

ผลของตัวแปรดำเนินการต่อการผลิตเชื้อเพลิงแก๊สจากไพโรไลซิสของกลีเซอรอลเหลือทิ้ง

นางสาวธนาพร เบญจพลชัย

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
CHULALONGKORN UNIVERSITY

บทคัดย่อและแฟ้มข้อมูลฉบับเต็มของวิทยานิพนธ์ตั้งแต่ปีการศึกษา 2554 ที่ให้บริการในคลังปัญญาจุฬาฯ (CUIR)
เป็นแฟ้มข้อมูลของนิสิตเจ้าของวิทยานิพนธ์ ที่ส่งผ่านทางบัณฑิตวิทยาลัย

The abstract and full text of theses from the academic year 2011 in Chulalongkorn University Intellectual Repository (CUIR)
are the thesis authors' files submitted through the University Graduate School.

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต
สาขาวิชาเทคโนโลยีเชื้อเพลิง ภาควิชาเคมีเทคนิค
คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
ปีการศึกษา 2557
ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

EFFECTS OF OPERATING VARIABLES ON GASEOUS FUEL PRODUCTION
FROM PYROLYSIS OF WASTE GLYCEROL

Miss Tanaporn Benjapolchai



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

Department of Chemical Technology

Faculty of Science

Chulalongkorn University

Academic Year 2014

Copyright of Chulalongkorn University

| | |
|---------------------------------|---|
| หัวข้อวิทยานิพนธ์ | ผลของตัวแปรดำเนินการต่อการผลิตเชื้อเพลิงแก๊สจากไฟ โรไลซิสของกลีเซอรอลเหลือทิ้ง |
| โดย | นางสาวธนาพร เบญจพลชัย |
| สาขาวิชา | เทคโนโลยีเชื้อเพลิง |
| อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก | ศาสตราจารย์ ดร.ธราพงษ์ วิทิตศานต์ |

คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย อนุมัติให้หัวข้อวิทยานิพนธ์ฉบับนี้เป็นส่วนหนึ่ง
ของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรบัณฑิต

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

คณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์

.....ประธานกรรมการ
(รองศาสตราจารย์ ดร.เกื้อวลี พุกษาทร)

.....อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก
(ศาสตราจารย์ ดร.ธราพงษ์ วิทิตศานต์)

.....กรรมการ
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.ประเสริฐ เรียบร้อยเจริญ)

.....กรรมการภายนอกมหาวิทยาลัย
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.วิชชากร จารุศิริ)

ธนาพร เบญจพลชัย : ผลของตัวแปรดำเนินการต่อการผลิตเชื้อเพลิงแก๊สจากไพโรไลซิสของกลีเซอรอลเหลือทิ้ง (EFFECTS OF OPERATING VARIABLES ON GASEOUS FUEL PRODUCTION FROM PYROLYSIS OF WASTE GLYCEROL) อ.ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์
 หลัก: ศ. ดร.ธราพงษ์ วิทิตสานต์, 118 หน้า.

งานวิจัยนี้มีจุดประสงค์เพื่อศึกษาภาวะที่เหมาะสมของการผลิตเชื้อเพลิงแก๊สจากไพโรไลซิสกลีเซอรอลเหลือทิ้งโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเอพซีซีซีแล้วในเครื่องปฏิกรณ์แบบแบตช์ขนาดเล็ก ด้วยการศึกษ้อิทธิพลของตัวแปรดำเนินการ ประกอบด้วย อุณหภูมิ 350-500 องศาเซลเซียส เวลาในการทำปฏิกิริยา 30-120 นาที และปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยาร้อยละ 1-5 โดยน้ำหนักของกลีเซอรอลเริ่มต้น 3 กรัม ที่ให้ผลได้ร้อยละของผลิตภัณฑ์แก๊ส และองค์ประกอบเชื้อเพลิงแก๊สที่ทำให้ความร้อนสูง อาทิเช่น คาร์บอนมอนอกไซด์ ไฮโดรเจน มีเทน และไฮโดรคาร์บอนเบา จากการวิเคราะห์ผลการทดลองพบว่า อุณหภูมิและเวลาในการทำปฏิกิริยามีผลต่อการแปรรูปของกลีเซอรอลให้อยู่ในรูปของเชื้อเพลิงแก๊ส ภาวะของกระบวนการไพโรไลซิสในช่วงอุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส ที่เวลา 120 นาที สามารถผลิตผลิตภัณฑ์แก๊สได้สูงสุด คือ ร้อยละ 53.33 โดยน้ำหนัก องค์ประกอบของผลิตภัณฑ์แก๊สที่ได้มีปริมาณร้อยละผลได้ของมีเทน 39.31 คาร์บอนมอนอกไซด์ 1.85 ไฮโดรเจน 3.34 เอทิลีน 46.06 อีเทน 0.44 โพรพิลีน 2.13 และคาร์บอนไดออกไซด์ 6.84 โดยปริมาตร และในกรณีของการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา พบว่าที่ภาวะของการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเอพซีซีซีจะช่วยลดเวลาของการผลิตผลิตภัณฑ์เชื้อเพลิงแก๊สได้ และสำหรับกรณีการใช้เอพซีซีซีร้อยละ 1 โดยน้ำหนักของกลีเซอรอล ในช่วงอุณหภูมิของกระบวนการไพโรไลซิส 500 องศาเซลเซียส ที่เวลา 90 นาที สามารถผลิตร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์แก๊ส 52.45 โดยน้ำหนัก ที่มีค่าความร้อนสูงที่สุด คือ 26.20 เมกะจูลต่อกิโลกรัม ประกอบด้วยร้อยละผลได้ของมีเทน 40.28 คาร์บอนมอนอกไซด์ 2.76 ไฮโดรเจน 1.63 เอทิลีน 49.83 อีเทน 0.89 โพรพิลีน 2.01 และคาร์บอนไดออกไซด์ 2.55 โดยปริมาตร ค่าความร้อนของผลิตภัณฑ์แก๊สที่ได้จากการทดลองแสดงให้เห็นว่า กลีเซอรอลเหลือทิ้งเป็นวัตถุดิบตั้งต้นที่มีประสิทธิภาพในการผลิตเชื้อเพลิงแก๊สที่มีค่าความร้อนในช่วงกลาง

ภาควิชา เคมีเทคนิค ลายมือชื่อนิสิต

สาขาวิชา เทคโนโลยีเชื้อเพลิง ลายมือชื่อ อ.ที่ปรึกษาหลัก

ปีการศึกษา 2557

5671979023 : MAJOR FUEL TECHNOLOGY

KEYWORDS: WASTE GLYCEROL / PYROLYSIS / FUEL GAS / SPENT FCC CATALYST

TANAPORN BENJAPOLCHAI: EFFECTS OF OPERATING VARIABLES ON GASEOUS FUEL PRODUCTION FROM PYROLYSIS OF WASTE GLYCEROL. ADVISOR: PROF.THARAPONG VITIDSANT, Ph.D., 118 pp.

The aim of this study is to determine the optimal condition of pyrolysis of waste glycerol over spent FCC catalyst in a micro batch reactor. The influence of operating variables of conditions in the ranges of reaction time 30-120 minutes, temperature 350-500 °C and mass of treated spent FCC catalyst 1-5 % by weight of initial 3 grams of glycerol were investigated to produce high heating value of gaseous products consisting of methane, carbon monoxide, hydrogen and light hydrocarbon. As the results, time and temperature are two significant factors that affect the glycerol conversion to yield desired gas fraction. The maximum gas was given in the condition of 120 minutes at 500 °C, gas yield 53.33 % by weight which comprised of methane 39.31, carbon monoxide 1.85, hydrogen 3.34, ethylene 46.06 ethane 0.44 propylene 2.13 and carbon dioxide 6.84 by volume. In the case of using catalyst, less reaction time for high heating value of gaseous production was found and the condition of 1 % by weight of catalyst at 90 minutes in 500 °C gave the highest heating value of gaseous product as 26.20 MJ/kg together with gas yield 52.45% by weight ; comprise of methane 40.28, carbon monoxide 2.76, hydrogen 1.63, ethylene 49.83 ethane 0.89 propylene 2.01 and carbon dioxide 2.55 by volume. This proved that waste glycerol had potential in production of medium heating value.

Department: Chemical Technology Student's Signature

Field of Study: Fuel Technology Advisor's Signature

Academic Year: 2014

กิตติกรรมประกาศ

ขอกราบขอบพระคุณศาสตราจารย์ ดร.ธราพงษ์ วิทิตสานต์ อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ที่ได้ให้คำปรึกษาแนะนำตลอดจนให้ความคิดเห็น เพื่อใช้ในการปรับปรุงแก้ไขงานวิจัยให้สำเร็จลุล่วงได้ด้วยดี รวมทั้งคณาจารย์ทุกท่านในภาควิชาเคมีเทคนิค

ขอกราบขอบพระคุณรองศาสตราจารย์ ดร. เก๋จวลี พลุกษาทร ประธานกรรมการสอบวิทยานิพนธ์ ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.ประเสริฐ เรียบร้อยเจริญ และผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.วิซชากร จารุศิริ กรรมการสอบวิทยานิพนธ์ ที่กรุณาให้ความเห็น คำแนะนำ ในการจัดทำวิทยานิพนธ์ให้มีความสมบูรณ์

ขอกราบขอบพระคุณศูนย์ความเป็นเลิศด้านเทคโนโลยีปิโตรเคมีและวัสดุ (PETROMAT) สำหรับทุนสนับสนุนงานวิจัย ขอขอบคุณบริษัท ทักษิณปาล์ม (2521) จำกัด ที่กรุณาอนุเคราะห์ให้ลิเธียมไฮดรอกไซด์ และขอขอบคุณบริษัท ไทยออยล์ จำกัด (มหาชน) ที่กรุณาอนุเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาเอพซีซีเพื่อใช้ในการทำวิทยานิพนธ์

ขอขอบคุณบุคลากรทุกท่านในภาควิชาเคมีเทคนิค ศูนย์เชื้อเพลิงและพลังงานชีวมวล คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ที่ได้อำนวยความสะดวกในการใช้ห้องปฏิบัติการ พร้อมทั้งอำนวยความสะดวกในการใช้เครื่องมือวิเคราะห์ต่างๆ

สุดท้ายนี้ขอกราบขอบพระคุณบิดา มารดา และครอบครัว รวมทั้งเพื่อนๆ ที่ได้ให้ความช่วยเหลือ กำลังใจ คำแนะนำ และให้การสนับสนุนเสมอมา

สารบัญ

| | หน้า |
|--|------|
| บทคัดย่อภาษาไทย..... | ง |
| บทคัดย่อภาษาอังกฤษ..... | จ |
| กิตติกรรมประกาศ..... | ฉ |
| สารบัญ..... | ช |
| สารบัญตาราง..... | ฅ |
| สารบัญรูปภาพ..... | ฉ |
| บทที่ 1 บทนำ | 1 |
| 1.1 ความเป็นมาและความสำคัญ..... | 1 |
| 1.2 วัตถุประสงค์ | 3 |
| 1.3 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับจากงานวิจัยนี้ | 3 |
| บทที่ 2 ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง | 4 |
| 2.1 ไบโอดีเซล | 4 |
| 2.1 ก्लीเซอรอล | 5 |
| 2.3 คุณสมบัติทางเชื้อเพลิงจากของเสียหรือชีวมวลที่ถูกนำกลับมาแปรรูป | 9 |
| 2.4 แนวทางการเกิดปฏิกิริยาเคมีของกระบวนการเปลี่ยนรูปของกลีเซอรอล | 11 |
| 2.5 การเร่งปฏิกิริยา | 15 |
| 2.6 กัมมันตภาพหรือความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยา | 17 |
| 2.7 สัดส่วนของการเลือกทำปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยา | 17 |
| 2.8 ความเสถียรหรืออายุการใช้งานของตัวเร่งปฏิกิริยา | 17 |
| 2.9 ตำแหน่งกัมมันต์ | 18 |
| 2.10 การจำแนกชนิดของการเร่งปฏิกิริยาและตัวเร่งปฏิกิริยา | 18 |
| 2.11 ลักษณะเฉพาะของตัวเร่งปฏิกิริยาแบบวิธีพ่นรุ้ง..... | 19 |

| | |
|--|----|
| 2.12 สมบัติทางกายภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์..... | 19 |
| 2.13 สมบัติทางเคมีของตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์..... | 22 |
| 2.14 กลไกการเกิดปฏิกิริยาในการเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธุ์..... | 23 |
| 2.15 ปรากฏการณ์การดูดซับ..... | 25 |
| 2.16 ชนิดของการดูดซับ..... | 26 |
| 2.17 การดูดซับเชิงกายภาพ..... | 26 |
| 2.18 การดูดซับเชิงเคมี..... | 26 |
| 2.19 การดูดซับของโมเลกุลบนพื้นผิว..... | 27 |
| 2.20 ตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์..... | 30 |
| 2.21 ปฏิกิริยาเคมีและแนวทางการเกิดอุณหภูมิต่ำในปฏิกิริยาเคมีของกระบวนการ เปลี่ยนรูปของกลีเซอรอลโดยมีการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา..... | 36 |
| 2.22 กระบวนการไพโรไลซิสในระบบที่มีการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์..... | 36 |
| บทที่ 3 เครื่องมือและวิธีการทดลอง..... | 40 |
| 3.1 เครื่องมือและอุปกรณ์..... | 40 |
| 3.2 เครื่องมือที่ใช้วิเคราะห์..... | 42 |
| 3.2.1 เครื่องมือที่ใช้วิเคราะห์และพิสูจน์เอกลักษณ์ของกลีเซอรอลเหลือทิ้ง..... | 42 |
| 3.2.2 เครื่องมือที่ใช้วิเคราะห์และพิสูจน์เอกลักษณ์ของตัวเร่งปฏิกิริยาเอพซีซี..... | 44 |
| 3.2.3 เครื่องมือที่ใช้วิเคราะห์และพิสูจน์เอกลักษณ์ของผลิตภัณฑ์..... | 46 |
| 3.3 สารตั้งต้นและสารเคมี..... | 48 |
| 3.4 การดำเนินการวิจัย..... | 48 |
| 3.5 วิธีการทดลอง..... | 52 |
| บทที่ 4 ผลการทดลองและวิจารณ์ผลการทดลอง..... | 53 |
| 4.1 การวิเคราะห์และพิสูจน์เอกลักษณ์องค์ประกอบของกลีเซอรอลเหลือทิ้ง..... | 53 |

| | |
|--|----|
| 4.1.1 การวิเคราะห์องค์ประกอบธาตุของกลีเซอรอลเหลือทิ้ง | 53 |
| 4.1.2 การวิเคราะห์องค์ประกอบของกลีเซอรอลเหลือทิ้ง | 53 |
| 4.1.4 การวิเคราะห์คุณสมบัติและค่าความร้อนของกลีเซอรอลเหลือทิ้ง | 57 |
| 4.2 การวิเคราะห์และพิสูจน์เอกลักษณ์ของตัวเร่งปฏิกิริยาเอพซีซี | 58 |
| 4.2.1 การวิเคราะห์หาพื้นที่ผิว ขนาด และปริมาตรของรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยาเอพซีซี | 58 |
| 4.2.2 การวิเคราะห์ความเป็นผลึกในตัวเร่งปฏิกิริยาเอพซีซี | 59 |
| 4.2.3 การวิเคราะห์และพิสูจน์เอกลักษณ์ของตัวเร่งปฏิกิริยาเอพซีซี | 60 |
| 4.2.4 การวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาเอพซีซี | 61 |
| 4.2.5 การวิเคราะห์ความเป็นกรดบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาเอพซีซี | 62 |
| 4.3 การหาภาวะที่เหมาะสมในกระบวนการไพโรไลซิสที่มีต่อผลิตภัณฑ์ และการกระจายตัวขององค์ประกอบของแก๊สเชื้อเพลิง | 63 |
| 4.3.1 การศึกษาผลของอุณหภูมิและระยะเวลาในกระบวนการไพโรไลซิสที่มีต่อผลิตภัณฑ์ชาร์ ของเหลว และแก๊ส | 63 |
| 4.3.2 การศึกษาผลของปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยาเอพซีซีที่ใช้แล้วที่มีต่อผลิตภัณฑ์ชาร์ ของเหลว และแก๊ส | 70 |
| 4.4 การศึกษาอิทธิพลของตัวแปรที่มีผลต่อไพโรไลซิสกลีเซอรอลเหลือทิ้งโดยการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเอพซีซีใช้แล้ว | 82 |
| 4.4.1 การศึกษาอิทธิพลของตัวแปรที่มีผลต่อผลิตภัณฑ์แก๊สจากไพโรไลซิสกลีเซอรอลเหลือทิ้งโดยการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเอพซีซีใช้แล้ว | 82 |
| 4.4.2 การศึกษาอิทธิพลของตัวแปรที่มีผลต่อค่าความร้อนของผลิตภัณฑ์เชื้อเพลิงแก๊สจากไพโรไลซิสกลีเซอรอลเหลือทิ้งโดยมีการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเอพซีซีใช้แล้ว | 85 |
| 4.5 ศึกษาหาภาวะที่เหมาะสมของกระบวนการไพโรไลซิสของกลีเซอรอลเหลือทิ้งโดยการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเอพซีซีใช้แล้วที่มีต่อร้อยละผลได้ และการกระจายตัวขององค์ประกอบของแก๊สเชื้อเพลิงโดยใช้โปรแกรม Design-Expert | 89 |
| บทที่ 5 สรุปผลการทดลองและข้อเสนอแนะ | 92 |

| | ญ |
|----------------------------------|------|
| | หน้า |
| 5.1 สรุปผลการทดลอง | 92 |
| 5.2 ข้อเสนอแนะ | 93 |
| รายการอ้างอิง | 94 |
| ภาคผนวก..... | 98 |
| ภาคผนวก ก | 99 |
| ภาคผนวก ข | 105 |
| ภาคผนวก ค | 108 |
| ภาคผนวก ง..... | 111 |
| ภาคผนวก จ | 115 |
| ภาคผนวก ฉ | 116 |
| ประวัติผู้เขียนวิทยานิพนธ์ | 118 |



สารบัญตาราง

| | | |
|---------------|---|----|
| ตารางที่ 2.1 | เปรียบเทียบข้อดีของการใช้ไบโอดีเซลเทียบกับน้ำมันดีเซล | 5 |
| ตารางที่ 2.2 | กระบวนการทางความร้อนและเคมีที่ใช้แปรรูปสารให้กลายเป็นผลิตภัณฑ์เชื้อเพลิง | 9 |
| ตารางที่ 2.3 | ปฏิกิริยาข้างเคียงที่สามารถเกิดได้ของกลีเซอรอล | 13 |
| ตารางที่ 3.1 | ระดับและตัวแปรที่ใช้ในการศึกษาอิทธิพลที่มีผลต่อผลิตภัณฑ์แก๊สเชื้อเพลิง | 49 |
| ตารางที่ 3.2 | การทดลองแฟกทอเรียลสองระดับของผลิตภัณฑ์เชื้อเพลิงแก๊ส | 50 |
| ตารางที่ 4.1 | องค์ประกอบของธาตุอินทรีย์ของกลีเซอรอล | 53 |
| ตารางที่ 4.2 | องค์ประกอบของกลีเซอรอลด้วยเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟ-แมสสเปคโตรมิเตอร์ | 54 |
| ตารางที่ 4.3 | องค์ประกอบของกลีเซอรอล | 55 |
| ตารางที่ 4.4 | ค่าความเป็นกรดและค่าความร้อนของกลีเซอรอล | 57 |
| ตารางที่ 4.5 | พื้นที่ผิว ขนาดและปริมาตรรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยาเอพซีซีใช้แล้ว | 58 |
| ตารางที่ 4.6 | องค์ประกอบของโลหะหนักในตัวเร่งปฏิกิริยาเอพซีซีใช้แล้ว | 60 |
| ตารางที่ 4.7 | ร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์แก๊สจากการไพโรไลซิสกลีเซอรอลเหลือทิ้ง | 82 |
| ตารางที่ 4.8 | ANOVA ของตัวแปรที่มีผลต่อร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์แก๊ส | 84 |
| ตารางที่ 4.9 | ค่าความร้อนของผลิตภัณฑ์เชื้อเพลิงแก๊ส | 86 |
| ตารางที่ 4.10 | ANOVA ของตัวแปรที่มีผลต่อค่าความร้อนของผลิตภัณฑ์เชื้อเพลิงแก๊ส | 88 |
| ตารางที่ 4.11 | ขอบเขตของกระบวนการไพโรไลซิสของกลีเซอรอลเหลือทิ้ง | 90 |
| ตารางที่ 4.12 | ภาวะที่เหมาะสมของกระบวนการไพโรไลซิสของกลีเซอรอลเหลือทิ้งโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเอพซีซีใช้แล้วจากการคำนวณด้วยโปรแกรม Design-Expert | 90 |
| ตารางที่ 4.13 | เปรียบเทียบภาวะที่เหมาะสมของกระบวนการไพโรไลซิสของกลีเซอรอลเหลือทิ้งโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเอพซีซีใช้แล้วจากการคำนวณด้วยโปรแกรม Design-Expert และการทดลองจริง | 91 |

| | |
|---|-----|
| ตารางที่ ก.1 ผลการทดลองจากการทดลองของกระบวนการไพโรไลซิสของกลีเซอรอลเหลือทิ้ง | 99 |
| ตารางที่ ก.2 ผลการคำนวณจากการทดลองของกระบวนการไพโรไลซิสของกลีเซอรอลเหลือทิ้ง .. | 100 |
| ตารางที่ ก.3 ผลการทดลองจากการทดลองของกระบวนการไพโรไลซิสเชิงเร่งของกลีเซอรอล เหลือทิ้งโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเอพซีซีร้อยละ 1 โดยน้ำหนักของกลีเซอรอล..... | 101 |
| ตารางที่ ก.4 ผลการคำนวณจากการทดลองของกระบวนการไพโรไลซิสเชิงเร่งของกลีเซอรอล เหลือทิ้งโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเอพซีซีร้อยละ 1 โดยน้ำหนักของกลีเซอรอล..... | 102 |
| ตารางที่ ก.5 ผลการทดลองจากการทดลองของกระบวนการไพโรไลซิสเชิงเร่งของกลีเซอรอล เหลือทิ้งโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเอพซีซีร้อยละ 5 โดยน้ำหนักของกลีเซอรอล..... | 103 |
| ตารางที่ ก.6 ผลการคำนวณจากการทดลองของกระบวนการไพโรไลซิสเชิงเร่งของกลีเซอรอล เหลือทิ้งโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเอพซีซีร้อยละ 5 โดยน้ำหนักของกลีเซอรอล..... | 104 |
| ตารางที่ ข.1 น้ำหนักโมเลกุลและค่าความร้อนของแก๊สชนิดต่างๆ | 106 |
| ตารางที่ จ.1 การวิเคราะห์กระจายตัวของน้ำมันตามคาบจุดเดือด | 115 |

สารบัญรูปภาพ

| | | |
|-------------|---|----|
| รูปที่ 1.1 | สมการการเกิดปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ิฟิเคชัน..... | 2 |
| รูปที่ 2.1 | สูตรโครงสร้างเคมีของกลีเซอรอล | 5 |
| รูปที่ 2.2 | แนวโน้มราคาของกลีเซอรอล..... | 6 |
| รูปที่ 2.3 | แนวทางการใช้ประโยชน์ของกลีเซอรอล..... | 7 |
| รูปที่ 2.4 | โครงสร้างทางเคมีของวัสดุที่มีคุณสมบัติทางเชื้อเพลิง | 11 |
| รูปที่ 2.5 | ปฏิกิริยาที่สามารถขึ้นในกระบวนการไพโรไลซิสของกลีเซอรอล..... | 12 |
| รูปที่ 2.6 | การเปลี่ยนแปลงเอนทัลปีสำหรับปฏิกิริยา | 16 |
| รูปที่ 2.7 | อนุภาคของตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีรูพรุน..... | 23 |
| รูปที่ 2.8 | ขั้นตอนในการเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธุ์..... | 25 |
| รูปที่ 2.9 | ภาพการดูดซับและการดูดซึม | 26 |
| รูปที่ 2.10 | ตัวอย่างลักษณะการดูดซับเชิงเคมี..... | 27 |
| รูปที่ 2.11 | โมเดลโครงร่างผลึกของซีโอไลต์..... | 31 |
| รูปที่ 2.12 | ซีโอไลต์ชนิดฟูจาไซต์..... | 32 |
| รูปที่ 2.13 | โครงสร้างแบบไบเดทเทต..... | 32 |
| รูปที่ 2.14 | โครงสร้างของตำแหน่งกรดของซีโอไลต์..... | 33 |
| รูปที่ 2.15 | การเลือกจำเพาะต่อรูปทรงสารตั้งต้นของซีโอไลต์..... | 34 |
| รูปที่ 2.16 | การเลือกจำเพาะต่อรูปทรงผลิตภัณฑ์ของซีโอไลต์ | 35 |
| รูปที่ 2.17 | การเลือกจำเพาะต่อรูปทรงสถานะแทรนซิชันของซีโอไลต์..... | 35 |
| รูปที่ 3.1 | เครื่องปฏิกรณ์ขนาดเล็กรูปทรงกระบอก..... | 40 |
| รูปที่ 3.2 | ชุดการทดลอง..... | 41 |
| รูปที่ 3.3 | ชุดกรองสุญญากาศ..... | 41 |

| | |
|--|----|
| รูปที่ 3.4 เครื่องโครมาโทกราฟีของเหลวสมรรถนะสูง | 43 |
| รูปที่ 3.5 เครื่องแก๊สโครมาโทกราฟีด้วยซอฟต์แวร์จำลองการกลั่น..... | 43 |
| รูปที่ 3.6 เครื่องวัดพื้นที่ผิวและความเป็นรูพรุน..... | 44 |
| รูปที่ 3.7 เครื่องเอกซ์เรย์ฟลูออเรสเซนซ์สเปกโตรมิเตอร์ | 45 |
| รูปที่ 3.8 เครื่องเอกซ์เรย์ดิฟแฟร็กโทมิเตอร์ | 45 |
| รูปที่ 3.9 เครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี TCD..... | 46 |
| รูปที่ 3.10 เครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี FID | 47 |
| รูปที่ 3.11 เครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี-แมสสเปกโตรมิเตอร์ | 47 |
| รูปที่ 4.1 องค์ประกอบของกลีเซอรอลด้วยเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี-แมสสเปกโตรมิเตอร์ | 54 |
| รูปที่ 4.2 ลักษณะของกลีเซอรอล..... | 55 |
| รูปที่ 4.3 โครมาโทแกรมของกลีเซอรอล | 56 |
| รูปที่ 4.4 การเปลี่ยนแปลงน้ำหนักต่ออุณหภูมิของกลีเซอรอล | 57 |
| รูปที่ 4.5 รูปแบบ XRD ของตัวเร่งปฏิกิริยาเอพซีซีใช้แล้ว | 59 |
| รูปที่ 4.6 การวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันบนผิวตัวเร่งปฏิกิริยาเอพซีซีใช้แล้ว | 61 |
| รูปที่ 4.7 สัญญาณ NH ₃ -TPD ของตัวเร่งปฏิกิริยาเอพซีซีใช้แล้ว..... | 62 |
| รูปที่ 4.8 ผลของเวลาและอุณหภูมิที่มีต่อปริมาณผลิตภัณฑ์..... | 64 |
| รูปที่ 4.9 ผลของอุณหภูมิและเวลาที่มีต่อสัดส่วนปริมาตรผลิตภัณฑ์แก๊ส | 65 |
| รูปที่ 4.10 ผลของอุณหภูมิและเวลาที่มีต่อปริมาณค่าความร้อนของผลิตภัณฑ์แก๊ส | 67 |
| รูปที่ 4.11 ผลของอุณหภูมิที่มีต่อองค์ประกอบของผลิตภัณฑ์ของเหลว..... | 68 |
| รูปที่ 4.12 ผลของเวลาในการทำปฏิกิริยาที่มีต่อองค์ประกอบของผลิตภัณฑ์ของเหลว | 69 |
| รูปที่ 4.13 ผลของปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาเอพซีซีใช้แล้วที่มีต่อปริมาณผลิตภัณฑ์ ที่อุณหภูมิ 450 องศาเซลเซียส..... | 70 |
| รูปที่ 4.14 ผลของปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาเอพซีซีใช้แล้วที่มีต่อสัดส่วนปริมาตรผลิตภัณฑ์แก๊ส ที่อุณหภูมิ 450 องศาเซลเซียส ระยะเวลา 90 และ 120 นาที..... | 71 |

| | |
|--|-----|
| รูปที่ 4.15 ผลของปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาเอพซีซีใช้แล้วที่มีต่อปริมาณผลิตภัณฑ์ ที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส | 72 |
| รูปที่ 4.16 การวิเคราะห์การเปลี่ยนแปลงน้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยาเอพซีซีในอากาศ..... | 73 |
| รูปที่ 4.17 ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาเอพซีซีใช้แล้วที่มีต่อสัดส่วนปริมาตรผลิตภัณฑ์แก๊ส ที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส ระยะเวลา 90 และ 120 นาที..... | 74 |
| รูปที่ 4.18 ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาเอพซีซีใช้แล้วที่มีต่อค่าความร้อนของผลิตภัณฑ์เชื้อเพลิงแก๊ส ที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส ระยะเวลา 90 นาที และ 120 นาที | 75 |
| รูปที่ 4.19 ผลของปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาเอพซีซีใช้แล้วที่มีต่อผลิตภัณฑ์ของเหลว ที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส ระยะเวลา 90 นาที..... | 76 |
| รูปที่ 4.20 ผลของปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาเอพซีซีที่มีต่อผลิตภัณฑ์ของเหลว ที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส ระยะเวลา 120 นาที..... | 77 |
| รูปที่ 4.21 แสดงผลของตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีต่อองค์ประกอบของผลิตภัณฑ์ของเหลว ที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส ระยะเวลา 90 นาที..... | 79 |
| รูปที่ 4.22 แนวทางการเกิดปฏิกิริยาการแตกตัวของกลีเซอรอล..... | 80 |
| รูปที่ 4.23 ผลของปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาเอพซีซีใช้แล้วที่มีต่อปริมาณผลิตภัณฑ์แก๊ส ที่เวลา 90 นาที | 80 |
| รูปที่ 4.24 ผลของปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาเอพซีซีที่มีต่อค่าความร้อนของเชื้อเพลิงแก๊ส ที่เวลา 90 นาที | 81 |
| รูปที่ 4.25 Half normal probability plot ของร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์แก๊ส | 83 |
| รูปที่ 4.26 Normal plot of residuals ของร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์แก๊ส | 85 |
| รูปที่ 4.27 Half normal probability plot ของค่าความร้อนของผลิตภัณฑ์เชื้อเพลิงแก๊ส | 87 |
| รูปที่ 4.28 Normal plot of residuals ของค่าความร้อนของผลิตภัณฑ์เชื้อเพลิงแก๊ส..... | 89 |
| รูปที่ ค.1 องค์ประกอบของเครื่องโครมาโทกราฟพีของเหลวสมรรถนะสูง | 108 |
| รูปที่ ค.2 ลักษณะของโครมาโทแกรมและพารามิเตอร์ต่างๆ | 109 |
| รูปที่ ค.3 ตัวอย่างวิธีคำนวณหาปริมาณของสาร..... | 110 |

| | |
|---|-----|
| รูปที่ ง.1 ตัวตรวจวัด Flame ionization detector..... | 112 |
| รูปที่ ง.2 ตัวตรวจวัด Thermal conductivity detector..... | 113 |
| รูปที่ ง.3 แสดงตัวอย่างของแก๊สโครมาโตแกรมด้วยตัวตรวจวัด FID..... | 114 |
| รูปที่ ง.4 แสดงตัวอย่างของแก๊สโครมาโตแกรมด้วยตัวตรวจวัด TCD..... | 114 |
| รูปที่ จ.1 ตัวอย่างกราฟการวิเคราะห์ค่าการกระจายของน้ำมันตามคาบจุดเดือด..... | 115 |



บทที่ 1

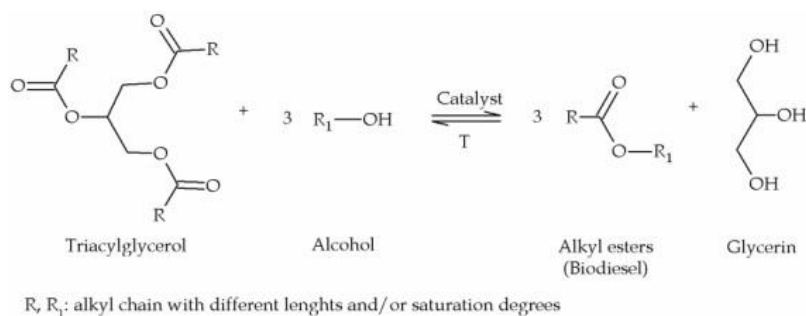
บทนำ

1.1 ความเป็นมาและความสำคัญ

ในปัจจุบันการอุปโภคบริโภคพลังงานของมนุษย์มีอัตราเพิ่มสูงมากขึ้น ทำให้การใช้พลังงานจากฟอสซิลที่มีอยู่อย่างจำกัด มีแนวโน้มที่จะขาดแคลนในอนาคตได้ และการใช้พลังงานจากฟอสซิลเป็นสาเหตุสำคัญที่นำไปสู่ปัญหาภาวะโลกร้อน ดังนั้นการนำพลังงานทดแทนอย่างน้ำมันไบโอดีเซล (Biodiesel) จึงเข้ามามีบทบาทในด้านพลังงานทดแทน เนื่องจากให้ปริมาณฝุ่นละออง แก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ แก๊สซัลเฟอร์ไดออกไซด์ และไฮโดรคาร์บอนที่เผาไหม้ไม่สมบูรณ์ต่ำกว่าเชื้อเพลิงจากฟอสซิล จึงทำให้ความต้องการใช้ไบโอดีเซลเพิ่มสูงขึ้น

กระบวนการผลิตไบโอดีเซลเกิดจากปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชัน (Transesterification) ของน้ำมันและไขมัน รวมถึงน้ำมันที่ผ่านการใช้งานหรือน้ำมันเหลือทิ้งในครัวเรือน ซึ่งในกระบวนการนี้จะได้ไบโอดีเซล (เมทิลเอสเทอร์) เป็นผลิตภัณฑ์หลัก และได้ผลิตภัณฑ์พลอย (By-product) เป็นกลีเซอรอลดิบที่มีคุณภาพไม่บริสุทธิ์มากประมาณร้อยละ 10 ของผลิตภัณฑ์ทั้งหมด แสดงในรูปที่ 1.1 โดยในส่วนของกลีเซอรอลดิบนี้จะไม่นิยมนำไปใช้ทำประโยชน์ต่อ จึงเรียกกลีเซอรอลในส่วนนี้ว่า “กลีเซอรอลเหลือทิ้ง”

กลีเซอรอลเหลือทิ้งที่ได้จะมีลักษณะสีน้ำตาล เนื่องจากในกระบวนการผลิตไบโอดีเซลนิยมใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นด่าง เช่น โพแทสเซียมไฮดรอกไซด์หรือโซเดียมไฮดรอกไซด์ ทำให้ส่วนของกลีเซอรอลที่แยกออกมา มีตัวเร่งปฏิกิริยาดังกล่าวผสมอยู่ เป็นผลทำให้เกิดสบู่ ซึ่งเกิดจากตัวเร่งปฏิกิริยาทำปฏิกิริยากับกรดไขมันอิสระในน้ำมัน จึงทำให้กลีเซอรอลที่ได้มีค่าความเป็นกรด-เบส (pH) ที่สูงกว่ากลีเซอรอลบริสุทธิ์ (99.5%) ที่ใช้ในอุตสาหกรรมยาและเวชสำอาง จึงทำให้มูลค่าของกลีเซอรอลเหลือทิ้งน้อย



รูปที่ 1.1 สมการการเกิดปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน [1]

ในการทำกลีเซอรอลเหลือทิ้งให้มีความบริสุทธิ์ถือเป็นกระบวนการที่มีค่าใช้จ่ายในการลงทุนและดำเนินการสูง การแยกกลีเซอรอลเพื่อให้ได้ความบริสุทธิ์ โดยการกลั่นที่อุณหภูมิสูง จะทำให้กลีเซอรอลเกิดการสลายตัวไปเป็นสารชนิดอื่น ดังนั้นจึงมีงานวิจัยที่พยายามศึกษาการนำกลีเซอรอลเหลือทิ้งไปแปรรูปเป็นสารอื่นเพื่อเพิ่มมูลค่า อย่างเช่น นำไปเป็นวัตถุดิบในการผลิตพลาสติก ได้แก่ 1,3-โพรเพนไดออล (1,3-Pro-penediol) พอลิกลีเซอรอล (Polyglycerols) และพอลิยูรีเทน (Polyurethanes)

นอกจากนี้การนำกลีเซอรอลไปใช้เป็นวัตถุดิบในการผลิตเชื้อเพลิงเริ่มเข้ามามีบทบาทมากขึ้นเนื่องจากกลีเซอรอลถือว่าเป็นวัตถุดิบที่มีศักยภาพที่สามารถผลิตแก๊สไฮโดรเจน ตามทฤษฎีกลีเซอรอล 1 โมล สามารถผลิตไฮโดรเจนได้ 4 โมล [2] และจากการศึกษาที่ผ่านมาพบว่าเมื่อนำกลีเซอรอลไปผ่านกระบวนการไพโรไลซิส (Pyrolysis) ซึ่งเป็นปฏิกิริยาที่ใช้ความร้อนในช่วงอุณหภูมิประมาณ 400-800 องศาเซลเซียส [3] และมีการจำกัดออกซิเจนที่ใช้ในกระบวนการ เพื่อป้องกันการเกิดการเผาไหม้สมบูรณ์ ทำให้สารประกอบที่ผ่านกระบวนการไพโรไลซิส ถูกทำให้มีขนาดเล็กลง ทำให้ผลิตภัณฑ์ที่ได้มี 3 รูปแบบ คือ แก๊ส น้ำมัน และซาร์ ในส่วนของน้ำมันที่ได้จากกระบวนการมีข้อเสีย คือ คุณสมบัติไม่เหมาะกับการนำไปใช้งาน เนื่องจากมีปริมาณออกซิเจนและน้ำสูงถึงร้อยละ 35-40 และ 15-25 โดยน้ำหนักตามลำดับ [4] จึงทำให้มีงานวิจัยที่มีแนวคิดเพื่อผลิตเชื้อเพลิงแก๊สจากกระบวนการไพโรไลซิสของกลีเซอรอลแทน ซึ่งพบว่าผลิตภัณฑ์แก๊สที่เกิดขึ้นอย่าง syngas (แก๊สไฮโดรเจน + แก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์) สามารถผลิตได้ โดยแก๊สดังกล่าวสามารถนำไปใช้เป็นวัตถุดิบในกระบวนการสังเคราะห์ฟิสเซอร์-ทรอปช์ (Fischer-Tropsch synthesis) และจากงานวิจัยที่ผ่านมา นั้นยังไม่มีงานที่ศึกษาถึงตัวแปรที่มีผลต่อการแปรรูปกลีเซอรอลให้เป็นเชื้อเพลิงแก๊สโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา

ในงานวิจัยนี้จึงมุ่งเน้นที่จะศึกษาถึงอิทธิพลของตัวแปรต่างๆ ประกอบด้วย อุณหภูมิ และ เวลาในการทำปฏิกิริยา รวมถึงปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยาเอพซีซีใช้แล้วที่มีผลต่อการผลิตเชื้อเพลิง แก๊สผ่านกระบวนการไพโรไลซิสเชิงเร่ง ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ คือ ตัวเร่งปฏิกิริยาเอพซีซีใช้แล้ว ซึ่งเป็น ตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ (Zeolite) ในแบบฟูจาไซต์ (Faujasite) ชนิด Y ที่มีพื้นผิว (Surface area) สูง และขนาดของรูพรุน (Pore size) อยู่ในระดับ microporous [5] โดยตัวเร่งปฏิกิริยาดังกล่าวเป็น ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้แล้วในหน่วยของเอพซีซี (Fluid catalytic cracking unit) ของโรงกลั่นน้ำมัน และยังมีประสิทธิภาพในการใช้งานที่จะสามารถช่วยให้กลีเซอรอลเกิดการแตกตัวได้ผลิตภัณฑ์แก๊ส เช่น แก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ (CO), ไฮโดรเจน (H_2), มีเทน (CH_4) และไฮโดรคาร์บอนอื่นๆ ซึ่งเป็น เชื้อเพลิงแก๊สที่มีค่าความร้อนที่สามารถนำไปใช้ประโยชน์ต่อไปได้

1.2 วัตถุประสงค์

1. ศึกษาตัวแปรต่างๆ ประกอบด้วย อุณหภูมิ เวลาในการทำปฏิกิริยา และปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีผลต่อการผลิตเชื้อเพลิงแก๊สจากกลีเซอรอลเหลือทิ้งผ่านกระบวนการไพโรไลซิส โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา
2. ศึกษาภาวะที่เหมาะสมของกระบวนการผลิตไพโรไลซิสกลีเซอรอลเหลือทิ้งเพื่อผลิตเชื้อเพลิงแก๊สที่มีค่าความร้อนสูงที่สุด

1.3 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับจากงานวิจัยนี้

1. ทราบผลของตัวแปรต่างๆ ที่มีต่อปริมาณและองค์ประกอบของเชื้อเพลิงแก๊สที่ผลิตจากไพโรไลซิสของกลีเซอรอลเหลือทิ้ง
2. ได้ภาวะที่เหมาะสมในการผลิตเชื้อเพลิงแก๊สจากกลีเซอรอลเหลือทิ้งผ่านกระบวนการไพโรไลซิส

บทที่ 2

ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

2.1 ไบโอดีเซล

ไบโอดีเซล เป็นเชื้อเพลิงเหลวที่สามารถใช้เป็นเชื้อเพลิงทดแทนเหมือนน้ำมันดีเซลธรรมดา โดยผลิตจากวัสดุชีวภาพ ที่ภาษาอังกฤษเรียกว่า “Bio” หรือ “ไบโอ” จึงได้ชื่อว่า “ไบโอดีเซล” ซึ่งไบโอดีเซล เป็นเอสเทอร์ที่มีคุณสมบัติที่เหมือนกับน้ำมันดีเซลมากที่สุด เพราะในการใช้งานไม่ส่งปัญหา กับเครื่องยนต์ [6] การเรียกชื่อประเภทของไบโอดีเซลขึ้นกับชนิดของแอลกอฮอล์ที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา เช่น เมทิลเอสเทอร์ เป็นเอสเทอร์ที่ได้จากการใช้เมทานอลเป็นสารในการทำปฏิกิริยา โดยปกติไบโอดีเซลแบ่งได้เป็น 3 ชนิด คือ

1. ไบโอดีเซลที่ได้จากน้ำมันพืชหรือไขมันสัตว์ซึ่งสามารถนำมาใช้กับเครื่องยนต์ดีเซลได้
2. ไบโอดีเซลแบบผสมที่ได้จากการนำน้ำมันพืชหรือน้ำมันจากสัตว์มาผสมกับน้ำมันก๊าด หรือน้ำมันดีเซล ก่อนนำไปใช้ เช่น โคโคดีเซล (Coco-diesel) และปาล์มดีเซล (Palm-diesel)
3. ไบโอดีเซลแบบเอสเทอร์ที่ได้จากทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันของการนำแอลกอฮอล์มาทำปฏิกิริยากับน้ำมันจากพืชหรือสัตว์โดยใช้กรด หรือด่างเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา [7]

คุณสมบัติสำคัญของไบโอดีเซล คือ สามารถย่อยสลายได้เองตามกระบวนการชีวภาพในธรรมชาติและไม่เป็นพิษ จากการทดลองพบว่าสารพิษในไอเสียจากเครื่องยนต์ที่ใช้ไบโอดีเซลมีน้อยกว่ากรณีใช้น้ำมันดีเซล เช่น ปริมาณควันดำต่ำกว่ารวมทั้งปริมาณคาร์บอนมอนอกไซด์ และฝุ่นขนาดเล็กน้อยกว่า และไบโอดีเซลไม่มีสารกำมะถันที่ทำให้เกิดฝนกรด จึงเป็นเชื้อเพลิงที่เป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อมมากกว่า จึงเป็นเหตุให้กระบวนการผลิตไบโอดีเซลเพิ่มสูงขึ้น

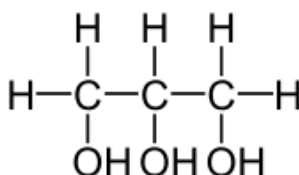
ในกระบวนการผลิตไบโอดีเซลที่เพิ่มมากขึ้น จะส่งผลให้ผลิตภัณฑ์ผลพลอยได้อย่างกลีเซอรอลดิบเพิ่มสูงขึ้น ซึ่งกลีเซอรอลดังกล่าวจะมีแอลกอฮอล์ สบู่ และสิ่งสกปรกอื่น ๆ ปนกันอยู่ โดยปกติกลีเซอรอลบริสุทธิ์เป็นของเหลวที่ไม่มีสี ไม่มีกลิ่น มีความหนืด สามารถผลิตได้จากน้ำมันพืช เช่น น้ำมันมะพร้าว และน้ำมันปาล์ม กลีเซอรอลสามารถละลายได้ดีในแอลกอฮอล์ และน้ำ แต่ไม่ละลายในไขมัน เนื่องจากกลีเซอรอลมีคุณสมบัติทางเคมีที่หลากหลายจึงสามารถนำไปใช้เป็นส่วนตั้งต้นในการสังเคราะห์สารเคมีอื่น ๆ ได้ ด้วยคุณสมบัติที่สามารถละลายในแอลกอฮอล์และน้ำได้

ตารางที่ 2.1 เปรียบเทียบข้อดีของการใช้ไบโอดีเซลเทียบกับน้ำมันดีเซล [8]

| ผลการทดลอง | ไบโอดีเซล | น้ำมันดีเซล |
|---|------------|-------------|
| มลพิษจากสารซัลเฟอร์ไดออกไซด์ (SO ₂) | ไม่พบ | พบ |
| การทำลายชั้นโอโซน | ลดได้ 50 % | ไม่ลดลง |
| การเกิดฝุ่นละอองขนาดเล็ก | ลดได้ 30 % | ไม่ลดลง |
| การเกิดก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ | ลดได้ 50 % | ไม่ลดลง |
| เกิดสารไฮโดรคาร์บอน | ลดได้ 80 % | ไม่ลดลง |
| ไอเสียที่เกิดจากเครื่องยนต์ | ไม่มี | มี |

2.1 กลีเซอรอล [9]

กลีเซอรอลบริสุทธิ์สามารถนำไปประยุกต์ใช้ได้หลายรูปแบบ เช่น ใช้เป็นส่วนผสม หรือเป็นตัวช่วยในกระบวนการผลิตเครื่องสำอางค์ ผลิตภัณฑ์ในห้องน้ำและสุขอนามัยส่วนบุคคล อาหาร ยาสีฟัน ยาระดม และนิยมใช้ในอุตสาหกรรมสบู่ เพราะกลีเซอรอลเป็นส่วนช่วยหล่อลื่นเหมือนมอยซ์เจอร์ไรเซอร์ เพื่อปกป้องผิวไม่ให้แห้งและสามารถดูดซับความชื้น การที่กลีเซอรอลเป็นสารที่ไม่มีพิษในทุกรูปแบบของการประยุกต์ใช้ ทั้งการใช้เป็นสารตั้งต้นหรือสารเติมแต่ง ทำให้กลีเซอรอลเป็นสารเคมีที่ได้รับความสนใจและสามารถนำไปใช้ประโยชน์ทางการแพทย์ กลีเซอรอลอาจจะเรียกได้หลายชื่อ เช่น กลีเซอรอล, กลีเซอริน (Glycerin), หรือ 1,2,3-โพรเพนไตรออล (1,2,3-propanetriol) สามารถเขียนสูตรโมเลกุลทางเคมี ดังรูปที่ 2.1

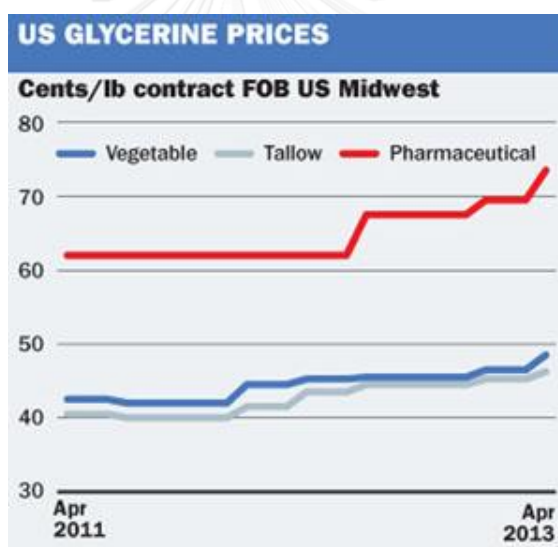


รูปที่ 2.1 สูตรโครงสร้างเคมีของกลีเซอรอล [9]

กลีเซอรอลเป็น trihydric alcohol ที่มีจุดหลอมเหลวที่ 17.8 องศาเซลเซียส เดือดและสลายตัว (Boil & decomposition) ที่ 290 องศาเซลเซียส ในกระบวนการผลิตไบโอดีเซลจำเป็นต้อง

แยกกลีเซอรอลออกจากไบโอดีเซลให้หมดก่อน เนื่องจากกลีเซอรอลสามารถทำให้เกิดการอุดตันที่หัวฉีด และยังก่อให้เกิดปริมาณแอลดีไฮด์ในท่อไอเสียเครื่องยนต์ขณะเผาไหม้สูงกว่าปกติอีกด้วย

โดยปกติการผลิตไบโอดีเซลแต่ละครั้งจะได้กลีเซอรอลดิบเป็นผลพลอยได้มีลักษณะสีน้ำตาล เนื่องจากสารอินทรีย์ที่ได้จากกระบวนการผลิตไบโอดีเซลเจือปนอยู่ กลีเซอรอลดิบจะแยกชั้นออกจากไบโอดีเซล เนื่องจากความแตกต่างของความหนาแน่น โดยไบโอดีเซลมีความหนาแน่น 0.86 กรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตร ในขณะที่กลีเซอรอลมีความหนาแน่น 1.26 กรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตร จึงเป็นเหตุให้กลีเซอรอลแยกตัวอยู่ชั้นล่าง และไบโอดีเซลอยู่ชั้นบน ในส่วนของชั้นกลีเซอรอล ยังคงมีสิ่งเจือปน ได้แก่ ไบโอดีเซล ไตรกลีเซอไรด์ ไดกลีเซอไรด์ โมโนกลีเซอไรด์ เมทานอล หรือแอลกอฮอล์ที่ใช้ในปฏิกิริยา (โซเดียมไฮดรอกไซด์หรือโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์) สบู่และน้ำ เป็นผลทำให้กลีเซอรอลไม่สามารถนำไปใช้ประโยชน์ได้ [10] ทำให้ราคาของกลีเซอรอลดิบจึงต่ำกว่ากลีเซอรอลบริสุทธิ์ ดังแสดงดังรูปที่ 2.2



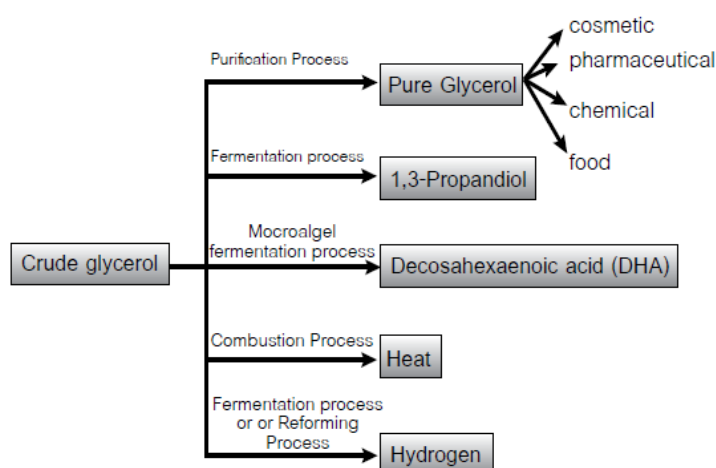
รูปที่ 2.2 แนวโน้มราคาของกลีเซอรอลที่ได้จากน้ำมันพืช ไข และกลีเซอรอลที่ใช้ในอุตสาหกรรมยาในประเทศสหรัฐอเมริกา [11]

ในรูปที่ 2.2 จะเห็นได้ว่ากลีเซอรอลที่ได้จากน้ำมันพืช ไข จะมีราคาต่ำกว่ากลีเซอรอลบริสุทธิ์ค่อนข้างมาก และจากการเพิ่มขึ้นของการผลิตไบโอดีเซลในช่วงระยะเวลาหลายปีที่ผ่านมา ทำให้ตลาดไม่สามารถรองรับปริมาณกลีเซอรอลที่ล้นตลาดได้ มูลค่าของทั้งกลีเซอรอลดิบจึงลดลง ดังนั้นจึงจำเป็นต้องหาทางออกเพื่อลดปริมาณกลีเซอรอลที่เป็นผลพลอยได้จากกระบวนการผลิตไบโอดีเซลลง

นอกจากนี้การแสวงหาแนวทางการใช้ประโยชน์จากกลีเซอรอลดิบไม่เพียงแต่เป็นการเพิ่มมูลค่าของกลีเซอรอลดิบ ยังเป็นการช่วยลดต้นทุนในการผลิตไบโอดีเซลอีกด้วย

ปัจจุบันหลายประเทศทั่วโลกรวมทั้งประเทศไทย ได้มีการศึกษาเกี่ยวกับการทำกลีเซอรอลให้บริสุทธิ์และนำไปแปรรูปเป็นวัตถุดิบอื่นที่มีประโยชน์ ซึ่งเป็นแนวทางในการเพิ่มมูลค่าของกลีเซอรอลดิบ การแยกกลีเซอรอลเพื่อให้ได้ความบริสุทธิ์ตามต้องการโดยการกลั่นที่อุณหภูมิสูงจะทำให้กลีเซอรอลเกิดการสลายตัวไปเป็นสารอื่น ดังนั้นเพื่อให้กลีเซอรอลดิบมีความบริสุทธิ์สูง และไม่เกิดการสลายตัวจึงจำเป็นต้องทำการกำจัดสารเจือปนอื่นๆด้วยวิธีการกลั่นแบบสุญญากาศ โดยในการทำการกลั่นแยกแบบสุญญากาศ เมทานอลที่มีอยู่ในกลีเซอรอลดิบจะถูกระเหย และนำกลับไปใช้เป็นสารตั้งต้นในกระบวนการผลิตไบโอดีเซลอีกครั้ง เช่นเดียวกับตัวเร่งปฏิกิริยาจะถูกสะเทินด้วยกรดให้เกิดเป็นเกลือ และกำจัดออกโดยวิธีการแยกด้วยแรงโน้มถ่วง เช่น การกรองหรือการใช้เครื่องเหวี่ยงแยก (centrifuge)

สำหรับการทำกลีเซอรอลดิบให้บริสุทธิ์ เป็นกระบวนการที่มีค่าใช้จ่ายสูง ในขณะที่ปริมาณการผลิตไบโอดีเซลในประเทศไทยยังไม่สูงเพียงพอที่จะได้กลีเซอรอลดิบเป็นผลผลิตพลอยได้ในปริมาณที่คุ้มค่ากับการลงทุน ทำให้ปัจจุบันมีงานวิจัยจำนวนหนึ่งที่ได้ศึกษาการนำกลีเซอรอลดิบไปแปรรูปเป็นสารอื่นที่มีมูลค่าเพิ่มขึ้น เช่น นำไปใช้ในกระบวนการผลิตสารอื่นๆ ดังรูปที่ 2.3



รูปที่ 2.3 แนวทางการใช้ประโยชน์ของกลีเซอรอล [12]

การนำกลีเซอรอลดิบไปแปรรูปเป็นเชื้อเพลิงเป็นวิธีการหนึ่งที่น่ากลีเซอรอลไปใช้ประโยชน์ อย่างไรก็ตามการนำกลีเซอรอลไปเผาไหม้ให้ความร้อนโดยตรง จะส่งผลให้เกิดการสลายตัวได้สารพิษขึ้นมาชนิดหนึ่ง ได้แก่ อะโครลีน (Acrolein) ซึ่งมีพิษอย่างมากต่อร่างกายมนุษย์ ดังนั้นจึงจำเป็นต้องมีการออกแบบระบบการเผาไหม้ให้ดี เพื่อป้องกันไม่ให้เกิดสารพิษกระจายสู่สิ่งแวดล้อม นอกจากนี้ยังมีการศึกษาพบว่ากลีเซอรอลสามารถเป็นสารตั้งต้นที่มีประสิทธิภาพชนิดหนึ่งในการนำไปใช้ในการผลิตแก๊สไฮโดรเจน และเชื้อเพลิงแก๊สอื่นๆ ด้วยเหตุนี้การนำกลีเซอรอลที่ได้จากกระบวนการผลิตไบโอดีเซลมาใช้เป็นวัตถุดิบในการผลิตเชื้อเพลิงแก๊ส ไม่เพียงแต่จะนำกลีเซอรอลดิบมาใช้ประโยชน์แต่ยังเป็นการพัฒนากระบวนการผลิตเชื้อเพลิงแก๊สจากแหล่งพลังงานหมุนเวียน โดยวิธีการเปลี่ยนรูปกลีเซอรอลสามารถผ่านกระบวนการทางความร้อน (Thermal process) และกระบวนการทางชีวภาพ (Biological process) [13]

สำหรับวิธีการเปลี่ยนรูปกลีเซอรอลผ่านกระบวนการทางชีวภาพ [13] กลีเซอรอลดิบจะถูกนำไปหมักโดยใช้แบคทีเรีย ได้ผลผลิตออกมาเป็นแก๊สไฮโดรเจนและแก๊สอื่นๆ เช่น มีเทน คาร์บอนไดออกไซด์ ซึ่งข้อดีของกระบวนการนี้คือ ใช้พลังงานน้อย แต่สำหรับวิธีของการหมักโดยใช้แบคทีเรียยังจำเป็นต้องพัฒนา เพื่อให้สามารถผลิตเชื้อเพลิงแก๊สได้ปริมาณมากขึ้น

ส่วนกระบวนการทางความร้อนที่ใช้ในการเปลี่ยนรูปสารให้ได้เป็นได้ผลิตภัณฑ์แก๊สเชื้อเพลิงในปัจจุบันมีเทคโนโลยีที่ดำเนินงาน [13] ได้แก่

1. กระบวนการเผาไหม้ (Combustion) เป็นการนำสารมาเผาโดยตรง ผลิตภัณฑ์ที่ได้จะเป็นเชื้อเพลิงแก๊สร้อนที่มีความร้อนตามค่าความร้อนของสารหรือชีวมวลที่นำมาเผา เชื้อเพลิงแก๊สร้อนที่ได้สามารถนำไปใช้ผลิตไอน้ำที่มีอุณหภูมิและความดันสูง ไอน้ำที่ได้นี้สามารถนำไปขับเคลื่อนไอน้ำเพื่อผลิตไฟฟ้าต่อไป
2. กระบวนการเผาไหม้ในสภาพไร้ออกซิเจน (Pyrolysis) เป็นกระบวนการให้ความร้อนสูงประมาณอุณหภูมิ 500–600 องศาเซลเซียส ในสภาพไร้ออกซิเจนแก่สารเพื่อให้เกิดการสลายตัวเป็นเชื้อเพลิงเหลวและแก๊สผสมกัน เรียกว่า Bio-oil
3. กระบวนการผลิตแก๊สเชื้อเพลิง (Gasification process) เป็นกระบวนการเปลี่ยนสารให้เป็นเชื้อเพลิงแก๊สด้วยปฏิกิริยาเคมีชนิดที่มีความร้อนเข้ามาเกี่ยวข้อง ประกอบด้วย 4 กระบวนการย่อย ได้แก่ กระบวนการอบแห้ง กระบวนการไพโรไลซิส กระบวนการเผาไหม้ และกระบวนการรีดักชัน เชื้อเพลิงที่ได้ประกอบด้วยแก๊สที่สามารถเผาไหม้ได้ (Combustible gases) ได้แก่ มีเทน ไฮโดรเจน และคาร์บอนมอนอกไซด์ ส่วนแก๊สที่ไม่สามารถเผาไหม้ได้ (Noncombustible gases) ได้แก่ ไนโตรเจน (N_2) และ

คาร์บอนไดออกไซด์ (CO₂) โดยภาพรวมของกระบวนการใช้ความร้อนและปฏิกิริยาเคมีที่นิยมเพื่อแปรรูปสารให้กลายเป็นเชื้อเพลิงที่กล่าวแล้ว สรุปดังตารางที่ 2.2

ตารางที่ 2.2 กระบวนการทางความร้อนและเคมีที่ใช้แปรรูปสารให้กลายเป็นผลิตภัณฑ์เชื้อเพลิง [13]

| กระบวนการ | ปฏิกิริยาเคมีหรือความร้อน | ผลิตภัณฑ์เชื้อเพลิง |
|-----------------------------|---------------------------|-----------------------|
| การเผาไหม้ | การเผาไหม้สมบูรณ์ | เชื้อเพลิงแก๊สร้อน |
| การเผาไหม้ในสภาพไร้ออกซิเจน | ปราศจากออกซิเจน | เชื้อเพลิงเหลวและแก๊ส |
| การผลิตแก๊สเชื้อเพลิง | การเผาไหม้บางส่วน | เชื้อเพลิงแก๊ส |

จะเห็นได้ว่ากระบวนการเผาไหม้ในสภาพไร้ออกซิเจนหรือไพโรไลซิสเป็นขั้นตอนหนึ่งของกระบวนการผลิตเชื้อเพลิงแก๊ส หรือแก๊สซิฟิเคชัน โดยมีความเกี่ยวข้องกัน ดังนี้ กระบวนการไพโรไลซิสเป็นกระบวนการที่สารถูกให้ความร้อนเพื่อทำลายพันธะทางเคมีของโมเลกุลได้เป็นผลิตภัณฑ์จำพวกของเหลวและแก๊สต่างๆ โดยผลิตภัณฑ์ของเหลวที่เกิดขึ้น ได้แก่ น้ำ กรดอะซิติก กรดฟอร์มิก อะซิโตน เมทานอล เมทิลอะซิเตท ฟีนอล ส่วนผลิตภัณฑ์แก๊สต่างๆ ได้แก่ คาร์บอนมอนอกไซด์ คาร์บอนไดออกไซด์ มีเทน และไฮโดรเจน รวมทั้งพวกทาร์ (Tar) และชาร์ (Char) ซึ่งทาร์หรือน้ำมันดิน เป็นสารที่เกิดขึ้นระหว่างกระบวนการเผาไหม้ และชาร์ คือ วัสดุประเภทคาร์บอนเกิดจากกระบวนการไพโรไลซิสที่อุณหภูมิเกิน 300 องศาเซลเซียส หลังจากเมื่อมีการให้ความร้อนเพิ่มขึ้นไปอีกจนมีอุณหภูมิประมาณ 900–1,100 องศาเซลเซียส ประกอบกับมีการเติมตัวออกซิไดส์ ให้แก่ระบบ จะทำให้ทาร์และถ่านชาร์เกิดการแตกตัวได้เป็นผลิตภัณฑ์แก๊ส ต่อไปซึ่งเป็นขั้นตอนของกระบวนการแก๊สซิฟิเคชัน [12]

2.3 คุณสมบัติทางเชื้อเพลิงจากของเสียหรือชีวมวลที่ถูกนำกลับมาแปรรูป [13]

1. ค่าความร้อน (Calorimetric Value or Heating Value) คือ ปริมาณความร้อนที่เกิดขึ้นเมื่อของเสียถูกเผาไหม้อย่างสมบูรณ์ หรือเรียกว่า ความร้อนของการเผาไหม้ แบ่งเป็น 2 ประเภท คือ ค่าความร้อนสูงและค่าความร้อนต่ำ มีหน่วยเป็นกิโลจูล (kJ) หรือ กิโลแคลอรีต่อกิโลกรัม (kcal/kg)

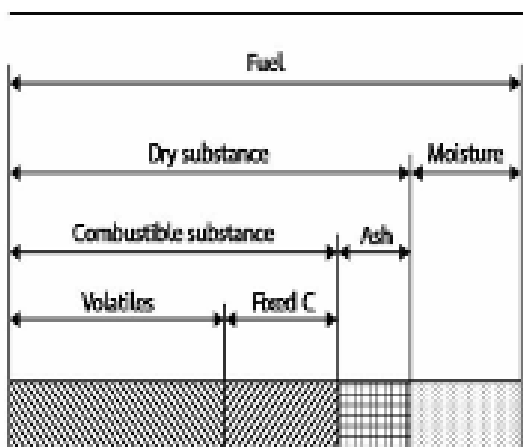
1.1 ค่าความร้อนสูง (High Heating Value, HHV) เป็นปริมาณความร้อนทั้งหมด ที่เกิดขึ้นจากการเผาไหม้ รวมถึงปริมาณความร้อนแฝงที่ถูกปลดปล่อยออกมาเมื่อไอน้ำที่เกิดจากการเผาไหม้น้ำที่เป็นองค์ประกอบของของเสียเกิดการควบแน่น

1.2 ค่าความร้อนต่ำ (Low Heating Value, LHV) เป็นค่าความร้อนจากการเผาไหม้ที่ไม่รวมค่าความร้อนแฝง

ค่าความร้อนสูงและค่าความร้อนต่ำที่ตรวจวัดได้ในแต่ละแหล่งกำเนิดจะแตกต่างกันเสมอ โดยค่าความแตกต่างขึ้นอยู่กับปริมาณน้ำหรือความชื้นที่อยู่ในของเสีย

2. ปริมาณสารที่ระเหยได้ (Volatile Matters) คือ องค์ประกอบในของเสียที่สามารถระเหยได้เมื่อได้รับความร้อน ของเสียที่มีปริมาณสารระเหยได้สูง จะมีแนวโน้มที่มีค่าความร้อนสูงด้วย อย่างไรก็ตามสารที่ระเหยได้บางชนิดอาจก่อให้เกิดปัญหาต่อวัสดุหรืออุปกรณ์ที่นำวัสดุเชื้อเพลิงไปใช้งาน
3. ปริมาณความชื้น (Moisture Content) คือ ปริมาณน้ำที่คงเหลืออยู่หลังจากที่ตากแห้งของเสีย ความชื้นของของเสียมีผลต่อค่าความร้อนโดยตรง โดยหากของเสียมีความชื้นมากจะทำให้มีการสูญเสียความร้อนไปกับการระเหยความชื้น ในระหว่างการเผาไหม้ ทำให้ค่าความร้อนที่ได้ต่ำลง
4. ปริมาณคาร์บอนคงตัว (Fixed Carbon) คือ ปริมาณสารประกอบคาร์บอนซึ่งระเหยได้ยาก โดยจะคงเหลืออยู่ในของเสียหลังจากที่เผาสารระเหยออกไปแล้วที่อุณหภูมิ 750 องศาเซลเซียส ของเสียที่มีปริมาณคาร์บอนคงตัวสูงจะมีช่วงเวลาในการลุกไหม้นาน
5. กำมะถันรวม (Total Sulfur) คือ กำมะถันที่ทำปฏิกิริยาสันดาปกับออกซิเจนกลายเป็นซัลเฟอร์ไดออกไซด์ ดังนั้นหากของเสียที่มีกำมะถันเป็นองค์ประกอบอยู่ในปริมาณมาก จะไม่เหมาะสมเป็นเชื้อเพลิงเนื่องจากสามารถเกิดซัลเฟอร์ไดออกไซด์จากการเผาไหม้ได้มาก
6. เถ้า (Ash) คือ สารอนินทรีย์ที่เหลือจากการสันดาปภายในเตาเผาที่อุณหภูมิ 950 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 6 ชั่วโมง ซึ่งประกอบด้วย ซิลิกา แคลเซียมออกไซด์ แมกนีเซียมออกไซด์ หรือส่วนที่เผาไหม้ไม่ได้ ดังนั้น หากของเสียมีปริมาณเถ้ามาก จะส่งผลทำให้เกิดปัญหาในการเผาไหม้และเพิ่มในส่วนของการกำจัดเถ้าที่จะเกิดขึ้น

สำหรับโครงสร้างทางเคมีของวัสดุที่มีคุณสมบัติทางเชื้อเพลิงแสดงดังรูปที่ 2.4



รูปที่ 2.4 โครงสร้างทางเคมีของวัสดุที่มีคุณสมบัติทางเชื้อเพลิง [13]

2.4 แนวทางการเกิดปฏิกิริยาเคมีของกระบวนการเปลี่ยนรูปของกลีเซอรอล

สำหรับในงานวิจัยนี้สนใจกระบวนการไพโรไลซิสของกลีเซอรอลเหลือทิ้ง แนวทางการเกิดอุณหภูมิต่ำของปฏิกิริยาเคมีของกระบวนการเปลี่ยนรูปของกลีเซอรอลให้กลายเป็นผลิตภัณฑ์แก๊ส เช่น ไฮโดรเจน syngas รวมทั้งผลิตภัณฑ์อื่นๆ ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นในกระบวนการทางความร้อนไพโรไลซิสของกลีเซอรอล สามารถเกิดผ่านปฏิกิริยาเทอร์มอลแครกกิง (Thermal cracking) รีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำ (Steam reforming) การเผาไหม้บางส่วน (Partial Oxidation) กระบวนการออโตเทอร์มัลรีฟอร์มมิง (Autothermal reforming) และกระบวนการรีฟอร์มมิงในเฟสของน้ำ (Aqueous-phase reforming) [14]

1. กระบวนการไพโรไลซิส [14]

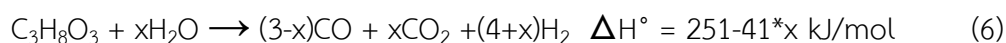
ปฏิกิริยาเทอร์มอลแครกกิงที่เกิดขึ้นในกระบวนการไพโรไลซิสของกลีเซอรอลเป็นกระบวนการที่เกิดขึ้นในระบบที่ปราศจากออกซิเจน ซึ่งจะเกิดปฏิกิริยาดังสมการที่ 1



กระบวนการไพโรไลซิสของกลีเซอรอลเป็นกระบวนการดูดความร้อนที่ต้องการความร้อนเข้าไปในระบบเพื่อให้เกิดปฏิกิริยา การที่ต้องใช้ความร้อนเข้าไปเพื่อทำปฏิกิริยานั้นส่งผลให้เกิดผลิตภัณฑ์หลากหลายชนิด สำหรับปฏิกิริยาหลักที่เกิดขึ้นในกระบวนการไพโรไลซิสของกลีเซอรอลสามารถเกิดผ่านปฏิกิริยาดิไฮเดรชันและดีไฮโดรจีเนชัน

สำหรับปฏิกิริยาดิไฮเดรชันของกลีเซอรอลในกระบวนการไพโรไลซิส จะให้ผลิตภัณฑ์ เช่น ไฮโดรออกซีอะซิโตน (Hydroxyacetone) และ 3-ไฮดรอกซีโพรเพนาล (3-hydroxypropanal) ดังสมการที่ 2 และผลิตภัณฑ์ที่ได้นี้จะสามารถเกิดปฏิกิริยาผ่านดีไฮเดรชันได้ผลิตภัณฑ์อะโครลีน ดังสมการที่ 3

ดังนั้นกระบวนการรีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำของกลีเซอรอล อธิบายได้ดังสมการที่ 6



ซึ่ง x หมายถึงจำนวนปฏิกิริยาออกเตอร์แก๊สซิปที่เกิดขึ้น ปกติ x จะอยู่ในช่วง 0-3 ตามสัดส่วนปริมาณสาร ถ้าปฏิกิริยาไพโรไลซิสของกลีเซอรอลมีแนวโน้มเกิดได้สูงหมายความว่า x จะมีค่าประมาณ 0 ทำให้ x ของกระบวนการรีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำของกลีเซอรอลกลายเป็นไฮโดรเจนได้เท่ากับ ตามสัดส่วนปริมาณสารของกระบวนการไพโรไลซิส และสัดส่วนปริมาณของผลิตภัณฑ์ syngas เท่ากับ x

นอกจากนี้ในการสลายตัวของกลีเซอรอลจะสามารถเกิดปฏิกิริยาข้างเคียง (Side reaction) เช่น เมทานเนชัน (Methanation) วอเตอร์แก๊สซิปย้อนกลับ (Reverse water-gas shift; RWGS) และการเกิดคาร์บอน (Carbon formation) ซึ่งสรุปไว้ในตารางที่ 2.3

ตารางที่ 2.3 ปฏิกิริยาข้างเคียงที่สามารถเกิดได้ในกระบวนการรีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำของกลีเซอรอล [14]

| ลำดับ | ปฏิกิริยา | ΔH°_{298} (kJ/mol) |
|-------|--|---------------------------------|
| 1 | $\text{CO} + 3\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$ | -206 |
| 2 | $\text{CO}_2 + 4\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ | -165 |
| 3 | $\text{CH}_4 + \text{CO}_2 \rightarrow 2\text{CO} + 2\text{H}_2$ | 247 |
| 4 | $\text{CO}_2 + \text{H}_2 \rightarrow \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$ | 41 |
| 5 | $2\text{CO} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{C (s)}$ | -172 |
| 6 | $\text{CH}_4 \rightarrow 2\text{H}_2 + \text{C (s)}$ | 75 |
| 7 | $\text{CO} + \text{H}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{C (s)}$ | -131 |
| 8 | $\text{CO}_2 + 2\text{H}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} + \text{C (s)}$ | 306 |

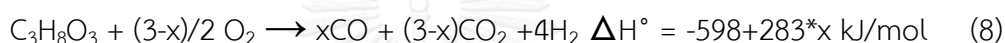
ปกติกระบวนการรีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำของกลีเซอรอลจะเกิดในเฟสของแก๊สภายใต้สภาวะที่อุณหภูมิสูง และภายใต้สภาวะความดันปกติ นอกจากนี้ยังมีกระบวนการรีฟอร์มมิงในเฟสของเหลว ในช่วงสภาวะอุณหภูมิ 200-250 องศาเซลเซียส และที่ความดัน 16-40 บาร์

3. กระบวนการเผาไหม้บางส่วน และอโตเทอร์มอลรีฟอร์มมิง [14]

กระบวนการเผาไหม้บางส่วนของกลีเซอรอลจะสามารถเกิด ดังสมการที่ 7 ซึ่งการที่จะสามารถเกิดปฏิกิริยานี้ได้มากหรือน้อยก็ขึ้นอยู่กับปริมาณของออกซิเจนที่มีอยู่ในระบบตามสัดส่วนปริมาณสาร

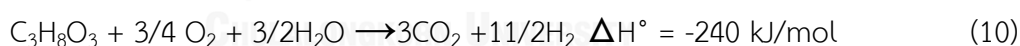


และนอกจากนี้ปริมาณออกซิเจนที่มีในระบบนั้นยังส่งผลให้กลีเซอรอลเกิดการเปลี่ยนรูปเป็น syngas และ ไฮโดรเจนผ่านปฏิกิริยาอโตเทอร์มอลรีฟอร์มมิง ดังสมการที่ 8 ซึ่งถ้ามีปริมาณออกซิเจนในระบบมากเพียงพอ ก็จะส่งผลให้กลีเซอรอลเกิดการเผาไหม้ และถูกออกซิไดซ์ให้เป็นคาร์บอนไดออกไซด์มากขึ้น ดังสมการที่ 9

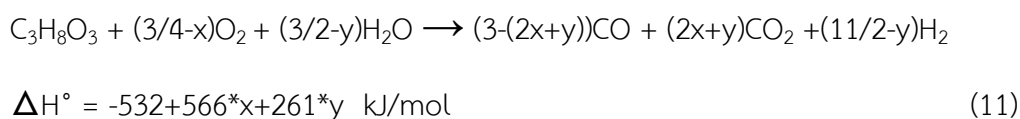


ที่ซึ่ง x อยู่ในช่วงระหว่าง 0-3 เนื่องจากปฏิกิริยาออกซิเดชันเป็นปฏิกิริยาคายความร้อน โอกาสเกิดปฏิกิริยาสามารถเกิดได้ในอุณหภูมิสูง ดังรูปที่ 6 และในตารางที่ 2.3

การที่ในระบบมีน้ำอยู่ในกระบวนการภายใต้สภาวะที่มีออกซิเจนอยู่จำกัดนี้ จะช่วยให้เกิดกระบวนการอโตเทอร์มอลรีฟอร์มมิงของกลีเซอรอลได้ โดยปฏิกิริยานี้จะช่วยเรื่องสมดุลความร้อนของระบบและยังทำให้ปริมาณผลิตภัณฑ์แก๊สไฮโดรเจนเพิ่มขึ้นอีกด้วย ซึ่งอธิบายได้ดังสมการที่ 10



และสำหรับ syngas จะเกิดได้ดีในสภาวะที่มีปริมาณออกซิเจนและน้ำน้อย ดังสมการที่ 11



ความร้อนที่เกิดขึ้นควรมีค่ามากกว่าศูนย์ เพื่อให้กระบวนการอโตเทอร์มอลรีฟอร์มมิงของกลีเซอรอลสามารถเกิดขึ้นได้ ซึ่งค่า x ประมาณ 3/5 และ y ประมาณ 5/7

4. กระบวนการรีฟอร์มมิงในเฟสของน้ำ [14]

ในกระบวนการสลายตัวของกลีเซอรอลต้องใช้อุณหภูมิที่สูงกว่า 290 องศาเซลเซียส และการให้ความร้อนมากกว่าอุณหภูมิดังกล่าว กลีเซอรอลจะไม่สลายตัวกลายเป็นแก๊สเพียงอย่างเดียว แต่จะสามารถเปลี่ยนรูปในเฟสของเหลว (Aqueous-phase reforming; APR) ซึ่งกระบวนการนี้จะเกิดภายใต้สภาวะที่มีความดัน และอุณหภูมิไม่สูงมาก ซึ่งกระบวนการนี้จะเกิดขึ้นก่อนการสลายตัวของกลีเซอรอลกลายเป็นแก๊ส และด้วยความที่กลีเซอรอลเกิดการเปลี่ยนรูปในเฟสของเหลวได้ที่อุณหภูมิต่ำกว่านั้น จะส่งผลให้เกิดปฏิกิริยาอะตอมแก๊สซิปได้มาก จึงทำให้ได้ผลิตภัณฑ์แก๊สไฮโดรเจนได้ดี ส่งผลให้ผลิตภัณฑ์แก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ลดลง

โดยภาพรวมนั้นปฏิกิริยารีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำเป็นกระบวนการที่ผลิตไฮโดรเจนได้มากที่สุด แต่มีข้อจำกัดคือ ใช้พลังงานมากเนื่องจากปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นเป็นปฏิกิริยาดูดความร้อน กระบวนการเผาไหม้บางส่วน แม้ว่าจะมีข้อดีคือเป็นปฏิกิริยาคายความร้อน จึงไม่ต้องมีการให้ความร้อนกับระบบ แต่มีข้อเสียคือ ปริมาณไฮโดรเจนที่ผลิตได้ต่ำ ส่วนกระบวนการรีฟอร์มมิงแบบอโตเทอร์มอลนั้น เป็นระบบที่รวมปฏิกิริยารีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำและปฏิกิริยาเผาไหม้บางส่วนเข้าด้วยกัน

ในทางทฤษฎีกระบวนการรีฟอร์มมิงแบบอโตเทอร์มอลสามารถดำเนินงานโดยไม่ต้องให้ความร้อนแก่ระบบ ทั้งนี้เนื่องจากปฏิกิริยาเผาไหม้บางส่วนคายความร้อนออก และถูกนำไปใช้ในปฏิกิริยารีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำ นับเป็นกระบวนการที่ถือว่ามีประสิทธิภาพสูงและมีการใช้งานจริงในอุตสาหกรรมการผลิตไฮโดรเจนและผลิตภัณฑ์เชื้อเพลิงแก๊สอื่นๆ

กลีเซอรอลซึ่งเป็นของเหลวจึงขนส่งง่าย ปลอดภัย ไม่มีพิษ อีกทั้งโมเลกุลของกลีเซอรอลมีไฮโดรเจนอยู่ 8 อะตอม ซึ่งมากกว่ามีเทนที่มีส่วนประกอบไฮโดรเจนในแก๊สธรรมชาติเพียง 4 อะตอม ทำให้ใน 1 โมเลกุลของกลีเซอรอลสามารถผลิตไฮโดรเจนได้มากกว่าแก๊สธรรมชาติ นอกจากนี้กลีเซอรอลซึ่งมีออกซิเจนอยู่ในโครงสร้างของโมเลกุลนั้นมีแนวโน้มที่จะเกิดปัญหาการเสียมของตัวเร่งปฏิกิริยาน้อยกว่า เนื่องจากโอกาสการเกิดโค้กได้น้อยกว่าไฮโดรคาร์บอนที่ไม่มีออกซิเจนอยู่ในโมเลกุล ส่งผลให้ได้เปรียบในการสลายตัวกลายเป็นเชื้อเพลิงแก๊สได้มากกว่า

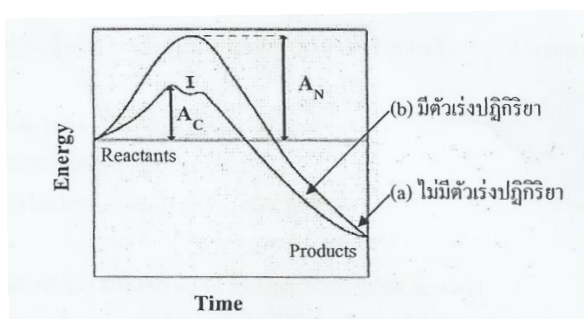
2.5 การเร่งปฏิกิริยา (Catalysis) [15]

การเร่งปฏิกิริยาเป็นกระบวนการที่เพิ่มอัตราเร็วของปฏิกิริยาเคมีให้เข้าสู่สมดุลเร็วขึ้น โดยการเติมสารชนิดหนึ่งที่เรียกว่า ตัวเร่งปฏิกิริยา (Catalyst) ลงไป โดยที่ตัวเร่งปฏิกิริยานี้จะไม่เปลี่ยนแปลงไปอย่างถาวรในระหว่างที่เกิดปฏิกิริยา ในอุตสาหกรรมส่วนใหญ่นิยมใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาในการทำปฏิกิริยาเคมี ทำให้การพัฒนาการเร่งปฏิกิริยาจึงการพัฒนาอย่างรวดเร็วและมีบทบาทสำคัญใน

การผลักดันเชิงธุรกิจ โดยเฉพาะอย่างยิ่งในปัจจุบันแหล่งพลังงานและวัตถุดิบมีจำกัด และมีจำนวนลดน้อยลง ทำให้ไม่เพียงพอต่อความต้องการในการนำใช้งาน นอกจากนี้ยังต้องคำนึงถึงผลกระทบทางด้านสิ่งแวดล้อมอีกด้วย ดังนั้นศาสตร์ของการเร่งปฏิกิริยาจึงสามารถนำไปประยุกต์ใช้สำหรับทางด้านรถยนต์และการเปลี่ยนรูปพลังงานได้อีกด้วย เช่น ค่ะตะไลติกคอนเวอร์เตอร์ในรถยนต์ (Automotive Catalytic Converter) รถยนต์ไฮบริด (Hybrid Car) หรือรถขับเคลื่อนโดยใช้ไฟฟ้า แบตเตอรี่รุ่นหน้า (Advanced Battery) และเซลล์เชื้อเพลิง (Fuel Cell) ในการเปลี่ยนปฏิกิริยาเคมีให้เป็นพลังงานไฟฟ้า เพื่อนำมาใช้ทดแทนแหล่งอื่นๆ และยังเป็นมิตรกับสิ่งแวดล้อมอีกด้วย การเร่งปฏิกิริยาจึงเป็นองค์ความรู้ที่สำคัญที่มีผลต่อการเปลี่ยนแปลงทางกระบวนการเคมี ซึ่งควรได้รับการส่งเสริมในความรู้พื้นฐาน เพื่อเป็นประโยชน์ต่อการเข้าใจถึงหลักการทํางานและการประยุกต์ใช้งานของตัวเร่งปฏิกิริยาต่อไป

ในปัจจุบันอุตสาหกรรมปิโตรเคมีได้กลายเป็นอุตสาหกรรมที่สามารถทำรายได้จำนวนมหาศาล ในทางปฏิบัติศาสตร์ของการเร่งปฏิกิริยา จัดเป็นเทคโนโลยีหนึ่งที่เกี่ยวข้องความรู้กับหลายศาสตร์สาขาเช่น เคมีอินทรีย์ (Organic Chemistry) เคมีอนินทรีย์ (Inorganic Chemistry) เคมีของพื้นผิว (Surface Chemistry) จลนพลศาสตร์เคมี (Chemical Kinetics) เทอร์โมไดนามิกส์ (Thermodynamics) ฟิสิกส์ (Solid-State Physics) เซรามิกส์ (Ceramics) และการผสมโลหะทางกายภาพ (Physical Metallurgy) เป็นต้น

ตัวเร่งปฏิกิริยาจะเร่งปฏิกิริยาเคมีโดยทำให้เกิดเส้นทางระหว่างสารตั้งต้นกับสารผลิตภัณฑ์ที่มีพลังงานต่ำกว่า ซึ่งโดยทั่วไปจะเกี่ยวข้องกับการเกิดสารมัธยันตร์ (Intermediate) ซึ่งจะไม่เกิดขึ้นในกรณีที่ไม่มีตัวเร่งปฏิกิริยา การเกิดสารมัธยันตร์ ทำให้ปฏิกิริยาโดยทั่วไปมีกำแพงของพลังงานก่อกัมมันต์ (Activation Energy Barrier) ที่ต่ำกว่าปฏิกิริยาที่เปลี่ยนจากสารตั้งต้นไปเป็นผลิตภัณฑ์โดยตรงในระบบที่ไม่มีตัวเร่งปฏิกิริยา ดังรูปที่ 2.6



รูปที่ 2.6 การเปลี่ยนแปลงเอนทัลปีสำหรับปฏิกิริยา (a) ไม่มีและ (b) มีตัวเร่งปฏิกิริยา เมื่อ A_N คือพลังงานก่อกัมมันต์ (Activation Energy) สำหรับปฏิกิริยาที่ไม่มีตัวเร่งปฏิกิริยาที่ไม่มีตัวเร่งปฏิกิริยา

A_c คือพลังงานก่อกัมมันต์ของปฏิกิริยาเดียวกันเพียงแต่มีตัวเร่งปฏิกิริยาในระบบ ส่วน I แทนจุดที่เกิดสารมัธยันตร์ขึ้นจากนั้นก็เข้าทำปฏิกิริยากลายเป็นผลิตภัณฑ์ [15]

2.6 กัมมันตภาพหรือความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยา [15]

กัมมันตภาพหรือความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยา คือ การวัดในเชิงปริมาณที่บ่งบอกถึงความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยา หรือกล่าวอีกนัยหนึ่งคือ อัตราเร็วที่ทำให้ปฏิกิริยาดำเนินเข้าสู่สมดุลเคมีได้นั่นเอง

ในอุตสาหกรรมนิยมใช้เทอม Space-Time Yield (STY) คือ ปริมาณของผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นต่อหน่วยเวลาต่อหน่วยปริมาตรของเครื่องปฏิกรณ์

กัมมันตภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาไม่เพียงขึ้นกับธรรมชาติของสารเคมีนั้นๆแต่ยังขึ้นกับพื้นที่ของผิววักกัมมันต์ (Active Surface) การกระจายตัวของรูพรุน และการที่มีส่วนผสมของตัวปรับแต่ง (Modifiers) ตัวส่งเสริม (Promoters) หรือตัวยับยั้ง (Inhibitors) สารเหล่านี้โดยทั่วไปจะใช้เพียงแค่เล็กน้อยเท่านั้น โดยการใส่เข้าไปเพื่อที่จะสามารถเปลี่ยนคุณสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยาได้ แต่ตัวมันเองไม่สามารถเร่งปฏิกิริยาเองได้

2.7 สัดส่วนของการเลือกทำปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยา [15]

สัดส่วนการเลือกทำปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยา คือ ความสามารถของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ชอบทำให้เกิดปฏิกิริยาในเส้นทางหนึ่ง (Reaction Pathway) มากกว่าเส้นทางอื่นๆทั้งหมด โดยจะเลือกเร่งปฏิกิริยาที่ต้องการ โดยให้เกิดปฏิกิริยาข้างเคียง น้อยที่สุด การที่มีสัดส่วนการเลือกทำปฏิกิริยาสูงสำหรับผลิตภัณฑ์ที่ต้องการจะเป็นสิ่งจำเป็นอย่างยิ่งสำหรับคุณภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา

ในกรณีสัดส่วนของการเลือกทำปฏิกิริยาจะสัมพันธ์กับความจริงที่ว่าทองแดงดูดซับไฮโดรเจนและเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ไม่รุนแรงสำหรับปฏิกิริยาไฮโดรจีเนชัน หรือ ดีไฮโดรจีเนชัน ในขณะที่อะลูมินาดูดซับน้ำและทำหน้าที่เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับปฏิกิริยาดีไฮเดรชัน ซึ่งการที่ยังมีสัดส่วนการเลือกทำปฏิกิริยาสูงจะทำให้ประหยัดวัตถุดิบ และก่อภาวะมลพิษน้อยลง รวมทั้งกระบวนการไม่ซับซ้อน ประหยัดพลังงานและลดค่าใช้จ่ายในการลงทุน

2.8 ความเสถียรหรืออายุการใช้งานของตัวเร่งปฏิกิริยา [15]

ความเสถียรหรืออายุการใช้งานของตัวเร่งปฏิกิริยา คือ เวลาที่ตัวเร่งปฏิกิริยาสามารถคงสภาพในการเร่งปฏิกิริยาได้ก่อนที่เกิดการเสื่อมสภาพ เนื่องจากการสูญเสียความว่องไว ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ดีต้องมีอายุการใช้งานที่นาน สามารถเร่งปฏิกิริยาได้หลายรอบโดยที่ไม่เสื่อมสภาพ

การเลือกใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาควรคำนึงถึงความเสถียร เนื่องจากตัวเร่งปฏิกิริยาอาจเร่งได้หลายปฏิกิริยาและทำให้เกิดปฏิกิริยาข้างเคียงบางปฏิกิริยาที่ส่งผลทำให้เกิดการเปลี่ยนรูปของตัวเร่งปฏิกิริยาไปอยู่ในสภาพที่ไม่สามารถเร่งปฏิกิริยาได้อีก

2.9 ตำแหน่งกัมมันต์ (Active Site) [16]

ตำแหน่งกัมมันต์ คือ อะตอมหรือกลุ่มอะตอมของพื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งเป็นตำแหน่งที่เกิดปฏิกิริยา สำหรับวัฏภาคกัมมันต์ (Active phase) มีหลายชนิดได้แก่ โลหะ โลหะออกไซด์ โลหะซัลไฟด์ และโลหะคาร์ไบด์ ซึ่งกระจายตัวบนพื้นผิวในรูพรุนของตัวรองรับในรูปอนุภาคหรือผลึกขนาดเล็ก เพื่อเพิ่มปริมาณตำแหน่งกัมมันต์สำหรับการเร่งปฏิกิริยาให้มากขึ้น พื้นผิวของผลึกโลหะเหล่านี้ประกอบด้วยอะตอมหรือกลุ่มของอะตอมที่มีลักษณะเฉพาะตัวซึ่งสามารถให้หรือรับอิเล็กตรอนในกระบวนการสร้างหรือสลายพันธะเคมี จึงไวต่อการเร่งปฏิกิริยาต่างๆ วัฏภาคกัมมันต์แต่ละชนิดต้องมีความเสถียรภาพในภาวะของปฏิกิริยาที่นำไปใช้งาน

โลหะแทรนซิชันที่มีกัมมันตภาพสูงในการเร่งปฏิกิริยาจะสามารถดูดซับเคมีกับสารตั้งต้นได้อย่างรวดเร็วแต่พันธะการดูดซับที่เกิดขึ้นจะไม่แข็งแรงเกินไปที่ไปยับยั้งการเกิดปฏิกิริยาในขั้นถัดมา ซึ่งความแข็งแรงของพันธะระหว่างโลหะกับโมเลกุลของสารตั้งต้น สามารถวัดได้จากการดูดซับ (Heat of adsorption)

2.10 การจำแนกชนิดของการเร่งปฏิกิริยาและตัวเร่งปฏิกิริยา [15]

การเร่งปฏิกิริยาสามารถแบ่งออกได้ 2 ประเภท คือ การเร่งปฏิกิริยาแบบเอกพันธ์ (Homogeneous Catalyst) เป็นระบบที่ตัวเร่งปฏิกิริยาและสารตั้งต้นอยู่ในวัฏภาคเดียวกับสารตั้งต้นและผลิตภัณฑ์ ไม่ว่าจะเป็นแก๊สหรือของเหลว ส่วนใหญ่เป็นสารละลายที่มีตัวเร่งปฏิกิริยาและสารตั้งต้นละลายเป็นเนื้อเดียวกัน และการเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธุ์ (Heterogeneous Catalysis) เป็นระบบที่มีตัวเร่งปฏิกิริยาอยู่ในวัฏภาคที่ต่างจากสารตั้งต้น ส่วนใหญ่ตัวเร่งปฏิกิริยาจะเป็นของแข็งและสารตั้งต้นมักเป็นแก๊สหรือของเหลวหรือของเหลวผสมแก๊ส

2.11 ลักษณะเฉพาะของตัวเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธุ์ [16]

ลักษณะกายภาพและทางเคมีของตัวเร่งปฏิกิริยา เช่น ขนาดของพื้นที่ผิว ขนาดรูพรุน การกระจายตัวของขนาดรูพรุน (Pore size distribution) ปริมาตรของรูพรุน (Pore volume) ความพรุน (Porosity) ขนาดของอนุภาค (Particle Size) ความเป็นกรดและด่าง และการกระจายตัว (Dispersion) ของโลหะ ในกรณีที่เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาประเภทที่มีตัวรองรับ สมบัติเหล่านี้เป็นปัจจัยที่มีผลต่อการเร่งปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยา ถ้าตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นของแข็งที่ไม่มีรูพรุน แล้วทำให้มีพื้นที่ผิวมากกว่า $1 \text{ m}^2/\text{g}$ โดยการบดให้มีขนาดเล็กลงจะทำได้ยาก ซึ่งโดยทั่วไป ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีประสิทธิภาพสูงควรมีพื้นที่ผิว $5\text{-}1000 \text{ m}^2/\text{g}$ นอกจากนี้ พื้นที่ผิวของโลหะก็เป็นปัจจัยที่มีผลต่อปริมาณการดูดซับ เช่น ในกรณีที่โลหะนิกเกิลมีรูพรุนและมีพื้นที่ผิวมาก ก็จะสามารถดูดซับแก๊สออกซิเจนได้มาก แต่ถ้าโลหะนิกเกิลเป็นแบบไม่มีรูพรุน ก็จะดูดซับแก๊สออกซิเจนได้น้อย จากความสัมพันธ์ระหว่างพื้นที่ผิวและปริมาณการดูดซับ ดังนั้นจึงได้มีการพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยาให้มีรูพรุนมากขึ้น จนมีพื้นที่ผิวมากถึงประมาณ $1500 \text{ m}^2/\text{g}$ แต่ก็มีตัวเร่งปฏิกิริยาบางชนิดที่ไม่สามารถพัฒนาให้มีพื้นที่ผิวสูงได้ ปัญหาที่สามารถแก้ไขได้โดยใช้ตัวรองรับซึ่งจะทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาสามารถกระจายตัวเป็นอนุภาคเล็กๆ อยู่บนตัวรองรับที่มีพื้นที่ผิวสูง

ลักษณะเฉพาะของทางกายภาพขององค์ประกอบกัมมันต์ในตัวเร่งปฏิกิริยา องค์ประกอบกัมมันต์ (Active Component) เป็นส่วนที่เกิดปฏิกิริยาต่างๆ ซึ่งสมบัติของโลหะที่ใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเนื่องจาก สามารถเตรียมและพิสูจน์เอกลักษณ์ได้ง่าย โลหะที่ใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยามักเป็นโลหะแทรนซิชัน ซึ่งมีอิเล็กตรอนวงนอกอยู่ในออร์บิทัล d ในขณะที่โลหะหมู่ 1 และ 2 สามารถเปลี่ยนรูปไปเป็นไอออนบวกได้ง่าย จึงนิยมใช้เป็นตัวส่งเสริม ส่วนโลหะที่มีอิเล็กตรอนวงนอกอยู่ในออร์บิทัล f นั้นเตรียมได้ยาก และมีความว่องไวต่อปฏิกิริยามากเกินไป ดังนั้นในรูปออกไซด์ของโลหะเหล่านี้ จะใช้เป็นตัวส่งเสริมและตัวรองรับ

2.12 สมบัติทางกายภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ [16]

สมบัติทางกายภาพ (Physical properties) ที่สำคัญของตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ ได้แก่ ขนาดอนุภาค ความหนาแน่น (Density) พื้นที่ผิวจำเพาะ (Specific surface area) ปริมาตรรูพรุน (Pore volume) การกระจายขนาดของรูพรุน ปริมาณและการกระจายตัวของตำแหน่งกัมมันต์ และสมบัติเชิงกล (Mechanical properties) ได้แก่ ความทนทานต่อการอัด (Crush strength) และความต้านทานการสึกหรอ (Attrition resistance) สำหรับพื้นที่ผิว ขนาดรูพรุน และปริมาตรรูพรุน เป็นสมบัติทางกายภาพพื้นฐานที่สำคัญของตัวเร่งปฏิกิริยา สมบัติทั้งสามนี้รวมเรียกว่า สมบัติความ

พรุน (Textural properties) ใช้บ่งบอกถึงขนาดพื้นที่ผิวภายในตัวเร่งปฏิกิริยาที่ทำหน้าที่รองรับตำแหน่งกัมมันต์ ซึ่งสัมพันธ์กับโอกาสที่สารตั้งต้นจะเข้ามาดูดซับและเกิดปฏิกิริยาบนตำแหน่งกัมมันต์และความยากง่ายของผลิตภัณฑ์ที่จะถ่ายโอนจากภายในตัวเร่งปฏิกิริยาออกสู่วัฏภาคของไหลภายนอก ในส่วนของโครงสร้างรูพรุนของตัวรองรับของตัวเร่งปฏิกิริยาแต่ละประเภทขึ้นกับธรรมชาติของวัสดุและกรรมวิธีการเตรียม สำหรับโลหะออกไซด์ส่วนใหญ่มีรูพรุนที่เกิดจากการอบไล่ความชื้นหรือการเผาตะกอนไฮดรอกไซด์หรือคาร์บอเนต ซึ่งน้ำหรือคาร์บอนไดออกไซด์ที่ถูกปล่อยออกมาจะทำให้เกิดรูพรุนในผลึกออกไซด์ โลหะออกไซด์ที่เตรียมด้วยวิธีโซล-เจล (Sol-gel method) มีความรูพรุนสูงกว่าออกไซด์ที่ได้จากการตกตะกอน (Precipitation) คาร์บอนกัมมันต์มีรูพรุนขนาดเล็กที่เกิดจากการเผาสารอินทรีย์ระเหยได้ในระหว่างการเตรียม ซีโอไลต์บางชนิดและวัสดุจำพวกเมโซพอร์รัสซิลิกา (Mesoporous Silica) มีรูพรุนที่จัดเรียงตัวอย่างเป็นระเบียบซึ่งเกิดจากการสลายตัวด้วยความร้อนของสารก่อโครงสร้าง หรือแม่แบบอินทรีย์ ในการวิเคราะห์หาสมบัติความรูพรุนของวัสดุของแข็งมีหลายวิธี สำหรับตัวรองรับหรือตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีรูพรุนขนาดเล็กถึงขนาดกลางนิยมใช้เทคนิคการวัดการดูดซับ-การคายแก๊สไนโตรเจน (N_2 adsorption-desorption measurement)

ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในเครื่องปฏิกรณ์แบบต่างๆ ส่วนใหญ่จะมีขนาดอนุภาคประมาณ 2-5 มิลลิเมตรและมีรูพรุนต่างๆ เช่น เม็ด ทรงกลม ทรงกระบอก ซึ่งเตรียมได้โดยการนำตัวรองรับหรือตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดผงมาผ่านการขึ้นรูป (Formulation) ด้วยเครื่องมือและอุปกรณ์ต่างๆ เช่น เครื่องอัดรีดแบบสกรูเพื่อให้ได้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีขนาดและรูพรุนตามต้องการ การขึ้นรูปทำให้การใช้งานตัวเร่งปฏิกิริยาในกระบวนการง่ายขึ้นและลดความดันสูญเสีย (Pressure drop) ที่เกิดขึ้นในเครื่องปฏิกรณ์แบบเบดนิ่งในการขึ้นรูปตัวเร่งปฏิกิริยาไม่ว่าจะด้วยเทคนิคใดจะเกี่ยวข้องกับการกดอัดอนุภาคตัวเร่งปฏิกิริยาเข้าด้วยกัน และในบางกรณีจะใส่ตัวประสาน (Binder) เช่น อะลูมิเนียม ซิลิกา ผงคาร์บอน หรือสารบางชนิดเพื่อเพิ่มสมบัติการเป็นพลาสติก (Plasticizer) เข้าไปผสมกับตัวเร่งปฏิกิริยาด้วย ซึ่งเป็นการเพิ่มสมบัติเชิงกลของอนุภาคตัวเร่งปฏิกิริยาที่ขึ้นรูปได้ ดังนั้นการขึ้นรูปจึงส่งผลให้พื้นที่ผิวจำเพาะ ความพรุน ความหนาแน่น และปริมาณตำแหน่งกัมมันต์ของตัวเร่งปฏิกิริยาเปลี่ยนแปลงไป รวมถึงสมบัติทางเคมีและสมบัติเชิงเร่งปฏิกิริยา

การกระจายขนาดของอนุภาคส่งผลต่อการแพ้ตัวของอนุภาคตัวเร่งปฏิกิริยาในเครื่องปฏิกรณ์แบบเบดนิ่ง และกระทบต่อพารามิเตอร์อื่นๆ ของกระบวนการ เช่น อัตราการไหล การสัมผัสกันของสารตั้งต้นและตัวเร่งปฏิกิริยา ความปั่นป่วนของของไหลในเครื่องปฏิกรณ์ การควบคุมอุณหภูมิและความดันสูญเสีย ซึ่งตัวแปรทั้งหมดมีส่วนสำคัญในการกำหนดผลได้ (Yield) และการกระจายผลิตภัณฑ์ (Product distribution) และความคุ้มค่าเชิงเศรษฐศาสตร์ แม้การใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีขนาดอนุภาคขนาดใหญ่ช่วยลดความดันสูญเสีย แต่การสัมผัสกันของสารตั้งต้นกับตัวเร่งปฏิกิริยาไม่ดี

จะทำให้เกิดช่องทางเลี้ยงได้ง่าย นอกจากนี้ยังมีข้อจำกัดการแพร่ผ่านฟิล์มของสารตั้งต้นเข้าไปยังผิวด้านนอกของตัวเร่งปฏิกิริยาและความต้านทานการแพร่ในรูพรุนสูงด้วย ดังนั้นขนาดของอนุภาคตัวเร่งปฏิกิริยาที่เหมาะสมจึงเป็นสิ่งจำเป็นเพื่อให้เกิดสมดุลระหว่างอัตราการเกิดปฏิกิริยาและความดันสูญเสียภายในเครื่องปฏิกรณ์ การวัดการกระจายขนาดของอนุภาคตัวเร่งปฏิกิริยามีหลายวิธีทดสอบ เช่น การใช้ตะแกรง (Sieve) ขนาดต่างๆ หรือการใช้เทคนิคการกระเจิงแสง (Light scattering)

ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาที่บรรจุในเครื่องปฏิกรณ์ขนาดใหญ่ระดับอุตสาหกรรมอาจมากถึง 100 ตัน อนุภาคตัวเร่งปฏิกิริยาที่อยู่ด้านล่างของเครื่องปฏิกรณ์จะถูกกดทับด้วยแรงเนื่องจากน้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยาที่อยู่เหนือขึ้นไป ความทนทานต่อการอัดจึงเป็นสมบัติเชิงกลที่มีความสำคัญเพื่อให้สามารถคาดคะเนได้ว่าอนุภาคตัวเร่งปฏิกิริยาจะเกิดการเสียรูปหรือแตกหักเป็นผงอนุภาคขนาดเล็กหรือไม่ ซึ่งอาจส่งผลให้ภายในเครื่องปฏิกรณ์เกิดความดันสูญเสียและการอุดตันได้ ความต้านทานการสึกหรอเป็นสมบัติเชิงกลที่แสดงความยากง่ายที่ตัวเร่งปฏิกิริยาจะเกิดการสึกหรือแตกจนเกิดผงขนาดเล็กเนื่องจากเกิดการกระแทกกันเองหรือกระแทกกับผนังเครื่องปฏิกรณ์ ทำให้ผงตัวเร่งปฏิกิริยาที่เกิดจากการแตกหักอาจหลุดลอยไปกับผลิตภัณฑ์ และทำให้สูญเสียตัวเร่งปฏิกิริยา การขึ้นรูปตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นอนุภาคที่มีความหนาแน่นสูงจะให้สมบัติเชิงกลที่ดี แต่จะไปลดประสิทธิภาพในการแพร่ของสารตั้งต้นเข้าไปในรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยา

อนุภาคตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านการขึ้นรูป แบ่งออกเป็น 3 ส่วนหลัก ได้แก่ ปริมาตรเนื้อของแข็ง (Solid volume) ปริมาตรรูพรุนและปริมาตรช่องว่าง (Void volume) ในสัดส่วนต่างๆ สำหรับปริมาตรรูพรุนมีการกระจายสัดส่วนตามรูพรุนขนาดต่างๆ ภายในตัวเร่งปฏิกิริยาแบ่งออกได้ 3 ขนาด ได้แก่

1. รูพรุนขนาดใหญ่ (Macropores) มีเส้นผ่านศูนย์กลางรูพรุนมากกว่า 50 นาโนเมตร
2. รูพรุนขนาดกลาง (Mesopores) มีเส้นผ่านศูนย์กลางรูพรุนระหว่าง 2-50 นาโนเมตร
3. รูพรุนขนาดเล็ก (Micropores) มีเส้นผ่านศูนย์กลางรูพรุนน้อยกว่า 2 นาโนเมตร

การกระจายขนาดรูพรุนขึ้นกับชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยาหรือตัวรองรับ สำหรับซีโอไลต์และคาร์บอนกัมมันต์ซึ่งเป็นวัสดุที่มีรูพรุนขนาดเล็ก พื้นที่ผิวส่วนใหญ่อยู่ภายในรูพรุนขนาดเล็ก แต่เมื่อผ่านการอัดขึ้นรูปเป็นอนุภาครูปทรงต่างๆ จะเกิดโครงข่ายรูพรุนระหว่างอนุภาค (Interparticle voids หรือ Secondary pores) ซึ่งมีขนาดใหญ่และเป็นบริเวณที่มีสัดส่วนปริมาตรรูพรุนสูงสุด ตัวรองรับที่นิยมใช้กันมาก เช่น อะลูมินา ประกอบด้วยรูพรุนทั้งขนาดกลางและขนาดใหญ่ ปริมาตร

รูปทรงของผงอะลูมินาจึงเป็นรูปทรงขนาดใหญ่เป็นหลัก ขณะที่รูปทรงขนาดกลางเป็นส่วนหลักที่ให้พื้นที่ผิวสูง

พื้นที่ผิวกัมมันต์และการกระจายตัวของโลหะกัมมันต์ได้จากการวิเคราะห์เชิงปริมาณเพื่อหาจำนวนอะตอมโลหะบนพื้นผิวในตัวเร่งปฏิกิริยาโดยนิยมใช้เทคนิคการดูดซับเชิงเคมีร่วมกับการหาปริมาณโลหะกัมมันต์ทั้งหมดด้วยการวิเคราะห์องค์ประกอบธาตุ (Element analysis) เช่น Atomic absorption spectroscopy (AAS), Inductively coupled plasma-atomic emission spectroscopy (ICP-AES), X-ray fluorescence spectroscopy (XRF) การใช้เทคนิค X-ray diffraction (XRD) และ Transmission electron microscopy (TEM) ให้ข้อมูลขนาดผลึกซึ่งเป็นประโยชน์ในการเปรียบเทียบผลจากการวิเคราะห์การดูดซับเชิงเคมี

2.13 สมบัติทางเคมีของตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ [16]

สมบัติทางเคมี (Chemical properties) ที่สำคัญของตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ประกอบด้วย ธาตุองค์ประกอบในบัลค์ (Bulk) และบนพื้นผิว สถานะออกซิเดชัน (Oxidation state) ของ วัฏภาคกัมมันต์ โครงสร้างทางเคมี (Chemical structure) สภาพกรด (Acidity) และสภาพเบส (Basicity) ธาตุองค์ประกอบเป็นสมบัติที่กำหนดสมบัติทางเคมีอื่นๆ ของตัวเร่งปฏิกิริยาโดยตรง เนื่องจากแต่ละธาตุมีโครงสร้างอิเล็กทรอนิกส์ที่ต่างกัน ส่งผลต่อการจัดเรียงอะตอมเป็นโครงผลึก ทำให้เกิดรูปผลึกและระนาบที่หลากหลาย องค์ประกอบและโครงสร้างบนพื้นผิวและภายในผลึก หรือบัลค์อาจแตกต่างกัน นอกจากนี้โครงสร้างของผลึกโลหะขนาดระดับนาโนเมตรแตกต่างจากโครงสร้างของผลึกขนาดใหญ่ ทำให้เกิดระนาบผลึกที่แตกต่างกัน ผลึกขนาดเล็กจะมีหน่วยเซลล์หน่วย (Unit cell) ลดลง รูปทรงผลึกมีขอบและมุมมากกว่า จึงมีส่วนอะตอมโลหะบนผิวที่มีพันธะไม่ครบสูงกว่า ส่งผลถึงสมบัติทางกายภาพและเคมีอื่นๆ เช่น จุดหลอมเหลว ความไวในการดูดซับสารตั้งต้น รวมทั้งสมบัติเชิงเร่งปฏิกิริยา

สมบัติทางเคมีที่สำคัญ ได้แก่ องค์ประกอบทางเคมี สถานะออกซิเดชัน โครงสร้างทางเคมี สภาพกรด และสภาพเบส

องค์ประกอบทางเคมี ขึ้นอยู่กับชนิดและปริมาณขององค์ประกอบต่างๆ ที่เตรียมขึ้นเป็นตัวเร่งปฏิกิริยารวมทั้งสิ่งปนเปื้อน

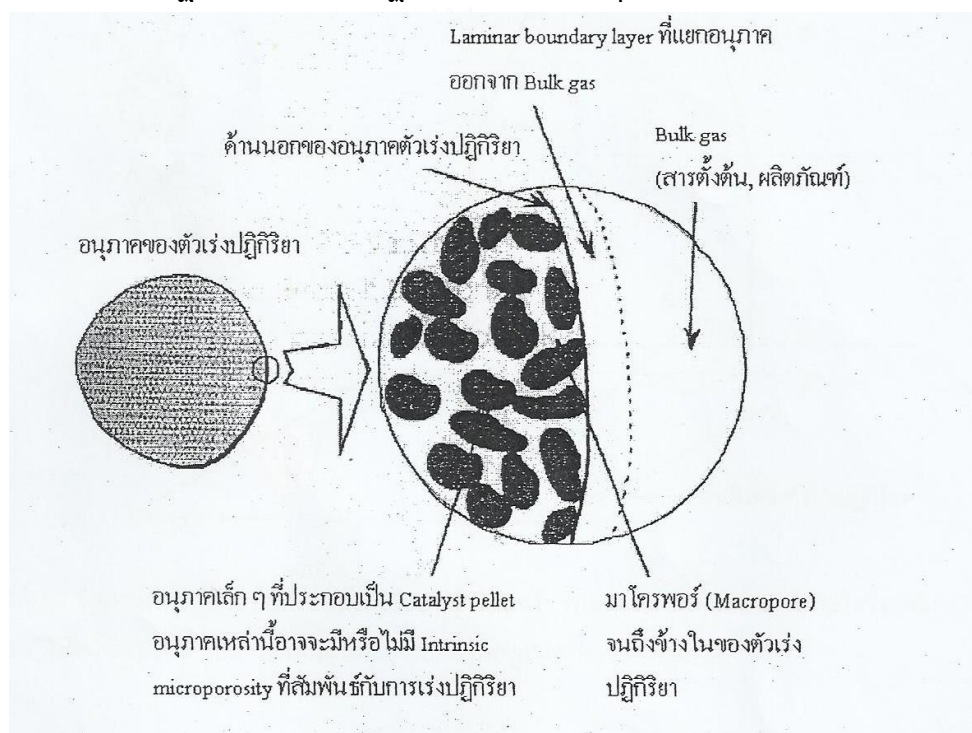
สถานะออกซิเดชัน สถานะทางเคมีหรือสถานะวาเลนซ์ (Valence state) ของโลหะกัมมันต์ ภายในและบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา

โครงสร้างทางเคมี ขึ้นอยู่กับการจัดเรียงอะตอมเป็นโครงผลึกการจัดเรียงโครงสร้างอิเล็กทรอนิกส์ และลักษณะการเกิดพันธะ

สภาพกรด แบ่งเป็น 2 ชนิด ได้แก่ สภาพกรดบรอนสเตด (Brønsted acidity) และสภาพกรดลิวอิส (Lewis acidity) เกี่ยวข้องกับความสามารถในการให้และการรับโปรตอน

สภาพเบส แบ่งเป็น 2 ชนิด ได้แก่ สภาพเบสบรอนสเตด (Brønsted basicity) และสภาพเบสลิวอิส (Lewis basicity) เกี่ยวข้องกับความสามารถในการให้และรับอิเล็กตรอน

2.14 กลไกการเกิดปฏิกิริยาในการเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธุ์ [15]



รูปที่ 2.7 อนุภาคของตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีรูพรุน [15]

กลไกของปฏิกิริยาเชิงเร่ง (Catalytic reaction) มีขั้นตอนที่สำคัญอยู่ 7 ขั้นตอน คือ

1. การถ่ายเทมวลหรือการแพร่จากภายนอก (External mass transfer) ของสารตั้งต้นจากของไหล (Bulk fluid) ไปยังพื้นผิวภายนอกของตัวเร่งปฏิกิริยา เมื่อสารตั้งต้นไหลผ่านผิวหน้าของตัวเร่งปฏิกิริยา มันจะแพร่ไปยังผิวด้านนอกของตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งในขั้นตอนนี้ยังไม่มี การเปลี่ยนแปลงทางเคมีเกิดขึ้น

2. การถ่ายเทมวลหรือการแพร่ภายใน (Internal mass transfer) ของสารตั้งต้นจากบริเวณปากของรูพรุนผ่านรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยาเข้าไปยังพื้นผิวภายในที่ใกล้ๆ เป็นการแพร่ของสารตั้งต้นที่บริเวณผิวหน้าของตัวเร่งปฏิกิริยา เนื่องจากตัวเร่งปฏิกิริยามรูพรุน ดังนั้น จึงเป็นการแพร่จากปากของรูพรุนเข้าไปข้างในรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยา รูพรุนมีขนาดเล็กและมีรูปร่างที่ไม่แน่นอนตลอดรูพรุน ทำให้มีการชนกันเองระหว่างโมเลกุลของสารตั้งต้น หรือการชนกันของโมเลกุลสารตั้งต้นกับผนังรูพรุนในระหว่างการแพร่ขั้นนี้ยังไม่มี การเปลี่ยนแปลงทางเคมีเกิดขึ้น หรือการชนกันของโมเลกุลสารตั้งต้นกับผนังรูพรุนในระหว่างการแพร่ขั้นนี้ยังไม่มี การเปลี่ยนแปลงทางเคมีเกิดขึ้น

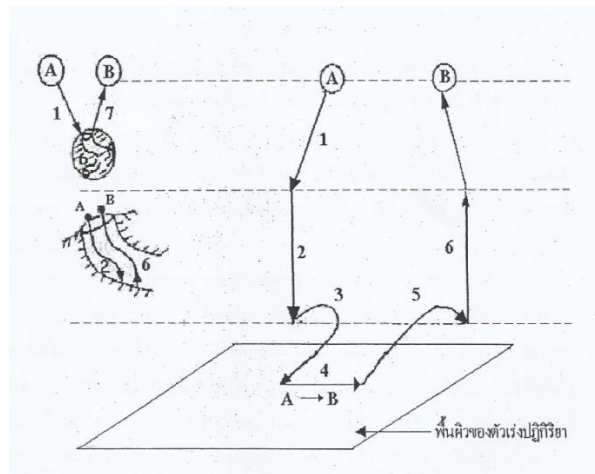
3. การดูดซับ (Adsorption) ของสารตั้งต้นบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาเมื่อโมเลกุลของสารตั้งต้นแพร่เข้าไปถึงในรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยาแล้ว โมเลกุลของสารตั้งต้นจะถูกดูดซับอยู่บนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ตำแหน่งกัมมันต์ การดูดซับเป็นการเปลี่ยนแปลงทางเคมี ทำให้เกิด Chemical species ใหม่เกิดขึ้นในการเร่งปฏิกิริยานั้นจะเกี่ยวข้องกับการดูดซับเชิงเคมี (Chemical adsorption หรือ Chemisorption) เสมอ ซึ่งเป็นการเกิดพันธะเคมีระหว่างโมเลกุลของสารตั้งต้นกับผิวหน้าของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นของแข็งในที่นี้จะเรียกโมเลกุลของสารตั้งต้นว่า ตัวถูกดูดซับ (Adsorbate) และเรียกตัวเร่งปฏิกิริยาของแข็งว่า ตัวดูดซับ (Adsorbent)

4. การเกิดปฏิกิริยาบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา (Surface reaction) โมเลกุลของสารตั้งต้นที่ถูกดูดซับนั้นจะทำปฏิกิริยากับโมเลกุลของสารตั้งต้นอีก โมเลกุลหนึ่งที่ถูกดูดซับและอยู่ข้างเคียงหรือทำปฏิกิริยากับโมเลกุลของสารตั้งต้นอีกโมเลกุลหนึ่งที่มาจากวัฏภาคของแก๊ส

5. การคายออก (Desorption) ของผลิตภัณฑ์จากผิวหน้าของตัวเร่งปฏิกิริยา ผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นจะหลุดออกจากผิวหน้าของตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งเป็นการเปลี่ยนแปลงทางเคมีขั้นสุดท้าย

6. การแพร่ของผลิตภัณฑ์จากภายในรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยาไปยังบริเวณปากของรูพรุนที่พื้นผิวภายนอก ขั้นตอนนี้เป็นกระบวนการย้อนกลับของขั้นที่ 2 ยกเว้นสารที่แพร่ออกมาเป็นผลิตภัณฑ์ไม่ใช่สารตั้งต้น

7. การถ่ายเทมวลภายนอกของผลิตภัณฑ์จากพื้นผิวภายนอกไปยังของไหล (Bulk fluid) ผลิตภัณฑ์จะแพร่ออกสู่วัฏภาคของแก๊ส ขั้นตอนนี้เป็นกระบวนการย้อนกลับของขั้นที่ 1 ยกเว้นสารที่แพร่ออกมาเป็นผลิตภัณฑ์ไม่ใช่สารตั้งต้น

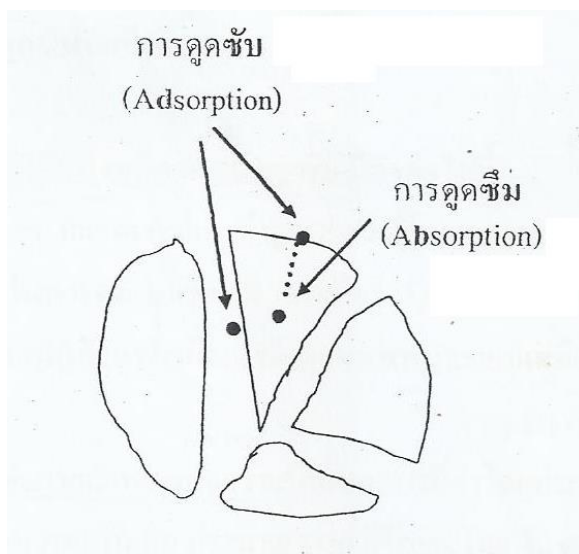


รูปที่ 2.8 ขั้นตอนในการเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธุ์ ตัวเลขในรูปแทนแต่ละขั้นตอนของกลไกในการเร่งปฏิกิริยา ส่วน A แทนสารตั้งต้นชนิด A และ B แทนสารผลิตภัณฑ์ชนิด B [15]

2.15 ปรากฏการณ์การดูดซับ (Adsorption Phenomena) [16]

การเร่งปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาเกิดขึ้นได้ เนื่องจากการดูดซับของสารตั้งต้นบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา ปรากฏการณ์การดูดซับ และการคายออก มีความสำคัญอย่างยิ่งต่อกลไกของการเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธุ์

เมื่อโมเลกุลหรืออะตอมของสารตั้งต้นที่เป็นแก๊สหรือของเหลว สัมผัสกับตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นของแข็ง จะเกิดการดูดซับของโมเลกุลต่างๆ กับพื้นผิวของสารที่เป็นของแข็ง ณ ตำแหน่งกัมมันต์ เพื่อให้โมเลกุลเหล่านี้สามารถเกิดปฏิกิริยาต่อไป เช่นเดียวกับการเกิดสารประกอบเชิงซ้อนของตัวเร่งปฏิกิริยาแบบเอกพันธุ์ เนื่องจากการเคลื่อนย้ายอิเล็กตรอนระหว่างตัวเร่งปฏิกิริยากับสารตั้งต้น เราเรียกโมเลกุลหรืออะตอมของสารในวัฏภาคแก๊สนี้ว่า ตัวถูกดูดซับ ส่วนสารที่เป็นของแข็งจะเรียกว่า ตัวดูดซับ ในกรณีถ้าตัวถูกดูดซับไม่ได้หยุดนิ่งที่พื้นผิวเท่านั้น แต่สามารถแพร่เข้าไปสู่ภายในเนื้อของตัวดูดซับ จะเรียกปรากฏการณ์นี้ว่า การดูดซึม



รูปที่ 2.9 ภาพการดูดซับและการดูดซึม [15]

2.16 ชนิดของการดูดซับ [16]

การดูดซับสามารถแบ่งตามความแตกต่างของแรงดึงดูดที่เกิดขึ้นได้เป็น 2 ชนิด คือ การดูดซับเชิงกายภาพ (Physical adsorption หรือ physisorption) และการดูดซับเชิงเคมี

2.17 การดูดซับเชิงกายภาพ [16]

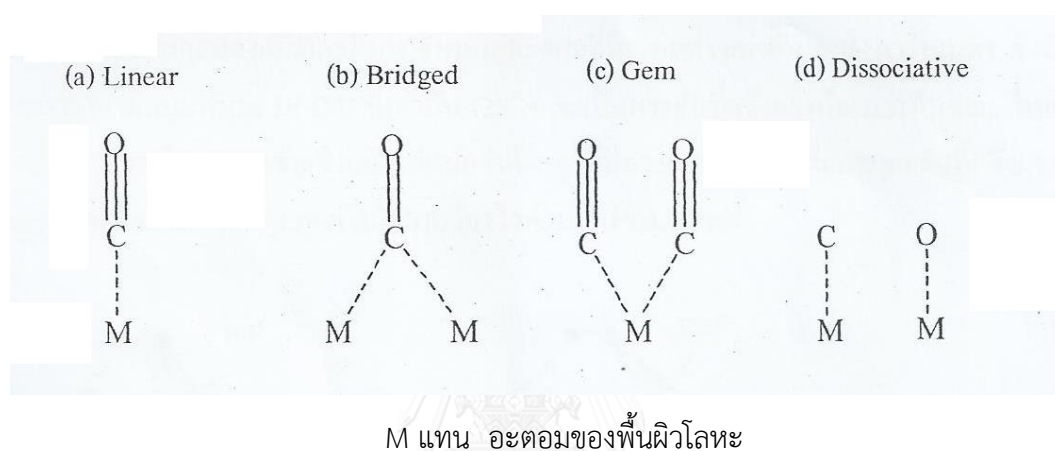
แรงดึงดูดที่เกิดขึ้นในการดูดซับเชิงกายภาพระหว่างตัวดูดซับกับตัวถูกดูดซับเป็นแรงดึงดูดแบบแวนเดอร์วาลส์ (Van der waals) ซึ่งเป็นการดูดซับที่ไม่แข็งแรง แรงนี้รวมถึงแรงดึงดูดระหว่างประจุ (Electrostatic attraction) ซึ่งเกิดจากแรงกระทำของความเป็นขั้วถาวร (Dipole moment) ของโมเลกุล และรวมถึงแรงดึงดูดจากการเหนี่ยวนำของโมเลกุลจนสามารถเกิดเป็นขั้ว เนื่องจากจากการกระจายความหนาแน่นของอิเล็กตรอน (Electron density) ซึ่งเป็นแรงที่เกิดขึ้นระหว่างอะตอมหรือโมเลกุลที่ไม่มีขั้ว แรงนี้เรียกว่า แรงดึงดูดของขั้วเหนี่ยวนำ (Induced dipolar attraction) แรงเหล่านี้จะเกิดขึ้นระหว่างอะตอมหรือโมเลกุลทำให้เกิดแรงดึงดูดทางกายภาพที่บริเวณพื้นผิว และโมเลกุลจะไม่มีเปลี่ยนแปลงทางเคมี

2.18 การดูดซับเชิงเคมี [16]

แรงดึงดูดที่เกิดขึ้นในการดูดซับเชิงเคมีระหว่างตัวดูดซับกับตัวถูกดูดซับเป็นการเกิดพันธะเคมี ซึ่งเป็นการดูดซับที่แข็งแรง

2.19 การดูดซับของโมเลกุลบนพื้นผิว [16]

โมเลกุลที่เกิดปฏิกิริยาบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นของแข็งนั้น เป็นการดูดซับเชิงเคมี ดังนั้นการศึกษาเกี่ยวกับพื้นผิวของโลหะและปฏิกิริยาบนพื้นผิวโลหะจึงเป็นองค์ความรู้พื้นฐานที่สำคัญ ซึ่งปัจจัยที่มีผลต่อชนิดและความแข็งแรงของการดูดซับเชิงเคมีมักจะขึ้นอยู่กับโครงสร้างของแก๊สและพื้นผิวของแข็ง โครงสร้างทางอิเล็กทรอนิกส์ของแก๊สและพื้นผิวของแข็ง และอุณหภูมิ ตัวอย่างเช่น การดูดซับเชิงเคมีของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์บนโลหะนิกเกิลคาร์บอนมอนอกไซด์อาจจะทำพันธะกับอะตอมของโลหะได้หลายแบบดังนี้



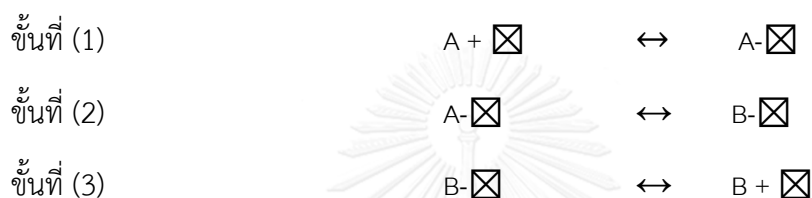
รูปที่ 2.10 ตัวอย่างลักษณะการดูดซับเชิงเคมีของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์บนโลหะนิกเกิล [16]

ลักษณะอิทธิพลของสมบัติทางเคมีของตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีต่อปฏิกิริยาจำแนกเป็น 2 ประเภท [16] ได้แก่

1. ปฏิกิริยาที่อ่อนไหวต่อโครงสร้าง (Structure-sensitive reaction) เป็นปฏิกิริยาที่กัมมันตภาพจำเพาะหรือจำนวนการผิวนเวียน (Turnover number) แปรตามขนาด รูปร่าง และพื้นที่ผิวของโลหะกัมมันต์บนตัวเร่งปฏิกิริยาหรือโครงสร้าง รวมทั้งการจัดเรียงอะตอมบนพื้นผิวของตำแหน่งกัมมันต์ หากโลหะกัมมันต์เกิดการเปลี่ยนแปลง เช่น เกิดการรวมตัวกับตัวรองรับหรือองค์ประกอบอื่นเกิดเป็นสารประกอบใหม่ ความไม่สมบูรณ์ของผลึก หรือพอยซอนิง (Poisoning) จะส่งผลให้กัมมันตภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาเปลี่ยนแปลงไป
2. ปฏิกิริยาที่ไม่อ่อนไหวต่อโครงสร้าง (Structure-insensitive reaction) เป็นปฏิกิริยาที่กัมมันตภาพจำเพาะแปร ตามปริมาณของตำแหน่งกัมมันต์เท่านั้น ดังนั้นปฏิกิริยาที่อ่อนไหวต่อโครงสร้างต้องใช้ความระมัดระวังในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยามากกว่าเพื่อให้ได้ผลึกโลหะกัมมันต์ที่มีโครงสร้างทางเคมีตามต้องการ งานวิจัยหลายชิ้นชี้ให้เห็นว่า ไฮโดรจิเนชัน

บนโลหะส่วนใหญ่จัดเป็นปฏิกิริยาที่ไม่อ่อนไหวต่อโครงสร้าง แต่ปฏิกิริยาที่เกี่ยวข้องกับการสลายพันธะของสารไฮโดรคาร์บอน เช่น ไฮโดรจิโนโลสิสและไอโซเมโรเซชันเชิงโครงสร้าง (Skeletal isomerization) เป็นปฏิกิริยาที่อ่อนไหวต่อโครงสร้าง

กัมมันตภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาในการเร่งปฏิกิริยาหนึ่งๆยังถูกกำหนดด้วยปัจจัยทางเทอร์โมไดนามิกส์ (Thermodynamic effects) ซึ่งเกี่ยวข้องกับความแข็งแรงของพันธะเคมีในการดูดซับโมเลกุลสารตั้งต้นบน ตำแหน่งกัมมันต์ของตัวเร่งปฏิกิริยาและการเกิดสารมัธยันตร์เชิงซ้อนบนพื้นผิว (Surface-complex intermediate) ที่ง่ายต่อการทำปฏิกิริยาเป็นผลิตภัณฑ์ กระบวนการที่เกิดขึ้นแสดงด้วยปฏิกิริยาเคมีอย่างง่ายได้ดังนี้ [15]



ซึ่ง \square หมายถึงตำแหน่งกัมมันต์

โมเลกุลสารตั้งต้น A ถูกดูดซับบนตำแหน่งกัมมันต์ในขั้นที่ 1 และเกิดปฏิกิริยาให้ได้ผลิตภัณฑ์ B ดังในขั้นตอนที่ 2 ดังสมการ และโมเลกุลของผลิตภัณฑ์ B คายจากตำแหน่งกัมมันต์ในขั้นที่ 3 ถ้าพันธะเคมีที่เกิดขึ้นระหว่างสารตั้งต้นและตำแหน่งกัมมันต์ค่อนข้างอ่อนหรือความร้อนในการดูดซับต่ำ โมเลกุลสารตั้งต้นอาจหลุดออกจากพื้นผิวก่อนทำปฏิกิริยา แต่ถ้าพันธะเคมีในขั้นตอน 1 แข็งแรงเกินไป ปฏิกิริยาเคมีในขั้นตอนที่ 2 จะเกิดได้ช้า นอกจากนี้หากโมเลกุลผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นถูกดูดซับบนตำแหน่งกัมมันต์ด้วยพันธะเคมีที่แข็งแรงจะเกิดปัญหาการคายผลิตภัณฑ์ออกจากตำแหน่งกัมมันต์ และตำแหน่งกัมมันต์ไม่สามารถคืนสภาพเพื่อกลับมาเร่งปฏิกิริยาใหม่ สำหรับปฏิกิริยาหนึ่งๆความสัมพันธ์ระหว่างความร้อน

สภาพกรดมีบทบาทสำคัญในปฏิกิริยาและกระบวนการที่เกี่ยวข้องกับการเปลี่ยนโครงสร้างของสารไฮโดรคาร์บอนโดยเฉพาะอย่างยิ่งในอุตสาหกรรมปิโตรเลียม ตำแหน่งกรดที่อยู่ในตัวรองรับชนิดโลหะออกไซด์ ซีโอไลต์และเรซินชนิดกรดมีส่วนร่วมในการเร่งปฏิกิริยาที่ต้องการกรด เช่น ไฮโดรจิโนโลสิส ไอโซเมโรเซชัน แอลคิลเลชัน และโอลิโกเมโรเซชัน เป็นต้น โดยผ่านการสร้างสารมัธยันตร์ชนิดคาร์บอนเนียมไอออน (Carbonium ion) ตำแหน่งกรดแบ่งออกเป็น 2 ชนิด ได้แก่ ตำแหน่งกรดบรอนสเตดและตำแหน่งกรดลิวอิส ในสภาพปกติพื้นผิวของโลหะออกไซด์มีหมู่ไฮดรอกซิล (-OH) เชื่อมพันธะกับอะตอมโลหะ (M) ทำหน้าที่เป็นตำแหน่งกรดบรอนสเตด โดยแตกตัวให้โปรตอน $M-OH \rightarrow M-O^- + H^+$ อะตอมโลหะบางชนิดมีโครงสร้างพันธะได้มากกว่าหนึ่งรูปแบบ เช่น Al^{3+} ซึ่งพบได้

ทั้งพันธะสาม (Three coordination) และพันธะสี่ (Four coordination) จึงแสดงทั้งสภาพกรด ลิวอิส และบรอนสเตด ทำให้มีความสามารถในการรับอิเล็กตรอนและการให้โปรตอน [16]

การแทรกโลหะออกไซด์อีกชนิดหนึ่งที่มีสภาพเบส (Basic oxide, B) หรือโลหะที่มีวาเลนซ์ อิเล็กตรอนต่างกันเข้าไปในโครงสร้างของโลหะออกไซด์จะช่วยดึงอิเล็กตรอนจากอะตอมออกซิเจนที่ เชื่อมพันธะกับอะตอมโลหะเดิม ส่งผลให้หมู่ไฮดรอกซิลแตกตัวให้โปรตอนง่ายขึ้นและสภาพกรดสูงขึ้น $M-(OH)-B \rightarrow M-O^- -B + H^+$ ตัวอย่างของโลหะออกไซด์ผสมที่มีสภาพกรดบรอนสเตด เช่น SiO_2-MgO , Al_2O_3-MgO , $SiO_2-Al_2O_3$, $P_2O_5-Al_2O_3$, SiO_2-ZrO_2 เป็นต้น หรือแม้แต่ออกไซด์ผสมของโลหะ ที่มีวาเลนซ์อิเล็กตรอนเท่ากัน เช่น $B_2O_3-Al_2O_3$ ก็แสดงสภาพกรดได้เนื่องจากความแตกต่างของค่า อิเล็กโตรเนกาติวิตี (Electronegativity) ของโลหะแต่ละชนิด [16]

เครื่องปฏิกรณ์สำหรับกระบวนการเชิงเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธุ์มีหลายรูปแบบ การเลือกใช้ ต้องคำนึงถึงสถานะของสารตั้งต้น (แก๊สและหรือของเหลว) จลนพลศาสตร์ และเทอร์โมไดนามิกส์ ของปฏิกิริยา รวมทั้งสมรรถนะ และลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยา [16]

1. เครื่องปฏิกรณ์แบบเบตนิ่ง (Fixed bed reactor) ใช้ได้กับสารตั้งต้นที่มีสถานะแก๊สและ ของเหลว แบ่งออกเป็นสองประเภท ได้แก่ แบบผ่านเบตครั้งเดียว (Single pass) โดยสารตั้งต้นจะถูกป้อนเข้าด้านหนึ่งของเครื่องปฏิกรณ์ ส่วนผลิตภัณฑ์ไหลออกด้านตรง ข้าม เหมาะสำหรับปฏิกิริยาที่มีการเปลี่ยนสูง และแบบเวียนซ้ำ (Recycle) สำหรับ ปฏิกิริยาที่มีการเปลี่ยนต่ำ สารตั้งต้นที่ไม่ทำปฏิกิริยาจะถูกแยกออกจากผลิตภัณฑ์ และ ถูกป้อนกลับเข้าเครื่องปฏิกรณ์เพื่อทำปฏิกิริยาอีกครั้ง ตัวเร่งปฏิกิริยาควรผ่านการขึ้นรูป เพื่อให้มีช่องว่างระหว่างอนุภาคเพียงพอที่จะทำให้สารตั้งต้นไหลผ่านไปได้ อนุภาคตัวเร่ง ปฏิกิริยาที่ละเอียดเกินไปก่อให้เกิดความดันสูญเสียภายในเครื่องปฏิกรณ์ ทำให้ต้องเพิ่ม แรงดันขับสารให้ไหลผ่านเบตมากขึ้น นอกจากนี้ความดันสูญเสียมีค่าเพิ่มขึ้นตามอัตรา การไหลและความสูงของเบต
2. เครื่องปฏิกรณ์แบบหลายท่อ (Multi-tubular reactor) เหมาะสำหรับปฏิกิริยาที่ ต้องการประสิทธิภาพการถ่ายโอนความร้อนสูง ซึ่งมีการดูดหรือคายความร้อนมาก ภายในเครื่องปฏิกรณ์ประกอบด้วยท่อที่มีเส้นผ่านศูนย์กลางขนาดเล็กหลายท่อ แต่ละท่อ บรรจุตัวเร่งปฏิกิริยาและล้อมรอบด้วยสารหล่อเย็น (Coolant)
3. เครื่องปฏิกรณ์แบบฟลูอิดิซเบต (Fluidized bed reactor) มีประสิทธิภาพการถ่ายโอน มวลและความร้อนสูง ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีอนุภาคเล็กและขนาดสม่ำเสมอ (ส่วนใหญ่ เป็นทรงกลม) มีการป้อนแก๊สดังกลางที่มีความเร็วสูงเข้าทางด้านล่างของเครื่องปฏิกรณ์

ผ่านชั้นตัวเร่งปฏิกิริยาเพื่อให้เกิดความปั่นป่วนในลักษณะคล้ายเดือด เหมาะสำหรับปฏิกิริยาที่มีการเปลี่ยนสูงและคายความร้อนมากหรือมีข้อจำกัดการถ่ายโอนมวล

4. เครื่องปฏิกรณ์แบบแบตช์ (Batch reactor) ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีขนาดอนุภาคเล็กหรือเป็นผง โดยแขวนลอยอยู่ในสารตั้งต้นที่เป็นของเหลว ของผสมในระบบถูกปั่นกวาดด้วยใบพัด เมื่อได้การเปลี่ยนของสารตั้งต้นสูงแล้วจึงแยกผลิตภัณฑ์ออกมา เหมาะสำหรับกระบวนการที่ผลิตสารปริมาณน้อย เช่น อุตสาหกรรม กรณีที่ระบบมีสารตั้งต้นทั้งแก๊สและของเหลว เครื่องปฏิกรณ์ต้องเป็นระบบปิดมิดชิด เรียกเครื่องปฏิกรณ์แบบนี้ว่า ออโตคลอฟ (Autoclave)
5. เครื่องปฏิกรณ์แบบเบตหยด (Trickle bed reactor) ใช้สำหรับปฏิกิริยาที่สารตั้งต้นมีทั้งสถานะแก๊สและของเหลวทำปฏิกิริยากัน ภายในคอลัมน์ของเครื่องปฏิกรณ์บรรจุด้วยปฏิกิริยาที่ผ่านการขึ้นรูป สารตั้งต้นสถานะของเหลวถูกหยดจากด้านบนของคอลัมน์ผ่านเบตของตัวเร่งปฏิกิริยาลงมา ซึ่งไหลสวนทาง (Counter-Current) กับสารตั้งต้นสถานะแก๊สที่ป้อนเข้าทางด้านล่างของคอลัมน์ หรือสารตั้งต้นทั้งสองสถานะถูกผสมและป้อนผ่านเบตของตัวเร่งปฏิกิริยาทางเดียวกัน (Co-current) สารตั้งต้นที่ไม่ทำปฏิกิริยาจะถูกป้อนกลับเข้าเครื่องปฏิกรณ์หลังจากแยกผลิตภัณฑ์ออกแล้ว

2.20 ตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ (Zeolite) [16]

ซีโอไลต์ เป็นออกไซด์ผสมของซิลิกอนและอะลูมิเนียมหรือสารประกอบอะลูมิโนซิลิเกต (Aluminosilicates) ที่มีการจัดเรียงตัวของหน่วยพื้นฐาน $[\text{SiO}_4]^{4-}$ และ $[\text{AlO}_4]^{5-}$ และทรงสี่หน้า (Tetrahedron) เชื่อมต่อกันในรูปแบบต่างๆ อย่างเป็นระเบียบผ่านอะตอมออกซิเจน เกิดเป็นโครงสร้างสามมิติที่มีโครงร่างผลึก (Framework) และขนาดรูพรุนแน่นอน พื้นผิวของซีโอไลต์มีประจุลบที่เกิดจากอะลูมิเนียมทรงสี่หน้าที่แทรกในโครงผลึกของซิลิเกต ซึ่งจะถูกลดด้วยไอออนประจุบวก เช่น โซเดียมไอออน (Na^+) และน้ำ ทำให้ซีโอไลต์มีสมบัติการแลกเปลี่ยนไอออนประจุบวกที่ดี ความชื้น รูพรุนของซีโอไลต์เป็นรูพรุนขนาดเล็กที่มีเส้นผ่านศูนย์กลางน้อยกว่า 10 อังสตรอม ซีโอไลต์จึงจัดเป็นโมเลกุลาร์ซีฟ (Molecular sieves) ชนิดหนึ่งที่แสดงสมบัติการคัดกรองโมเลกุลแก๊สและของเหลวที่มีขนาดเล็ก นอกจากนี้ยังมีพื้นที่ผิวและปริมาตรรูพรุนสูง (ประมาณ 500 ตารางเมตรต่อกรัม) สามารถใช้งานด้านการดูดซับและการเร่งปฏิกิริยา

สูตรโครงสร้างทั่วไปของซีโอไลต์ คือ $M_{x/n}[(\text{AlO}_2)_x(\text{SiO}_2)_y] \cdot w\text{H}_2\text{O}$ ภายในวงเล็บแสดงองค์ประกอบของซิลิกอนและอะลูมิเนียมออกไซด์ในเซลล์หน่วยของผลึกซีโอไลต์ ทุกๆอะตอมของ

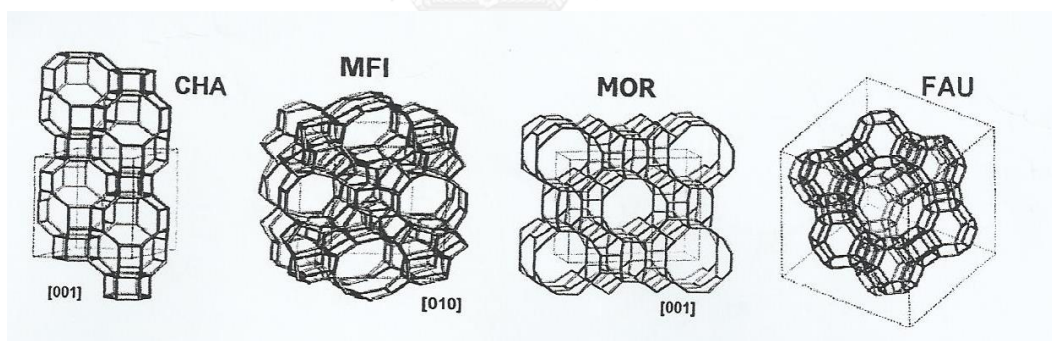
อะลูมิเนียมที่แทรกในโครงผลึกของซีโอไลต์จะทำให้เกิดประจุลบขึ้นหนึ่งประจุต่ออะลูมิเนียมหนึ่งอะตอม

โดย M คือ ไอออนประจุบวกที่มีจำนวนประจุเท่ากับ

n คือ ตัวคูณประจุลบโครงสร้างซีโอไลต์ เช่น Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+}

w คือ จำนวนโมลของน้ำภายในรูพรุนของซีโอไลต์

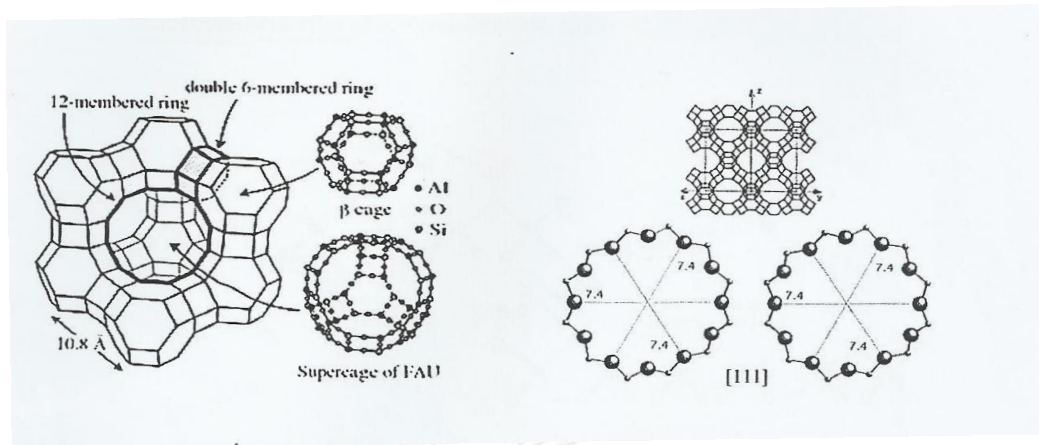
การจำแนกซีโอไลต์ทำได้หลายแบบขึ้นกับเกณฑ์ที่ใช้ เช่น พิจารณาจากแหล่งกำเนิดของซีโอไลต์ซึ่งแบ่งออกเป็น 2 ประเภท ได้แก่ ซีโอไลต์ที่พบได้ในธรรมชาติ และซีโอไลต์สังเคราะห์ หรือพิจารณาจากอัตราส่วนโดยโมลของซิลิกอนต่ออะลูมิเนียม (Si/Al molar ratio) ซึ่งแบ่งออกเป็น 3 ประเภท ได้แก่ ซีโอไลต์ที่มีอัตราส่วนซิลิกอนต่ออะลูมิเนียมต่ำ ($1 < \text{Si/Al} < 2$) ปานกลาง ($2 < \text{Si/Al} < 5$) และสูง ($\text{Si/Al} > 5$) อย่างไรก็ตาม การจำแนกประเภทของซีโอไลต์ตามวงออกซิเจน (Oxygen-membered rings) ที่ล้อมรอบรูพรุนเป็นเกณฑ์ที่ยอมรับกันอย่างกว้างขวาง ซึ่งแบ่งออกได้เป็น 3 ประเภท ได้แก่ ซีโอไลต์ที่มีโครงสร้างรูพรุนประกอบด้วยวงออกซิเจนชนิด 8, 10 และ 12 อะตอมออกซิเจน หรือเรียกว่า ซีโอไลต์รูพรุนขนาดเล็ก ซีโอไลต์รูพรุนขนาดกลาง และซีโอไลต์รูพรุนขนาดใหญ่



รูปที่ 2.11 โมเดลโครงร่างผลึกของซีโอไลต์ชนิดต่างๆ [16]

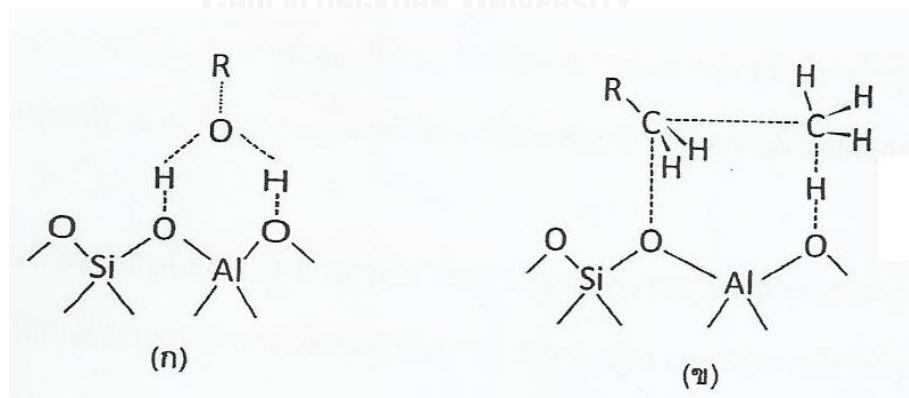
ตัวอย่างโมเดลโครงร่างผลึกของซีโอไลต์ที่ใช้ในอุตสาหกรรมดังรูปที่ 2.11 โดยแต่ละมุมเป็นตำแหน่งของอะตอมซิลิกอนหรืออะลูมิเนียม เส้นตรงที่เชื่อมต่อกันแทนด้วยอะตอมของออกซิเจน โครงร่างผลึกแต่ละชนิดของซีโอไลต์เรียกแทนด้วย Framework type code ซึ่งแสดงเป็นอักษรภาษาอังกฤษตัวพิมพ์ใหญ่สามตัวตามระบบ IUPAC Commission on Zeolite Nomenclature เช่น FAU เป็นโครงร่างผลึกของซีโอไลต์กลุ่มฟุจาไซต์ (Faujasite) เช่น ซีโอไลต์ชนิด Y (Linde type Y) ซีโอไลต์ชนิด X (Linde type X) และ USY (Ultrastable Y) ซึ่งมีเซลล์หน่วยแบบลูกบาศก์ (Cubic) มีรูพรุนขนาด 7.4 อังสตรอม \times 7.4 อังสตรอม เชื่อมถึงกันในแนวแกนทั้งสามมิติ (Three-

dimensional channels) ทำให้เกิดโพรงขนาดใหญ่ (Supercage) ที่มีเส้นผ่านศูนย์กลางประมาณ 12 อังสตรอม จนถึงในปัจจุบันชนิดของโครงสร้างผลึกของซีโอไลต์มีมากถึง 213 ชนิด

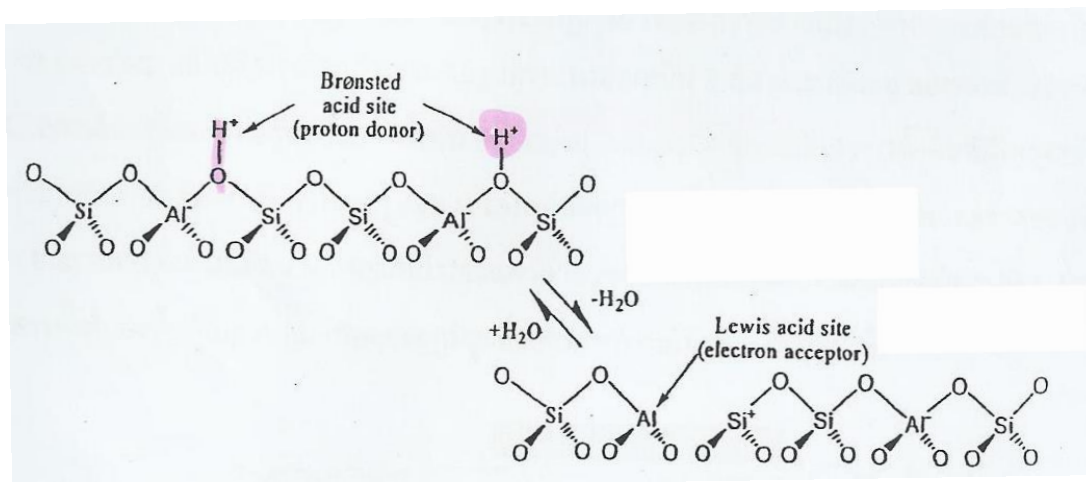


รูปที่ 2.12 ซีโอไลต์ชนิดฟูจาไซต์ FAU (Faujasite) [16]

เมื่อซีโอไลต์เกิดการแลกเปลี่ยนไอออนประจุบวกกับโปรตอน ซีโอไลต์จะแสดงสภาพเป็นกรด ตำแหน่งของกรดที่เกิดขึ้นเรียกว่า Bridging hydroxyl group หรือตำแหน่งของกรดบรอนสเตดมี โครงสร้าง $\equiv\text{Si-OH-Al}\equiv$ ซึ่งเป็นตำแหน่งกรดที่มีความแรงของกรดสูง สามารถเร่งปฏิกิริยา ดีไฮเดรชันของแอลกอฮอล์ การเปลี่ยนเมทานอลเป็นแกโซลีน เอสเทอร์ฟิเคชันของกรดไขมัน การแตกสลายไฮโดรคาร์บอน ไอโซเมอไรเซชัน และแอลคิเลชัน โดยมีกลไกการเกิดปฏิกิริยาผ่าน โครงสร้างแบบไบเดนเทต (Bidentate species) บนพื้นผิว ดังรูปที่ 2.13



รูปที่ 2.13 โครงสร้างแบบไบเดนเทต (Bidentate species) ของ (ก) แอลกอฮอล์ และ (ข) ไฮโดรคาร์บอนบนตำแหน่งกรดบรอนสเตดของซีโอไลต์ [16]



รูปที่ 2.14 โครงสร้างของตำแหน่งกรดของซีโอไลต์ เนื่องจากการสูญเสียหมู่ไฮดรอกซิลด้วยความร้อน [16]

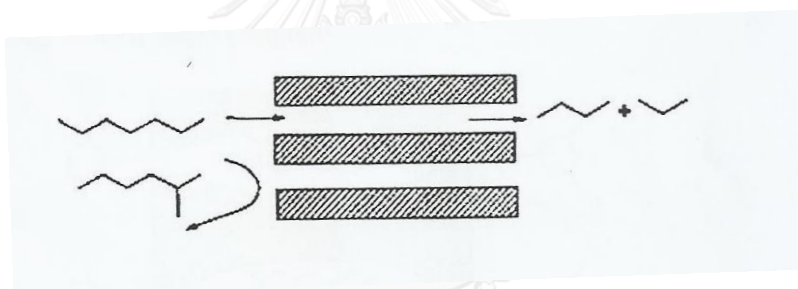
จากรูปที่ 2.14 แสดงโครงสร้างของซีโอไลต์ที่เมื่อมีการเผาหรือผ่านการใช้งานซีโอไลต์ที่อุณหภูมิสูงจะเกิดปฏิกิริยาสูญเสียหมู่ไฮดรอกซิล จากโครงผลึกในรูปของน้ำ เกิดอะลูมิเนียมที่เชื่อมพันธะกับอะตอมออกซิเจนเพียงสามแขน (Three fold-coordinated aluminum) ดังรูปที่ 2.14 อะลูมิเนียมที่มีการจัดเรียงอะตอมเช่นนี้ขาดอิเล็กตรอน (Electron-deficient aluminum) จึงประพฤติตัวเป็นตำแหน่งกรดลิวอิส

นอกจากการพิจารณาโครงร่างผลึกและขนาดรูพรุนของซีโอไลต์แล้ว การนำซีโอไลต์ชนิดหนึ่งมาใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดกรดต้องคำนึงถึงสมบัติความเป็นกรด (Acidic properties) ของซีโอไลต์ชนิดนั้น ซึ่งประกอบด้วย 3 ส่วน [16] ได้แก่

1. ชนิดของตำแหน่งกรด (Type of acid sites) แบ่งได้ตามชนิด ได้แก่ ตำแหน่งกรดชนิดบรอนสเตด ตำแหน่งกรดชนิดลิวอิส และหมู่ซิลานอล (Silanol group) ที่มีโครงสร้างแบบ $\equiv\text{Si}-\text{OH}$ ซึ่งเกิดจากตำหนิ (Defect) ของโครงผลึกซีโอไลต์
2. ปริมาณตำแหน่งกรด (Amount of acid sites) ขึ้นกับจำนวนอะตอมอะลูมิเนียมที่อยู่ในโครงร่างผลึกของซีโอไลต์หรือพิจารณาจากอัตราส่วนของ Si/Al ตามทฤษฎีอะลูมิเนียมหนึ่งอะตอมทำให้เกิดตำแหน่งกรดบรอนสเตดหรือลิวอิสหนึ่งตำแหน่ง
3. ความแรงของตำแหน่งกรด (Strength of acid site) แปรตามความสามารถในการให้โปรตอนของตำแหน่งกรดบรอนสเตดหรือการรับอิเล็กตรอนของตำแหน่งลิวอิส หมู่ซิลานอลมีความแรงกรดน้อยที่สุดเนื่องจากโปรตอนสร้างพันธะโควาเลนต์กับอะตอมออกซิเจน

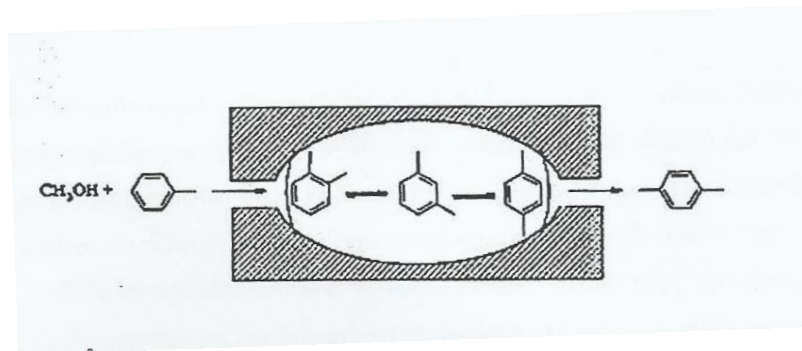
โครงสร้างรูพรุนที่มีขนาด และมิติที่แน่นอนตลอดทั้งโครงสร้างผลึกของซีโอไลต์ทำให้เกิดสมบัติการเลือกจำเพาะต่อรูปทรง (Shape-selective properties) ซีโอไลต์จึงสามารถจำกัดโครงสร้างขนาด และชนิดของสารผลิตภัณฑ์ให้อยู่ในช่วงแคบ ซึ่งเป็นประโยชน์อย่างยิ่งในงานด้านการเร่งปฏิกิริยาที่ต้องการเลือกจำเพาะต่อผลิตภัณฑ์สูง (High selectivity to product) สมบัติการเลือกจำเพาะต่อรูปทรงแบ่งออกเป็น 3 ลักษณะ [16]

1. การเลือกจำเพาะต่อรูปทรงสารตั้งต้น (Reactant shape selectivity) สารตั้งต้นที่มีโครงสร้างและขนาดโมเลกุลเล็กกว่าหรือใกล้เคียงกับขนาดรูพรุนของซีโอไลต์จะสามารถแพร่เข้าไปภายในโครงสร้างของซีโอไลต์และเกิดปฏิกิริยา ขณะที่สารตั้งต้นที่มีขนาดใหญ่เกินไป จะแพร่ผ่านรูพรุนของซีโอไลต์ไม่ได้ดังรูปที่ 2.15 อย่างไรก็ตามการแพร่ของสารตั้งต้นยังขึ้นอยู่กับอุณหภูมิ ซึ่งเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นการแพร่ภายในรูพรุนจะเกิดขึ้น



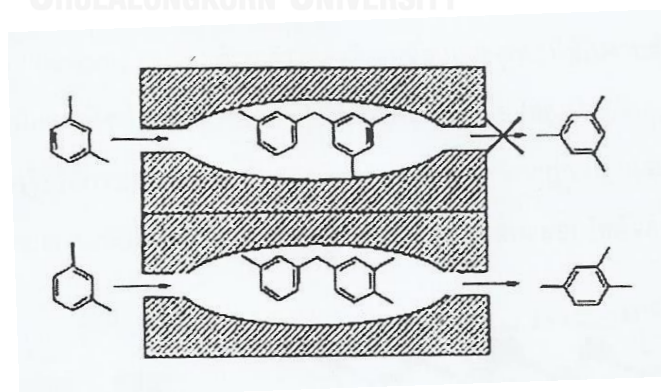
รูปที่ 2.15 การเลือกจำเพาะต่อรูปทรงสารตั้งต้นของซีโอไลต์ในการแตกสลายเฮปเทน [16]

2. การเลือกจำเพาะต่อรูปทรงผลิตภัณฑ์ (Product shape selectivity) สำหรับปฏิกิริยาที่เกิดผลิตภัณฑ์ได้มากกว่า 1 ชนิด เช่น เมทิลเลชันของโทลูอีน (Methylation of toluene) บนซีโอไลต์ ZSM-5 ดังรูปที่ 2.16 จากความเป็นไปได้ทางเทอร์โมไดนามิกส์พาราไซลีน (p-xylene) เป็นไอโซเมอร์ที่เกิดได้ยากที่สุดแต่เนื่องจากโครงสร้างมีความเกะกะน้อยกว่าจึงแพร่ออกจากรูพรุนของซีโอไลต์ได้เร็วกว่าไซลีนอีกสองชนิดที่เกิดขึ้นในรูพรุนจะถูกเปลี่ยนเป็นพาราไซลีนผ่านปฏิกิริยาไอโซเมอไรเซชัน ทำให้ได้พาราไซลีนเป็นผลิตภัณฑ์หลัก การเลือกจำเพาะต่อรูปทรงผลิตภัณฑ์เป็นสมบัติที่ขึ้นกับขนาดผลึกของซีโอไลต์ เมื่อขนาดผลึกใหญ่ขึ้น ระยะทางในการแพร่จะมากขึ้น การเลือกจำเพาะต่อรูปทรงผลิตภัณฑ์จะสูงขึ้น



รูปที่ 2.16 การเลือกจำเพาะต่อรูปร่างผลิตภัณฑ์ของซีโอไลต์ในปฏิกิริยาเมทิลเลชันของโทลูอิน [16]

3. การเลือกจำเพาะต่อรูปร่างสถานะแทรนซิชัน (Transition-state shape selectivity) ขนาดช่องว่างภายในรูพรุนของซีโอไลต์เป็นปัจจัยหนึ่งที่กำหนดโครงสร้างของสารที่เกิดขึ้น ณ สถานะแทรนซิชัน เช่น ปฏิกิริยา disproportionation ของเมตา-ไซลีน (m-xylene) ซึ่งเกิดผลิตภัณฑ์ไตรเมทิลเบนซีน (Trimethylbenzene) ได้หลายชนิด สถานะแทรนซิชันของการเกิด 1,3,5-ไตรเมทิลเบนซีนต้องใช้พื้นที่ภายในรูพรุนมากกว่า 1,2,4-ไตรเมทิลเบนซีน เมื่อใช้ซีโอไลต์ชนิด FAU เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาจะได้ 1,3,5-ไตรเมทิลเบนซีนเป็นผลิตภัณฑ์หลัก แต่สำหรับซีโอไลต์ชนิดที่มีรูพรุนขนาดเล็กกว่า เช่น MOR จะได้ 1,2,4-ไตรเมทิลเบนซีนในปริมาณที่สูงกว่า ดังรูปที่ 2.17 แสดงการเลือกจำเพาะต่อรูปร่างสถานะแทรนซิชันเป็นสมบัติที่ไม่ขึ้นกับขนาดผลึกของซีโอไลต์



รูปที่ 2.17 การเลือกจำเพาะต่อรูปร่างสถานะแทรนซิชันของซีโอไลต์ในปฏิกิริยา Disproportionation ของเมตา-ไซลีน [16]

2.21 ปฏิกริยาเคมีและแนวทางการเกิดอุณหภูมิจากศาสตร์ในปฏิกริยาเคมีของกระบวนการเปลี่ยนรูปของกลีเซอรอลโดยมีการใช้ตัวเร่งปฏิกริยา [14]

การใช้ตัวเร่งปฏิกริยาแบบวิวิธพันธุ์สามารถช่วยทำให้กลีเซอรอลเกิดการเปลี่ยนรูปให้ได้ผลิตภัณฑ์เร็วขึ้น การเปลี่ยนรูปของกลีเซอรอลผ่านกระบวนการทางความร้อนในระบบที่มีการใช้ตัวเร่งปฏิกริยา (Catalytic processing in glycerol conversion) ได้แก่ ไพโรไลซิส รีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำ การเผาไหม้บางส่วน ออโตเทอร์มัลรีฟอร์มมิง และรีฟอร์มมิงในเฟสของน้ำ [16]

2.22 กระบวนการไพโรไลซิสในระบบที่มีการใช้ตัวเร่งปฏิกริยาวิวิธพันธุ์ [14]

กระบวนการไพโรไลซิสจะแบ่งได้ 3 ประเภท คือ ไพโรไลซิสเร็ว ไพโรไลซิสกลาง และไพโรไลซิสช้า [17] ซึ่งถ้าต้องการกระบวนการไพโรไลซิสเร็ว นั้น จะต้องให้อัตราเร็วของความร้อนกับระบบด้วยอัตราที่เร็วหรือให้มีช่วงเวลาน้อย (Short residence time) เพื่อให้ได้ปริมาณผลิตภัณฑ์ของเหลวในปริมาณมาก และสำหรับกระบวนการไพโรไลซิสช้า (Conventional pyrolysis) เหมาะสำหรับกระบวนการที่ต้องการผลิตภัณฑ์ที่เป็นของแข็ง และสำหรับกระบวนการไพโรไลซิสของกลีเซอรอลเพื่อให้ได้ syngas และผลิตภัณฑ์แก๊สเชื้อเพลิงอื่นๆ ควรจะทำกระบวนการไพโรไลซิสกลางด้วยการให้ช่วงเวลาของการให้ความร้อนประมาณ 1-5 วินาที และอุณหภูมิก็ควรอยู่ในช่วง 600 องศาเซลเซียส

กระบวนการไพโรไลซิสของกลีเซอรอลนั้น จะให้ผลิตภัณฑ์ทั้งที่เป็น แก๊ส ของเหลว และชาร์ ซึ่งงานวิจัยที่ผ่านมา Antal และคณะ [17] ได้ทำการไพโรไลซิสกลีเซอรอลในเฟสของแก๊ส และใช้น้ำในสภาวะยิ่งยวด (Supercritical water) พบว่าผลิตภัณฑ์มัธยันตร์ที่เกิดขึ้นส่วนใหญ่จะเป็นอะโครลีน อะซิเตดไฮดรีด ฟอรัลไฮดรีด ซึ่งการที่ในระบบที่มีความร้อนสูงมากขึ้น ก็จะส่งผลให้สารมัธยันตร์เหล่านี้ กลายเป็นผลิตภัณฑ์แก๊ส อย่างเช่น มีเทน เอทิลีน และ syngas ได้มากขึ้น

Dou และคณะ [18] ได้ทำการเปรียบเทียบสมบัติอุณหพลศาสตร์และจลนพลศาสตร์ของกระบวนการไพโรไลซิสของกลีเซอรอลดิบ และกลีเซอรอลบริสุทธิ์ ซึ่งจากการทดลองพบว่า เมทานอล กรดไขมันอิสระ และน้ำที่มีอยู่กลีเซอรอลดิบมีผลต่อการผลิตผลิตภัณฑ์แก๊ส เช่น คาร์บอนมอนอกไซด์ และไฮโดรเจน นอกจากนี้การเลือกใช้กลีเซอรอลดิบที่ประกอบด้วยกรดไขมัน กรดไขมันจะเข้าไปทำให้เกิดปฏิกริยารีฟอร์มมิงของกลีเซอรอลดิบ ได้ผลิตภัณฑ์ของแข็งในลักษณะที่เหนียวข้น (Tarry residue)

สำหรับข้อเสียของกระบวนการไพโรไลซิสกลีเซอรอลในระบบที่มีการใช้ตัวเร่งปฏิกริยาแบบวิวิธพันธุ์ คือ ผลิตภัณฑ์ของแข็งหรือชาร์จะเข้าไปขัดขวางการปรับสภาพพื้นผิว ในการตัวเร่งปฏิกริยา

กลับมาใช้อีก ดังนั้นในการแก้ไขปัญหานี้ จะใช้หลักการของ Fluid catalytic cracking มาใช้ในกระบวนการไพโรไลซิสของกลีเซอรอล ซึ่งจากงานวิจัยที่ผ่านมา พบว่าการนำกลีเซอรอลดิบที่มีน้ำและน้ำมันดีเซลผสมอยู่มาผ่านกระบวนการไพโรไลซิสให้ได้ผลิตภัณฑ์จำพวกอะโรมาติก และผลิตภัณฑ์แก๊สไฮโดรคาร์บอนเบา รวมทั้ง syn gas จะสามารถช่วยลดจำนวนครั้งของการปรับสภาพพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยการเผาได้ [19]

2.23 ผลงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

Stein และ Antal [20] ได้ศึกษาการทำไพโรไลซิสกลีเซอรอลโดยไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาในไอน้ำ ในช่วงอุณหภูมิ 200-800 องศาเซลเซียส ในเครื่อง Laminar flow reactor พบว่ากลีเซอรอลจะเกิดการสลายตัวได้ คาร์บอนมอนอกไซด์ แอซีเททดีไฮด์ อะโครลีน ซึ่งอะซีเททดีไฮด์และอะโครลีนที่ได้สามารถสลายตัวต่อได้แก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ เอทิลีน มีเทน และไฮโดรเจน ในช่วงอุณหภูมิ 650-700 องศาเซลเซียส

Valliyappan และคณะ [21] ได้ศึกษาตัวแปรที่มีผลต่อการผลิต syngas จากการไพโรไลซิสกลีเซอรอล 5.4 กรัมต่อชั่วโมง ใน tubular reactor ที่มีการบรรจุทราย คิวตซ์ และซิลิกาคาร์ไบด์ และการไหลของแก๊สนำพา (Carrier gas) อย่างไนโตรเจน 30-70 มิลลิลิตรต่อนาที ในช่วงอุณหภูมิ 650-800 องศาเซลเซียส จากการทดลองพบว่าผลิตภัณฑ์แก๊สที่ได้ประกอบด้วย syngas มีเทนและเอทิลีน ประมาณร้อยละ 7-93 3-15 และ 2-12 โดยโมล นอกจากนี้พบว่าอุณหภูมิและอัตราเร็วของแก๊สนำพามีผลต่อผลได้ร้อยละของผลิตภัณฑ์แก๊สอย่าง คาร์บอนมอนอกไซด์ คาร์บอนไดออกไซด์ ไฮโดรเจน มีเทนและเอทิลีน ซึ่งการที่เพิ่มอุณหภูมิ ส่งผลให้ปริมาณของผลิตภัณฑ์แก๊สไฮโดรเจนมีผลได้ร้อยละเพิ่มสูงขึ้นจาก 17 เป็น 48.6 โดยโมล แต่กลับพบว่าแก๊สมีเทน เอทิลีน อีเทน และโพรเพนกลับมีปริมาณลดลง

Fernandez และคณะ [22] ศึกษากระบวนการไพโรไลซิสของกลีเซอรอล 40 มิลลิลิตรต่อชั่วโมง เป็นเวลา 30 นาที ในการทดลองที่มีการใช้ถ่านกัมมันต์ 12 กรัมเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในเครื่องปฏิกรณ์โดยจะใส่ตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยความเร็ว WHSV เท่ากับ 3.33 มิลลิลิตรต่อชั่วโมง-กรัม ในช่วงอุณหภูมิ 400 ถึง 900 องศาเซลเซียส สำหรับถ่านกัมมันต์ที่ได้จากถ่านหินบิทูมัส และไพโรไลซิสที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส สำหรับถ่านกัมมันต์ที่ได้จากกะลามะพร้าว การใช้ถ่านกัมมันต์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในกระบวนการไพโรไลซิส ส่งผลให้ผลิตภัณฑ์แก๊สและซาร์สูงกว่าในกระบวนการไพโรไลซิสที่ไม่มี การใช้ถ่านกัมมันต์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาประมาณร้อยละ 1.4 และ 81.8 โดยน้ำหนักของผลิตภัณฑ์ ในขณะที่ปริมาณผลิตภัณฑ์ซาร์ และแก๊สที่ได้กระบวนการไพโรไลซิสที่ไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาได้ประมาณ

ร้อยละ 0.1 และ 78.4 โดยน้ำหนักของผลิตภัณฑ์ผลิตภัณฑ์แก๊สหลัก ได้แก่ ไฮโดรเจน คาร์บอนมอนอกไซด์ คาร์บอนไดออกไซด์ มีเทน เอทิลีน อีเทน ซึ่งการใช้ถ่านกัมมันต์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาสามารถช่วยให้ผลิตภัณฑ์แก๊สไฮโดรเจนเพิ่มขึ้น การเพิ่มอุณหภูมิในช่วง 400-800 องศาเซลเซียส ส่งผลให้ปริมาณผลิตภัณฑ์แก๊สเพิ่มจากร้อยละ 43 เป็น 84 โดยน้ำหนัก สัดส่วนของแก๊สไฮโดรเจนเพิ่มขึ้น แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ลดลง ในขณะที่แก๊สอื่น เช่น คาร์บอนมอนอกไซด์ มีเทน เอทิลีน และอีเทน จะเกิดปริมาณมากที่สุดในช่วงอุณหภูมิในช่วงอุณหภูมิ 500-700 องศาเซลเซียส

Yoon และคณะ [23] ศึกษาการทำแก๊สซิฟิเคชันของกลีเซอรอลเหลือทิ้งประมาณ 30-50 กิโลกรัมต่อชั่วโมงในช่วงอุณหภูมิ 1,200-1,500 องศาเซลเซียส โดยใช้อากาศหรือออกซิเจนบริสุทธิ์เป็นแก๊สซิฟิเคชันเอเจนต์ (Gasification agent) พบว่าเมื่อใช้ออกซิเจนเป็นแก๊สซิฟิเคชันเอเจนต์ จะให้ค่าความร้อนของผลิตภัณฑ์ syngas ที่สูงกว่าการใช้อากาศเป็นแก๊สซิฟิเคชันเอเจนต์ และพบอีกว่าเมื่อใช้ออกซิเจนเป็นแก๊สซิฟิเคชันเอเจนต์ จะเกิดการเปลี่ยนของคาร์บอน (Carbon conversion) ประมาณร้อยละ 92 และเกิดผลิตภัณฑ์แก๊ส เช่น ไฮโดรเจน คาร์บอนมอนอกไซด์ คาร์บอนไดออกไซด์ และมีเทนเพิ่มขึ้น ประมาณร้อยละ 38-42 39-41 9-15 และ 1-3 โดยปริมาตร

Pathak และคณะ [24] ศึกษาการทำปฏิกิริยาทางเคมีด้วยตัวเร่ง (Catalytic conversion) ของกลีเซอรอล เพื่อผลิตผลิตภัณฑ์สารเคมีเหลวที่มีมูลค่า โดยใช้ตัวเร่งอย่าง HZSM-5 HY ซิลิกา-อะลูมินา และแกรมม่า-อะลูมินา ในช่วงอุณหภูมิ 350-500 องศาเซลเซียส และมีการไหลของแก๊สนำพา 20-50 มิลลิลิตรต่อนาที และมีปริมาตรความเร็วสเปซของน้ำหนักตัวเร่งปฏิกิริยา (Weight hourly space velocity; WHSV) 5.40-21.60 ต่อชั่วโมง ซึ่งจากการทดลองพบว่าขนาดของรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยา มีผลต่อการเปลี่ยนแปลงของกลีเซอรอลและผลิตภัณฑ์ของเหลวที่พบปริมาณสูงสุดประมาณ 83 กรัมต่อ 100 กรัมของกลีเซอรอลตั้งต้น และเมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาซิลิกา-อะลูมินา และแกรมม่า-อะลูมินา พบผลิตภัณฑ์ของเหลว ได้แก่ อะซีทัลดีไฮด์ อะโครลีน พอร์มัลดีไฮด์ และไฮดรอกซีลอะซีโตน เมื่ออุณหภูมิของปฏิกิริยาทางเคมีด้วยตัวเร่งประมาณ 380 องศาเซลเซียส อัตราเร็วของแก๊สนำพา 26 มิลลิลิตรต่อนาที และปริมาตรความเร็วสเปซของน้ำหนักตัวเร่งปฏิกิริยาเท่ากับ 8.68 ต่อชั่วโมง แต่ตัวเร่งปฏิกิริยาอย่าง HY และ HZSM-5 สามารถทำให้กลีเซอรอลเกิดการเปลี่ยนแปลงได้ร้อยละ 100 และ 78.8 โดยน้ำหนัก เนื่องจากเมื่อทำการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคการแทนที่รูพรุนด้วยแก๊สไนโตรเจน พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา HY มีขนาดพื้นที่ผิวสูงและปริมาตรของรูพรุนสูงที่สุดคือประมาณ 625 ± 11 ตารางเมตรต่อกรัม เมื่อเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาอื่นๆ แต่ความเป็นกรดของตัวเร่งปฏิกิริยาก็มีผลต่อการเปลี่ยนแปลงของกลีเซอรอล ซึ่งตัวเร่งปฏิกิริยา HY มีค่าความเป็นกรดที่น้อยกว่าซิลิกา-อะลูมินาและแกรมม่า-อะลูมินา จึงทำให้ HY มีผลต่อการเปลี่ยนแปลงของกลีเซอรอลที่น้อยกว่าการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาซิลิกา-อะลูมินาและแกรมม่า-อะลูมินา โดยผลิตภัณฑ์ของเหลวที่

ตัวเร่งปฏิกิริยา HY สามารถผลิตได้สูงสุด คือ อะซีตอล (Acetol) ที่อุณหภูมิ 425 องศาเซลเซียส และพบผลิตภัณฑ์แก๊ส เช่น คาร์บอนมอนอกไซด์ คาร์บอนไดออกไซด์ มีเทน และไฮโดรคาร์บอน และสามารถพบแก๊สได้มากขึ้น เมื่อเพิ่มอุณหภูมิในปฏิกิริยาทางเคมีด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาจากอุณหภูมิ 350 จนถึง 500 องศาเซลเซียส จะทำให้ปริมาณผลิตภัณฑ์ของแก๊สรวมเพิ่มจาก 0.4 เป็น 13.7 กรัมต่อ 100 กรัมของกลีเซอรอลเริ่มต้น

Delgado และคณะ [25] ศึกษากระบวนการโคไพโรไลซิส (Co-pyrolysis) ของกลีเซอรอลเหลือทิ้งร่วมกับฟางข้าวโพดที่อุณหภูมิ 550 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 นาที และใช้แก๊สฮีเลียมเป็นแก๊สนำพาด้วยอัตราเร็ว 100 มิลลิลิตรต่อนาที พบว่าเมื่อสัดส่วนของฟางข้าวโพดต่อกลีเซอรอลมีมากขึ้นจะทำให้เกิด Carbonaceous residue มากขึ้น และจากการทดลองพบว่านอกจากผลิตภัณฑ์แก๊สหลักอย่าง คาร์บอนมอนอกไซด์ คาร์บอนไดออกไซด์ ไฮโดรเจน และมีเทน แล้วนั้นยังพบแก๊สไนโตรเจน เมื่อมีการที่เพิ่มอัตราส่วนของฟางข้าวโพด และการเพิ่มอัตราส่วนของฟางข้าวโพดนั้นส่งผลทำให้ผลิตภัณฑ์แก๊สที่ได้มีค่าความร้อนที่ลดลง เนื่องจากเกิดแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์จากกระบวนการดีคาร์บอกซิเลชัน (Decarboxylation process) ของเฮมิเซลลูโลส (Hemicellulose) และลิกนิน (Lignin) ในฟางข้าวโพด

เสาวลักษณ์ โมสิกมาศ [26] ศึกษาการแตกตัวเชิงเร่งของกลีเซอรอลเหลือทิ้งที่ได้จากกระบวนการผลิตไบโอดีเซลเพื่อให้เกิดการแตกตัวเป็นเชื้อเพลิงเหลวโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา HZSM-5 และ เหล็กบนถ่านกัมมันต์ ปริมาณร้อยละ 5-20 โดยน้ำหนักของกลีเซอรอล 20 กรัม ในช่วงอุณหภูมิ 380-440 องศาเซลเซียส เวลาของการทำปฏิกิริยา 30-75 นาที พบว่าปัจจัยที่มีผลต่อการแตกตัวของกลีเซอรอล ได้แก่ อุณหภูมิ เวลาในการทำปฏิกิริยา รวมทั้งชนิดและปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งในกระบวนการแปรรูปกลีเซอรอลที่อุณหภูมิ 420 องศาเซลเซียส เวลา 45 นาที ให้ผลิตภัณฑ์น้ำมันสูงสุดร้อยละ 73.11 โดยน้ำหนัก และได้ผลิตภัณฑ์แก๊สและชาร์อีกร้อยละ 21.18 และ 5.71 โดยน้ำหนักของผลิตภัณฑ์ และสำหรับการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็กบนคาร์บอนจะได้ผลิตภัณฑ์แก๊สมากกว่า คือ ร้อยละ 27.89 เมื่อมีการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาร้อยละ 5 โดยน้ำหนักของกลีเซอรอลเหลือทิ้งในกระบวนการแปรรูปกลีเซอรอลที่อุณหภูมิ 420 องศาเซลเซียส เวลา 45 นาที

บทที่ 3

เครื่องมือและวิธีการทดลอง

งานวิจัยนี้เป็นการทดลองเพื่อหาภาวะที่เหมาะสมในการไพโรไลซิสของกลีเซอรอลเหลือทิ้งจากกระบวนการไบโอดีเซล เพื่อให้ได้ผลิตภัณฑ์เชื้อเพลิงแก๊ส และวิเคราะห์ผลิตภัณฑ์แก๊สที่ได้เพื่อหาภาวะของการทดลองที่ให้ร้อยละผลิตภัณฑ์เชื้อเพลิงแก๊สที่มีค่าความร้อนสูงสุด

3.1 เครื่องมือและอุปกรณ์

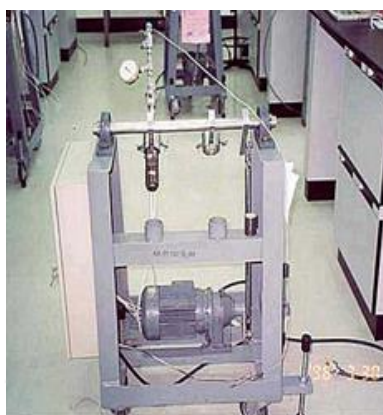
1. เครื่องปฏิกรณ์ขนาดเล็ก (Micro-reactor) ทำจากเหล็กกล้าเหนียวไร้สนิม SS316 ทรงกระบอกปริมาตร 70 มิลลิลิตร ด้านบนมีชุดฝาปิดทำจากสแตนเลสเหนียว มีชุดอุปกรณ์สำหรับอัดแก๊ส และวาล์วนิรภัย สามารถทำการทดลองภายใต้ภาวะที่ทนความร้อนได้ถึง 600 องศาเซลเซียส ความดัน 10 เมกะพาสคัล มีเทอร์โมคัปเปิลด้านบนสำหรับตรวจวัดอุณหภูมิระหว่างทำการทดลอง



รูปที่ 3.1 เครื่องปฏิกรณ์ขนาดเล็กรูปทรงกระบอก

2. ชุดอุปกรณ์ควบคุมอุณหภูมิแบบดิจิตอล (Temperature controller) ทำหน้าที่ควบคุมการจ่ายกระแสจากหม้อแปลงไฟฟ้าไปยังอุปกรณ์ให้ความร้อนและตัดการจ่ายกระแส เมื่อได้อุณหภูมิตามที่กำหนดไว้ มีความสามารถในการควบคุมอุณหภูมิได้ ± 10 องศาเซลเซียส

3. เทอร์โมคัปเปิล (Thermocouple) สำหรับตรวจวัดอุณหภูมิแบบเค (K-type) ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 1.6 มิลลิเมตร
4. ชุดขดลวดความร้อนแบบ injection แรงดัน 220 โวลต์ กำลัง 600 วัตต์
5. ชุดควบคุม เครื่องปฏิกรณ์จะเกิดการแกว่งจากมอเตอร์ขับเคลื่อนแกนหมุน โดยสามารถปรับความเร็วรอบของการแกว่งได้จากชุดควบคุมความเร็ว



รูปที่ 3.2 ชุดการทดลองประกอบด้วยชุดควบคุมอุณหภูมิ เทอร์โมคัปเปิล ชุดขดลวด และชุดควบคุม

6. ชุดกรองสุญญากาศ ประกอบด้วยชุดเครื่องแก้วต่อกับเครื่องดูดอากาศเพื่อใช้แยกผลิตภัณฑ์ของเหลวออกจากส่วนกากของแข็งแบบสุญญากาศ



รูปที่ 3.3 ชุดกรองสุญญากาศ

7. เครื่องชั่งน้ำหนัก
8. นาฬิกาจับเวลา
9. เตาอบ (Oven)

10. ถุงพลาสติกสำหรับเก็บแก๊ส

11. เครื่องแก้ว ประกอบด้วย ปีกเกอร์ ขวดใส่สารตัวอย่าง

12. เตาเผาอุณหภูมิสูง (Muffle furnace) รุ่น CWF11/13/201 ยี่ห้อ Carbolite England ขนาด 7 ลิตร ให้อุณหภูมิสูงสุด 1200 องศาเซลเซียส ใช้สำหรับเผาเกลือที่เหลือทิ้งที่อุณหภูมิค่อนข้างสูงเพื่อให้เหลือแต่เถ้า และนำไปวิเคราะห์โดยน้ำหนัก (Gravimetric analysis) และใช้ในการเผาไล่สิ่งเจือปนที่ติดอยู่ในรูปพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยาเอพซีซีใช้แล้ว

3.2 เครื่องมือที่ใช้วิเคราะห์

3.2.1 เครื่องมือที่ใช้วิเคราะห์และพิสูจน์เอกลักษณ์ของกลีเซอรอลเหลือทิ้ง

1. เครื่องวิเคราะห์ธาตุ (Elemental Analyzer) เป็นเครื่องมือที่ใช้ในการวิเคราะห์หาปริมาณคาร์บอน ไฮโดรเจน ไนโตรเจน ซัลเฟอร์ และออกซิเจนในตัวอย่างโดยใช้เทคนิคการเผาไหม้ ใช้สำหรับวิเคราะห์ธาตุองค์ประกอบของสารอินทรีย์ (Organic elemental analyzer) ที่มีอยู่ในกลีเซอรอลเหลือทิ้ง

2. เครื่องวิเคราะห์สมบัติทางความร้อน (Thermogravimetric Analyser) เป็นเครื่องมือที่ใช้ศึกษาสมบัติทางความร้อนของกลีเซอรอลเหลือทิ้ง โดยอาศัยหลักการวัดน้ำหนักของสารที่เปลี่ยนแปลงเมื่อได้รับความร้อนเทียบกับเวลาหรืออุณหภูมิที่เพิ่มขึ้น

3. เครื่องโครมาโทกราฟีของเหลวสมรรถนะสูง (High Performance Liquid Chromatography; HPLC) Agilent 1200 (ELSD) column ZORBAX Eclipse XDB phenyl ขนาด 50 มิลลิเมตร × 3 มิลลิเมตร × 1.8 ไมโครเมตร และใช้ Buffer 0.1 % formic acid ใน Milli-C water เป็นเครื่องมือที่ใช้สำหรับแยกสารที่สนใจซึ่งละลายอยู่ในสารละลายผสม โดยอาศัยหลักการของการแยกสารที่เกิดขึ้นระหว่างเฟส 2 เฟส คือ เฟสอยู่กับที่ (Column) กับเฟสเคลื่อนที่ (Mobile phase) โดยสารจะถูกแยกออกมาในเวลาที่แตกต่างกัน เพื่อหาละเอียดของกลีเซอรอลในกลีเซอรอลเหลือทิ้ง



รูปที่ 3.4 เครื่องโครมาโทกราฟีของเหลวสมรรถนะสูง [27]

4. เครื่องแก๊สโครมาโทกราฟีด้วยซอฟต์แวร์จำลองการกลั่น (Simulated Distillation Gas Chromatography Analyzer) เป็นเครื่องมือที่ใช้ในการแยกจำลองจุดเดือดของสาร โดยใช้มาตรฐานการวิเคราะห์ตาม ASTM D2887 ประกอบด้วย 2 ส่วน คือ เครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี Agilent GC7890 capillary column DB-1 ขนาด 0.25 มิลลิเมตร ยาว 30 เมตร ซึ่งมี 100% Dimethylpolysiloxane หนา 0.25 ไมโครเมตรเป็นวัฏภาคนิ่ง



รูปที่ 3.5 เครื่องแก๊สโครมาโทกราฟีด้วยซอฟต์แวร์จำลองการกลั่น

5. เครื่องไตเตรทอัตโนมัติ Metrohm 831 KF Coulometer เพื่อทำการไตเตรทแบบ Coulometric Karl titration เป็นการไตเตรทเพื่อหาปริมาณความชื้น หรือร้อยละของน้ำที่มีอยู่ในกลีเซอรอลเหลือทิ้ง วิธี Karl Fischer Titration เป็นวิธีอ้างอิงมาตรฐานเพื่อวิเคราะห์ทางเคมี ซัลเฟอร์ไดออกไซด์จะถูกออกซิไดซ์ ด้วยไอโอดีนในสารละลายเมธานอลิกไฮดรอกไซด์ ตามมาตรฐาน ASTM D 6304-07

6. เครื่องวัดความเป็นกรด-เบส (pH Meter) UltraBasic Benchtop จากบริษัท Denver Instrument รุ่น UB-10 เป็นเครื่องวัดความเป็นกรดของกลีเซอรอลเหลือทิ้งโดยอาศัยหลักการของความต่างศักย์ไฟฟ้า (Electrical potential) ที่เกิดขึ้นระหว่างอิเล็กโทรดวัด (Indicator electrode) ซึ่งจุ่มอยู่ในสารละลาย แล้วเปลี่ยนค่าความต่างศักย์ไฟฟ้าให้เป็นค่า pH ซึ่งกลีเซอรอลเหลือทิ้งที่ถูกนำมาวัดจะต้องถูกละลายด้วยน้ำกลั่น (DI water) ในอัตราส่วนกลีเซอรอล 1 กรัมต่อน้ำกลั่น 50 มิลลิลิตร

3.2.2 เครื่องมือที่ใช้วิเคราะห์และพิสูจน์เอกลักษณ์ของตัวเร่งปฏิกิริยาเอพซีซี

1. เครื่องวัดพื้นที่ผิวและความเป็นรูพรุน (Surface area and porosity analyzer) Micromeritic ASAP2020 เป็นเครื่องมือที่ใช้ในการวิเคราะห์หาพื้นที่ผิว ขนาด และปริมาตรของรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยาเอพซีซีใช้แล้ว โดยอาศัยเทคนิคการแทนที่พื้นที่ผิวหรือรูพรุนด้วยแก๊สไนโตรเจน (N_2 physisorption)



รูปที่ 3.6 เครื่องวัดพื้นที่ผิวและความเป็นรูพรุน

2. เครื่องเอกซเรย์ฟลูออเรสเซนซ์สเปกโตรมิเตอร์ (X-ray fluorescence spectrometer; XRF) Bruker model S8 Tiger เป็นเครื่องมือที่ใช้ในการวิเคราะห์หาองค์ประกอบธาตุในกลีเซอรอลเหลือทิ้ง และในตัวเร่งปฏิกิริยาเอพซีซี โดยอาศัยหลักการวัดปริมาณรังสีเอกซเรย์ฟลูออเรสเซนซ์ที่ปลดปล่อยออกมาจากธาตุแต่ละชนิดในสารตัวอย่าง



รูปที่ 3.7 เครื่องเอกซเรย์ฟลูออเรสเซนซ์สเปกโตรมิเตอร์ [28]

3. เครื่องเอกซเรย์ดิฟแฟรกโทมิเตอร์ (X-ray Diffractometer; XRD) Bruker D8 Advance เป็นเครื่องมือที่ใช้วิเคราะห์รายละเอียดความเป็นผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยาเอพซีซี โดยอาศัยหลักการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ในผลึกของสารตัวอย่าง



รูปที่ 3.8 เครื่องเอกซเรย์ดิฟแฟรกโทมิเตอร์

4. เครื่องอินฟราเรดสเปกโตรสโคปี (Fourier Transform Infrared Spectrophotometer; FTIR) Bruker Tensor 27 เป็นเครื่องมือที่ใช้ในการวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาเอพซีซี โดยอาศัยหลักการดูดกลืนรังสีที่อยู่ในช่วงอินฟราเรดที่อยู่ในช่วงเลขคลื่น (Wave number) ประมาณ $12,800 - 10 \text{ cm}^{-1}$

5. เครื่องวัดการดูดซับแบบเคมี (Temperature Programmed Desorption; TPD) ThermoFinnigan, TPDRO 1100 เป็นเครื่องมือที่ใช้ในการวัดความเป็นกรดบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาเอพซีซี โดยอาศัยหลักการการดูดซับทางเคมีและการคายระหว่างโมเลกุลของแอมโมเนียโดยพิจารณาจากความเป็นกรดของตำแหน่งที่ว่างไว้ในกาเกิดปฏิกิริยาบนพื้นผิวหรือในรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ต้องการวิเคราะห์ที่อุณหภูมิที่โปรแกรมไว้ (Temperature-programmed function)

3.2.3 เครื่องมือที่ใช้วิเคราะห์และพิสูจน์เอกลักษณ์ของผลิตภัณฑ์จากกระบวนการไพโรซิสกลีเซอรอลเหลือทิ้ง

1. เครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี (Gas Chromatography) Agilent 7820A โดยใช้ตัวตรวจวัด Thermal Conductivity Detector (TCD) MolSieve 5A packed column ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางรอบนอก 1/8 นิ้ว ยาว 6 นิ้ว โดยใช้ฮีเลียมเป็นแก๊สนำพา เพื่อวิเคราะห์เปรียบเทียบกับแก๊สมาตรฐาน (Fixed gas mix standard) จากบริษัท บางกอกอินดัสเทรียล จำกัด ซึ่งประกอบด้วยแก๊สมีเทน อีเทน ไนโตรเจน คาร์บอนไดออกไซด์ และคาร์บอนมอนอกไซด์ โดยอาศัยหลักการนำความร้อนที่แตกต่างกันของแก๊สต่างชนิดกัน



รูปที่ 3.9 เครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี TCD

2. เครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี (Gas Chromatography) Agilent 7820A โดยใช้ตัวตรวจวัด Flame ionization detector (FID) HP-AL/S capillary column ขนาดเส้นผ่าน

ศูนย์กลางรอบภายใน 0.53 มิลลิเมตร ยาว 50 เมตร โดยใช้ฮีเลียมเป็นแก๊สนำพาเพื่อวิเคราะห์เปรียบเทียบกับแก๊สมาตรฐาน (Fixed gas mix standard) จากบริษัท บางกอกอินดัสเทรียล จำกัด ซึ่งประกอบด้วย แก๊สมีเทน เอทิลีน อีเทน โพรเพน โพรพิลีน 1-บิวทีน ไอโซบิวเทน และไฮโดรเจน โดยอาศัยหลักการตรวจวัดจากสัญญาณไฟฟ้าที่ได้จากสารประกอบอินทรีย์ที่ถูกออกซิไดส์หรือเกิดการลุกไหม้แล้วเกิดการแตกตัวเป็นไอออนได้ต่างกัน



รูปที่ 3.10 เครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี FID

3. เครื่องแก๊สโครมาโทกราฟ (Gas Chromatograph-Mass Spectrophotometer; GC-MS) Agilent 7890B HP-INNOWax column ขนาด 30 เมตร \times 0.25 มิลลิเมตร หนา 0.25 ไมโครเมตร โดยใช้แก๊สฮีเลียมเป็นแก๊สนำพา เป็นเครื่องมือที่ใช้ในการวิเคราะห์องค์ประกอบอินทรีย์ประเภทต่างๆที่มีอยู่ในกลีเซอรอลเหลือทิ้ง และผลิตภัณฑ์ของเหลวที่ได้จากกระบวนการไพโรไลซิส โดยอาศัยหลักการเช่นเดียวกับเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี แต่สำหรับสารโมเลกุลของสารเชิงเดี่ยวที่ถูกแยกจากการเคลื่อนที่ผ่านแก๊สโครมาโทกราฟีแล้วนั้น จะถูกพาเข้าสู่เครื่องแมสสเปคโตรมิเตอร์



รูปที่ 3.11 เครื่องแก๊สโครมาโทกราฟ-แมสสเปคโตรมิเตอร์

3.3 สารตั้งต้นและสารเคมี

1. กลีเซอรอลเหลือทิ้งจากบริษัท ทักษิณปาล์ม (2521) จำกัด
2. ตัวเร่งปฏิกิริยาเอพซีซีซีใช้แล้วจากบริษัท ไทยออยล์ จำกัด (มหาชน)
3. แก๊สไนโตรเจน 99.99% จากบริษัท บางกอกอินดัสเทรียลแก๊ส จำกัด
4. โทลูอีน เกรดการค้า
5. อะซีโตน เกรดการค้า

3.4 การดำเนินการวิจัย

1. ศึกษาค้นคว้าข้อมูลเกี่ยวกับการทำไฟโรไลซิสของกลีเซอรอลจากงานวิจัยที่ผ่านมา เพื่อเลือกใช้ภาวะในการทดลองให้เหมาะสม
2. วิเคราะห์และพิสูจน์เอกลักษณ์ของกลีเซอรอลเหลือทิ้งเบื้องต้น
 - 2.1 องค์ประกอบธาตุของกลีเซอรอลเหลือทิ้ง
 - 2.2 ร้อยละของกลีเซอรอลในกลีเซอรอลเหลือทิ้ง
 - 2.3 องค์ประกอบของกลีเซอรอลเหลือทิ้ง
 - 2.4 วิเคราะห์สมบัติทางความร้อน และความเป็นกรด-เบสของกลีเซอรอลเหลือทิ้ง
3. จัดเตรียมเครื่องมืออุปกรณ์การทดลองในกระบวนการไฟโรไลซิสกลีเซอรอลเหลือทิ้ง
4. ปรับสภาพพื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยาเอพซีซีซีใช้แล้วด้วยการเผาที่อุณหภูมิ 550 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 4 ชั่วโมง
5. วิเคราะห์และพิสูจน์เอกลักษณ์ของตัวเร่งปฏิกิริยาเอพซีซีซีทั้งที่ใช้แล้วและผ่านการปรับสภาพพื้นผิว
 - 5.1 วิเคราะห์หาพื้นที่ผิว ขนาดและปริมาตรของรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยาเอพซีซี
 - 5.2 วิเคราะห์ความเป็นผลึกในตัวเร่งปฏิกิริยาเอพซีซี
 - 5.3 วิเคราะห์ธาตุองค์ประกอบในตัวเร่งปฏิกิริยาเอพซีซี
 - 5.4 วิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันบนพื้นผิวของของตัวเร่งปฏิกิริยาเอพซีซี

5.5 วิเคราะห์ความเป็นกรดบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาเอพซีซี

6. ศึกษาหาภาวะที่เหมาะสมในกระบวนการไพโรไลซิสที่มีต่อร้อยละผลได้ และการกระจายตัวขององค์ประกอบของเชื้อเพลิงแก๊ส โดยจะการออกแบบการทดลองแฟกทอเรียลสองระดับประสมกลาง เพื่อศึกษาอิทธิพลของตัวแปรต่างๆที่มีผลต่อร้อยละผลิตภัณฑ์แก๊สเชื้อเพลิงจากกระบวนการไพโรไลซิสเชิงเร่งของกลีเซอรอลเหลือทิ้ง โดยการทดลองเป็น 2^3 แฟกทอเรียล ซึ่งจะศึกษาจากตัวแปรดังต่อไปนี้

- ผลของอุณหภูมิในกระบวนการไพโรไลซิส 350 400 450 500 องศาเซลเซียส
- เวลาในการทำปฏิกิริยา 30 60 90 และ 120 นาที
- ผลของปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาเอพซีซีใช้แล้วร้อยละ 1 และ 5 โดยน้ำหนักของกลีเซอรอลเริ่มต้น

ตารางที่ 3.1 ระดับและตัวแปรที่ใช้ในการศึกษาอิทธิพลที่มีผลต่อผลิตภัณฑ์แก๊สเชื้อเพลิงจากกระบวนการไพโรไลซิสเชิงเร่งของกลีเซอรอลเหลือทิ้ง

| ตัวแปร | ระดับ | |
|--|-----------------|-----------------|
| | ระดับสูง (+) | ระดับต่ำ (-) |
| A อุณหภูมิ (องศาเซลเซียส) | 500 | 350 |
| B เวลา (นาที) | 120 | 30 |
| C ปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยา (ร้อยละโดยน้ำหนัก) | 1 | 5 |

ตารางที่ 3.2 การทดลองแพททอเรียลสองระดับของผลิตภัณฑ์เชื้อเพลิงแก๊สจากไพโรไลซิสเชิงเร่งของกลีเซอรอลเหลือทิ้ง

| ภาวะที่ใช้ในการทดลอง | | |
|---------------------------------|---------------------|---|
| A อุณหภูมิ (องศาเซลเซียส) | B เวลา (นาที) | C ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา (ร้อยละโดยน้ำหนัก) |
| 350 | 30 | 1 |
| 400 | 30 | 1 |
| 450 | 30 | 1 |
| 500 | 30 | 1 |
| 350 | 60 | 1 |
| 400 | 60 | 1 |
| 450 | 60 | 1 |
| 500 | 60 | 1 |
| 350 | 90 | 1 |
| 400 | 90 | 1 |
| 450 | 90 | 1 |
| 500 | 90 | 1 |
| 350 | 120 | 1 |
| 400 | 120 | 1 |
| 450 | 120 | 1 |
| 500 | 120 | 1 |
| 350 | 30 | 5 |
| 400 | 30 | 5 |

| ภาวะที่ใช้ในการทดลอง | | |
|---------------------------------|---------------------|---|
| A อุณหภูมิ (องศาเซลเซียส) | B เวลา (นาที) | C ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา (ร้อยละโดยน้ำหนัก) |
| 450 | 30 | 5 |
| 500 | 30 | 5 |
| 350 | 60 | 5 |
| 400 | 60 | 5 |
| 450 | 60 | 5 |
| 500 | 60 | 5 |
| 350 | 90 | 5 |
| 400 | 90 | 5 |
| 450 | 90 | 5 |
| 500 | 90 | 5 |
| 350 | 120 | 5 |
| 400 | 120 | 5 |
| 450 | 120 | 5 |
| 500 | 120 | 5 |

3.4.7 วิเคราะห์และหาปริมาณร้อยละขององค์ประกอบของผลิตภัณฑ์ที่ได้จากกระบวนการไพโรไลซิส

3.4.8 วิเคราะห์ข้อมูล สรุปผล และเขียนวิทยานิพนธ์

3.5 วิธีการทดลอง

3.5.1 นำกลีเซอรอลดิบที่ใช้ในงานวิจัยมาทำการให้ความร้อนเพื่อไล่ความชื้นที่อุณหภูมิ 105 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง

3.5.2 ชั่งน้ำหนักของเครื่องปฏิกรณ์พร้อมแหวนก่อนการทดลองพร้อมใส่กลีเซอรอลเหลือทิ้ง 3 กรัม

3.5.3 ชั่งน้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยาเอพซีซีที่ผ่านการปรับสภาพพื้นผิวร้อยละ 1 และ 5 โดยน้ำหนักของกลีเซอรอลเริ่มต้น 3 กรัม ลงในเครื่องปฏิกรณ์ แล้วปิดฝาให้แน่นสนิท

3.5.4 ทำการอัดแก๊สไนโตรเจนเพื่อไล่ออกซิเจนและอากาศในเครื่องปฏิกรณ์ออก

3.5.5 นำเครื่องปฏิกรณ์ต่อเข้ากับชุดเครื่องปฏิกรณ์ และสวมขดลวดความร้อน แล้วต่อเทอร์โมคัปเปิล จากนั้นทำการหุ้มฉนวนให้คลุมเครื่องปฏิกรณ์โดยรอบ เพื่อป้องกันการสูญเสียความร้อนในระหว่างการทดลอง

3.5.6 เปิดสวิตช์เครื่องและทำการตั้งอุณหภูมิตามที่กำหนดที่ชุดอุปกรณ์ควบคุมอุณหภูมิแบบดิจิทัล

3.5.7 ทำการจับเวลาเมื่ออุณหภูมิภายในเครื่องปฏิกรณ์คงที่ตามที่กำหนด

3.5.8 เมื่อครบกำหนดทำการกดสวิตช์ปิดเครื่อง นำฉนวนและขดลวดความร้อนออก และรอจนอุณหภูมิภายในเครื่องปฏิกรณ์มีอุณหภูมิใกล้เคียงอุณหภูมิห้อง

3.5.9 ทำการเก็บผลิตภัณฑ์แก๊สในถุงเก็บแก๊ส แล้วชั่งน้ำหนักเครื่องปฏิกรณ์เพื่อหาสัดส่วนของผลิตภัณฑ์แก๊ส และทำการรอกการวิเคราะห์

3.5.10 กรองแยกผลิตภัณฑ์ของเหลวและซาร์ที่เหลืออยู่ในเครื่องปฏิกรณ์ด้วยอุปกรณ์การกรองแบบสุญญากาศ โดยใช้กระดาษกรองใยแก้วเพื่อแยกในส่วนหนึ่งของผลิตภัณฑ์ของเหลว นำผลิตภัณฑ์ของเหลวเก็บในขวดแก้วเพื่อรอกการวิเคราะห์ หลังจากนั้นทำการเช็คทำความสะอาดภายในเครื่องปฏิกรณ์ด้วยกระดาษซับที่ชั่งน้ำหนักเตรียมไว้ และนำส่วนซาร์และกระดาษซับไปอบในตู้อบ ที่อุณหภูมิ 105 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง และจึงนำไปชั่งเพื่อคำนวณหาร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์ของเหลวและซาร์

บทที่ 4

ผลการทดลองและวิจารณ์ผลการทดลอง

งานวิจัยนี้เป็นการทดลองเพื่อศึกษาผลของตัวแปรที่มีผลต่อการผลิตเชื้อเพลิงแก๊สจากไพโรไลซิสของกลีเซอรอลเหลือทิ้งโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเอพซีซีใช้แล้วในเครื่องปฏิกรณ์แบบแบตช์ และหาภาวะที่เหมาะสมเพื่อให้ได้ร้อยละของผลิตภัณฑ์เชื้อเพลิงแก๊สมากที่สุด โดยตัวแปรที่ศึกษาได้แก่ เวลาในการทำปฏิกิริยา อุณหภูมิ และปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยาเอพซีซีที่ใช้แล้ว

4.1 การวิเคราะห์และพิสูจน์เอกลักษณ์องค์ประกอบของกลีเซอรอลเหลือทิ้ง

4.1.1 การวิเคราะห์องค์ประกอบธาตุของกลีเซอรอลเหลือทิ้ง

การวิเคราะห์องค์ประกอบธาตุนิรภัยด้วยเครื่อง CHN Analyser ของกลีเซอรอลเหลือทิ้งแสดงในตารางที่ 4.1

ตารางที่ 4.1 องค์ประกอบของธาตุนิรภัยของกลีเซอรอลเหลือทิ้งที่ใช้ในการทดลอง

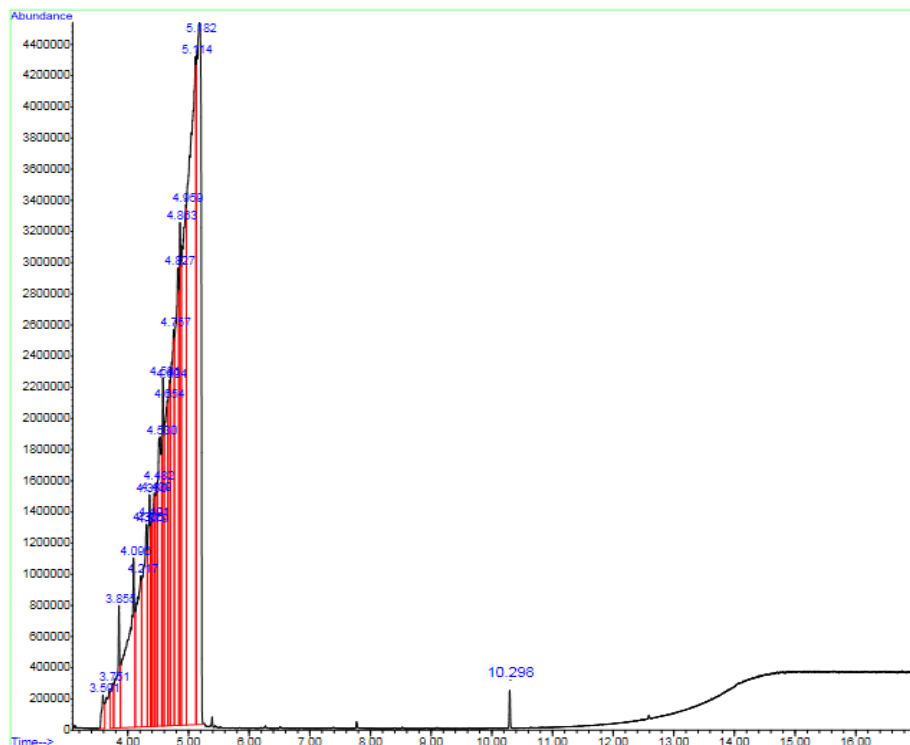
| องค์ประกอบ | ร้อยละโดยน้ำหนัก |
|-----------------------|------------------|
| คาร์บอน ^ก | 34.65 |
| ไฮโดรเจน ^ก | 8.70 |
| ไนโตรเจน ^ก | 0.00 |
| ออกซิเจน ^ข | 56.65 |

^ก วิเคราะห์ด้วยเครื่อง CHN Analyser

^ข คิดจากผลต่างของร้อยละโดยน้ำหนักของคาร์บอน ไฮโดรเจน และไนโตรเจน

4.1.2 การวิเคราะห์องค์ประกอบของกลีเซอรอลเหลือทิ้ง

องค์ประกอบของกลีเซอรอลเหลือทิ้งที่ใช้ในงานวิจัยนี้ ใช้การวิเคราะห์ด้วยเครื่องโครมาโทกราฟีของเหลวสมรรถนะสูง พบว่ามีปริมาณกลีเซอรอลประมาณร้อยละ 75 โดยน้ำหนัก และเมื่อวิเคราะห์ด้วยเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี-แมสสเปกโทมิเตอร์ พบองค์ประกอบของกลีเซอรอลและเมทิลเฮปตะดีคานีโอเอท (Methyl Heptadecanoate) ที่แสดงในรูปที่ 4.1 และตารางที่ 4.2



รูปที่ 4.1 องค์ประกอบของกลีเซอรอลเหลือทิ้งด้วยเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟ-แมสสเปคโตรมิเตอร์

ตารางที่ 4.2 องค์ประกอบของกลีเซอรอลเหลือทิ้งที่วิเคราะห์ด้วยเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟ-แมสสเปคโตรมิเตอร์

| เวลา (นาที) | องค์ประกอบ |
|---|---------------------|
| 3.590 3.750 4.097 4.218 4.305 4.361 4.379 4.400 4.439 4.483 4.530 4.582 4.652 4.695 4.756 4.825 4.864 4.960 5.116 5.181 | กลีเซอรอล |
| 10.296 | เมทิลเฮปตะดีคานอเอท |



(ก)



(ข)

รูปที่ 4.2 ลักษณะของกลีเซอรอล (ก) กลีเซอรอลเหลือทิ้ง และ (ข) กลีเซอรอลบริสุทธิ์

การวิเคราะห์หาปริมาณน้ำของกลีเซอรอลด้วยเทคนิค Karl Fischer Titration และปริมาณเถ้าด้วยเตาเผาอุณหภูมิสูง พบว่ากลีเซอรอลเหลือทิ้งนี้ประกอบด้วยน้ำและเถ้า แสดงในตารางที่ 4.3 โดยองค์ประกอบเหล่านี้ มีความเป็นไปได้ที่ประกอบไปด้วยธาตุอินทรีย์ และสิ่งเจือปนที่มาจากกระบวนการผลิตไบโอดีเซล เนื่องจากกลีเซอรอลดิบที่ใช้ในการทดลองนี้มีลักษณะสีน้ำตาล ซึ่งแตกต่างจากกลีเซอรอลบริสุทธิ์ดังรูปที่ 4.2 เมื่อวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRF เพื่อหาองค์ประกอบของโลหะ พบว่ากลีเซอรอลเหลือทิ้งที่ใช้ในงานวิจัยนี้ ประกอบด้วยคลอไรด์ร้อยละ 2.07 และ โซเดียมร้อยละ 1.53 โดยน้ำหนัก และนอกจากนี้ยังพบโลหะอื่นๆ เช่น ฟอสฟอรัส เหล็ก โพแทสเซียม ซัลเฟอร์ อีกปริมาณเล็กน้อย ในส่วนของปริมาณอินทรีย์วัตถุในกลีเซอรอลเหลือทิ้งร้อยละ 15.60 โดยน้ำหนัก มีความเป็นไปได้ว่า คือ องค์ประกอบของเมทิลเฮปตะดีคานอเอท ดังผลการวิเคราะห์องค์ประกอบของกลีเซอรอลด้วยเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี-แมสสเปกโทมิเตอร์ รูปที่ 4.1

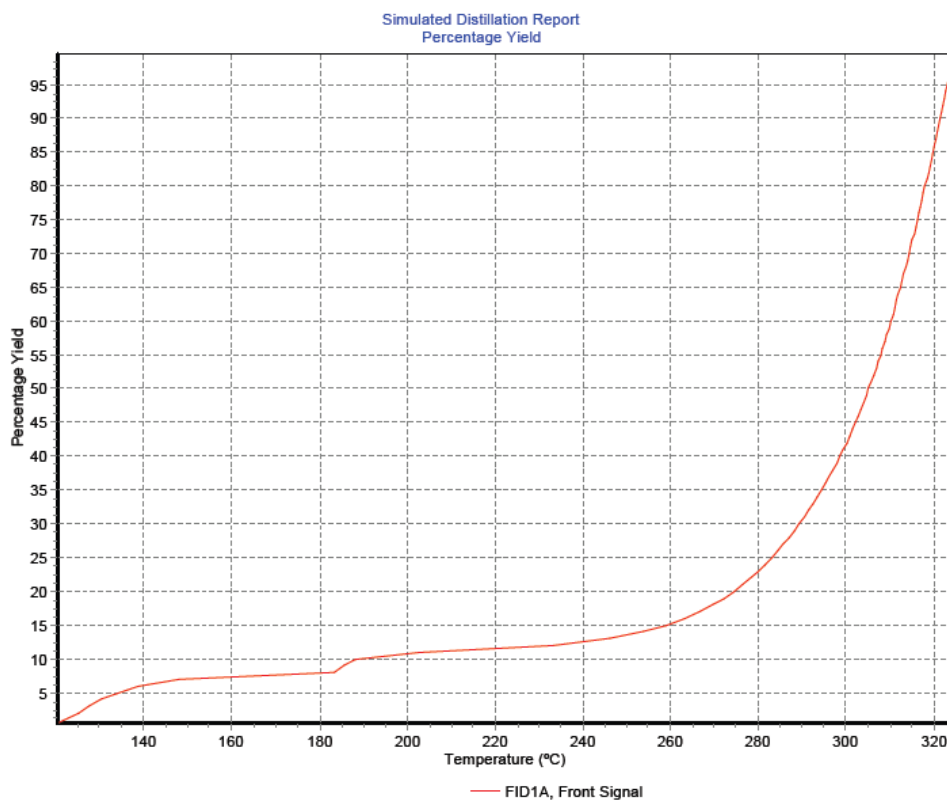
ตารางที่ 4.3 องค์ประกอบของกลีเซอรอลเหลือทิ้งที่ใช้ในการทดลอง

| องค์ประกอบ | ร้อยละโดยน้ำหนัก |
|---|------------------|
| ปริมาณกลีเซอรอล (Glycerol content) | 74.93 |
| ปริมาณเถ้า (Ash content) | 3.60 |
| ปริมาณน้ำ (Water content) | 5.87 |
| ปริมาณอินทรีย์วัตถุ (Matter organic non glycerol; MONG) | 15.60 |

หมายเหตุ MONG = $100 - (\text{ปริมาณกลีเซอรอล} + \text{ปริมาณน้ำ} + \text{ปริมาณเถ้า})$ [29]

เมื่อวิเคราะห์องค์ประกอบของกลีเซอรอลเหลือทิ้งตามคาบจุดเดือดด้วยเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟีแบบจำลองการกลั่น พบว่ากลีเซอรอลเหลือทิ้งนี้มีองค์ประกอบตามคาบจุดเดือดของ แนนพทาร์ร้อยละ 11.25 โครซีนร้อยละ 2.5 และดีเซลร้อยละ 86.25 โดยน้ำหนัก ดังผลการวิเคราะห์

ในรูปที่ 4.3 แสดงการวิเคราะห์องค์ประกอบของกลีเซอรอลเหลือทิ้งด้วยเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟีแบบจำลองการกลั่น จากผลการวิเคราะห์นี้ ทำให้ทราบว่ากลีเซอรอลเหลือทิ้งนี้มีโอกาสที่จะสามารถใช้เป็นวัตถุดิบในการผลิตเป็นผลิตภัณฑ์เชื้อเพลิงแก๊สผ่านกระบวนการทางความร้อนได้

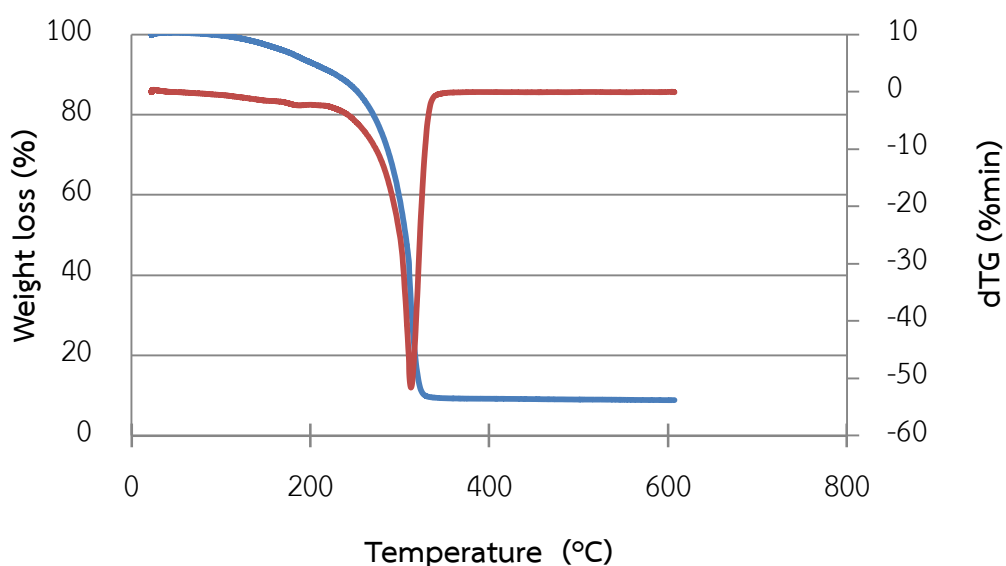


รูปที่ 4.3 โครมาโทแกรมของกลีเซอรอลเหลือทิ้งด้วยเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟีแบบจำลองการกลั่น

4.1.3 การวิเคราะห์สมบัติทางความร้อนของกลีเซอรอลเหลือทิ้ง

จุดเดือดปกติของกลีเซอรอลบริสุทธิ์ คือ 290 องศาเซลเซียส แต่เนื่องจากในกลีเซอรอลที่ใช้ในการทดลองนี้ ประกอบด้วยธาตุและองค์ประกอบอื่นๆ จึงจำเป็นต้องศึกษาเสถียรภาพทางความร้อนของ กลีเซอรอลเหลือทิ้งด้วยเทคนิคทางความร้อน พบว่ากลีเซอรอลนี้สามารถเกิดการสลายตัวในช่วงอุณหภูมิ 204.3–347.72 องศาเซลเซียส และสามารถสลายตัวได้สูงสุดที่อุณหภูมิ 312.54 องศาเซลเซียส แสดงในรูปที่ 4.4

ดังนั้นการศึกษาไพโรไลซิสของกลีเซอรอลเหลือทิ้งในงานวิจัยนี้เป็นการให้ความร้อนเพื่อให้เกิดการแตกตัวของกลีเซอรอลเหลือทิ้งกลายเป็นผลิตภัณฑ์แก๊ส และเพื่อให้ผลิตภัณฑ์ของเหลวเกิดการสลายตัวกลายเป็นผลิตภัณฑ์เชื้อเพลิงแก๊ส เช่น ไฮโดรเจน คาร์บอนมอนอกไซด์ มีเทน และไฮโดรคาร์บอนเบาที่มีค่าความร้อนสูง โดยเลือกช่วงกระบวนการไพโรไลซิสของกลีเซอรอลเหลือทิ้งที่อุณหภูมิสูงกว่า 350 องศาเซลเซียสเพื่อให้กลีเซอรอลเกิดการสลายตัวได้สูงสุด



รูปที่ 4.4 การเปลี่ยนแปลงน้ำหนักต่ออุณหภูมิของกลีเซอรอลเหลือทิ้ง

4.1.4 การวิเคราะห์คุณสมบัติและค่าความร้อนของกลีเซอรอลเหลือทิ้ง

ตารางที่ 4.4 ค่าความเป็นกรดและค่าความร้อนของกลีเซอรอลบริสุทธิ์ กลีเซอรอลดิบทั่วไป และกลีเซอรอลเหลือทิ้งที่ใช้ในการทดลอง [30, 31]

| ชนิดสาร | pH | ค่าความร้อน (เมกะจูลต่อกิโลกรัม) |
|---------------------------|-------|----------------------------------|
| กลีเซอรอลบริสุทธิ์ | 6.97 | 19.00 |
| กลีเซอรอลดิบทั่วไป | 10.30 | 14.9-15.3 |
| กลีเซอรอลที่ใช้ในการทดลอง | 6.50 | 16.00 |

กลีเซอรอลเหลือทิ้งที่ใช้ในงานวิจัยนี้เป็นกลีเซอรอลที่ผ่านการกลั่นแยกมาแล้วครั้งหนึ่งจากกระบวนการผลิตไบโอดีเซล จึงทำให้ไม่มีส่วนประกอบของกรดไขมัน ซึ่งยืนยันผลจากการวิเคราะห์องค์ประกอบของกรดไขมันในกลีเซอรอล (Fatty acid methy ester; FAME Test) และสอดคล้องกับผลของการวิเคราะห์องค์ประกอบของกลีเซอรอลเหลือทิ้งด้วยเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟ-แมสสเปคโตรมิเตอร์ ที่พบองค์ประกอบของกลีเซอรอล และเมทิลเฮปตะดีคาโนเอท ซึ่งเป็นส่วนอนุพันธ์ที่เกิดจากการสลายตัวของกรดไขมันจากกระบวนการกลั่นแยกสิ่งเจือปนที่มีอยู่ในน้ำมันไบโอดีเซลในกระบวนการผลิตไบโอดีเซล [32]

กลีเซอรอลเหลือทิ้งที่ใช้ในงานวิจัยนี้ มีค่าความเป็นกรดไม่แตกต่างจากกลีเซอรอลบริสุทธิ์มากนัก ดังตารางที่ 4.4 แสดงค่าความเป็นกรดของกลีเซอรอลที่ใช้ในการทดลอง ในขณะที่ค่าความร้อนของกลีเซอรอลเหลือทิ้งที่ใช้ในงานวิจัยนี้มีค่าสูงกว่ากลีเซอรอลดิบโดยทั่วไป เนื่องจากกลีเซอรอลดิบโดยทั่วไปมีปริมาณของสิ่งเจือปนที่มากกว่า

4.2 การวิเคราะห์และพิสูจน์เอกลักษณ์ของตัวเร่งปฏิกิริยาเอพซีซี

4.2.1 การวิเคราะห์หาพื้นที่ผิว ขนาด และปริมาตรของรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยาเอพซีซีใช้แล้วด้วยเทคนิค N_2 physisorption

ตารางที่ 4.5 พื้นที่ผิว ขนาดและปริมาตรรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยาเอพซีซีใช้แล้ว และตัวเร่งปฏิกิริยาเอพซีซีที่ผ่านการปรับสภาพพื้นผิวด้วยการเผา

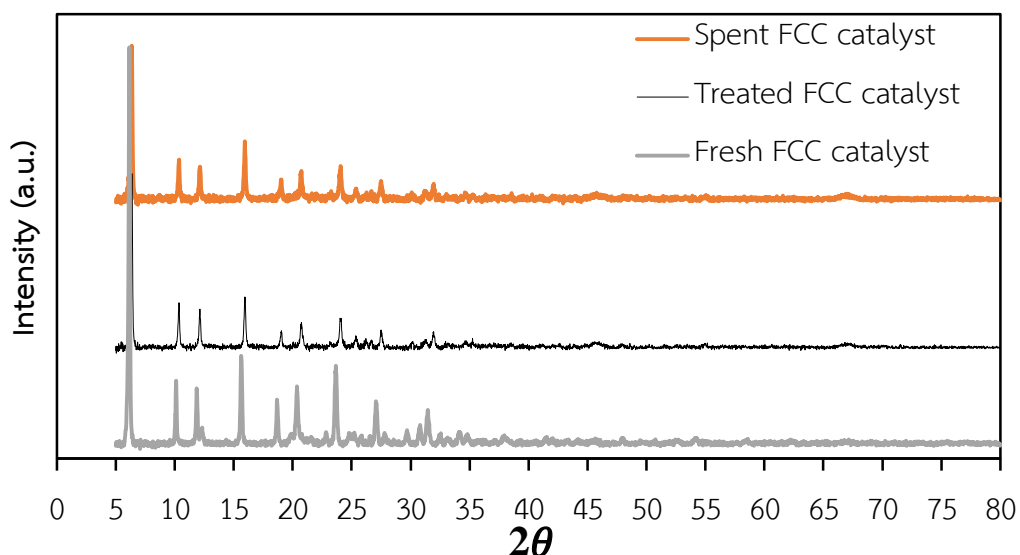
| ตัวเร่งปฏิกิริยา | พื้นที่ผิวทั้งหมด (ตารางเมตรต่อกรัม) | ปริมาตรของรูพรุน (ตารางเซนติเมตรต่อกรัม) | ขนาดรูพรุน (ไมโครเมตร) |
|--|---|---|---------------------------|
| ตัวเร่งปฏิกิริยาเอพซีซีใช้แล้ว | 101.4011 | 0.092361 | 364.338 |
| ตัวเร่งปฏิกิริยาเอพซีซีที่ผ่านการปรับสภาพพื้นผิว | 108.3924 | 0.098792 | 364.573 |

สำหรับการปรับสภาพพื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยาเอพซีซีที่ใช้แล้วด้วยการเผาที่อุณหภูมิ 550 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 4 ชั่วโมง เพื่อไล่สิ่งเจือปนติดอยู่บนพื้นผิว รวมทั้งในรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยา ทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านการปรับสภาพพื้นผิวมีขนาดใหญ่ขึ้น เนื่องจากการปรับสภาพพื้นผิวด้วยการ

เผาสามารถช่วยสลายสิ่งเจือปน เพื่อลดสิ่งเจือปนต่างๆที่เกาะอยู่บนพื้นผิว และในรูพรุน นอกจากนี้ยังสามารถช่วยจัดเรียงผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยาเอพซีซีซีให้มีความสมบูรณ์มากขึ้นดังผลของการวิเคราะห์ความเป็นผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยาเอพซีซีซีที่ผ่านการปรับสภาพพื้นผิว ซึ่งจะกล่าวในหัวข้อต่อไป สำหรับตารางที่ 4.5 แสดงผลการเปรียบเทียบพื้นที่ผิว ขนาด และปริมาตรรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยาเอพซีซีซีที่ใช้แล้วทั้งก่อนและหลังการปรับสภาพพื้นผิว พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านการปรับสภาพพื้นผิวแล้ว จะมีขนาดพื้นที่ผิว ขนาดและปริมาตรรูพรุนมากกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่ยังไม่ผ่านการปรับสภาพพื้นผิว

4.2.2 การวิเคราะห์ความเป็นผลึกในตัวเร่งปฏิกิริยาเอพซีซีซีใช้แล้วด้วยเทคนิค X-ray Diffractometer

สำหรับการปรับสภาพพื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยาเอพซีซีซีใช้แล้วด้วยการเผาที่ จะไม่ส่งผลให้เกิดการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยาเอพซีซีซีแสดงในรูปที่ 4.5 รูปแบบ XRD ของตัวเร่งปฏิกิริยาเอพซีซีซี ตัวเร่งปฏิกิริยาเอพซีซีซีใช้แล้ว และตัวเร่งปฏิกิริยาเอพซีซีซีที่ผ่านการปรับสภาพพื้นผิว พบว่ามีรูปแบบความเป็นผลึกแบบเดียวกัน นอกจากนี้พบว่าความเข้มของ Peak ของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านการปรับสภาพพื้นผิวจะมีความเข้มของ Peak ซิลิกาเพิ่มขึ้น เนื่องจากในกระบวนการเผาเพื่อไล่สิ่งเจือปนที่เกาะอยู่บนตัวเร่งปฏิกิริยาจะช่วยทำให้โครงสร้างผลึกซิลิกามีความสมบูรณ์มากขึ้น



รูปที่ 4.5 รูปแบบ XRD ของตัวเร่งปฏิกิริยาเอพซีซีซี ตัวเร่งปฏิกิริยาเอพซีซีซีใช้แล้วและตัวเร่งปฏิกิริยาเอพซีซีซีใช้แล้วที่ผ่านการปรับสภาพพื้นผิว

4.2.3 การวิเคราะห์และพิสูจน์เอกลักษณ์ของตัวเร่งปฏิกิริยาเอพซีซีใช้แล้วด้วย X-ray fluorescence spectrometry

การวิเคราะห์หาองค์ประกอบของโลหะด้วยเทคนิค XRF ในตารางที่ 4.6 พบว่าองค์ประกอบส่วนใหญ่ของตัวเร่งปฏิกิริยาเอพซีซี ประกอบด้วยอะลูมินา และซิลิกา ซึ่งสอดคล้องกับรูปแบบ XRD ของตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ ชนิดฟูจาไซด์ แบบ Y ที่มีองค์ประกอบหลัก คือ ซิลิกา และอะลูมินา

ตารางที่ 4.6 องค์ประกอบของโลหะหนักในตัวเร่งปฏิกิริยาเอพซีซีใช้แล้วทั้ง (ก) ก่อน และ (ข) หลัง การทำการปรับสภาพพื้นผิวด้วยการเผา

(ก)

(ข)

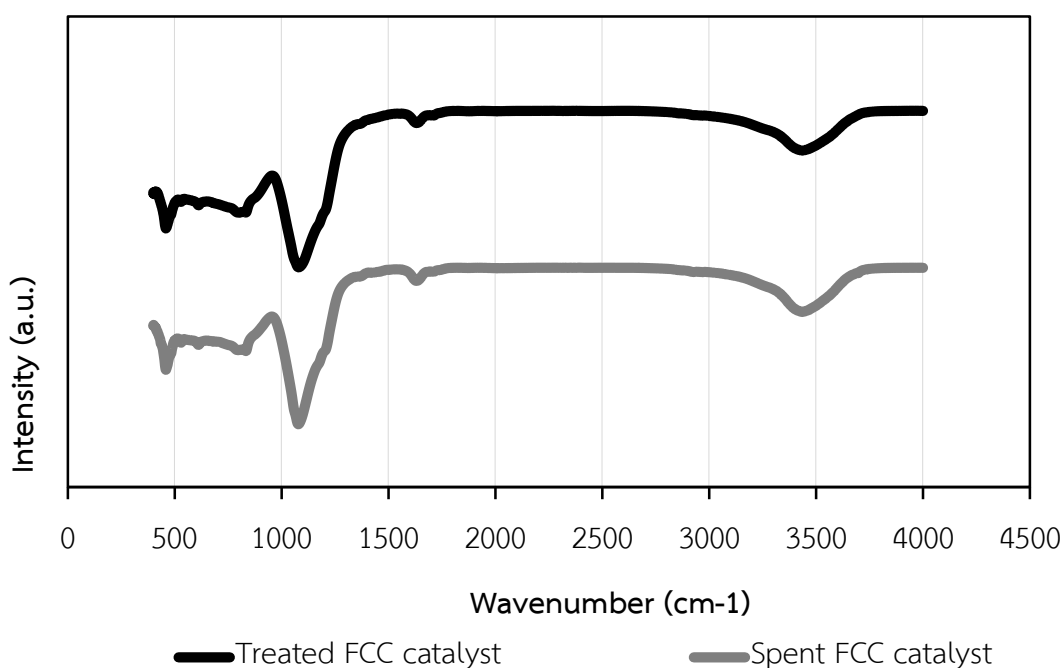
| องค์ประกอบ | ร้อยละโดยน้ำหนัก | องค์ประกอบ | ร้อยละโดยน้ำหนัก |
|---------------|------------------|---------------|------------------|
| Al | 49.7 | Al | 45.1 |
| Si | 41.7 | Si | 42.7 |
| La | 3.02 | La | 1.73 |
| Ce | 1.23 | Ce | 0.794 |
| Fe | 1.035 | Fe | 0.711 |
| Ti | 0.846 | Ti | 0.695 |
| Na | 0.827 | Na | 0.548 |
| Mg | 0.582 | Mg | 0.483 |
| Ni | 0.452 | Ni | 0.286 |
| สารประกอบอื่น | 0.608 | สารประกอบอื่น | 6.953 |

สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาเอพซีซีที่ใช้แล้วนั้นหลังจากผ่านกระบวนการปรับสภาพพื้นผิวด้วยการเผาแล้ว แสดงในตารางที่ 4.6 (ข) พบว่าปริมาณโลหะอื่นที่ไม่ใช่ซิลิกา และอะลูมินาจะมีปริมาณลดลง ซึ่งสอดคล้องกับผลการวิเคราะห์พื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาเอพซีซีที่ผ่านการปรับสภาพพื้นผิวแล้ว

พบว่าขนาดพื้นที่ผิว ขนาดและปริมาตรของรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยาเอพซีซีที่ผ่านการปรับสภาพพื้นผิวแล้วจะมีลักษณะที่ดีกว่า

4.2.4 การวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาเอพซีซีใช้แล้วด้วยการวัดการดูดกลืนรังสีอินฟราเรด

การวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาเอพซีซีใช้แล้ว เพื่อพิสูจน์โครงสร้างทางเคมี หมู่ฟังก์ชันบนพื้นผิว และองค์ประกอบของตัวเร่งปฏิกิริยาเอพซีซี โดยสังเกตแถบการดูดกลืน (Absorption band) รังสีอินฟราเรดของพันธะชนิดต่างๆ ที่เกิดการกระตุ้นและสั่นของโมเลกุลด้วยรังสีอินฟราเรด พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาเอพซีซี ซึ่งเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาแบบซีโอไลต์ชนิดฟูจาไซต์แบบ Y มีแถบการดูดกลืนขึ้นเช่นเดียวกับตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านการปรับสภาพพื้นผิว ซึ่งปรากฏ Peak ที่ 459 529 798 833 1079 1631 และ 3435 cm^{-1} เป็น Peak ของ Si-O-Si bending Si-O-Al stretching Al-OH stretching Si-O quartz H-O-H bending ของน้ำ และ H-O-H stretching ของน้ำ ตามลำดับ [33] ดังโครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ที่ปรากฏดังรูปที่ 2.14



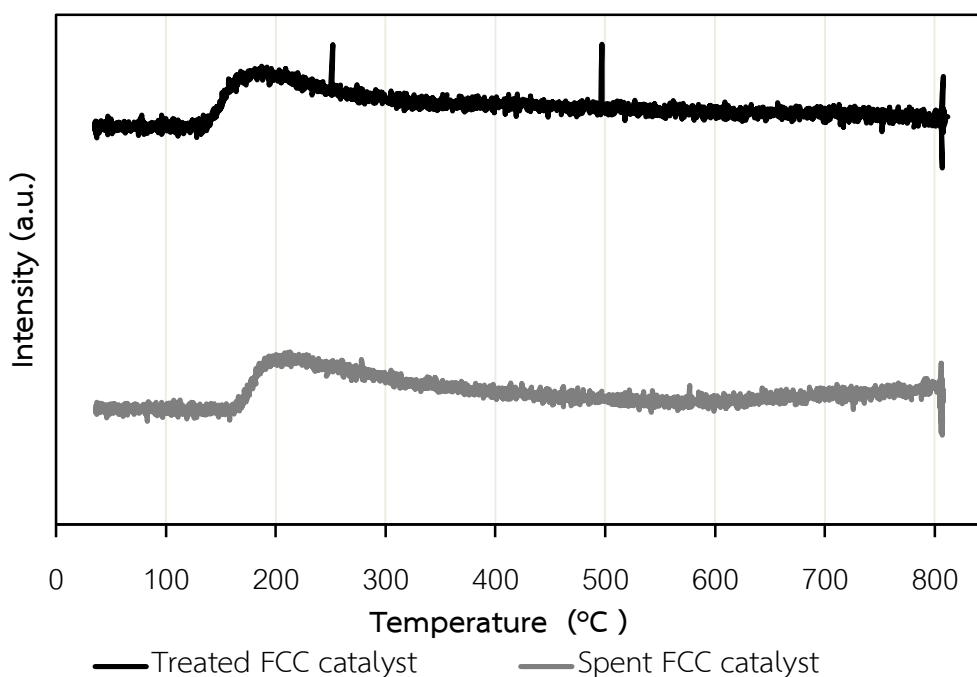
รูปที่ 4.6 การวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันบนพื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยาเอพซีซีด้วยการวัดการดูดกลืนรังสีอินฟราเรด

สำหรับ Peak ที่ 1631 cm^{-1} เป็น peak ของ H-O-H bending ของน้ำ บ่งบอกถึงความเป็นกรดลิวอิส [34] ที่มีอยู่ในโครงผลึกในรูปของน้ำของซีโอไลต์ ซึ่งในส่วนของกราฟวิเคราะห์ความเป็นกรดของตัวเร่งปฏิกิริยาเอพซีซีจะกล่าวในหัวข้อต่อไป

4.2.5 การวิเคราะห์ความเป็นกรดบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาเอพซีซีใช้แล้วโดยการวัดการคายซับของ NH_3 ที่มีการดูดซับบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา

การวัดความเป็นกรดบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาเอพซีซีโดยการวัดการคายซับของ NH_3 อาศัยหลักการเปรียบเทียบค่าความแรงของกรดบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา พิจารณาได้จากการดูดซับของโมเลกุลกรดบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยากับโมเลกุลเบส เช่น NH_3 หากความเป็นกรดบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาสูง จะทำให้เกิดแรงยึดเหนี่ยวระหว่างกรดและเบสมาก ดังนั้นในขั้นของการคายซับของโมเลกุล จะทำให้ต้องใช้อุณหภูมิที่สูง เพื่อให้เกิดการคายซับของโมเลกุลของ NH_3

สำหรับความเป็นกรดมีค่าสูง (Strong acidity) ช่วงอุณหภูมิของการเกิดการคายซับของ NH_3 อยู่ในช่วง 350-550 องศาเซลเซียส สำหรับความเป็นกรดมีค่ากลาง (Intermediate acidity) จะมีการคายซับของ NH_3 อยู่ในช่วง 200-350 องศาเซลเซียส และความเป็นกรดน้อย (weak acidity) จะมีการคายซับของ NH_3 อยู่ในช่วง 20-200 องศาเซลเซียส [35]



รูปที่ 4.7 สัญญาณ NH_3 -TPD ของตัวเร่งปฏิกิริยาเอพซีซี

การวิเคราะห์พบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยาเอพซีซีซีนั้นมีช่วงการคายซับของ NH_3 ในช่วงอุณหภูมิที่น้อยกว่า 200 องศาเซลเซียส ถือว่าความเป็นกรดบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาเอพซีซีซีนั้นน้อย และเมื่อเปรียบเทียบความเป็นกรดของตัวเร่งปฏิกิริยาเอพซีซีซีที่ใช้แล้วกับตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านการปรับสภาพพื้นผิว พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาเอพซีซีซีที่ผ่านการปรับสภาพพื้นผิวมีช่วงของการคายซับ NH_3 ที่ต่ำกว่า แสดงว่าความเป็นกรดของตัวเร่งปฏิกิริยาเอพซีซีซีที่ผ่านการปรับสภาพพื้นผิวมีค่าความเป็นกรดที่น้อยกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาเอพซีซีซีที่ใช้แล้ว เนื่องจากในการกระบวนการเผาเพื่อปรับสภาพพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา ที่สภาวะอุณหภูมิสูงทำให้เกิดการรวมตัวของโครงผลึกของซีโอไลต์ จึงเกิดการสูญเสียหมู่ไฮดรอกซิลจากโครงผลึกของซีโอไลต์ ความเป็นกรดของตัวเร่งปฏิกิริยาเอพซีซีซีที่ผ่านการปรับสภาพพื้นผิวด้วยการเผาจึงมีความเป็นกรดที่น้อยกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาเอพซีซีซีที่ใช้แล้วที่ยังไม่ผ่านการปรับสภาพพื้นผิว

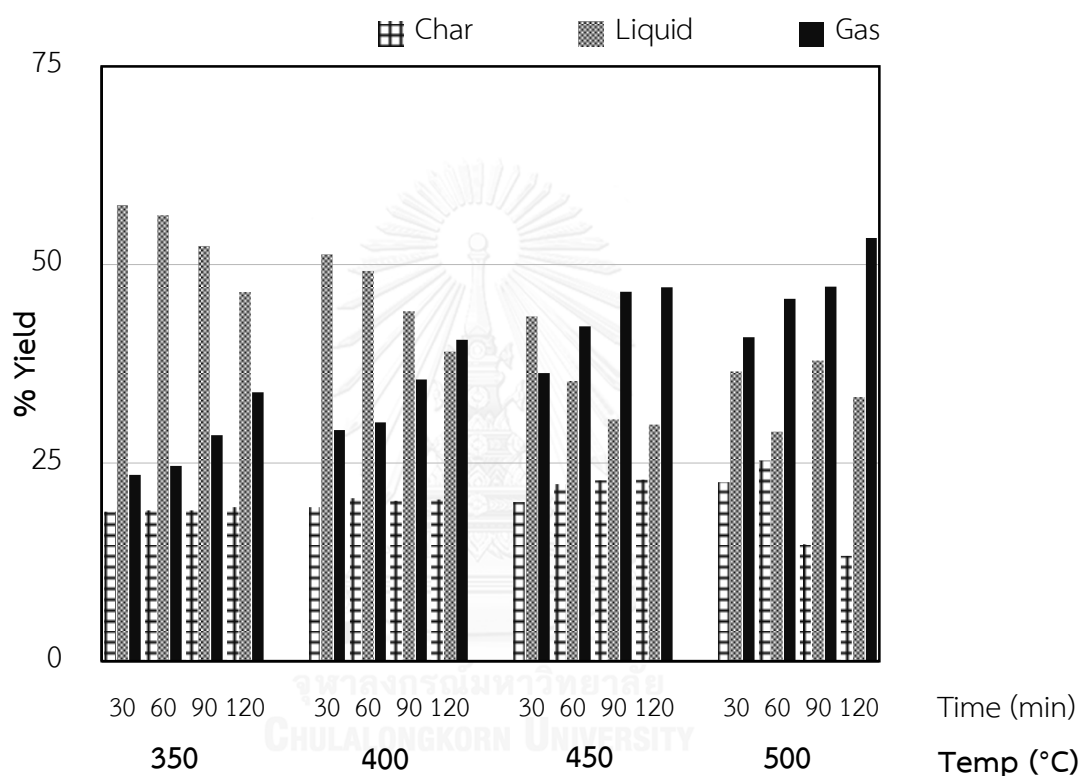
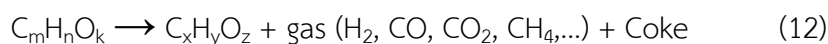
4.3 การหาภาวะที่เหมาะสมในกระบวนการไพโรไลซิสที่มีต่อผลิตภัณฑ์ และการกระจายตัวขององค์ประกอบของแก๊สเชื้อเพลิง

4.3.1 การศึกษาผลของอุณหภูมิและระยะเวลาในกระบวนการไพโรไลซิสที่มีต่อผลิตภัณฑ์ชาร์ ของเหลว และแก๊ส จากการแตกตัวของกลีเซอรอลเหลือทิ้ง

รูปที่ 4.8 แสดงผลของเวลาและอุณหภูมิในกระบวนการไพโรไลซิสของกลีเซอรอลเหลือทิ้งที่มีต่อปริมาณผลิตภัณฑ์ พบว่าการเพิ่มอุณหภูมิจาก 350-500 องศาเซลเซียสในกระบวนการไพโรไลซิสของกลีเซอรอล ส่งผลให้ปริมาณผลิตภัณฑ์แก๊สที่ได้มีแนวโน้มเพิ่มสูงขึ้น เนื่องจากในกระบวนการไพโรไลซิสของกลีเซอรอล กลีเซอรอลสามารถเกิดปฏิกิริยาในช่วงแรกเป็นปฏิกิริยาการแตกสลายด้วยความร้อน (Thermal cracking) [21] โดยอุณหภูมิจะมีบทบาทในการแตกตัวของสายโซ่ไฮโดรคาร์บอนขนาดใหญ่ให้มีขนาดเล็ก และเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น ทำให้โมเลกุลไฮโดรคาร์บอนขนาดเล็กได้รับอิทธิพลจากความร้อน และทำให้เกิดการแตกตัวต่อไปกลายเป็นแก๊สไฮโดรคาร์บอนขนาดเล็ก จึงทำให้ได้ผลิตภัณฑ์แก๊สเพิ่มขึ้นจากร้อยละ 23.59-40.60 โดยน้ำหนัก ที่เวลา 30 นาที เพิ่มขึ้นจากร้อยละ 24.46-45.17 โดยน้ำหนัก ที่เวลา 60 นาที เพิ่มขึ้นจากร้อยละ 28.33-47.26 โดยน้ำหนัก ที่เวลา 90 นาที และเพิ่มขึ้นจากร้อยละ 33.94-53.33 โดยน้ำหนัก ที่เวลา 120 นาที

ระยะเวลาในการดำเนินกระบวนการไพโรไลซิสของกลีเซอรอลนานขึ้นจาก 30-120 นาที ส่งผลทำให้กลีเซอรอลมีระยะเวลาที่จะสามารถเกิดการเปลี่ยนรูปกลายเป็นผลิตภัณฑ์แก๊สและชาร์ได้มากขึ้น [19] ผลิตภัณฑ์แก๊สและชาร์ที่ได้จึงเพิ่มขึ้นจากร้อยละ 23.59-33.94 และ 18.94-19.47 โดยน้ำหนัก ที่อุณหภูมิของกระบวนการไพโรไลซิส 350 องศาเซลเซียส และการที่ระยะเวลาของกระบวนการไพโรไลซิสนานจาก 30-120 นาที ในช่วงอุณหภูมิ 400 และ 450 องศาเซลเซียส ปริมาณ

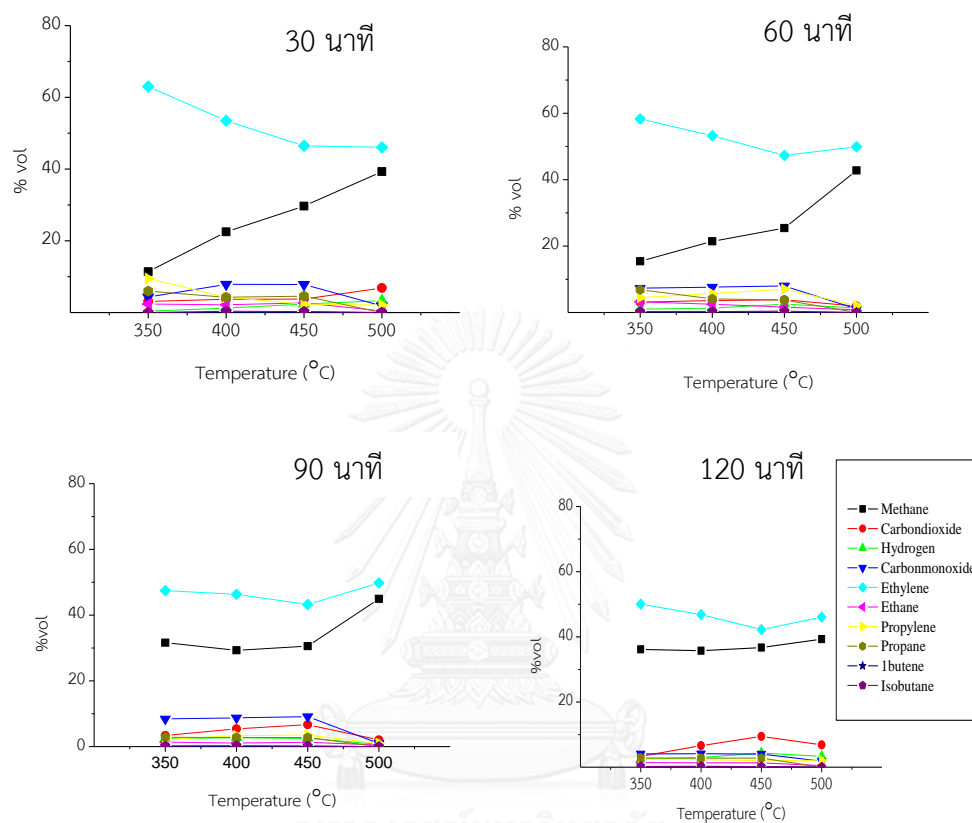
ผลิตภัณฑ์แก๊สเพิ่มขึ้นจากร้อยละ 29.17-40.50 และ 36.15-47.25 โดยน้ำหนัก ตามลำดับ และ ปริมาณผลิตภัณฑ์ชาร์เพิ่มขึ้นจากร้อยละ 19.50-20.33 และ 20.23-23.30 โดยน้ำหนัก ซึ่งเป็นไปตาม ทฤษฎีในสมการที่ 12 [36]



รูปที่ 4.8 ผลของเวลาและอุณหภูมิที่มีต่อปริมาณผลิตภัณฑ์จากไพโรไลซิสกลีเซอรอลเหลือทิ้งโดยไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา

ที่สภาวะอุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส อาจเกิดปฏิกิริยาการสลายตัวของกลีเซอรอลผ่าน ปฏิกิริยา เช่น เมทาเนชั่น วอเตอร์แก๊สชิฟต์ย้อนกลับ รวมทั้งปฏิกิริยาการเกิดโค้กได้มากขึ้น โดยพบว่า ปริมาณชาร์มีแนวโน้มเพิ่มขึ้นในช่วงเวลา 30-60 นาที โดยมีปริมาณชาร์ร้อยละ 22.63-26.83 โดย น้ำหนัก และลดลงเมื่อระยะเวลาในกระบวนการไพโรไลซิสดำเนินไปนานขึ้น 90-120 นาที โดยมี ปริมาณชาร์ร้อยละ 14.81-13.33 โดยน้ำหนัก เนื่องจากสิ่งเจือปนสารอินทรีย์วัตถุในกลีเซอรอลเหลือ ทิ้งเริ่มเกิดการสลายตัวได้เป็นผลิตภัณฑ์ของเหลวและแก๊ส [37]

สำหรับกระบวนการไพโรไลซิสกลีเซอรอลเหลือทิ้งโดยไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยานั้น ในสถานะของกระบวนการไพโรไลซิสนาน 120 นาที ที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส ทำให้กลีเซอรอลเกิดการเปลี่ยนรูปเป็นผลิตภัณฑ์แก๊สสูงที่สุด คือ ร้อยละ 53.33 โดยน้ำหนัก



รูปที่ 4.9 ผลของอุณหภูมิและเวลาที่มีต่อสัดส่วนปริมาณผลิตภัณฑ์แก๊สในกระบวนการไพโรไลซิสกลีเซอรอลเหลือทิ้งโดยไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เวลาต่างๆ

จากรูป 4.9 แสดงผลของอุณหภูมิและเวลาที่มีต่อสัดส่วนปริมาณผลิตภัณฑ์แก๊ส จากการทดลองพบว่าผลิตภัณฑ์ที่ได้จากกระบวนการไพโรไลซิส ประกอบด้วยหลักๆ คือ มีเทน เอทิลีน โพรพิลีน โพรเพน คาร์บอนมอนอกไซด์ คาร์บอนไดออกไซด์ รวมทั้งแก๊สไฮโดรคาร์บอนเบาอื่นๆ ซึ่งจากการเปรียบเทียบผลของอุณหภูมิของทุกช่วงเวลา 30 60 90 และ 120 นาที พบว่าการเพิ่มขึ้นของอุณหภูมิในกระบวนการไพโรไลซิสจาก 350-500 องศาเซลเซียส ให้ผลิตภัณฑ์ของแก๊สมีเทน มีแนวโน้มเพิ่มสูงขึ้นทุกช่วงเวลาของการทดลอง เนื่องจากเกิดเทอร์โมลแครกกิงได้มาก เมื่ออุณหภูมิของกระบวนการไพโรไลซิสเพิ่มสูงขึ้น จึงส่งผลให้ผลิตภัณฑ์แก๊สไฮโดรคาร์บอนเบาอื่นๆ เช่น เอทิลีน อีเทน โพรพิลีน โพรเพน 1-บิวทีน และไอโซบิวเทน มีแนวโน้มลดลง [38] สำหรับในกระบวนการ

ไพโรไลซิส 30 นาที แก๊สไฮโดรคาร์บอนที่เกิดจากการสลายตัวของกลีเซอรอลเหลือทิ้ง ยังไม่มีเวลามากพอที่สลายตัวกลายเป็นแก๊สมีเทน หรือแก๊สไฮโดรคาร์บอนเบา จึงทำให้ผลิตภัณฑ์แก๊สไฮโดรคาร์บอนเบา มีแนวโน้มแตกต่างจากผลิตภัณฑ์แก๊สจากกระบวนการไพโรไลซิสในช่วงเวลา 60 90 และ 120 นาที

และการที่กลีเซอรอลสามารถเกิดการแตกตัวได้มากขึ้น มีปัจจัยหลักจากเมื่ออุณหภูมิของกระบวนการไพโรไลซิสเพิ่มสูงขึ้นในช่วง 350-500 องศาเซลเซียส จะส่งผลให้กลีเซอรอลเกิดการสลายตัวผ่านปฏิกิริยาเริ่มต้น เช่น ดีไฮเดรชัน และดีไฮโดรจีเนชันเพิ่มสูงขึ้นดังสมการ 2-4 [14] ซึ่งน้ำและไฮโดรเจนที่เกิดขึ้นในกระบวนการส่วนหนึ่งก็เข้ามามีส่วนช่วยทำให้กลีเซอรอลเกิดการเปลี่ยนรูปผ่านปฏิกิริยาาริฟอร์มมิงด้วยไอน้ำ กลายเป็นไฮโดรเจนและคาร์บอนไดออกไซด์ ดังสมการที่ 6 [14] และนอกจากนี้ปฏิกิริยาข้างเคียงที่สามารถเกิดร่วมในกระบวนการสลายตัวด้วยความร้อนของกลีเซอรอล เช่น ปฏิกิริยาเมทาเนชัน วอเตอร์แก๊สชิฟต์ย้อนกลับ ดังสมการที่ 13-15 [14] จึงทำให้ผลิตภัณฑ์แก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ในช่วงอุณหภูมิ 350-450 องศาเซลเซียส เพิ่มขึ้นร้อยละ 4.30-7.84 7.31-7.99 8.41-9.14 โดยปริมาตร ที่เวลาของกระบวนการไพโรไลซิส 30 60 90 นาที

เมื่ออุณหภูมิของกระบวนการเพิ่มขึ้นเป็น 500 องศาเซลเซียส จะส่งผลให้ปฏิกิริยาข้างเคียงการเกิดโค้กมีโอกาสเกิดได้มากขึ้น ดังสมการที่ 16-19 [14] จึงส่งผลให้ที่ปริมาณของปริมาตรของผลิตภัณฑ์แก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ลดลงเป็นร้อยละ 1.85 1.08 และ 0.99 โดยปริมาตร ที่เวลากระบวนการไพโรไลซิส 30 60 และ 90 นาที ตามลำดับ

ปฏิกิริยาข้างเคียงที่มีโอกาสเกิดเนื่องจากการสลายตัวของกลีเซอรอล

ปฏิกิริยาเมทาเนชัน



ปฏิกิริยาวอเตอร์แก๊สชิฟต์ย้อนกลับ

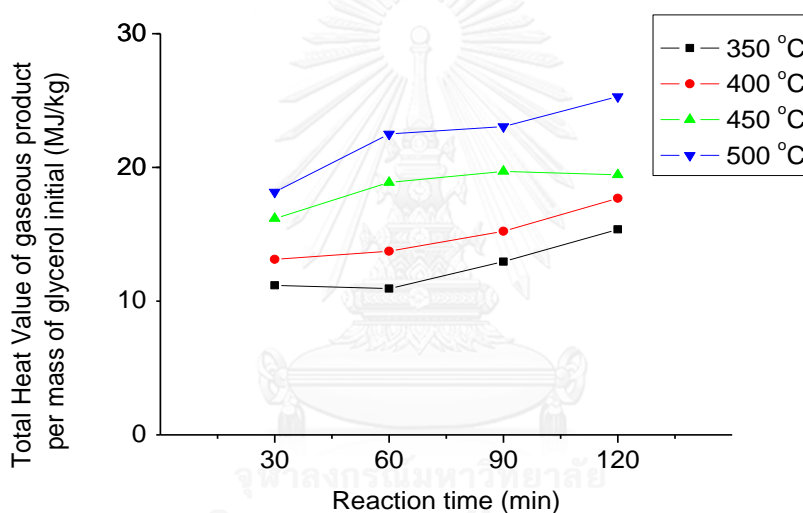


และปฏิกิริยาการเกิดโค้ก





แต่โค้กที่เกิดขึ้นในกระบวนการเกิดไพโรไลซิสของกลีเซอรอลที่อุณหภูมิสูงและอยู่ในกระบวนการไพโรไลซิสที่ระยะเวลาเพิ่มขึ้น โค้กบางส่วนสามารถเกิดปฏิกิริยากลายเป็นไฮโดรเจนและคาร์บอนมอนอกไซด์ ดังสมการที่ 20 [22] จึงทำให้ผลิตภัณฑ์แก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์เพิ่มขึ้นเป็นร้อยละ 1.85 โดยปริมาตร และสำหรับสัดส่วนของปริมาณผลิตภัณฑ์คาร์ในกระบวนการไพโรไลซิส 500 องศาเซลเซียส ที่เวลา 90 และ 120 นาทีลดลง ดังรูปที่ 4.8



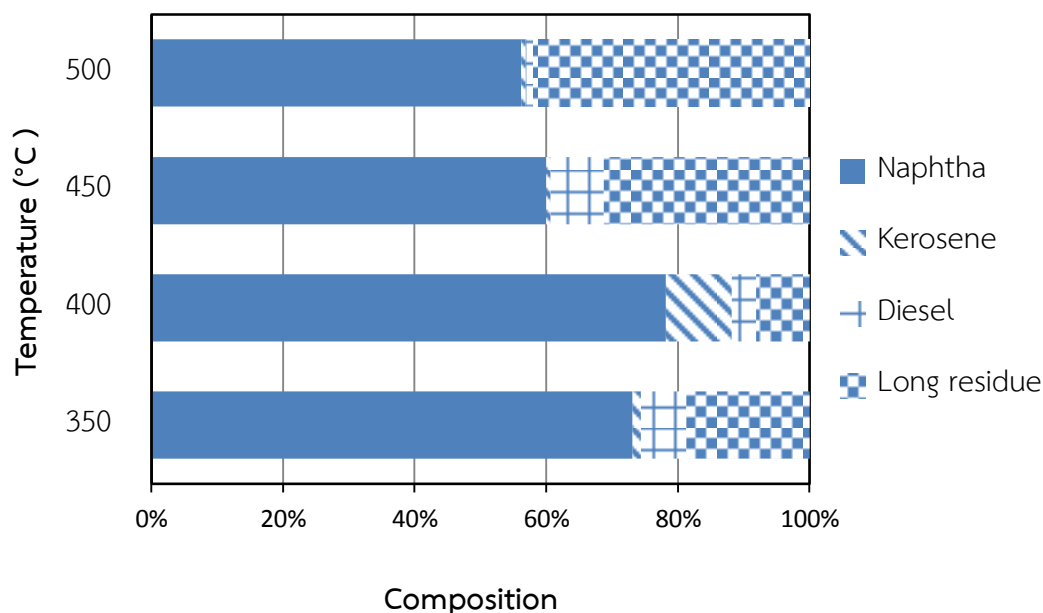
รูปที่ 4.10 ผลของอุณหภูมิและเวลาที่มีต่อปริมาณค่าความร้อนของผลิตภัณฑ์แก๊สจากไพโรไลซิสของกลีเซอรอลเหลือทิ้งโดยไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา

รูปที่ 4.10 แสดงผลของอุณหภูมิและเวลาที่มีต่อค่าความร้อนของผลิตภัณฑ์แก๊สจากไพโรไลซิสของกลีเซอรอลเหลือทิ้ง พบว่าการที่อุณหภูมิเพิ่มสูงมากขึ้น และเวลาของกระบวนการไพโรไลซิสดำเนินไปนานขึ้น ค่าความร้อนของผลิตภัณฑ์แก๊สมีแนวโน้มเพิ่มสูงขึ้น เนื่องจากปริมาณผลิตภัณฑ์แก๊สที่เพิ่มสูงขึ้น ดังรูปที่ 4.7

สำหรับค่าความร้อนสูงสุดเกิดจากกระบวนการไพโรไลซิสที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส 120 นาที คือ 23.06 เมกกะจูลต่อกิโลกรัม ประกอบด้วยองค์ประกอบของผลิตภัณฑ์แก๊สดังนี้ มีเทนร้อยละ

ละ 39.31 คาร์บอนมอนอกไซด์ร้อยละ 1.85 ไฮโดรเจนร้อยละ 3.34 เอทิลีนร้อยละ 46.06 อีเทนร้อยละ 0.44 โพรไพลีนร้อยละ 2.13 และคาร์บอนไดออกไซด์ร้อยละ 6.84 โดยปริมาตรของผลิตภัณฑ์แก๊ส

ในสภาวะของกระบวนการไพโรไลซิสกลีเซอรอลที่อุณหภูมิ 450 องศาเซลเซียส ที่เวลา 120 นาที รวมทั้งในสภาวะไพโรไลซิสที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส จะไม่ปรากฏของสัดส่วนของผลิตภัณฑ์แก๊ส เช่น โพรเพน 1-บิวทีน และไอโซบิวเทน เนื่องจากเกิดการแตกสลายด้วยความร้อนของไฮโดรคาร์บอนเบา ทำให้เกิดมีเทน ไฮโดรคาร์บอนเบา และคาร์บอนไดออกไซด์ จึงทำให้ค่าความร้อนของผลิตภัณฑ์เชื้อเพลิงแก๊สที่สภาวะดังกล่าวมีค่าน้อยกว่ากระบวนการไพโรไลซิสกลีเซอรอลที่เวลา 90 นาที ดังรูปที่ 4.10

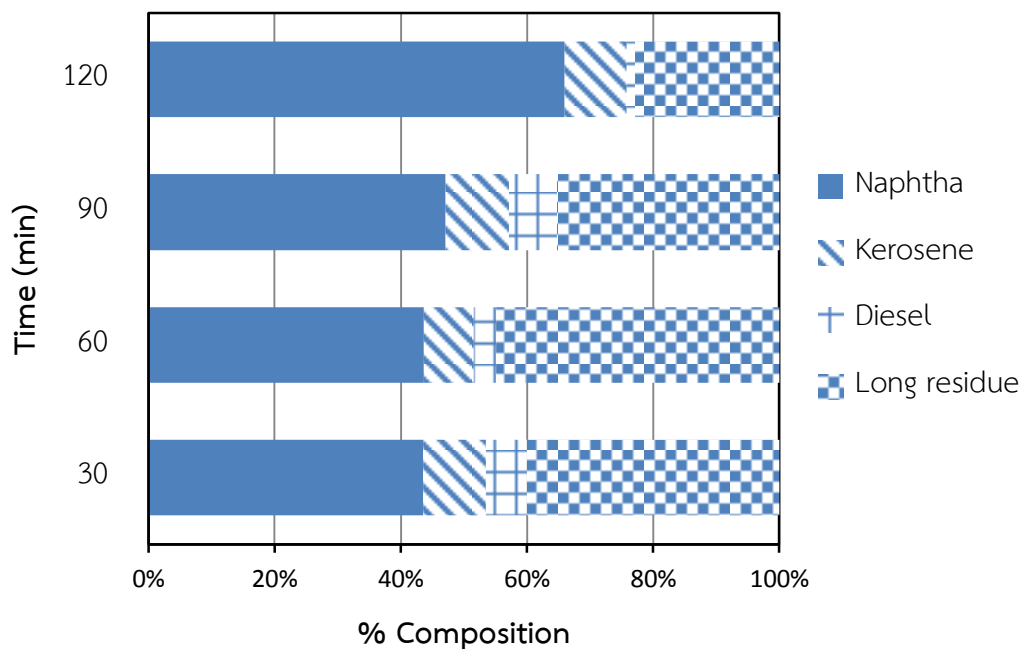


รูปที่ 4.11 ผลของอุณหภูมิที่มีต่อองค์ประกอบของผลิตภัณฑ์ของเหลวจากไพโรไลซิสกลีเซอรอลเหลือทิ้งโดยไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เวลา 90 นาที

รูปที่ 4.11 พบองค์ประกอบตามคาบจุดเดือดของผลิตภัณฑ์ของเหลวจากกระบวนการไพโรไลซิสกลีเซอรอลเหลือทิ้งที่อุณหภูมิ 350 องศาเซลเซียส ระยะเวลา 90 นาที ดังต่อไปนี้ แนฟทาร้อยละ 73.12 เคโรซีนร้อยละ 1.26 ดีเซลร้อยละ 6.87 และกากน้ำมันร้อยละ 18.75 โดยน้ำหนัก

และเมื่ออุณหภูมิของกระบวนการไพโรไลซิสเพิ่มสูงขึ้นจาก 400-500 องศาเซลเซียส ทำให้เกิดการแตกสลายของกลีเซอรอลด้วยความร้อนได้มากขึ้น กลีเซอรอลจึงสามารถสลายตัวกลายเป็น

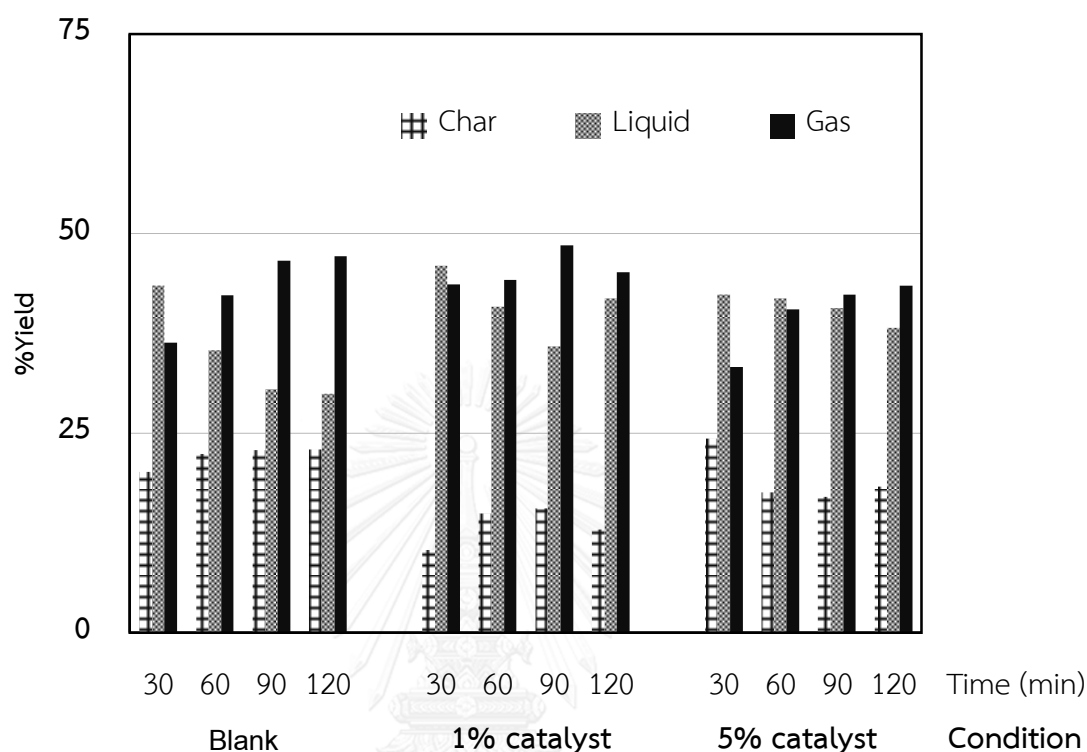
ผลิตภัณฑ์แก๊สและชาร์มากขึ้นดังรูปที่ 4.8 การเพิ่มอุณหภูมิให้สูงขึ้น ส่งผลให้กลีเซอรอลสามารถสลายตัวผ่านปฏิกิริยาข้างเคียงได้หลายปฏิกิริยา ซึ่งในส่วนของผลิตภัณฑ์ของเหลวที่เป็นสารประกอบไฮโดรคาร์บอน จะเกิดการแตกตัวของโมเลกุลสารประกอบไฮโดรคาร์บอนที่มีขนาดใหญ่ให้เป็นโมเลกุลของสารประกอบไฮโดรคาร์บอนที่มีขนาดโมเลกุลเล็กลง ดังสมการที่ 21 [39] จึงทำให้ร้อยละผลได้ขององค์ประกอบแนพทาลดจาก 78.12-50.13 โดยน้ำหนัก องค์ประกอบเคโรซีนลดลงร้อยละ 10.01-0.62 โดยน้ำหนัก และองค์ประกอบกากน้ำมันเพิ่มขึ้นร้อยละ 8.12-3.75 โดยน้ำหนัก



รูปที่ 4.12 ผลของเวลาในการทำปฏิกิริยาที่มีต่อองค์ประกอบของผลิตภัณฑ์ของเหลวจากไพโรไลซิสกลีเซอรอลเหลือทิ้งโดยไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส

รูปที่ 4.12 แสดงผลของเวลาที่มีต่อองค์ประกอบของผลิตภัณฑ์ของเหลวตามคาบจุดเดือดที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส ระยะเวลา 30 60 90 และ 120 นาที การใช้ระยะเวลาของกระบวนการไพโรไลซิสให้นานขึ้น ส่งผลให้ร้อยละผลได้ขององค์ประกอบแนพทาเพิ่มขึ้นจาก 46.25-54.38 โดยน้ำหนัก และร้อยละผลได้ขององค์ประกอบกากน้ำมันลดลงจาก 42.50-18.87 โดยน้ำหนัก

4.3.2 การศึกษาผลของปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยาเอพซีซีที่ใช้แล้วที่มีต่อผลิตภัณฑ์ชาร์ของเหลว และแก๊สจากกระบวนการไพโรไลซิสกลีเซอรอลเหลือทิ้ง

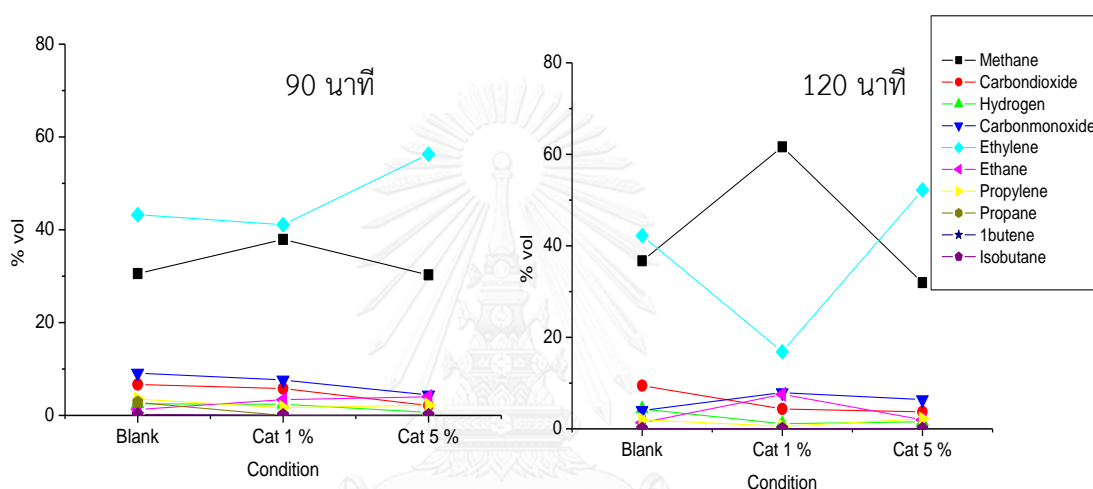


รูปที่ 4.13 ผลของปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาเอพซีซีที่ใช้แล้วที่มีต่อปริมาณผลิตภัณฑ์ที่อุณหภูมิ 450 องศาเซลเซียส

รูปที่ 4.13 แสดงผลของปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยาเอพซีซีที่ใช้แล้วที่มีต่อปริมาณผลิตภัณฑ์ที่อุณหภูมิ 450 องศาเซลเซียส พบว่าที่สภาวะการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเอพซีซีร้อยละ 1 โดยน้ำหนักของกลีเซอรอล กลีเซอรอลเกิดการสลายตัวกลายเป็นผลิตภัณฑ์แก๊สได้มากกว่า เนื่องจากตัวเร่งปฏิกิริยาเอพซีซีมีตำแหน่งของกรดที่จะเพิ่มความสามารถทำให้เกิดปฏิกิริยาการแตกตัวด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา (Catalytic cracking) ของกลีเซอรอลได้มากขึ้น ทำให้โมเลกุลของกลีเซอรอลสลายตัวกลายเป็นผลิตภัณฑ์ของเหลวและผลิตภัณฑ์แก๊สได้ดีขึ้น แต่เนื่องจากตัวเร่งปฏิกิริยาเอพซีซีที่ใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ ชนิดฟูจาไซต์แบบ Y ที่มีตำแหน่งของกรด ซึ่งเมื่อเวลาของปฏิกิริยาดำเนินไปนานขึ้นอาจจะส่งผลทำให้เกิดโค้กบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาจากการสลายตัวหรือการควบแน่นของไฮโดรคาร์บอนของผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาจนกลายเป็นไฮโดรคาร์บอนโมเลกุลขนาดใหญ่ขึ้น เกิดเป็นชั้นคาร์บอนที่เคลือบบนพื้นผิวของโลหะ ส่งผลให้ความสามารถในการ

เร่งปฏิกิริยาลดลงได้ [16] ดังนั้นเมื่อระยะเวลาของไพโรไลซิสดำเนินไปนาน 120 นาที ปริมาณผลิตภัณฑ์แก๊สที่ได้จึงลดลง

และปริมาณแก๊สที่ได้สูงสุดเกิดในสภาวะของการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาร้อยละ 1 โดยน้ำหนักของกลีเซอรอล คือ ที่เวลา 90 นาที ซึ่งจะได้ปริมาณผลิตภัณฑ์แก๊สสูงสุดที่สุด คือ ร้อยละ 48.50 โดยน้ำหนัก แต่ในกรณีของการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเอพซีซีใช้แล้วปริมาณมากอย่างร้อยละ 5 โดยน้ำหนักของกลีเซอรอล ปริมาณผลิตภัณฑ์แก๊สที่ได้สูงที่สุดของสภาวะนี้ คือ ร้อยละ 43.52 โดยน้ำหนัก ที่เวลา 120 นาที

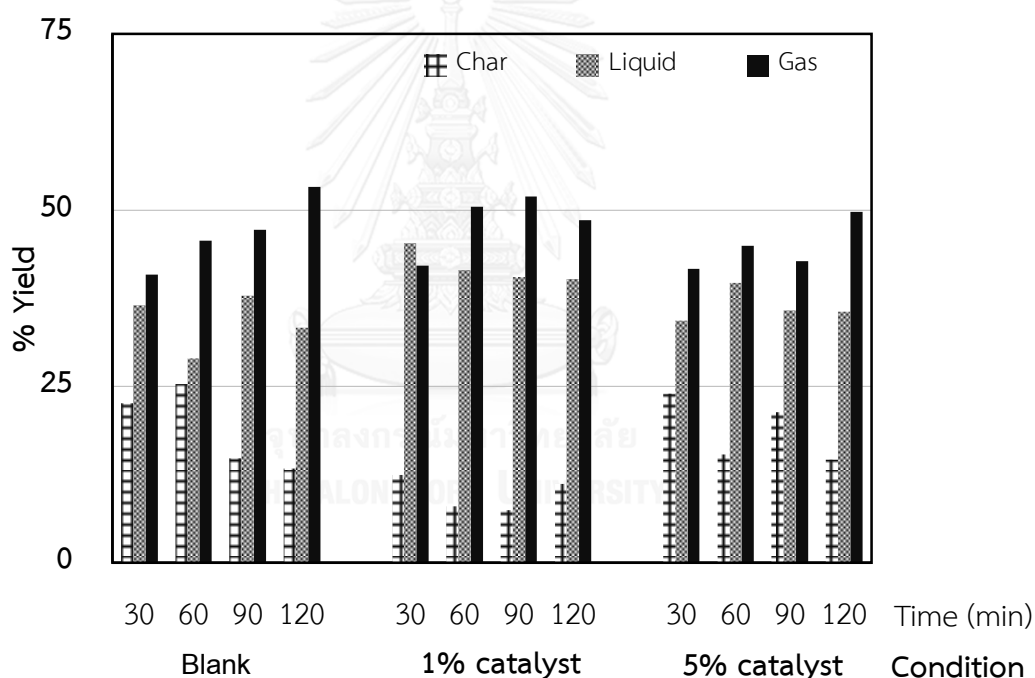


รูปที่ 4.14 ผลของปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาเอพซีซีใช้แล้วที่มีต่อสัดส่วนปริมาตรผลิตภัณฑ์แก๊สจากกระบวนการไพโรไลซิสกลีเซอรอลเหลือทิ้งที่อุณหภูมิ 450 องศาเซลเซียส ระยะเวลา 90 และ 120 นาที

จากรูปที่ 4.14 แสดงปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาเอพซีซีใช้แล้วที่มีต่อสัดส่วนปริมาตรผลิตภัณฑ์แก๊สที่ได้จากกระบวนการไพโรไลซิสที่อุณหภูมิ 450 องศาเซลเซียส ระยะเวลา 90 และ 120 นาที จากการทดลองพบว่า การใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเอพซีซีใช้แล้วจะช่วยทำให้เกิดการแตกตัวของผลิตภัณฑ์แก๊สที่เป็นไฮโดรคาร์บอนเบา จำพวกมีเทน ได้ดีขึ้นเมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาร้อยละ 1 โดยน้ำหนักของกลีเซอรอล แต่ในกรณีของการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเอพซีซีร้อยละ 5 โดยน้ำหนักของกลีเซอรอล ปริมาณของผลิตภัณฑ์แก๊สมีเทนที่ได้กลับพบว่าลดลง ในขณะที่ผลิตภัณฑ์แก๊สไฮโดรคาร์บอนเบากลับมากขึ้น ที่เป็นเช่นนี้ เนื่องจากการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเอพซีซีใช้แล้วในปริมาณมากจะส่งผลให้เกิดการแตกตัวของกลีเซอรอลได้ผลิตภัณฑ์ของเหลวที่มากกว่า และการใช้ตัวเร่ง

ปฏิกิริยาปริมาณมากอาจจะส่งผลให้มีโอกาสเกิดโค้กบนพื้นผิวบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาได้มาก จึงทำให้พบปริมาณผลิตภัณฑ์แก๊สมีเทนน้อย

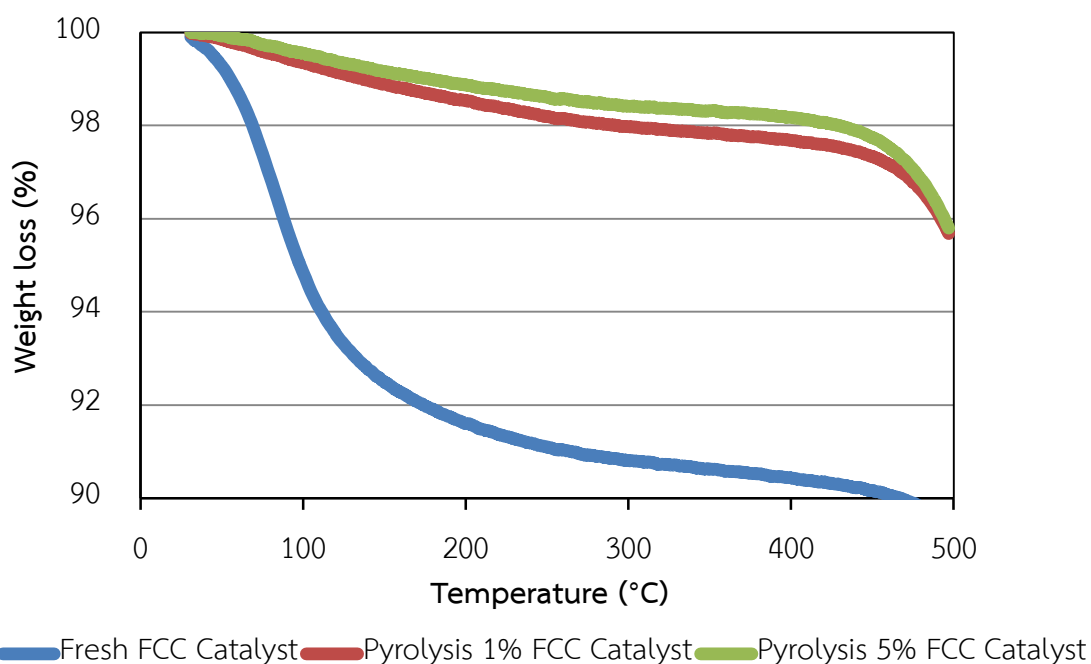
รูปที่ 4.15 แสดงปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยาเอพซีซีใช้แล้วที่มีต่อปริมาณผลิตภัณฑ์ในกระบวนการไพโรไลซิสกลีเซอรอลเหลือทิ้ง ที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส พบว่ากลีเซอรอลจะเกิดการแตกตัวกลายเป็นผลิตภัณฑ์แก๊สได้มากกว่าที่สภาวะของการกระบวนการไพโรไลซิสที่อุณหภูมิ 450 องศาเซลเซียส ดังรูปที่ 4.13 ซึ่งปริมาณผลิตภัณฑ์แก๊สที่ได้สูงสุด สำหรับกรณีตัวเร่งปฏิกิริยาร้อยละ 1 โดยน้ำหนักของกลีเซอรอล จะได้ปริมาณผลิตภัณฑ์แก๊สสูงสุด คือ ร้อยละ 52.49 โดยน้ำหนัก ที่เวลาของกระบวนการไพโรไลซิส 90 นาที ในขณะที่สภาวะของการกระบวนการไพโรไลซิสที่มีการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาร้อยละ 5 โดยน้ำหนักของกลีเซอรอล จะได้ปริมาณผลิตภัณฑ์แก๊สสูงสุด คือ 49.50 โดยน้ำหนัก ที่ระยะเวลาของกระบวนการไพโรไลซิส 120 นาที



รูปที่ 4.15 ผลของปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาเอพซีซีใช้แล้วที่มีต่อปริมาณผลิตภัณฑ์ในสภาวะต่างๆที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส

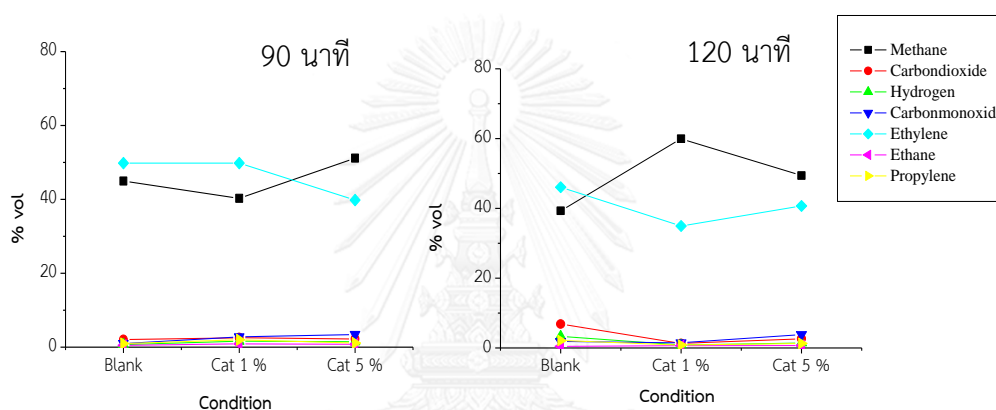
เมื่อเปรียบเทียบปริมาณผลิตภัณฑ์แก๊สและชาร์ที่เกิดขึ้นระหว่างการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาร้อยละ 1 และ 5 โดยน้ำหนักของกลีเซอรอล พบว่าการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาปริมาณมากอย่างร้อยละ 5 โดยน้ำหนักของกลีเซอรอล จะให้ปริมาณผลิตภัณฑ์แก๊สที่น้อยกว่า และได้ปริมาณผลิตภัณฑ์ชาร์ที่มากกว่า ซึ่งมีความเป็นไปได้ที่การใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาปริมาณมากอย่างร้อยละ 5 โดยน้ำหนักของกลีเซอรอล ส่งผลให้มีโอกาสที่จะเกิดโค้กบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาได้มากกว่า จึงทำให้

ประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาในการทำให้กลีเซอรอลเกิดการแตกตัวกลายเป็นผลิตภัณฑ์แก๊สลดลง ซึ่งยืนยันจากรูปที่ 4.16 แสดงผลการวิเคราะห์การสลายตัวด้วยความร้อน (TG profile) ในอากาศของ ตัวเร่งปฏิกิริยาเอฟซีซี ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านการใช้งานในกระบวนการไพโรไลซิสในภาวะของการใช้ ตัวเร่งปฏิกิริยาร้อยละ 1 และ 5 โดยน้ำหนักของกลีเซอรอล พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่ไม่เคยผ่านใน กระบวนการไพโรไลซิสจะเกิดการเปลี่ยนแปลงของน้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยา 2 ช่วงอุณหภูมิคือ ช่วง อุณหภูมิต่ำกว่า 150 องศาเซลเซียส เนื่องจากเกิดการสูญเสียน้ำในโครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยา ซีโอไลต์ และช่วงอุณหภูมิ 150-500 องศาเซลเซียส เนื่องจากตัวเร่งปฏิกิริยาเอฟซีซีสามารถ เกิดปฏิกิริยาออกซิไดซ์กับอากาศได้ [40] สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาเอฟซีซีที่ผ่านการใช้งานใน กระบวนการ ไพโรไลซิสที่มีการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาร้อยละ 1 และ 5 โดยน้ำหนักของกลีเซอรอล จะเกิด การเปลี่ยนแปลงของน้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยาในช่วงอุณหภูมิ 150-500 องศาเซลเซียส ได้น้อยกว่า ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ไม่เคยผ่านการใช้งาน แสดงว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านการใช้งานมีความว่องไวต่อการ เกิดปฏิกิริยาออกซิไดซ์กับอากาศได้น้อย เนื่องจากการปกคลุมของโค้กบนตัวเร่งปฏิกิริยา



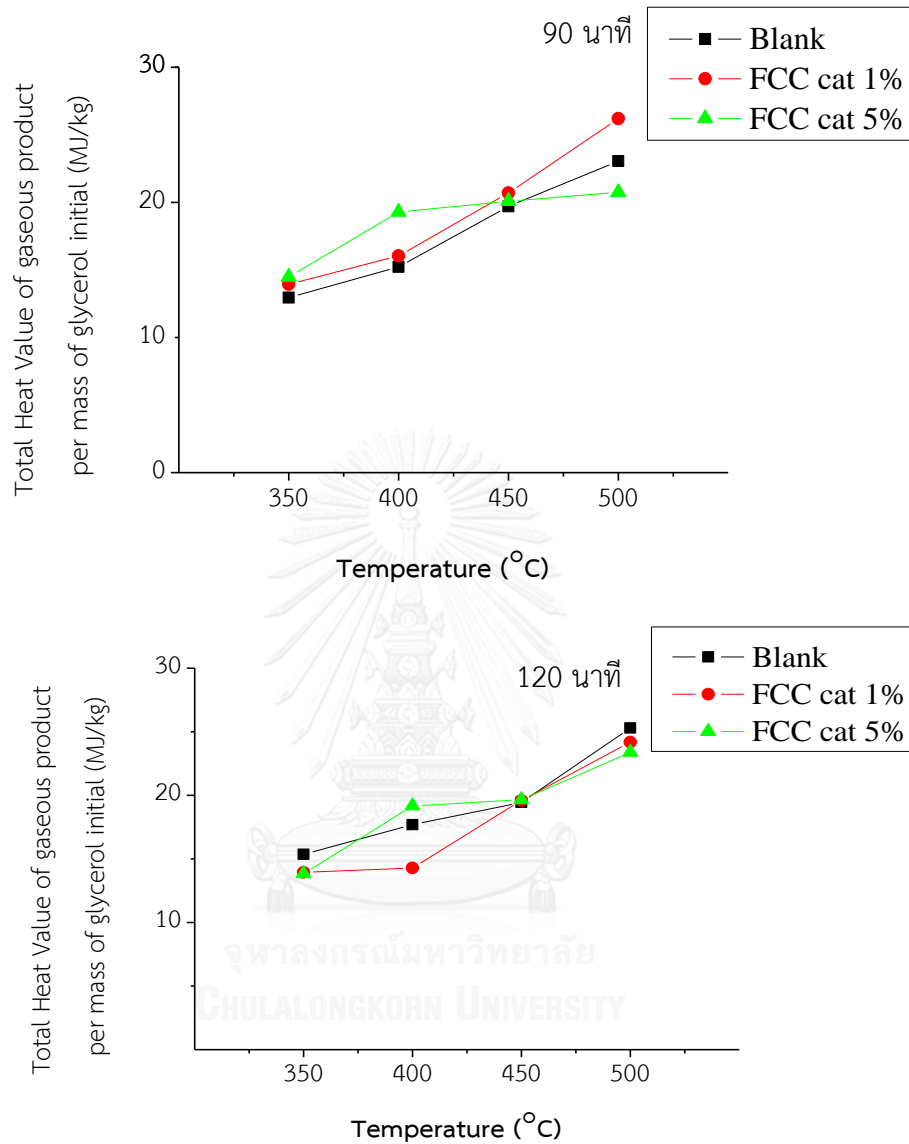
รูปที่ 4.16 การวิเคราะห์การเปลี่ยนแปลงน้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยาเอฟซีซีในอากาศ

และเมื่อเปรียบเทียบตัวเร่งปฏิกิริยาเอพซีซีที่ผ่านการใช้งานในกระบวนการไพโรไลซิสที่มีการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาร้อยละ 1 และ 5 โดยน้ำหนักของกลีเซอรอล พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาเอพซีซีที่ผ่านการใช้งานในกระบวนการไพโรไลซิสที่มีใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาร้อยละ 1 โดยน้ำหนักของกลีเซอรอล จะมีความว่องไวต่อการเกิดออกไซด์ในอากาศได้ในช่วงอุณหภูมิที่ต่ำกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาเอพซีซีที่ผ่านการใช้งานในกระบวนการไพโรไลซิสที่มีใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาร้อยละ 5 โดยน้ำหนักของกลีเซอรอล แสดงว่าตัวเร่งปฏิกิริยาในกระบวนการไพโรไลซิสที่มีการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาร้อยละ 1 โดยน้ำหนักของกลีเซอรอลมีการปกคลุมของโค้กที่เกิดขึ้นบนตัวเร่งปฏิกิริยาที่น้อยกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาเอพซีซีที่ผ่านการใช้งานในสถานะของกระบวนการไพโรไลซิสที่มีใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาร้อยละ 5 โดยน้ำหนักของกลีเซอรอล



รูปที่ 4.17 ผลของปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาเอพซีซีใช้แล้วที่มีต่อสัดส่วนปริมาตรผลิตภัณฑ์แก๊สที่มีต่อกระบวนการไพโรไลซิสกลีเซอรอลเหลือทิ้งที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส ระยะเวลา 90 และ 120 นาที

รูปที่ 4.17 แสดงผลของปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาเอพซีซีที่มีต่อสัดส่วนของผลิตภัณฑ์แก๊ส ที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส พบว่าแนวโน้มจะแตกต่างที่จากกระบวนการไพโรไลซิสที่อุณหภูมิ 450 องศาเซลเซียส เล็กน้อย คือ เมื่อเพิ่มปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาเอพซีซีเป็นร้อยละ 5 โดยน้ำหนักของกลีเซอรอล พบว่าปริมาณผลิตภัณฑ์แก๊สมีเทนเพิ่มสูงมากขึ้น ที่เป็นเช่นนี้ เนื่องจากในกระบวนการไพโรไลซิสที่อุณหภูมิเพิ่มสูงมากขึ้น จะส่งผลให้ผลิตภัณฑ์ของเหลวที่เกิดขึ้นเกิดการแตกตัวด้วยความร้อนกลายเป็นผลิตภัณฑ์แก๊สมีเทนเพิ่มขึ้น

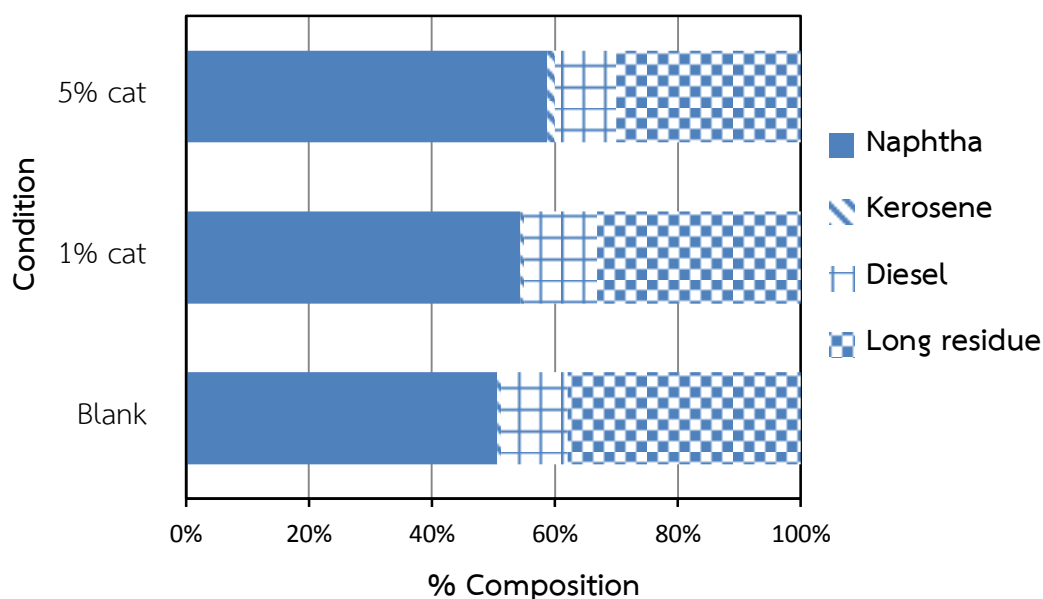


รูปที่ 4.18 ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาเอพซีซีใช้แล้วที่มีต่อค่าความร้อนของผลิตภัณฑ์เชื้อเพลิงแก๊สจากไพโรไลซิสกลีเซอรอลเหลือทิ้งที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส ระยะเวลา 90 นาที และ 120 นาที

รูปที่ 4.18 แสดงผลของปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาเอพซีซีที่มีต่อค่าความร้อนของผลิตภัณฑ์เชื้อเพลิงแก๊สที่เวลา 90 นาที และ 120 นาที พบว่าแนวโน้มของการเพิ่มขึ้นของค่าความร้อนของผลิตภัณฑ์เชื้อเพลิงแก๊สมีแนวโน้มเพิ่มสูงขึ้น เมื่ออุณหภูมิเพิ่มสูงขึ้น เช่นเดียวกับกระบวนการไพโรไลซิสของกลีเซอรอลเหลือทิ้งในระบบที่ไม่มีตัวเร่งปฏิกิริยา แต่ในระบบที่มีการใส่ตัวเร่งปฏิกิริยา

เอพซีซีใช้แล้ว ส่งผลให้ค่าความร้อนของผลิตภัณฑ์เชื้อเพลิงแก๊สมีค่าสูงกว่าระบบที่ไม่ใส่ตัวเร่งปฏิกิริยา เนื่องจากสัดส่วนของผลิตภัณฑ์แก๊สที่มีค่าความร้อน เช่น มีเทน และไฮโดรคาร์บอนเบาเพิ่มมากขึ้น ดังรูปที่ 4.17 ซึ่งค่าความร้อนของผลิตภัณฑ์เชื้อเพลิงแก๊สสูงที่สุด ได้แก่ ที่สภาวะไพโรไลซิส 90 นาที อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส ค่าความร้อนของผลิตภัณฑ์เชื้อเพลิงแก๊สมีค่าเท่ากับ 26.20 เมกะจูลต่อกิโลกรัม

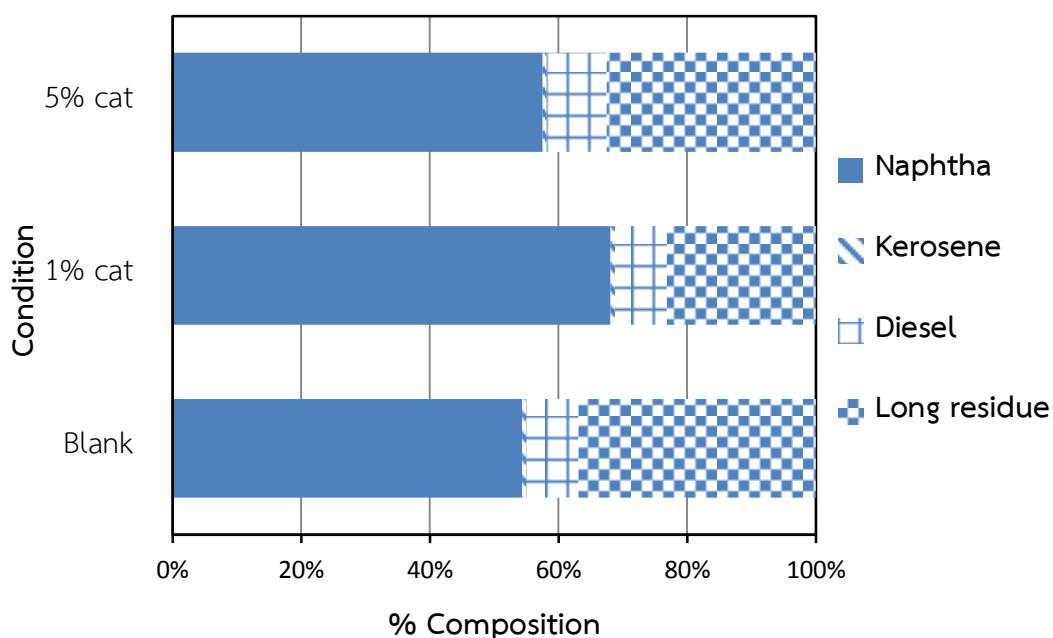
รูปที่ 4.18 (ข) แสดงค่าความร้อนของผลิตภัณฑ์แก๊สที่ระยะเวลาที่นานขึ้น 120 นาที ส่งผลให้ค่าความร้อนของผลิตภัณฑ์แก๊สสูงกว่าที่ 90 นาที ในช่วงอุณหภูมิ 350-450 องศาเซลเซียส แต่ที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส กลับพบว่าค่าความร้อนของผลิตภัณฑ์เชื้อเพลิงแก๊สมีค่าน้อยกว่าที่เวลา 90 นาที เนื่องจากที่เวลาและอุณหภูมิดังกล่าว สัดส่วนของผลิตภัณฑ์แก๊สไฮโดรคาร์บอนเบาตกลง ดังรูปที่ 4.16 จึงทำให้ค่าความร้อนของผลิตภัณฑ์แก๊สน้อยกว่าเล็กน้อย



รูปที่ 4.19 ผลของปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาเอพซีซีใช้แล้วที่มีต่อองค์ประกอบของผลิตภัณฑ์ของเหลวจากไพโรไลซิสกลีเซอรอลเหลือทิ้งที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส ระยะเวลา 90 นาที

จากรูปที่ 4.19 แสดงผลได้ร้อยละขององค์ประกอบของผลิตภัณฑ์ของเหลวที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส ในกระบวนการไพโรไลซิสกลีเซอรอลเหลือทิ้งในเวลา 90 นาที ซึ่งจากรูปพบว่าผลิตภัณฑ์ของเหลวที่ได้จากกระบวนการไพโรไลซิสที่มีการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเอพซีซีใช้แล้วร้อยละ 1 และ 5 โดยน้ำหนักของกลีเซอรอล ประกอบด้วยร้อยละขององค์ประกอบของผลิตภัณฑ์แนฟทา 54.36 และ 58.75 โดยน้ำหนัก ซึ่งสูงกว่าในภาวะที่ไม่มีการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ประกอบด้วย

องค์ประกอบของผลิตภัณฑ์แนฟทาร้อยละ 50.13 โดยน้ำหนัก เนื่องจากตัวเร่งปฏิกิริยาเอพซีซีใช้แล้วเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ ชนิดฟูจาไซด์แบบ Y ซึ่งมีขนาดที่จำเพาะเจาะจง ที่สามารถเลือกสรรผลิตภัณฑ์ของแนฟทาได้ดี ทำให้องค์ประกอบของผลิตภัณฑ์ของเหลวที่ได้จากกระบวนการไพโรไลซิสของกลีเซอรอลประกอบด้วยแนฟทาสูง และนอกจากนี้ในส่วนของกากน้ำมันที่ได้จากกระบวนการไพโรไลซิสของกลีเซอรอลเหลือทิ้งในระบบที่ไม่มีการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาจะประกอบด้วยร้อยละ 37.50 โดยน้ำหนัก แต่เมื่อมีการที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเอพซีซีใช้แล้วร้อยละ 1 และ 5 โดยน้ำหนักของกลีเซอรอล ในส่วนขององค์ประกอบกากน้ำมันลดลงร้อยละ 33.12 และ 30.00 โดยน้ำหนักตามลำดับ

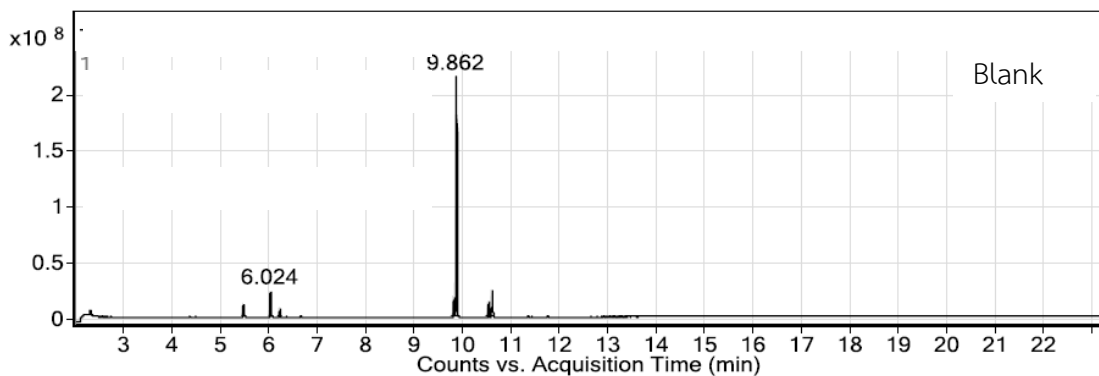


รูปที่ 4.20 ผลของปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาเอพซีซีที่มีต่อองค์ประกอบของผลิตภัณฑ์ของเหลวจากไพโรไลซิสกลีเซอรอลเหลือทิ้งโดยไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส ระยะเวลา 120 นาที

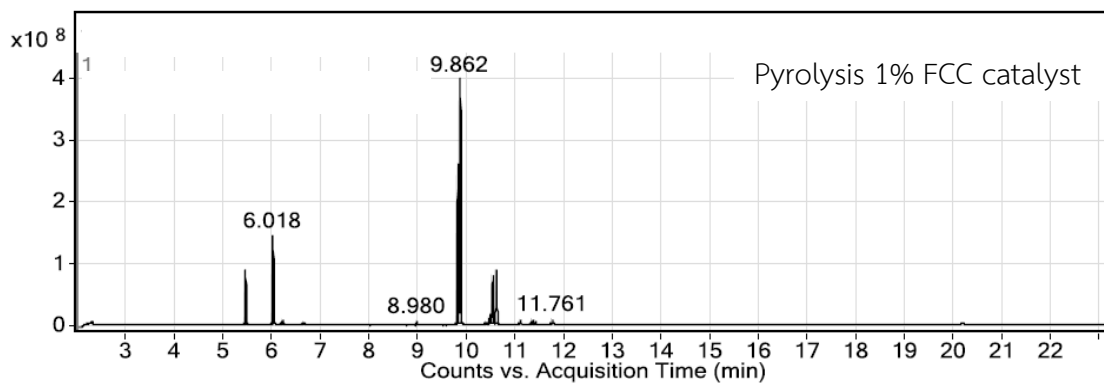
จากรูปที่ 4.20 แสดงร้อยละผลได้ขององค์ประกอบของผลิตภัณฑ์ของเหลวที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส ในกระบวนการไพโรไลซิสกลีเซอรอลเหลือทิ้งระยะเวลา 120 นาที พบว่าองค์ประกอบของผลิตภัณฑ์ของเหลวที่ได้จากกระบวนการไพโรไลซิสมีแนวโน้มลักษณะเดียวกับที่ระยะเวลา 90 นาที คือ การใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเอพซีซีใช้แล้วจะทำให้กลีเซอรอลเกิดการแตกตัวกลายเป็นผลิตภัณฑ์ของเหลวที่มีองค์ประกอบของแนฟทาสูงกว่า ดังรูปที่ 4.19 แต่องค์ประกอบของ

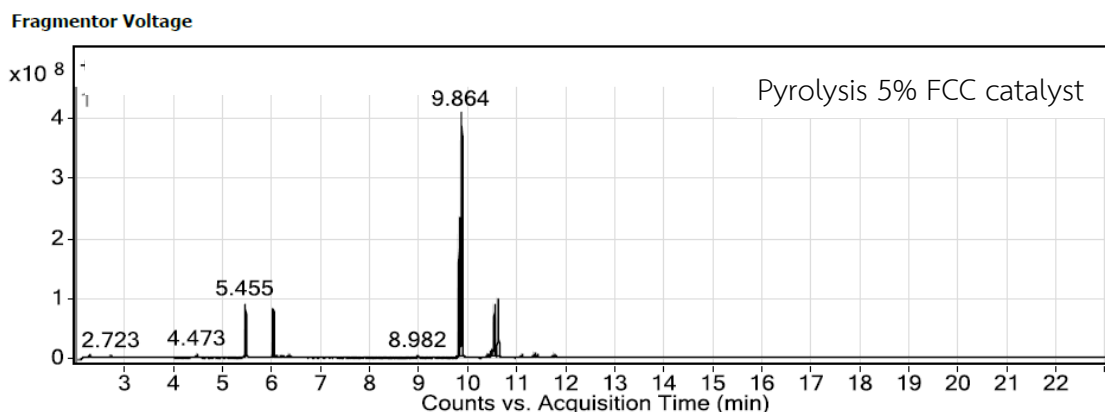
ผลิตภัณฑ์ของเหลวที่ได้จากการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเอพซีซีใช้แล้วร้อยละ 1 โดยน้ำหนักของกลีเซอรอล ให้ผลิตภัณฑ์เนฟทาประมาณร้อยละ 68.12 โดยน้ำหนัก ซึ่งสูงกว่าปริมาณผลิตภัณฑ์ของเหลวเนฟทาที่ได้จากกระบวนการไพโรไลซิสของกลีเซอรอลที่มีการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเอพซีซีใช้แล้วร้อยละ 5 โดยน้ำหนักของกลีเซอรอล เนื่องจากการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาปริมาณน้อย มีโอกาสที่จะเกิดโค้กบนพื้นผิวปฏิกิริยาได้น้อยกว่า ส่งผลให้กลีเซอรอลเกิดการสลายตัวผ่านปฏิกิริยาการแตกตัวด้วยตัวเร่งปฏิกิริยากลายเป็นผลิตภัณฑ์ของเหลวเนฟทาได้มาก

Fragmentor Voltage



Fragmentor Voltage

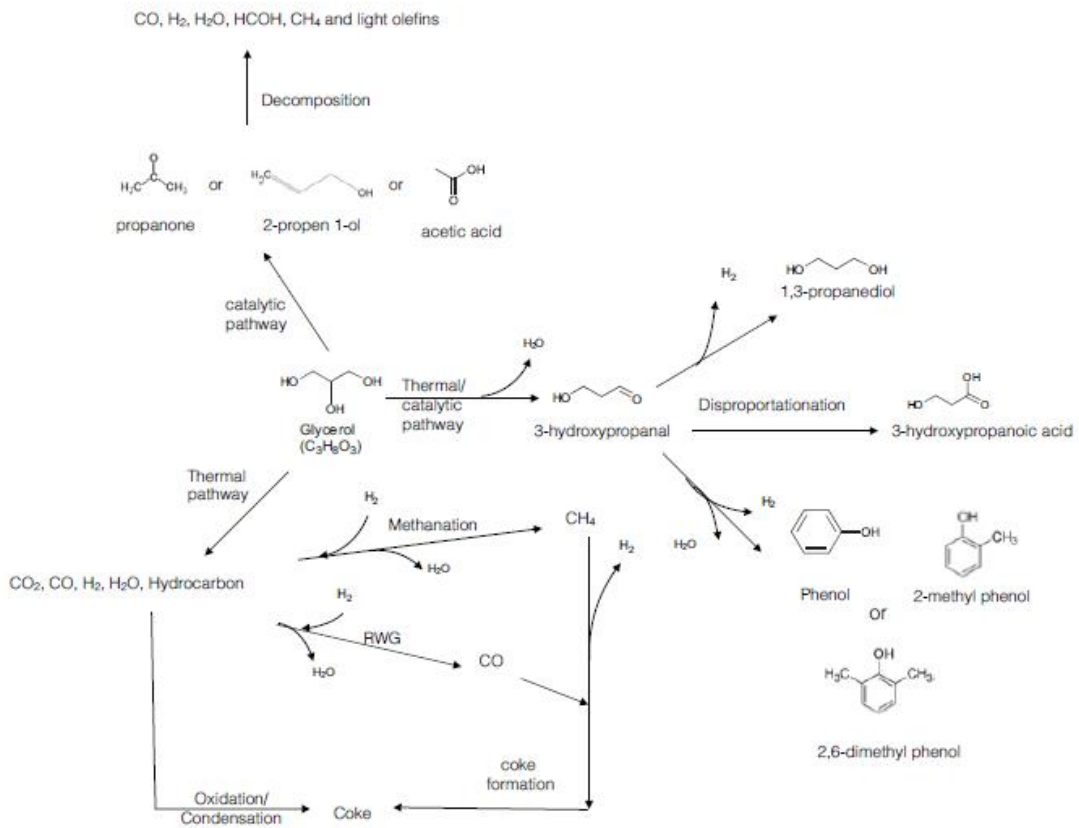




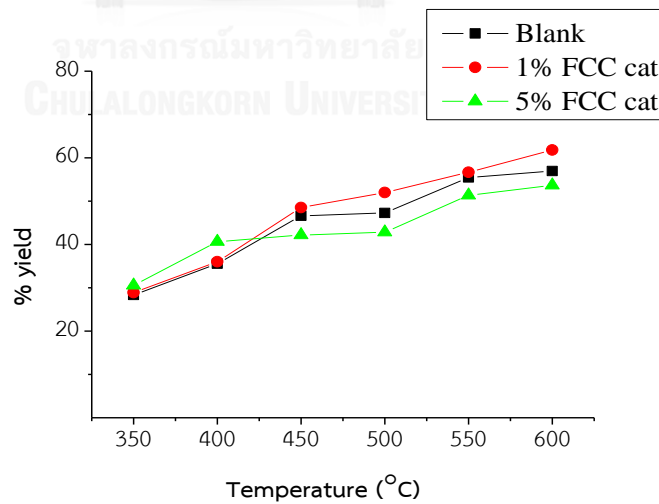
รูปที่ 4.21 ผลของตัวเร่งปฏิกิริยาเอพซีซีใช้แล้วที่มีต่อองค์ประกอบของผลิตภัณฑ์ของเหลวจากไพโรไลซิส กลีเซอรอลเหลือทิ้งในที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส ระยะเวลา 90 นาที

รูปที่ 4.21 แสดงผลของตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีต่อชนิดขององค์ประกอบของผลิตภัณฑ์ของเหลวจากไพโรไลซิสเหลือทิ้ง ที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส ระยะเวลา 90 นาที ซึ่งจากรูปขององค์ประกอบของกรดโพรพานอิก (Propanoic acid) ที่ RT เท่ากับ 6.024 6.018 และ 6.020 นาที ของทั้งระบบที่ไม่มีการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาและใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเอพซีซีใช้แล้วร้อยละ 1 และ 5 โดยน้ำหนักของกลีเซอรอล ตามลำดับ และนอกจากนี้ยังพบองค์ประกอบหลักของ 2-เมทิลฟีนอล (2-methyl Phenol) ที่ RT เท่ากับ 9.862 หรือ 9.864 นาที เป็นผลิตภัณฑ์หลักของปฏิกิริยาที่ไม่มีการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาและใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเอพซีซีใช้แล้ว

ในขณะที่ปฏิกิริยาที่มีการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเอพซีซีใช้แล้ว พบสารประกอบอื่นๆที่มีขนาดโมเลกุลเล็ก เช่น กรดอะซิติก ที่ RT เท่ากับ 5.455 นาที โพรพานอล (Propanone) ที่ RT เท่ากับ 4.473 นาที และ 2-โพรเพน 1-ออล (2-propen 1-ol) ที่ RT เท่ากับ 2.723 นาที แสดงให้เห็นว่าการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเอพซีซีใช้แล้วในกระบวนการไพโรไลซิสของกลีเซอรอลเหลือทิ้ง ช่วยทำให้กลีเซอรอลเกิดการสลายตัวผ่านปฏิกิริยาการแตกตัวด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา กลายเป็นสารประกอบที่มีขนาดโมเลกุลขนาดเล็กก่อน และอิทธิพลของอุณหภูมิของกระบวนการไพโรไลซิสของกลีเซอรอล มีผลให้กลีเซอรอลเกิดการแตกตัวด้วยความร้อนกลายเป็นผลิตภัณฑ์แก๊ส แสดงในรูปที่ 4.22 ปฏิกิริยาการแตกตัวของกลีเซอรอลในกระบวนการไพโรไลซิสที่มีการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเอพซีซีใช้แล้ว และไม่มีการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา

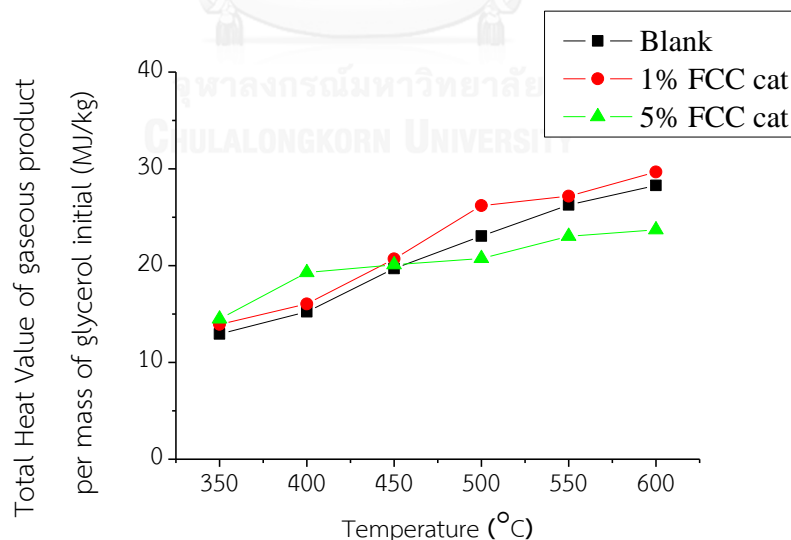


รูปที่ 4.22 แนวทางการเกิดปฏิกิริยาการแตกตัวของกลีเซอรอล



รูปที่ 4.23 ผลของปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาเอพซีซีที่มีต่อปริมาณผลิตภัณฑ์แก๊สจากไพโรไลซิสกลีเซอรอลเหลือทิ้งที่เวลา 90 นาที

เนื่องจากที่ระยะเวลาของกระบวนการไพโรไลซิสของกลีเซอรอลเหลือทิ้ง 90 นาที เป็นระยะเวลาที่ทำให้ค่าความร้อนของผลิตภัณฑ์เชื้อเพลิงแก๊สสูงที่สุด จึงทำกระบวนการไพโรไลซิส กลีเซอรอลเหลือทิ้งที่อุณหภูมิให้สูงขึ้นไปถึง 600 องศาเซลเซียส พบว่าปริมาณผลิตภัณฑ์แก๊สมีแนวโน้มสูงขึ้น เมื่อเพิ่มอุณหภูมิให้สูงขึ้น แสดงในรูปที่ 4.24 ผลการทดลองพบว่าการเพิ่มอุณหภูมิของกระบวนการไพโรไลซิสให้สูงขึ้นจาก 500-600 องศาเซลเซียส จะส่งผลให้ปริมาณของผลิตภัณฑ์แก๊สเพิ่มสูงขึ้นร้อยละ 47.26-56.95 51.99-61.79 และ 42.83-53.67 โดยน้ำหนัก ในภาวะของการไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา การใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเอพซีซีใช้แล้วร้อยละ 1 และ 5 โดยน้ำหนักของกลีเซอรอลตามลำดับ ดังนั้นภาวะที่ทำให้กลีเซอรอลเหลือทิ้งนี้สามารถเปลี่ยนรูปเป็นผลิตภัณฑ์แก๊สสูงที่สุด ได้แก่ ที่สภาวะอุณหภูมิของกระบวนการไพโรไลซิส 600 องศาเซลเซียส ที่เวลา 90 นาที การใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเอพซีซีใช้แล้วร้อยละ 1 โดยน้ำหนักของกลีเซอรอล โดยจะให้ผลิตภัณฑ์แก๊ส ของเหลว และชาร์ เท่ากับร้อยละ 61.79 27.91 และ 10.30 โดยน้ำหนัก ตามลำดับ และสำหรับผลิตภัณฑ์แก๊สที่ได้ในภาวะนี้ประกอบด้วย มีเทนร้อยละ 36.24 ไฮโดรเจนร้อยละ 2.17 เอทิลีนร้อยละ 53.38 อีเทนร้อยละ 2.02 โพรไพลีนร้อยละ 2.12 และคาร์บอนไดออกไซด์ร้อยละ 3.87 โดยปริมาตร ค่าความร้อนที่ได้มีค่าเท่ากับ 29.67 เมกะจูลต่อกิโลกรัม ซึ่งเป็นค่าความร้อนสูงที่สุดที่ได้จากการทดลองนี้ สำหรับค่าความร้อนของเชื้อเพลิงแก๊สจากไพโรไลซิสกลีเซอรอลเหลือทิ้งที่เวลา 90 นาที ในสภาวะต่างๆ ปรากฏดังรูปที่ 4.24



รูปที่ 4.24 ผลของปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาเอพซีซีใช้แล้วที่มีต่อค่าความร้อนของผลิตภัณฑ์เชื้อเพลิงแก๊สจากไพโรไลซิส กลีเซอรอลเหลือทิ้งที่เวลา 90 นาที

4.4 การศึกษาอิทธิพลของตัวแปรที่มีผลต่อไฟโรไลซิสกลีเซอรอลเหลือทิ้งโดยการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเอพซีซีใช้แล้ว

4.4.1 การศึกษาอิทธิพลของตัวแปรที่มีผลต่อผลิตภัณฑ์แก๊สจากไฟโรไลซิสกลีเซอรอลเหลือทิ้งโดยการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเอพซีซีใช้แล้ว

การออกแบบการทดลองแฟคทอเรียลสองระดับประสมกลาง แบบ 2^3 แฟคทอเรียลการทดลอง เพื่อใช้อธิบายอิทธิพลของตัวแปรต่างๆ ประกอบด้วย เวลาในการทำปฏิกิริยา อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา และปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยาเอพซีซีใช้แล้วที่ผ่านการปรับสภาพพื้นผิวที่มีผลต่อร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์แก๊สจากกระบวนการไฟโรไลซิสเชิงเร่งของกลีเซอรอลเหลือทิ้ง โดยร้อยละผลได้ของปริมาณผลิตภัณฑ์แก๊สอยู่ในช่วงของ 19.93-50.00 โดยน้ำหนัก แสดงในตารางที่ 4.7

ตารางที่ 4.7 ร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์แก๊สจากไฟโรไลซิสกลีเซอรอลเหลือทิ้งโดยมีการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเอพซีซีใช้แล้ว

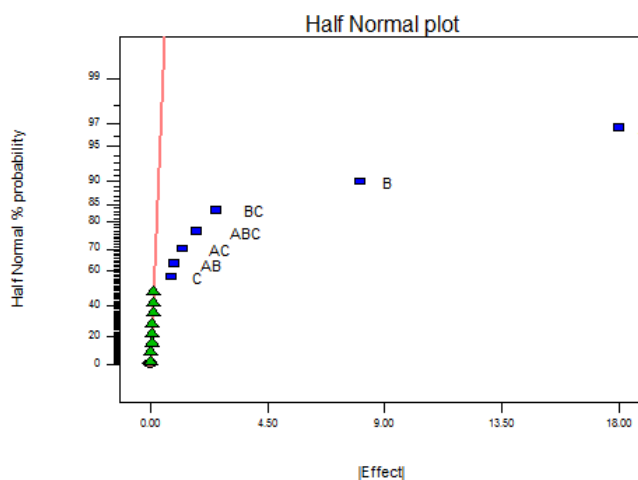
| การทดลอง | ปัจจัย | | | ร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์แก๊ส (โดยน้ำหนัก) | ระดับของปัจจัย | |
|----------|--------|---|---|--|------------------------------------|--------------|
| | A | B | C | | ระดับต่ำ (-) | ระดับสูง (+) |
| 1 | - | - | - | 25.91 | อุณหภูมิ (องศาเซลเซียส) | 350 500 |
| 1R | - | - | - | 26.58 | เวลา (นาท) | 30 120 |
| 2 | + | - | - | 41.67 | ปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยา (ร้อยละ) | 1 5 |
| 2R | + | - | - | 42.67 | | |
| 3 | - | + | - | 31.23 | | |
| 3R | - | + | - | 30.67 | | |
| 4 | + | + | - | 48.84 | | |
| 4R | + | + | - | 48.33 | | |
| 5 | - | - | + | 19.93 | | |

| การทดลอง | ปัจจัย | | | ร้อยละผลได้ของ ผลิตภัณฑ์แก๊ส (โดยน้ำหนัก) | ระดับของปัจจัย | |
|----------|--------|---|---|---|---------------------|---------------------|
| | A | B | C | | ระดับ ต่ำ (-) | ระดับ สูง (+) |
| 5R | - | - | + | 19.93 | | |
| 6 | + | - | + | 41.67 | | |
| 6R | + | - | + | 42.00 | | |
| 7 | - | + | + | 33.22 | | |
| 7R | - | + | + | 33.22 | | |
| 8 | + | + | + | 49.50 | | |
| 8R | + | + | + | 50.00 | | |

และจากข้อมูลในตารางที่ 4.7 มาวิเคราะห์โดยใช้โปรแกรม Design-Expert เพื่อวิเคราะห์ค่าความแปรปรวนของตัวแปร จะได้ Half normal probability plot ของผลได้ร้อยละของผลิตภัณฑ์แก๊สจากไพโรไลซิสกลีเซอรอลเหลือทิ้งโดยมีการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเอพซีซีใช้แล้ว แสดงในรูปที่ 4.25

DESIGN-EXPERT Plot
Response 1

A: Temp
B: Time
C: Catalyst

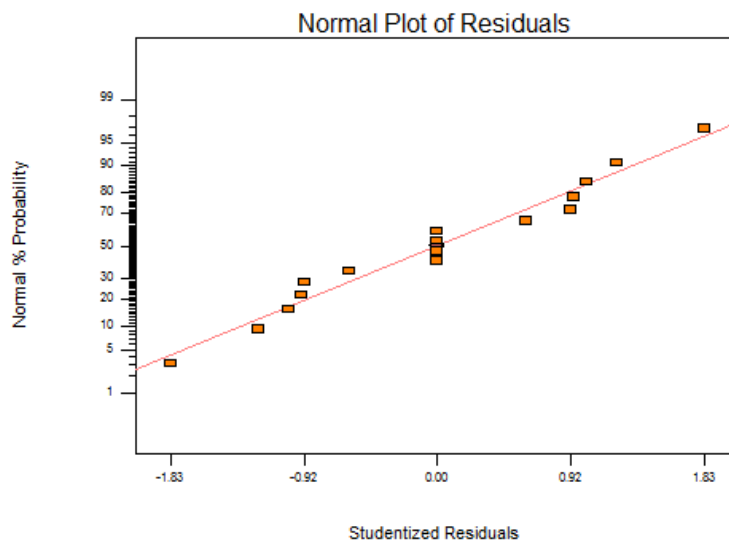


รูปที่ 4.25 Half normal probability plot ของร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์แก๊สจากการไพโรไลซิสกลีเซอรอลเหลือทิ้งโดยมีการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเอพซีซีใช้แล้ว

ในการวิเคราะห์ความแปรปรวน ANOVA (Analysis of variance; ANOVA) ของการศึกษาอิทธิพลของตัวแปรที่มีผลต่อร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์แก๊สจากการไพโรไลซิสสกลีเซอรอลเหลือทิ้งโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเอพซีซีซีแล้ว โดยใช้อธิบายอิทธิพลของอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา (A) เวลาในการทำปฏิกิริยา (B) และปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยาเอพซีซีซีแล้ว (C) อันตรกิริยาระหว่างอุณหภูมิกับเวลา (AB) อันตรกิริยาระหว่างอุณหภูมิกับปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยาเอพซีซีซีแล้ว (AC) อันตรกิริยาระหว่างเวลากับปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยาเอพซีซีซีแล้ว (BC) และอันตรกิริยาระหว่างเวลากับอุณหภูมิและปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยาเอพซีซีซีแล้ว (ABC) ที่มีความเป็นไปได้ ด้วยค่า P-value หรือ Probability ซึ่งถ้า P-value น้อยกว่า 0.05 แสดงถึงอิทธิพลของตัวแปรที่มีผลต่อร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์แก๊สจากการไพโรไลซิสสกลีเซอรอลเหลือทิ้งโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเอพซีซีซีแล้วในระดับยอมรับได้ที่ร้อยละ 95 (95% Confidence Interval) แสดงในตารางที่ 4.8

ตารางที่ 4.8 ANOVA ของการศึกษาอิทธิพลของตัวแปรที่มีผลต่อร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์แก๊สจากการไพโรไลซิสสกลีเซอรอลเหลือทิ้งโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเอพซีซีซีแล้ว

| Source of variation | Sum of squares | Degree of freedom | Mean square | F ₀ | P-value |
|---------------------|----------------|-------------------|-------------|----------------|---------|
| A | 1295.82 | 1 | 1295.82 | 8705.91 | <0.0001 |
| B | 261.23 | 1 | 261.23 | 1755.04 | <0.0001 |
| C | 2.58 | 1 | 2.58 | 17.36 | 0.0031 |
| AB | 3.36 | 1 | 3.36 | 22.56 | 0.0014 |
| AC | 5.94 | 1 | 5.94 | 39.92 | 0.002 |
| BC | 25.43 | 1 | 25.43 | 170.83 | <0.0001 |
| ABC | 12.55 | 1 | 12.55 | 84.31 | <0.0001 |
| Error | 1.19 | 8 | 0.15 | | |
| Total | 1608.10 | 15 | 229.56 | | |



รูปที่ 4.26 Normal plot of residuals ของร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์แก๊สจากการไพโรไลซิสสกลีเซอรอลเหลือทิ้งโดยมีการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเอพซีซีใช้แล้ว

ตารางที่ 4.8 พบว่าอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา (A) เวลาในการทำปฏิกิริยา (B) อันตรกิริยาระหว่างเวลากับปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยาเอพซีซีใช้แล้ว (BC) และอันตรกิริยาระหว่างเวลากับอุณหภูมิและปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยาเอพซีซีใช้แล้ว (ABC) มีอิทธิพลต่อร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์แก๊สจากการไพโรไลซิสสกลีเซอรอลเหลือทิ้งโดยการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเอพซีซีใช้แล้ว สำหรับผลที่ได้จากการวิเคราะห์ ANOVA เมื่อทำการพล็อตกราฟ Normal plot of residuals ดังรูปที่ 4.26 พบว่าได้ $R^2 = 0.9933$ ดังนั้นข้อมูลนี้มีความน่าเชื่อถือ และจากการวิเคราะห์การถดถอยของข้อมูล (Regression analysis) เพื่อใช้ในการอธิบายความสัมพันธ์ระหว่างตัวแปรเชิงปริมาณที่มากกว่าสองตัวแปร เพื่อพยากรณ์ถึงผลต่อร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์แก๊สจากการไพโรไลซิสสกลีเซอรอลเหลือทิ้งโดยการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเอพซีซีใช้แล้วออกมาในรูปแบบของสมการ (Regression model) โดยสมการพยากรณ์ของร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์แก๊สเป็นไปดังสมการ

$$\% \text{ gas yield} = 35.59 + 9A + 4.04B - 0.4C - 0.46AB + 0.61AC + 1.26BC - 0.89ABC$$

4.4.2 การศึกษาอิทธิพลของตัวแปรที่มีผลต่อค่าความร้อนของผลิตภัณฑ์เชื้อเพลิงแก๊สจากไพโรไลซิสสกลีเซอรอลเหลือทิ้งโดยมีการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเอพซีซีใช้แล้ว

การออกแบบการทดลองแฟคทอเรียลสองระดับประสมกลางแบบ 2^3 แฟกทอเรียลการทดลอง เพื่อใช้อธิบายอิทธิพลของตัวแปรต่างๆ ประกอบด้วย เวลาในการทำปฏิกิริยา อุณหภูมิในการ

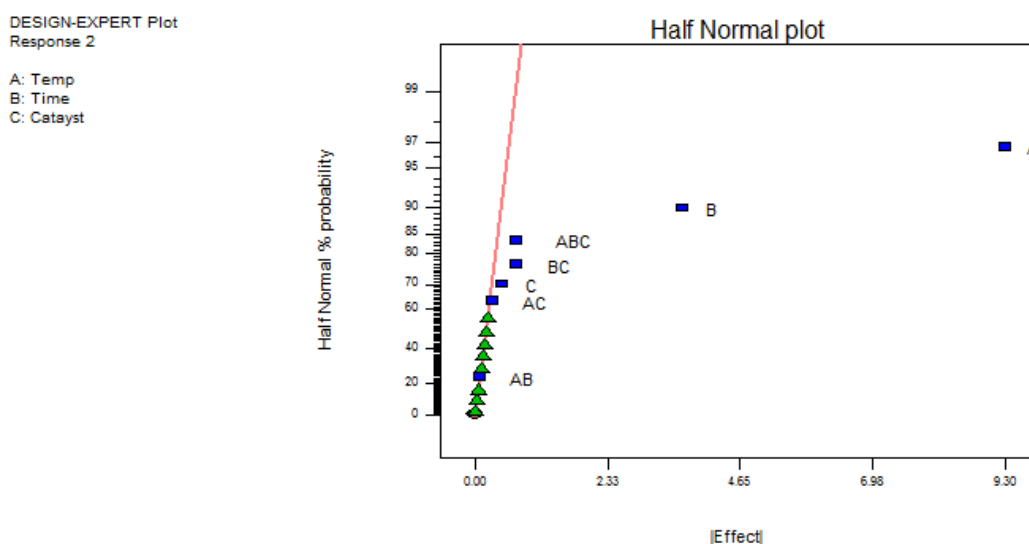
ทำปฏิกิริยา และปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยาเอพซีซีใช้แล้วที่ผ่านการปรับสภาพพื้นผิวที่มีผลต่อค่าความร้อนของผลิตภัณฑ์เชื้อเพลิงแก๊สจากกระบวนการไพโรไลซิสเชิงเร่งของกลีเซอรอลเหลือทิ้ง โดยค่าความร้อนของผลิตภัณฑ์เชื้อเพลิงแก๊สอยู่ในช่วงของ 9.42-24.18 เมกะจูลต่อกิโลกรัม แสดงในตารางที่ 4.9

ตารางที่ 4.9 ค่าความร้อนของผลิตภัณฑ์เชื้อเพลิงแก๊สจากไพโรไลซิสกลีเซอรอลเหลือทิ้งโดยการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเอพซีซีใช้แล้ว

| การทดลอง | ปัจจัย | | | ค่าความร้อนของผลิตภัณฑ์แก๊ส (เมกะจูลต่อกิโลกรัม) | ระดับของปัจจัย | | |
|----------|--------|---|---|--|------------------------------------|--------------|-----|
| | A | B | C | | ระดับต่ำ (-) | ระดับสูง (+) | |
| 1 | - | - | - | 12.07 | อุณหภูมิ (องศาเซลเซียส) | 350 | 500 |
| 1R | - | - | - | 11.45 | นาที (นาที) | 30 | 120 |
| 2 | + | - | - | 20.35 | ปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยา (ร้อยละ) | 1 | 5 |
| 2R | + | - | - | 19.86 | | | |
| 3 | - | + | - | 14.13 | | | |
| 3R | - | + | - | 13.94 | | | |
| 4 | + | + | - | 24.18 | | | |
| 4R | + | + | - | 23.18 | | | |
| 5 | - | - | + | 9.65 | | | |
| 5R | - | - | + | 9.42 | | | |
| 6 | + | - | + | 19.88 | | | |
| 6R | + | - | + | 20.04 | | | |
| 7 | - | + | + | 13.84 | | | |

| การทดลอง | ปัจจัย | | | ค่าความร้อนของผลิตภัณฑ์แก๊ส (เมกะจูลต่อกิโลกรัม) | ระดับของปัจจัย | |
|----------|--------|---|---|--|----------------|--------------|
| | A | B | C | | ระดับต่ำ (-) | ระดับสูง (+) |
| 7R | - | + | + | 15.6 | | |
| 8 | + | + | + | 23.39 | | |
| 8R | + | + | + | 23.63 | | |

ในตารางที่ 4.9 มาวิเคราะห์โดยใช้โปรแกรม Design-Expert เพื่อวิเคราะห์ค่าความแปรปรวนของตัวแปร จะได้ Half normal probability plot ของค่าความร้อนของผลิตภัณฑ์เชื้อเพลิงแก๊สจากการไพโรไลซิสสกลีเซอรอลเหลือทิ้งโดยมีการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเอพซีซีใช้แล้ว แสดงในรูปที่ 4.27

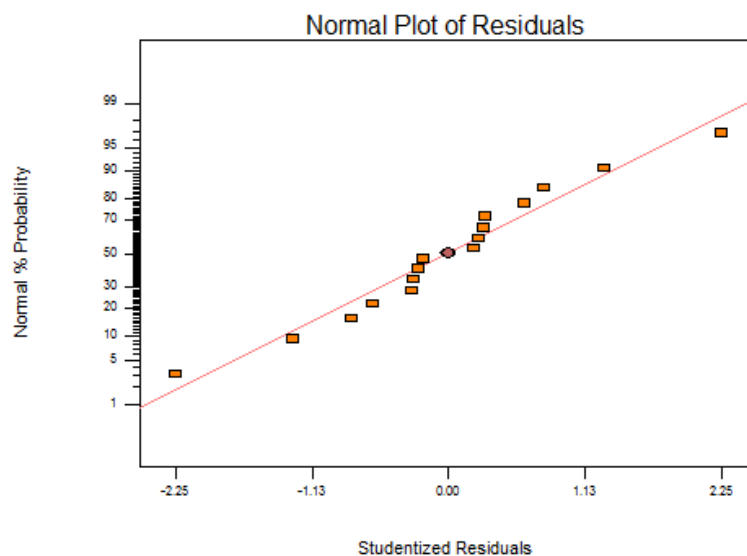


รูปที่ 4.27 Half normal probability plot ของค่าความร้อนของผลิตภัณฑ์เชื้อเพลิงแก๊สจากไพโรไลซิสสกลีเซอรอลเหลือทิ้งโดยการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเอพซีซีใช้แล้ว

ในการวิเคราะห์ความแปรปรวนของการศึกษาอิทธิพลของตัวแปรที่มีผลต่อค่าความร้อนของผลิตภัณฑ์เชื้อเพลิงแก๊สจากไพโรไลซิสสกลีเซอร์รอลเหลือทิ้งโดยการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเอพซีซีใช้แล้ว โดยใช้อธิบายอิทธิพลของอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา (A) เวลาในการทำปฏิกิริยา (B) และปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยาเอพซีซีใช้แล้ว (C) อันตรกิริยาระหว่างอุณหภูมิกับเวลา (AB) อันตรกิริยาระหว่างอุณหภูมิกับปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยาเอพซีซีใช้แล้ว (AC) อันตรกิริยาระหว่างเวลากับปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยาเอพซีซีใช้แล้ว (BC) และอันตรกิริยาระหว่างเวลากับอุณหภูมิและปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยาเอพซีซีใช้แล้ว (ABC) ที่มีความเป็นไปได้ ด้วยค่า P-value หรือ Probability ซึ่งถ้า P-value น้อยกว่า 0.05 แสดงถึงอิทธิพลของตัวแปรที่มีผลต่อค่าความร้อนของผลิตภัณฑ์เชื้อเพลิงแก๊สจากการไพโรไลซิสสกลีเซอร์รอลเหลือทิ้งโดยการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเอพซีซีใช้แล้วในระดับยอมรับได้ที่ร้อยละ 95 (95% Confidence Interval) แสดงในตารางที่ 4.10

ตารางที่ 4.10 ANOVA ของการศึกษาอิทธิพลของตัวแปรที่มีผลต่อค่าความร้อนของผลิตภัณฑ์เชื้อเพลิงแก๊สจากไพโรไลซิสสกลีเซอร์รอลเหลือทิ้งโดยการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเอพซีซีใช้แล้ว

| Source of variation | Sum of squares | Degree of freedom | Mean square | F ₀ | P-value |
|---------------------|----------------|-------------------|-------------|----------------|---------|
| A | 346.05 | 1 | 346.05 | 1131.28 | <0.0001 |
| B | 53.18 | 1 | 53.18 | 173.85 | <0.0001 |
| C | 0.86 | 1 | 0.86 | 2.81 | 0.1321 |
| AB | 0.028 | 1 | 0.028 | 0.092 | 0.7697 |
| AC | 0.38 | 1 | 0.38 | 1.23 | 0.3003 |
| BC | 2.08 | 1 | 2.08 | 6.80 | 0.0312 |
| ABC | 2.15 | 1 | 2.15 | 7.04 | 0.0291 |
| Error | 2.45 | 8 | 0.31 | | |
| Total | 407.18 | 15 | | | |



รูปที่ 4.28 Normal plot of residuals ของค่าความร้อนของผลิตภัณฑ์เชื้อเพลิงแก๊สจากไพโรไลซิสกลีเซอรอลเหลือทิ้งโดยการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเอพซีซีใช้แล้ว

ตารางที่ 4.10 พบว่าอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา (A) และเวลาในการทำปฏิกิริยา (B) มีอิทธิพลต่อค่าความร้อนของผลิตภัณฑ์เชื้อเพลิงแก๊สจากการไพโรไลซิสกลีเซอรอลเหลือทิ้งโดยการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเอพซีซีใช้แล้ว ผลการวิเคราะห์ ANOVA เมื่อทำการพล็อตกราฟ Normal plot of residuals แสดงในรูปที่ 4.27 พบว่า $R^2 = 0.9940$ ดังนั้นข้อมูลนี้มีความน่าเชื่อถือ และจากการวิเคราะห์การถดถอยของข้อมูล สำหรับสมการพยากรณ์ของค่าความร้อนของผลิตภัณฑ์เชื้อเพลิงแก๊สจากไพโรไลซิสกลีเซอรอลเหลือทิ้งโดยการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเอพซีซีใช้แล้วเป็นไปดังสมการ

$$\text{Total heat value of gas product} = 17.16 + 4.65A + 1.82B - 0.23C - 0.042AB + 0.15AC + 0.36BC - 0.37ABC$$

4.5 ศึกษาหาภาวะที่เหมาะสมของกระบวนการไพโรไลซิสของกลีเซอรอลเหลือทิ้งโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเอพซีซีใช้แล้วที่มีต่อร้อยละผลได้ และการกระจายตัวขององค์ประกอบของแก๊สเชื้อเพลิงโดยใช้โปรแกรม Design-Expert

ภาวะที่เหมาะสมของของกระบวนการไพโรไลซิสของกลีเซอรอลเหลือทิ้งโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเอพซีซีใช้แล้วด้วยโปรแกรม Design-Expert เป็นไปตามตารางที่ 4.12 คือที่ภาวะอุณหภูมิ

ของกระบวนการไพโรไลซิส 425 องศาเซลเซียส ระยะเวลา 75 นาที โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเอพซีซีใช้แล้ว ร้อยละ 3 ของน้ำหนักกลีเซอรอล โดยขอบเขตของศึกษาแสดงในตารางที่ 4.11

ตารางที่ 4.11 ขอบเขตของกระบวนการไพโรไลซิสของกลีเซอรอลเหลือทิ้งโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเอพซีซีใช้แล้ว

| ปัจจัย | เป้าหมาย | ระดับต่ำ | ระดับสูง | หน่วย |
|---------------------------------------|---------------------|----------|----------|--------------------|
| อุณหภูมิ (A) | ในช่วงที่ทำการศึกษา | 350 | 500 | องศาเซลเซียส |
| เวลา (B) | ในช่วงที่ทำการศึกษา | 30 | 120 | นาที |
| ปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยา (C) | ในช่วงที่ทำการศึกษา | 1 | 5 | ร้อยละโดยน้ำหนัก |
| ผลได้ร้อยละของผลิตภัณฑ์แก๊ส | มากที่สุด | 19.93 | 50.00 | ร้อยละโดยน้ำหนัก |
| ค่าความร้อนของผลิตภัณฑ์เชื้อเพลิงแก๊ส | มากที่สุด | 9.42 | 24.18 | เมกะจูลต่อกิโลกรัม |

ตารางที่ 4.12 ภาวะที่เหมาะสมของกระบวนการไพโรไลซิสของกลีเซอรอลเหลือทิ้งโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเอพซีซีใช้แล้วจากการคำนวณด้วยโปรแกรม Design-Expert

| ปัจจัย | ภาวะที่เหมาะสม |
|--|----------------|
| อุณหภูมิ (องศาเซลเซียส) | 425 |
| เวลา (นาที) | 75 |
| ปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยา (ร้อยละโดยน้ำหนัก) | 3 |
| ผลได้ร้อยละของผลิตภัณฑ์แก๊ส (ร้อยละโดยน้ำหนัก) | 36.59 |
| ค่าความร้อนของผลิตภัณฑ์เชื้อเพลิงแก๊ส (เมกะจูลต่อกิโลกรัม) | 17.16 |

และจากภาวะที่เหมาะสมของของกระบวนการไพโรไลซิสของกลีเซอรอลเหลือทิ้งโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเอพซีซีใช้แล้วจากการคำนวณด้วยโปรแกรม Design-Expert สามารถเปรียบเทียบผลที่ได้จากการทดลองจริง แสดงในตารางที่ 4.13

ตารางที่ 4.13 เปรียบเทียบภาวะที่เหมาะสมของกระบวนการไพโรไลซิสของกลีเซอรอลเหลือทิ้งโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเอพซีซีใช้แล้วจากการคำนวณด้วยโปรแกรม Design-Expert และการทดลองจริง

| ปัจจัย | จากการคำนวณ | จากการทดลองจริง |
|--|-------------|-----------------|
| อุณหภูมิ (องศาเซลเซียส) | 425 | 425 |
| เวลา (นาที) | 75 | 75 |
| ปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยา (ร้อยละโดยน้ำหนัก) | 3 | 3 |
| ผลได้ร้อยละของผลิตภัณฑ์แก๊ส (ร้อยละโดยน้ำหนัก) | 36.59 | 38.67 |
| ค่าความร้อนของผลิตภัณฑ์เชื้อเพลิงแก๊ส (เมกะจูลต่อกิโลกรัม) | 17.16 | 18.65 |

จากการเปรียบเทียบภาวะที่เหมาะสมของกระบวนการไพโรไลซิสของกลีเซอรอลเหลือทิ้งโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเอพซีซีใช้แล้วจากการคำนวณด้วยโปรแกรม Design-Expert และจากการทดลองจริงพบว่า ผลทดลองจริงมีค่าใกล้เคียงกับค่าของร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์แก๊สและค่าความร้อนของเชื้อเพลิงแก๊สที่ได้จากการคำนวณด้วยโปรแกรม คือ ผลิตภัณฑ์แก๊สร้อยละ 38.67 โดยน้ำหนัก และค่าความร้อนของผลิตภัณฑ์เชื้อเพลิงแก๊ส 18.65 เมกะจูลต่อกิโลกรัม ซึ่งค่าที่ได้จากการคำนวณของร้อยละของผลิตภัณฑ์แก๊ส และค่าความร้อนของผลิตภัณฑ์เชื้อเพลิงแก๊สต่างการทดลองประมาณร้อยละ 5.38 และ 7.99 ตามลำดับ

บทที่ 5

สรุปผลการทดลองและข้อเสนอแนะ

5.1 สรุปผลการทดลอง

การศึกษาตัวแปรที่มีผลต่อการผลิตเชื้อเพลิงแก๊สจากไพโรไลซิสกลีเซอรอลเหลือทิ้งในเครื่องปฏิกรณ์แบบแบตช์ โดยตัวแปรที่ทำการศึกษประกอบด้วย อุณหภูมิของการทำปฏิกิริยา 350-500 องศาเซลเซียส เวลาในการทำปฏิกิริยา 30-120 นาที และปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยาเอพซีซีใช้แล้วที่ผ่านการปรับสภาพพื้นผิวด้วยความร้อนร้อยละ 1-5 โดยน้ำหนักของกลีเซอรอลเหลือทิ้งเริ่มต้น เพื่อทำการหาภาวะที่เหมาะสมของการผลิตเชื้อเพลิงแก๊สที่มีค่าความร้อนสูงสุด สามารถสรุปผลการทดลองได้ดังนี้

1. ตัวแปรหลักที่มีอิทธิพลต่อร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์แก๊ส ได้แก่ อุณหภูมิ เวลาของกระบวนการไพโรไลซิส และปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยาเอพซีซีใช้แล้ว
2. ภาวะที่เหมาะสมของกระบวนการไพโรไลซิสของกลีเซอรอลเหลือทิ้งเพื่อผลิตผลิตภัณฑ์เชื้อเพลิงแก๊สปริมาณมากที่สุด คือ ในระบบที่ไม่มีการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา อุณหภูมิของการทำปฏิกิริยา 500 องศาเซลเซียส ที่เวลา 120 นาที โดยผลิตผลิตภัณฑ์แก๊สสูงสุดร้อยละ 53.33 โดยน้ำหนักของผลิตภัณฑ์ และร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์ของเหลว และซาร์ 33.33 และ 13.33 โดยน้ำหนักของผลิตภัณฑ์ ตามลำดับ สำหรับเชื้อเพลิงแก๊สมีค่าความร้อนเท่ากับ 25.30 เมกะจูลต่อกิโลกรัม ซึ่งประกอบด้วยร้อยละของผลิตภัณฑ์แก๊สมีเทน 39.31 คาร์บอนมอนอกไซด์ 1.85 ไฮโดรเจน 3.34 เอทิลีน 46.06 อีเทน 0.44 โพรไพลีน 2.13 และ คาร์บอนไดออกไซด์ 6.84 โดยปริมาตรของผลิตภัณฑ์แก๊ส
3. ภาวะที่เหมาะสมของกระบวนการไพโรไลซิสกลีเซอรอลเหลือทิ้งเพื่อผลิตเชื้อเพลิงแก๊สที่มีค่าความร้อนสูงสุด คือ อุณหภูมิของการทำปฏิกิริยา 500 องศาเซลเซียส ที่เวลา 90 นาที ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาร้อยละ 1 โดยน้ำหนักของกลีเซอรอลเหลือทิ้งเริ่มต้น โดยในภาวะนี้ผลิตผลิตภัณฑ์แก๊ส ของเหลว และซาร์ได้ร้อยละ 51.99 40.53 และ 7.48 โดยน้ำหนักของผลิตภัณฑ์ สำหรับเชื้อเพลิงแก๊สมีค่าความร้อนเท่ากับ 26.20 เมกะจูลต่อกิโลกรัม ซึ่งประกอบด้วยร้อยละของผลิตภัณฑ์แก๊สมีเทน 40.28 คาร์บอนมอนอกไซด์ 2.76 ไฮโดรเจน 1.63 เอทิลีน 49.83 อีเทน 0.89 โพรไพลีน 2.01 และคาร์บอนไดออกไซด์ 2.55 โดยปริมาตร
4. ภาวะที่เหมาะสมของกระบวนการไพโรไลซิสกลีเซอรอลเหลือทิ้งโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเอพซีซีใช้แล้วเพื่อผลิตเชื้อเพลิงแก๊ส โดยใช้โปรแกรม Design-Expert ในช่วงขอบเขตของการศึกษา

พบว่า ภาวะที่เหมาะสมที่ของกระบวนการไพโรไลซิสกลีเซอรอลเหลือทิ้งเพื่อผลิตผลิตภัณฑ์แก๊สในปริมาณมาก และมีค่าความร้อนสูง คือ อุณหภูมิของการทำปฏิกิริยา 425 องศาเซลเซียส ที่เวลา 75 นาที ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาร้อยละ 3 โดยน้ำหนักกลีเซอรอลของกลีเซอรอลเหลือทิ้งเริ่มต้น สำหรับผลิตภัณฑ์แก๊สที่ผลิตได้เท่ากับร้อยละ 36.59 โดยน้ำหนักของผลิตภัณฑ์ และเชื้อเพลิงแก๊สมีค่าความร้อนเท่ากับ 17.16 เมกะจูลต่อกิโลกรัม ซึ่งน้อยกว่าค่าที่ได้จากการทดลองจริงคิดเป็นร้อยละ 5.38 และ 7.99

5. ผลิตภัณฑ์เชื้อเพลิงแก๊สที่มีค่าความร้อนสูงสามารถผลิตได้จากกระบวนการไพโรไลซิสของกลีเซอรอลเหลือทิ้งในช่วงอุณหภูมิที่สูงกว่า 500 องศาเซลเซียส โดยภาวะที่ทำให้เกิดปริมาณผลิตภัณฑ์แก๊ส และมีค่าความร้อนของเชื้อเพลิงแก๊สสูงสุด คือ ที่สภาวะอุณหภูมิของการทำปฏิกิริยา 600 องศาเซลเซียส ที่เวลา 90 นาที ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาร้อยละ 1 โดยน้ำหนักของกลีเซอรอลเหลือทิ้งเริ่มต้น ได้ร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์แก๊ส 61.79 โดยน้ำหนักของผลิตภัณฑ์ ที่ประกอบด้วยผลได้ร้อยละผลได้ของแก๊สมีเทน 36.24 ไฮโดรเจน 2.17 เอทิลีน 53.38 อีเทน 2.02 โพรไพลีน 2.12 และคาร์บอนไดออกไซด์ 3.87 ซึ่งมีค่าความร้อนเท่ากับ 29.67 เมกะจูลต่อกิโลกรัม

5.2 ข้อเสนอแนะ

1. พัฒนาเครื่องปฏิกรณ์เพื่อใช้ในการศึกษาแนวทางในการผลิตเชื้อเพลิงแก๊สได้อย่างมีประสิทธิภาพ
2. ศึกษาการผลิตเชื้อเพลิงแก๊สจากกระบวนการไพโรไลซิสในระบบต่อเนื่อง
3. ศึกษาความเป็นไปได้และเศรษฐศาสตร์ในการผลิตเชื้อเพลิงแก๊สจากไพโรไลซิสกลีเซอรอลเหลือทิ้ง
4. ศึกษากระบวนการผลิตเชื้อเพลิงแก๊สโดยการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเอพซีซีใช้แล้วกับกลีเซอรอลเหลือทิ้งที่มีความเป็นไปได้ทางเศรษฐกิจ

รายการอ้างอิง

1. Feltes, M.M., Oliveira, D., Ninow, J. L., and Oliveira, V. *An overview of enzyme-catalyzed reactions and alternative feedstock for biodiesel production*. [cited 2011 August 9]; Available from: <http://www.intechopen.com>.
2. สุธิตา อรรถยานันทน์ ทำความรู้จักกับ “กลีเซอรอล” ว่าที่แหล่งพลังงานทดแทนในอนาคต. *Technology Promotion*. 226: p. 50-52.
3. Rapagna, S., Jand, N., and Foscolo, P.U., *Catalytic gasification biomass to produce hydrogen rich gas*. *International Journal of Hydrogen Energy* 1998. 23: p. 551–557.
4. Lua, A.C., Yang, T., and Guo, J. , *Effects of pyrolysis conditions on the properties of activated carbons prepared from pistachio-nut shells*. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 2004. 72: p. 279–287.
5. Ma, F., and Hanna, M.A. , *Biodiesel production: a review*. *Bioresource Technology* 1999. 70: p. 1-15.
6. Satterfield, C.N., *Heterogeneous Catalysis in Industrial Practice*. 2 nd ed. 1991: McGraw Hill.
7. Center for Alternative Energy from Palm Oil and Oil Crops , Faculty of Engineering, Prince of Songkla University. *ไบโอดีเซล*. 2006-2007 [cited 2006-2007; Available from: <http://www.biodiesel.eng.psu.ac.th/whatis.php>.
8. วลัยพร मुखสุวรรณ, หน่วยข้อเสนอเทคโนโลยีอันตรายและความปลอดภัย ศูนย์ความเป็นเลิศแห่งชาติด้านการจัดการสิ่งแวดล้อมและของเสียอันตราย *ไบโอดีเซล* 25 ก.ย. 2549]; Available from: <http://www.neutron.rmutphysics.com>
9. Wikipedia. *Glycerol*. 2015; Available from: <http://en.wikipedia.org/wiki/Glycerol>.
10. กองทุนเพื่อส่งเสริมการอนุรักษ์พลังงาน ศูนย์ประชาสัมพันธ์ รวมพลังหาร 2, สำนักงานนโยบายและแผนพลังงาน กระทรวงพลังงาน สารความรู้ "ไบโอดีเซล". 2554.
11. ICIS Chemical Business. *Market outlook: Glycerine demand looking up amid increased consumption, new end uses*. 2013; Available from: <http://www.icis.com>.

12. ทำความรู้จักกับ “กลีเซอรอล” ว่าที่แหล่งพลังงานทดแทนในอนาคต. วารสารส่งเสริมเทคโนโลยี, 2556(226).
13. กรมโรงงานอุตสาหกรรม, แนวทางและเกณฑ์คุณสมบัติของเสียเพื่อการแปรรูปเป็นแก๊งเชื้อเพลิงและบล็อกประสานงาน โครงการพัฒนาศักยภาพการใช้ประโยชน์ กากของเสีย 2554.
14. Lin, Y., *Catalytic valorization of glycerol to hydrogen and syngas*. International journal of hydrogen energy 2013. 38: p. 2678-2700.
15. บุศรินทร์ เข้มชะปะบุตร, เอกสารประกอบการเรียนวิชา *Chemistry of Catalytic Processes*. มหาวิทยาลัยศิลปากร.
16. นพิตา ธิญชีระนันท์ และ ขวลิขิต งามจรัสศรีวิชัย, เทคโนโลยีตัวเร่งปฏิกิริยา *Catalyst technology*. 2556: โรงพิมพ์แห่งจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย.
17. Stein, Y.S., Antal, J.M., Jones, J. M. , *A study of the gas-phase pyrolysis of glycerol*. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 1983. 4: p. 283-296.
18. Dou, B., Dupont, V., Williams, P.T., Chen, H., and Ding, Y., *Thermogravimetric kinetics of crude glycerol*. Bioresoure technology, 2009. 100: p. 2613-2620.
19. Corma, A., Huber, G.W.,Sauvanaud, L., and O’Connor, P., *Processing biomass-derived oxygenates in the oil refinery: catalytic cracking (FCC) reaction pathways and role of catalyst*. Journal of Catalyst, 2007. 247: p. 307-327.
20. Stein, Y.S., and Antal, M.J., *A study of the gas-phase pyrolysis of glycerol*. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 1983. 4: p. 283-296.
21. Valliyappan, T., Bakhshi, N.N., and Dalai, A.K., *Pyrolysis of glycerol for the production of hydrogen or syn gas*. . Bioresource Technology 2008. 99: p. 4476-4483.
22. Fernandez, Y., Arenillas, A, Diez, M.A., Pis, J.J., and Menendez, M.A., *Pyrolysis of glycerol over activated carbons for syngas production*. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2009. 84: p. 145-150.
23. Yoon, S., Choi, Y., Son, Y., Lee, S., and Lee, J. , *Gasification of biodiesel by-product with air or oxygen to make syngas*. Bioresource Technology, 2010. 101: p. 1227-1232.

24. Pathak, K., Reddy, K.M., Bakhshi, N.N., and Dalai, A.K. , *Catalytic conversion of glycerol to value added liquid products*. Applied Catalysis A: General 2010. 372: p. 224-238.
25. Delgado, R., Rosas, J.G., Gomez, N., Martinez, O., Sanchez, M.E., and Cara, J. , *Energy valorisation of crude glycerol and corn straw by means of slow co-pyrolysis: Production and characterisation of gas, char and bio-oil*. Fuel, 2013. 112: p. 31-37.
26. เสาวลักษณ์ โมสิกมาศ การแตกตัวเชิงเร่งปฏิกิริยาของกลีเซอรอลเหลือทิ้งเป็นเชื้อเพลิงเหลวในเครื่องปฏิกรณ์ขนาดเล็ก. 2552, ภาควิชาเคมีเทคนิค คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย.
27. Agilent Technologies. *Liquid Chromatography 1200 Infinity Series*. 2015; Available from: <http://www.chem.agilent.com>.
28. Bruker Corporation, *X-ray Diffractometer Bruker D8* 2015.
29. Sangkorn, K., Somsak, D., and Mali, H., *Purification of crude glycerol derived from waste used-oil methyl ester plant*. Korean Journal of Chemical Engineering, 2010. 27(3): p. 944-949.
30. The Engineering ToolBox. *Fuels - Higher Calorific Values*. Available from: http://www.engineeringtoolbox.com/fuels-higher-calorific-values-d_169.html.
31. Nanda, M.R., Yuan, Z., Qin, W., Poirier M.A., and Chunbao, X., *Purification of Crude Glycerol using Acidification: Effects of Acid Types and Product Characterization*. Austin Journal Chemical Engineering 2014. 1(1).
32. Rudemas, M., Siripong, L., Mali, H., *Sequential-refining of crude glycerol derived from waste used-oil methyl ester plant via a combined process of chemical and adsorption*. Fuel Processing Technology 2011. 92: p. 92-99.
33. Bhaskar, J.S., and Gopalakrishnarao, P., *Fourier Transform Infrared Spectroscopic Characterization of Kaolinite from Assam and Meghalaya, Northeastern India*. Journal of Modern Physics, 2010. 1(4): p. 206-210.
34. Dabbagh, H., Yalfani, M., Davis, M., and Mol, J., *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2005. 238: p. 72-77.

35. Lewandowski, M., and Sarbak, Z., *Effect of boron addition on hydrodesulfurization and hydrodenitrogenation activity of NiMo/Al₂O₃ catalysts*. Fuel, 2000. 79: p. 487–495.
36. Wang, D., Montane, D., and Chornet, E., *Catalytic steam reforming of biomass-derived oxygenates: acetic acid and hydroxyacetaldehyde*. Applied Catalysis A: General 1996. 143(1): p. 245–270.
37. Binlin, D., Valerie, D., Paul, W.T., Haisheng, C., and Yulong, D., *Thermogravimetric kinetics of crude glycerol*. Bioresource Technology 2009. 100: p. 2613-2620.
38. Ferdous, D., *Production of hydrogen and medium heating value gas from lignin*. 2000, University of Saskatchewan.
39. Valliyappan, T., *Hydrogen or syngas production from glycerol using pyrolysis and steam gasification processes*. 2004, University of Saskatchewan.
40. Ahmed, R., Sinnathambi, C.M., and Subbarao, D., *Kinetics of de-coking of spent reforming catalyst*. Journal of Applied Sciences, 2011. 11(7): p. 1225-1230.

ภาคผนวก



จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
CHULALONGKORN UNIVERSITY

ภาคผนวก ก

ข้อมูลการทดลอง

ตารางที่ ก.1 ผลการทดลองจากการทดลองของกระบวนการไพโรไลซิสของกลีเซอรอลเหลือทิ้งโดยไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา

| การทดลอง | | สัดส่วนปริมาตรของผลิตภัณฑ์แก๊ส | | | | | | | | | |
|---------------|-------------|--------------------------------|------------------|----------|------------------|---------|-------|--------|--------|----------|------------|
| อุณหภูมิ (°C) | เวลา (นาที) | มีเทน | คาร์บอนไดออกไซด์ | ไฮโดรเจน | คาร์บอนมอนอกไซด์ | เอทิลีน | อีเทน | โพรเพน | โพรเพน | 1-บิวเทน | ไอโซบิวเทน |
| 350 | 30 | 11.41 | 3.09 | 0.39 | 4.30 | 63.03 | 2.36 | 9.44 | 5.97 | 0.00 | 0.00 |
| 350 | 60 | 15.41 | 3.10 | 0.97 | 7.31 | 58.30 | 3.20 | 4.49 | 6.84 | 0.08 | 0.30 |
| 350 | 90 | 31.63 | 3.37 | 2.44 | 8.41 | 47.45 | 1.36 | 2.19 | 2.82 | 0.09 | 0.25 |
| 350 | 120 | 36.16 | 3.35 | 2.50 | 4.06 | 50.04 | 1.40 | 2.50 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| 400 | 30 | 22.48 | 3.72 | 1.24 | 7.86 | 53.45 | 2.18 | 4.32 | 4.26 | 0.11 | 0.36 |
| 400 | 60 | 21.45 | 3.60 | 1.33 | 7.66 | 53.25 | 2.49 | 5.68 | 4.10 | 0.14 | 0.30 |
| 400 | 90 | 29.29 | 5.40 | 2.68 | 8.74 | 46.34 | 1.09 | 3.32 | 2.77 | 0.10 | 0.28 |
| 400 | 120 | 35.76 | 6.62 | 2.94 | 4.13 | 46.87 | 1.33 | 2.35 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| 450 | 30 | 29.69 | 3.73 | 2.37 | 7.84 | 46.46 | 2.69 | 2.31 | 4.58 | 0.07 | 0.27 |
| 450 | 60 | 25.42 | 3.81 | 2.52 | 7.99 | 47.30 | 1.62 | 7.03 | 3.77 | 0.13 | 0.42 |
| 450 | 90 | 30.56 | 6.65 | 2.52 | 9.14 | 43.26 | 1.28 | 3.50 | 2.79 | 0.10 | 0.28 |
| 450 | 120 | 36.69 | 9.43 | 4.35 | 4.02 | 42.21 | 1.32 | 1.98 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| 500 | 30 | 39.51 | 6.84 | 3.34 | 1.85 | 46.06 | 0.44 | 2.13 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| 500 | 60 | 42.77 | 1.94 | 1.40 | 1.08 | 49.92 | 0.79 | 2.10 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| 500 | 90 | 44.95 | 2.03 | 0.71 | 0.99 | 49.83 | 0.50 | 0.99 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| 500 | 120 | 39.31 | 6.84 | 3.34 | 1.85 | 46.06 | 0.44 | 2.13 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |

ตารางที่ ก.2 ผลการคำนวณจากการทดลองของกระบวนการไพโรไลซิสของกลีเซอรอลเหลือทิ้งโดยไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา

| การทดลอง | | ร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์ | | | ค่าความร้อนของผลิตภัณฑ์แก๊ส (เมกะจูลต่อกิโลกรัม) |
|------------------|----------------|-------------------------|---------|-------|---|
| อุณหภูมิ (°C) | เวลา (นาที) | ชาร์ | ของเหลว | แก๊ส | |
| 350 | 30 | 18.94 | 57.48 | 23.59 | 11.18 |
| 350 | 60 | 18.87 | 56.57 | 24.46 | 10.94 |
| 350 | 90 | 19.17 | 52.50 | 28.33 | 12.94 |
| 350 | 120 | 19.47 | 46.59 | 33.94 | 15.36 |
| 400 | 30 | 19.50 | 51.33 | 29.17 | 13.13 |
| 400 | 60 | 20.63 | 49.25 | 30.12 | 13.74 |
| 400 | 90 | 20.27 | 44.19 | 35.55 | 15.23 |
| 400 | 120 | 20.33 | 39.17 | 40.50 | 17.68 |
| 450 | 30 | 20.23 | 43.62 | 36.15 | 16.18 |
| 450 | 60 | 22.46 | 35.44 | 42.10 | 18.88 |
| 450 | 90 | 22.89 | 30.52 | 46.60 | 19.70 |
| 450 | 120 | 23.30 | 29.45 | 47.25 | 19.44 |
| 500 | 30 | 22.63 | 36.77 | 40.60 | 18.16 |
| 500 | 60 | 26.83 | 28.00 | 45.17 | 22.50 |
| 500 | 90 | 14.81 | 37.94 | 47.26 | 23.06 |
| 500 | 120 | 13.33 | 33.33 | 53.33 | 25.30 |

ตารางที่ ก.3 ผลการทดลองจากการทดลองของกระบวนการไพโรไลซิสเชิงเร่งของกลีเซอรอลเหลือทิ้ง โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเอพซีซีร้อยละ 1 โดยน้ำหนักของกลีเซอรอลเริ่มต้น

| การทดลอง | | สัดส่วนปริมาตรของผลิตภัณฑ์แก๊ส | | | | | | |
|------------------|----------------|--------------------------------|---------------------|----------|------------------|---------|-------|----------|
| อุณหภูมิ (°C) | เวลา (นาที) | มีเทน | ไดออกไซด์ของคาร์บอน | ไฮโดรเจน | คาร์บอนมอนอกไซด์ | เอทิลีน | เอเทน | ไฮโดรเจน |
| 350 | 30 | 31.87 | 3.16 | 0.23 | 4.30 | 56.21 | 2.37 | 1.85 |
| 350 | 60 | 32.40 | 5.12 | 1.95 | 11.89 | 45.50 | 1.63 | 1.51 |
| 350 | 90 | 36.78 | 3.39 | 1.10 | 5.67 | 48.97 | 2.12 | 1.97 |
| 350 | 120 | 61.02 | 3.96 | 0.81 | 4.65 | 25.16 | 3.42 | 0.98 |
| 400 | 30 | 31.56 | 3.31 | 1.27 | 11.39 | 48.77 | 1.97 | 1.74 |
| 400 | 60 | 36.91 | 4.89 | 1.76 | 7.24 | 44.64 | 2.79 | 1.76 |
| 400 | 90 | 36.94 | 5.43 | 1.56 | 6.16 | 46.46 | 1.51 | 1.95 |
| 400 | 120 | 58.06 | 4.10 | 0.89 | 6.69 | 22.84 | 6.16 | 1.25 |
| 450 | 30 | 32.40 | 5.12 | 1.95 | 11.89 | 45.50 | 1.63 | 1.51 |
| 450 | 60 | 38.60 | 5.37 | 2.19 | 8.02 | 42.49 | 1.51 | 1.84 |
| 450 | 90 | 37.92 | 5.80 | 2.40 | 7.65 | 41.13 | 3.40 | 1.68 |
| 450 | 120 | 61.63 | 4.34 | 1.12 | 7.93 | 16.86 | 7.55 | 0.56 |
| 500 | 30 | 38.34 | 3.14 | 2.49 | 2.10 | 50.24 | 1.08 | 2.60 |
| 500 | 60 | 36.23 | 3.48 | 1.12 | 4.39 | 49.67 | 3.69 | 1.43 |
| 500 | 90 | 40.28 | 2.55 | 1.63 | 2.76 | 49.83 | 0.89 | 2.01 |
| 500 | 120 | 59.96 | 1.28 | 0.84 | 1.49 | 34.95 | 0.64 | 0.84 |

ตารางที่ ก.4 ผลการคำนวณจากการทดลองของกระบวนการไพโรไลซิสเชิงเร่งของกลีเซอรอลเหลือทิ้งโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเอพซีซีร้อยละ 1 โดยน้ำหนักของกลีเซอรอลเริ่มต้น

| การทดลอง | | ร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์ | | | ค่าความร้อนของผลิตภัณฑ์แก๊ส (เมกะจูลต่อกิโลกรัม) |
|------------------|----------------|-------------------------|---------|-------|---|
| อุณหภูมิ (°C) | เวลา (นาที) | ชาร์ | ของเหลว | แก๊ส | |
| 350 | 30 | 13.12 | 60.63 | 26.25 | 12.07 |
| 350 | 60 | 16.67 | 57.33 | 26.00 | 12.30 |
| 350 | 90 | 17.28 | 53.82 | 28.90 | 13.94 |
| 350 | 120 | 11.98 | 57.07 | 30.95 | 13.94 |
| 400 | 30 | 20.33 | 48.67 | 31.00 | 13.40 |
| 400 | 60 | 16.61 | 49.17 | 34.22 | 14.71 |
| 400 | 90 | 15.33 | 48.67 | 36.00 | 16.04 |
| 400 | 120 | 17.97 | 50.08 | 31.95 | 14.29 |
| 450 | 30 | 10.83 | 45.00 | 44.17 | 18.08 |
| 450 | 60 | 14.95 | 40.86 | 44.19 | 19.48 |
| 450 | 90 | 15.61 | 35.88 | 48.50 | 20.70 |
| 450 | 120 | 13.31 | 41.93 | 44.76 | 19.60 |
| 500 | 30 | 12.50 | 45.33 | 42.17 | 19.86 |
| 500 | 60 | 8.00 | 41.50 | 50.50 | 23.94 |
| 500 | 90 | 7.48 | 40.53 | 51.99 | 27.17 |
| 500 | 120 | 11.15 | 40.27 | 48.59 | 24.18 |

ตารางที่ ก.5 ผลการทดลองจากการทดลองของกระบวนการไพโรไลซิสเชิงเร่งของกลีเซอรอลเหลือทิ้ง โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเอพซีซีร้อยละ 5 โดยน้ำหนักของกลีเซอรอลเริ่มต้น

| การทดลอง | | สัดส่วนปริมาตรของผลิตภัณฑ์แก๊ส | | | | | | |
|---------------|-------------|--------------------------------|------------------|----------|----------------------|---------|----------|-----------|
| อุณหภูมิ (°C) | เวลา (นาที) | มีเทน | คาร์บอนไดออกไซด์ | ไนโตรเจน | ไดออกไซด์ของไฮโดรเจน | เอทิลีน | โพรพิลีน | ไพโรไลซีน |
| 350 | 30 | 25.89 | 2.00 | 0.18 | 3.31 | 63.79 | 2.81 | 2.02 |
| 350 | 60 | 30.63 | 2.60 | 0.45 | 5.73 | 56.10 | 2.38 | 2.10 |
| 350 | 90 | 26.94 | 2.45 | 0.51 | 5.10 | 59.55 | 3.25 | 2.19 |
| 350 | 120 | 26.62 | 2.62 | 0.59 | 4.58 | 60.72 | 2.59 | 2.27 |
| 400 | 30 | 27.25 | 2.47 | 0.67 | 4.60 | 59.58 | 3.22 | 2.20 |
| 400 | 60 | 28.60 | 3.09 | 1.12 | 6.35 | 55.85 | 2.94 | 2.06 |
| 400 | 90 | 45.89 | 1.91 | 0.55 | 4.15 | 43.23 | 3.18 | 1.09 |
| 400 | 120 | 38.26 | 2.56 | 0.77 | 5.08 | 47.83 | 3.49 | 2.01 |
| 450 | 30 | 27.56 | 2.57 | 0.74 | 5.00 | 58.01 | 3.86 | 2.27 |
| 450 | 60 | 29.20 | 2.46 | 0.64 | 5.13 | 57.44 | 3.03 | 2.11 |
| 450 | 90 | 30.30 | 2.14 | 0.63 | 4.39 | 56.31 | 4.01 | 2.22 |
| 450 | 120 | 31.95 | 3.72 | 1.57 | 6.37 | 52.20 | 2.01 | 2.18 |
| 500 | 30 | 32.80 | 1.56 | 0.74 | 5.00 | 52.85 | 4.79 | 2.27 |
| 500 | 60 | 50.62 | 2.73 | 1.04 | 3.69 | 39.99 | 0.80 | 1.13 |
| 500 | 90 | 51.14 | 2.22 | 1.47 | 3.43 | 39.82 | 0.79 | 1.13 |
| 500 | 120 | 49.40 | 2.64 | 1.42 | 3.83 | 40.70 | 0.71 | 1.30 |

ตารางที่ ก.6 ผลการคำนวณจากการทดลองของกระบวนการไพโรไลซิสเชิงเร่งของกลีเซอรอลเหลือทิ้งโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเอพซีซีร้อยละ 5 โดยน้ำหนักของกลีเซอรอลเริ่มต้น

| การทดลอง | | ร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์ | | | ค่าความร้อนของผลิตภัณฑ์แก๊ส (เมกะจูลต่อกิโลกรัม) |
|------------------|----------------|-------------------------|---------|-------|---|
| อุณหภูมิ (°C) | เวลา (นาที) | ชาร์ | ของเหลว | แก๊ส | |
| 350 | 30 | 19.93 | 62.46 | 19.93 | 9.6470 |
| 350 | 60 | 17.97 | 51.25 | 30.78 | 14.19 |
| 350 | 90 | 19.93 | 49.50 | 30.56 | 14.48 |
| 350 | 120 | 19.93 | 46.84 | 33.22 | 13.84 |
| 400 | 30 | 19.00 | 48.00 | 33.00 | 15.54 |
| 400 | 60 | 13.48 | 48.25 | 38.27 | 17.33 |
| 400 | 90 | 26.00 | 33.33 | 40.67 | 19.28 |
| 400 | 120 | 17.64 | 41.10 | 41.26 | 19.17 |
| 450 | 30 | 23.83 | 34.83 | 41.83 | 15.61 |
| 450 | 60 | 18.30 | 40.93 | 40.77 | 18.99 |
| 450 | 90 | 19.00 | 38.83 | 42.17 | 20.09 |
| 450 | 120 | 18.97 | 38.27 | 42.76 | 19.17 |
| 500 | 30 | 23.33 | 34.83 | 41.83 | 19.88 |
| 500 | 60 | 15.33 | 39.67 | 45.00 | 21.73 |
| 500 | 90 | 21.33 | 35.83 | 42.83 | 20.75 |
| 500 | 120 | 14.64 | 35.61 | 49.75 | 23.39 |

ภาคผนวก ข

การคำนวณ

การคำนวณผลได้ร้อยละของผลิตภัณฑ์ที่ได้จากกระบวนการไพโรไลซิสจากกลีเซอรอลเหลือทิ้ง

1. ผลิตภัณฑ์แก๊ส

$$\text{ร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์แก๊ส (Y}_g\text{)} = \frac{W_R - W_{af}}{W_G} \times 100$$

2. ผลิตภัณฑ์ซาร์

$$\text{ร้อยละผลได้ผลิตภัณฑ์ซาร์ (Y}_s\text{)} = \frac{(W_R - W_{af}) + (W_{pf} - W_{pa})}{W_G} \times 100$$

3. ผลิตภัณฑ์ของเหลว

$$\text{ร้อยละผลได้ผลิตภัณฑ์ของเหลว (Y}_l\text{)} = 100 - Y_g - Y_s$$

โดย W_G คือ น้ำหนักของกลีเซอรอลที่ใช้ในการทดลอง (กรัม)

W_R คือ น้ำหนักของเครื่องปฏิกรณ์บรรจุสารตั้งต้นก่อนกระบวนการไพโรไลซิส (กรัม)

W_{af} คือ น้ำหนักของเครื่องปฏิกรณ์หลังกระบวนการไพโรไลซิส (กรัม)

W_{pa} คือ น้ำหนักของกระดาษกรองและกระดาษซับก่อนทำการทดลอง (กรัม)

W_{pf} คือ น้ำหนักของกระดาษกรองและกระดาษซับหลังทำการทดลอง (กรัม)

การคำนวณค่าความร้อนของผลิตภัณฑ์เชื้อเพลิงแก๊สที่ได้จากกระบวนการไพโรไลซิสจากกลีเซอรอลเหลือทิ้ง

ตั้งต้นการคำนวณ 1 กิโลกรัมโมลของผลิตภัณฑ์เชื้อเพลิงแก๊ส

1. น้ำหนักโมเลกุลของ 1 กิโลกรัมโมลผลิตภัณฑ์แก๊ส ($MW_{Gas,avg}$)

น้ำหนักโมเลกุลของผลิตภัณฑ์แก๊ส 1 กิโลกรัมโมล

$$= \sum [(\%mol_{gas1} \times MW_{gas1}) + (\%mol_{gas2} \times MW_{gas2}) + (\%mol_{gas3} \times MW_{gas3}) + \dots]$$

2. ค่าความร้อนของ 1 กิโลกรัมโมลผลิตภัณฑ์แก๊ส (HHV_{Gas})

ค่าความร้อนของผลิตภัณฑ์แก๊ส 1 กิโลกรัมโมล

$$= \sum [(\%mol_{gas1} \times MW_{gas1} \times HHV_{gas1}) + (\%mol_{gas2} \times MW_{gas2} \times HHV_{gas2}) + (\%mol_{gas3} \times MW_{gas3} \times HHV_{gas3}) + \dots]$$

3. ค่าความร้อนของผลิตภัณฑ์แก๊สที่ได้จากกระบวนการไพโรไลซิส

$$\text{ค่าความร้อนของผลิตภัณฑ์แก๊ส (เมกะจูลต่อกิโลกรัม)} = \frac{HHV_{Gas} \times W_{Gas}}{MW_{Gas} \times W_G}$$

| | |
|----------------|--|
| โดย W_G | คือ น้ำหนักของกลีเซอรอลที่ใช้ในการทดลอง (กรัม) |
| W_{Gas} | คือ น้ำหนักของผลิตภัณฑ์แก๊สที่ได้จากกระบวนการไพโรไลซิส (กรัม) |
| $\%mol_{gas}$ | คือ ร้อยละโดยโมลของผลิตภัณฑ์แก๊สแต่ละชนิด |
| MW_{gas} | คือ น้ำหนักโมเลกุลของผลิตภัณฑ์แก๊สแต่ละชนิด |
| $MW_{Gas,avg}$ | คือ น้ำหนักโมเลกุลของผลิตภัณฑ์แก๊สที่ได้จากกระบวนการไพโรไลซิส |
| HHV_{gas} | คือ ค่าความร้อนของผลิตภัณฑ์แก๊สแต่ละชนิด (เมกะจูลต่อกิโลกรัม) |
| HHV_{Gas} | คือ ค่าความร้อนของผลิตภัณฑ์แก๊สที่ได้จากกระบวนการไพโรไลซิส 1 กิโลกรัมโมล (เมกะจูลต่อกิโลโมล) |

หมายเหตุ

ตารางที่ ข.1 น้ำหนักโมเลกุลและค่าความร้อนของแก๊สชนิดต่างๆ

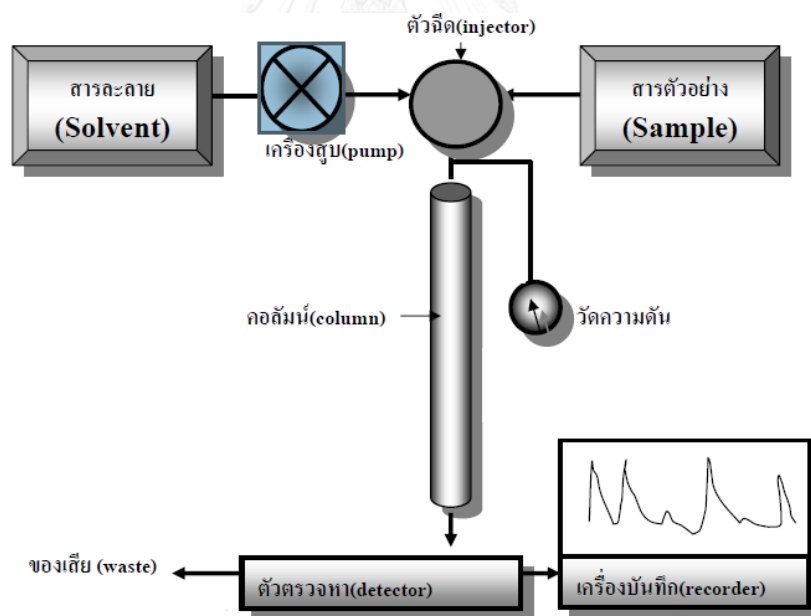
| ชนิดของแก๊ส | น้ำหนักโมเลกุล | ค่าความร้อน (เมกะจูลต่อกิโลกรัม) |
|------------------|----------------|-------------------------------------|
| มีเทน | 16.04 | 53.39 |
| คาร์บอนไดออกไซด์ | 44.01 | - |

| ชนิดของแก๊ส | น้ำหนักโมเลกุล | ค่าความร้อน (เมกะจูลต่อกิโลกรัม) |
|------------------|----------------|-------------------------------------|
| ไฮโดรเจน | 2.02 | 142.09 |
| คาร์บอนมอนอกไซด์ | 28.01 | 10.16 |
| เอทิลีน | 28.05 | 50.90 |
| อีเทน | 30.07 | 51.63 |
| โพรพิลีน | 42.08 | 48.95 |
| โพรเพน | 44.09 | 50.16 |
| 1-บิวทีน | 56.10 | 48.34 |
| ไอโซบิวเทน | 58.12 | 50.34 |

ภาคผนวก ค

การวิเคราะห์ความบริสุทธิ์ของกลีเซอรอลในกลีเซอรอลเหลือทิ้ง

โครมาโทกราฟฟีของเหลวสมรรถนะสูง เป็นเครื่องมือที่ใช้สำหรับวิเคราะห์กลุ่มของสารประกอบอินทรีย์ที่ไม่ระเหย (Non-Volatile Organic Compounds) หรือกลุ่มสารประกอบอินทรีย์ที่สามารถระเหยได้ปานกลาง (Semi-Volatile Organic Compounds) เพื่อใช้ในการแยกสารและวิเคราะห์องค์ประกอบของสารได้อย่างมีประสิทธิภาพ ซึ่งอาศัยหลักการของการละลายของสารละลายในสารละลายผสม กระบวนการแยกสารจะเกิดขึ้นระหว่างเฟส 2 เฟส คือเฟสอยู่กับที่กับเฟสเคลื่อนที่ โดยสารจะถูกแยกออกมาในเวลาที่แตกต่างกัน และสารที่ถูกแยกออกมาได้นั้นนอกจากนี้ การแยกสารผสมมีความสัมพันธ์กับ น้ำหนักโมเลกุล โครงสร้างของสาร และสมบัติทางเคมีของสารที่อยู่ภายในคอลัมน์ ซึ่งหลังจากที่สารแต่ละชนิดถูกแยกเป็นส่วนๆ จะเคลื่อนที่อยู่ภายในคอลัมน์ในเวลาที่แตกต่างกัน โดยสารเชิงเดี่ยวแต่ละชนิดจะผ่านเข้าสู่อุปกรณ์ตัวตรวจวัดชนิดต่างๆ แล้วจะแปรผลออกมาในรูปแบบกราฟที่เรียกว่า โครมาโตแกรม (Chromatogram) โดยองค์ประกอบของเครื่องมือ แสดงในรูปที่ ค.1

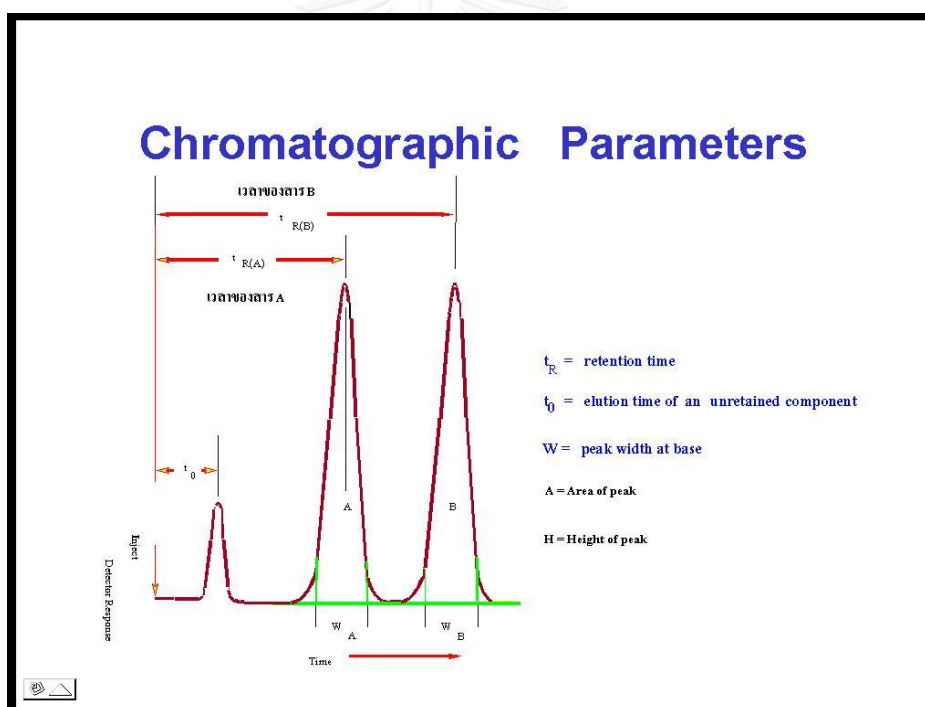


รูปที่ ค.1 องค์ประกอบของเครื่องโครมาโทกราฟฟีของเหลวสมรรถนะสูง

1. เครื่องสูบ (Pump) มีหน้าที่สูบของเหลวซึ่งเป็นเฟสเคลื่อนที่ให้ไหลเข้าไปในคอลัมน์ด้วยและรักษาให้คงที่ในช่วงอัตราเร็วช่วงใดช่วงหนึ่ง
2. ตัวฉีด (Injector) เป็นอุปกรณ์ที่ใช้ควบคุมปริมาณของสารตัวอย่างที่ไหลเข้าสู่คอลัมน์

3. คอลัมน์ เป็นอุปกรณ์ที่ทำหน้าที่เป็นเฟสนิ่งให้กับสาร ในกรณีที่คอลัมน์ที่มีความยาวมากเกินอาจขาดคอลัมน์เป็นวงเพื่อประสิทธิภาพในการแยกสาร
4. ตัวตรวจวัด มีหน้าที่วัดปริมาณของสารเพื่อส่งให้เครื่องบันทึกผลทำการบันทึก
5. เครื่องบันทึกผลใช้สำหรับแสดงตำแหน่งของสารที่ออกมาจากคอลัมน์เพื่อประโยชน์ในการจำแนกชนิดของสารหรือคำนวณหาปริมาณสารซึ่งสามารถคำนวณได้จากความสูงของ Peak หรือพื้นที่ใต้กราฟ

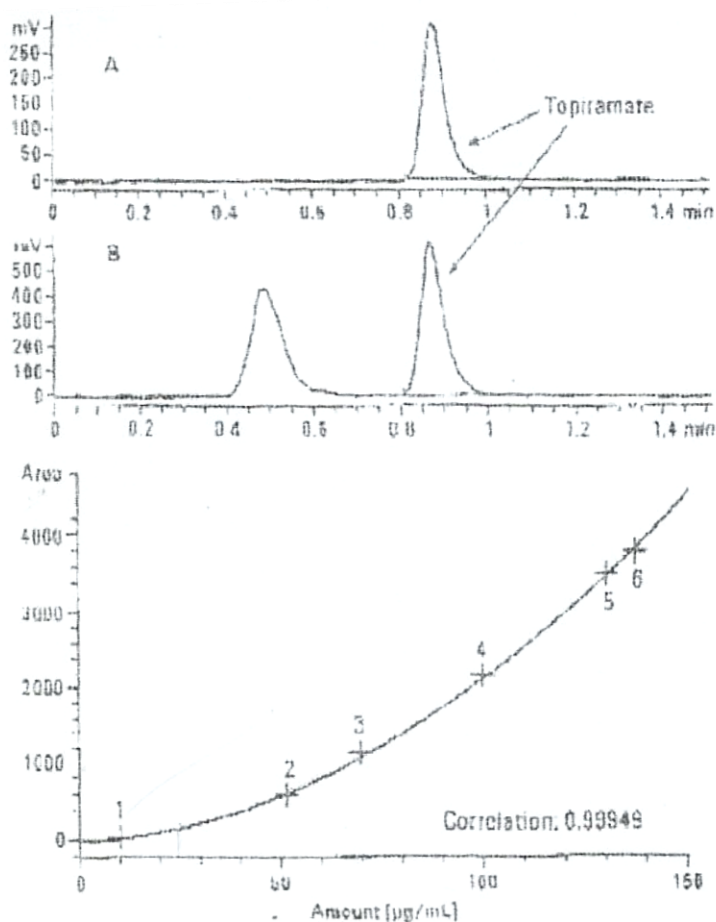
สำหรับสารเชิงเดี่ยวแต่ละสารจะมีระยะเวลาที่อยู่ในคอลัมน์ (Retention time; RT) เฉพาะตัว ดังนั้นในการแปลผลของโครมาโทแกรมสามารถทำได้โดยนำพื้นที่ใต้กราฟของแต่ละสารมาคำนวณผลเปรียบเทียบกับกราฟมาตรฐาน (Calibration curve) เพื่อหาปริมาณของสารตัวอย่างได้



รูปที่ ค.2 ลักษณะของโครมาโทแกรมและพารามิเตอร์ต่างๆ

จากรูปที่ ค.2 พื้นที่ใต้กราฟสามารถใช้เป็นตัวบ่งบอกเชิงปริมาณ โดยถ้าพื้นที่ใต้กราฟมาก หมายถึงมีสารตัวนั้นอยู่มากในตัวอย่าง สำหรับ Peak ที่มีความสูงก็สามารถใช้เป็นตัวบ่งบอกเชิงปริมาณได้เช่นกัน ถ้า Peak นั้นมีความสูงมาก หมายความว่า มีสารตัวนั้นอยู่มากในตัวอย่าง แต่ปกตินิยมใช้พื้นที่ใต้กราฟ ในการบ่งบอกเชิงปริมาณ และในส่วนของความกว้างของฐาน Peak หมายถึงระยะเวลาของสารที่ถูกหน่วงอยู่ในคอลัมน์

การเทียบความบริสุทธิ์ของสารเพื่อหาความเข้มข้นที่แน่นอนของสารที่เราสนใจนั้นต้องเตรียมสารเคมีเพื่อทำการเทียบความบริสุทธิ์ของสาร เช่น Standard และ Mobile phase โดยสารเคมีที่จะใช้ต้องเป็น Chromatography grade หรือสูงกว่า และใช้วิธีคำนวณเปรียบเทียบหาปริมาณของสารจากความสูงของกราฟ หรือพื้นที่ใต้กราฟเปรียบเทียบกับสารมาตรฐาน และนำค่าพื้นที่ใต้กราฟไปทำการพล็อตกราฟเพื่อหาความเข้มข้นที่แน่นอนของสารที่เราสนใจดังตัวอย่างการหา แสดงในรูปที่ ค.3



รูปที่ ค.3 ตัวอย่างวิธีคำนวณหาปริมาณของสาร

ภาคผนวก ง

การวิเคราะห์สัดส่วนของผลิตภัณฑ์แก๊สจากไพโรไลซิสของกลีเซอรอลเหลือทิ้ง

แก๊สโครมาโตกราฟีเป็นเทคนิคหนึ่งที่ใช้ในสามารถแยกและวิเคราะห์ตัวอย่างที่มีองค์ประกอบซับซ้อนได้ เทคนิคที่ใช้ในการวิเคราะห์มีอยู่ 2 วิธี คือ การใช้เฟสอยู่กับที่เป็นของแข็งหรือของเหลว ซึ่งทั้งสองวิธีนี้มีเฟสเคลื่อนที่ได้เป็นแก๊ส โดยที่เทคนิคของการใช้เฟสอยู่กับที่เป็นของเหลวเป็นที่นิยมกันมากกว่า

วิธีการของแก๊สโครมาโตกราฟีจึงเป็นเทคนิคที่ใช้ในการแยกสารประกอบอินทรีย์เท่านั้น เพราะสารประกอบอินทรีย์สามารถกลายเป็นไอได้ง่าย และจะไม่ใช้วิธีแก๊สโครมาโตกราฟีสำหรับการวิเคราะห์สารประกอบอนินทรีย์ แก๊สโครมาโตกราฟีสามารถใช้ในการวิเคราะห์ได้ทั้งทางคุณภาพและทางปริมาณ

หลักการของเครื่องแก๊สโครมาโตกราฟี

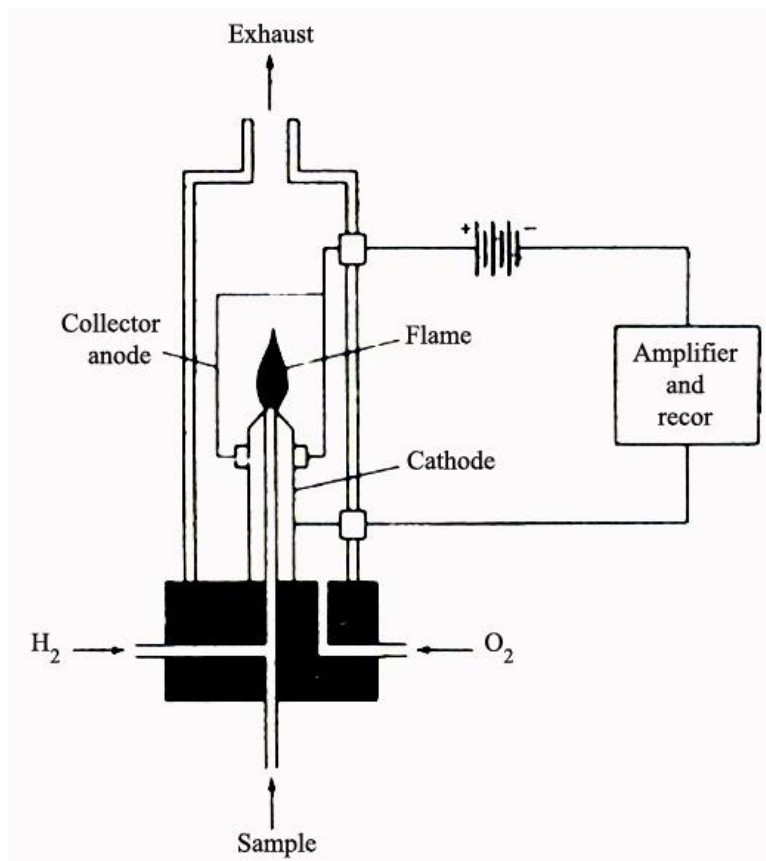
หลักการของแก๊สโครมาโตกราฟี คือ เฟสเคลื่อนที่ต้องเป็นแก๊สและสารตัวอย่างที่ใส่ในคอลัมน์ต้องมีสภาพเป็นไอตั้งแต่บริเวณส่วนบนสุดของคอลัมน์ การอีลูทสารตัวอย่างออกจากคอลัมน์ จะช่วยให้เกิดจากแรงพาของเฟสเคลื่อนที่ ซึ่งเรียกว่า ตัวนำพา สำหรับตัวนำพาที่ใช้นิยมใช้แก๊สเฉื่อย เช่น ไนโตรเจน หรือฮีเลียม แก๊สตัวพาจะถูกบรรจุไว้ในถังที่สามารถควบคุมความดันของแก๊สที่ปล่อยออกมาได้ สารตัวอย่างที่ถูกฉีดเข้าไปในเครื่องก่อนเข้าสู่คอลัมน์ ต้องถูกความร้อนทำให้กลายเป็นไอก่อน หลังจากนั้นจึงผ่านไปนในคอลัมน์โดยมีแก๊สตัวนำพาเป็นตัวนำพา สารตัวอย่างจะถูกอีลูทออกจากคอลัมน์ด้วยแก๊สตัวพา และเข้าสู่ตัวตรวจวัด

ตัวตรวจวัด ทำหน้าที่แปลงขนาดของสารตัวอย่างให้เป็นสัญญาณทางไฟฟ้า สัญญาณทางไฟฟ้าที่เกิดขึ้นที่ตัวตรวจวัดจะส่งไปยังเครื่องบันทึก และทำการบันทึกผลออกมาให้รูปแบบของกราฟที่แสดงความสัมพันธ์ระหว่างเวลากับขนาดของสัญญาณที่ได้รับจากตัวตรวจวัด (Detector Response)

การพิจารณาว่าควรเลือกใช้ตัวตรวจวัด ชนิดใดนั้นขึ้นอยู่กับชนิดของสารและความไวของตัวตรวจวัด การเลือกใช้ควรเลือกให้เหมาะกับการใช้งาน ซึ่งนิยมใช้กัน 2 ชนิด คือ TCD และ FID

ตัวตรวจวัด Flame ionization detector (FID) ใช้สำหรับสารประกอบอินทรีย์ เนื่องจากสามารถเกิดการไอออไนซ์ (Ionization) ได้ในเปลวไฟ ทำให้เกิดกระแสของไอออนที่สามารถสะสมอยู่ระหว่างขั้วที่มีประจุตรงข้าม 2 ขั้วได้ตามปริมาณของไอออน กระแสที่เกิดขึ้นนี้ยังมีปริมาณน้อย จึง

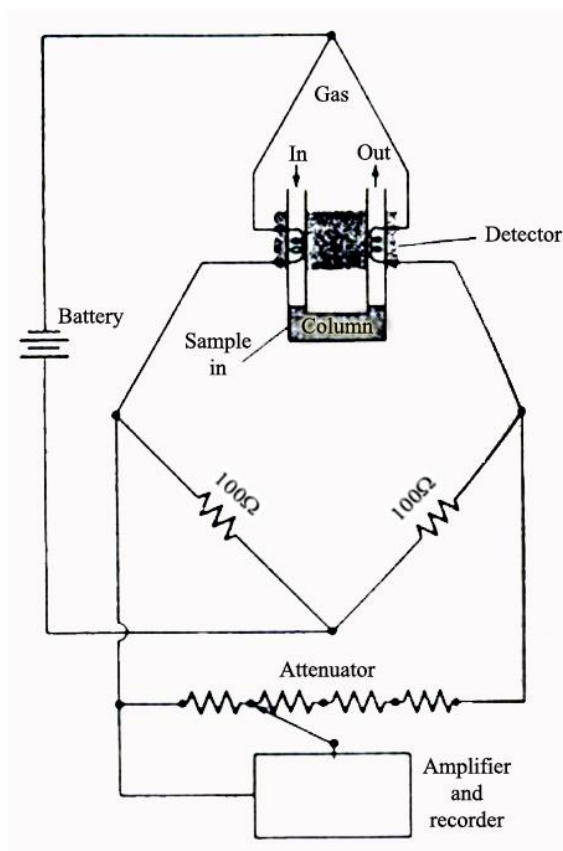
ต้องใช้เครื่องอิเล็กทรอนิกส์ที่ซับซ้อนขึ้นเพื่อขยายให้มีปริมาณกระแสไฟฟ้ามากขึ้น ลักษณะของตัวตรวจวัดชนิดนี้มีรูปร่าง แสดงในรูป ค1



รูปที่ ง.1 ตัวตรวจวัด Flame ionization detector

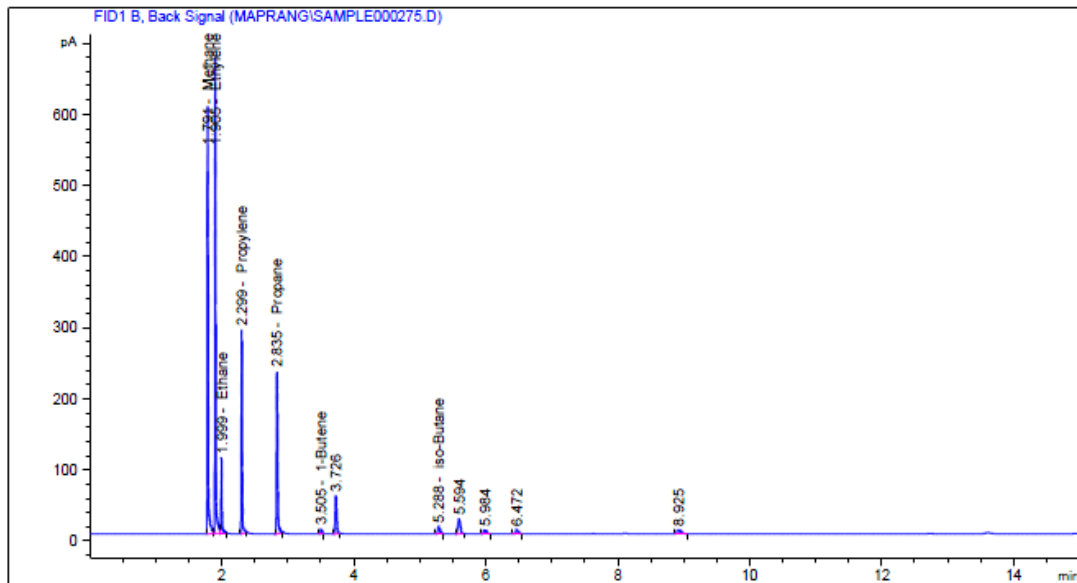
CHULALONGKORN UNIVERSITY

ตัวตรวจวัด Thermal conductivity detector (TCD) ประกอบด้วยใยเส้นลวด (Filament) ที่ทนความร้อนอยู่ตรงกลางหลอดเล็กๆ หรือแท่งโลหะที่ แก๊สต้องผ่านเข้าไป ใยเส้นลวดจะถูกทำให้ร้อนด้วยกระแสไฟฟ้า เมื่อผ่านสารที่ถูกแยกพร้อม แก๊สตัวพาไปยังเส้นลวด มันจะเป็นตัวนำความร้อนออกจากใยเส้นลวด ทำให้ความร้อนของใย เส้นลวดเปลี่ยนแปลง เมื่อปรับความร้อนของใยเส้นลวดให้เท่าเดิม โดยปรับความต้านทานของ วงจรไฟฟ้า จะทำให้เกิดสัญญาณส่งเข้าเครื่องบันทึกผล ซึ่งขนาดของสัญญาณจะสัมพันธ์กับปริมาณของสารตัวอย่างนั่นเอง ลักษณะตัวตรวจวัด TCD แสดงไว้ในรูปที่ ง2

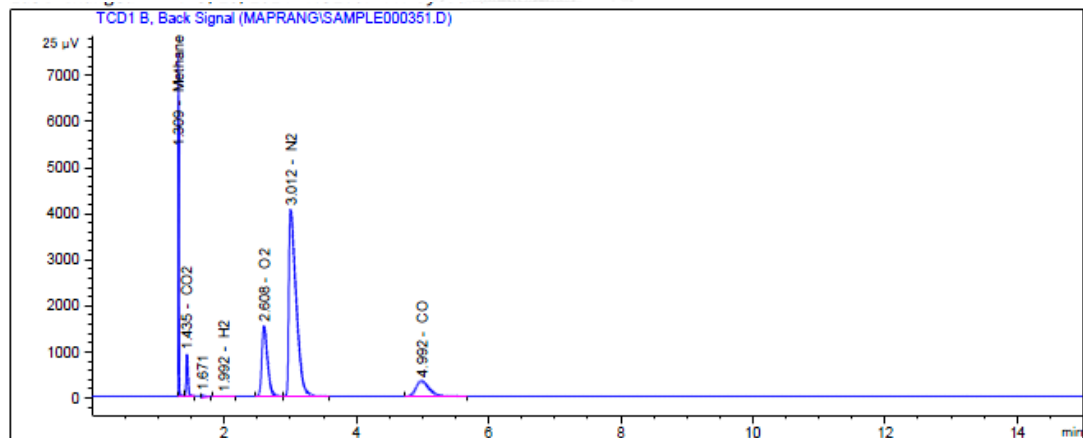


รูปที่ ง.2 ตัวตรวจวัด Thermal conductivity detector

เนื่องจากตัวตรวจวัดชนิดนี้เป็นชนิดหนึ่งที่วัดค่าการนำความร้อนของแก๊ส ดังนั้นจึงเป็นสิ่งจำเป็นอย่างยิ่งที่ต้องรักษาให้ผนังของเครื่องตัวตรวจวัดมีอุณหภูมิคงที่เสมอ ทำให้การวิเคราะห์ทางปริมาณได้ผลถูกต้อง ซึ่งจากทฤษฎีแก๊สไฮโดรเจนและฮีเลียมมีค่าการนำความร้อนสูงกว่าสารประกอบอินทรีย์มาก ดังนั้นควรใช้แก๊สไฮโดรเจน หรือฮีเลียมเป็นก๊าซตัวพาผ่านไปในเครื่องก่อน จนกระทั่งอุณหภูมิของตัวตรวจวัดคงที่ หลังจากอีลูทสารตัวอย่างต่างๆ ที่เป็นสารอินทรีย์ออกจากคอลัมน์เข้าตัวตรวจวัดจะปรากฏว่า การนำความร้อนของแก๊สออกจากใยเส้นลวดจะลดลง ทำให้ใยเส้นลวดมีอุณหภูมิสูงขึ้น วงจรไฟฟ้าจะไม่สมดุลเกิดการปรับใหม่เพื่อทำให้ความร้อนของใยเส้นลวดเท่าเดิม จึงทำให้เกิดเป็นสัญญาณไปยังเครื่องบันทึก แต่ถ้าใช้ไนโตรเจนเป็นแก๊สตัวนำพาจะให้ความไวลดลง เพราะค่าการนำความร้อนของไนโตรเจนใกล้เคียงกับสารตัวอย่างมาก



รูปที่ ง.3 ตัวอย่างของแก๊สโครมาโตแกรมด้วยตัวตรวจวัด FID



รูปที่ ง.4 ตัวอย่างของแก๊สโครมาโตแกรมด้วยตัวตรวจวัด TCD

ภาคผนวก จ

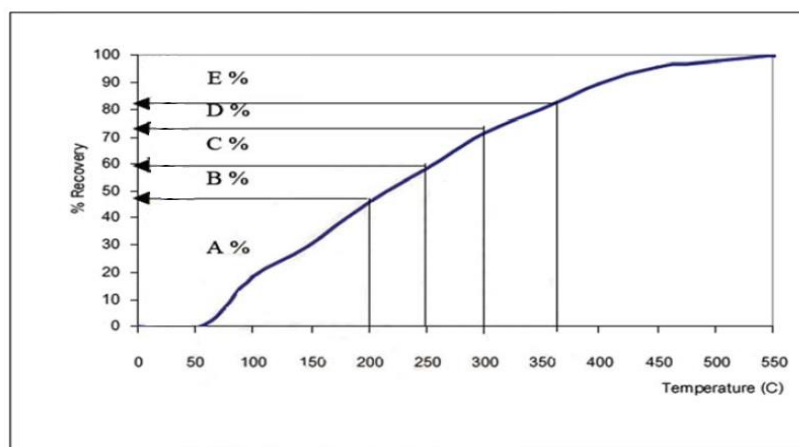
การวิเคราะห์องค์ประกอบของกลีเซอรอลเหลือทิ้งตามคาบจุดเดือดด้วยเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟีด้วยซอฟต์แวร์จำลองการกลั่นตามมาตรฐาน ASTM D2887

การวิเคราะห์คาบจุดเดือดของน้ำมันซึ่งเป็นสารประกอบไฮโดรคาร์บอนด้วยเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟีด้วยซอฟต์แวร์จำลองการกลั่น สามารถพิจารณาได้ตามตารางที่ จ1

ตารางที่ จ.1 การวิเคราะห์กระจายตัวของน้ำมันตามคาบจุดเดือด

| ช่วงอุณหภูมิ (องศาเซลเซียส) | องค์ประกอบ |
|-----------------------------|--------------------------|
| IBP-200 | แนฟทา (Naphtha) |
| 200-250 | เคโรซีน (Kerosene) |
| 250-370 | ดีเซล (Diesel) |
| 370-FBP | กากน้ำมัน (long residue) |

สำหรับการวิเคราะห์นั้น นำกลีเซอรอลไปละลายด้วยสารละลายเมทานอลในอัตราส่วน 1 : 100 โดยปริมาตร และนำไปวิเคราะห์เครื่องแก๊สโครมาโทกราฟีพร้อมซอฟต์แวร์จำลองการกลั่นเพื่อใช้ในการวิเคราะห์องค์ประกอบตามคาบจุดเดือดของสารประกอบไฮโดรคาร์บอนที่มีอยู่ในกลีเซอรอลเหลือทิ้ง ซึ่งในการวิเคราะห์สามารถพิจารณาได้ แสดงตัวอย่างการวิเคราะห์ค่าการกระจายของน้ำมันตามคาบจุดเดือดในรูปที่ จ1



รูปที่ จ.1 ตัวอย่างของกราฟของการวิเคราะห์ค่าการกระจายของน้ำมันตามคาบจุดเดือดด้วยเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟีด้วยซอฟต์แวร์จำลองการกลั่น

ภาคผนวก ฉ

การออกแบบการทดลองเชิงแฟกทอเรียล

การออกแบบการทดลองเชิงแฟกทอเรียล (Experiment of Factorial Design) หมายถึงการทดลองที่พิจารณาถึงผลที่เกิดจากการรวมกันของระดับของปัจจัยทั้งหมดที่เป็นไปได้ในการทดลองนั้น การออกแบบเชิงแฟกทอเรียลมีประโยชน์หลายประการ ได้แก่ ทำให้สามารถหลีกเลี่ยงปัญหาที่เกิดจากอันตรกิริยาของปัจจัยที่จะก่อให้เกิดข้อสรุปที่ผิดพลาดได้ และทำให้เราสามารถประมาณผลของปัจจัยหนึ่งระดับต่างๆ ของปัจจัยอื่นได้ รวมทั้งทำให้เราสามารถหาข้อสรุปที่สมเหตุสมผลตลอดเงื่อนไขของการทดลองได้ซึ่งการออกแบบเชิงแฟกทอเรียลมีอยู่ด้วยกันหลายแบบได้แก่

1. การออกแบบเชิงแฟกทอเรียล 2 ปัจจัย เป็นการออกแบบเชิงแฟกทอเรียลชนิดที่ง่ายที่สุดจะเกี่ยวข้องกับปัจจัย 2 ปัจจัย เช่น ปัจจัย A และมีปัจจัย B โดยปัจจัย A จะประกอบด้วย a ระดับ ส่วนปัจจัย B จะประกอบด้วย b ระดับ ซึ่งในแต่ละ replicate ของการทดลองจะประกอบด้วย การทดลองร่วมปัจจัยทั้งหมดเท่ากับ $a \times b$ การทดลองและโดยปกติจะมีจำนวน replicate ทั้งหมด n ครั้ง

2. การออกแบบเชิงแฟกทอเรียล 2k เป็นการออกแบบการทดลองในกรณีมีปัจจัย k ปัจจัย ซึ่งแต่ละปัจจัยประกอบด้วย 2 ระดับ ระดับเหล่านี้ อาจเกิดจากข้อมูลเชิงปริมาณ เช่น อุณหภูมิ ความดัน หรืออาจเกิดจากข้อมูลเชิงคุณภาพ เช่น เครื่องจักร คนงานและใน 2 ระดับที่กล่าวนี้จะแทนด้วยระดับสูงและต่ำของปัจจัยหนึ่ง ๆ ใน 1 replicate สำหรับการออกแบบเช่นนี้ จะประกอบด้วยข้อมูลทั้งสิ้น $2k$ ข้อมูล การออกแบบการทดลองแบบนี้มีประโยชน์มากต่องานทดลองในช่วงเริ่มแรก เมื่อมีปัจจัยเป็นจำนวนมากที่เราต้องการที่จะตรวจสอบ การออกแบบเช่นนี้จะทำให้เกิดการทดลองจำนวนน้อยที่สุดเนื่องจากลดความแปรปรวนของอิทธิพลของอัตกิริยาของแต่ละปัจจัยในการทดลองได้และประหยัดเวลา รวมถึงสามารถอธิบายปลายผลการทดลองได้กว้างขวางยิ่งขึ้น แทนที่การทดลองทีละปัจจัย

สูตรที่ใช้ในการคำนวณ

$$\text{Sum squares of effect (SS}_{\text{effect}}) = n \sum_{i=1}^a (\bar{y}_i - \bar{y}_{..})^2$$

$$\text{Total of sum square (SS}_T) = n \sum_{i=1}^a \sum_{j=1}^b (y_{ij} - \bar{y}_{...})^2$$

$$\text{Sum squares of error (SS}_E) = SS_T - SS_{\text{effect}}$$

$$\text{Mean square of effect} = \frac{SS_{\text{effect}}}{\text{Degree of freedom}}$$

$$\text{Mean square of error} = \frac{SS_E}{\text{Degree of freedom}}$$

$$F_0 = \frac{\text{Mean square of effect}}{\text{Mean Square of error}}$$

P-value หรือ Probability; $F_0 > F_{\alpha, a-1, N-a}$

ถ้า P Value มีค่าน้อยลงจะทำให้เห็นว่าข้อมูลระหว่างปัจจัยนั้นต่างกันมาก

ถ้า P Value > 0.05 จริง ถือว่ายอมรับข้อมูลระหว่างปัจจัยนั้นไม่แตกต่างกัน ซึ่งยอมรับได้ที่

95% Confidence Interval

ถ้า P Value < 0.05 เท็จ ถือว่ายอมรับข้อมูลระหว่างปัจจัยนั้นแตกต่างกัน และไม่สามารถ

ยอมรับได้ที่ 95% Confidence Interval

ประวัติผู้เขียนวิทยานิพนธ์

นางสาวธนาพร เบญจพลชัย เกิดเมื่อวันที่ 30 เมษายน พ.ศ. 2532 ที่จังหวัดประจวบคีรีขันธ์ สำเร็จการศึกษาระดับปริญญาตรี วิศวกรรมศาสตร์บัณฑิต สาขาปิโตรเคมีและวัสดุพอลิเมอร์ ภาควิชาวิทยาการและวิศวกรรมวัสดุ คณะวิศวกรรมศาสตร์และเทคโนโลยีอุตสาหกรรม มหาวิทยาลัยศิลปากร ปีการศึกษา 2554 และเข้าศึกษาต่อในหลักสูตรวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต สาขาเทคโนโลยีเชื้อเพลิง ภาควิชาเคมีเทคนิค คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ปีการศึกษา 2556

