที่เป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อม อันเนื่องมาจากช่วยลดปริมาณการปลดปล่อยแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ออกสู่บรรยากาศด้วย

สำหรับกระบวนการในการผลิตแก๊สเชื้อเพลิง หรือแก๊สสังเคราะห์จากชีวมวลที่มีประสิทธิภาพในเชิงพาณิชย์มากที่สุดคือ กระบวนการแก๊สซิฟิเคชัน (gasification) โดยกระบวนการนี้เป็นการเปลี่ยนเชื้อเพลิงแข็ง ได้แก่ ถ่านหิน ชีวมวล หรือ ขยะชุมชน ให้อยู่ในรูปแก๊สเชื้อเพลิง โดยอาศัยการสันดาปเพียงบางส่วนกับสารออกซิไดซ์ (oxidizing agent) ได้แก่ อากาศ ออกซิเจน ไอน้ำ หรือ คาร์บอนไดออกไซด์ โดยแก๊สเชื้อเพลิงที่ได้จะมีองค์ประกอบหลัก คือ แก๊สไฮโดรเจน (H_2) แก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ (CO) แก๊สมีเทน (CH_4) แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ (CO_2) และแก๊สในรูปของสารประกอบไฮโดรคาร์บอนอื่นๆ ซึ่งสามารถนำไปใช้ประโยชน์ได้หลากหลาย เช่น การนำไปใช้เป็นเชื้อเพลิงแก๊สโดยตรง หรือการนำไปสังเคราะห์เป็นผลิตภัณฑ์อื่นๆ เช่น เชื้อเพลิงเหลว และสารเคมีที่สำคัญ เป็นต้น

อย่างไรก็ตามปัญหาที่พบในกระบวนการแก๊สซิฟิเคชันคือ มีทาร์ (tar) ที่เกิดขึ้นและปะปนมากับผลิตภัณฑ์แก๊สในปริมาณมากโดยเฉพาะในกรณีที่ใช้ชีวมวลเป็นสารป้อน เนื่องจากปริมาณสารระเหยได้ในเชื้อเพลิงดังกล่าวมีค่าสูง ทาร์เป็นสาเหตุหนึ่งที่เกิดการกัดกร่อนและอุดตันต่อขนส่งรวมถึงเครื่องปฏิกรณ์ต่างๆ ในระบบ ส่งผลให้ประสิทธิภาพโดยรวมของกระบวนการต่ำลง ซึ่งกระบวนการที่ใช้ในการกำจัดทาร์เชิงเคมีนั้นก็มีหลายกระบวนการ ได้แก่ Cracking Steam reforming และ Dry reforming (Li and Suzuki, 2008) ส่วนตัวเร่งที่นิยมใช้ร่วมกับกระบวนการดังกล่าว ได้แก่ alkali and salts และ stable metal with oxide support (Wang et al., 2008) แม้ว่าจะมีการพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยาเพื่อช่วยลดปริมาณทาร์ในกระบวนการแล้วก็ตาม ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้นั้นก็มีความเหมาะสมกับสภาวะได้สภาวะหนึ่งเท่านั้น จากงานวิจัยที่ผ่านมาพบว่า คุณสมบัติของกระบวนการไพโรไลซิสมีผลต่อองค์ประกอบของทาร์ที่เกิดขึ้น (Ates and Isikdag,

2009) ทำให้ความว่องไวต่อการสลายตัวของทาร์ในกระบวนการรีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำแตกต่างกันด้วย (Devi et al., 2005) ดังนั้นองค์ประกอบและความว่องไวของทาร์เป็นปัจจัยสำคัญต่อประสิทธิภาพการลดทาร์ในกระบวนการแกซิฟิเคชัน

งานวิจัยนี้จึงทำการศึกษาอิทธิพลของอุณหภูมิในกระบวนการไพโรไลซิสต่อการเกิดปฏิกิริยารีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำเชิงเร่งปฏิกิริยาของทาร์จากชีวมวลในเครื่องปฏิกรณ์แบบเบดนิ่งสองชั้นตอน โดยอุณหภูมิในกระบวนการไพโรไลซิสอยู่ในช่วง 400 ถึง 800 องศาเซลเซียส และใช้ชีวมวลสองชนิดในการศึกษา ได้แก่ ไม้กระถินยักษ์และขี้เลื่อย ซึ่งองค์ประกอบของผลิตภัณฑ์แก๊สและทาร์ที่ได้ จะถูกนำไปวิเคราะห์ด้วยเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี (GC) และแก๊สโครมาโทกราฟี-แมสสเปกโทรเมตรี (GC/MS) ตามลำดับ

1.2 วัตถุประสงค์ของการวิจัย

1.2.1 ตรวจสอบปฏิกิริยารีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำเชิงเร่งปฏิกิริยาของทาร์จากชีวมวลในเครื่องปฏิกรณ์แบบเบดนิ่งสองชั้นตอน

1.2.2 ศึกษาอิทธิพลของอุณหภูมิในกระบวนการไพโรไลซิสและชนิดของชีวมวลต่อการเกิดปฏิกิริยารีฟอร์มมิงของทาร์ที่ปลดปล่อยออกมา

1.3 ขอบเขตของการวิจัย

ศึกษาอิทธิพลของอุณหภูมิในกระบวนการไพโรไลซิส และชนิดของชีวมวลในเครื่องปฏิกรณ์แบบเบดนิ่งสองชั้นตอน (two-stage fixed bed reactor) ในระดับการทดลอง (Bench scale)

1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

1.4.1 ได้องค์ความรู้ที่สำคัญจากการศึกษาอิทธิพลของอุณหภูมิในกระบวนการไพโรไลซิสและชนิดของชีวมวลต่อความสามารถในการแตกตัวของทาร์

1.4.2 ได้แนวคิดใหม่ในการออกแบบกระบวนการแกซีฟิเคชันให้สามารถกำจัดทาร์ได้อย่างมีประสิทธิภาพ

1.5 วิธีดำเนินการวิจัย

1.5.1 ค้นคว้าทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับผลของอุณหภูมิต่อผลิตภัณฑ์ต่างๆที่เกิดขึ้น ภายใต้กระบวนการแกซีฟิเคชัน กระบวนการไพโรไลซิส และกระบวนการรีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำ

1.5.2 ศึกษาวิธีการใช้เครื่องมือวิเคราะห์ที่เกี่ยวข้องกับงานวิจัย

1.5.3 ศึกษาสมบัติทางกายภาพและทางเคมีของชีวมวลที่นำมาใช้ในงานวิจัยด้วยเครื่องมือวิเคราะห์ต่างๆ

1.5.4 ศึกษาวิธีการทดลอง ออกแบบและสร้างเครื่องปฏิกรณ์แบบเบดนิ่งสองชั้นตอนรวมไปถึงวางแผนในการทดลอง

1.5.5 ศึกษาผลของอุณหภูมิต่อพฤติกรรมการสลายตัวทางความร้อนของไม้กระถินยักษ์ และชี้เลื้อยในกระบวนการไพโรไลซิส โดยการนำผลิตภัณฑ์แก๊ส ทาร์ และซาร์ ที่ได้ไปวิเคราะห์ด้วยเทคนิคต่างๆ

1.5.6 ศึกษาผลของอุณหภูมิต่อการเกิดปฏิกิริยารีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำทั้งในกรณีที่ใช้ตัวเร่งและไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาของทาร์ที่เกิดจากชีวมวลทั้งสองชนิด

1.5.7 ศึกษาผลของชนิดชีวมวลต่อปริมาณและองค์ประกอบของผลิตภัณฑ์ที่ได้ ที่อุณหภูมิต่างๆ

1.5.8 วิเคราะห์ สรุปและวิจารณ์ผลการทดลอง

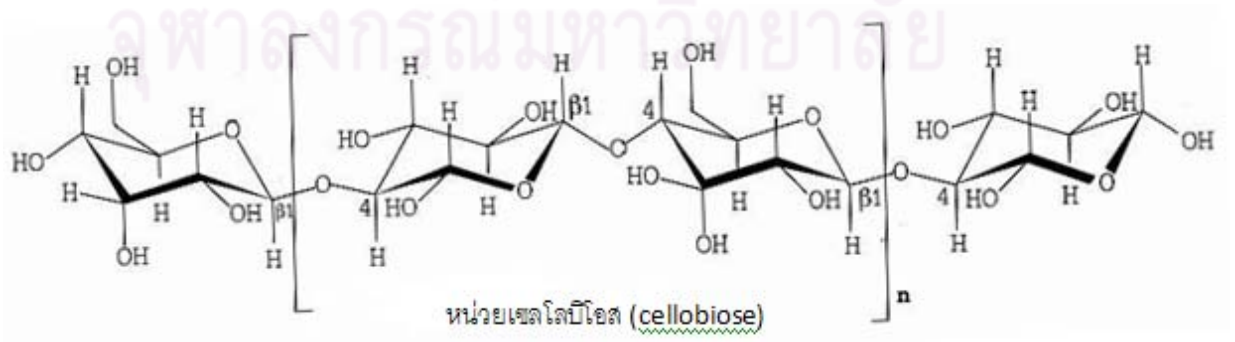
บทที่ 2 เอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

2.1 ชีวมวล (Biomass)

ชีวมวล คือ สารอินทรีย์ที่เป็นแหล่งกักเก็บพลังงานจากธรรมชาติและสามารถนำมาใช้ผลิตพลังงานได้ เช่น เศษวัสดุเหลือใช้ทางการเกษตร หรือกากจากระบวนการผลิตในอุตสาหกรรม การเกษตร เช่น แกลบ ชานอ้อย เศษไม้ กากปาล์ม กากมันสำปะหลัง ชังข้าวโพด กาบและกะลามะพร้าว เป็นต้น นอกจากนี้ยังรวมถึงพืชในกลุ่มของไม้โตเร็วที่ปลูกเพื่อใช้เป็นแหล่งผลิตพลังงานโดยตรง เช่น กระจินยักษ์ กระจินณรงค์ กระจินเทพา กระจินลูกผสม และยูคาลิปตัส เป็นต้น ชีวมวลประเภทไม้ (woody biomass) เป็นกลุ่มมีความหลากหลายของคุณสมบัติมากที่สุด โดยทางชีววิทยา ไม้ต้นแบ่งได้เป็นไม้เนื้ออ่อน (softwood) และไม้เนื้อแข็ง (hardwood) ซึ่งเป็นแบบ อนิโซทรอปิก (anisotropic) ที่มีคุณสมบัติขึ้นกับทิศทางของเนื้อไม้ และแบบไฮโกรสโกปิก (hygroscopic) ที่รับและสูญเสียความชื้นได้

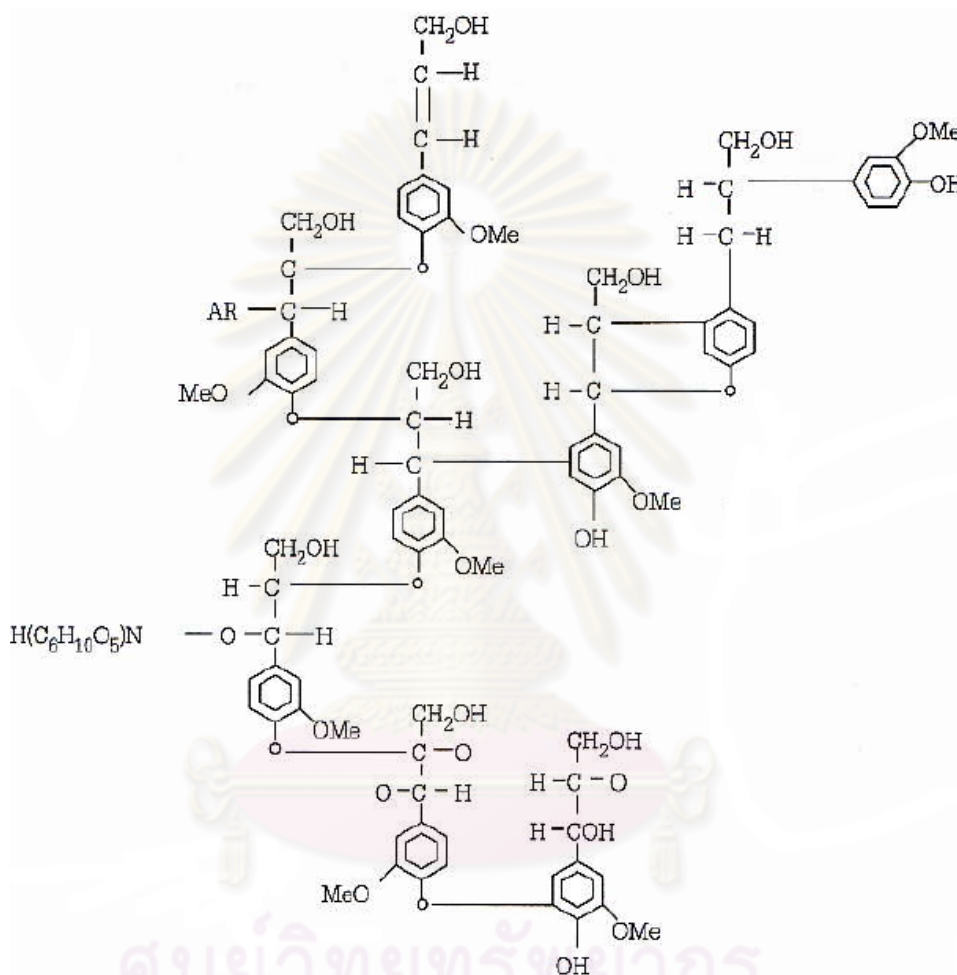
2.1.1 ส่วนประกอบของชีวมวล

ชีวมวลประกอบด้วยเซลลูโลส (cellulose) เฮมิเซลลูโลส (hemicellulose) ลิกนิน (lignin) และสารสกัดบางจำพวก (extractives) ซึ่งสร้างขึ้นจากกลุ่มโมเลกุลขนาดใหญ่ เซลลูโลสและเฮมิเซลลูโลสรวมกลุ่มกัน เรียกว่า โฮโลเซลลูโลส (holocellulose) ซึ่งเป็นส่วนประกอบหลักของผนังเซลล์ของเส้นใยไม้ เซลลูโลสเกิดจากหน่วยของเซลโลบิโอสหลายหน่วยต่อกันเข้าไปซ้ำมา ดังแสดงในรูปที่ 2.1



รูปที่ 2.1 โครงสร้างของเซลลูโลส (นคร ทิพยาวงค์, 2552)

ขณะที่ไฮมิเซลลูโลสเกิดจากการผสมผสานกันของหน่วยต่างๆ ของเฮกโซสและเพนโตสซึ่งมีระดับพอลิเมอไรเซชันอยู่ระหว่าง 15-14,000 ส่วนลิกนินนั้นเกิดจากการต่อข้ามเชื่อมกันของกลุ่มพอลิเมอร์สามมิติซึ่งเป็นโครงสร้างพื้นฐานดังแสดงในรูปที่ 2.2



รูปที่ 2. 2 โครงสร้างของลิกนิน (นคร ทิพยาวงศ์, 2552)

เป็นที่น่าสนใจว่าสารประกอบไฮโดรเซลลูโลสที่เป็นกลุ่มอะลิฟาติกที่มีอะตอมออกซิเจนร่วมจะพบเป็นส่วนใหญ่ในมวลเนื้อไม้ แต่ไม่พบสารประกอบอะโรมาติกเลย ไฮโดรเซลลูโลสเหล่านี้มีกลุ่มฟังก์ชันนัล (functional group) สำคัญ คือ ไฮดรอกซิล (-OH) และเมทานอล (-CH₂OH) แต่ในลิกนิน กลับพบกลุ่มของวงแหวนเบนซีนอยู่ โดยสารประกอบอะโรมาติกเหล่านี้พบว่าเกิดเป็นหน่วยเดี่ยวไม่ได้รวมกันเป็นกลุ่มก้อนใหญ่เหมือนกับในเชื้อเพลิงฟอสซิล กลุ่มฟังก์ชันนัลหลักในลิกนิน คือ เมทอกซี (-OCH₃) โดยมีกลุ่มไฮดรอกซิลและเมทานอลอยู่บ้างเล็กน้อย สำหรับส่วนที่เป็นสารสกัด

จะมีโครงสร้างของอะดิฟาทิกและอะโรมาติกที่มีความไวต่อการเกิดปฏิกิริยากับธาตุอื่นๆ เช่น ไนโตรเจน สำหรับชีวมวลในกลุ่มของพืชพลังงานที่สำคัญ มักมีองค์ประกอบพื้นฐานดังแสดงในตารางที่ 2.1

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

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

2.1.2 ค่าความร้อน

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

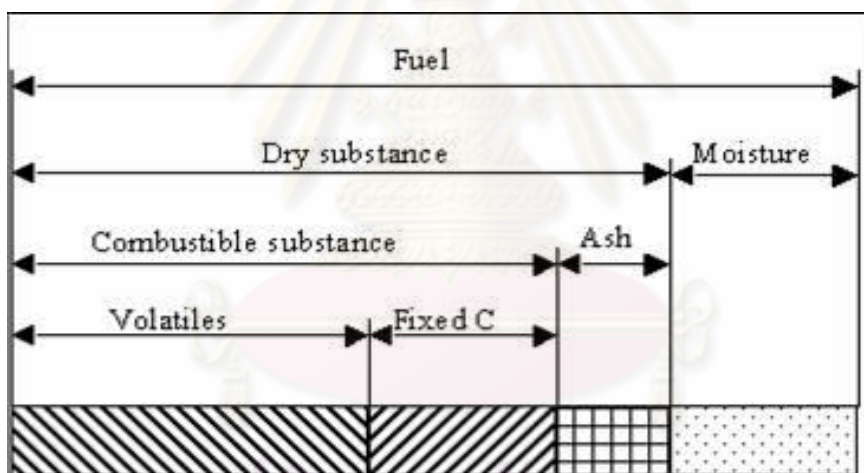
ในการหาค่าความร้อนมักจะหาจากการทดลองโดยใช้บอมบ์แคลอรีมิเตอร์ ค่าความร้อนของชีวมวลขึ้นอยู่กับองค์ประกอบและคุณสมบัติของเชื้อเพลิงในรูปของสัดส่วนคาร์บอน (C) ไฮโดรเจน (H) ออกซิเจน (O) ไนโตรเจน (N) และกำมะถัน (S) หรือในรูปของสัดส่วนคาร์บอนคงตัว (FC) สารระเหย (VM) ความชื้น (MC) และเถ้า หรือได้จากการใช้สูตรอย่างง่ายคำนวณ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

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

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

2.1.3 การวิเคราะห์แบบประมาณและแบบแยกธาตุ

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



รูปที่ 2.3 องค์ประกอบของชีวมวล (biomass composition)

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

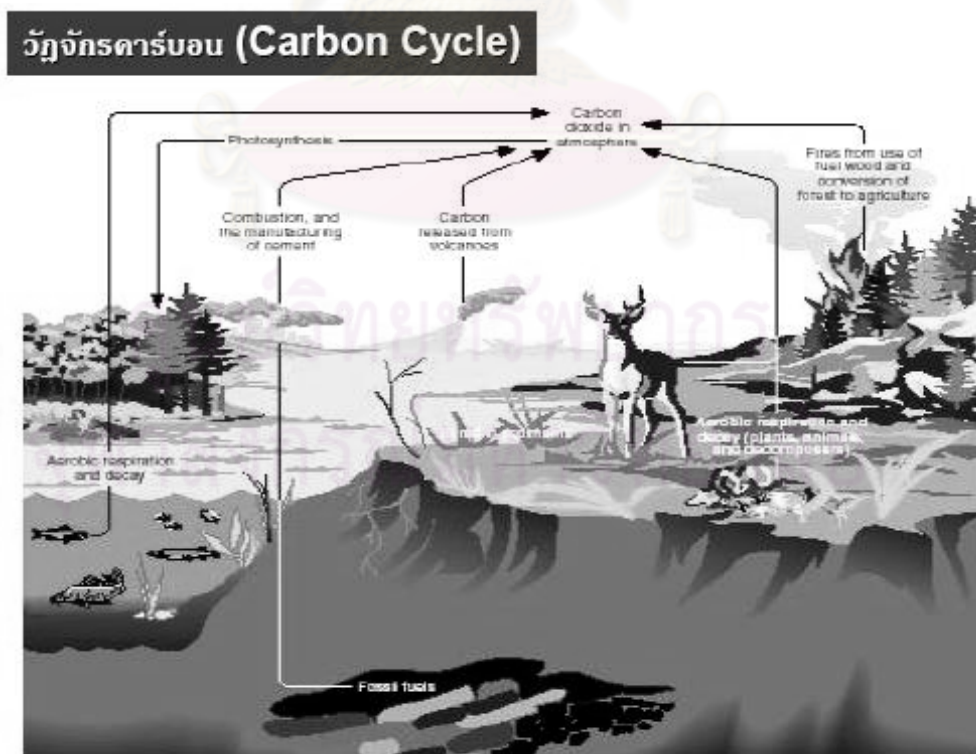
2.1.3.2 ส่วนที่เผาไหม้ได้ (combustible substance) จะแบ่งออกเป็น 2 ส่วนคือ สารระเหย (volatiles matter) และคาร์บอนคงที่ (fixed carbon) โดยสารระเหย คือ ส่วนที่เผาไหม้ง่าย

สลายตัวเมื่อได้รับความร้อนในที่ที่ไม่มีอากาศ ดังนั้นชีวมวลที่มีค่าสารระเหยสูงแสดงว่าติดไฟได้ง่าย ส่วนคาร์บอนคงที่นั้น เป็นคาร์บอนที่อยู่ในรูปของแข็ง

2.1.3.3 ส่วนที่เผาไหม้ไม่ได้ หรือขี้เถ้า (ash) เมื่อชีวมวลถูกเผาไหม้อย่างสมบูรณ์แล้วจะมีเนื้อสารบางส่วนที่ไม่สามารถเผาไหม้ได้นั้น คือขี้เถ้า โดยชีวมวลแต่ละประเภทนั้นจะมีสัดส่วนของปริมาณขี้เถ้าในชีวมวลแตกต่างกัน

2.1.4 การนำชีวมวลมาเป็นแหล่งพลังงาน

การนำชีวมวลมาใช้เป็นพลังงานทดแทน เนื่องจากกระบวนการผลิต และการนำพลังงานมาใช้ทั้งในรูปของการผลิตกระแสไฟฟ้า และในรูปของอุตสาหกรรมเคมีนั้นไม่ยุ่งยากและค่าใช้จ่ายในการผลิตไม่สูงนักเมื่อเปรียบเทียบกับ การนำพลังงานทดแทนชนิดอื่นมาใช้ นอกจากนี้การช่วยเพิ่มมูลค่าของผลผลิตทางการเกษตรให้กับเกษตรกรของประเทศแล้ว ข้อดีอีกข้อหนึ่งที่สำคัญคือพลังงานจากชีวมวลนั้นเป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อมอันเนื่องมาจากช่วยลดการปลดปล่อยแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ออกสู่ชั้นบรรยากาศโลกได้โดยวัฏจักรคาร์บอน ซึ่งแสดงได้ดังรูปที่ 2.4



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

เนื่องจากชีวมวลนั้นสามารถดึงแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ในบรรยากาศ ซึ่งมาจากหลายแหล่ง เช่น การหายใจของคนและสัตว์ การย่อยสลายอินทรีย์สารของแบคทีเรีย การเกิดไฟฟ้า การเผาไหม้เชื้อเพลิงจากซากดึกดำบรรพ์และโรงงานอุตสาหกรรม เป็นต้น มาใช้ในการเจริญเติบโต และเปลี่ยนเป็นคาร์บอนคงตัว (fixed carbon) โดยผ่านกระบวนการสังเคราะห์แสง (photosynthesis) ได้ภายในระยะเวลาอันสั้น จึงทำให้สามารถลดปริมาณแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ในบรรยากาศลงได้ อีกทั้งยังสามารถนำชีวมวลมาใช้เป็นเชื้อเพลิงในปริมาณมากๆ ได้อย่างต่อเนื่อง

ปฏิกิริยาสังเคราะห์แสง (photosynthesis)



2.1.5 การผลิตชีวมวลในประเทศไทย

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

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

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

2.1.5.1 กระถินยักษ์

กระถินยักษ์ *leucaena lencocephala* (lam.) de wit เป็นไม้ขนาดกลางไม่ผลัดใบ ลำต้นเรียบสีน้ำตาลแดง กระจุกมีสีเหลืองอ่อนเกือบขาว แก่นมีสีน้ำตาลแดง เปลือกบาง เนื้อไม้เป็นเส้นตรง เลื่อยได้ ตบแต่งได้ง่าย เนื้อไม้ใช้ในการก่อสร้างได้ดี มีรอบตัดพินสั้น อายุ 5 - 6 ปี ก็สามารถนำมาใช้ประโยชน์ได้ดีในการทำเสา รั้ว ฟืน ถ่าน จนถึงการทำเยื่อกระดาษ จากการทดลองในต่างประเทศพบว่า ถ่านที่ทำจากไม้กระถินยักษ์ ให้ความร้อนสูงประมาณ 7,000 แคลอรีต่อกิโลกรัม เทียบเท่ากับประมาณ 70 % ของน้ำมันเตา ถ้าพิจารณาในแง่ของการปลูกป่าเพื่อใช้เป็นเชื้อเพลิงแล้ว จะเห็นได้ว่าการปลูกป่ากระถินยักษ์ จะช่วยแก้ปัญหาพลังงานน้ำมันเชื้อเพลิงที่กำลังขาดแคลนในอนาคตได้เป็นอย่างดี นอกจากนี้ใบกระถินยักษ์สามารถใช้เป็นอาหารสัตว์ได้อีกด้วย เนื่องจากมีคุณค่าทางอาหารสูง แต่หากให้เป็นอาหารสัตว์ติดต่อกันเป็นเวลานานจะทำให้สัตว์ขุ่นรังและหยุดเจริญเติบโตได้เนื่องจากมีสาร mimosine นอกจากนี้ กระถินยักษ์เป็นพืชตระกูลถั่ว จึงสามารถปลูกเพื่อบำรุงดินได้ ในต่างประเทศมีรายงานว่า บักเตวีในปมรากสามารถตรึงไนโตรเจนได้มากกว่า 5,000 กิโลกรัมต่อพื้นที่ 1 เฮกแตร์ ดังนั้น การปลูกป่ากระถินยักษ์จะช่วยปรับปรุงป่าที่เสื่อมโทรมให้กลับเป็นสภาพป่าที่อุดมสมบูรณ์ได้ เพราะกระถินยักษ์เติบโตเร็ว มีความทนทานต่อสภาพแวดล้อมและช่วยในการปรับปรุงดิน และในแง่ของเกษตรกรรวมการปลูกพืชระหว่างต้นกระถินยักษ์ก็จะช่วยให้พืชเจริญเติบโตได้ดีอีกด้วย (greencoun : online)

2.1.5.2 ชี๊ไล้อย

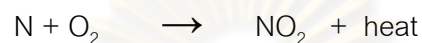
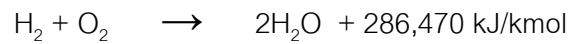
ชี๊ไล้อย คือ ผงไม้ที่เกิดจากการตัดไม้ด้วยเลื่อยหรือเกิดจากการตัดไม้ด้วยกระดาษทรายหรือเครื่องขัดโดยอาจนำไปบดให้ละเอียดก่อนนำไปใช้ประโยชน์ อาทิเช่น ใช้ในอุตสาหกรรมเยื่อกระดาษ ทำปุ๋ยหมัก ใช้ในการเพาะเห็ด และในแง่ของเชื้อเพลิงใช้ทำถ่านอัดแท่ง นอกจากนี้ อาจนำมาใช้เป็นสารเสริมแรงในพอลิเมอร์เพื่อใช้เป็นวัสดุทดแทนไม้ เป็นต้น (tisi : online)

2.2 เทคโนโลยีในการแปรรูปชีวมวล

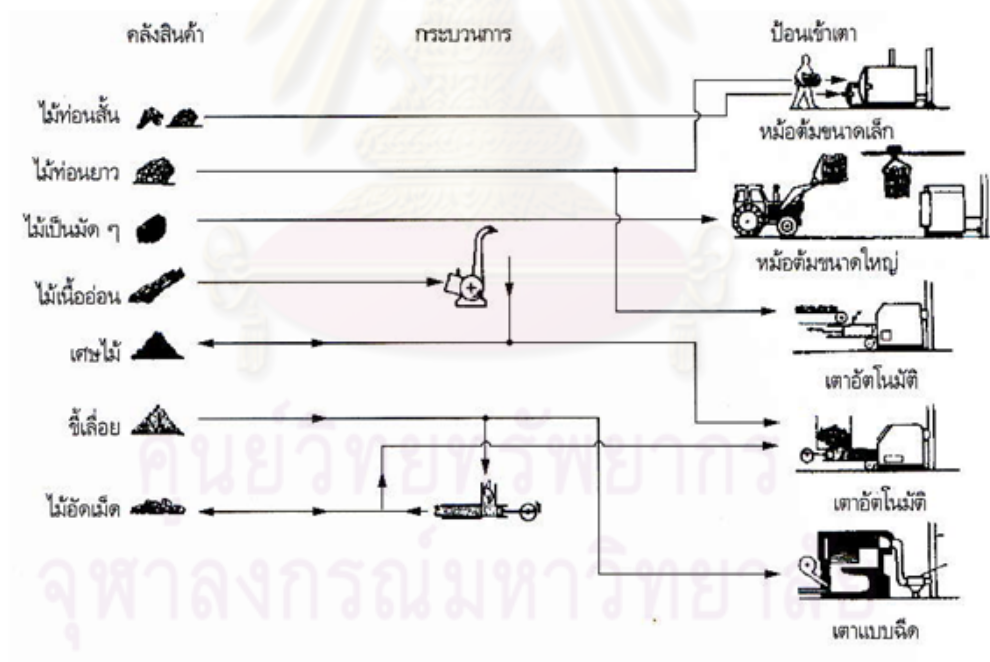
เทคโนโลยีที่ใช้ในการแปรรูปชีวมวลที่ได้รับความนิยมในปัจจุบันเพื่อปรับปรุงคุณภาพให้มีคุณค่ามากขึ้นกว่าเดิมนั้นสามารถจำแนกได้ 2 เทคโนโลยีหลักๆ คือ กระบวนการเปลี่ยนองค์ประกอบทางเคมีโดยวิธีชีวเคมี (biochemical conversion process) และกระบวนการเปลี่ยนองค์ประกอบทางเคมีโดยใช้พลังงานความร้อน (thermochemical conversion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

2.2.1 กระบวนการเผาไหม้ (combustion)

กระบวนการเผาไหม้ คือ กระบวนการเผาไหม้เชื้อเพลิงชีวมวลแข็งให้กลายเป็นพลังงานในรูปของความร้อนภายใต้สภาวะที่มีออกซิเจนหรืออากาศเพียงพอ โดยปฏิกิริยาหลักที่เกิดขึ้นจากกระบวนการนี้แสดงได้ดังสมการต่อไปนี้



พฤติกรรมของการเผาไหม้ของเชื้อเพลิงชีวมวลขึ้นอยู่กับคุณสมบัติทางเคมีและโครงสร้างทางกายภาพของวัสดุ ซึ่งสามารถปรับปรุงได้โดยการเตรียมสภาพก่อนป้อนเข้าเตา เช่น การบด การตัด การอัด และการทำให้เป็นก้อน ดังแสดงในรูปที่ 2.5



รูปที่ 2.5 การเก็บและเตรียมชีวมวลก่อนป้อนเข้าเตา (นคร ทิพย์าวงศ์, 2552)

อย่างไรก็ตามกระบวนการเผาไหม้นั้นจำเป็นต้องติดตั้งระบบดักจับแก๊สพิษ เช่น สารประกอบจำพวก NO_x และ SO_x จากกระบวนการเผาไหม้ก่อนปล่อยสู่บรรยากาศ

2.2.2 กระบวนการไพโรไลซิส (pyrolysis)

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

กระบวนการทางเคมีกายภาพระหว่างไพโรไลซิสเป็นดังนี้(Mohan, Pittman, and Steele, 2006)

1. การถ่ายเทความร้อนจากแหล่งความร้อนไปยังชีวมวล เพื่อเพิ่มอุณหภูมิข้างในชีวมวลให้สูงขึ้น
2. การเริ่มเกิดปฏิกิริยาไพโรไลซิสขั้นต้น มีการปล่อยไอสารระเหย และเกิดเป็นถ่าน
3. การไหลของสารระเหยร้อนผ่านเนื้อชีวมวลที่ยังเย็นอยู่ ทำให้เกิดการถ่ายเทความร้อนระหว่างกัน
4. การควบแน่นของไอสารระเหยโมเลกุลใหญ่บางส่วนในเนื้อชีวมวลที่ยังเย็นอยู่ และตามด้วยการเกิดปฏิกิริยาไพโรไลซิสขั้นที่สองที่สามารถเปลี่ยนสารระเหยขั้นต้นเป็นน้ำมันดิบ
5. การเกิดปฏิกิริยาไพโรไลซิสขั้นที่สองแบบเร่งปฏิกิริยาด้วยตัวเองไปพร้อมกับการเกิดปฏิกิริยาไพโรไลซิสขั้นต้น มีการแข่งขันแย่งสารตั้งต้นในการเกิดปฏิกิริยา
6. การแตกตัวทางความร้อนเพิ่มขึ้น มีปฏิกิริยาร่วมเกิดขึ้น เช่น ปฏิกิริยารีฟอร์มมิงแก๊ส ปฏิกิริยาเปลี่ยนโมเลกุลของแข็งเป็นแก๊สดำด้วยน้ำ ปฏิกิริยาการรวมตัวของสารอนุโมล ปฏิกิริยาการไถ่ล้าง ซึ่งขึ้นอยู่กับเวลา อุณหภูมิ และความดัน

2.2.2.1 ประเภทของกระบวนการไพโรไลซิส

- ไพโรไลซิสแบบช้า

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

- ไพโรไลซิสแบบเร็ว

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

2.2.2.2 กลไกการไพโรไลซิสองค์ประกอบชีวมวล

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

- การไพโรไลซิสเซลลูโลส

ที่ผ่านมาได้มีการศึกษาไพโรไลซิสของเซลลูโลสอย่างกว้างขวาง ปฏิกิริยาไพโรไลซิสของเซลลูโลสเป็นแบบดูดความร้อน และพบว่าเมื่อเซลลูโลสได้รับความร้อนถึงที่อุณหภูมิ 250 องศาเซลเซียส จะเกิดการลดลงของระดับความเป็นพอลิเมอร์ กระบวนการไพโรไลซิสเกิดขึ้นช้าๆ และได้ น้ำ คาร์บอนไดออกไซด์ และคาร์บอนมอนอกไซด์ และเศษกากถ่านออกมาเป็นผลิตภัณฑ์ที่อุณหภูมิสูงกว่า 250 องศาเซลเซียส เซลลูโลสจะเริ่มย่อยสลายทางความร้อนเร็วขึ้น ได้เป็นน้ำมันดินที่ควบแน่นได้และแก๊สต่างๆออกมา เหลือแต่กากถ่านไว้ เซลลูโลสเกิดการแตกตัวทางความร้อนในช่วงอุณหภูมิ 240 ถึง 350 องศาเซลเซียสได้แอนไฮโดรเซลลูโลส (anhydrocellulose) และเลโวกลูโคแซน (levoglucosan) ที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส กระบวนการไพโรไลซิสของเซลลูโลสจะเกิดขึ้นรวดเร็วมากขึ้นไปอีก และที่มากกว่า 500 องศาเซลเซียส สารระเหยที่ปล่อยออกมาจะเริ่มถูกย่อยสลายทางความร้อนได้เป็นสถานะแก๊ส

- การไพโรไลซิสเฮมิเซลลูโลส

เมื่อเปรียบเทียบกับเซลลูโลส ปฏิกิริยาไพโรไลซิสของเฮมิเซลลูโลสเป็นแบบคายความร้อน การไพโรไลซิสเฮมิเซลลูโลสเริ่มเกิดขึ้นที่อุณหภูมิต่ำกว่า ในช่วงอุณหภูมิ 200 ถึง 260 องศาเซลเซียส และสามารถเกิดขึ้นได้ในช่วงอุณหภูมิที่กว้างกว่ามาก และได้เป็นผลิตภัณฑ์ที่มีถ่านชาร์และน้ำมันดินน้อยกว่าเซลลูโลส เฮมิเซลลูโลสส่วนใหญ่จะไม่แตกตัวออกเป็นกลุ่มเลโวกลูโคแซนมาก กรดแอสติกที่ออกมาช่วงไพโรไลซิสของชีวมวลจะมีส่วนในการช่วยลดกลุ่มอะเซทิล (deacetylation) ของเฮมิเซลลูโลส เฮมิเซลลูโลสของไม้เนื้อแข็งจะมีไซแลนมากและกลูโคแมนแนน (glucomannan) น้อย ในขณะที่เฮมิเซลลูโลสของไม้เนื้ออ่อนจะมีไซแลนน้อยและกาแลคโตกลูโคแมนแนนมาก

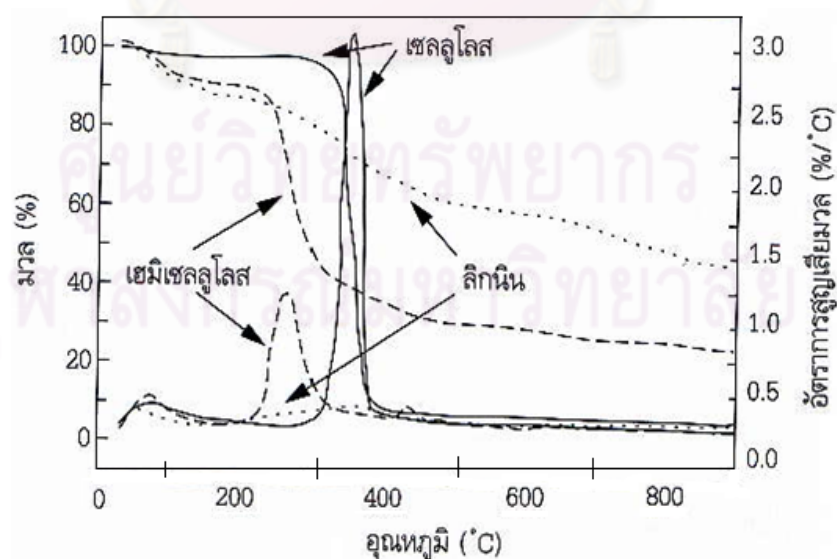
- การไพโรไลซิสลิกนิน

คุณสมบัติทางกายภาพและทางเคมีของลิกนินขึ้นอยู่กับวิธีการแยกเอาลิกนินออกมาซึ่งอาจทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงหรือเริ่มแตกตัวไปบางส่วนได้ การแตกตัวทางความร้อนของลิกนินอิสระ จึงอาจจะแตกต่างจากลิกนินที่อยู่ในเนื้อชีวมวล แต่อย่างไรก็ตาม ลักษณะพฤติกรรมควรจะบ่งชี้ไปในแนวทางที่คล้ายกันได้ ลิกนินถือว่าเป็นองค์ประกอบที่เสถียรที่สุดของชีวมวล แตก

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

- การไพโรไลซิสชีวมวล

พฤติกรรมของชีวมวลระหว่างที่เกิดการไพโรไลซิสขึ้นอยู่กับพฤติกรรมขององค์ประกอบหลักของชีวมวล จากรูปที่ 2.6 แสดงถึงการวิเคราะห์ด้วยเครื่อง thermogravimetry analyzer (TGA) ขององค์ประกอบของชีวมวล ผลิตภัณฑ์จากการไพโรไลซิสของชีวมวลมาจากการรวมกันแบบเชิงเส้นของผลิตภัณฑ์จากการไพโรไลซิสแต่ละองค์ประกอบแยกกัน โดยเซลลูโลสและเฮมิเซลลูโลสเป็นแหล่งหลักของการเกิดสารระเหยและน้ำมันดิน ในขณะที่ลิกนินเป็นแหล่งหลักของการเกิดถ่านชาร์ ชีวมวลจะสลายตัวออกเป็นผลิตภัณฑ์ปฏิกิริยาต่างๆ พร้อมกัน ถ่านชาร์เป็นผลิตภัณฑ์ที่มาจาก การแตกตัวในปฏิกิริยาปฏิกิริยาปฏิกิริยาและจากปฏิกิริยาขั้นสอง

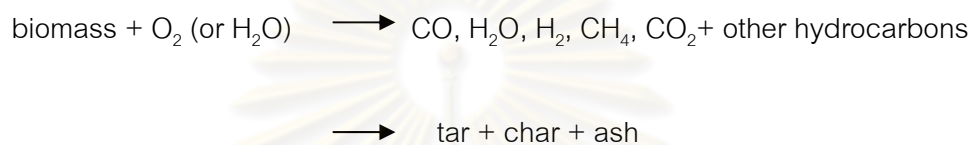


รูปที่ 2. 6 การสูญเสียขององค์ประกอบชีวมวลแต่ละชนิดในการไพโรไลซิสที่อุณหภูมิต่างๆ

(นคร ทิพย์าวงศ์, 2552)

2.2.3 กระบวนการแกซีฟิเคชัน (gasification)

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



สำหรับแก๊สเชื้อเพลิงที่ผลิตได้นั้นมีองค์ประกอบหลักคือ แก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ (CO), แก๊สไฮโดรเจน (H₂), แก๊สมีเทน (CH₄) และแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ (CO₂) ซึ่งแก๊สเชื้อเพลิงที่ได้สามารถนำไปใช้เป็นเชื้อเพลิงในการเผาไหม้ (direct burn), เชื้อเพลิงในเครื่องยนต์ (gas engine) เพื่อผลิตไฟฟ้า ตลอดจนสามารถนำไปเปลี่ยนรูปด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นผลิตภัณฑ์ต่างๆ เช่น เมทานอล (methanol) ดีเอ็มอี (DME) หรือไดเมทิล อีเทอร์ (dimethyl ether) และสารเคมีอื่นๆ ได้ ซึ่งกระบวนการของแกซีฟิเคชันนั้นสามารถจำแนกโซนของการเกิดปฏิกิริยาต่างๆ ตามปฏิกิริยาเคมีและความแตกต่างของอุณหภูมิในกระบวนการได้เป็น 4 โซน ดังแสดงในรูปที่ 2.7



รูปที่ 2.7 โซนของการเกิดปฏิกิริยาต่างๆของกระบวนการแกซีฟิเคชัน

(greenfieldspower : online)

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



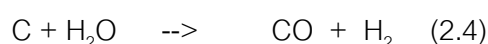
2.2.3.2 โซนผลิตถ่าน (pyrolysis or distillation zone) บริเวณนี้จะเกิดการสลายสารอินทรีย์ในเชื้อเพลิง โดยความร้อนที่ใช้ได้จากบริเวณรีดักชัน อุณหภูมิในบริเวณนี้สูงประมาณ 200-500 องศาเซลเซียส ทำให้อินทรีย์สารที่มีอยู่เกิดการสลายตัวได้น้ำมันดิน (tar) ถ่าน (charcoal) และแก๊สต่างๆ เล็กน้อย ดังสมการ



2.2.3.3 โซนการเผาไหม้ (combustion or oxidation zone) บริเวณนี้จะเกิดปฏิกิริยาเคมีระหว่างออกซิเจนในอากาศหรือไอน้ำกับวัตถุดิบ เนื่องจากเกิดการสัมผัสโดยตรง ทำให้ได้คาร์บอนไดออกไซด์ (CO_2) และไอน้ำ (H_2O) ดังสมการ



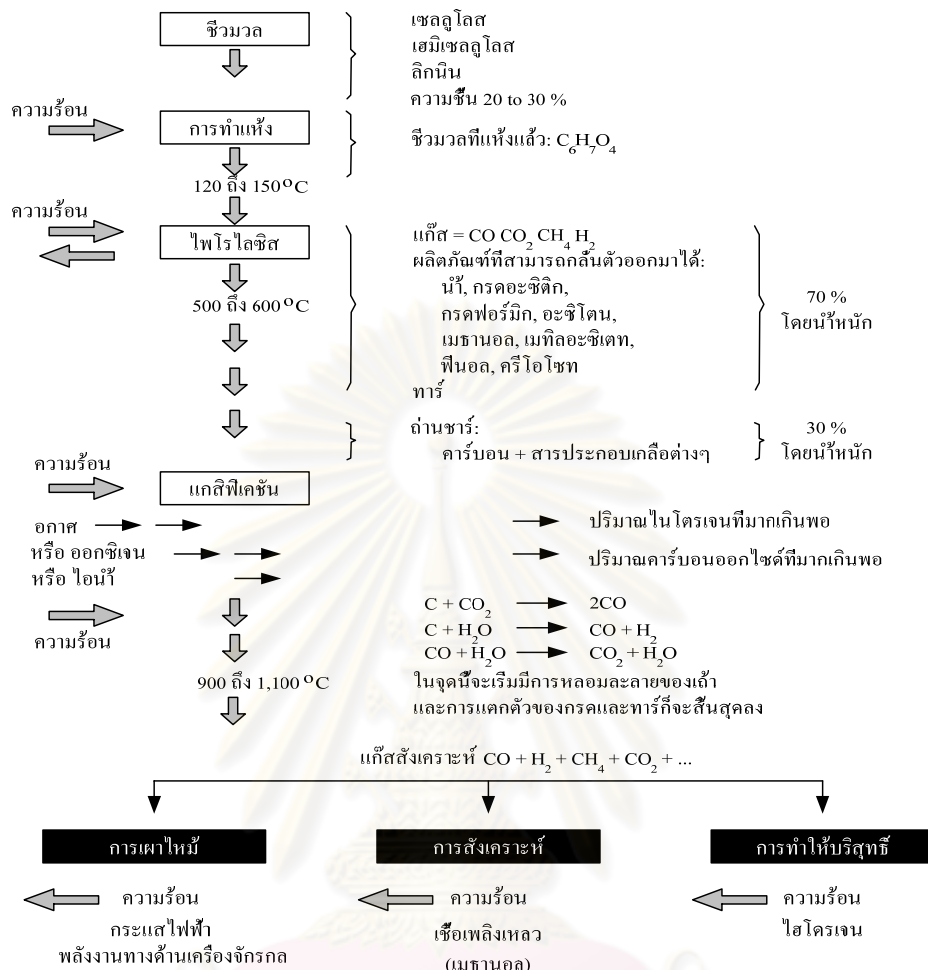
2.2.3.4 โซนปฏิกิริยาก่อเกิดแก๊ส (reduction zone) โดยแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ (CO_2) และไอน้ำ (H_2O) ที่เกิดขึ้น จะไหลเข้าสู่โซนนี้ และเกิดปฏิกิริยารีดักชัน (reduction reaction) ดังสมการ อุณหภูมิในโซนนี้ประมาณ 500-900 องศาเซลเซียส





โดยปฏิกิริยาในสมการที่ 2.3 เรียกว่า boudouard reaction และปฏิกิริยาในสมการที่ 2.4 เรียกว่า water gas reaction เป็นปฏิกิริยาดูดความร้อนเกิดขึ้นที่อุณหภูมิ 600 ถึง 900 องศาเซลเซียส ทั้งนี้แก๊สผลิตภัณฑ์ที่ได้จากสมการที่ 2.3 และ 2.4 เป็นแก๊สเชื้อเพลิงที่สามารถเผาไหม้ได้ ประสิทธิภาพของกระบวนการนี้จึงขึ้นอยู่กับปริมาณแก๊สผลิตภัณฑ์ทั้งคู่ ส่วนสมการที่ 2.5 เกิดขึ้นที่อุณหภูมิต่ำประมาณ 500 ถึง 600 องศาเซลเซียส ปฏิกิริยานี้มีความสำคัญเพราะทำให้ส่วนผสมของไฮโดรเจนมีมากขึ้น มีผลทำให้แก๊สมีค่าพลังงานความร้อนสูงขึ้น ถ้าไอน้ำมีมากขึ้นอาจทำปฏิกิริยากับแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ ทำให้เกิดแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ (CO_2) และแก๊สไฮโดรเจน (H_2) ดังสมการที่ 2.6 โดยทั่วไปเรียกว่า water-gas shift reaction ทำให้ได้ปริมาณแก๊สไฮโดรเจนเพิ่มมากขึ้น แต่อย่างไรก็ตามอาจทำให้ค่าความร้อนของแก๊สที่ได้ลดลงเนื่องจากปริมาณแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์เพิ่มขึ้น ส่วนสมการที่ 2.7 เป็นปฏิกิริยาดูดความร้อน เกิดขึ้นที่อุณหภูมิประมาณ 500 องศาเซลเซียส ได้แก๊สมีเทนปริมาณเล็กน้อย ซึ่งเกิดจากปฏิกิริยาเมทาเนชัน (methanation) ดังนั้นปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นในบริเวณรีดักชันนี้จะเป็นตัวกำหนดองค์ประกอบของแก๊สเชื้อเพลิง โดยปัจจัยหลักที่จะกำหนดการเกิดปฏิกิริยาดังกล่าวคือ อุณหภูมิและระยะเวลาภายในเครื่องปฏิกรณ์ เช่น ถ้าเวลาในบริเวณโซนการเผาไหม้ (combustion or oxidation zone) ของเครื่องปฏิกรณ์น้อยเกินไปหรืออุณหภูมิต่ำเกินไป จะส่งผลให้โมเลกุลขนาดกลางไม่เกิดการสันดาปและหลุดออกไปเกิดการควบแน่นที่บริเวณโซนปฏิกิริยา (reduction zone) ก่อให้เกิดน้ำมันทาร์ (tar) นอกจากนี้ปัจจัยอื่นๆที่กำหนดสัดส่วนองค์ประกอบของแก๊สเชื้อเพลิง เช่น ชนิดของชีวมวล และเครื่องปฏิกรณ์ เป็นต้น

อย่างไรก็ตาม เมื่อพิจารณากระบวนการไพโรไลซิสและกระบวนการแกซิฟิเคชันแล้ว จะพบว่า กระบวนการไพโรไลซิสนั้นเกิดขึ้นได้เร็วกว่ากระบวนการแกซิฟิเคชัน ซึ่งสามารถแสดงได้ดังรูปที่ 2.8



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

2.3 ผลิตภัณฑ์ที่ได้จากกระบวนการแก๊สไฟเคชัน

ผลิตภัณฑ์หลักที่ได้จากกระบวนการแก๊สไฟเคชันมี 3 ประเภทคือ ผลิตภัณฑ์ที่เป็นของแข็ง ผลิตภัณฑ์ที่เป็นของเหลว และผลิตภัณฑ์ที่เป็นแก๊ส

2.3.1 ผลิตภัณฑ์ที่เป็นของแข็ง

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

เชื้อเพลิงให้หม้อไอน้ำ การเผาอิฐ การอบแห้งผลิตภัณฑ์ทางการเกษตร โรงงานผลิตหินปูนและซีเมนต์ รวมไปถึงการใช้ในโรงงานถลุงเหล็กและทองแดง เพราะไม่ก่อให้เกิดปัญหาผลกระทบต่อสภาพแวดล้อมจากกลิ่นหรือควันที่เกิดจากสารระเหยและสารประกอบพวกไนโตรเจนและกำมะถัน

2.3.2 ผลิตภัณฑ์ที่เป็นของเหลว

ส่วนแรกประกอบด้วยน้ำและสารประกอบที่ละลายน้ำได้ และอีกส่วนหนึ่งเป็นทาร์ โดยองค์ประกอบของทาร์นั้นมักเป็นสารประกอบไฮโดรคาร์บอนที่หลากหลาย โมเลกุลของทาร์จะมีองค์ประกอบของธาตุคาร์บอนตั้งแต่ C₅ ถึง C₄₀ ประกอบเป็นโครงสร้างของสารเคมีต่างๆมากมาย อย่างไรก็ตามสามารถจำแนกทาร์เหล่านี้ ออกเป็นกลุ่มใหญ่ๆ ได้ 5 กลุ่ม ดังตารางที่ 2.2

ตารางที่ 2. 2 องค์ประกอบของทาร์แต่ละกลุ่ม (Devi et al., 2005)

List of tar compounds that are considered for different tar classes

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

- สมบัติทางเคมีของทาร์

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

2.3.3 ผลิตภัณฑ์ที่เป็นแก๊ส

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

2.4 การทำความสะอาดผลิตภัณฑ์ที่ได้จากกระบวนการแกซีฟิเคชัน

การติดตั้งระบบทำความสะอาดผลิตภัณฑ์จากกระบวนการแกซีฟิเคชัน นับเป็นขั้นตอนที่มีความสำคัญอย่างยิ่งก่อนนำผลิตภัณฑ์แก๊สมาใช้เป็นเชื้อเพลิง เนื่องจากเป็นการกำจัดและป้องกันปัญหาด้านมลภาวะที่อาจเกิดขึ้น อีกทั้งยังเป็นการช่วยเพิ่มประสิทธิภาพของระบบและลดปัญหาการเสียหายของอุปกรณ์ที่ใช้ในกระบวนการอันเนื่องมาจากการกัดกร่อนของสารเจือปนต่างๆ เช่น อนุภาคของแข็ง แก๊สกรด และทาร์ เป็นต้น

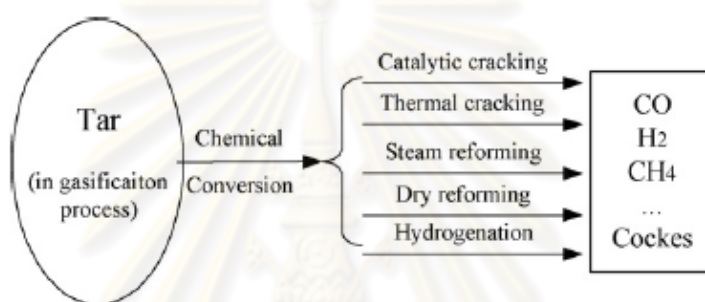
2.4.1 เทคโนโลยีการทำความสะอาดแก๊สร้อน (hot gas cleaning technologies)

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

ของแข็งแก๊สกรด รวมไปถึงทาร์ได้ แต่สามารถดำเนินการได้ ณ อุณหภูมิต่ำกว่า 200°C เท่านั้น อย่างไรก็ตามระบบเหล่านี้สามารถกำจัดอนุภาคของแข็งได้ง่ายกว่าทาร์

2.4.2 กระบวนการกำจัดทาร์ (tar)

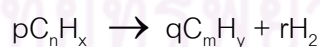
กระบวนการกำจัดทาร์ (tar) ที่ปะปนมากับผลิตภัณฑ์แก๊สจากกระบวนการแกซีฟิเคชันนั้น สามารถกำจัดได้หลายวิธี ตัวอย่างเช่น thermal cracking, catalytic cracking, steam reforming และ dry reforming เป็นต้น ซึ่งสามารถแสดงได้ดังรูปที่ 2.9



รูปที่ 2.9 กระบวนการในการกำจัดน้ำมันทาร์เชิงเคมี (Li and Suzuki, 2008)

2.4.2.1 thermal Cracking

เป็นกระบวนการในการแตกสลายทาร์ด้วยความร้อน โดยปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นจากกระบวนการนี้เป็นดังสมการ



โดยที่ C_nH_x เป็นตัวแทนของทาร์ (tar)

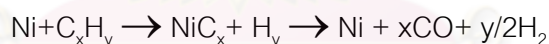
C_mH_y เป็นตัวแทนของไฮโดรคาร์บอนที่มีโมเลกุลเล็กกว่าทาร์ (tar)

แต่อย่างไรก็ตามทาร์ที่ได้จากชีวมวลจะสลายตัวด้วยความร้อนยากกว่าทาร์ที่ได้จากถ่านหิน ดังนั้นจึงเป็นการยากที่จะกำจัดทาร์ด้วยวิธี thermal treatment อย่างเดียว ซึ่งการกำจัดทาร์โดย thermal cracking มีหลายวิธี เช่น

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

2.4.2.2 catalytic cracking

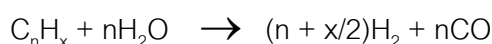
เป็นวิธีการคล้ายกับกระบวนการ thermal cracking แต่มีการใช้ตัวเร่งร่วมกับกระบวนการดังกล่าว ซึ่งการกำจัดทาร์โดยวิธี catalytic cracking จะมีประสิทธิภาพมากกว่ากระบวนการ thermal cracking ตัวอย่างปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นจากการใช้ตัวเร่งนิกเกิลเป็นดังสมการ (สุกชิตา เกริกไกวล์, 2551)



โดยที่ C_xH_y เป็นตัวแทนของทาร์ (tar)

2.4.2.3 steam reforming

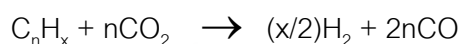
เป็นกระบวนการที่สามารถเปลี่ยนทาร์ให้กลายเป็นแก๊สเชื้อเพลิงโดยใช้ไอน้ำเป็น gasifying agent ร่วมทำปฏิกิริยาด้วย ซึ่งสามารถแสดงได้ดังสมการ



โดยที่ C_nH_x เป็นตัวแทนของทาร์ (tar)

2.4.2.4 dry reforming

เป็นวิธีคล้ายกับกระบวนการ Steam reforming แต่ใช้แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ (CO₂) เป็น gasifying agent แทน ซึ่งสามารถแสดงได้ดังสมการ



โดยที่ C_nH_x เป็นตัวแทนของทาร์ (tar)

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

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

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

2.5 กระบวนการเร่งปฏิกิริยาเคมี (catalytic process)

2.5.1 คำนิยามที่เกี่ยวข้องกับการเร่งปฏิกิริยา

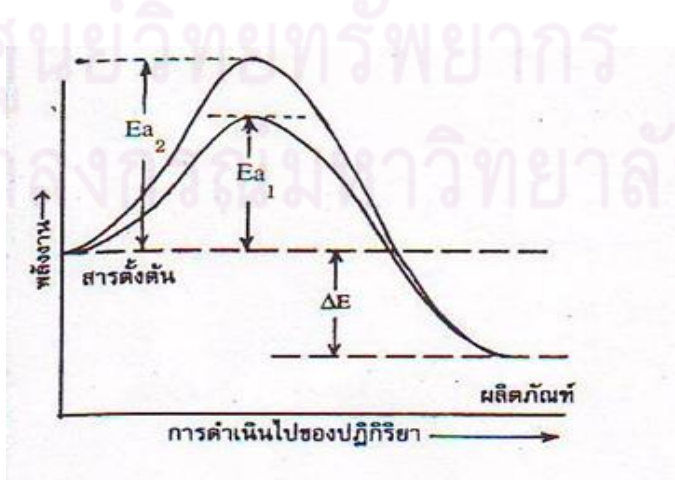
2.5.1.1 การเร่งปฏิกิริยา (catalysis)

การเร่งปฏิกิริยาเป็นกระบวนการที่เพิ่มอัตราเร็วของปฏิกิริยาเคมีให้เข้าสู่สมดุลเร็วขึ้นโดยการเติมสารชนิดหนึ่งที่เรียกว่า ตัวเร่งปฏิกิริยา (catalyst) ลงไป โดยตัวเร่งปฏิกิริยานี้จะไม่เปลี่ยนแปลงไปอย่างถาวรในระหว่างการเกิดปฏิกิริยา

2.5.1.2 ตัวเร่งปฏิกิริยา (catalyst)

ตัวเร่งปฏิกิริยา คือสารที่เติมลงไปเพียงปริมาณเล็กน้อย แล้วสามารถเพิ่มอัตราเร็วของการเกิดปฏิกิริยา ทำให้ปฏิกิริยาเข้าสู่สมดุลได้เร็วขึ้น โดยที่ตัวมันจะไม่ถูกใช้หรือเปลี่ยนไปอย่างถาวร ตัวเร่งปฏิกิริยานี้จะไม่ทำให้สมดุลทางเทอร์โมไดนามิกส์เปลี่ยนแปลงไป เพียงแต่จะทำให้ผลิตภัณฑ์และสารตั้งต้นเข้าสู่สมดุลได้เร็วมากขึ้นเท่านั้น

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



รูปที่ 2. 10 การเปรียบเทียบการเปลี่ยนแปลงพลังงานระหว่างมีและไม่มีตัวเร่งปฏิกิริยา

E_{a_1} = พลังงานก่อกัมมันต์ของปฏิกิริยาเมื่อไม่มีตัวเร่งปฏิกิริยา

E_{a_2} = พลังงานก่อกัมมันต์ของปฏิกิริยาเมื่อมีตัวเร่งปฏิกิริยา

ΔE = พลังงานของปฏิกิริยา

ซึ่งแสดงให้เห็นว่ายิ่งพลังงานก่อกัมมันต์ (activation energy) ต่ำเท่าไรก็ยิ่งทำให้ อัตราเร็วในการเกิดปฏิกิริยาเร็วขึ้นเท่านั้น

2.5.1.3 ความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยา (catalyst activity)

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

2.5.1.4 สัดส่วนการเลือกทำปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยา (Catalyst Selectivity)

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

2.5.1.5 ความเสถียร (stability) หรือ อายุการใช้งาน (lifetime)

ความเสถียรหรืออายุการใช้งานของตัวเร่งปฏิกิริยา คือ เวลาที่ตัวเร่งปฏิกิริยา สามารถคงสภาพในการเร่งปฏิกิริยาได้ก่อนที่มันจะเสื่อมสภาพ เนื่องมาจากการสูญเสียความ

ว่องไว ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ดีต้องมีอายุการใช้งานที่นาน สามารถเร่งปฏิกิริยาได้หลายรอบโดยที่ไม่เสื่อมสภาพ การเลือกใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาควรคำนึงถึงความเสถียรของมันด้วย เนื่องจากตัวเร่งปฏิกิริยาอาจเร่งได้หลายปฏิกิริยาและปฏิกิริยาข้างเคียงบางปฏิกิริยาอาจทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาเปลี่ยนรูปไปอยู่ในสภาพที่ไม่สามารถเร่งปฏิกิริยาได้อีก

2.5.2 การจำแนกประเภทของตัวเร่งปฏิกิริยา

2.5.2.1 ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบเอกพันธ์ (homogeneous catalyst)

เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่อยู่ในวัฏภาคเดียวกับสารตั้งต้นและผลิตภัณฑ์ ไม่ว่าจะเป็นแก๊สหรือของเหลว

2.5.2.2 ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธ์ (heterogeneous catalyst)

เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาอยู่ในวัฏภาคที่ต่างจากสารตั้งต้นและผลิตภัณฑ์ ส่วนใหญ่ตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธ์มักจะอยู่ในสถานะของแข็ง ในขณะที่สารตั้งต้นมักจะอยู่ในสถานะแก๊สหรือของเหลว ซึ่งตัวเร่งชนิดนี้นิยมใช้กันมากในอุตสาหกรรม เนื่องจากทนความร้อนและแรงกระแทกได้ดี การเก็บรักษาและการนำไปใช้งานง่ายกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธ์ เพราะไม่ต้องอาศัยตัวทำละลาย นอกจากนี้ยังสามารถแยกออกจากสารผลิตภัณฑ์ได้ง่าย ทำให้มีค่าใช้จ่ายต่ำ

2.5.3 องค์ประกอบของตัวเร่งปฏิกิริยา (บุศรินทร์ เหมชะปะบุตร, 2549)

โดยทั่วไปตัวเร่งปฏิกิริยาประกอบด้วยสารหลายชนิด แต่พอจะแบ่งออกได้ดังนี้

2.5.3.1 สปีชีส์ที่ว่องไว (active species)

เป็นสารที่ทำหน้าที่เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่แท้จริง ตัวเร่งปฏิกิริยาอาจประกอบด้วยสปีชีส์ที่ว่องไว (active species) ล้วนๆ แต่ในกรณีที่สปีชีส์ที่ว่องไวเป็นสารที่มีราคาแพงหรือมีพื้นที่ผิวต่ำ จะนิยมใช้วิธีเคลือบสปีชีส์ที่ว่องไวลงบนตัวรองรับ

2.5.3.2 ตัวโปรโมเตอร์ (promoter)

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

- Textural Promoter

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

คุณสมบัติโดยทั่วไปของ Textural Promoter คือ

1. ต้องมีขนาดอนุภาคที่เล็กกว่าสปีชีส์ที่ว่องไว (active species)
2. ต้องกระจายตัวได้เป็นอย่างดี
3. ต้องไม่ทำปฏิกิริยากับตัวเร่งปฏิกิริยา
4. ต้องมีจุดหลอมเหลวสูง (melting point) ซึ่งโดยทั่วไปเป็นสารประกอบพวกออกไซด์ เช่น SiO_2 , CeO_2 , MgO , TiO_2 เป็นต้น

- Structural Promoter

จะทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงส่วนประกอบทางเคมีของตัวเร่งปฏิกิริยา โดยเฉพาะอัลคาไลน์จะมีผลหลายประการต่อตัวเร่งปฏิกิริยา เช่น

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

2.5.3.3 ตัวยับยั้ง (inhibitor)

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

2.5.3.4 ตัวรองรับ (catalyst supports)

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

- เกณฑ์การเลือกใช้ตัวรองรับ

1. เชื้อต่อปฏิกิริยาที่ไม่ต้องการ
2. มีคุณสมบัติทางกลและทางกายภาพตามต้องการ เช่น ความแข็ง ความทนทาน ต่อการกระแทก ความทนต่อแรงกดอัด ตัวอย่างเช่น ถ้านำตัวเร่งปฏิกิริยาไปใช้ในฟลูอิโดซ์ ตัวเร่งปฏิกิริยานั้นจะต้องทนต่อสภาวะการกระแทก การเสียดสี ที่เกิดขึ้นในเบดได้ ตัวเร่งปฏิกิริยาที่บรรจุในเบดหนึ่งที่อยู่ทางตอนล่างจะต้องสามารถรับน้ำหนักของเบดและความดันลุดที่เกิดขึ้นได้ เป็นต้น
3. มีเสถียรภาพภายใต้สภาวะการทำงาน ซึ่งอาจเป็นช่วงที่ต้องเผชิญกับอุณหภูมิสูง ซึ่งตัวรองรับนั้นควรจะต้องไม่มีการเปลี่ยนแปลงโครงสร้าง
4. ความเป็นรูพรุน ขนาดของรูพรุน และการแจกแจงขนาดของรูพรุน ซึ่งจะเกี่ยวข้องกับความสามารถในการแพร่ของสารตั้งต้นเข้าไปในตัวเร่งปฏิกิริยา
5. ราคาไม่ควรแพงเกินไป

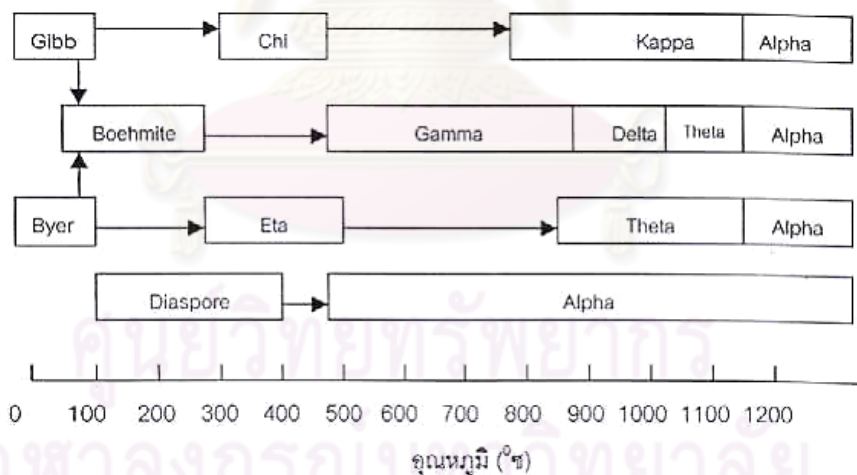
- อะลูมินา (Al_2O_3)

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

หมายถึง ตัวรองรับจะมีส่วนช่วยในการทำปฏิกิริยาด้วย ปัจจุบันการเพิ่มความเป็นกรดของ γ - Al_2O_3 ทำโดยการเติมไฮดรอกไซด์ เช่น คลอไรด์หรือฟลูออไรด์เข้าไปในโครงสร้าง

สำหรับ γ - Al_2O_3 เป็นโครงสร้างที่มีพื้นที่ผิวสูง (ส่วนมากอยู่ในช่วง 200-300 m^2/g) แต่ถ้าได้รับความร้อนจนมีอุณหภูมิขึ้นไปสูงถึง 850 องศาเซลเซียส จะเปลี่ยนโครงสร้างไปเป็นรูปแบบเดลตา (δ) และที่อุณหภูมิสูงเกินกว่า 1100 องศาเซลเซียส จะเปลี่ยนโครงสร้างไปเป็นรูปแบบเทตา (θ) และกลายเป็นรูปแบบแอลฟา (α) ในที่สุด แสดงดังรูปที่ 2.11 ซึ่งในระหว่างนี้ โครงสร้างจะเกิดการพังตัว เปลี่ยนแปลงจากโครงสร้างที่มีรูพรุนกลายเป็นโครงสร้างที่หนาแน่นขึ้น และมีพื้นที่ผิวดลดลง

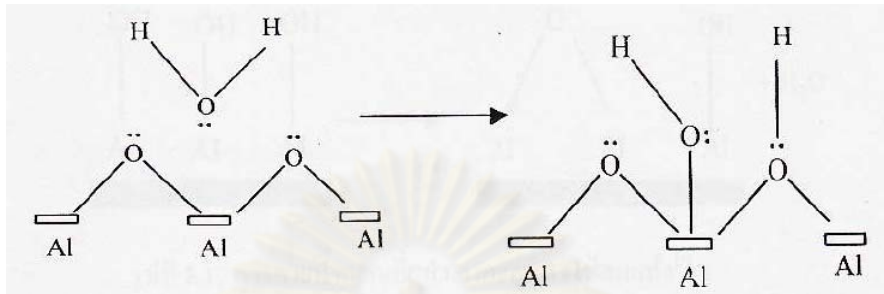
นอกจากนี้การมีธาตุบางชนิดปนเปื้อนอยู่ในโครงสร้างของอะลูมินาอาจมีผลต่อการเปลี่ยนโครงสร้างของอะลูมินาเป็นอย่างมาก ตัวอย่างเช่นโซเดียมออกไซด์ Na_2O จะไปเร่งการเกิด sintering ของ γ - Al_2O_3 ให้เร็วขึ้น ซึ่งอัตราเร็วนี้จะเพิ่มขึ้นตามปริมาณ Na_2O ที่มีอยู่ แต่สารบางตัว เช่น La_2O_3 , CeO_2 , BaO และ SiO_2 จะหน่วงการเกิดการหลอมรวมของ γ - Al_2O_3 ที่อุณหภูมิสูง จึงทำให้สามารถนำเอา γ - Al_2O_3 ไปใช้งานได้ในอุณหภูมิที่สูงขึ้น



รูปที่ 2.11 เส้นทางการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างของอะลูมินา กรอบสี่เหลี่ยมแสดงช่วงที่เฟสต่างๆ คงอยู่ ส่วนลูกศรแสดงช่วงที่มีการเปลี่ยนแปลง (สุภชิตา เกริกไกวัด, 2551)

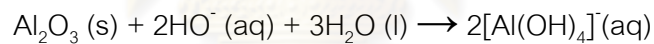
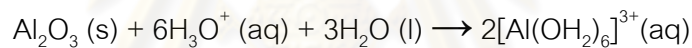
สำหรับปฏิกิริยาทั่วไป อุณหภูมิของการทำปฏิกิริยามักจะไม่เกินช่วง 500-600 องศาเซลเซียส อะลูมินาที่ผ่านการเผาจะเกิดการรีไฮเดรต (rehydrate) และรีไฮเดรตซีเลท

(rehydroxylate) ที่อุณหภูมิห้องกับความชื้นที่มีอยู่ในอากาศ ปฏิกิริยานี้ทำให้เกิดการแตกตัวของ น้ำบนพื้นผิว ทำให้เกิดหมู่ไฮดรอกซิลเกาะอยู่บนพื้นผิว ซึ่งรูปแบบการแตกตัวแสดงได้ดังรูปที่ 2.12

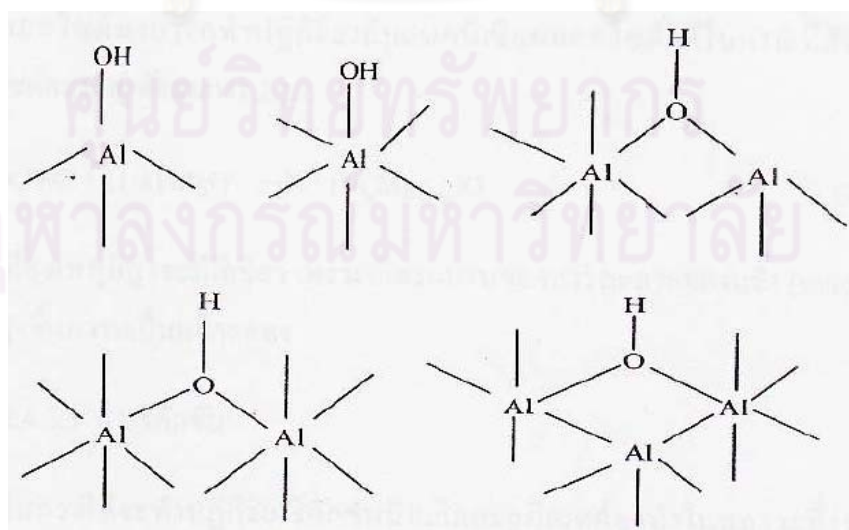


รูปที่ 2.12 การเข้าเกาะของโมเลกุลน้ำบนพื้นผิวของอะลูมินา (ธราธร มงคลศรี)

หมู่ไฮดรอกซิลเหล่านี้มีคุณสมบัติเป็นแอมโฟเทอริก (amphoteric) คือแสดงได้ทั้งความเป็นกรดและเป็นเบส ตัวอะลูมินาเองนั้นทำปฏิกิริยากับกรดและเบสได้ดังสมการต่อไปนี้

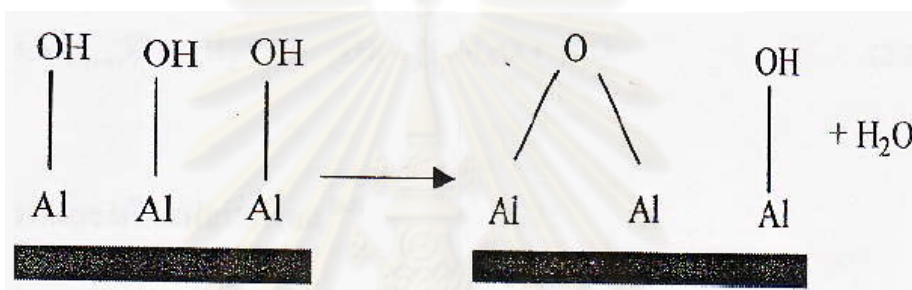


โดยรูปแบบต่างๆของหมู่ไฮดรอกซิลที่เป็นไปได้ แสดงได้ดังรูปที่ 2.13



รูปที่ 2.13 ลักษณะของหมู่ไฮดรอกซิลที่อยู่บนพื้นผิวของอะลูมินา (ธราธร มงคลศรี)

โดยปกติแล้วพื้นผิวของแกมมา-อะลูมินา ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) จะถูกปกคลุมไว้ด้วยความชื้นที่มีอยู่ในอากาศ แม้ทำการอบไล่ไอน้ำที่อุณหภูมิ 100 ถึง 150 องศาเซลเซียส แต่ก็ยังมีหมู่ไฮดรอกซิลตกค้างอยู่บนพื้นผิว ซึ่งการตกค้างของหมู่ไฮดรอกซิลนี้จะทำหน้าที่เป็นตำแหน่งกรดบรอนสเตดอย่างอ่อน และถ้าทำการอบไล่ความชื้นที่อุณหภูมิสูงขึ้นไปอีก หมู่ไฮดรอกซิลจะเกิดการควบแน่นหลุดออกมาจากพื้นผิวอีก ทำให้ Al^{3+} บางตัวที่อยู่บนพื้นผิวเปิดออกมา และยังมีหมู่ O^{2-} ปรากฏบนพื้นผิวอีก ซึ่งหมู่ Al^{3+} จะมีคุณสมบัติเป็นตำแหน่งกรดลิวอิสและหมู่ O^{2-} จะมีคุณสมบัติเป็นตำแหน่งเบสลิวอิส แสดงได้ดังรูปที่ 2.14



รูปที่ 2. 14 การคายน้ำออกเมื่อนำเอาอะลูมินาไปอบแห้ง (ธรรร มงคลศรี)

2.5.4 ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะบนตัวรองรับ (metal supported catalyst)

ตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นสารที่ช่วยเพิ่มอัตราเร็วการเกิดปฏิกิริยาเคมีที่สนใจ โดยตัวเร่งปฏิกิริยามีผลช่วยเพิ่มอัตราเร็วของการเกิดปฏิกิริยาเคมีไปข้างหน้า (forward rate) พร้อมกับกับเพิ่มอัตราเร็วของปฏิกิริยาย้อนกลับ (reverse rate) ทำให้ปฏิกิริยาเคมีที่สนใจเข้าสู่สมดุลเคมี (chemical equilibrium) ได้เร็วขึ้นโดยไม่มีผลต่อสมบัติทางอุณหพลศาสตร์ (thermodynamic) ของปฏิกิริยา เนื่องจากเป็นสมดุลเคมีเดียวกัน

ในอุตสาหกรรม ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ส่วนใหญ่พบอยู่ในรูปของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นโลหะบนตัวรองรับ ด้วยเหตุผลที่ว่าตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดนี้มีข้อดีดังต่อไปนี้

- เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่สามารถจัดหาหรือเตรียมขึ้นได้ง่าย และปลอดภัย
- สามารถใช้ได้กับเครื่องปฏิกรณ์หลายชนิด และในเครื่องปฏิกรณ์ที่ใช้ตัวกลางเป็นของเหลวสามารถนำตัวเร่งปฏิกิริยากลับมาใช้ใหม่ได้โดยการกรอง

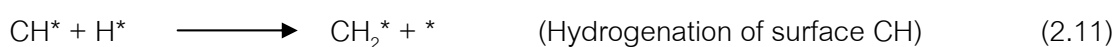
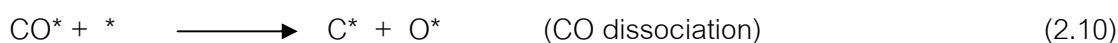
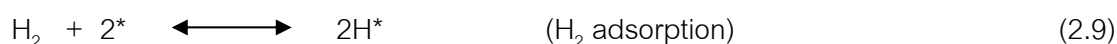
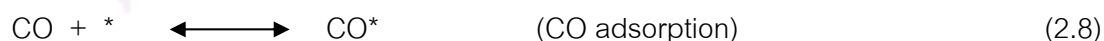
- อนุภาคที่เป็นโลหะอยู่แยกกันอย่างอิสระเมื่อทำการเผาที่อุณหภูมิสูง จึงไม่ทำให้อนุภาคโลหะรวมตัวกันเป็นอนุภาคใหญ่
- ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดนี้ ตัวรองรับอาจเป็นตัวโปรโมเตอร์ (promoter) ได้อีกด้วย

โดยส่วนข้อดีอื่น ๆ ขึ้นอยู่กับสมบัติเฉพาะตัวของตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดนั้น ๆ และระบบของปฏิกิริยา ได้แก่ ธรรมชาติของโลหะ ชนิดของโปรโมเตอร์ และตัวพุง เป็นต้น

2.5.4.1 ชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยา

- โลหะนิกเกิล

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



(* = vacant sites, CO^* , H^* = intermediates)

- โลหะแมกนีเซียม

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

2.5.4.2 ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลที่ใช้ในปฏิกิริยาอาร์พอร์มิง

การศึกษาปฏิกิริยาการอาร์พอร์มิงด้วยไอน้ำที่อุณหภูมิสูง ด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา พบว่าโลหะทรานซิชันหมู่ VIII B บนตารางธาตุ เช่น โรเดียม รูทีเนียม โคบอลต์ แพดทินัม และนิกเกิล ได้รับความสนใจเนื่องจากมีความว่องไวในการทำปฏิกิริยาการอาร์พอร์มิงด้วยไอน้ำ แต่นิกเกิลจะมีปัญหาของการเกิดคาร์บอน (ทำให้เกิดการเสื่อมสภาพ) การหลอมรวมตัวของโลหะในตัวเร่งปฏิกิริยาเนื่องจากการเพิ่มอุณหภูมิ ซึ่งปัญหาเหล่านี้สามารถแก้ไขได้โดยการเติมโปรโมเตอร์เพื่อปรับปรุงสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยาหรือการเลือกใช้ตัวรองรับที่เหมาะสม

2.5.4.3 ปฏิกิริยาระหว่างนิกเกิลกับตัวรองรับ

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



นอกจากนี้ निकเกิลออกไซด์สามารถทำปฏิกิริยากับแมกนีเซียมออกไซด์ได้ในกรณีที่ตัวรองรับมีแมกนีเซียมออกไซด์ผสมอยู่ดังสมการต่อไปนี้ (อนันต์ เศรษฐพุทธิ, 2548)



2.5.5 กลไกการเกิดปฏิกิริยาในการเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธุ์

กลไกของการเกิดปฏิกิริยาบนตัวเร่งปฏิกิริยามีขั้นตอนที่สำคัญอยู่ 7 ขั้นตอน ดังนี้

2.5.5.1 การถ่ายเทมวลหรือการแพร่จากภายนอกของสารตั้งต้นจากของไหลผ่านไปยังพื้นผิวภายนอกของตัวเร่งปฏิกิริยา โดยในขั้นนี้ยังไม่มีการเปลี่ยนแปลงทางเคมีเกิดขึ้น

2.5.5.2 การถ่ายเทมวลหรือการแพร่ภายในของสารตั้งต้นจากบริเวณปากของรูพรุนผ่านรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยาเข้าไปยังพื้นผิวภายในที่อยู่ใกล้ๆ โดยรูพรุนจะมีขนาดเล็กและมีรูปร่างไม่แน่นอน ทำให้มีการชนกันเองระหว่างโมเลกุลของสารตั้งต้น หรือมีการชนกันของโมเลกุลสารตั้งต้นกับผนังของรูพรุนในระหว่างการแพร่ ขั้นนี้ยังไม่มีการเปลี่ยนแปลงทางเคมีเกิดขึ้น

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

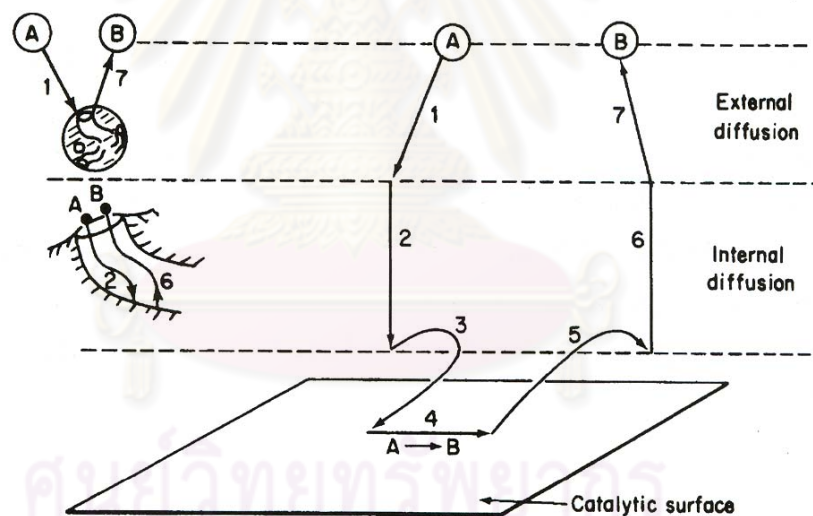
2.5.5.4 การเกิดปฏิกิริยาบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา (surface reaction) โมเลกุลของสารตั้งต้นที่ถูกดูดซับนั้นจะทำปฏิกิริยากับโมเลกุลของสารตั้งต้นอีกโมเลกุลหนึ่งที่ถูกดูดซับและอยู่ข้างเคียง หรือทำปฏิกิริยากับโมเลกุลของสารตั้งต้นอีกโมเลกุลหนึ่งที่มาจากรูภาคของแก๊ส

2.5.5.5 การคายออก (desorption) ของผลิตภัณฑ์จากผิวหน้าของตัวเร่งปฏิกิริยา ผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นจะหลุดออกจากผิวหน้าของตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งเป็นการเปลี่ยนแปลงทางเคมีขั้นสุดท้าย

2.5.5.6 การแพร่ของผลิตภัณฑ์จากภายในรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยาไปยังบริเวณปากของรูพรุนที่พื้นผิวภายนอก ซึ่งขั้นตอนนี้เป็นกระบวนการย้อนกลับของขั้นที่ 2 ยกเว้นสารที่แพร่ออกมาเป็นผลิตภัณฑ์ไม่ใช่สารตั้งต้น

2.5.5.7 การถ่ายเทมวลภายนอกของผลิตภัณฑ์จากพื้นผิวภายนอกไปยังของไหล (bulk fluid) ผลิตภัณฑ์จะแพร่ออกสู่ภูมิภาคของแก๊ส ขั้นตอนนี้เป็นกระบวนการย้อนกลับของขั้นที่ 1 ยกเว้นสารที่แพร่ออกมาเป็นผลิตภัณฑ์ไม่ใช่สารตั้งต้น

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



รูปที่ 2. 15 กลไกการเร่งปฏิกิริยาแบบวิธพันธุ์ ตัวเลขในรูปแทนแต่ละขั้นตอนของกลไกการเร่งปฏิกิริยา ส่วน A แทนสารตั้งต้นชนิด A และ B แทนสารผลิตภัณฑ์ชนิด B (บุศรินทร์ เหมชะปะบุตร, 2549)

อย่างไรก็ตามขั้นตอนการแพร่ของสารตั้งต้นจากพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาเข้าไปในรูพรุนจะไม่ขึ้นอยู่กับอัตราการไหลของของไหลที่ไหลผ่านตัวเร่งปฏิกิริยา อัตราเร็วของขั้นตอนนี้จะขึ้นอยู่กับขนาดโมเลกุลของสารตั้งต้น ถ้าหากอนุภาคของตัวเร่งปฏิกิริยามีขนาดใหญ่ โอกาสที่สารตั้งต้นจะแพร่เข้าไปถึงแกนกลางจะลดลง โดยเฉพาะอย่างยิ่งเมื่อเป็นปฏิกิริยาคายความร้อน ดังนั้นตำแหน่งที่ว่องไว (active sites) ที่อยู่บริเวณตอนกลางจะไม่ถูกใช้งาน และถ้าตำแหน่งที่ว่องไว

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

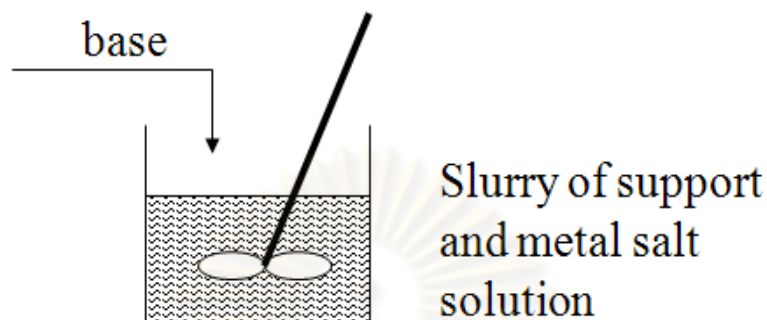
2.5.6 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีตัวรองรับ (supported catalyst)

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

2.5.6.1 การตกตะกอน (precipitation) หรือการตกตะกอนร่วม (co-precipitation)

เป็นการทำให้ผงอนุภาคของตัวรองรับเกิดปฏิกิริยากับเกลือของสารละลายซึ่ง อาจจะเป็นเกลือของคลอไรด์ ไนเตรต หรือซัลเฟต เป็นต้น ในตัวกลางที่เป็นต่าง เช่น สารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ โพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ หรือแอมโมเนียไฮดรอกไซด์ เป็นต้น จะทำให้โลหะไฮดรอกไซด์ไม่ละลายน้ำ จากนั้นจะสามารถเปลี่ยนไปเป็นโลหะออกไซด์ได้เมื่อผ่านการเผา วิธีการเตรียมสามารถทำได้โดยการผสมกันของตัวรองรับกับสารละลายเกลือของโลหะที่ว่องไว ตามปริมาณที่ต้องการดังรูปที่ 2.16 จากนั้นเติมสารละลายต่างลงไป เพื่อให้ทำให้เกิดการตกตะกอนของสารละลายเกลือของโลหะที่ว่องไว ขึ้นต่อไปก็ทำการกรองหรือแยกตะกอนที่ได้ออกจากสารละลาย แล้วล้างตะกอนเพื่อกำจัดสารต่างๆ เช่น สารละลายต่างที่เป็นอิออนของสารตั้งต้น และสารที่จับที่พื้นผิวของตัวรองรับที่มากเกินไปออก หลังจากล้างแล้วก็ทำแห้งโดยการอบ เพื่อไล่น้ำที่อยู่ในรูพรุน จากนั้นก็ผ่านการเผา เพื่อให้โลหะไฮดรอกไซด์เปลี่ยนไปเป็นโลหะออกไซด์ที่เสถียร ซึ่ง

ขึ้นกับอุณหภูมิที่ใช้ เช่น นิกเกิลไฮดรอกไซด์ที่จับอยู่บนตัวรองรับอะลูมินาจะสามารถสลายตัวเป็น นิกเกิลออกไซด์ได้ที่อุณหภูมิประมาณ 300 องศาเซลเซียส



รูปที่ 2. 16 การผสมสารละลายเกลือของโลหะที่ว่องไวกับตัวรองรับ (บุศรินทร์ เหมชะปะบุตร, 2549)

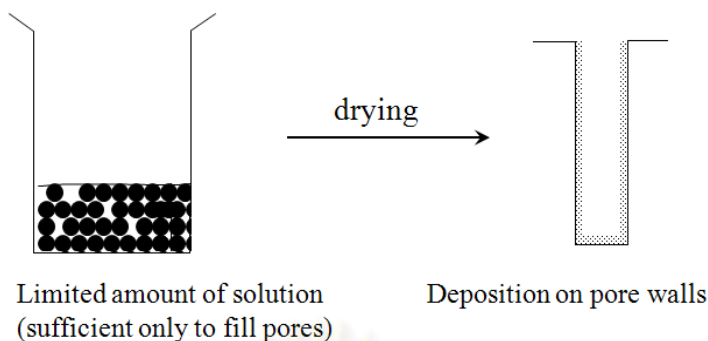
สิ่งที่ต้องระมัดระวังในการตกตะกอนคือ การเกิดนิวเคลียสฝล็ก (nucleation) และการเพิ่มขนาดของตะกอน (growth) อย่างรวดเร็ว เนื่องจากจะทำให้เกิดโซล (sol) ที่มีขนาดใหญ่ ทำให้เข้าไปในรูพรุนของตัวรองรับได้ยาก หรืออาจจะจับอยู่เฉพาะที่พื้นผิวภายนอกเท่านั้น

2.5.6.2 การพอกพูน

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

- การทำให้เอิบชุ่ม

เป็นการเติมสารละลายของเกลือของโลหะเข้าไปในรูพรุนของตัวรองรับโดยที่สารละลายที่ใช้ต้องมีปริมาณที่จะสามารถเติมรูพรุนได้พอดี ดังแสดงในรูปที่ 2.17 จากนั้นทำให้แห้ง และเผา (calcination) ตามลำดับ



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

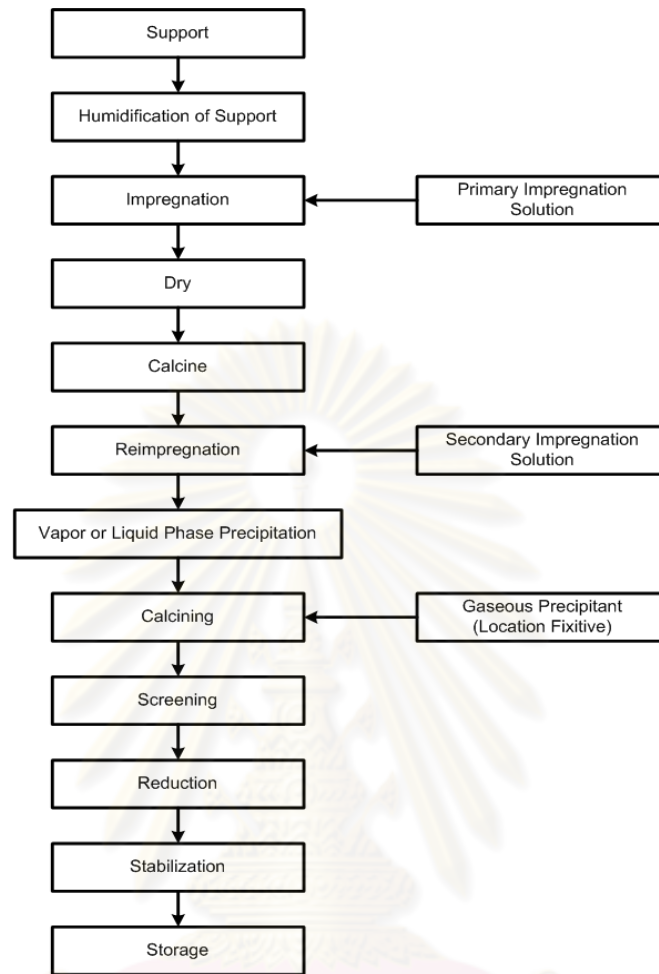
หากมีการเติมสารละลายเกลือของโลหะตัวที่สองเข้าไปตามวิธีข้างต้นจะเป็นการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยวิธีการเคลือบฝังตามลำดับ (sequential impregnation) นอกจากนี้ยังสามารถเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยวิธีการเคลือบฝังร่วม (co-impregnation) โดยจะทำการเคลือบฝังโลหะแต่ละชนิดที่ต้องการศึกษาพร้อมๆ กันบนตัวรองรับ แล้วจึงระเหยตัวทำละลายออกจนหมด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

- Excess Solution

คล้ายคลึงกับวิธี impregnation ต่างกันตรงที่เป็นการเติมสารละลายของเกลือของโลหะเข้าไปในรูพรุนของตัวรองรับ โดยสารละลายที่ใช้ต้องมีปริมาณที่มากเกินไป

2.5.7 การเปลี่ยนตัวเร่งปฏิกิริยาให้อยู่ในรูปที่ว่องไว (activation)

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



รูปที่ 2. 18 ขั้นตอนการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโดยวิธีเคลือบฝัง (สุภชิตา เกริกไกววัล, 2551)

2.6 วิธีการเก็บทาร์จากกระบวนการแปรรูปทางความร้อนของชีวมวล

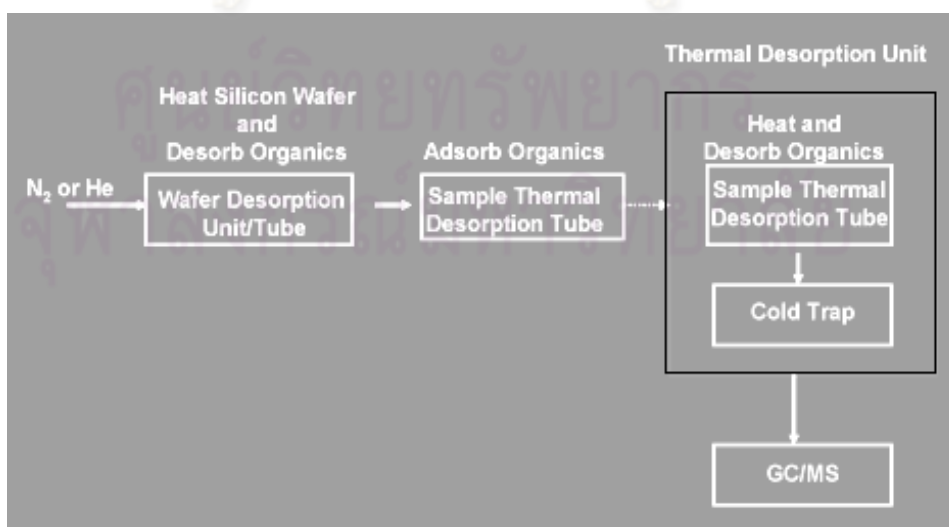
วิธีการเก็บตัวอย่างทาร์ที่เกิดจากกระบวนการแปรรูปทางความร้อน ถือเป็นเทคนิคที่สำคัญในการเก็บตัวอย่างมาวิเคราะห์เพื่อให้ได้ปริมาณและองค์ประกอบของสารตัวอย่างมากที่สุด เนื่องจากทาร์ที่เกิดขึ้นมักอยู่ในรูปของสารระเหย ซึ่งอาจเล็ดลอดออกได้ง่ายขณะทำการเก็บตัวอย่าง สำหรับวิธีการเก็บตัวอย่างสามารถแบ่งได้ 2 วิธีคือ

2.6.1 การเก็บทาร์โดยดักจับด้วยความเย็นคู่กับตัวทำละลาย (cold-trapping method)

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

2.6.2 การเก็บทาร์โดยใช้สารดูดซับ (solid phase adsorption)

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



รูปที่ 2. 19 ขั้นตอนในการเก็บและการวิเคราะห์สารตัวอย่าง (ipcenterprise : online)

สำหรับตัวดูดซับที่ใช้ในการเก็บตัวอย่างนั้นจะถูกบรรจุอยู่ในท่อเพื่อสะดวกในการใช้งาน โดยชนิดของตัวดูดซับมีหลายประเภทดังตารางที่ 2.4 ซึ่งจะต้องทำการเลือกใช้ให้เหมาะสมกับสารตัวอย่างที่ต้องการเก็บ อย่างไรก็ตามหากต้องการเก็บสารตัวอย่างให้มีช่วงขององค์ประกอบที่กว้างขึ้น สามารถใช้ตัวดูดซับหลายชนิดในท่อเดียวกัน (multibed tube) ได้

ตารางที่ 2. 4 ชนิดของตัวดูดซับประเภทต่างๆ (cdsanalytical : online)

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

2.7 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

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

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

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

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

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

กับปริมาณอะลูมินาต่อปริมาณและองค์ประกอบของผลิตภัณฑ์ที่ได้ ภายใต้สภาวะของกระบวนการรีฟอร์มมิงเชิงเร่งปฏิกิริยาด้วยไอน้ำ ที่อุณหภูมิ 1073 เคลวิน พบว่าเมื่อเพิ่มอัตราส่วนระหว่างปริมาณซีลีเนียมกับปริมาณอะลูมินามากขึ้น ปริมาณทาร์หนักมีค่าลดลงเหลือน้อยกว่าร้อยละ 0.01 ในการทดลองครั้งที่ 3 แต่จะให้ปริมาณโค้กและแก๊สไฮโดรเจนเพิ่มขึ้นตลอดการทดลอง เนื่องจากอะลูมินาส่งเสริมให้ทาร์หนักรวมตัวกัน ได้แก๊สไฮโดรเจนและเกิดโค้กเกาะอยู่บนผิวของอะลูมินา ซึ่งโค้กที่เกิดขึ้นนี้จะทำหน้าที่เป็นแหล่งให้ความร้อน นอกจากนี้ยังพบว่ามีองค์ประกอบของธาตุโปแทสเซียม (K) และแคลเซียม (Ca) ที่อยู่ในซีลีเนียมถูกปลดปล่อยออกมาพร้อมกับไฮโดรเจนของทาร์และบางส่วนเกาะอยู่บนผิวของอะลูมินา จึงทำหน้าที่เป็นตัวเร่งในการแตกตัวทาร์หนักได้อีกทางหนึ่ง แต่อย่างไรก็ตามเมื่ออะลูมินาถูกปกคลุมด้วยโค้กก็จะไม่มีความสามารถในการแตกตัวทาร์เบา เช่น เบนซีน (benzene) และแนฟทาลีน (naphthalene) เป็นต้น

A. Dufour และคณะได้ทำการเปรียบเทียบเทคนิคการเก็บทาร์ที่เกิดจากกระบวนการไพโรไลซิส 2 แบบ คือ เทคนิคการดักจับทาร์ด้วยความเย็นคู่กับตัวทำละลาย (impinger method) และเทคนิคการดักจับทาร์ด้วยตัวดูดซับ (solid-phase adsorbent tube method) โดยเทคนิคการดักจับทาร์ด้วยความเย็นคู่กับตัวทำละลายนั้นเป็นเทคนิคที่ใช้กันทั่วไป ซึ่งตัวอย่างที่ได้จะถูกนำไปวิเคราะห์โดยการฉีดตัวอย่างในรูปของเหลว (liquid injection) ส่วนเทคนิคการดักจับทาร์ด้วยตัวดูดซับนั้นเป็นเทคนิคใหม่ที่น่าสนใจ โดยการนำตัวดูดซับหลายชนิดใส่ลงในท่อเดียวกัน ซึ่งตัวอย่างที่ได้จะถูกนำไปคายซับด้วยความร้อน (thermal desorption) ซึ่งตัวอย่างที่ได้จากเทคนิคทั้งสองแบบจะถูกนำไปวิเคราะห์ด้วยเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี-แมสสเปกโตรเมตรี (GC/MS) ผลการทดลองพบว่า ในการวิเคราะห์เชิงปริมาณเทคนิคการดักจับทาร์ด้วยความเย็นคู่กับตัวทำละลายจะให้ผลดีมากกว่าเทคนิคการดักจับทาร์ด้วยตัวดูดซับ แต่อย่างไรก็ตามเทคนิคการดักจับทาร์ด้วยตัวดูดซับนี้มีข้อดีหลายประการคือ ไม่ต้องใช้ตัวทำละลาย สามารถตรวจวัดได้แม่นยำกว่า และองค์ประกอบภายในสารตัวอย่างก็สามารถแยกได้ง่ายกว่าด้วย นอกจากนี้เวลาที่ใช้ในการเก็บทาร์ก็ลดลงจาก 1 ชั่วโมง (impinger method) เหลือเพียง 2-3 วินาที (solid-phase adsorbent tube method) เท่านั้น

สมฤทัย ขุนโสภา (2007) ศึกษาและพัฒนาเสถียรภาพของตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลสำหรับการแตกตัวทาร์ในกระบวนการแก๊สซิฟิเคชันของชีวมวลด้วยไอน้ำในเครื่องปฏิกรณ์แบบเบดนิ่ง โดยชีวมวลที่นำมาศึกษา คือ แกลบ ตัวแปรที่ทำการศึกษา คือ ชนิดของเบสออกไซด์ อุณหภูมิในการ

เผาตัวเร่งปฏิกิริยา และวิธีในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา ก็ส่งผลถึงกันที่ได้นำมาวิเคราะห์องค์ประกอบด้วยเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟ พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลที่ปรับปรุงด้วยแมกนีเซียม (Mg) และเตรียมด้วยวิธีเคลือบฝังตามลำดับ (sequential impregnation) ผ่านการเผาที่อุณหภูมิ 950 องศาเซลเซียส จะช่วยเร่งปฏิกิริยารีฟอร์มมิ่งด้วยไอน้ำของมีเทนและปฏิกิริยาการแตกตัวของไฮโดรคาร์บอนและน้ำมันหยาบได้อย่างมีประสิทธิภาพ นอกจากนี้ยังพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาดังกล่าวมีเสถียรภาพสูงสำหรับการแตกตัวทาร์ เนื่องจากสามารถป้องกันการเกาะติดของคาร์บอนได้เป็นอย่างดีส่งผลให้ตัวเร่งปฏิกิริยาไม่เกิดการเสื่อมสภาพ การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาแบบเคลือบฝังตามลำดับ จะส่งผลให้ตัวเร่งปฏิกิริยามีประสิทธิภาพในการทำงานมากกว่าการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาแบบเคลือบฝังร่วม (co-impregnation) เมื่อทำการเพิ่มอุณหภูมิการเผา สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านการปรับปรุงประสิทธิภาพแล้ว พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาจะมีประสิทธิภาพในการทำงานเพิ่มสูงขึ้น ซึ่งจะให้ผลตรงกันข้ามกับตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลที่ไม่ผ่านการปรับปรุงประสิทธิภาพ

สุภชิตา เกริกไกววัล (2008) ศึกษาการแปรรูปทะเลลายปาล์มเปล่าเป็นเชื้อเพลิง ด้วยกระบวนการแกซีฟิเคชันด้วยไอน้ำ โดยมีตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{NiO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ช่วยในการสลายตัวของน้ำมันหยาบ (tar) ที่เกิดขึ้น ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลถูกปรับปรุงประสิทธิภาพด้วยแมกนีเซียมออกไซด์ (MgO) และซีเรียมออกไซด์ (CeO_2) โดยนำไปทดสอบประสิทธิภาพในเตาปฏิกรณ์แบบเบดนิ่ง (fixed bed reactor) จากผลการทดลองพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลที่ผ่านการปรับปรุงประสิทธิภาพด้วยแมกนีเซียม ($\text{NiO}/\text{MgO}/\text{Al}_2\text{O}_3$) และซีเรียม ($\text{NiO}/\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$) จะมีประสิทธิภาพในการสลายตัวน้ำมันหยาบ และมีเสถียรภาพสูงขึ้นเมื่อเปรียบเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาที่ไม่ได้ผ่านการปรับปรุง และเมื่อทำการศึกษาผลของอุณหภูมิในการแคลไซน์และเทคนิคการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีต่อเสถียรภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านการปรับปรุงประสิทธิภาพด้วยแมกนีเซียม แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 950 องศาเซลเซียส และเตรียมด้วยเทคนิคเคลือบฝังตามลำดับ ($\text{NiO}/\text{MgO}/\text{Al}_2\text{O}_3$) จะมีเสถียรภาพสูงที่สุดเมื่อเปรียบเทียบกับที่ปรับปรุงประสิทธิภาพด้วยซีเรียม ($\text{NiO}/\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$) ทั้งนี้เนื่องมาจากการมีผลึกของแมกนีเซียมอะลูมิเนต (MgAl_2O_4) อยู่ในโครงสร้าง ซึ่งเป็นองค์ประกอบที่มีเสถียรภาพทางความร้อนสูง

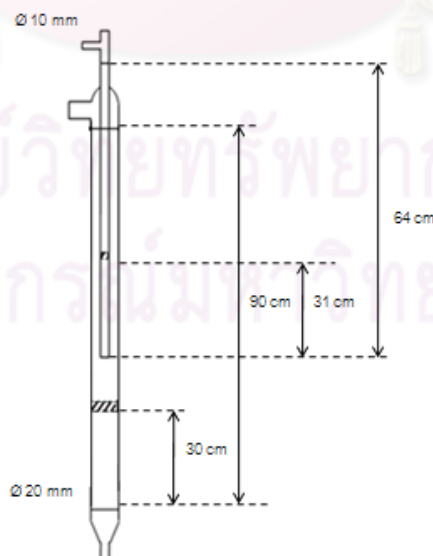
บทที่ 3 เครื่องมือและวิธีการทดลอง

3.1 การออกแบบเครื่องปฏิกรณ์

งานวิจัยนี้ต้องการศึกษาอิทธิพลของอุณหภูมิในกระบวนการไพโรไลซิสต่อการสลายตัวของความร้อนของทาร์ในกระบวนการรีฟอร์มมิงเชิงเร่งปฏิกิริยาด้วยไอน้ำ จึงทำการออกแบบเครื่องปฏิกรณ์โดยแยกกระบวนการไพโรไลซิสและกระบวนการรีฟอร์มมิงออกจากกัน

3.1.1 การออกแบบเครื่องปฏิกรณ์แบบเบตนิ่งสองขั้นตอน

ทำการออกแบบเครื่องปฏิกรณ์เป็นท่อ 2 ชั้น โดยท่อชั้นในทำจากแก้วควอทซ์ (quartz) ทนความร้อน มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางภายนอก 1 เซนติเมตร หนา 0.12 เซนติเมตร ยาว 64 เซนติเมตร จากนั้นทำการสอดท่อแก้วควอทซ์ที่ตำแหน่ง 31 เซนติเมตร เหนือปลายท่อด้านล่างเพื่อใช้รองรับชีวมวล ส่วนท่อชั้นนอกทำจากแก้วควอทซ์เช่นเดียวกัน มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางภายนอก 2 เซนติเมตร หนา 0.12 เซนติเมตร ยาว 90 เซนติเมตร จากนั้นทำการสอดท่อแก้วควอทซ์ที่ตำแหน่ง 30 เซนติเมตร เหนือปลายท่อด้านล่างเพื่อใช้รองรับตัวเร่งปฏิกิริยา แสดงได้ดังรูปที่ 3.1



รูปที่ 3. 1 การออกแบบเครื่องปฏิกรณ์แบบเบตนิ่งสองขั้นตอน (two-stage fixed bed reactor)

3.2 เครื่องมือและอุปกรณ์ที่ใช้ในการทดลอง

3.2.1 อุปกรณ์ที่ใช้ในการเตรียมกระถินยักษ์และซีลี้อย

1. เครื่องบดซีลีวมวลชนิดหยาบ
2. เครื่องบดซีลีวมวลชนิดละเอียด
3. ตะแกรงร่อนขนาด 250 และ 425 ไมครอน

3.2.2 อุปกรณ์ที่ใช้ในเครื่องปฏิกรณ์แบบเบดนิ่งสองชั้นตอน (two-stage fixed bed reactor) แสดงได้ดังรูปที่ 3.2

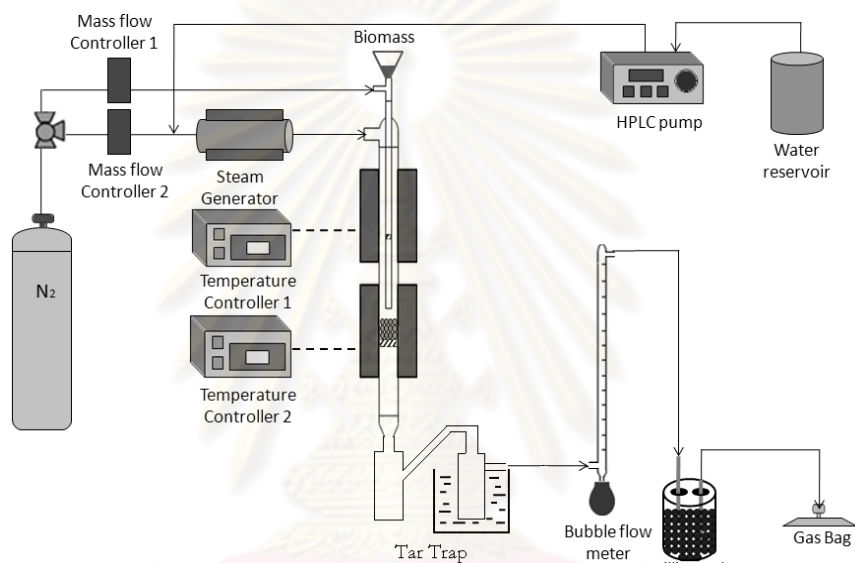
เครื่องปฏิกรณ์ที่ใช้ในงานวิจัย ประกอบด้วยส่วนต่างๆ ดังต่อไปนี้

1. ถังแก๊สไนโตรเจน 99.99%
2. อุปกรณ์วัดและควบคุมอัตราการไหล (mass flow controller)
3. เครื่องปั้มน้ำเพื่อผลิตไอน้ำ (HPLC pump)
4. เครื่องควบคุมอุณหภูมิ (temperature controller)
5. เทอร์โมคัปเปิล (thermocouple) ชนิด K
6. เครื่องให้ความร้อน (tube furnace)
7. ชุดเครื่องปฏิกรณ์แบบเบดนิ่งสองชั้นตอน (two-stage fixed bed reactor)
8. อุปกรณ์ดักจับทาร์ (tar trap)

9. อุปกรณ์วัดอัตราการไหล (bubble flow) ของแก๊สขาออก

10. อุปกรณ์ดูดความชื้น (silica gel)

11. ถุงเก็บแก๊สตัวอย่าง (sampling bag) ขนาด 2 ลิตร



รูปที่ 3. 2 แบบจำลองของอุปกรณ์ต่างๆ ที่ใช้กับเครื่องปฏิกรณ์แบบเบดนิ่งสองชั้นตอน

3.2.3 อุปกรณ์ที่ใช้ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{NiO/MgO/Al}_2\text{O}_3$

เตรียมตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลออกไซด์แมกนีเซียมออกไซด์บนตัวรองรับอะลูมินาด้วยวิธีเคลือบฝังตามลำดับ (sequential impregnation) โดยมีวัสดุอุปกรณ์ดังนี้

1. นิกเกิลอะซีเตต (Ni(C₂H₃O₂)₂·4H₂O) จาก บริษัท Fluka
2. แมกนีเซียมไนเตรต (Mg(NO₃)₂·6H₂O) จากบริษัท UNILAB
3. เทอร์โมมิเตอร์ (thermometer)

4. ปีกเกอร์ (beaker) ขนาด 250 มิลลิลิตร
5. แท่งแก้วคน
6. ขวดวัดปริมาตร (volumetric flask)
7. เตาอบ (oven)
8. เตาเผาความร้อนสูง (muffle furnace)
9. crucible

3.2.4 เครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี (gas chromatography)

งานวิจัยนี้ใช้เครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี ยี่ห้อ Shimadzu รุ่น GC-2014 ดังแสดงในรูปที่ 3.3 สำหรับใช้ในการวิเคราะห์องค์ประกอบและปริมาณของแก๊สผลิตภัณฑ์ที่ผลิตได้จากเครื่องปฏิกรณ์ โดยสภาวะที่ใช้ในการวิเคราะห์แก๊สแสดงดังตารางที่ 3.1



รูปที่ 3. 3 เครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี (gas chromatography)

ตารางที่ 3. 1 สภาวะที่ใช้ในการวิเคราะห์ผลิตภัณฑ์แก๊สด้วยเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี (gas chromatography)

แก๊สพา (carrier gas)	แก๊สอากรอน (Ar)
ชนิดคอลัมน์	unibeads C packed
อุณหภูมิการฉีด (injector temperature)	120 องศาเซลเซียส
อุณหภูมิคอลัมน์	50 ถึง 180 องศาเซลเซียส
ระบบตรวจวัด (detector)	ระบบวัดสภาพการนำความร้อน (TCD)

3.2.5 เครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี-แมสสเปกโทรเมตรี (gas chromatography-mass spectrometry)

งานวิจัยนี้ใช้เครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี-แมสสเปกโทรเมตรี ยี่ห้อ shimadzu รุ่น GC-2010 ดังแสดงในรูปที่ 3.4 สำหรับใช้ในการวิเคราะห์องค์ประกอบของสารที่เก็บได้จากเครื่องปฏิกรณ์ โดยสภาวะที่ใช้ในการวิเคราะห์องค์ประกอบของสารนั้น แสดงดังตารางที่ 3.2



รูปที่ 3. 4 เครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี-แมสสเปกโทรเมตรี (gas chromatography-mass spectrometry)

ตารางที่ 3. 2 สภาวะที่ใช้ในการวิเคราะห์แก๊สด้วยเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี-แมสสเปกโตรเมตรี (gas chromatography-mass spectrometry)

แก๊สพา (carrier gas)	แก๊สฮีเลียม (He)
ชนิดคอลัมน์	DB-5 column
อุณหภูมิการฉีด (injector temperature)	200 องศาเซลเซียส
อุณหภูมิคอลัมน์ (oven column temperature)	40 ถึง 200 องศาเซลเซียส
อุณหภูมิท่อส่งผ่าน (transfer line temperature)	200 องศาเซลเซียส
อุณหภูมิในการผลิตไอออน (ion source temperature)	200 องศาเซลเซียส

3.3 วิธีการทดลอง

3.3.1 การเตรียมชีวมวล

บดและคัดขนาดไม้กระถินยักษ์และซี่เลื่อยให้มีเส้นผ่านศูนย์กลาง 250 ถึง 425 ไมโครเมตร

3.3.2 การวิเคราะห์สมบัติของชีวมวล

3.3.2.1 การวิเคราะห์แบบประมาณ (proximate analysis)

วิเคราะห์แบบประมาณตามวิธีมาตรฐานของ ASTM D3172-3175 ได้แก่ ปริมาณ ความชื้น ปริมาณเถ้า ปริมาณสารระเหยได้ และปริมาณคาร์บอนคงตัว

3.3.2.2 การวิเคราะห์แบบแยกธาตุ (ultimate analysis)

วิเคราะห์หาปริมาณองค์ประกอบต่างๆ ได้แก่ คาร์บอน (C) ไฮโดรเจน (H) และ ไนโตรเจน (N) ด้วยเครื่อง CHN analyzer

3.3.3 ขั้นตอนในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลออกไซด์บนตัวรองรับแมกนีเซียมออกไซด์อะลูมินา NiO/MgO/Al₂O₃ โดยวิธีเคลือบฝังตามลำดับ (sequential impregnation)

1. เตรียมสารละลายอิมเพรกแนนต์ (impregnant) โดยเตรียมสารละลายแมกนีเซียมไฮดรอกไซด์เข้มข้น 2 โมลต่อลิตร โดยตวงปริมาตรของสารละลายตามร้อยละของแมกนีเซียมในตัวเร่งปฏิกิริยาที่ต้องการ (แมกนีเซียมร้อยละ 10 โดยน้ำหนัก)
2. นำสารละลายอิมเพรกแนนต์ที่เตรียมได้มาใส่บนตัวรองรับอะลูมินา แล้วให้ความร้อนโดยแช่ในอ่างน้ำร้อนที่อุณหภูมิประมาณ 70 องศาเซลเซียส พร้อมทั้งคนตลอดเวลาจนกระทั่งสารละลายมีลักษณะขุ่น
3. นำไปอบให้แห้งที่อุณหภูมิ 110 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชม.
4. นำไปแคลไซน์ในเตาเผาความร้อนสูง (muffle furnace) ที่อุณหภูมิ 950 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 6 ชั่วโมง จะได้ MgO/Al₂O₃
5. เตรียมสารละลายนิกเกิลอะซีเตตเข้มข้น 0.5 โมลต่อลิตร โดยตวงปริมาตรของสารละลายตามร้อยละของนิกเกิลในตัวเร่งปฏิกิริยาที่ต้องการ (นิกเกิลร้อยละ 10 โดยน้ำหนัก)
6. นำสารละลายอิมเพรกแนนต์ที่เตรียมได้มาใส่บน MgO/Al₂O₃ ที่เตรียมได้จากขั้นตอนที่ 4 ให้ความร้อนโดยการแช่ในอ่างน้ำร้อนที่อุณหภูมิประมาณ 70 องศาเซลเซียส พร้อมทั้งคนตลอดเวลาจนกระทั่งสารละลายมีลักษณะขุ่น
7. นำไปอบให้แห้งที่อุณหภูมิ 110 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง แคลไซน์ตัวเร่งปฏิกิริยาในเตาเผาความร้อนสูง (muffle furnace) ที่อุณหภูมิ 950 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 6 ชั่วโมง จะได้ตัวเร่งปฏิกิริยา NiO/MgO/Al₂O₃ ที่ต้องการ

3.3.4 ขั้นตอนในกระบวนการไฟโรไลซิสชีวมวล

1. ชั่งชีวมวลหนัก 120 มิลลิกรัม ใส่ลงในลูกตุ้มสายยางซึ่งใช้เป็นภาชนะกักเก็บชีวมวล ก่อนปล่อยลงสู่ท่อชั้นในของเครื่องปฏิกรณ์แบบเบดนิ่ง โดยท่อชั้นในใส่ quart wool ไว้ตรงบริเวณส่วนที่คอดของท่อ เพื่อรองรับสารไว้ไม่ให้ร่วงลงสู่ท่อชั้นนอก
2. ชั่งอะลูมินาบอล 7.5 กรัม ใส่ลงในท่อชั้นนอก ซึ่งท่อชั้นนอกนี้จะต้องใส่ quart wool ไว้ตรงบริเวณส่วนที่คอดของท่อก่อน โดยจะมีความสูงของเบดประมาณ 2 เซนติเมตร
3. ประกอบท่อชั้นในและท่อชั้นนอกเข้าด้วยกันแล้วนำไปใส่ลงในเตาให้ความร้อนตามลักษณะที่ได้ออกแบบไว้ดังรูปที่ 3.1
4. เปิดแก๊สไนโตรเจนเข้าสู่ระบบด้วยอัตราการไหลเข้าท่อชั้นใน 30 มิลลิลิตรต่อนาที และเข้าท่อชั้นนอก 80 มิลลิลิตรต่อนาที เป็นเวลา 30 นาที รวมอัตราการไหลทั้งหมด 110 มิลลิลิตรต่อนาที เพื่อไล่อากาศที่อยู่ภายในระบบออก
5. ให้ความร้อนกับเครื่องผลิตไอน้ำที่อุณหภูมิขาออกเท่ากับ 350 องศาเซลเซียส พร้อมทั้งเปิดสวิตช์ของเตาให้ความร้อนทั้งส่วนที่ 1 และส่วนที่ 2 โดยให้ทั้งสองส่วนนี้มีอุณหภูมิเท่ากัน ซึ่งทำการทดลองในช่วงอุณหภูมิ 400 ถึง 800 องศาเซลเซียส
6. เมื่ออุณหภูมิในเครื่องปฏิกรณ์ถึงสภาวะที่กำหนด แล้วจึงป้อนชีวมวลปริมาณ 120 มิลลิกรัมเข้าทางด้านบนของเครื่องปฏิกรณ์
7. เก็บแก๊สที่ได้ทุกๆ 10 นาที เป็นเวลา 50 นาที โดยใช้ถุงเก็บแก๊สขนาด 2 ลิตรแล้วนำแก๊สที่ได้ไปวิเคราะห์หาชนิดและปริมาณด้วยเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี (GC)
8. ปิดเครื่องป้อนน้ำ เครื่องให้ความร้อนสำหรับผลิตไอน้ำ และเตาให้ความร้อน

9. เมื่ออุณหภูมิลดลงต่ำกว่า 200 องศาเซลเซียส จึงปิดแก๊สไนโตรเจน แล้วทำการเก็บซาร์ที่เหลือออกมาซึ่งน้ำหนักและวิเคราะห์หาปริมาณคาร์บอนด้วยเครื่อง CHN analyzer ต่อไป

3.3.5 ขั้นตอนในกระบวนการรีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำแบบใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา

1. ชั่งชีวมวลหนัก 120 มิลลิกรัม ใส่ลงในลูกตุ้มสายยาง
2. ใส่ quart wool ไว้ตรงบริเวณส่วนที่คอดของท่อชั้นใน และท่อชั้นนอก
3. ชั่งตัวเร่งปฏิกิริยา 1.5 กรัม อะลูมินาบอล 7.5 กรัม แล้วใส่ลงในท่อชั้นนอกเพื่อบรรจุตัวเร่งปฏิกิริยา โดยจะมีความสูงรวมประมาณ 3 เซนติเมตร
4. ประกอบท่อชั้นในและท่อชั้นนอกเข้าด้วยกันแล้วนำไปใส่ลงในเตาให้ความร้อนตามลักษณะที่ได้ออกแบบไว้ดังรูปที่ 3.1
5. เปิดแก๊สไนโตรเจนเข้าสู่ระบบ ด้วยอัตราการไหลเข้าท่อชั้นใน 30 มิลลิลิตรต่อนาที และเข้าท่อชั้นนอก 80 มิลลิลิตรต่อนาที เป็นเวลา 30 นาที รวมอัตราการไหลทั้งหมด 110 มิลลิลิตรต่อนาที
6. ให้ความร้อนกับเครื่องผลิตไอน้ำที่อุณหภูมิขาออกเท่ากับ 350 องศาเซลเซียส พร้อมทั้งเปิดสวิตช์ของเตาให้ความร้อนทั้งส่วนที่ 1 และส่วนที่ 2 โดยในส่วนที่ 1 ทำการทดลองในช่วงอุณหภูมิ 400 ถึง 800 องศาเซลเซียส และส่วนที่ 2 ควบคุมอุณหภูมิอยู่ที่ 800 องศาเซลเซียส
7. เมื่ออุณหภูมิในเครื่องปฏิกรณ์ถึงสภาวะที่กำหนดแล้ว เปิดปั๊มน้ำเพื่อผลิตไอน้ำ เป็นเวลาประมาณ 20 นาที
8. ป้อนชีวมวลปริมาณ 120 มิลลิกรัม ทางด้านบนของเครื่องปฏิกรณ์

9. เก็บแก๊สที่ได้ทุกๆ 10 นาที เป็นเวลา 50 นาที โดยใช้ถุงเก็บแก๊สขนาด 2 ลิตรแล้วนำแก๊สที่ได้ไปวิเคราะห์หาชนิดและปริมาณด้วยเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี (GC)
10. ปิดเครื่องปั้มน้ำ เครื่องให้ความร้อนสำหรับผลิตไอน้ำ และเตาให้ความร้อน
11. เมื่ออุณหภูมิลดลงต่ำกว่า 200 องศาเซลเซียส จึงปิดแก๊สไนโตรเจน แล้วทำการเก็บซาร์ที่เหลือมาชั่งน้ำหนัก

3.3.6 วิธีการสำหรับเก็บซาร์

สำหรับส่วนดักจับซาร์ (tar trap) แบ่งออกได้เป็น 2 ส่วน คือ ขวดที่ 1 ใช้ในการดักเก็บซาร์ที่เกิดขึ้นจากกระบวนการเพื่อนำไปวิเคราะห์หาองค์ประกอบด้วยเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี-แมสสเปกโตรเมตรี (GC/MS) ต่อไป ส่วนขวดที่ 2 ใช้ในการดักจับซาร์ที่อาจหลงเหลือจากการเก็บขวดที่ 1

3.3.6.1 กระบวนการไพโรไลซิส

ทำตามขั้นตอนในหัวข้อที่ 3.3.4 แต่ใช้ชีวมวลเริ่มต้น จำนวน 4 กรัม ทำการทดลองซ้ำ จำนวน 2 ครั้ง และเก็บซาร์โดยให้ผลิตภัณฑ์แก๊สผ่านขวดที่ 1 ซึ่งบรรจุตัวทำละลายไอโซโพรพานอล (2-isopropanol) ปริมาตร 50 มิลลิลิตร และเม็ดแก้ว (glass bead) ปริมาณ 60 กรัม วางอยู่ในสภาวะอุณหภูมิห้อง ส่วนขวดที่ 2 บรรจุตัวทำละลายไอโซโพรพานอล ปริมาตร 50 มิลลิลิตร และเม็ดแก้ว ปริมาณ 60 กรัมเช่นกัน วางอยู่ในถังบรรจุน้ำแข็ง ซึ่งวิธีการนี้จะไม่ทำการเก็บผลิตภัณฑ์แก๊สไปพร้อมกัน เนื่องจากการใส่เม็ดแก้วลงไปส่งผลให้อัตราการไหลของผลิตภัณฑ์แก๊สลดลงอย่างมาก นอกจากนี้จะทำการวิเคราะห์ซาร์ที่เกิดขึ้นจากการดักเก็บในขวดที่ 1 เพียงอย่างเดียว เพราะจากการวิเคราะห์ซาร์ในขวดที่ 2 พบว่ามีปริมาณและองค์ประกอบที่ค่อนข้างน้อยเมื่อเปรียบเทียบกับขวดที่ 1

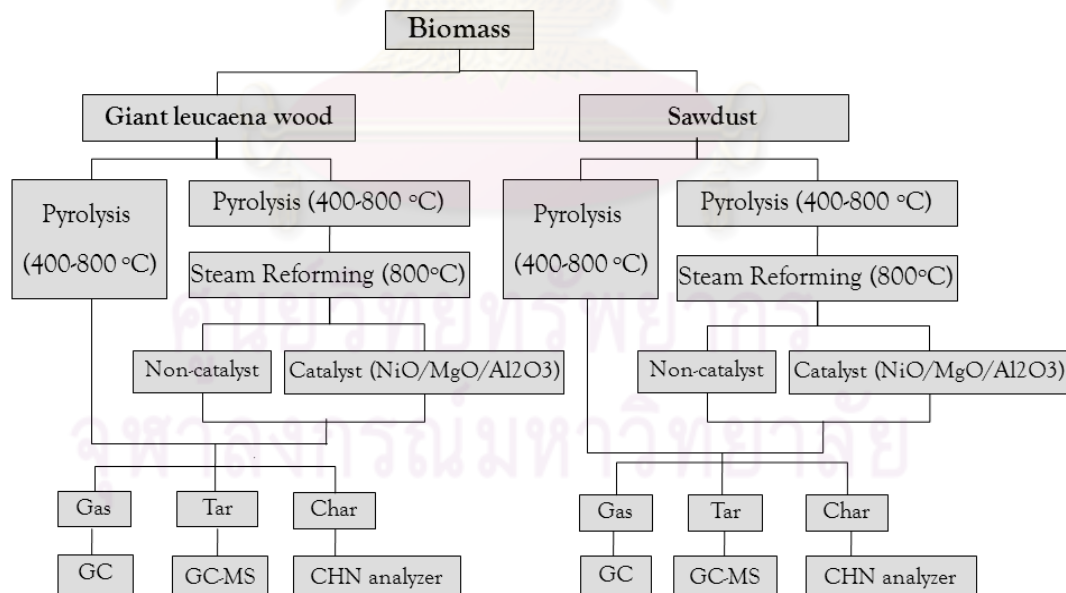
3.3.6.2 กระบวนการรีฟอर्मิงด้วยไอน้ำแบบใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา

ทำตามขั้นตอนในหัวข้อที่ 3.3.5 โดยทำการเก็บซาร์ด้วยวิธีเช่นเดียวกับกระบวนการไพโรไลซิส แต่สารละลายซาร์ที่เก็บได้จะมีน้ำปนเป็นจำนวนมาก ซึ่งไม่สามารถนำไป

วิเคราะห์หาองค์ประกอบด้วยเครื่องโครมาโทกราฟี-แมสสเปกโทรเมตรีได้ ดังนั้นจึงต้องนำสารละลายทาร์มาระเหยน้ำที่อุณหภูมิประมาณ 110 องศาเซลเซียสก่อน อย่างไรก็ตามจะทำให้ตัวทำละลายไอโซโพรพานอล พร้อมทั้งสารประกอบไฮโดรคาร์บอนที่มีจุดเดือดต่ำกว่า 110 องศาเซลเซียสระเหยออกไปด้วย ดังนั้นเมื่อระเหยน้ำและตัวทำละลายออกหมดแล้ว จึงต้องนำตัวทำละลายไอโซโพรพานอล ปริมาตร 3 มิลลิลิตร มาทำละลายทาร์ที่เหลืออยู่อีกครั้งหนึ่ง

3.3.7 ขั้นตอนและวิธีการในการดำเนินงานวิจัย

วิธีการดำเนินงานวิจัย เลือกใช้ชีวมวล 2 ชนิดคือ ไม้กระถินยักษ์ และขี้เลื่อย โดยทำการทดลอง 2 แบบ แบบแรกคือ ทำกระบวนการไพโรไลซิสอย่างเดียว ซึ่งทำการทดลองตามหัวข้อ 3.3.4 ส่วนแบบที่สอง คือ ทำกระบวนการไพโรไลซิสก่อนแล้วนำทาร์ที่เกิดจากกระบวนการดังกล่าว มาทำปฏิกิริยารีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำ โดยในขั้นตอนนี้แบ่งได้เป็น 2 แบบคือ การใช้และไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งทำการทดลองตามหัวข้อ 3.3.5 และผลิตภัณฑ์ที่ได้คือ แก๊ส ทาร์ และชาร์ จะถูกนำไปวิเคราะห์ด้วยเทคนิคต่างๆ ดังแผนภาพในรูปที่ 3.5



รูปที่ 3. 5 แผนผังวิธีการดำเนินงานวิจัย

บทที่ 4

ผลการวิเคราะห์ข้อมูล

งานวิจัยนี้ ศึกษาอิทธิพลของอุณหภูมิของกระบวนการไพโรไลซิสต่อความว่องไวของทาร์ที่ปลดปล่อยออกมาในปฏิกิริยารีฟอร์มมิ่งด้วยไอน้ำเชิงเร่งปฏิกิริยาด้วยตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลบนตัวรองรับอะลูมินาที่ผ่านการปรับปรุงคุณภาพแล้ว (NiO/MgO/Al₂O₃) ดำเนินการทดลองในเครื่องปฏิกรณ์แบบเบดนิ่งสองชั้นตอน ศึกษาอุณหภูมิของกระบวนการไพโรไลซิสในช่วง 400 ถึง 800 องศาเซลเซียส และสำหรับชีวมวลสองชนิด ได้แก่ ไม้กระถินยักษ์ และซีลี้อย วิเคราะห์หรือย่อยผลได้ของแก๊สผลิตภัณฑ์ที่ได้จากกระบวนการรีฟอร์มมิ่งด้วยไอน้ำของทาร์ที่ปลดปล่อยจากชั้นไพโรไลซิสที่อุณหภูมิต่างๆ ในกรณีที่ใช้และไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา พร้อมทั้งศึกษาองค์ประกอบของทาร์ที่เกิดขึ้นจากกระบวนการไพโรไลซิสด้วยเทคนิคแก๊สโครมาโทกราฟี-แมสสเปกโทรเมตรี (GC/MS)

ผลการทดลองแบ่งออกเป็น 4 ส่วน ดังนี้ ส่วนที่ 1 คือ ผลการวิเคราะห์องค์ประกอบทางเคมีของไม้กระถินยักษ์และซีลี้อย ได้แก่ การวิเคราะห์แบบประมาณ (proximate analysis) และการวิเคราะห์แบบแยกธาตุ (ultimate analysis) ส่วนที่ 2 คือ ผลการวิเคราะห์พฤติกรรมการสลายตัวของความร้อนของไม้กระถินยักษ์และซีลี้อยด้วยเครื่อง thermogravimetric analyzer (TG-DTA) ส่วนที่ 3 คือ ผลของอุณหภูมิในกระบวนการไพโรไลซิส ซึ่งแบ่งได้เป็น 3 ส่วนย่อยๆ ดังนี้ ส่วนย่อยที่ 1 คือ ผลของอุณหภูมิที่เกิดจากกระบวนการไพโรไลซิสเพียงอย่างเดียวต่อปริมาณและองค์ประกอบของผลิตภัณฑ์แก๊สและทาร์ที่เกิดขึ้นจากไม้กระถินยักษ์และซีลี้อย ส่วนย่อยที่ 2 คือ ผลของอุณหภูมิไพโรไลซิสต่อการเกิดปฏิกิริยารีฟอร์มมิ่งด้วยไอน้ำของทาร์ทั้งในกรณีที่ใช้และไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลบนตัวรองรับอะลูมินาที่ผ่านการปรับปรุงคุณภาพด้วยแมกนีเซียออกไซด์ (NiO/MgO/Al₂O₃) และส่วนย่อยที่ 3 คือ ผลของอุณหภูมิในกระบวนการไพโรไลซิสต่อความว่องไวในการสลายตัวของทาร์ ส่วนที่ 4 คือ ผลของชนิดชีวมวล ซึ่งแบ่งได้เป็น 2 ส่วนย่อยๆ ดังนี้ ส่วนย่อยที่ 1 คือ ผลของชนิดชีวมวลในการเกิดปฏิกิริยารีฟอร์มมิ่งด้วยไอน้ำของทาร์กรณีที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาต่อปริมาณและองค์ประกอบของผลิตภัณฑ์แก๊สและทาร์ที่เกิดขึ้น ส่วนย่อยที่ 2 คือ ผลของชนิดชีวมวลต่อความว่องไวในการสลายตัวของทาร์ที่อุณหภูมิต่างๆ

4.1 ศึกษาองค์ประกอบทางเคมีของชีวมวล

จากผลการวิเคราะห์แบบประมาณ (proximate analysis) ของชีวมวลทั้งสองชนิดในตารางที่ 4.1 พบว่าไม้กระถินยักษ์และขี้เลื่อยมีปริมาณความชื้น สารระเหย และคาร์บอนคงตัวใกล้เคียงกัน ส่วนผลการวิเคราะห์แบบแยกธาตุ (ultimate analysis) ในตารางที่ 4.2 พบว่าไม้กระถินยักษ์มีปริมาณธาตุไนโตรเจนและธาตุออกซิเจนสูงกว่าขี้เลื่อยอย่างชัดเจน ในขณะที่มีปริมาณของคาร์บอนที่ต่ำกว่า เมื่อพิจารณาอัตราส่วนระหว่างออกซิเจนต่อคาร์บอน และไฮโดรเจนต่อคาร์บอนแล้วพบว่า ไม้กระถินยักษ์ให้ค่าอัตราส่วนทั้งสองสูงกว่าขี้เลื่อย จากผลการวิเคราะห์ดังกล่าวส่งผลให้องค์ประกอบของสารที่เกิดขึ้นจากชีวมวลทั้งสองมีความแตกต่างกัน ซึ่งผลการอธิบายนี้จะถูกกล่าวไว้ในผลของชนิดชีวมวลในส่วนถัดไป นอกจากนี้ยังพบว่าค่าความร้อนของขี้เลื่อยมีค่าสูงกว่าไม้กระถินยักษ์ด้วย

ตารางที่ 4. 1 ผลการวิเคราะห์แบบประมาณ (proximate analysis) ของชีวมวลทั้งสองชนิด

ชนิดของเชื้อเพลิง	องค์ประกอบ (ร้อยละโดยน้ำหนัก)				
	ความชื้น	สารระเหย	เถ้า	คาร์บอนคงตัว*	ค่าความร้อน* (MJ/kg)
ไม้กระถินยักษ์	9.69	79.48	2.06	8.78	1,873
ขี้เลื่อย	9.10	78.43	3.96	8.51	2,219

คาร์บอนคงตัว* = 100-ผลรวมขององค์ประกอบแต่ละชนิดยกเว้นคาร์บอนคงตัว

ค่าความร้อน* (Demirbas, 1997)

ตารางที่ 4. 2 ผลการวิเคราะห์แบบแยกธาตุ (ultimate analysis) ของชีวมวลทั้งสองชนิด

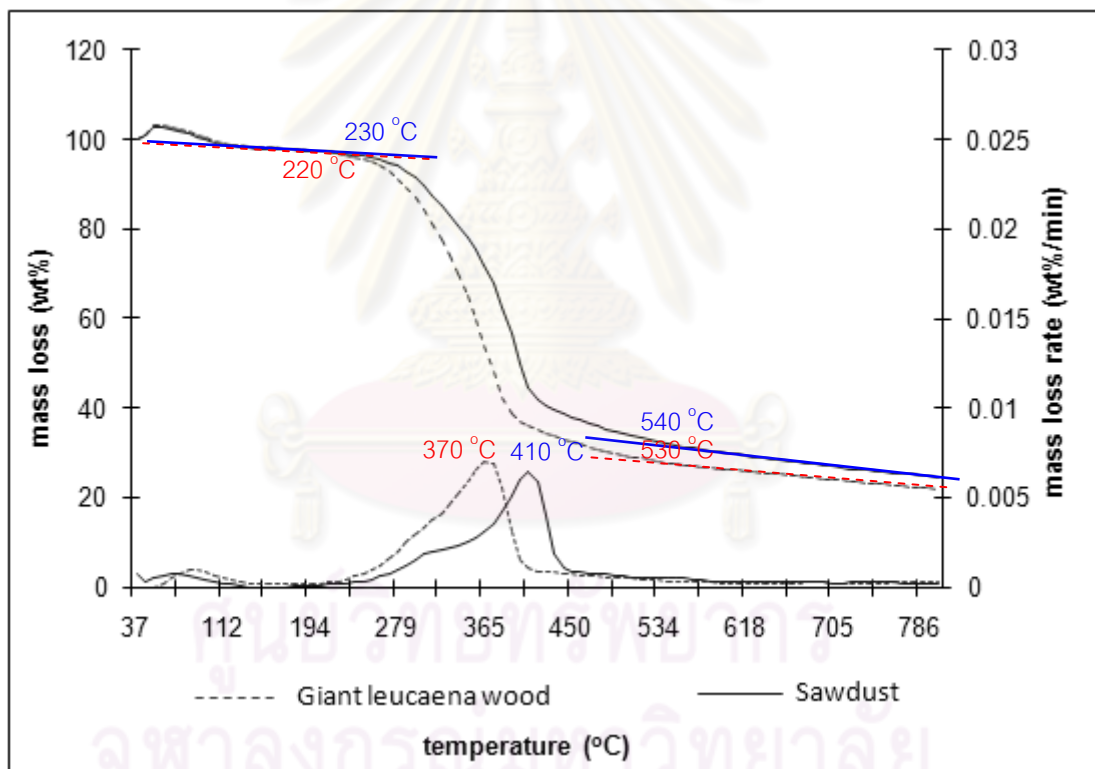
ชนิดของเชื้อเพลิง	ธาตุ (% daf)*					
	คาร์บอน	ไฮโดรเจน	ไนโตรเจน	ออกซิเจน*	ออกซิเจนต่อคาร์บอน	ไฮโดรเจนต่อคาร์บอน
ไม้กระถินยักษ์	49.99	6.188	0.803	43.019	0.861	0.124
ขี้เลื่อย	56.59	6.295	0.081	37.034	0.654	0.111

ออกซิเจน* = 100-ผลรวมของธาตุแต่ละชนิดยกเว้นออกซิเจน

daf* = dry ash free

4.2 พฤติกรรมการสลายตัวทางความร้อนของชีวมวล

การวิเคราะห์พฤติกรรมการสลายตัวทางความร้อนของชีวมวลทั้งสองชนิด คือ ไม้กระถินยักษ์และซีลี้อย ด้วยเครื่อง thermogravimetric analyzer (TG-DTA) แสดงได้ดังในรูปที่ 4.1 พบว่าไม้กระถินยักษ์เริ่มสลายตัวที่อุณหภูมิ 220 องศาเซลเซียส สลายตัวมากที่สุดที่อุณหภูมิ 370 องศาเซลเซียส และสลายตัวอย่างสมบูรณ์ที่อุณหภูมิ 530 องศาเซลเซียส ส่วนซีลี้อยเริ่มสลายตัวที่อุณหภูมิ 230 องศาเซลเซียส สลายตัวได้มากที่สุดที่อุณหภูมิ 410 องศาเซลเซียส และสลายตัวอย่างสมบูรณ์ที่อุณหภูมิประมาณ 540 องศาเซลเซียส แสดงให้เห็นว่าไม้กระถินยักษ์สามารถสลายตัวด้วยความร้อนได้ง่ายกว่าซีลี้อย



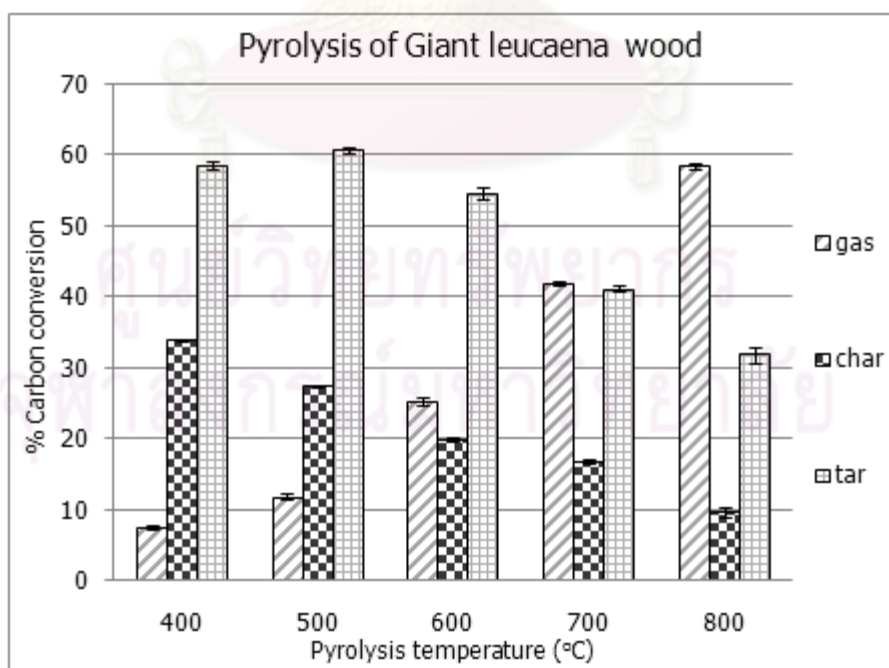
รูปที่ 4. 1 พฤติกรรมการสลายตัวทางความร้อนของไม้กระถินยักษ์และซีลี้อยจากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค TG-DTA

4.3 ผลของอุณหภูมิในกระบวนการไพโรไลซิส

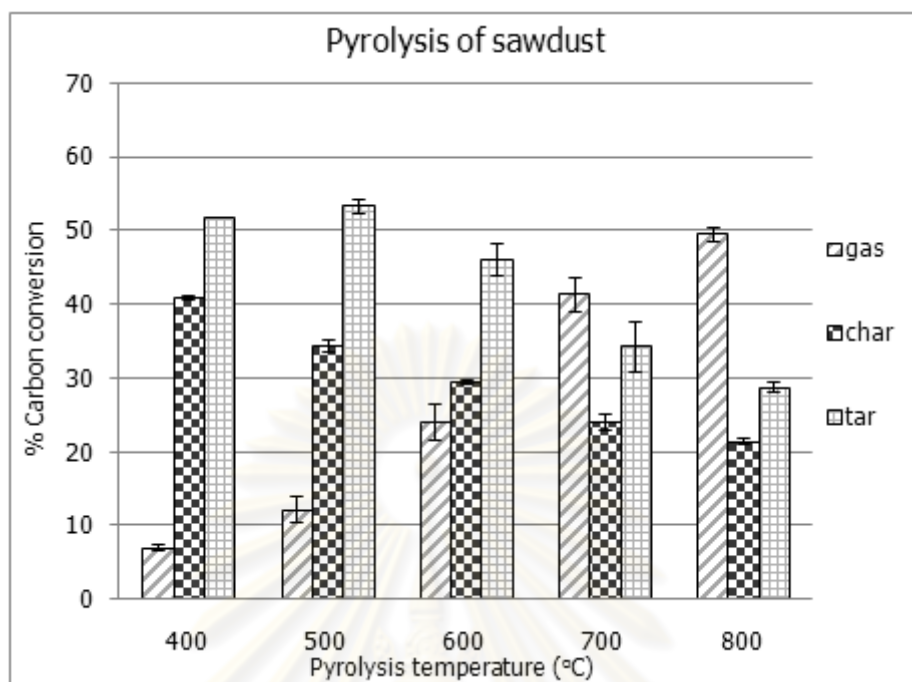
4.3.1 กระบวนการไพโรไลซิส (pyrolysis)

ศึกษาผลของอุณหภูมิในกระบวนการไพโรไลซิสต่อร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนเป็นผลิตภัณฑ์และผลได้ขององค์ประกอบในผลิตภัณฑ์แก๊สจากชีวมวลทั้งสองชนิด

จากรูปที่ 4.2 และรูปที่ 4.3 แสดงผลของอุณหภูมิในกระบวนการไพโรไลซิสต่อร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนเป็นผลิตภัณฑ์ต่างๆของชีวมวลทั้งสองชนิด พบว่ามีแนวโน้มคล้ายกันคือ เมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นจาก 500 เป็น 800 องศาเซลเซียส ร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนเป็นทาร์มีค่าลดลง ในทางตรงกันข้ามร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนเป็นแก๊สมีค่าเพิ่มขึ้น เนื่องจากการเพิ่มอุณหภูมิให้สูงขึ้นเป็นปัจจัยสำคัญในการเร่งปฏิกิริยาการแตกตัวทาร์ (thermal cracking) ที่มีโมเลกุลขนาดใหญ่ (long-chained compound) ให้กลายเป็นทาร์ที่มีโมเลกุลขนาดเล็กลงจนกระทั่งกลายเป็นแก๊ส (Ates and Isikdag, 2009) แต่เมื่อพิจารณาที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส พบว่าร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนเป็นทาร์ มีค่าน้อยกว่าที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส เนื่องจากที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส ไม่กระถินยักษ์และขี้เถ้าอย่างสลายตัวไม่สมบูรณ์ ซึ่งสอดคล้องกับการวิเคราะห์ด้วยเครื่อง thermogravimetric analyzer (TG-DTA) ดังรูปที่ 4.1

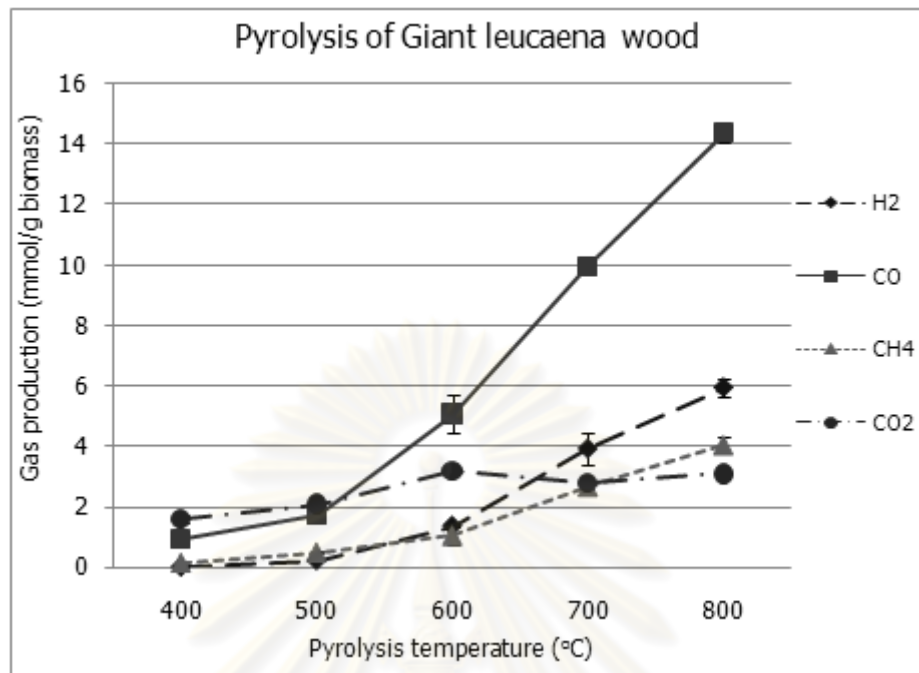


รูปที่ 4. 2 ผลของอุณหภูมิไพโรไลซิสต่อร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนเป็นผลิตภัณฑ์ของไม้กระถินยักษ์

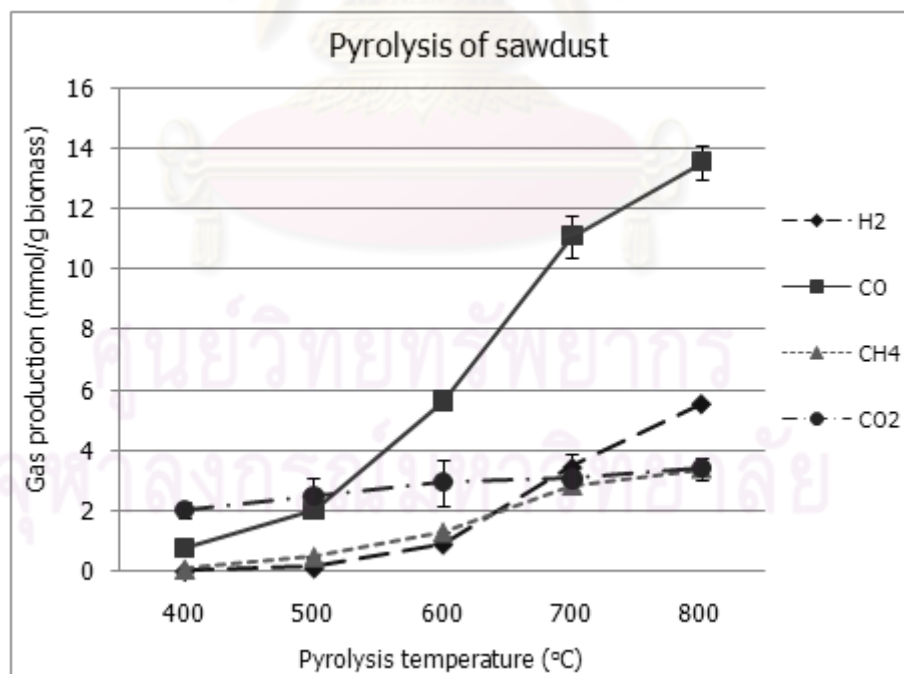


รูปที่ 4. 3 ผลของอุณหภูมิไพโรไลซิสต่อร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนเป็นผลิตภัณฑ์ของชี้เลี้ยง

จากรูปที่ 4.4 และรูปที่ 4.5 แสดงผลของอุณหภูมิต่อองค์ประกอบของผลิตภัณฑ์แก๊สจากชีวมวลทั้งสองชนิดในกระบวนการไพโรไลซิส พบว่าเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นปริมาณองค์ประกอบของผลิตภัณฑ์แก๊สทุกชนิดมีแนวโน้มสูงขึ้น โดยเฉพาะที่อุณหภูมิตั้งแต่ 600 องศาเซลเซียสขึ้นไป แก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ มีปริมาณสูงขึ้นอย่างมาก เนื่องจากเกิดปฏิกิริยาการแตกตัวของทาร์ในปฏิกิริยาขั้นที่สอง (secondary reaction) ก่อให้เกิดการสลายตัวของหมู่ฟังก์ชันที่มีออกซิเจน (oxygen-containing functional groups) เป็นองค์ประกอบในโครงสร้างของทาร์ เช่น หมู่อีเทอร์ และหมู่คาร์บอนิล (carbonyl group) (Zhang et al., 2010) ด้วยปฏิกิริยา decarbonylation รวมไปถึงเกิดการแตกวง (ring-opened intermediate) ของสารประกอบเฮเทอโรไซคลิก (heterocyclic compounds) ด้วย ส่วนแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ มีปริมาณเพิ่มขึ้นเล็กน้อย เนื่องจากเกิดการสลายตัวของหมู่คาร์บอกซิล (carboxyl group) ด้วยปฏิกิริยา decarboxylation ในปฏิกิริยาขั้นที่หนึ่ง (primary reaction) เท่านั้น (Shen, Gu and Bridgwater, 2010) นอกจากนี้ยังพบว่าแก๊สไฮโดรเจน และแก๊สมีเทน มีปริมาณสูงขึ้นด้วย แสดงให้เห็นว่าเกิดการรวมตัวกันของแรดิคอลลอิสระ (free radical) (Ates and Isikdag, 2009) ที่มาจากการแตกตัวของทาร์ในปฏิกิริยาขั้นที่สองด้วยปฏิกิริยา dehydrogenation, cyclization และ aromatization กลายเป็นสารประกอบอะโรมาติก (aromatic) และ polycyclic aromatic hydrocarbon (PAHs)

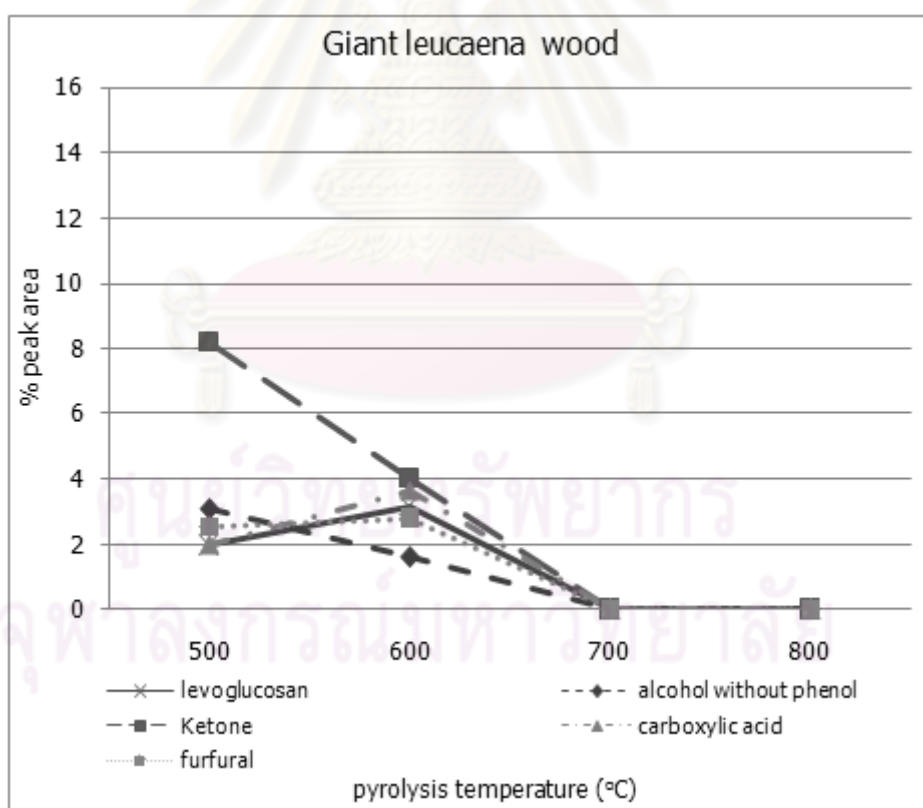


รูปที่ 4. 4 ผลของอุณหภูมิไพโรไลซิสต่อองค์ประกอบของผลิตภัณฑ์แก๊สของไม้กระถินยักษ์

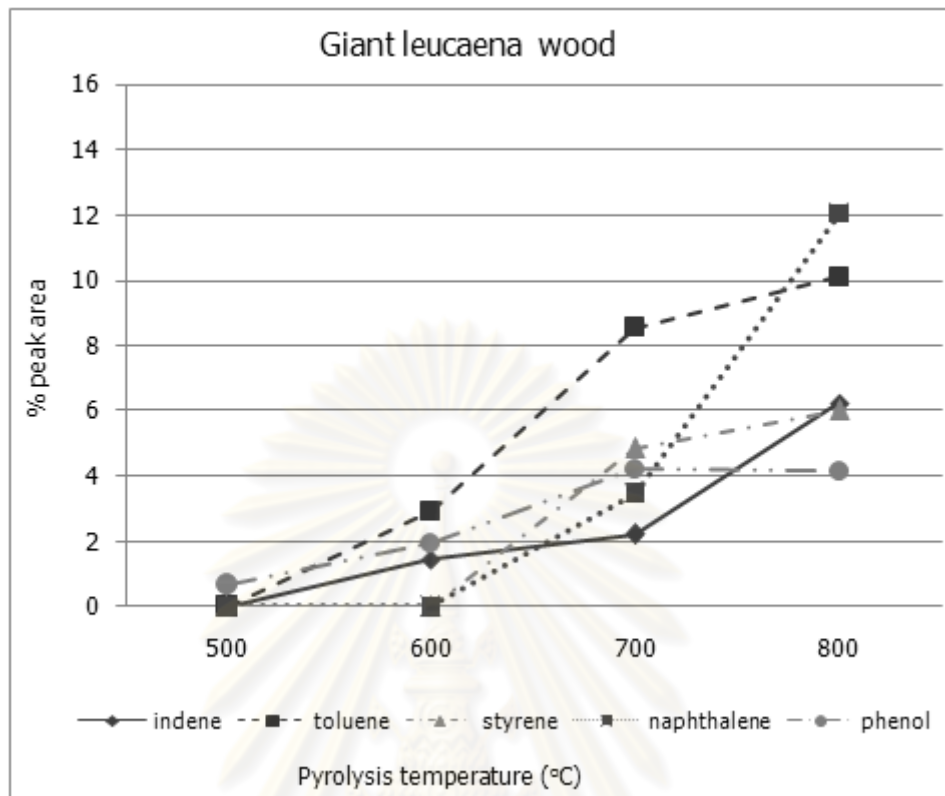


รูปที่ 4. 5 ผลของอุณหภูมิไพโรไลซิสต่อองค์ประกอบของผลิตภัณฑ์แก๊สของขี้เลื่อย

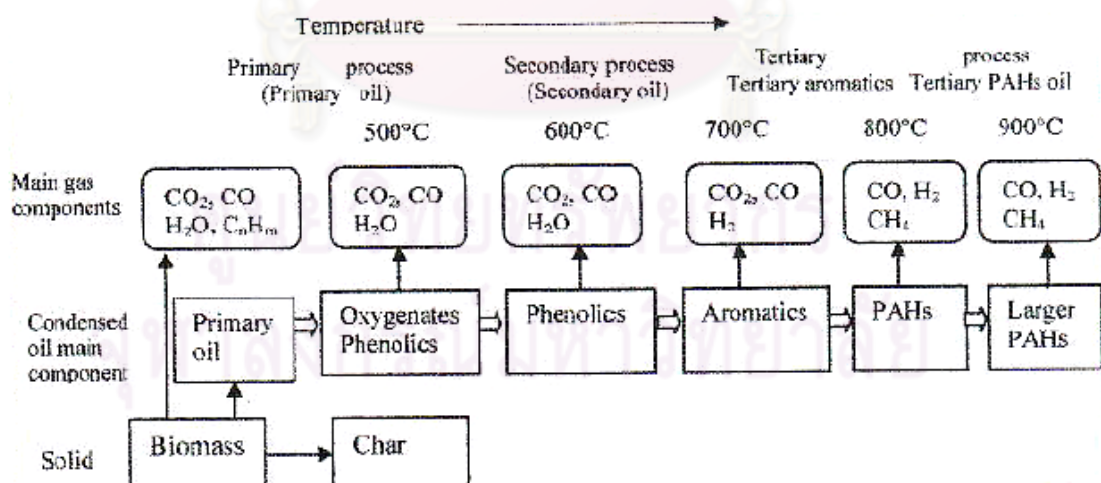
โดยสามารถยืนยันผลดังกล่าวได้จากการวิเคราะห์หาองค์ประกอบของทาร์ด้วยเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี-แมสสเปกโตรเมตรี (GC/MS) ในกระบวนการไพโรไลซิสที่อุณหภูมิต่างๆ ของไม้กระถินยักษ์ ซึ่งได้มาจากการดักจับทาร์ด้วยตัวทำละลายไอโซโพนอล(2-isopropyl alcohol) ในระบบพบว่าที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส เกิดสารประกอบจำพวกคีโตน (ketone) ซึ่งมีหมู่คาร์บอนิล (carbonyl group) เป็นองค์ประกอบในปริมาณมากที่สุด และเกิดสารประกอบจำพวกกรดคาร์บอกซิลิก (carboxylic acid) และแอลกอฮอล์ (alcohol) รองลงมา แต่เมื่ออุณหภูมิในกระบวนการไพโรไลซิสสูงขึ้น สารประกอบเหล่านี้มีปริมาณลดลงเนื่องจากเกิดปฏิกิริยาต่างๆ ที่ได้กล่าวไปแล้วในข้างต้น กลายเป็นสารประกอบอะโรมาติก (aromatic) ที่เพิ่มสูงขึ้นแทน ดังแสดงในรูปที่ 4.6 และรูปที่ 4.7 โดยผลการทดลองนี้มีแนวโน้มเช่นเดียวกับงานวิจัยของ Li และคณะ ซึ่งได้ทำการศึกษาองค์ประกอบของทาร์ที่เกิดจากกระบวนการไพโรไลซิสของกากปาล์ม (Li et al., 2007) โดยผลการทดลองนั้น สามารถเขียนแนวโน้มของการเกิดองค์ประกอบของทาร์ประเภทต่างๆ ได้ดังรูปที่ 4.8



รูปที่ 4.6 องค์ประกอบของทาร์จากกระบวนการไพโรไลซิสที่อุณหภูมิต่างๆของไม้กระถินยักษ์



รูปที่ 4. 7 องค์ประกอบของทาร์จากกระบวนการไพโรไลซิสที่อุณหภูมิต่างๆของไม้กระถินยักษ์



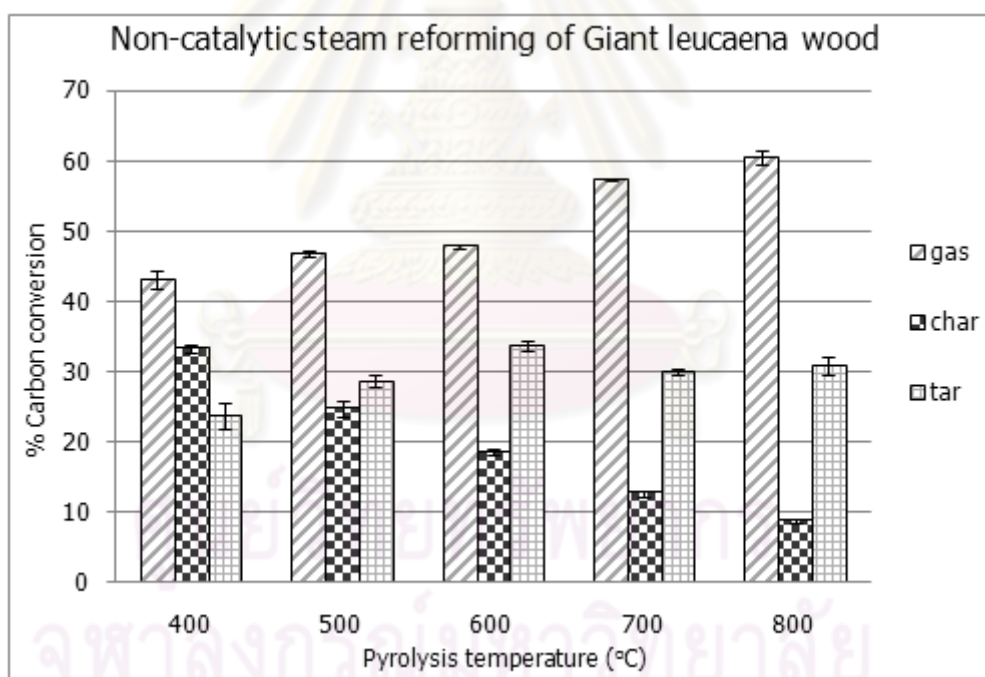
รูปที่ 4. 8 แนวโน้มการเปลี่ยนแปลงขององค์ประกอบของทาร์ที่อุณหภูมิต่างๆ (Li et al., 2007)

4.3.2 กระบวนการรีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำ (Steam reforming)

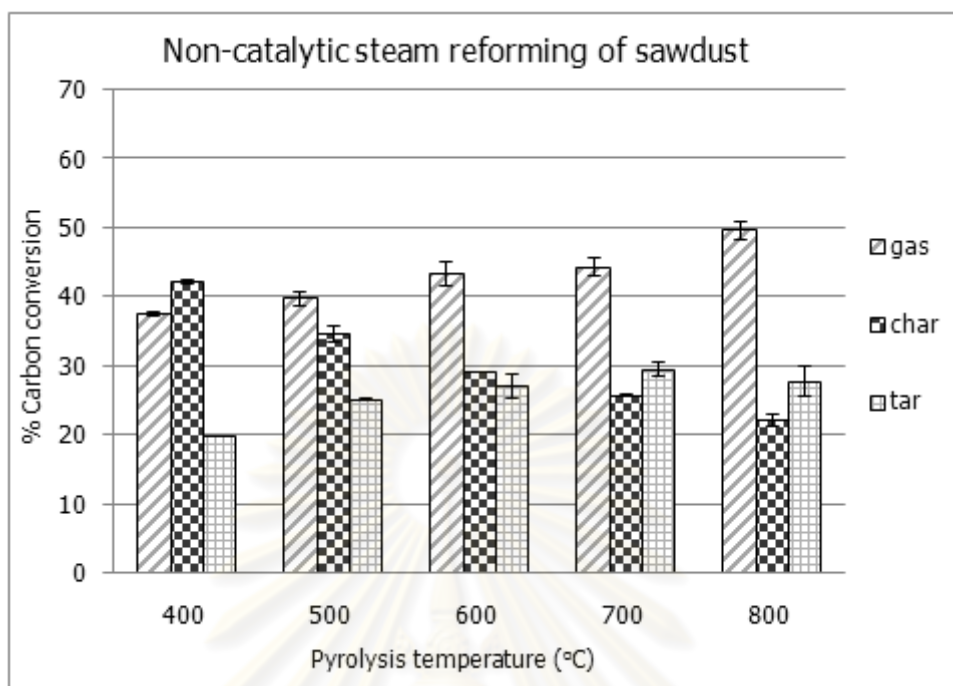
4.3.2.1 กระบวนการรีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำแบบไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา

ศึกษาผลของอุณหภูมิในกระบวนการไพโรไลซิสต่อร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนเป็นผลิตภัณฑ์ และร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนเป็นทาร์เปรียบเทียบระหว่างกระบวนการไพโรไลซิสและรีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำแบบไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาของชีวมวลทั้งสองชนิด

จากรูปที่ 4.9 และรูปที่ 4.10 แสดงผลของอุณหภูมิในกระบวนการไพโรไลซิสต่อร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนเป็นผลิตภัณฑ์ในกระบวนการรีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำแบบไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาของชีวมวลทั้งสองชนิด พบว่ามีแนวโน้มคล้ายกันคือ เมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนเป็นแก๊สและทาร์มีแนวโน้มสูงขึ้นเช่นกัน

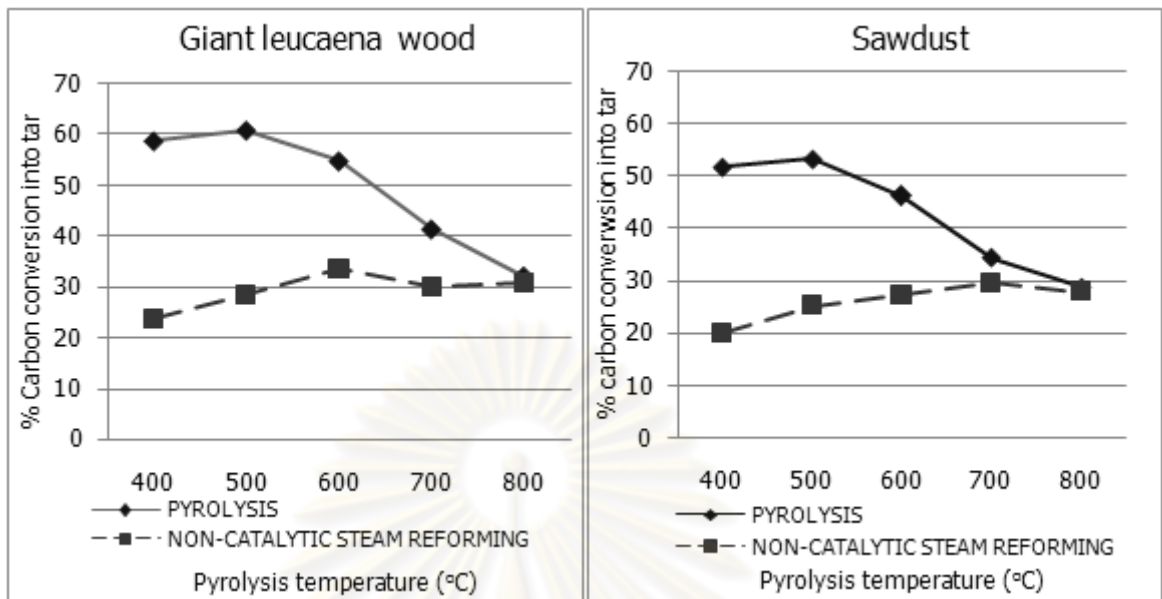


รูปที่ 4.9 ผลของอุณหภูมิไพโรไลซิสต่อร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนเป็นผลิตภัณฑ์ของไม้กระถินยักษ์



รูปที่ 4. 10 ผลของอุณหภูมิไพโรไลซิสต่อร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนเป็นผลิตภัณฑ์ของชี้เลี้ยง

และเมื่อพิจารณารูปที่ 4.11 ซึ่งแสดงผลของอุณหภูมิในกระบวนการไพโรไลซิสต่อร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนเป็นทาร์เปรียบเทียบระหว่างกระบวนการไพโรไลซิสและรีฟอร์มมิ่งด้วยไอน้ำของชีวมวลทั้งสองชนิด พบว่าที่อุณหภูมิไพโรไลซิสสูง ทาร์ที่เหลือจากกระบวนการรีฟอร์มมิ่งด้วยไอน้ำมีค่าใกล้เคียงกับค่าที่ได้จากกระบวนการไพโรไลซิสเพียงอย่างเดียว แสดงให้เห็นว่าทาร์ที่เกิดจากกระบวนการไพโรไลซิสที่อุณหภูมิสูง มีความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยารีฟอร์มมิ่งด้วยไอน้ำได้น้อยลง ทั้งนี้เนื่องมาจากทาร์ที่เกิดจากกระบวนการไพโรไลซิสที่อุณหภูมิต่ำส่วนใหญ่เป็นสารประกอบจำพวกคีโตน (ketone) กรดคาร์บอกซิลิก (carboxylic acid) และแอลกอฮอล์ (alcohol) ทั้งที่เป็นแอลิฟาติก (aliphatic) และไซคลิก โดยสารประกอบเหล่านี้เป็นสารประกอบที่มีเฮเทอโรอะตอม (hetero atoms) อยู่ในโครงสร้างในปริมาณมาก โดยเฉพาะธาตุออกซิเจน (O) จึงส่งผลให้ทาร์ที่เกิดขึ้นสามารถแตกตัวด้วยไอน้ำได้ง่าย (Devi et al., 2005) ในขณะที่อุณหภูมิไพโรไลซิสสูงขึ้น สารประกอบดังกล่าวมีปริมาณลดลง ในทางตรงกันข้ามเกิดสารประกอบจำพวกอะโรมาติก (aromatic) เช่น โทลูอีน (toluene) สไตรีน (styrene) และแนฟทาลีน (naphthalene) เป็นจำนวนมาก ดังแสดงในรูปที่ 4.6 และรูปที่ 4.7 ส่งผลให้ทาร์ที่อุณหภูมิสูงแตกตัวด้วยไอน้ำได้ยากขึ้นนั่นเอง (Devi et al., 2005) นอกจากนี้ยังพบฟีนอล (phenol) ในปริมาณที่สูงขึ้นด้วย จึงถือได้ว่าฟีนอลเป็นสารประกอบที่มีความเสถียรที่อุณหภูมิสูงด้วย (Li et al., 2007)

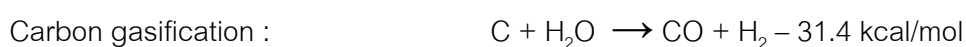


รูปที่ 4. 11 ผลของอุณหภูมิไพโรไลซิสต่อร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนเป็นทาร์เปรียบเทียบระหว่างกระบวนการไพโรไลซิสและรีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำของไม้กระถินยักษ์และซีเลื่อย

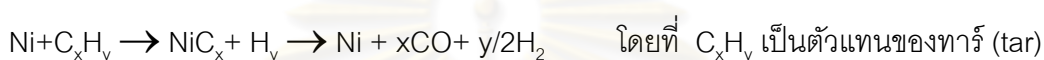
4.3.2.2 กระบวนการรีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำแบบใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา

ศึกษาผลของอุณหภูมิในกระบวนการไพโรไลซิสต่อปริมาณองค์ประกอบของผลิตภัณฑ์แก๊ส เปรียบเทียบระหว่างกระบวนการรีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำแบบใช้และไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาของไม้กระถินยักษ์ และร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนเป็นผลิตภัณฑ์ของชีวมวลทั้งสองชนิด

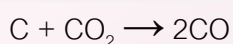
จากรูปที่ 4.12 แสดงผลของอุณหภูมิในกระบวนการไพโรไลซิสต่อปริมาณองค์ประกอบของผลิตภัณฑ์แก๊ส เปรียบเทียบระหว่างกระบวนการรีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำแบบใช้และไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาของไม้กระถินยักษ์ พบว่าเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น แก๊สไฮโดรเจนและแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์มีแนวโน้มสูงขึ้นเนื่องจากเกิดปฏิกิริยา carbon gasification และ condensable volatiles gasification ของทาร์ ดังสมการต่อไปนี้ (Zang et al., 2010) ซึ่งเป็นปฏิกิริยาดูดความร้อน



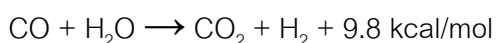
นอกจากนี้ยังพบว่าไม้กระถินยักษ์เกิดปฏิกิริยาการแตกตัวทาร์ชั้นสอง ตั้งแต่ อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส ขึ้นไป ด้วยปฏิกิริยา carbonylation, dehydrogenation และ aromatization กลายเป็นสารประกอบอะโรมาติก ส่งผลให้ปริมาณแก๊สไฮโดรเจนและ คาร์บอนมอนอกไซด์เพิ่มสูงขึ้นอย่างรวดเร็ว และเมื่อเปรียบเทียบกับกระบวนการรีฟอร์มมิ่งด้วยไอน้ำ แบบใช้และไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา พบว่าแก๊สไฮโดรเจนมีปริมาณสูงขึ้นอย่างมากแสดงให้เห็นว่า ตัวเร่งปฏิกิริยาตัวนี้สามารถช่วยให้เกิดการแตกตัวของทาร์ได้ดีขึ้น ดังสมการต่อไปนี้ (สุกชิตา เกริก ไกวัล, 2551)

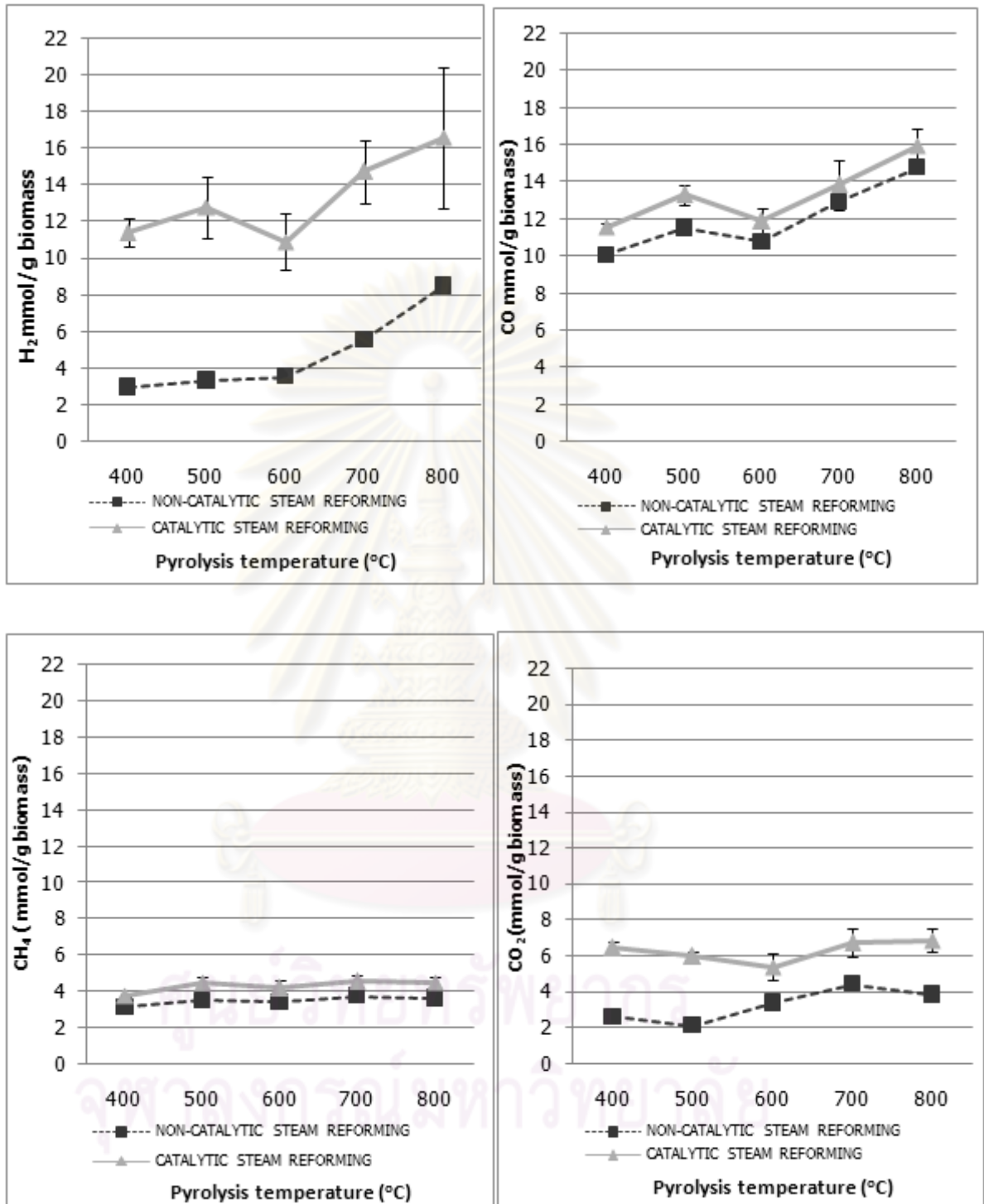


เมื่อพิจารณาปริมาณแก๊สมีเทน โดยทำการเปรียบเทียบระหว่างกระบวนการ รีฟอร์มมิ่งด้วยไอน้ำแบบใช้และไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา พบว่ามีปริมาณใกล้เคียงกัน แสดงว่าตัวเร่ง ปฏิกิริยานี้ไม่ช่วยในการแตกตัวของแก๊สมีเทนมากนัก นอกจากนี้เมื่อพิจารณาปริมาณแก๊ส คาร์บอนไดออกไซด์ ของกระบวนการรีฟอร์มมิ่งด้วยไอน้ำแบบใช้และไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา พบว่าที่ อุณหภูมิสูงตั้งแต่ 700 องศาเซลเซียส ขึ้นไป ปริมาณแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์มีแนวโน้มลดลง เล็กน้อย ในทางตรงกันข้ามปริมาณแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์มีแนวโน้มสูงขึ้นด้วย ทั้งนี้เนื่องมาจากการเกิดปฏิกิริยาบาวดาตล์ (boudard reaction) ซึ่งสามารถเกิดได้ที่อุณหภูมิสูง ดังสมการต่อไปนี้



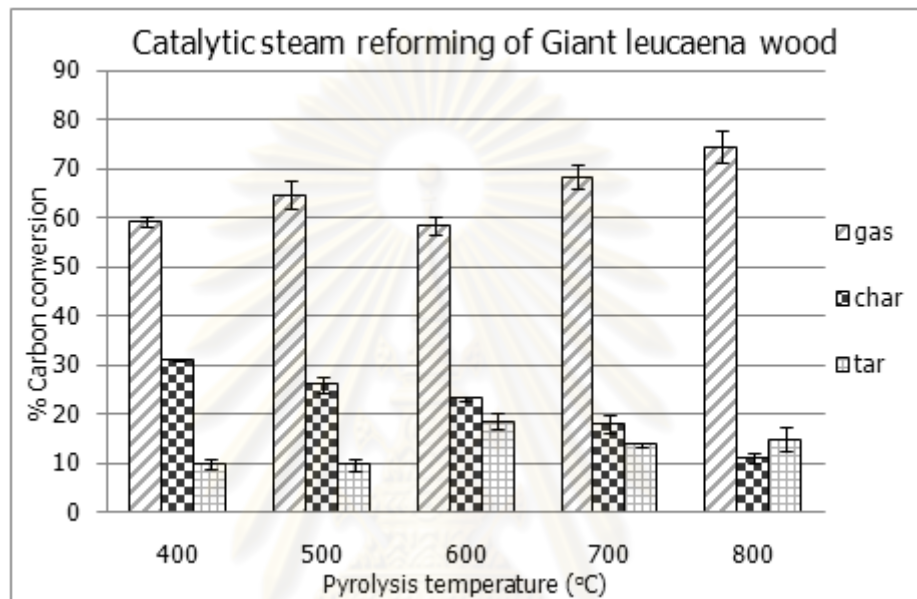
ส่วนที่อุณหภูมิต่ำกว่า 600 องศาเซลเซียส พบว่า ปริมาณแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์มีแนวโน้ม เพิ่มขึ้น ในทางตรงกันข้ามปริมาณแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์มีแนวโน้มลดลงด้วย ทั้งนี้เนื่องมาจากการเกิดปฏิกิริยาอวเตอร์แก๊สชิฟ (water gas shift) ซึ่งสามารถเกิดได้ที่อุณหภูมิต่ำ เนื่องจากเป็น ปฏิกิริยาคายความร้อน ดังสมการต่อไปนี้



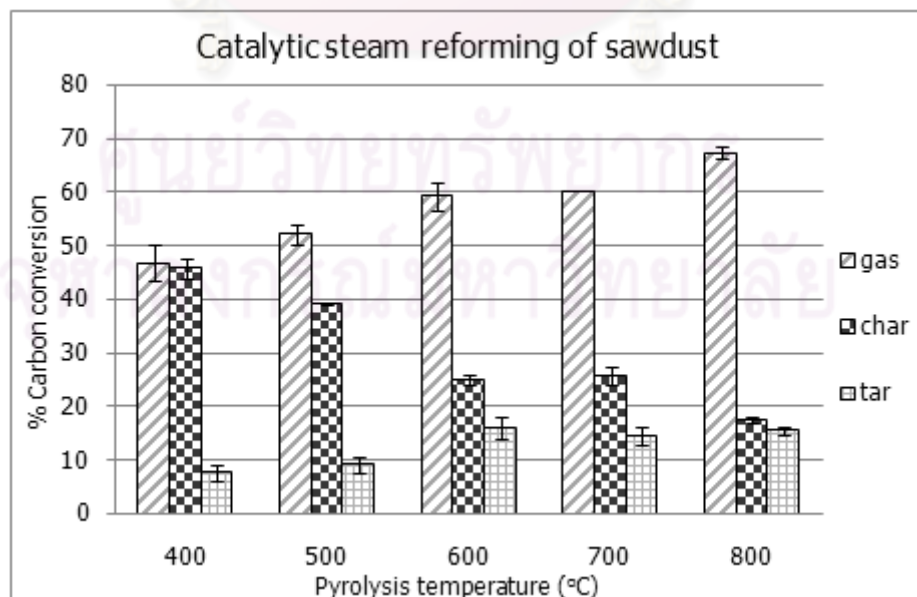


รูปที่ 4. 12 ผลของอุณหภูมิไพโรไลซิสต่อปริมาณองค์ประกอบของผลิตภัณฑ์แก๊สต่างๆ เปรียบเทียบระหว่างกระบวนการรีฟอร์มมิ่งด้วยไอน้ำแบบใช้และไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาของไม้กระถินยักษ์

และเมื่อพิจารณารูปที่ 4.13 และรูปที่ 4.14 แสดงผลของอุณหภูมิในกระบวนการไพโรไลซิสต่อร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนเป็นผลิตภัณฑ์ของชีวมวลทั้งสองชนิด พบว่ามีแนวโน้มคล้ายกันคือ เมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น ร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนเป็นแก๊สและทาร์มีแนวโน้มเพิ่มขึ้น ยกเว้นที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส จะมีร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนเป็นทาร์มากที่สุด

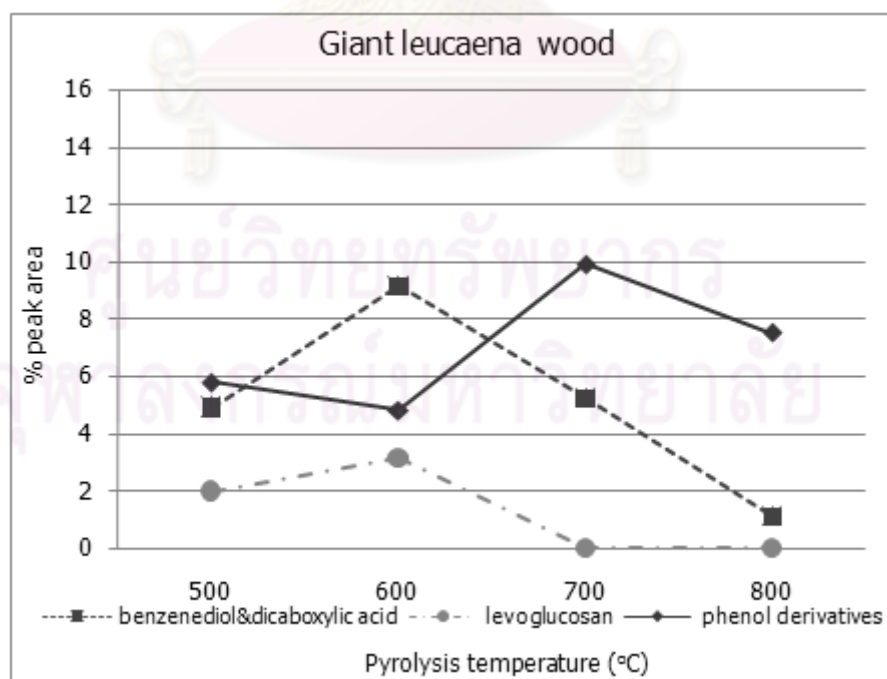


รูปที่ 4. 13 ผลของอุณหภูมิไพโรไลซิสต่อร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนเป็นผลิตภัณฑ์ของไม้กระถินยักษ์

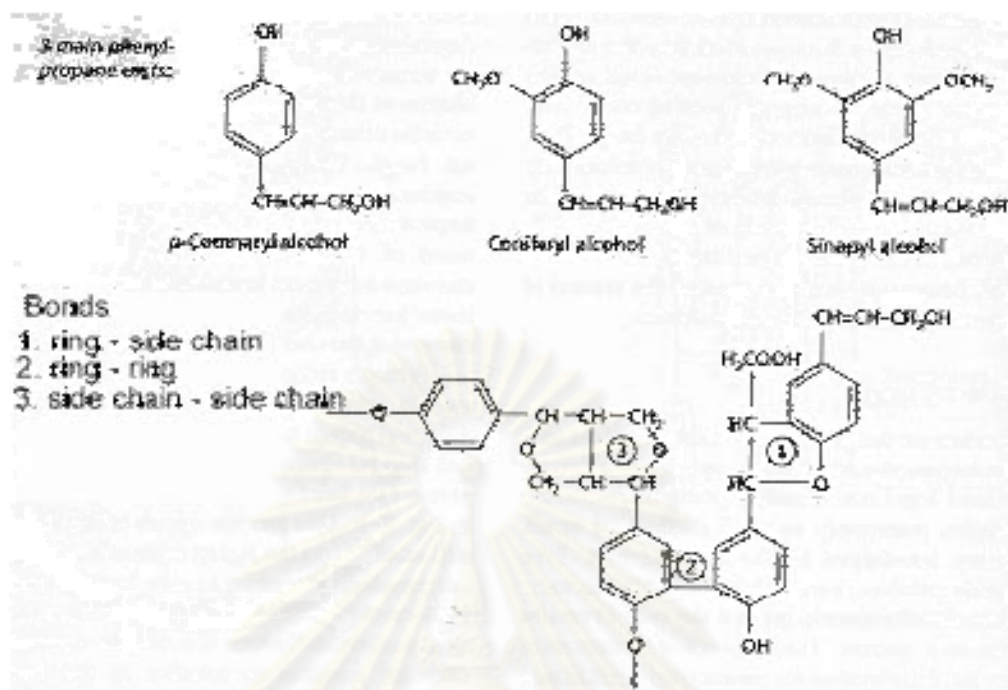


รูปที่ 4. 14 ผลของอุณหภูมิไพโรไลซิสต่อร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนเป็นผลิตภัณฑ์ของขี้เลื่อย

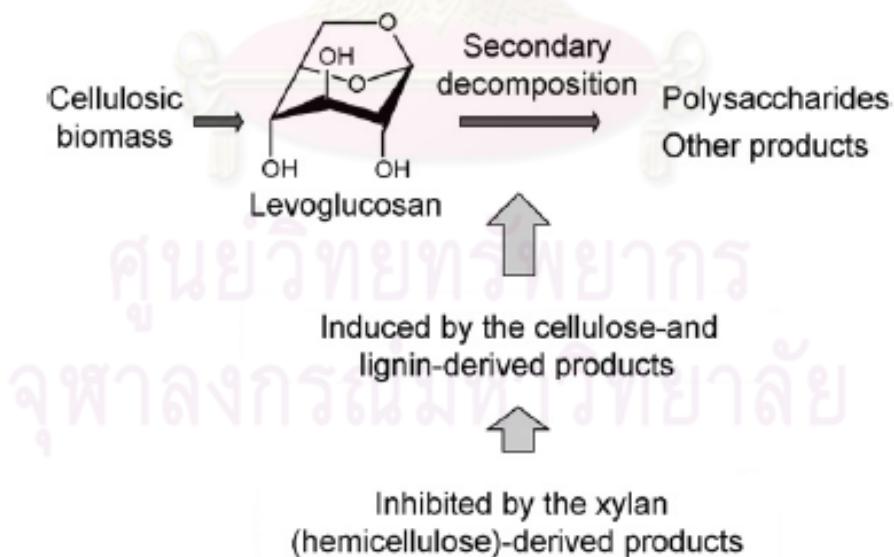
ซึ่งผลจากการวิเคราะห์หาองค์ประกอบของทาร์ในกระบวนการไพโรไลซิสที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส ของไม้กระถินยักษ์ พบว่าเกิดสารประกอบจำพวกเบนซีนไดออล (benzenediol) และเบนซีนไดคาร์บอกซิลิก เอซิด (benzenedicarboxylic acid) เป็นจำนวนมาก แสดงได้ดังรูปที่ 4.15 สารประกอบเหล่านี้จัดอยู่ในกลุ่มของสารประกอบฟีนอลิก (phenolics compound) ซึ่งถือว่าเป็นผลิตภัณฑ์หลักที่เกิดจากการแตกตัวของหน่วย phenyl-propane ในโครงสร้างลิกนิน (Balat, 2008) แสดงได้ดังรูปที่ 2.2 และ 4.16 โดยสารประกอบเหล่านี้มีวงเบนซีนเป็นองค์ประกอบ จึงทำให้โครงสร้างมีความเสถียรมากกว่าสารประกอบแอลิฟาติก (Aliphatic compounds) ของกรดคาร์บอกซิลิก และสารประกอบเฮเทอโรไซคลิก (Heterocyclic compounds) ของคีโตน และแอลกอฮอล์ ที่เกิดขึ้นพร้อมกัน ส่งผลให้ทาร์ที่อุณหภูมินี้เกิดการแตกตัวด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาได้น้อยกว่าเมื่อเปรียบเทียบกับอุณหภูมิอื่น นอกจากนี้ยังพบว่าเกิดสารประกอบของลิวกลูโคแซน (levoglucosan) ในปริมาณที่สูงกว่าอุณหภูมิอื่นด้วย โดยสารประกอบนี้ ถือเป็นผลิตภัณฑ์หลักที่เกิดจากกระบวนการไพโรไลซิสที่อุณหภูมิต่ำ (< 630 องศาเซลเซียส) ของเซลลูโลส (Shen et al., 2010) ซึ่งสารประกอบนี้สามารถเกิดปฏิกิริยาต่อกลายเป็นน้ำตาลโมเลกุลใหญ่อื่นๆ ได้ (Kawamoto, Morisaki and Saka, 2009) ดังรูปที่ 4.17 จึงส่งผลให้ที่อุณหภูมินี้ยังคงเหลือทาร์ในปริมาณมากกว่าอุณหภูมิอื่น



รูปที่ 4. 15 องค์ประกอบของทาร์จากกระบวนการไพโรไลซิสที่อุณหภูมิต่างๆของไม้กระถินยักษ์

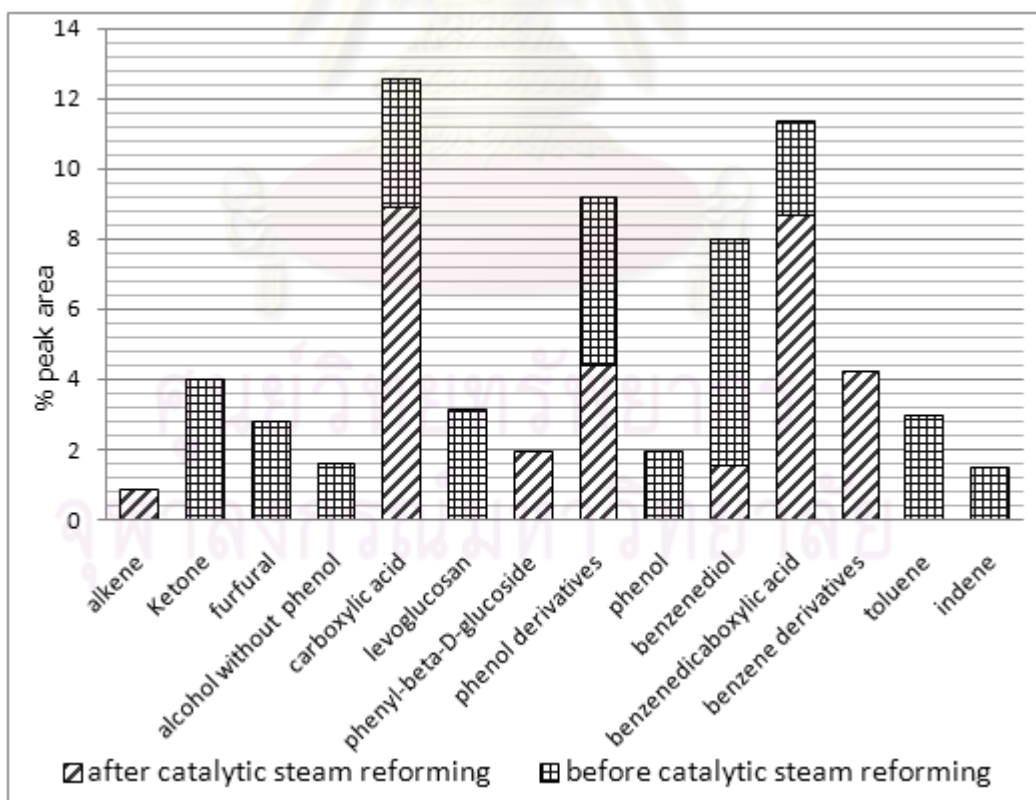


รูปที่ 4. 16 หน่วยของ phenyl-propane ที่ยึดกันด้วยพันธะต่างๆ ภายในโครงสร้างของลิกนิน (biology : online)



รูปที่ 4. 17 การสลายตัวในปฏิกิริยาขั้นที่สองของลิวกลูโคแซน (levoglucosan) ในกระบวนการไพโรไลซิสของชีวมวล (Kawamoto, Morisaki and Saka, 2009)

โดยยืนยันผลดังกล่าว ได้จากการเปรียบเทียบองค์ประกอบของทาร์ทั้งก่อนและหลังทำปฏิกิริยาในกระบวนการรีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำแบบใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาของไม้กระถินยักษ์ที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส ดังรูปที่ 4.18 พบว่าองค์ประกอบของเบนซีนไดออกอล แม้จะมีสัดส่วนที่ลดลงแต่ก็ยังคงเหลืออยู่ในระบบ ส่วนเบนซีนไดคาร์บอกซิลิก เอซิด และกรดคาร์บอกซิลิก กลับมีสัดส่วนที่สูงขึ้น ซึ่งแสดงให้เห็นว่าสารประกอบเบนซีนไดออกอล และเบนซีนไดคาร์บอกซิลิก เอซิดนี้มีความไวต่อการสลายตัวด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาได้ยากกว่าองค์ประกอบอื่น อย่างไรก็ตามการที่องค์ประกอบของเบนซีนไดคาร์บอกซิลิก เอซิด และกรดคาร์บอกซิลิก มีปริมาณสูงขึ้นนั้น อาจเนื่องมาจากเกิดปฏิกิริยาระหว่างองค์ประกอบของเบนซีนไดออกอล ฟีนอล และอนุพันธ์ของฟีนอลที่มีสัดส่วนลดลง กับไอน้ำซึ่งถือว่าเป็นแหล่งให้ออกซิเจนกับระบบโดยมีตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นตัวช่วย นอกจากนี้ยังพบสารประกอบของ phenyl-beta-D-glucoside ซึ่งอาจเกิดมาจากการรวมตัวกันของแรดิคอลลอิสระ (free radical) ระหว่าง beta-D-glucoside (อนุพันธ์ของลิโวกลูโคแซน) กับวงเบนซีน ส่วนสารประกอบอะโรมาติก เช่น โทลูอีน และอินดีน นั้นไม่พบอยู่ในระบบหลังจากทำปฏิกิริยาแล้ว แสดงให้เห็นว่าสารประกอบเหล่านี้มีความไวต่อการสลายตัวด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา



รูปที่ 4. 18 องค์ประกอบของทาร์ก่อนและหลังทำปฏิกิริยาในกระบวนการรีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำแบบใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาของไม้กระถินยักษ์ ที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส

4.3.3 ความว่องไวของการสลายตัวทาร์

ศึกษาผลของอุณหภูมิในกระบวนการไพโรไลซิสต่อความว่องไวในการสลายตัวของทาร์จากไม้กระถินยักษ์และซีลี้อยู่ในกระบวนการรีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำแบบใช้และไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา โดยการคำนวณหาร้อยละการเปลี่ยนของทาร์ (% tar conversion)

วิธีการคำนวณหาร้อยละการเปลี่ยนของทาร์จากกระบวนการรีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำ สามารถแสดงได้ดังสมการที่ 1 และ 2

$$\text{ร้อยละการเปลี่ยนของทาร์ (ไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา)} = \frac{C_p - C_{NC}}{C_p} \times 100 \quad (1)$$

$$\text{ร้อยละการเปลี่ยนของทาร์ (ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา)} = \frac{C_p - C_c}{C_p} \times 100 \quad (2)$$

โดยที่ C_p คือ ร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนเป็นทาร์จากกระบวนการไพโรไลซิส

C_{NC} คือ ร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนเป็นทาร์จากกระบวนการรีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำแบบไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา

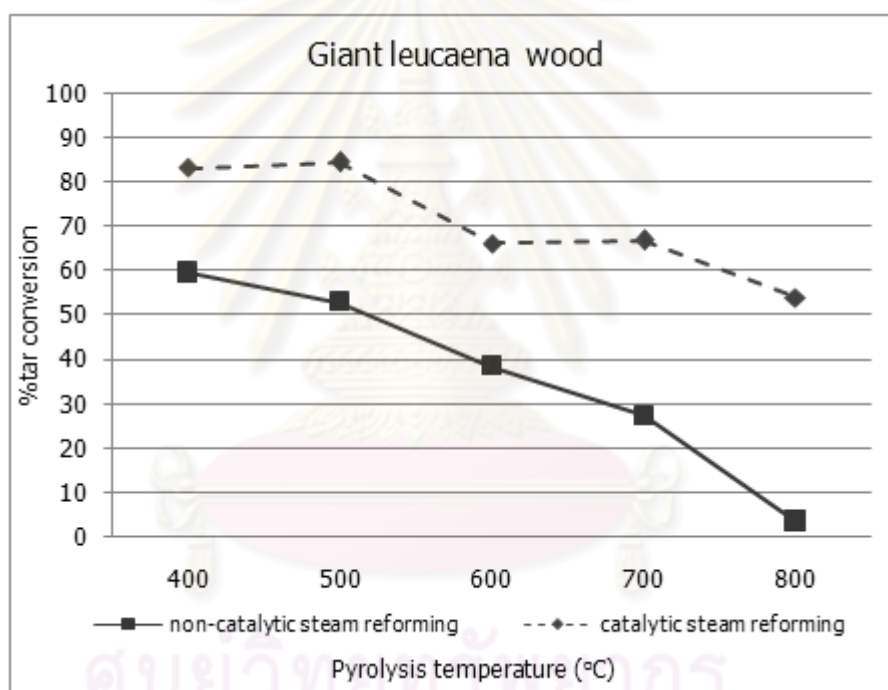
C_c คือ ร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนเป็นทาร์จากกระบวนการรีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำแบบใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา

สำหรับสมการที่ 1 เป็นการคำนวณหาร้อยละการเปลี่ยนของทาร์ซึ่งเป็นผลมาจากกระบวนการรีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำแบบไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา ส่วนสมการที่ 2 เป็นการคำนวณหาร้อยละการเปลี่ยนของทาร์ซึ่งเป็นผลมาจากกระบวนการรีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำแบบใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา

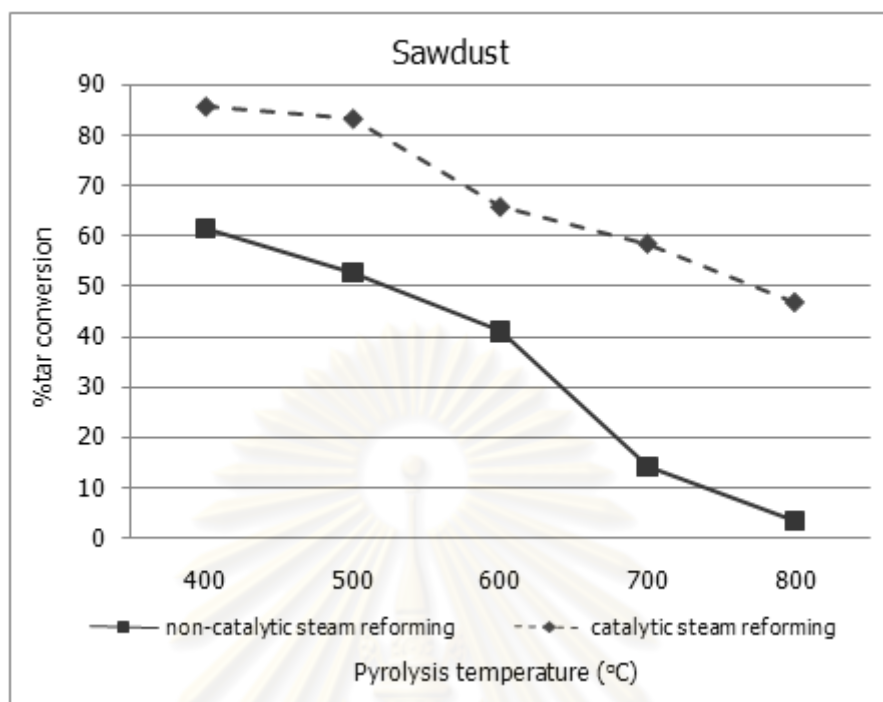
จากรูปที่ 4.19 และรูปที่ 4.20 แสดงผลของอุณหภูมิในกระบวนการไพโรไลซิสต่อร้อยละการเปลี่ยนของทาร์ (% tar conversion) จากไม้กระถินยักษ์และซีลี้อยู่ โดยกราฟเส้นที่บเป็นการคำนวณมาจากสมการที่ 1 พบว่ามีแนวโน้มคล้ายกันคือ เมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นร้อยละการเปลี่ยนของทาร์มีค่าลดลง โดยเฉพาะที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส จะเห็นได้ว่าทาร์ส่วนใหญ่สลายตัวด้วยไอน้ำได้น้อยมาก ดังนั้นจากรูปที่ 4.11 รูปที่ 4.19 และรูปที่ 4.20 จึงสามารถสรุปได้ว่าทาร์ที่เกิดจากกระบวนการไพโรไลซิสที่อุณหภูมิสูงจะมีความว่องไวในการสลายตัวด้วยไอน้ำได้น้อยกว่าทาร์ที่เกิดจากกระบวนการไพโรไลซิสที่อุณหภูมิต่ำ

ส่วนกราฟเส้นประเป็นการคำนวณจากสมการที่ 2 พบว่าทั้งไม้กระถินยักษ์และซี่เลื่อยมีแนวโน้มคล้ายกันคือ เมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นร้อยละการเปลี่ยนของทาร์มีค่าลดลง บ่งบอกได้ว่าทาร์ที่เกิดจากกระบวนการไพโรไลซิสที่อุณหภูมิสูงมีความว่องไวต่อการสลายตัวด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาได้น้อยกว่าทาร์ที่เกิดจากกระบวนการไพโรไลซิสที่อุณหภูมิต่ำ

อย่างไรก็ตามเมื่ออุณหภูมิไพโรไลซิสสูงขึ้นกลับพบว่า ผลต่างระหว่างกราฟเส้นทั้งสองมีค่ามากขึ้น ซึ่งที่อุณหภูมิไพโรไลซิสสูง องค์ประกอบส่วนใหญ่เป็นสารประกอบอะโรมาติก (aromatic) จึงแสดงให้เห็นว่าตัวเร่งปฏิกิริยานี้มีความสามารถในการแตกตัวทาร์มีองค์ประกอบของอะโรมาติกได้ดีกว่าองค์ประกอบอื่น



รูปที่ 4. 19 ผลของอุณหภูมิไพโรไลซิสต่อร้อยละการเปลี่ยนของทาร์ระหว่างกระบวนการรีฟอร์มมิ่งด้วยไอน้ำแบบใช้และไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาของไม้กระถินยักษ์



รูปที่ 4. 20 ผลของอุณหภูมิไพโรไลซิสต่อร้อยละการเปลี่ยนของทาร์ระหว่างกระบวนการรีฟอร์มมิ่งด้วยไอน้ำแบบใช้และไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาของซีลี้อย

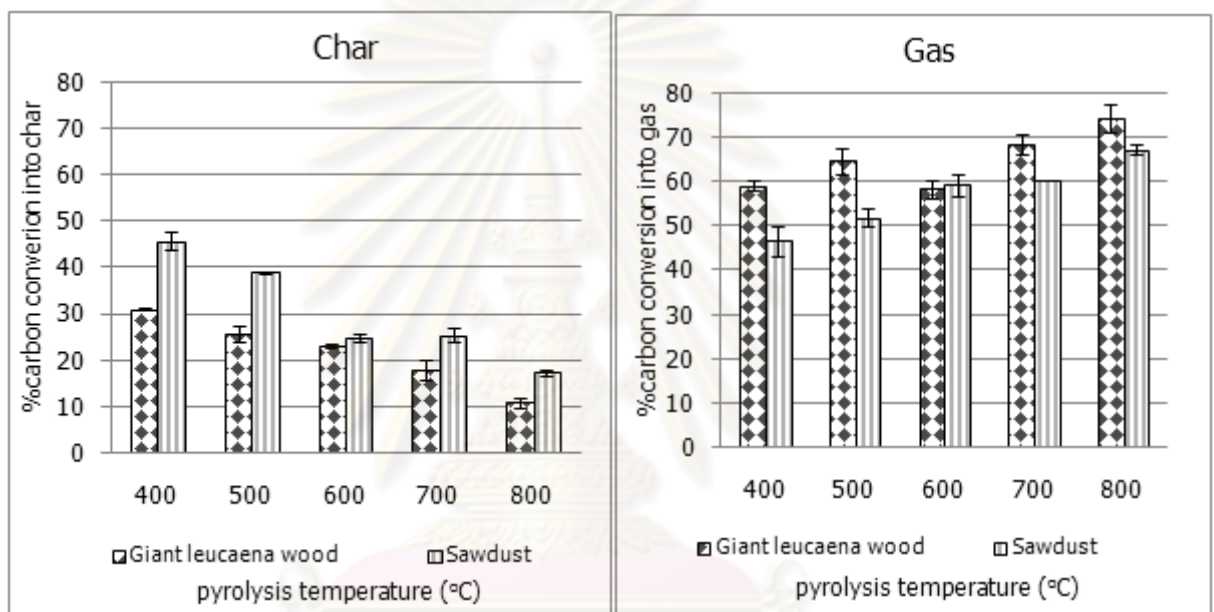
4.4 ผลของชนิดชีวมวล

4.4.1 กระบวนการรีฟอร์มมิ่งด้วยไอน้ำ (steam reorming)

ศึกษาผลของชนิดชีวมวลต่อร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนเป็นผลิตภัณฑ์ และองค์ประกอบของผลิตภัณฑ์แก๊สในกระบวนการ รีฟอร์มมิ่งด้วยไอน้ำแบบใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา

จากรูปที่ 4.21 แสดงผลของชนิดชีวมวลต่อร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนเป็นชาร์และแก๊สที่อุณหภูมิต่างๆ พบว่าซีลี้อยให้ร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนเป็นชาร์มากกว่าไม้กระถินยักษ์ ในทางตรงกันข้ามกระถินยักษ์จะให้ร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนเป็นแก๊สมากกว่าซีลี้อย เนื่องจากซีลี้อยนั้นมีอัตราส่วนของไฮโดรเจนต่อคาร์บอน (H/C) น้อยกว่าไม้กระถินยักษ์ ดังตารางที่ 4.2 ซึ่งบ่งบอกถึงปริมาณคาร์บอนในเนื้อไม้ที่หนาแน่นมากกว่า จึงส่งผลให้ซีลี้อยมีร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนเป็นชาร์มากกว่าไม้กระถินยักษ์ได้ ทั้งนี้ขึ้นอยู่กับปริมาณองค์ประกอบของเฮมิเซลลูโลส เซลลูโลส และลิกนินในชีวมวลด้วย ซึ่งจากงานวิจัยของ Demirbas พบว่าผลิตภัณฑ์

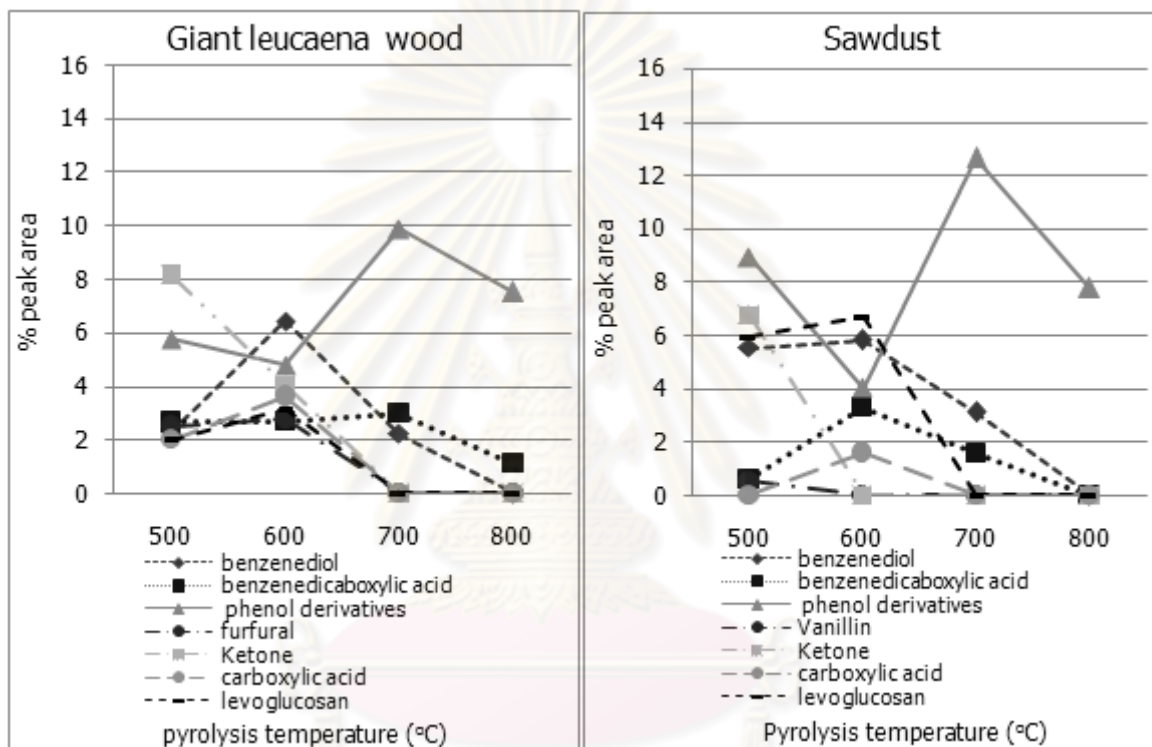
หลักที่เกิดจากการสลายตัวของลิกนินในกระบวนการไพโรไลซิส คือ ชาร์ (Demirbas, 2000) และจากงานวิจัยของ Hosoya และคณะ พบว่าองค์ประกอบหลักของทาร์ที่ได้จากกระบวนการไพโรไลซิสของลิกนินนั้นมี vanillin เป็นองค์ประกอบอยู่ด้วย (Hosoya, Kawamoto and Saka, 2007) ซึ่งงานวิจัยเหล่านี้สามารถสนับสนุนผลการวิเคราะห์องค์ประกอบของทาร์จากชี้เลื่อยในกระบวนการไพโรไลซิส ดังแสดงในรูปที่ 4.22 ดังนั้นจึงกล่าวได้ว่าชี้เลื่อยนั้นมีองค์ประกอบของลิกนินที่สูงกว่าไม้กระถินยักษ์



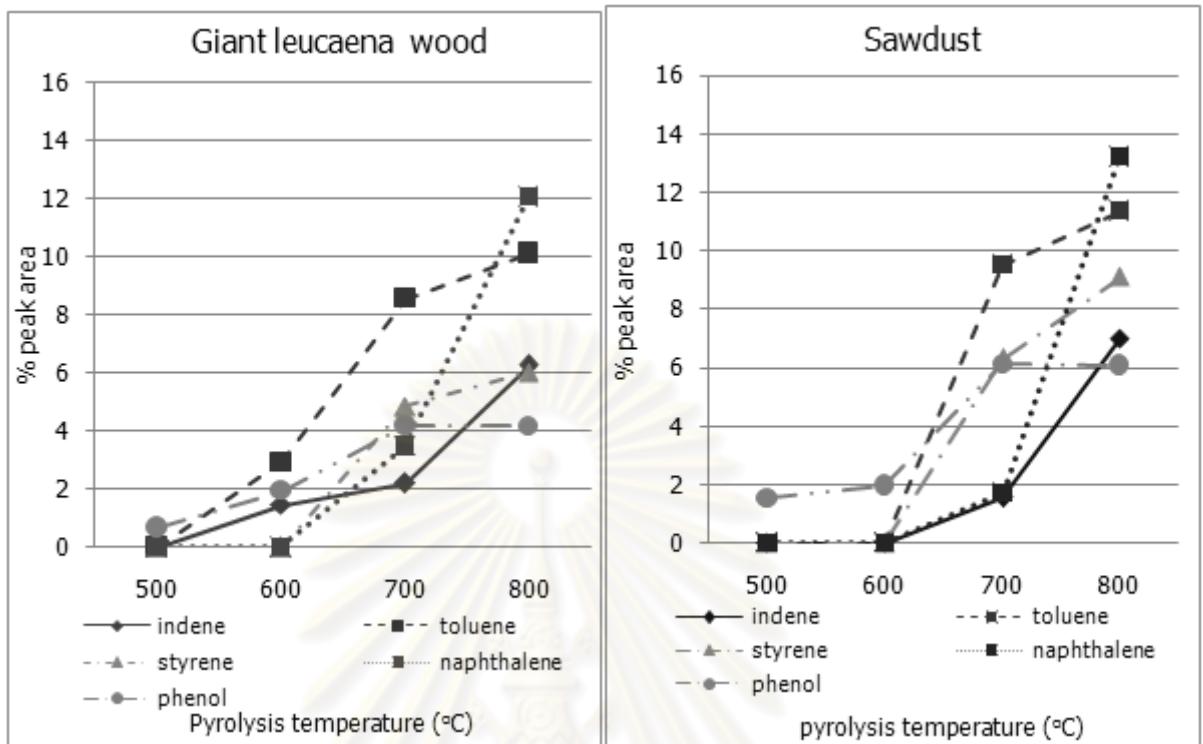
รูปที่ 4. 21 ผลของชนิดชีวมวลต่อร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนเป็นชาร์และแก๊สในกระบวนการไพโรไลซิสด้วยไอน้ำแบบใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา

จากรูปที่ 4.22 และ 4.23 เมื่อทำการตรวจสอบองค์ประกอบของทาร์ในกระบวนการไพโรไลซิสจากชี้เลื่อย เปรียบเทียบกับไม้กระถินยักษ์ พบว่าที่อุณหภูมิในกระบวนการไพโรไลซิสต่ำ ทาร์ที่เกิดขึ้นจากชี้เลื่อยมีองค์ประกอบของฟีนอลิก (phenolic) เบนซีนไดออล (benzenediol) เบนซีนไดคาร์บอกซิลิก เอซิด (benzenedicarboxylic acid) สูงกว่า และที่อุณหภูมิในกระบวนการไพโรไลซิสสูง ทาร์ที่เกิดจากชี้เลื่อยมีองค์ประกอบของสารประกอบอะโรมาติกสูงกว่าทาร์ที่เกิดจากไม้กระถินยักษ์เช่นกัน จึงส่งผลให้ทาร์จากไม้กระถินยักษ์แตกตัวด้วยตัวเร่งปฏิกิริยากลายเป็นผลิตภัณฑ์แก๊สได้ง่ายกว่าชี้เลื่อยนั่นเอง

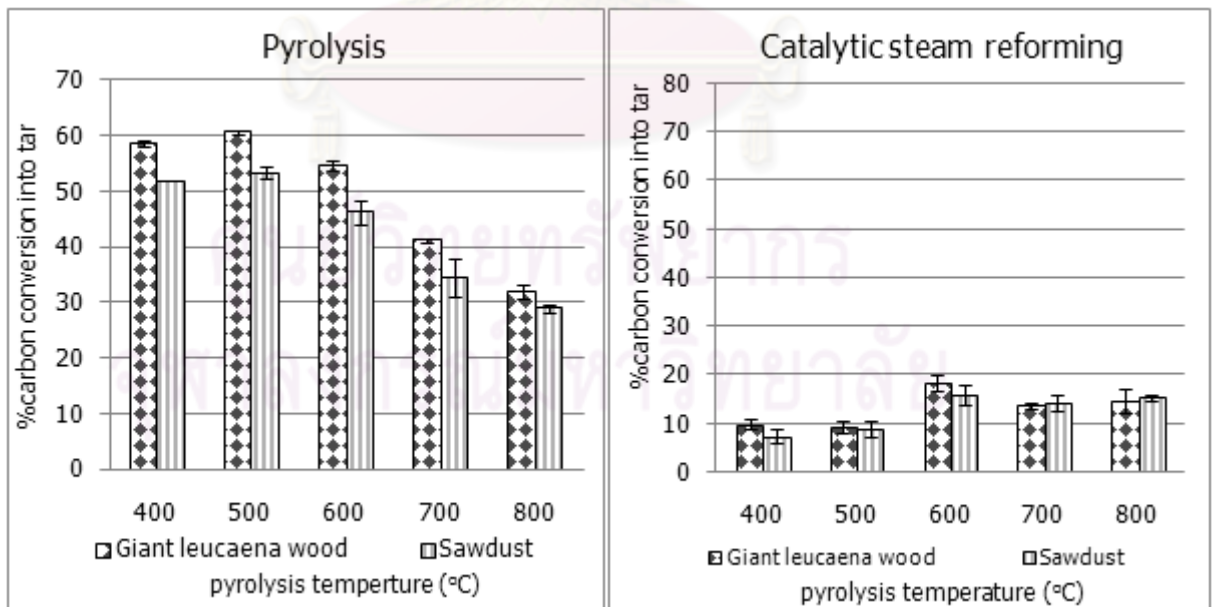
จากรูปที่ 4.24 เปรียบเทียบร้อยละการเปลี่ยนแปลงของคาร์บอนเป็นทาร์ระหว่างไม้กระถินยักษ์ และซีเลื่อยในกระบวนการไพโรไลซิสพบว่า ไม้กระถินยักษ์มีค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงของคาร์บอนเป็นทาร์สูงกว่าซีเลื่อย แต่ในกระบวนการรีฟอร์มมิ่งด้วยไอน้ำแบบใช้ตัวเร่งปฏิกิริยากลับพบว่า ร้อยละการเปลี่ยนแปลงของคาร์บอนเป็นทาร์ของชีวมวลทั้งสองชนิดมีค่าใกล้เคียงกัน จึงบ่งบอกได้ว่าทาร์ที่เกิดจากไม้กระถินยักษ์แตกตัวด้วยไอน้ำและตัวเร่งปฏิกิริยาได้ง่ายกว่าทาร์ที่เกิดจากซีเลื่อย



รูปที่ 4. 22 ผลของชนิดชีวมวลต่อองค์ประกอบฟีนอลิก คีโตน และกรดคาร์บอกซิลิกของทาร์ในกระบวนการไพโรไลซิส

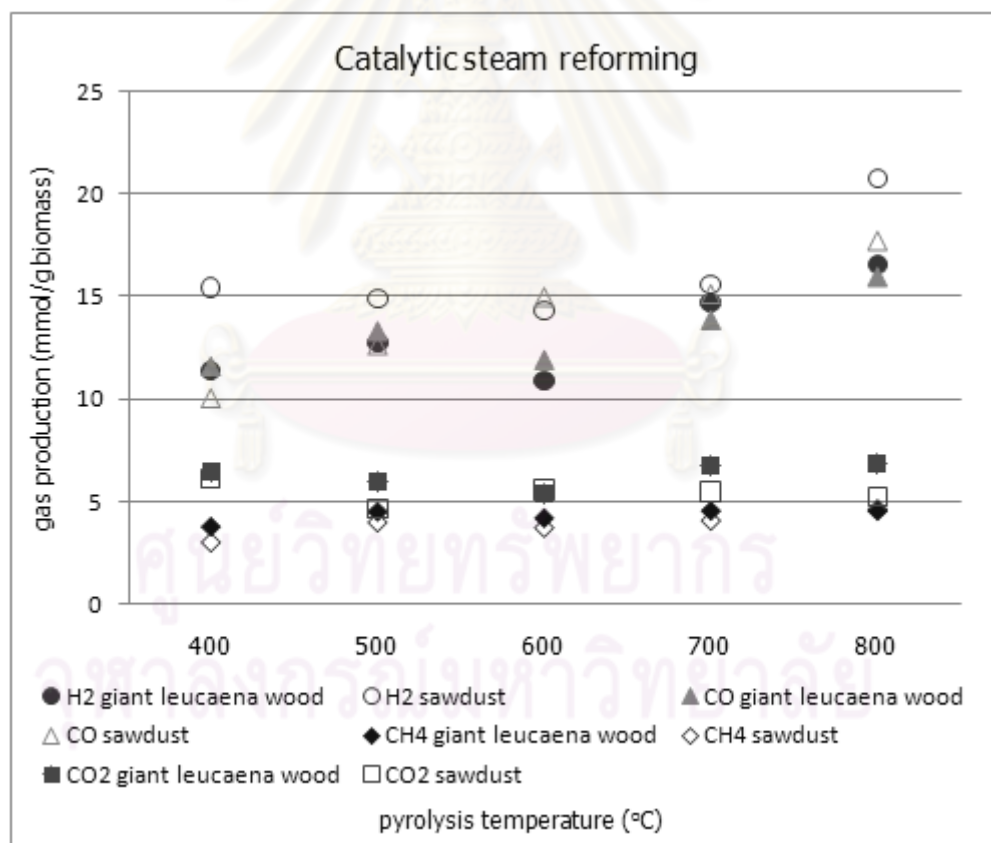


รูปที่ 4. 23 ผลของชนิดชีวมวลต่อองค์ประกอบอะโรมาติก (aromatic compound) ของทาร์ในกระบวนการไพโรไลซิส



รูปที่ 4. 24 ผลของชนิดชีวมวลต่อร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนเป็นทาร์ในกระบวนการไพโรไลซิส และกระบวนการรีฟอร์มมิ่งด้วยไอน้ำแบบใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา

จากรูปที่ 4.25 แสดงผลของชนิดชีวมวลต่อองค์ประกอบของผลิตภัณฑ์แก๊สในกระบวนการรีฟอร์มมิ่งด้วยไอน้ำแบบใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาของชีวมวลทั้งสองชนิด พบว่าไม้กระถินยักษ์จะให้ปริมาณของแก๊สไฮโดรเจนใกล้เคียงกับแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ ส่วนซีลี้อยจะให้ปริมาณแก๊สไฮโดรเจนที่มากกว่าแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ จึงส่งผลให้อัตราส่วนระหว่างไฮโดรเจนต่อคาร์บอนมอนอกไซด์ของซีลี้อยสูงกว่าไม้กระถินยักษ์เกือบทุกช่วงอุณหภูมิ ซึ่งจากงานวิจัยของ Hanaoka และคณะได้ทำการศึกษาการสลายตัวของชีวมวลในกระบวนการแก๊ซิฟิเคชันด้วยไอน้ำและอากาศที่อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียส พบว่าชีวมวลที่มีองค์ประกอบของลิกนินเป็นหลักจะให้ผลิตภัณฑ์แก๊สที่มีอัตราส่วนระหว่างไฮโดรเจนต่อคาร์บอนที่สูงกว่าชีวมวลที่มีองค์ประกอบของเซลลูโลสเป็นหลัก (Hanaoka et al., 2005) จึงกล่าวได้ว่าซีลี้อย มีองค์ประกอบของลิกนินที่สูงกว่าไม้กระถินยักษ์ จากผลการทดลองนี้สามารถสนับสนุนเหตุผลที่ได้กล่าวไปแล้วในข้างต้น



รูปที่ 4. 25 ผลของชนิดชีวมวลต่อองค์ประกอบของผลิตภัณฑ์แก๊สในกระบวนการรีฟอร์มมิ่งด้วยไอน้ำแบบใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา

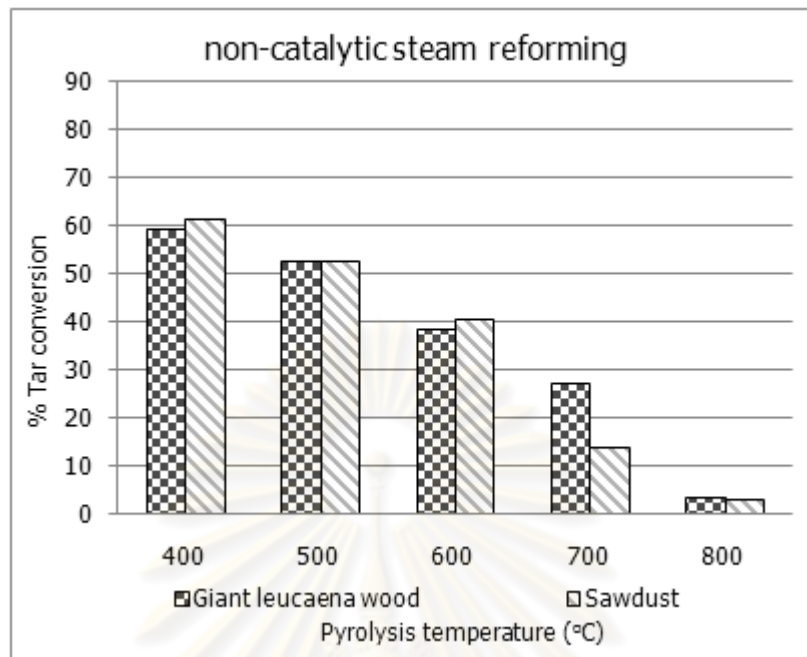
4.4.2 ความว่องไวของการสลายตัวทาร์

ศึกษาผลของชนิดชีวมวลต่อความว่องไวของการสลายตัวทาร์ในกระบวนการรีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำแบบใช้และไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา โดยการคำนวณหาร้อยละการเปลี่ยนของทาร์ (%tar conversion) ซึ่งวิธีการคำนวณและความหมายของตัวแปร แสดงได้ดังสมการที่ 1 และ 2 ดังที่ได้กล่าวไปแล้วในข้างต้น

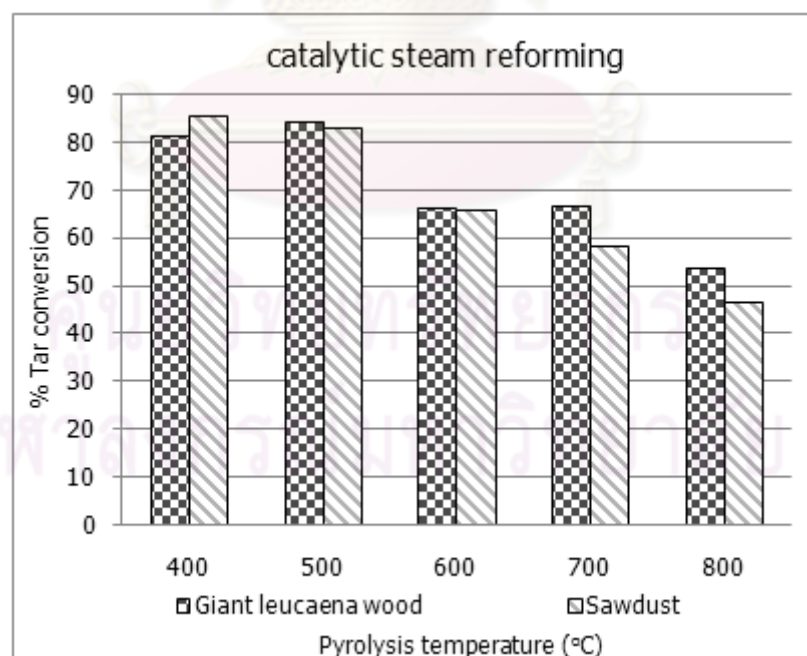
จากรูปที่ 4.26 แสดงผลของชนิดชีวมวลต่อร้อยละการเปลี่ยนของทาร์จากกระบวนการรีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำแบบไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งคำนวณมาจากสมการที่ 1 พบว่าที่อุณหภูมิไพโรไลซิสตั้งแต่ 700 องศาเซลเซียส ชีวเลื่อยมีร้อยละการเปลี่ยนของทาร์ต่ำกว่าไม้กระถินยักษ์ เนื่องจากที่อุณหภูมิไพโรไลซิสสูง องค์ประกอบของทาร์ที่เกิดจากชีวล่อยมีสารประกอบอะโรมาติกสูงกว่าไม้กระถินยักษ์ จึงส่งผลให้สารประกอบเหล่านี้มีความสามารถในการแตกตัวด้วยไอน้ำได้น้อยนั่นเอง ดังรูปที่ 4.23

จากรูปที่ 4.27 แสดงผลของชนิดชีวมวลต่อร้อยละการเปลี่ยนของทาร์จากกระบวนการรีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำแบบใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งคำนวณมาจากสมการที่ 2 พบว่าที่อุณหภูมิไพโรไลซิสตั้งแต่ 500 องศาเซลเซียสขึ้นไป ชีวล่อยมีร้อยละการเปลี่ยนของทาร์ต่ำกว่าไม้กระถินยักษ์เช่นกัน เนื่องจากในกระบวนการไพโรไลซิสทาร์ที่เกิดจากชีวล่อยมีองค์ประกอบของฟีนอลิก เบนซีนไดออกไซด์ เบนซีนไดคาร์บอกซิลิก เอซิด และสารประกอบอะโรมาติกสูงกว่าทาร์ที่เกิดจากไม้กระถินยักษ์

ดังนั้นจากรูปที่ 4.22 และ 4.23 และรูปที่ 4.27 จึงสามารถสรุปได้ว่าทาร์ที่เกิดจากกระบวนการไพโรไลซิสของชีวล่อยจะมีความว่องไวในการสลายตัวด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาได้น้อยกว่าทาร์ที่เกิดจากกระบวนการไพโรไลซิสของไม้กระถินยักษ์



รูปที่ 4. 26 ผลของชนิดชีวมวลต่อร้อยละการเปลี่ยนของทาร์ในกระบวนการรีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำแบบไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา



รูปที่ 4. 27 ผลของชนิดชีวมวลต่อร้อยละการเปลี่ยนของทาร์ในกระบวนการรีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำแบบใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา

บทที่ 5

สรุปผลการวิจัย อภิปรายผล และข้อเสนอแนะ

5.1 สรุปผลการวิจัย

จากงานวิจัยเรื่องผลของอุณหภูมิไฟโรไลซิสต่อรีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำเชิงเร่งปฏิกิริยาของทาร์จากชีวมวลในเบตนึ่งสองขั้นตอน สามารถสรุปผลการทดลองได้ดังนี้

5.1.1 ผลของอุณหภูมิในกระบวนการไฟโรไลซิส

5.1.1.1 ผลของอุณหภูมิต่อพฤติกรรมการสลายตัวของคาร์บอนของไม้ กระถินยักษ์และซีเลื้อยในกระบวนการไฟโรไลซิส

เมื่ออุณหภูมิไฟโรไลซิสสูงขึ้นจาก 400 เป็น 800 องศาเซลเซียส ร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนเป็นทาร์ของชีวมวลทั้งสองชนิดมีแนวโน้มลดลงอย่างชัดเจน ส่วนร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนเป็นแก๊สมีแนวโน้มสูงขึ้น นอกจากนี้พบว่าองค์ประกอบของทาร์ที่เกิดขึ้นจากกระบวนการไฟโรไลซิสที่อุณหภูมิต่ำ มักเป็นสารประกอบจำพวกคีโตน กรดคาร์บอกซิลิก และแอลกอฮอล์ เป็นหลัก ส่วนองค์ประกอบของทาร์ที่เกิดขึ้นจากกระบวนการไฟโรไลซิสที่อุณหภูมิสูงมักเป็นสารประกอบจำพวกอะโรมาติก เช่น โทลูอีน สไตรีน แนฟทาลีน อินดีน และฟีนอล อย่างไรก็ตามสารประกอบจำพวกอนุพันธ์ของฟีนอลไม่มีแนวโน้มที่ชัดเจน

5.1.1.2 ผลของอุณหภูมิต่อพฤติกรรมการสลายตัวของทาร์จากไม้กระถินยักษ์และซีเลื้อยในกระบวนการรีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำ

- ในกรณีไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา

เมื่ออุณหภูมิไฟโรไลซิสสูงขึ้นจาก 400 เป็น 800 องศาเซลเซียส ร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนเป็นทาร์ของชีวมวลทั้งสองชนิดมีแนวโน้มเพิ่มขึ้น เช่นเดียวกับร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนเป็นแก๊ส นอกจากนี้เมื่ออุณหภูมิไฟโรไลซิสสูงขึ้นร้อยละการเปลี่ยนของทาร์มีค่าลดลง โดยเฉพาะที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส พบว่าทาร์ส่วนใหญ่เกือบไม่สลายตัวด้วยไอน้ำเลย จึงสรุปได้

ว่าทาร์ที่เกิดจากการไพโรไลซิสของชีวมวลที่อุณหภูมิสูงจะมีความว่องไวต่อการสลายตัวด้วยไอน้ำต่ำกว่าทาร์ที่เกิดจากการไพโรไลซิสของชีวมวลที่อุณหภูมิต่ำ

- ในกรณีใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา

เมื่ออุณหภูมิไพโรไลซิสสูงขึ้นจาก 400 เป็น 800 องศาเซลเซียส ร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนเป็นทาร์ของชีวมวลทั้งสองชนิดมีแนวโน้มเพิ่มขึ้นเช่นเดียวกับร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนเป็นแก๊ส แต่ที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส ร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนเป็นทาร์มีค่ามากที่สุด เนื่องมาจากที่อุณหภูมินี้ มีองค์ประกอบของเบนซีนไดออกอล เบนซีนไดคาร์บอกซิลิก เอซิด และเลโวกลูโคแซน ในปริมาณมากกว่าอุณหภูมิต่ำอื่น ซึ่งตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในงานวิจัยอาจจะไม่เหมาะสมกับการเร่งปฏิกิริยาอีพอร์มิงขององค์ประกอบเหล่านี้ ทำให้เกิดการสลายตัวด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาได้ยากกว่าองค์ประกอบอื่น อย่างไรก็ตามเมื่ออุณหภูมิไพโรไลซิสสูงขึ้นร้อยละการเปลี่ยนของทาร์ มีค่าลดลงเช่นเดียวกับในกรณีที่ไม่มีตัวเร่งปฏิกิริยา จึงกล่าวได้ว่าทาร์ที่เกิดจากกระบวนการไพโรไลซิสของชีวมวลที่อุณหภูมิสูง จะมีความว่องไวต่อการสลายตัวด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาต่ำกว่าทาร์ที่เกิดจากกระบวนการไพโรไลซิสของชีวมวลที่อุณหภูมิต่ำ

นอกจากนี้ยังพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้มีความสามารถในการแตกทาร์ที่มีองค์ประกอบเป็นอะโรมาติกได้ดีกว่าองค์ประกอบอื่น

5.1.2 ผลของชนิดชีวมวล

5.1.2.1 ผลของชนิดชีวมวลต่อพฤติกรรมการสลายตัวของทาร์ในกระบวนการอีพอร์มิงด้วยไอน้ำเชิงเร่งปฏิกิริยา

ที่อุณหภูมิไพโรไลซิสระหว่าง 400 ถึง 800 องศาเซลเซียส ชี้อย่างน้อยจะให้ร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนเป็นทาร์สูงกว่าไม้กระถินยักษ์ ทุกช่วงอุณหภูมิ เนื่องมาจากชี้อย่างน้อยมีส่วนของไฮโดรเจนต่อคาร์บอนที่น้อยกว่าหรือมีคาร์บอนในเนื้อไม้ที่มากกว่าไม้กระถินยักษ์นั่นเอง ซึ่งบ่งบอกถึงการมีปริมาณองค์ประกอบของลิกนินที่สูงกว่าไม้กระถินยักษ์ได้ ในทางตรงกันข้ามชี้อย่างน้อยจะให้ร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนเป็นแก๊สที่ต่ำกว่าไม้กระถินยักษ์ เนื่องมาจากทาร์ที่เกิดจากชี้อย่างน้อยมีองค์ประกอบของเบนซีนไดออกอล เบนซีนไดคาร์บอกซิลิก เอซิด เลโวกลูโคแซน และ

สารประกอบอะโรมาติกมากกว่าทาร์ที่เกิดจากไม้กระถินยักษ์ จึงส่งผลให้ทาร์จากซีเลื่อยสลายตัวกลายเป็นแก๊สได้ยากกว่าทาร์ที่เกิดจากไม้กระถินยักษ์

5.1.2.2 ผลของชนิดชีวมวลต่อความว่องไวในการสลายตัวของทาร์ในกระบวนการรีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำ

สำหรับกระบวนการรีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำแบบไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่อุณหภูมิตั้งแต่ 700 องศาเซลเซียสขึ้นไป ซีเลื่อยจะให้ร้อยละการเปลี่ยนของทาร์ที่ต่ำกว่าไม้กระถินยักษ์ แสดงว่าที่อุณหภูมิไพโรไลซิสสูงทาร์ที่เกิดจากซีเลื่อย จะมีความว่องไวต่อการสลายตัวด้วยไอน้ำต่ำกว่าทาร์ที่เกิดจากไม้กระถินยักษ์ เนื่องจากที่อุณหภูมิสูงซีเลื่อยมีองค์ประกอบของสารประกอบอะโรมาติกสูงกว่า ซึ่งสารประกอบเหล่านี้ไม่สามารถแตกตัวด้วยไอน้ำได้ ส่วนกระบวนการรีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำแบบใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา ที่อุณหภูมิตั้งแต่ 500 องศาเซลเซียสขึ้นไป ซีเลื่อยจะให้ร้อยละการเปลี่ยนของทาร์ต่ำกว่าไม้กระถินยักษ์เช่นกัน แสดงว่าทาร์ที่เกิดจากซีเลื่อยจะมีความว่องไวต่อการสลายตัวด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาต่ำกว่าทาร์ที่เกิดจากไม้กระถินยักษ์ เนื่องจากเหตุผลที่ได้กล่าวไปแล้วในข้างต้น

5.2 ข้อเสนอแนะ

สำหรับวิธีการเก็บทาร์มาวิเคราะห์ในเชิงคุณปริมาณในงานวิจัยนี้ อาจยังไม่มีประสิทธิภาพดีเพียงพอ เนื่องจากยังไม่มี การติดตั้งระบบป้องกันการควบแน่นของทาร์ที่เกิดจากกระบวนการทดลอง จึงทำให้อาจมีทาร์บางส่วนสูญเสียไปมากก่อนการดักเก็บทาร์ไปวิเคราะห์ ดังนั้นหากต้องการดักเก็บทาร์มาวิเคราะห์หาปริมาณและองค์ประกอบแล้ว จำเป็นต้องติดตั้งระบบดังกล่าว นอกจากนี้การเพิ่มจำนวนขวดที่ใช้ในเก็บทาร์อาจช่วยเพิ่มประสิทธิภาพให้กับการวิเคราะห์องค์ประกอบของทาร์มากยิ่งขึ้น โดยเฉพาะการใช้ชีวมวลในปริมาณมาก ดังนั้นจึงมีการปรับปรุงเพื่อศึกษาอย่างละเอียดต่อไป

จากความรู้ที่ได้ในงานวิจัยนี้ สามารถนำไปประยุกต์ใช้ในการลดปริมาณทาร์ที่เกิดจากกระบวนการแกซิฟิเคชันลงได้เป็นอย่างดี นอกเหนือจากการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา โดยทำการเลือกใช้ อุณหภูมิต่ำในกระบวนการที่ก่อให้เกิดการสลายตัวของชีวมวลกลายเป็นทาร์ เพื่อให้ทาร์ที่เกิดขึ้นมีความว่องไวต่อการสลายตัวในปฏิกิริยารีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำต่อไปได้อีก โดยไม่จำเป็นต้องใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งจะเป็นการช่วยลดต้นทุนในเรื่องของการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาด้วย

นอกจากนี้หากต้องการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาร่วมกับกระบวนการแกซีฟิเคชันเพื่อเพิ่มประสิทธิภาพของกระบวนการผลิตแล้ว จำเป็นต้องเลือกตัวเร่งปฏิกิริยาให้มีความเหมาะสมกับสถานะนี้ด้วย นั่นคือ ควรเลือกตัวเร่งให้มีความสามารถในการแตกตัวทาร์ที่มีสารประกอบจำพวกฟีนอลิก โดยเฉพาะอย่างยิ่งองค์ประกอบของ เบนซีนไดออกอล เบนซีนไดคาร์บอกซิลิก แอซิด รวมไปถึงเลเวลูโลอิกโคแซน ด้วย โดยตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีความเหมาะสม ตัวอย่างเช่น โพรแทสเซียมคาร์บอเนต (KCO_3) ซึ่งเป็นตัวเร่งที่ช่วยลดโอกาสการแตกตัวของเซลลูโลสกลายเป็นเลเวลูโลอิกโคแซน แต่ช่วยส่งเสริมให้เกิดการแตกตัวกลายเป็นสารประกอบอะลิฟาติกในกระบวนการไพโรไลซิสแทน (Nishimura, Iwasaki and Horio, 2009) ซึ่งสารประกอบอะลิฟาติกนั้นสามารถแตกตัวได้ง่ายแม้จะใช้เพียงไอน้ำในการแตกตัวก็ตาม นอกจากนี้ยังมีตัวเร่งปฏิกิริยาอีกตัวหนึ่งคือ ซีโอไลต์ (HZSM-5) ซึ่งเป็นตัวเร่งที่ใช้ในกระบวนการไพโรไลซิส โดยสามารถเปลี่ยนสารประกอบจำพวกฟีนอลิก (phenolic compound) ที่เกิดมาจากการสลายตัวของโครงสร้างลิกนินผ่านกลไกการเกิดปฏิกิริยา deoxygenation ให้กลายเป็นสารประกอบอะโรมาติกได้ (Mullen and Boateng, 2010) ซึ่งสารประกอบเหล่านี้สามารถแตกตัวในปฏิกิริยารีฟอร์มมิงต่อ ด้วยตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลบนตัวรองรับอะลูมินาที่ผ่านการปรับปรุงด้วยแมกนีเซียมออกไซด์ที่ใช้ในงานวิจัยนี้ได้ คาดว่าจะส่งผลให้สามารถลดปริมาณทาร์ที่เกิดขึ้นในสถานะดังกล่าวได้อีกทางหนึ่งด้วย

รายการอ้างอิง

ภาษาไทย

- ธรรธร มงคลศรี. หลักมูลทางวิศวกรรมปฏิกิริยาตัวเร่ง (Catalyst Reaction Engineering Fundamentals). ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย.
- นคร ทิพยาวงศ์. เทคโนโลยีการแปลงสภาพชีวมวล. สำนักพิมพ์ ส.ส.ท., 2552.
- บุศรินทร์ เหมะปะบุตร. เคมีของกระบวนการเร่งปฏิกิริยา. เอกสารประกอบการสอน ภาควิชาปิโตรเคมีและวัสดุพอลิเมอร์ คณะวิศวกรรมศาสตร์และเทคโนโลยีอุตสาหกรรม มหาวิทยาลัยศิลปากร วิทยาเขตพระราชวังสนามจันทร์, 2549.
- ไม้โตเร็วอีกทางเลือกของวิกฤติพลังงาน. LogisticsTime. (2552): 58
- สุภชิตา เกริกไกว้ล. แก๊สสังเคราะห์จากแก๊สพีเคชันด้วยไอน้ำของทะเลลายปาล์มน้ำมัน. วิทยานิพนธ์ปริญญาามหาบัณฑิต ภาควิชาเคมีเทคนิค คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย, 2551.
- อนันต์ เศรษฐพุทธิ. การรีฟอร์มมิงเอทานอลด้วยไอน้ำบนตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลแมกนีเซียมและนิกเกิล/อะลูมินา. วิทยานิพนธ์ปริญญาามหาบัณฑิต ภาควิชาเคมีเทคนิค จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย, 2548.

ภาษาอังกฤษ

- Abu, Z., Rub, E., Bramer, E.A., and Brem, G. Review of Catalysts for Tar Elimination in Biomass Gasification Processes. Industrial & Engineering Chemistry Research 43 (2004): 6911-6919.
- Ates, F., and Isikdag, M. A. Influence of temperature and alumina catalyst on pyrolysis of corncob. Fuel 88 (2009): 1991-1997.
- Balat, M. Mechanisms of Thermochemical Biomass Conversion Processes. Part 1: Reactions of Pyrolysis. Energy Sources 30 (2008): 620-635.
- Demirbas, A. Calculation of higher heating value of biomass fuels. Fuel 76 (1997): 431-434.

- Demirbas, A. Mechanisms of liquefaction and pyrolysis reaction of biomass. Energy Conversion and Management 41 (2000): 633-646.
- Devi, L., Ptasincki, K. J., Janssen, Frans J.J.G., Paasen, Sander V.B. van, Bergman, Patrick C.A., and Kiel, Jacob H.A. Catalytic decomposition of biomass tars: use of dolomite and untreated olivine. Renewable Energy 30 (2005): 565-587.
- Dufour, A., Girods, P., Masson, E., Normand, S., Rogaume, Y., and Zoulalian, A. Comparison of two methods of measuring wood pyrolysis tar. Journal of Chromatography A 1164 (2007): 240-247.
- Hanaoka, T., Inoue, S., Uno, S., Ogi, T., and Minowa, T. Effect of woody biomass components on air-steam gasification. BIOMASS AND BIOENERGY 28 (2005): 69-76.
- Hosokai, S., Hayashi, J.-I., Shimada, T., Kobayashi, Y., Kuramoto, K., Li, C.Z., and Chiba, T. Spontaneous generation of tar decomposition promoter in a biomass steam reformer. Chemical Engineering Research and Design 83 (2005): 1093-1102.
- Hosoya, T., Kawamoto, H., and Saka, S. Influence of inorganic matter on wood pyrolysis at gasification temperature. The Japan Wood Research Society 53 (2007): 351-357.
- Kawamoto, H., Morisaki, H., and Saka, S. Secondary decomposition of levoglucosan in pyrolysis production from cellulosic biomass. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis 85 (2009): 247-251.
- Li, C., and Suzuki, K. Tar property, analysis, reforming mechanism and model for biomass gasification. Renewable and Sustainable Energy Reviews (2008).
- Li, J., Yan, R., Xiao, B., Wang, X., and Yang, H. Influence of temperature on the formation of oil from pyrolyzing palm oil wastes in a fixed bed reactor. Energy & Fuels 21 (2007): 2398-2407.
- Mohan, D., Pittman, C. U., and Steele, P. H. Pyrolysis of wood/biomass for bio-oil a critical review. Energy and fuel 20 (2006): 848-889.
- Mullen, Charles A., and Boateng, Akwasi A. Catalytic pyrolysis-GC/MS of lignin from several sources. Fuel Processing Technology 91 (2010): 1446-1458.

- Nishimura, M., Iwasaki, S., and Horio, M. The role of potassium carbonate on cellulose pyrolysis. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers 40 (2009): 630-637.
- Rajiv, Y., and Robert, G. Step-Response Kinetics of Methanation over a Ni/Al₂O₃ Catalysts. Ind. Eng. Chem. Res 31 (1992): 502-508.
- Shen, D.K., Gu, S., and Bridgwater, A.V. The thermal performance of the polysaccharides extracted from hardwood: Cellulose and hemicellulose. Carbohydrate Polymers 82 (2010): 39-45.
- Wang, L., Weller, Curtis L., Jones, David D., and Hanna, Milford A. Contemporary issues in thermal gasification of biomass and its application to electricity and fuel production. Biomass And Bioenergy 32 (2008): 573-581.
- Yang, H., Yan, R., Chen, H., Lee, D. H., and Zheng, C. Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis. Fuel 86 (2007): 1781-1788.
- Zhang, Y., Kajitan, S., Ashizawa, M., and Oki, Y. Tar destruction and coke formation during rapid pyrolysis and gasification of biomass in a drop-tube furnace. Fuel 89 (2010): 302-309.



ภาคผนวก

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ภาคผนวก ก

วิธีวิเคราะห์คุณสมบัติทางกายภาพของชีวมวล

1. การวิเคราะห์แบบประมาณ (Proximate Analysis): ASTM D3172

1.1 ความชื้น (Moisture): ASTM D3173

1.1.1 วิธีการทดลอง

- 1) อบถาดอลูมิเนียมพร้อมฝาในเตาอบ (drying oven) 104-110 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 30 นาที จากนั้นนำเข้าเดสิเคเตอร์ (desicator) ที่ใช้ประมาณ 15 นาที นำไปชั่งแล้วบันทึกน้ำหนัก
- 2) ชั่งตัวอย่างประมาณ 1 กรัม ลงในถาดอลูมิเนียมพร้อมฝาที่ทราบน้ำหนักแล้ว บันทึกน้ำหนักตัวอย่าง
- 3) นำไปเข้าเตาอบที่อุณหภูมิ 104-110 องศาเซลเซียส เป็นเวลาประมาณ 1 ชั่วโมงหรือจนน้ำหนักตัวอย่างคงที่
- 4) นำถาดอลูมิเนียมออกมาทิ้งไว้ให้เย็นลง แล้วนำเข้าเดสิเคเตอร์ ประมาณ 15 นาที แล้วชั่งถาดอลูมิเนียมพร้อมฝาที่มีตัวอย่างอบแล้วอยู่ภายในบันทึกผล

1.1.2 สูตรที่ใช้ในการคำนวณ

$$M = 100(W_1 - W_2) / W$$

เมื่อ M = ร้อยละของความชื้น

W_1 = น้ำหนักของถาดอลูมิเนียมพร้อมฝารวมกับน้ำหนักตัวอย่างเริ่มต้นก่อนอบ (กรัม)

W_2 = น้ำหนักของถาดอลูมิเนียมพร้อมฝารวมกับน้ำหนักตัวอย่างเริ่มต้นหลังอบ (กรัม)

W = น้ำหนักของตัวอย่าง (กรัม)

1.2 เถ้า (Ash): ASTM D3174

1.2.1 วิธีการทดลอง

- 1) เเผาครุชชีเบลพร้อมฝาในเตาเผา (Muffle Furnace) ที่อุณหภูมิ 750 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง นำออกมาทำให้เย็นในเดสิเคเตอร์ (desiccator) ซึ่งน้ำหนักครุชชีเบล (crucible) พร้อมฝา
- 2) ซึ่งน้ำหนักตัวอย่างใส่ครุชชีเบล ประมาณ 1 กรัม
- 3) นำไปเผาบนตะเกียงเบนเซนจนควันระเหยหมด
- 4) ใส่ครุชชีเบลพร้อมฝาในเตาเผาที่อุณหภูมิประมาณ 750 องศาเซลเซียส เป็นเวลาประมาณ 2 ชั่วโมงหรือจนน้ำหนักคงที่
- 5) นำครุชชีเบลออกจากเตาเผาวางทิ้งไว้ให้เย็น แล้วนำไปใส่ในเดสิเคเตอร์ แล้วซึ่งน้ำหนักพร้อมบันทึกผล

1.2.2 สูตรที่ใช้ในการคำนวณ

$$A = 100(W_3 - W_4) / W$$

เมื่อ A = ร้อยละของเถ้า

W_3 = น้ำหนักของครุชชีเบลพร้อมฝาที่มีเถ้า (กรัม)

W_4 = น้ำหนักของครุชชีเบลพร้อมฝา (กรัม)

W = น้ำหนักของตัวอย่าง (กรัม)

1.3 ปริมาณสารระเหย (Volatile Matter): ASTM D3175

1.3.1 วิธีการทดลอง

- 1) เเผาครุชชีเบล (crucible) พร้อมฝาในเตาเผาอุณหภูมิ 950 องศาเซลเซียส ประมาณ 30 นาที นำออกจากเตาเผา ทำให้เย็นในเดสิเคเตอร์ (desiccator) แล้วซึ่งน้ำหนักครุชชีเบลพร้อมฝา บันทึกผล

- 2) ชั่งตัวอย่างใส่ในครุชชีเบลประมาณ 1 กรัม แล้วปิดฝาให้เรียบร้อย
- 3) นำไปให้ความร้อนโดยอยู่เหนือปากเตาเผา (Tubular Furnace) อุณหภูมิประมาณ 300 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 3 นาที
- 4) หย่อนครุชชีเบลให้อยู่บริเวณปากเตา ที่อุณหภูมิประมาณ 600 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 3 นาที
- 5) หย่อนครุชชีเบลให้อยู่กึ่งกลางเตา อุณหภูมิประมาณ 950 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 6 นาที
- 6) นำครุชชีเบลออกมาทิ้งไว้ให้เย็น แล้วนำไปใส่ในเคสิเคเตอร์ประมาณ 15 นาที นำไปชั่งและบันทึกผล

1.1.1 สูตรที่ใช้ในการคำนวณ

$$V = [100(W_5 - W_6) / W] - M$$

เมื่อ V	=	ร้อยละของสารระเหย
W_5	=	น้ำหนักของครุชชีเบลพร้อมฝารวมกับน้ำหนักตัวอย่างก่อนเผา (กรัม)
W_6	=	น้ำหนักของครุชชีเบลพร้อมฝารวมกับน้ำหนักตัวอย่างหลังเผา (กรัม)
W	=	น้ำหนักของตัวอย่าง (กรัม)
M	=	ร้อยละของความชื้น

1.2 ปริมาณคาร์บอนคงตัว (Fixed Carbon)

1.2.1 สูตรที่ใช้ในการคำนวณ

$$\text{ร้อยละของคาร์บอนคงตัว} = 100 - M - A - V$$

ภาคผนวก ข

1.1 การวิเคราะห์โดยเครื่องแก๊สโครมาโตกราฟี

งานวิจัยนี้ใช้เครื่องแก๊สโครมาโตกราฟี ยี่ห้อ Shimadzu รุ่น GC - 2014 Gas chromatograph (GC) เป็นเทคนิคที่ใช้ในการแยกสารผสมที่ระเหยง่าย โดยสารผสมจะถูกฉีดเข้าไปในคอลัมน์ (Column) ที่บรรจุด้วยสารที่ทำหน้าที่เป็นตัวยึดจับที่เรียกว่า Stationary phase และมีแก๊สพา (Carrier gas) เป็นเฟสเคลื่อนที่ (Mobile phase) เคลื่อนที่ไปตามคอลัมน์เข้าสู่เครื่องวัด (Detector) สัญญาณที่เครื่องตรวจวัดได้รับนั้นจะถูกส่งไปบันทึกเป็นโครมาโตแกรม (Chromatogram) โดยเครื่องบันทึก (Recorder)

1.1.1 แก๊สโครมาโตกราฟีมีส่วนประกอบที่สำคัญดังนี้

- แก๊สพา (Carrier gas)
- ตัวควบคุมการไหล (Flow controller)
- ส่วนที่ฉีดสารตัวอย่าง (Injector port)
- คอลัมน์ (Column)
- ดีเทคเตอร์ (Detector)
- เครื่องบันทึก (Recorder)

1.1.2 รายละเอียดของส่วนประกอบที่สำคัญมีดังนี้

1.1.2.1 แก๊สพา

แก๊สพาเป็นแก๊สที่ใช้สำหรับพาสารตัวอย่าง ที่ถูกทำให้เป็นไอหรือแก๊สเฟสแล้วที่ส่วนที่ฉีดสารตัวอย่างให้เข้าสู่คอลัมน์ต่อไป แก๊สพานี้ต้องมีการควบคุมอัตราการไหล (Flow rate) ให้คงที่เสมอ โดยสามารถเลือกใช้อัตราการไหลให้เหมาะสมได้ตามต้องการ อัตราการไหลของแก๊สพามีส่วนสำคัญต่อการวิเคราะห์ทั้งเชิงคุณภาพและปริมาณ ดังนั้นจึงต้องมีการควบคุมให้คงที่

แก๊สพาโดยทั่วไปควรมีคุณสมบัติคือ มีสมบัติเฉื่อย ไม่เกิดปฏิกิริยากับสารตัวอย่าง มีมวลโมเลกุลต่ำและมีการแพร่กระจาย มีความบริสุทธิ์สูงและราคาไม่แพง แก๊สพาที่ใช้กันโดยทั่วไป ได้แก่ แก๊สไนโตรเจน ฮีเลียม และแก๊สไฮโดรเจน

1.1.2.2 คอลัมน์

คอลัมน์เป็นส่วนสำคัญของการแยกสาร เมื่อแก๊สหรือไอของสารผสมในสารตัวอย่างผ่านคอลัมน์ สารที่บรรจุในคอลัมน์เปล่านั้นจะทำหน้าที่เป็นตัวแยกแก๊สหรือไอของสารผสมเหล่านั้นออกจากกันเป็นส่วนๆ ดังนั้นโครมาโทแกรมที่ได้จะดีหรือไม่จึงขึ้นอยู่กับชนิดของคอลัมน์

1.1.2.3 ดีเทคเตอร์

ดีเทคเตอร์คือ ส่วนที่สามารถบ่งบอกในเชิงปริมาณและเชิงคุณภาพของสารที่ต้องการวิเคราะห์หรือมีสารอื่นๆที่แตกต่างไปจากแก๊สพา ดังนั้นเครื่องตรวจวัดจึงเป็นเครื่องมือที่มีความสามารถสัมพันธ์กับสารต่างๆในลักษณะเฉพาะ และมีสภาพไวเพียงพอ มีการตอบสนองที่ดีในช่วงความเข้มข้นของสารที่กว้างพอ และมีหลากหลายชนิด ตามความเหมาะสมของงานก็ได้

ลักษณะเฉพาะที่ต้องการของดีเทคเตอร์นั้น ควรจะมีลักษณะเฉพาะในการตอบสนองต่อสารเคมีที่ต้องการวิเคราะห์ดังต่อไปนี้

- ให้สภาพความไวสูง (High sensitivity)
- มีความเฉพาะต่อการตรวจหาสาร (Selectivity)
- ให้ผลการวิเคราะห์เชิงปริมาณมีช่วงความเข้มข้นที่กว้างพอที่จะวัดได้อย่างถูกต้อง
- มีเสถียรภาพ (Stability) และความเที่ยง (Reproducibility)

ดีเทคเตอร์ที่นิยมใช้มี 2 ชนิดคือ ทอร์มอลคอนดักติวิตีดีเทคเตอร์ (TCD) และเฟลมไอออนไนเซชันดีเทคเตอร์ (FID) โดยในงานวิจัยนี้ใช้ดีเทคเตอร์แบบ TCD

ดีเทคเตอร์แบบ TCD

วิเคราะห์สารที่ออกมาจากแก๊สพา โดยใช้หลักการทำงานดังนี้ แก๊สพาบริสุทธิ์ (Reference gas) กับแก๊สพาที่มีสารตัวอย่างอยู่ด้วยจะมีคุณสมบัติในการนำความร้อน (Thermal conductivity) ที่ต่างกัน เมื่อสารตัวอย่างที่ถูกแยกจากคอลัมน์พร้อมด้วยแก๊สพาผ่านเข้าไปในเครื่องตรวจวัดและผ่านขดลวด (Filament) ซึ่งทำให้ร้อนด้วยกระแสไฟฟ้าปริมาณหนึ่ง ขดลวดจะเสียความร้อนให้กับแก๊สพาที่มีสารตัวอย่างที่เข้ามาในดีเทคเตอร์ แล้วดีเทคเตอร์ก็จะทำการปรับกระแสไฟฟ้าเพื่อให้ขดลวดมีความร้อนเท่าเดิม กระแสไฟฟ้าที่ใช้ในการปรับความร้อนนี้จะเป็นสัญญาณส่งเข้าเครื่องบันทึกออกมาเป็นโครมาโทแกรม

1.2 การวิเคราะห์โดยเครื่องแก๊สโครมาโตกราฟี-แมสสเปกโตรเมตรี (GC/MS)

ในงานวิจัยนี้ใช้เครื่องแก๊สโครมาโตกราฟี-แมสสเปกโตรเมตรี ยี่ห้อ Shimadzu รุ่น GC-2010 Gas chromatograph-Mass spectrometry (GC/MS) เป็นเทคนิคที่มีประสิทธิภาพสูง ใช้สำหรับวิเคราะห์สารเชิงปริมาณและเชิงคุณภาพ ซึ่งสามารถวิเคราะห์สารประกอบอินทรีย์ที่ผสมรวมกันหลายชนิดในปริมาณต่ำระดับนาโนกรัม โดยการแยกให้เป็นสารบริสุทธิ์ และสารประกอบอินทรีย์ที่นำมาวิเคราะห์นั้นจะต้องระเหยได้ที่อุณหภูมิไม่เกิน 450 องศาเซลเซียส เมื่อตรวจวัดเรียบร้อยแล้วจะแสดงผลออกมาในรูปของโครมาโตแกรม (Chromatogram)

1.2.1 แมสสเปกโตรเมตรี (Mass spectrometry)

เป็นเทคนิคการวิเคราะห์เพื่อหาสัดส่วนผลมในตัวอย่าง และเพื่อการพิสูจน์เอกลักษณ์สารทั้งสารอินทรีย์และสารอนินทรีย์ โดยอาศัยรูปแบบของการแตกไอออน (fragmentation pattern) อันเนื่องมาจากการเกิด ionization ด้วยวิธีการต่างๆ ซึ่งจะแสดงความแตกต่างของค่ามวลต่อประจุออกมา (m/z) กราฟของความสัมพันธ์ระหว่าง ion abundance และ m/z ของ fragment ion ต่างๆ ที่เกิดขึ้นถูกเรียกว่า mass spectrum ซึ่งให้ข้อมูลทางโครงสร้างเพื่อใช้ในการพิสูจน์เอกลักษณ์ของสาร โดยไม่ต้องอาศัยข้อมูลจากเทคนิคอื่น ๆ ร่วมด้วย

1.2.2 หลักการของแมสสเปกโตรเมตรี (Mass spectrometry)

โมเลกุลถูกทำให้แตกตัวเป็นไอออนภายในบริเวณ ionization chamber ซึ่งถูกเรียกว่าแหล่งไอออน (Ion Source) ไอออนจะถูกดึงและโฟกัสด้วยชุดของเลนส์และถูกแยกโดยหน่วยวิเคราะห์มวล (Mass Analyzer) จากนั้นไอออนจะถูกกำหนดให้ไปตกกระทบที่เครื่องตรวจวัดไอออน (Ion Detector) ทำให้เกิดสัญญาณไฟฟ้าที่สัมพันธ์โดยตรงกับความเข้มข้นของไอออนในตัวอย่าง กระแสไอออนจะถูกเปลี่ยนให้อยู่ในรูป digital signal และถูกบันทึกใน data system ซึ่งจะเปลี่ยนสัญญาณนี้อยู่ในรูปที่เรียกว่าแมสสเปกตรัม (Mass spectrum) และสามารถนำไปใช้ในการพิสูจน์เอกลักษณ์ของสารตัวอย่างต่อไป

1.2.3 องค์ประกอบของเครื่องแก๊สโครมาโตกราฟี-แมสสเปกโตรเมตรี (GC/MS) แสดงได้ดังรูปที่ ข 1

1.2.3.1 ส่วนการป้อนสารอัตโนมัติ (Auto sampler)

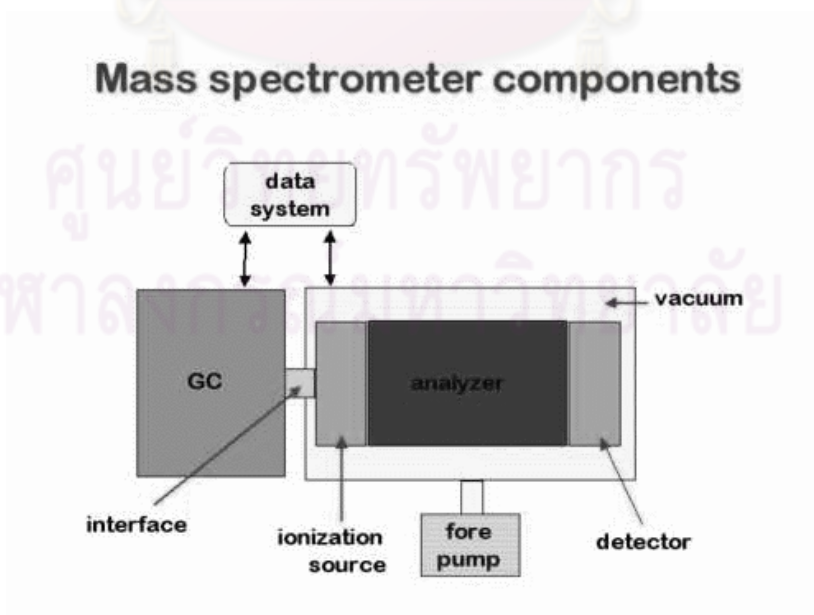
1.2.3.2 เครื่องแก๊สโครมาโตกราฟี (GC)

- Injector
- Oven column

1.2.3.3 ส่วนการเชื่อมต่อ (Interface)

1.2.3.4 แมสสเปกโตรเมตรี (MS)

- Ionization เป็นชนิด EI ใช้ศักย์ไฟฟ้า 70 eV
- Mass analysis เป็นแบบ Quadrupole Mass Filters โดยการให้ความถี่ชนิด DC และชนิด AC ไปที่ mass analyzer ซึ่งประกอบด้วยแท่งรูปทรง hyperbolic จำนวน 4 แท่ง การเพิ่มของความถี่ชนิด DC และชนิด AC ทำให้ไอออนที่มีค่า m/z ต่ำไปสู่สูง สามารถ oscillate ไปถึง detector ได้ตามลำดับ
- Ion detection



รูปที่ ข 1 แสดงองค์ประกอบของเครื่องแก๊สโครมาโตกราฟี-แมสสเปกโตรเมตรี (GC/MS) (kmitl : online)

ภาคผนวก ค
การคำนวณ

1. หาอัตราการไหลของแก๊สไนโตรเจนเข้าท่อชั้นในและชั้นนอก

เส้นผ่านศูนย์กลางภายในของท่อชั้นใน 8.8 มิลลิเมตร

เส้นผ่านศูนย์กลางภายนอกของท่อชั้นใน 10.0 มิลลิเมตร

เส้นผ่านศูนย์กลางภายในของท่อชั้นนอก 18.8 มิลลิเมตร

เส้นผ่านศูนย์กลางภายนอกของท่อชั้นนอก 20.0 มิลลิเมตร

ความเร็ว/พื้นที่หน้าตัด

$$\text{flow}_{\text{ท่อชั้นใน}} / A_{\text{ท่อชั้นใน}} = \text{flow}_{\text{ท่อชั้นนอก}} / A_{\text{ท่อชั้นนอก}}$$

เพราะฉะนั้น

$$\text{flow}_{\text{ท่อชั้นใน}} / \text{flow}_{\text{ท่อชั้นนอก}} = A_{\text{ท่อชั้นใน}} / A_{\text{ท่อชั้นนอก}}$$

$$\text{flow}_{\text{ท่อชั้นใน}} / \text{flow}_{\text{ท่อชั้นนอก}} = \pi r_{\text{ท่อชั้นใน}}^2 / \pi r_{\text{ท่อชั้นนอก}}^2$$

$$\text{flow}_{\text{ท่อชั้นใน}} / \text{flow}_{\text{ท่อชั้นนอก}} = \pi (4.4)^2 / \pi [(9.4)^2 - (5)^2]$$

จะได้

$$\text{flow}_{\text{ท่อชั้นใน}} = 0.305 \text{ flow}_{\text{ท่อชั้นนอก}}$$

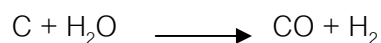
2. หาอัตราการป้อนไอน้ำ

น้ำหนักชีวมวลทั้งสองชนิด 0.120 กรัม

ร้อยละของคาร์บอนในไม้กระถินยักษ์ 44.124

ร้อยละของคาร์บอนในซีลี้อย 49.200

จากปฏิกิริยาแกซีฟิเคชัน



รวม



ไม้กระถินยักษ์

$$C = 0.120 * (44.124/100) = 0.053 \text{ กรัม} = 0.053/12 = 0.0044 \text{ โมล}$$

$$H_2O = 0.0044 * 3/2 = 0.0066 \text{ โมล} = 0.0066 * 18 = 0.119 \text{ กรัม} = 0.119 \text{ มิลลิลิตร}$$

ขี้เลื่อย

$$C = 0.120 * (49.200/100) = 0.059 \text{ กรัม} = 0.059/12 = 0.0049 \text{ โมล}$$

$$H_2O = 0.0049 * 3/2 = 0.0074 \text{ โมล} = 0.0074 * 18 = 0.133 \text{ กรัม} = 0.133 \text{ มิลลิลิตร}$$

ดังนั้น จึงทำการป้อนไอน้ำด้วยอัตราการเร็ว 0.140 มิลลิลิตร/นาที

3. ห่าร้อยละโดยปริมาตรของไอน้ำ

เปิดตารางไอน้ำที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส ได้ specific volume 4.952 ลูกบาศก์เมตร/กิโลกรัม
อัตราการไหลของไอน้ำ 0.140 มิลลิลิตร/นาที = 0.140 กรัม/นาที

$$\begin{aligned} \text{เพราะฉะนั้น Specific Volume} &= 4.952 \text{ ลูกบาศก์เมตร/กิโลกรัม} \times 0.140 \text{ กรัม/นาที} \times (1 \\ &\text{กิโลกรัม/1000 กรัม}) \times (1000 \text{ ลิตร/1 ลูกบาศก์เมตร}) \times (1000 \\ &\text{มิลลิลิตร/1 ลิตร}) \\ &= 693.280 \text{ มิลลิลิตร/นาที} \end{aligned}$$

อัตราการไหลของไนโตรเจน 110 มิลลิลิตร/นาที

$$\text{จาก} \quad V_1/V_2 = T_1/T_2$$

$$110/V_2 = 298/1073$$

$$\text{จะได้} \quad V_2 = 396.074 \text{ มิลลิลิตร/นาที}$$

$$\text{เพราะฉะนั้น ร้อยละโดยปริมาตรของไอน้ำ(\%Vol)} = 693.280/(396.074+693.280) * 100$$

$$= 63.640$$

4. ร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนในกระบวนการรีฟอร์มมิ่งด้วยไอน้ำแบบใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา

- กรณีใช้ไม้กระถินยักษ์

ครั้งที่ 1

ชั่งน้ำหนักไม้กระถินยักษ์ 0.121 กรัม

อุณหภูมิในโซนที่ 1 400 องศาเซลเซียส

อุณหภูมิในโซนที่ 2 800 องศาเซลเซียส

อัตราการป้อนไอน้ำ 0.140 มิลลิลิตรต่อนาที

คาร์บอนในไม้กระถินยักษ์ 44.124 wt% (as receive)

เพราะฉะนั้น น้ำหนักคาร์บอนในไม้กระถินยักษ์ = $0.121 \times 44.124 / 100 = 0.053$ กรัม

น้ำหนักชาร์ที่ได้จากการทดลอง 0.0276 กรัม

คาร์บอนในชาร์ (C-char) 60.175 wt% (as receive)

เพราะฉะนั้น น้ำหนักคาร์บอนในชาร์ = $0.0276 \times 60.175 / 100 = 0.017$ กรัม

คาร์บอนในแก๊สที่ได้จากการทดลอง ($\text{CO} + \text{CH}_4 + \text{CO}_2$) = 0.031 กรัม

เพราะฉะนั้น น้ำหนักคาร์บอนในชาร์ = น้ำหนักคาร์บอนในไม้กระถินยักษ์ - (น้ำหนักคาร์บอนในชาร์ + น้ำหนักคาร์บอนในแก๊ส)

$$= 0.053 - (0.017 + 0.031)$$

$$= 0.006 \text{ กรัม}$$

ดังนั้น ร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนคิดเป็น

$$\text{ร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนเป็นแก๊ส} = (0.031 / 0.053) \times 100 = 58.161$$

$$\text{ร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนเป็นชาร์} = (0.017 / 0.053) \times 100 = 31.144$$

$$\text{ร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนเป็นชาร์} = (0.006 / 0.053) \times 100 = 10.694$$

5. การหาความเข้มข้นของผลิตภัณฑ์แก๊สแต่ละชนิด (gas production) ในกระบวนการรีฟอร์มมิ่งด้วยไอน้ำแบบใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา

- กรณีใช้ไม้กระถินยักษ์

ครั้งที่ 1

ชั่งน้ำหนักไม้กระถินยักษ์	0.121 กรัม
อุณหภูมิในโซนที่ 1	400 องศาเซลเซียส
อุณหภูมิในโซนที่ 2	800 องศาเซลเซียส
อัตราการป้อนไอน้ำ	0.14 มิลลิลิตรต่อนาที
อัตราการไหลของแก๊สรวม	118.93 มิลลิลิตรต่อนาที
เวลาที่เก็บแก๊สทุก 10 นาที บรรจุในถุงเก็บแก๊ส เป็นเวลา 50 นาที	
ปริมาตรแก๊สในถุงเก็บแก๊ส 1 ถุง เท่ากับ 1189.3 มิลลิลิตร	

ตาราง ค1 ความเข้มข้นของผลิตภัณฑ์แก๊สแต่ละชนิดของตัวมาตรฐาน (Standard)

ชนิดแก๊ส	area	% balance in N ₂
H ₂	43690.5	1.00
CO	2463.3	1.00
CH ₄	9289.8	1.00
CO ₂	3431.1	1.00

ตาราง ค2 ความเข้มข้นของผลิตภัณฑ์แก๊สแต่ละชนิด

ถังที่ 1 (10 นาทีแรก)

ชนิดแก๊ส	area	% เทียบกับ std	ปริมาตรแก๊สในถัง (mL)	จำนวนโมล (mmol)
H ₂	50344.1	1.152	13.704	0.560
CO	3795.5	1.540	18.324	0.750
CH ₄	4392.6	0.472	5.623	0.230
CO ₂	1090.6	0.317	3.780	0.155

วิธีการคำนวณถังที่ 1

ชนิดแก๊ส	area	% เทียบกับ std	ปริมาตรแก๊สในถัง (mL)	จำนวนโมล (mmol)
H ₂	50344.1	50344.1/43690.5	1.152x1189.3	13.704/(0.08206x298)
CO	3795.5	3795.5/2463.3	1.540 x1189.3	18.324/(0.08206x298)
CH ₄	4392.6	4392.6/9289.8	0.472 x1189.3	5.623/(0.08206x298)
CO ₂	1090.6	1090.6/3431.1	0.317 x1189.3	3.780/(0.08206x298)

ถังที่ 2

ชนิดแก๊ส	area	% เทียบกับ std	ปริมาตรแก๊สในถัง (mL)	จำนวนโมล (mmol)
H ₂	46841.3	1.072	12.750	0.521
CO	2741.6	1.112	13.236	0.541
CH ₄	3324.1	0.357	4.255	0.174
CO ₂	2150.6	0.626	7.454	0.305

รูปที่ 3

ชนิดแก๊ส	area	% เทียบกับ std	ปริมาตรแก๊สในถุง (mL)	จำนวนโมล (mmol)
H ₂	12305	0.281	3.349	0.136
CO	505.3	0.205	2.439	0.099
CH ₄	722.5	0.077	0.924	0.037
CO ₂	1292.4	0.376	4.479	0.183

รูปที่ 4

ชนิดแก๊ส	area	% เทียบกับ std	ปริมาตรแก๊สในถุง (mL)	จำนวนโมล (mmol)
H ₂	3859	0.088	1.050	0.042
CO	80.3	0.032	0.387	0.015
CH ₄	157.9	0.016	0.202	0.008
CO ₂	428.4	0.124	1.484	0.060

รูปที่ 5 (ถุงสุดท้าย)

ชนิดแก๊ส	area	% เทียบกับ std	ปริมาตรแก๊สในถุง (mL)	จำนวนโมล (mmol)
H ₂	1192.2	0.027	0.324	0.013
CO	0	0	0	0
CH ₄	52.6	0.005	0.067	0.002
CO ₂	173.5	0.050	0.601	0.024

ดังนั้นผลิตภัณฑ์แก๊สที่เก็บได้ในเวลา 50 นาที

ชนิดแก๊ส	จำนวนโมล (mmol)	จำนวนโมล/น้ำหนักชีวมวล (mmol/g biomass)
H ₂	1.275	10.546
CO	1.406	11.631
CH ₄	0.452	3.745
CO ₂	0.727	6.020

ภาคผนวก ง
ข้อมูลการทดลอง

1. ข้อมูลการวิเคราะห์หาปริมาณและองค์ประกอบของผลิตภัณฑ์แก๊สที่ได้จากกระบวนการต่างๆ

ตาราง ง 1 ข้อมูลการทดลองของผลอุณหภูมิไพโรไลซิสต่อร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนเป็นผลิตภัณฑ์ในกระบวนการไพโรไลซิสของไม้กระถินยักษ์

ไม้กระถินยักษ์												
อุณหภูมิไพโรไลซิส	แก๊ส				ชาร์				ทาร์			
	ครั้งที่ 1	ครั้งที่ 2	เฉลี่ย	SD	ครั้งที่ 1	ครั้งที่ 2	เฉลี่ย	SD	ครั้งที่ 1	ครั้งที่ 2	เฉลี่ย	SD
400	7.24	7.67	7.45	0.298	33.78	34.10	33.93	0.233	58.99	58.24	58.62	0.531
500	11.47	12.08	11.78	0.438	27.59	27.43	27.51	0.110	60.94	60.49	60.71	0.318
600	25.67	24.99	25.33	0.482	20.19	19.83	20.01	0.256	54.13	55.18	54.65	0.738
700	41.81	42.07	41.94	0.184	16.72	17.01	16.86	0.206	41.47	40.92	41.20	0.390
800	58.07	58.80	58.44	0.519	9.21	10.09	9.65	0.619	32.72	31.11	31.91	1.138

ตาราง ง 2 ข้อมูลการทดลองของผลอุณหภูมิไพโรไลซิสต่อร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนเป็นผลิตภัณฑ์ในกระบวนการรีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำแบบไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาของไม้กระถินยักษ์

ไม้กระถินยักษ์												
อุณหภูมิไพโรไลซิส	แก๊ส				ชาร์				ทาร์			
	ครั้งที่ 1	ครั้งที่ 2	เฉลี่ย	SD	ครั้งที่ 1	ครั้งที่ 2	เฉลี่ย	SD	ครั้งที่ 1	ครั้งที่ 2	เฉลี่ย	SD
400	42.06	43.92	42.99	1.315	32.92	33.70	33.31	0.556	25.03	22.38	23.70	1.871
500	46.43	47.02	46.73	0.419	25.52	23.80	24.66	1.216	28.04	29.17	28.61	0.797
600	47.94	47.67	47.81	0.194	18.91	18.21	18.56	0.496	33.15	34.12	33.63	0.690
700	57.35	57.34	57.35	0.008	12.40	12.99	12.69	0.420	30.25	29.67	29.96	0.411
800	61.15	59.89	60.52	0.895	8.96	8.44	8.70	0.376	29.88	31.67	30.78	1.271

ตาราง ง 3 ข้อมูลการทดลองของผลอุณหภูมิไฟโรไลซิสต่อร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนเป็นผลิตภัณฑ์ในกระบวนการรีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำแบบใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาของไม้กระถินยักษ์

ไม้กระถินยักษ์															
อุณหภูมิไฟโรไลซิส	แก๊ส					ชาร์					ทาร์				
	ครั้งที่ 1	ครั้งที่ 2	ครั้งที่ 3	เฉลี่ย	SD	ครั้งที่ 1	ครั้งที่ 2	ครั้งที่ 3	เฉลี่ย	SD	ครั้งที่ 1	ครั้งที่ 2	ครั้งที่ 3	เฉลี่ย	SD
400	58.16	59.10	60.17	59.16	0.99	31.14	30.77	31.08	30.99	0.19	10.69	10.13	8.75	9.85	0.99
500	66.76	62.54	64.85	64.65	2.98	24.67	27.06	25.77	25.86	1.69	8.58	10.41	9.38	9.49	1.29
600	60.61	56.96	57.45	58.34	1.98	22.82	23.17	23.62	23.20	0.40	16.58	19.88	18.93	18.46	1.69
700	65.61	69.67	69.65	68.31	2.34	20.22	17.15	16.58	17.98	1.96	14.17	13.18	13.77	13.71	0.49
800	74.52	77.55	71.18	74.42	3.18	11.41	9.73	11.43	10.85	0.97	14.07	12.71	17.39	14.72	2.40

ตาราง ง 4 ข้อมูลการทดลองของผลอุณหภูมิไฟโรไลซิสต่อปริมาณองค์ประกอบของผลิตภัณฑ์แก๊สในกระบวนการไฟโรไลซิสของไม้กระถินยักษ์

ไม้กระถินยักษ์								
อุณหภูมิไฟโรไลซิส	H ₂				CO			
	ครั้งที่ 1	ครั้งที่ 2	เฉลี่ย	SD	ครั้งที่ 1	ครั้งที่ 2	เฉลี่ย	SD
400	0.03	0.04	0.03	0.005	0.96	0.98	0.97	0.009
500	0.24	0.26	0.25	0.013	1.69	1.78	1.74	0.061
600	1.40	1.38	1.39	0.017	5.51	4.65	5.08	0.606
700	3.54	4.31	3.92	0.541	9.96	9.95	9.95	0.008
800	6.17	5.71	5.94	0.323	14.54	14.17	14.36	0.266
อุณหภูมิไฟโรไลซิส	CH ₄				CO ₂			
	ครั้งที่ 1	ครั้งที่ 2	เฉลี่ย	SD	ครั้งที่ 1	ครั้งที่ 2	เฉลี่ย	SD
400	0.19	0.15	0.17	0.026	1.51	1.69	1.60	0.13
500	0.52	0.51	0.51	0.008	2.00	2.15	2.08	0.10
600	0.84	1.28	1.06	0.311	3.09	3.26	3.17	0.12
700	2.74	2.62	2.68	0.084	2.67	2.90	2.79	0.16
800	3.84	4.24	4.04	0.280	2.97	3.21	3.09	0.17

ตาราง ง 5 ข้อมูลการทดลองของผลอุณหภูมิไฟโรไลซิสต่อปริมาณองค์ประกอบของผลิตภัณฑ์แก๊สในกระบวนการรีฟอร์มมิ่งด้วยไอน้ำแบบไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาของไม้กระถินยักษ์

ไม้กระถินยักษ์								
อุณหภูมิไฟโรไลซิส	H ₂				CO			
	ครั้งที่ 1	ครั้งที่ 2	เฉลี่ย	SD	ครั้งที่ 1	ครั้งที่ 2	เฉลี่ย	SD
400	2.95	2.99	2.97	0.027	9.85	10.24	10.05	0.270
500	3.40	3.24	3.32	0.112	11.50	11.58	11.54	0.058
600	3.76	3.30	3.53	0.322	10.78	10.79	10.78	0.010
700	5.67	5.42	5.55	0.172	13.05	12.76	12.90	0.202
800	8.38	8.60	8.49	0.154	14.70	14.82	14.76	0.086
อุณหภูมิไฟโรไลซิส	CH ₄				CO ₂			
	ครั้งที่ 1	ครั้งที่ 2	เฉลี่ย	SD	ครั้งที่ 1	ครั้งที่ 2	เฉลี่ย	SD
400	3.14	3.21	3.17	0.051	2.47	2.70	2.59	0.162
500	3.49	3.58	3.54	0.062	2.08	2.13	2.11	0.034
600	3.42	3.44	3.43	0.016	3.44	3.29	3.37	0.097
700	3.78	3.76	3.77	0.017	4.26	4.56	4.41	0.215
800	3.74	3.59	3.66	0.103	4.05	3.61	3.83	0.311

ตาราง ง 6 ข้อมูลการทดลองของผลอุณหภูมิไฟโรไลซิสต่อปริมาณองค์ประกอบของผลิตภัณฑ์แก๊สในกระบวนการรีฟอร์มมิ่งด้วยไอน้ำแบบใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาของไม้กระถินยักษ์

ไม้กระถินยักษ์										
อุณหภูมิไฟโรไลซิส	H ₂					CO				
	ครั้งที่ 1	ครั้งที่ 2	ครั้งที่ 3	เฉลี่ย	SD	ครั้งที่ 1	ครั้งที่ 2	ครั้งที่ 3	เฉลี่ย	SD
400	10.55	12.07	11.57	11.39	0.778	11.63	11.35	11.75	11.58	0.203
500	13.96	11.604	13.56	12.78	1.668	13.68	12.93	13.29	13.30	0.531
600	9.59	10.51	12.65	10.92	1.570	12.54	11.17	11.99	11.90	0.692
700	12.74	15.82	15.62	14.73	1.722	12.40	14.17	14.98	13.85	1.321
800	15.28	20.89	13.56	16.56	3.831	16.27	16.69	14.96	15.97	0.902
อุณหภูมิไฟโรไลซิส	CH ₄					CO ₂				
	ครั้งที่ 1	ครั้งที่ 2	ครั้งที่ 3	เฉลี่ย	SD	ครั้งที่ 1	ครั้งที่ 2	ครั้งที่ 3	เฉลี่ย	SD
400	3.75	3.74	3.81	3.77	0.038	6.02	6.64	6.57	6.41	0.337
500	4.72	4.31	4.59	4.52	0.290	6.15	5.76	5.97	5.95	0.276
600	4.26	3.75	4.58	4.20	1.399	5.49	6.03	4.56	5.36	0.743
700	4.14	4.94	4.59	4.56	0.401	7.59	6.51	6.04	6.71	0.795
800	4.87	4.32	4.46	4.55	0.290	6.26	7.51	6.76	6.85	0.632

ตาราง ง 7 ข้อมูลการทดลองของผลอุณหภูมิไฟโรไลซิสต่อร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนเป็นผลิตภัณฑ์ในกระบวนการไฟโรไลซิสของซีเลื่อย

ซีเลื่อย												
อุณหภูมิไฟโรไลซิส	แก๊ส				ชาร์				ทาร์			
	ครั้งที่ 1	ครั้งที่ 2	เฉลี่ย	SD	ครั้งที่ 1	ครั้งที่ 2	เฉลี่ย	SD	ครั้งที่ 1	ครั้งที่ 2	เฉลี่ย	SD
400	7.35	6.88	7.11	0.337	40.87	41.31	41.09	0.318	51.78	51.81	51.79	0.020
500	13.49	10.96	12.22	1.793	33.82	34.96	34.39	0.799	52.68	54.09	53.39	0.993
600	22.39	25.91	24.15	2.484	29.82	29.45	29.64	0.261	47.78	44.64	46.21	2.222
700	42.99	39.87	41.44	1.560	24.95	23.29	24.12	1.172	32.05	36.83	34.44	3.381
800	50.32	48.85	49.58	1.034	21.31	21.75	21.53	0.312	28.37	29.39	28.88	0.722

ตาราง ง 8 ข้อมูลการทดลองของผลอุณหภูมิไฟโรไลซิสต่อร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนเป็นผลิตภัณฑ์ในกระบวนการรีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำแบบไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาของซีเลื่อย

ซีเลื่อย												
อุณหภูมิไฟโรไลซิส	แก๊ส				ชาร์				ทาร์			
	ครั้งที่ 1	ครั้งที่ 2	เฉลี่ย	SD	ครั้งที่ 1	ครั้งที่ 2	เฉลี่ย	SD	ครั้งที่ 1	ครั้งที่ 2	เฉลี่ย	SD
400	37.44	37.78	37.61	0.241	42.56	42.25	42.41	0.220	20	19.97	19.99	0.022
500	40.62	39.18	39.90	1.012	34.05	35.71	34.88	1.176	25.33	25.10	25.22	0.164
600	44.69	42.24	43.47	1.731	29.21	29.25	29.23	0.019	26.10	28.52	27.31	1.712
700	45.35	43.52	44.44	1.293	25.74	26.10	25.92	0.259	28.91	30.37	29.65	1.034
800	50.68	48.85	49.76	1.289	22.85	21.76	22.30	0.771	26.48	29.39	27.95	2.061

ตาราง ง 9 ข้อมูลการทดลองของผลอุณหภูมิไฟโรไลซิสต่อร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนเป็นผลิตภัณฑ์ในกระบวนการรีฟอร์มมิ่งด้วยไอน้ำแบบใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาของซีดีเอช

ซีดีเอช															
อุณหภูมิไฟโรไลซิส	แก๊ส					ชาร์					ทาร์				
	ครั้งที่ 1	ครั้งที่ 2	ครั้งที่ 3	เฉลี่ย	SD	ครั้งที่ 1	ครั้งที่ 2	ครั้งที่ 3	เฉลี่ย	SD	ครั้งที่ 1	ครั้งที่ 2	ครั้งที่ 3	เฉลี่ย	SD
400	44.27	49.15	-	46.71	3.450	47.14	44.48	-	45.81	1.883	8.59	6.37	-	7.48	1.57
500	53.40	49.85	52.64	51.96	1.865	38.82	39.30	39.03	39.05	0.238	7.78	10.85	8.33	8.99	1.64
600	61.42	59.95	56.28	59.21	2.647	24.88	24.09	25.85	24.94	0.881	13.70	15.96	17.88	15.85	2.09
700	60.17	60.16	-	60.17	0.009	26.70	24.34	-	25.52	1.666	13.13	15.49	-	14.31	1.68
800	66.51	68.05	-	67.28	1.087	17.70	17.01	-	17.36	0.488	15.78	14.94	-	15.36	0.60

ตาราง ง 10 ข้อมูลการทดลองของผลอุณหภูมิไฟโรไลซิสต่อปริมาณองค์ประกอบของผลิตภัณฑ์แก๊สในกระบวนการไฟโรไลซิสของซีดีเอช

ซีดีเอช								
อุณหภูมิไฟโรไลซิส	H ₂				CO			
	ครั้งที่ 1	ครั้งที่ 2	เฉลี่ย	SD	ครั้งที่ 1	ครั้งที่ 2	เฉลี่ย	SD
400	0.02	0.03	0.026	0.009	0.74	0.85	0.79	0.083
500	0.14	0.12	0.13	0.012	2.10	1.98	2.04	0.086
600	0.87	0.97	0.92	0.074	5.47	5.82	5.65	0.251
700	3.75	3.18	3.47	0.402	11.59	10.61	11.10	0.693
800	5.60	5.54	5.57	0.047	13.92	13.13	13.53	0.556
อุณหภูมิไฟโรไลซิส	CH ₄				CO ₂			
	ครั้งที่ 1	ครั้งที่ 2	เฉลี่ย	SD	ครั้งที่ 1	ครั้งที่ 2	เฉลี่ย	SD
400	0.073	0.13	0.099	0.038	2.21	1.84	2.024	0.259
500	0.53	0.49	0.51	0.031	2.90	2.02	2.46	0.618
600	1.31	1.31	1.31	0.006	2.40	3.49	2.94	0.773
700	3.06	2.63	2.85	0.305	2.98	3.11	3.043	0.093
800	3.57	3.24	3.40	0.232	3.15	3.66	3.403	0.364

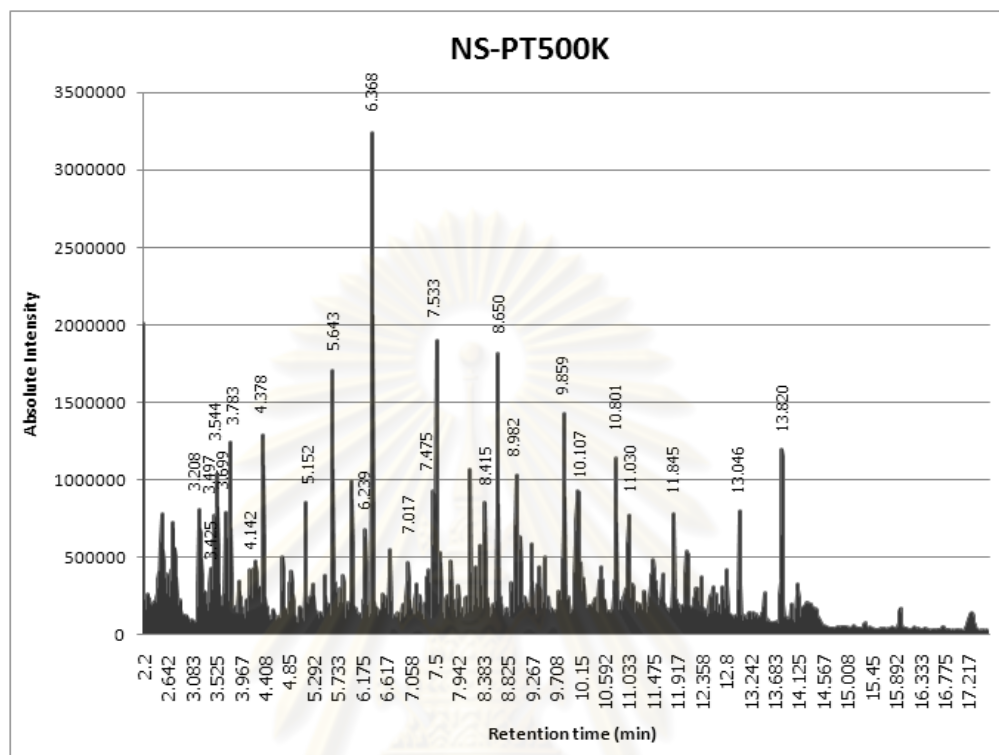
ตาราง ง 11 ข้อมูลการทดลองของผลอุณหภูมิจากไฟโรไลซิสต่อปริมาณองค์ประกอบของผลิตภัณฑ์แก๊สในกระบวนการรีฟอร์มมิ่งด้วยไอน้ำแบบไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาของซีลี้อย

ซีลี้อย								
อุณหภูมิไฟโรไลซิส	H ₂				CO			
	ครั้งที่ 1	ครั้งที่ 2	เฉลี่ย	SD	ครั้งที่ 1	ครั้งที่ 2	เฉลี่ย	SD
400	3.41	3.25	3.33	0.109	9.63	9.93	9.78	0.210
500	2.79	2.85	2.82	0.046	10.50	10.35	10.42	0.106
600	3.17	3.01	3.09	0.114	11.72	11.68	11.70	0.022
700	4.22	2.57	3.39	1.171	11.85	11.44	11.64	0.292
800	5.97	5.84	5.91	0.092	14.44	13.40	13.92	0.739
อุณหภูมิไฟโรไลซิส	CH ₄				CO ₂			
	ครั้งที่ 1	ครั้งที่ 2	เฉลี่ย	SD	ครั้งที่ 1	ครั้งที่ 2	เฉลี่ย	SD
400	3.02	2.76	2.89	0.182	2.69	2.80	2.75	0.072
500	3.31	3.01	3.16	0.215	2.84	2.71	2.78	0.093
600	3.62	3.87	3.74	0.175	2.99	1.77	2.38	0.862
700	3.61	2.95	3.28	0.468	3.13	3.46	3.30	0.230
800	3.60	3.28	3.44	0.227	2.73	3.28	3.01	0.389

ตาราง ง 12 ข้อมูลการทดลองของผลอุณหภูมิจากไฟโรไลซิสต่อปริมาณองค์ประกอบของผลิตภัณฑ์แก๊สในกระบวนการรีฟอร์มมิ่งด้วยไอน้ำแบบใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาของซีลี้อย

ซีลี้อย										
อุณหภูมิไฟโรไลซิส	H ₂					CO				
	ครั้งที่ 1	ครั้งที่ 2	ครั้งที่ 3	เฉลี่ย	SD	ครั้งที่ 1	ครั้งที่ 2	ครั้งที่ 3	เฉลี่ย	SD
400	15.3	15.56	-	15.43	0.177	9.25	10.89	-	10.07	1.159
500	15.32	17.21	12.12	14.88	2.574	13.18	12.64	12.15	12.65	0.513
600	14.87	15.47	12.63	14.32	1.498	16.15	15.51	13.32	14.99	1.485
700	17.09	14.06	-	15.57	2.144	15.20	15.06	-	15.13	0.093
800	22.10	19.47	-	20.78	1.864	17.50	17.93	-	17.72	0.302
อุณหภูมิไฟโรไลซิส	CH ₄					CO ₂				
	ครั้งที่ 1	ครั้งที่ 2	ครั้งที่ 3	เฉลี่ย	SD	ครั้งที่ 1	ครั้งที่ 2	ครั้งที่ 3	เฉลี่ย	SD
400	2.99	3.016	-	3.01	0.014	5.903	6.244	-	6.074	0.241
500	3.88	4.62	3.43	3.98	0.600	4.83	3.19	6.00	4.68	1.415
600	4.24	3.38	3.53	3.71	0.463	4.79	5.69	6.23	5.57	0.728
700	4.06	4.06	-	4.06	0	5.42	5.54	-	5.48	0.089
800	4.65	4.57	-	4.61	0.057	5.11	5.39	-	5.25	0.200

1.2 ข้อมูลการวิเคราะห์หาองค์ประกอบของสารจากไม้กระถินยักษ์ในกระบวนการต่างๆ



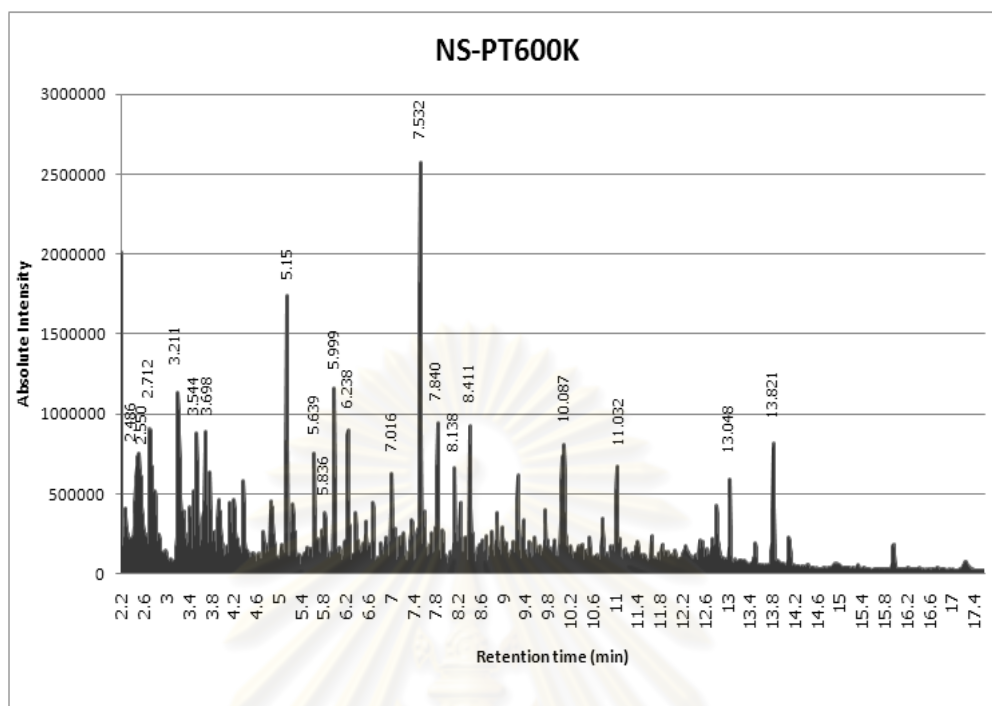
รูปที่ 1 แสดงโครมาโทแกรมของสารที่เกิดจากกระบวนการไพโรไลซิสของไม้กระถินยักษ์ที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส

ตาราง ง 13 แสดงองค์ประกอบของสารที่เกิดจากกระบวนการไพโรไลซิสของไม้กระถินยักษ์ที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส

Peak#	Ret.Time	Area	Height	% Area	Compound
1	3.208	3077140	622934	2.524	furfural
2	3.425	657321	326799	0.535	propanedioic acid
3	3.497	925521	662062	0.765	2-(1-methylethoxy)-ethanol
4	3.544	1773113	930289	1.456	2-furanmethanol
5	3.699	1782418	682263	1.464	3-methoxymethoxybutyric acid
6	3.783	1031252	1127830	0.847	2-(1-methylethoxy)-ethanol
7	4.142	2538501	319929	2.089	2-methyl-2-cyclopentenone
8	4.378	1607832	1162970	1.324	2-cyclopenten-1-one

Peak#	Ret.Time	Area	Height	% Area	Compound
9	5.152	815849	769835	0.674	phenol
10	5.643	1740403	1553795	1.431	1-2-cyclopentanedione
11	6.239	725291	504604	0.600	3-methyl-phenol
12	6.368	3250802	3072598	2.673	1-(1-cyclohexen-1-yl)-ethanone
13	7.017	856686	366410	0.707	2,5-dimethyl-phenol
14	7.475	928191	820559	0.765	2-methoxy-4-methyl-phenol
15	7.533	1848851	1789362	1.521	1,2-benzenediol
16	8.415	886531	703462	0.732	4-methyl-1,2-benzenediol
17	8.65	1480115	1615597	1.217	4-ethenyl-2-methoxy-phenol
18	8.982	1031225	873894	0.847	2,6-dimethoxy-phenol
19	9.859	987505	1121131	0.814	2-methoxy-4-(1-propenyl)-phenol
20	10.107	2392865	612288	1.965	levoglucosan
21	10.801	802076	881038	0.658	3,5-dimethoxyacetophenone
22	11.03	1077717	592197	0.888	diethyl phthalate
23	11.845	801299	624476	0.658	2,6-dimethoxy-4-(2-propenyl)-phenol
24	13.046	863439	681347	0.707	1,2-benzenedicarboxylic acid
25	13.82	1269197	955506	1.044	1,2-benzenedicarboxylic acid

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

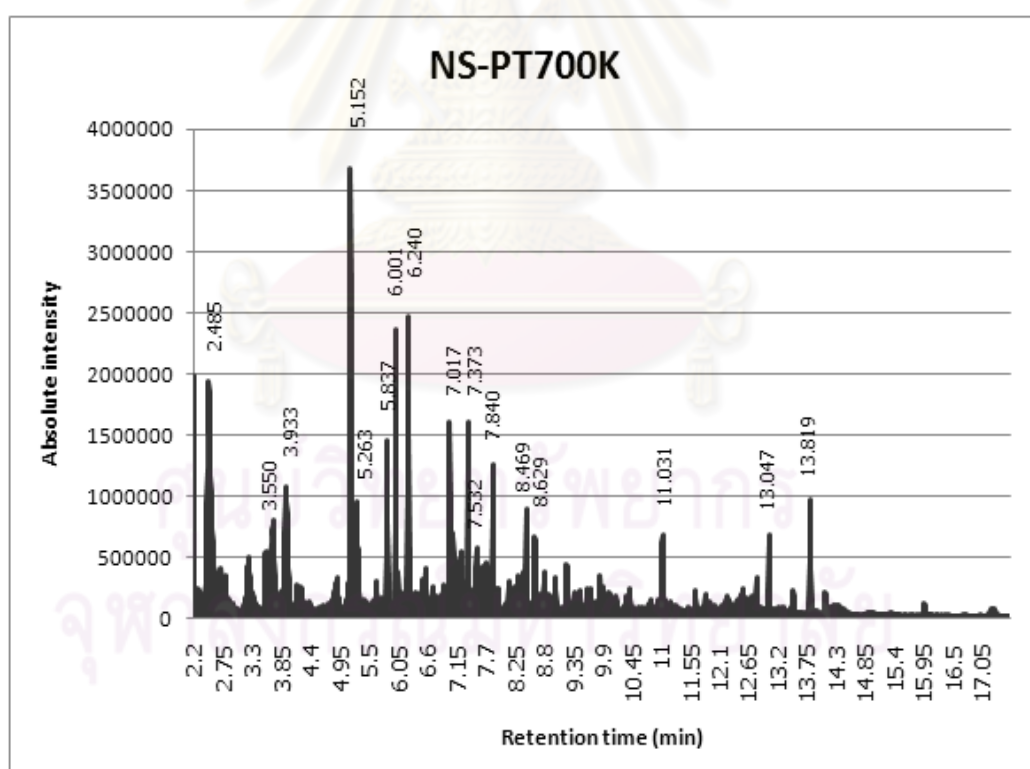


รูปที่ ง 2 แสดงโครมาโทแกรมของสารที่เกิดจากกระบวนการไพโรไลซิสของไม้กระถินยักษ์ที่
อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส

ตาราง ง 14 แสดงองค์ประกอบของสารที่เกิดจากกระบวนการไพโรไลซิสของไม้กระถินยักษ์ที่
อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส

Peak#	Ret.Time	Area	Height	% Area	BP (°C)	Compound
1	2.486	2508603	540873	2.932	110.6	toluene
2	2.55	951679	408179	1.110	118.09	acetoxycetic acid
3	2.712	2519180	696125	2.944	160.3	5-methoxy-2-pentanone
4	3.211	2400553	931309	2.804	161.7	furfural
5	3.544	1373860	759772	1.600	171	2-furanmethanol
6	3.698	2162192	779034	2.523	-	3-methoxymethoxybutyric acid
7	5.15	1663941	1657052	1.939	182	phenol
8	5.639	938399	679049	1.086	171.11	1-2-cyclopentanedion
9	5.836	1248937	291088	1.460	176.5	indene
10	5.999	1353850	1056843	1.577	191.0	2-methyl-phenol

Peak#	Ret.Time	Area	Height	% Area	BP (°C)	Compound
11	6.238	1225243	723000	1.437	202.0	3-methyl-phenol
12	7.016	674687	512521	0.783	212	2,5-dimethyl-phenol
13	7.532	2721395	2485420	3.177	245.5	1,2-benzenediol
14	7.84	860934	809524	1.005	194.18	diacetate-1,2-benzenediol
15	8.138	769601	580438	0.899	241	3-methyl-1,2-benzenediol
16	8.411	1161458	794855	1.355	251	4-methyl-1,2-benzenediol
17	10.087	2692222	681764	3.143	383.8	levoglucosan
18	11.032	741221	544109	0.864	295	diethyl phthalate
19	13.048	616044	513420	0.724	340	1,2-benzenedicarboxylic acid
20	13.821	939480	672671	1.098	340	1,2-benzenedicarboxylic acid

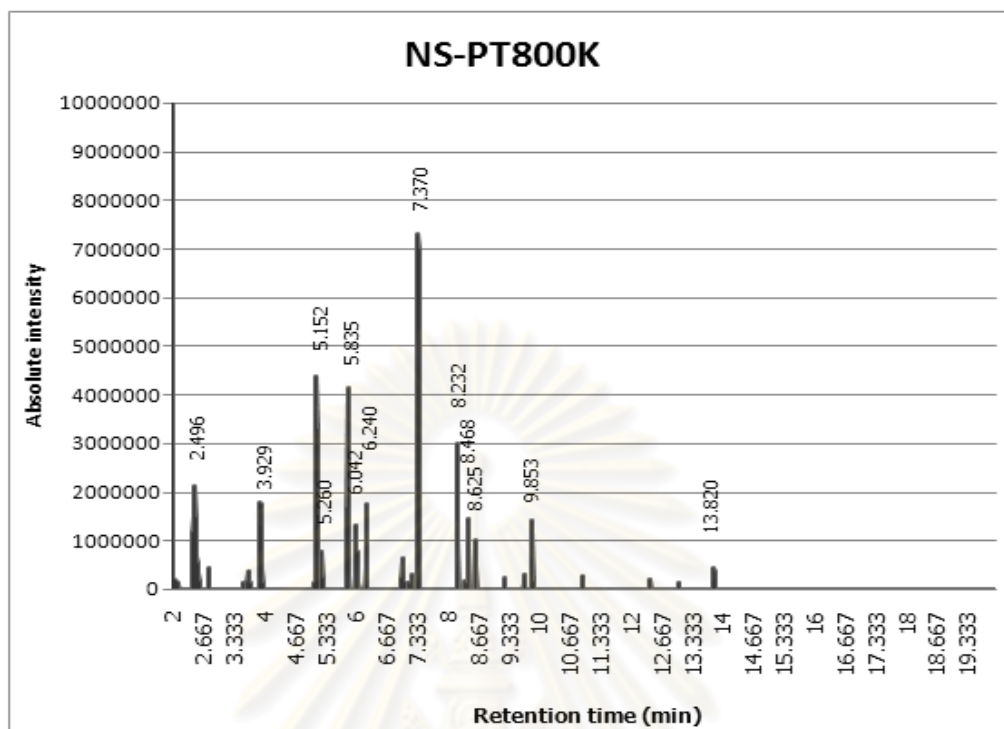


รูปที่ 3 แสดงโครมาโทแกรมของสารที่เกิดจากกระบวนการไพโรไลซิสของไม้กระถินยักษ์ที่อุณหภูมิ 700 องศาเซลเซียส

ตาราง ง 15 แสดงองค์ประกอบของสารที่เกิดจากกระบวนการไพโรไลซิสของไม้กระถินยักษ์ที่
อุณหภูมิ 700 องศาเซลเซียส

Peak#	Ret.Time	Area	Height	% Area	Compound
1	2.485	8286708	1745195	8.546	toluene
2	3.55	1261018	439314	1.299	ethylbenzene
3	3.933	3444101	965397	3.546	styrene
4	5.152	4081642	3570395	4.206	phenol
5	5.263	2524714	841690	2.598	m-methyl-styrene
6	5.837	2138416	1375623	2.206	indene
7	6.001	2307944	2275521	2.371	2-methyl-phenol
8	6.24	3915473	2375332	4.031	3-methyl-phenol
9	7.017	1891436	1487454	1.948	2,5-dimethyl-phenol
10	7.373	1931401	1541531	1.989	naphthalene
11	7.532	651004	539831	0.670	1,2-benzenediol
12	7.84	1510048	1196276	1.546	diacetate-1,2-benzenediol
13	8.469	769553	753419	0.794	2-methyl-naphthalene
14	8.629	679324	570708	0.701	2-methyl-naphthalene
15	11.031	1009892	569528	1.031	1,2-benzenedicarboxylic acid
16	13.047	750536	600125	0.722	1,2-benzenedicarboxylic acid
17	13.819	1272957	900982	1.237	1,2-benzenedicarboxylic acid

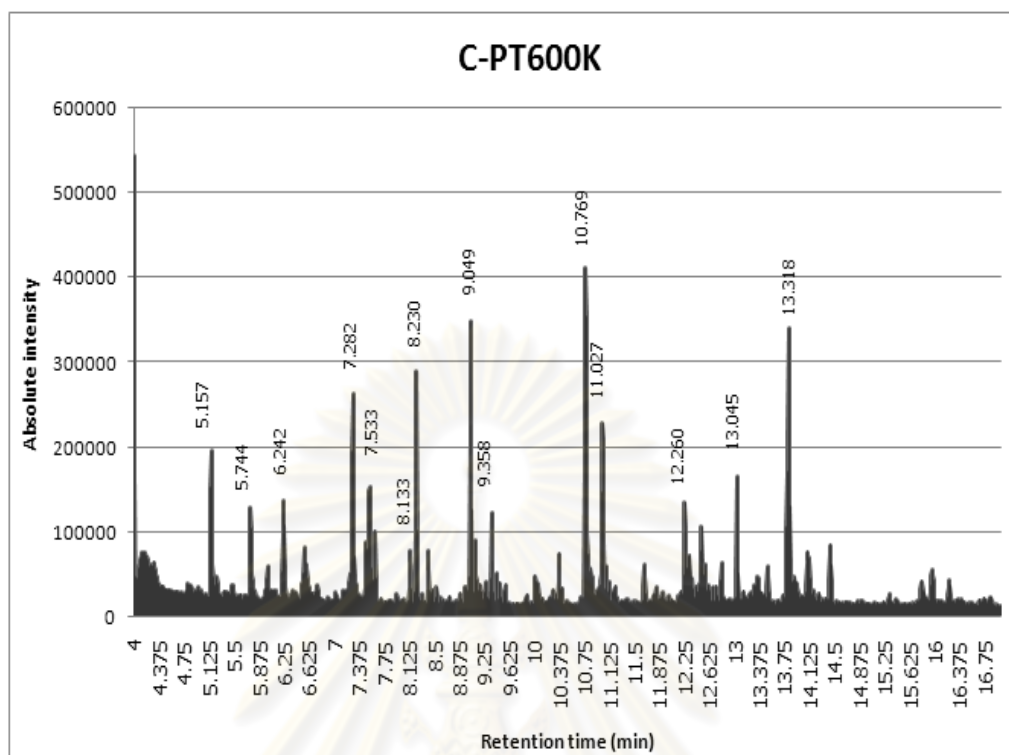
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



รูปที่ 4 แสดงโครมาโทแกรมของสารที่เกิดจากกระบวนการไพโรไลซิสของไม้กระถินยักษ์ที่
อุณหภูมิ 700 องศาเซลเซียส

ตาราง ง 16 แสดงองค์ประกอบของสารที่เกิดจากกระบวนการไพโรไลซิสของไม้กระถินยักษ์ที่
อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส

Peak#	Ret.Time	Area	Height	% Area	Compound
1	2.496	10112370	2233762	10.11	toluene
2	3.929	6006198	1919339	6.01	styrene
3	5.152	4163924	3953432	4.16	phenol
4	5.260	2699956	1083328	2.7	m-methyl-styrene
5	5.835	6249814	4021172	6.25	indene
6	6.042	1334912	1128545	1.33	phenol acetate
7	6.240	2077766	1545344	2.08	3-methyl-phenol
8	7.370	8766002	7925142	8.77	naphthalene
9	8.468	1881982	1745115	1.88	2-methyl-naphthalene
10	8.625	1397120	1328057	1.4	2-methyl-naphthalene
11	9.853	2054184	1757807	2.05	2-methoxy-4-(1-propenyl)-phenol
12	13.820	1099541	773042	1.1	1,2-benzenedicarboxylic acid



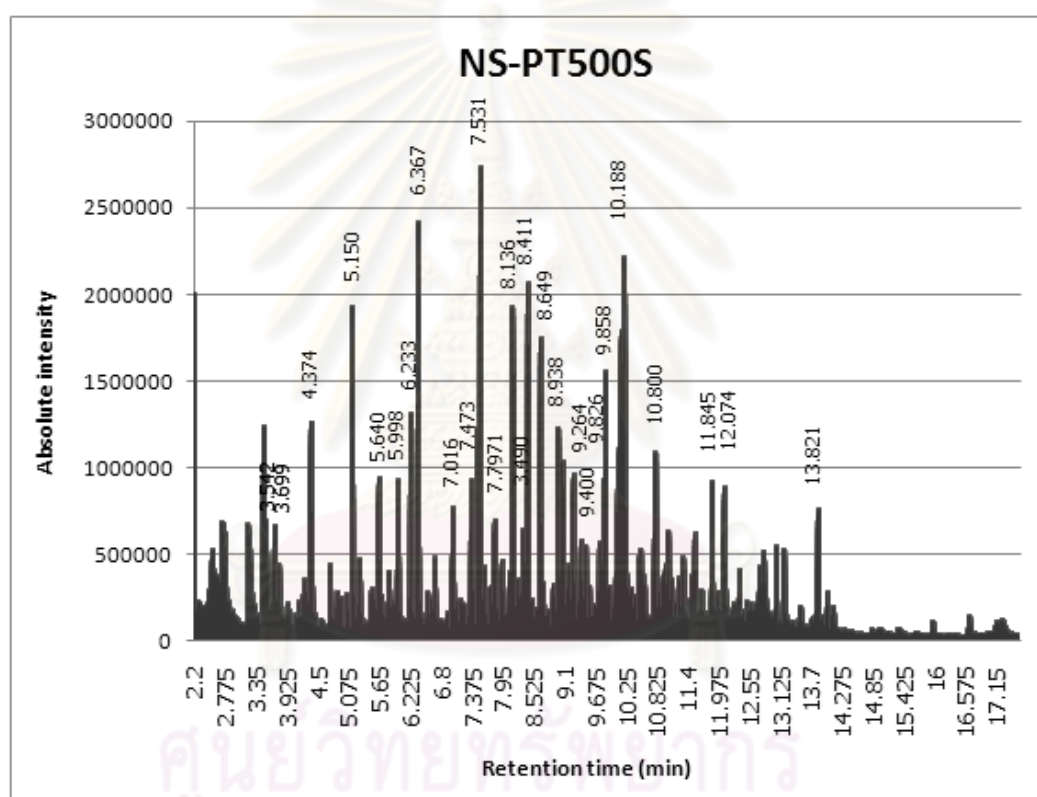
รูปที่ 5 แสดงโครมาโทแกรมของสารที่เหลื่อจากกระบวนการฟอर्मิงด้วยไอน้ำแบบใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาของไม้กระถินยักษ์ที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส

ตาราง ง 17 แสดงองค์ประกอบของสารที่เหลื่อจากกระบวนการฟอर्मิงด้วยไอน้ำแบบใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาของไม้กระถินยักษ์ที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส

Peak#	Ret.Time	Area	Height	% Area	BP (°C)	Compound
1	5.157	238016	167813	1.967	482.1	phenyl-beta-D-glucoside
2	5.744	158664	102752	1.311	205	benzyl alcohol
3	6.242	185510	115412	1.557	191	2-methyl-phenol
4	7.282	361596	235265	2.951	237	octanoic acid
5	7.533	123175	112230	0.984	245.5	1,2-benzenediol
6	8.133	71092	59636	0.574	251	4-methyl-1,2-benzenediol
7	8.23	363269	271018	2.951	248	benzylidenemalonaldehde
8	9.049	351690	331571	2.869	254	3-allyl-2-methoxyphenol
9	9.358	110918	98991	0.902	233.3	1-tridecene
10	10.769	588666	388423	4.836	298.9	dodecanoic acid

Peak#	Ret.Time	Area	Height	% Area	BP (°C)	Compound
11	11.027	267123	192657	2.213	340	1,2-benzenedicarboxylic acid
12	12.26	137879	106730	1.148	319.6	tetradecanoic acid
13	13.045	168069	143738	1.393	340	1,2-benzenedicarboxylic acid
14	13.818	623832	305650	5.082	340	1,2-benzenedicarboxylic acid

1.3 ข้อมูลการวิเคราะห์หาองค์ประกอบของสารจากซีเลื่อยในกระบวนการต่าง ๆ

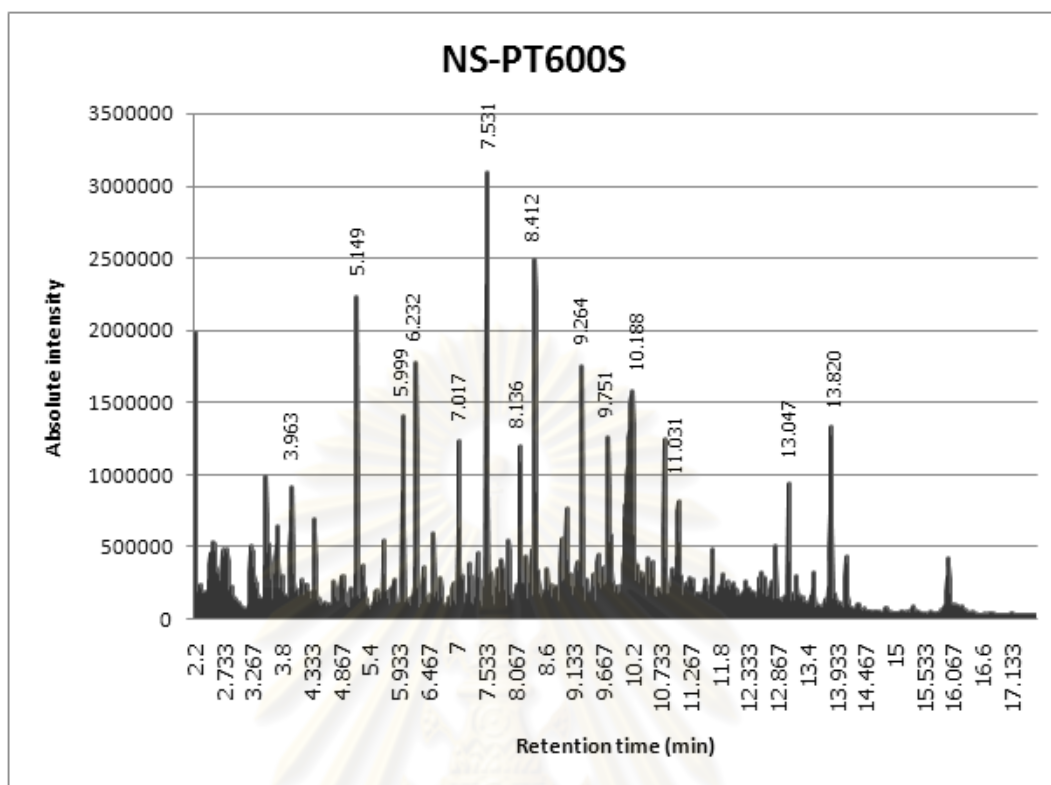


รูปที่ 6 แสดงโครมาโทแกรมของสารที่เกิดจากกระบวนการไพโรไลซิสของซีเลื่อยที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส

ตาราง ง 18 แสดงองค์ประกอบของสารที่เกิดจากกระบวนการไพโรไลซิสของซีเลื่อยที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส

Peak#	Ret.Time	Area	Height	% Area	Compound
1	3.49	2086946	1160311	1.599	2-(1-methylethoxy)-ethanol
2	3.542	1420271	617445	1.086	2-furanmethanol

Peak#	Ret.Time	Area	Height	% Area	Compound
3	3.699	1689154	577196	1.293	2-cyclopenten-1-one
4	4.374	1625706	1127759	1.247	2-cyclopenten-1-one
5	5.15	1989216	1855990	1.523	phenol
6	5.64	999142	822100	0.765	1-2-cyclopentanedione
7	5.998	1136730	796446	0.872	2-methyl-phenol
8	6.233	1358233	1124736	1.041	3-methyl-phenol
9	6.367	2828888	2308887	2.165	1-(1-cyclohexen-1-yl)-ethanone
10	7.016	1233373	681232	0.941	2,5-dimethyl-phenol
11	7.473	1343929	1144668	1.025	2-methoxy-4-methyl-phenol
12	7.531	2944452	2608482	2.249	1,2-benzenediol
13	7.797	1335580	607215	1.018	2-furancarboxaldehyde
14	8.136	2080948	1817533	1.53	4-methyl-1,2-benzenediol
15	8.322	928724	496481	0.712	4-ethyl-2-methoxy-phenol
16	8.411	2314128	1894622	1.76	4-methyl-1,2-benzenediol
17	8.649	1762154	1603051	1.347	4-ethenyl-2-methoxy-phenol
18	8.983	1574830	1148612	1.201	2,6-dimethoxy-phenol
19	9.264	1292151	869949	0.918	4-ethyl-1,2-benzenediol
20	9.4	714145	476414	0.543	Vanillin
21	9.826	890688	715793	0.612	2,5-dimethoxy-benzenemethanol
22	9.858	1331476	1369564	1.018	2-methoxy-4-(1-propenyl)-phenol
23	10.188	7750914	1528167	5.929	levoglucosan
24	10.8	1673666	952896	1.278	3,5-dimethoxyacetophenone
25	11.845	1015867	783968	0.78	2,6-dimethoxy-4-(2-propenyl)-phenol
26	12.074	730815	692472	0.559	2-(1-methylethoxy) ethanol
27	13.821	818047	601738	0.62	1,2-benzenedicarboxylic acid

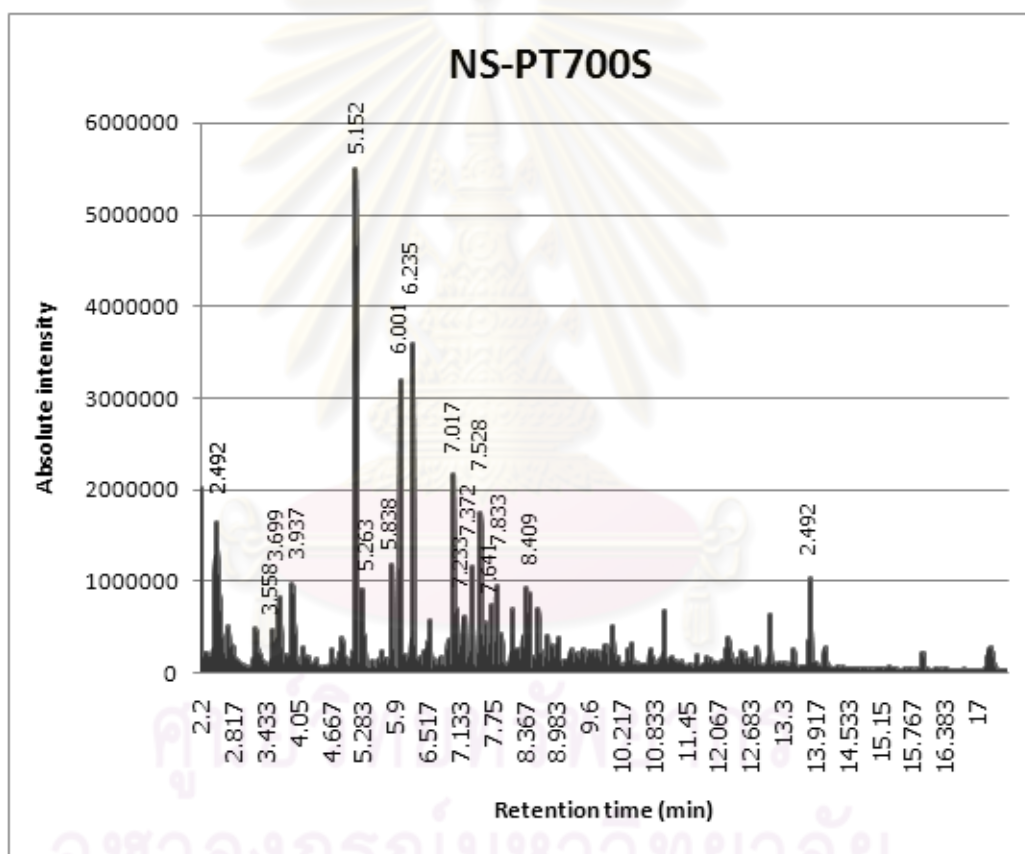


รูปที่ 7 แสดงโครมาโทแกรมของสารที่เกิดจากกระบวนการไพโรไลซิสของซีเลียมที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส

ตาราง ง 19 แสดงองค์ประกอบของสารที่เกิดจากกระบวนการไพโรไลซิสของซีเลียมที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส

Peak#	Ret.Time	Area	Height	% Area	Compound
1	3.49	1367271	826699	1.079	2-(1-methylethoxy)-ethanol
2	3.963	2056638	771698	1.622	2-hydroxy-propanoic acid
3	5.149	2512358	2135115	1.976	phenol
4	5.999	1435867	1302871	1.134	2-methyl-phenol
5	6.232	2316826	1637829	1.827	3-methyl-phenol
6	7.017	1367559	1152911	1.079	2,5-dimethyl-phenol
7	7.531	3177004	2979181	2.504	1,2-benzenediol
8	8.136	1312534	1091244	1.024	4-methyl-1,2-benzenediol
9	8.412	2964368	2312479	2.283	4-methyl-1,2-benzenediol

Peak#	Ret.Time	Area	Height	% Area	Compound
10	9.264	1580149	1511367	1.181	4-ethyl-1,2-benzenediol
11	9.751	1076255	1052662	0.787	1-methoxy-3,5-dimethyl-bezene
12	10.188	8504090	1279138	6.693	levoglucosan
13	11.031	1106201	609027	0.866	diethyl ester 1,2-benzenedicarboxylic acid
14	13.047	952497	794707	0.709	1,2-benzenedicarboxylic acid
15	13.82	2278370	1221939	1.732	1,2-benzenedicarboxylic acid

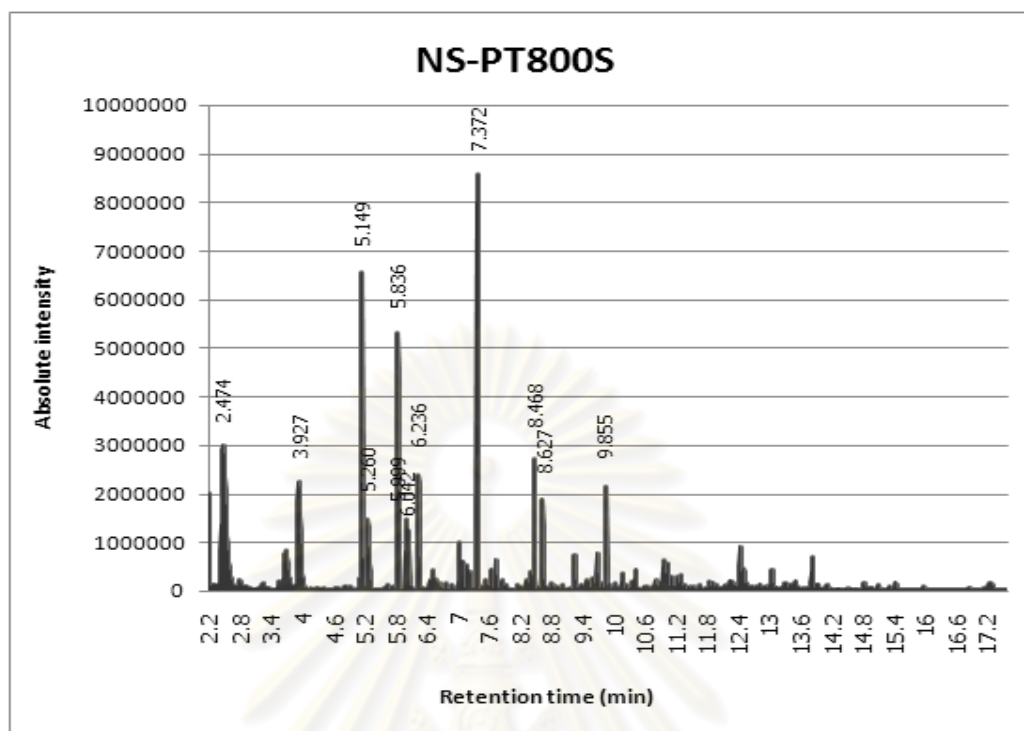


รูปที่ 8 แสดงโครมาโทแกรมของสารที่เกิดจากกระบวนการไพโรไลซิสของขี้เลื่อยที่อุณหภูมิ 700 องศาเซลเซียส

ตาราง ง 20 แสดงองค์ประกอบของสารที่เกิดจากกระบวนการไพโรไลซิสของซีไอลอยที่อุณหภูมิ 700 องศาเซลเซียส

Peak#	Ret.Time	Area	Height	% Area	Compound
1	2.492	7216375	1463000	6.748	toluene
2	3.558	1051516	373656	0.981	ethylbenzene
3	3.699	2965703	740501	2.776	toluene
4	3.937	3406021	869226	3.187	styrene
5	5.152	6555664	5402611	6.131	phenol
6	5.263	2258757	807374	2.112	m-methyl-styrene
7	5.838	1666669	1095878	1.561	indene
8	6.001	3113699	3109632	2.907	2-methyl-phenol
9	6.235	5189505	3522344	4.850	3-methyl-phenol
10	7.017	2608860	2102980	2.439	2,5-dimethyl-phenol
11	7.233	1073846	552583	1.000	3,4-dimethyl-phenol
12	7.372	1828042	1103198	1.710	naphthalene
13	7.528	2062356	1697499	1.879	1,2-benzenediol
14	7.641	986534	494949	0.925	2,3-dihydro-benzofuran
15	7.833	1542509	860286	1.439	2-(1-methylethoxy)-phenol
16	8.409	1322716	816332	1.234	4-methyl-1,2-benzenediol
17	13.82	1704134	926145	1.589	1,2-benzenedicarboxylic acid

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



รูปที่ ง 9 แสดงโครมาโทแกรมของสารที่เกิดจากกระบวนการไพโรไลซิสของซีล้อยี่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส

ตาราง ง 21 แสดงองค์ประกอบของสารที่เกิดจากกระบวนการไพโรไลซิสของซีล้อยี่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส

Peak#	Ret.Time	Area	Height	% Area	Compound
1	2.474	13073683	2707292	11.364	toluene
2	3.927	7045506	2136675	6.163	styrene
3	5.149	6963066	6455994	6.084	phenol
4	5.26	3383073	1403401	2.955	m-methyl-styrene
5	5.836	8027566	5289860	7.019	indene
6	5.999	1449422	1444193	1.267	2-methyl-phenol
7	6.042	1427188	1214849	1.250	phenol acetate
8	6.236	3565985	2346517	3.121	3-methyl-phenol
9	7.372	10335379	8543154	9.030	naphthalene
10	8.468	2787926	2658797	2.430	2-methyl-naphthalene
11	8.627	2004424	1868475	1.748	2-methyl-naphthalene
12	9.855	2439329	2081754	2.133	2-methoxy-4-(1-propenyl)-phenol

ประวัติผู้เขียนวิทยานิพนธ์

นางสาวศิวพรรณ มหาสุภาพ เกิดเมื่อวันที่ 26 มิถุนายน พ.ศ.2528 สำเร็จการศึกษาปริญญาตรีวิศวกรรมศาสตรบัณฑิต (ปิโตรเคมีและวัสดุพอลิเมอร์) คณะวิศวกรรมศาสตร์และเทคโนโลยีอุตสาหกรรม มหาวิทยาลัยศิลปากร ในปีการศึกษา 2550 และเข้าศึกษาต่อในหลักสูตรวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต ภาควิชาเคมีเทคนิค คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย เมื่อ พ.ศ. 2551



ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย