

ไฮโดรเทอร์มัลลิกวิพากษ์ของหญ้าเนเปียร์ในตัวทำละลายร่วมเอทานอล-น้ำ



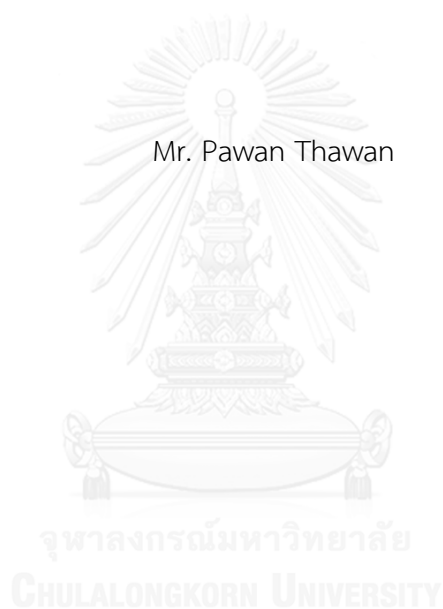
บทคัดย่อและแฟ้มข้อมูลฉบับเต็มของวิทยานิพนธ์ตั้งแต่ปีการศึกษา 2554 ที่ให้บริการในคลังปัญญาจุฬาฯ (CUIR)  
เป็นแฟ้มข้อมูลของนิสิตเจ้าของวิทยานิพนธ์ ที่ส่งผ่านทางบัณฑิตวิทยาลัย

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  
สาขาวิชาเคมีเทคนิค ภาควิชาเคมีเทคนิค  
คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย  
ปีการศึกษา 2558  
ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

HYDROTHERMAL LIQUEFACTION OF NAPIER GRASS IN ETHANOL-WATER CO-SOLVENT

Mr. Pawan Thawan



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

Department of Chemical Technology

Faculty of Science

Chulalongkorn University

Academic Year 2015

Copyright of Chulalongkorn University

หัวข้อวิทยานิพนธ์

ไฮโดรเทอร์มัลลิควิแพกชันของหญ้าเนเปียร์ในตัวทำ  
ละลายร่วมเอทานอล-น้ำ

โดย

นายปวิน ทาวรรณ

สาขาวิชา

เคมีเทคนิค

อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก

ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.ประพันธ์ คูชลธारा

คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย อนุมัติให้บัณฑิตวิทยานิพนธ์ฉบับนี้เป็นส่วนหนึ่ง  
ของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรบัณฑิต

..... คณบดีคณะวิทยาศาสตร์

(รองศาสตราจารย์ ดร.พลกฤษณ์ แสงวงนิช)

คณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์

..... ประธานกรรมการ

(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.ประเสริฐ เรียบร้อยเจริญ)

..... อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก

(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.ประพันธ์ คูชลธारा)

..... กรรมการ

(ศาสตราจารย์ ดร.สมเกียรติ งามประเสริฐสิทธิ์)

..... กรรมการภายนอกมหาวิทยาลัย

(ดร. ศศิธร สรรพอคำ)

ปวัน ทาวรรณ : ไฮโดรเทอร์มัลลิกวิแฟกชันของหญ้าเนเปียร์ในตัวทำละลายร่วมเอทานอล-น้ำ (HYDROTHERMAL LIQUEFACTION OF NAPIER GRASS IN ETHANOL-WATER CO-SOLVENT) อ.ที่ปริกษาวิทยานิพนธ์หลัก: ผศ. ดร.ประพันธ์ คูชลธารา, 92 หน้า.

ไฮโดรเทอร์มัลลิกวิแฟกชัน (HTL) เป็นกระบวนการสำหรับการแปรรูปชีวมวลให้เป็นเชื้อเพลิงเหลว ซึ่งเรียกผลิตภัณฑ์ของเหลวว่าน้ำมันดิบชีวภาพ หญ้าเนเปียร์เป็นหนึ่งในหญ้าที่มีการเจริญเติบโตเร็ว และเป็นพืชพลังงานที่ศักยภาพชนิดหนึ่ง สามารถให้ผลผลิตคิดเป็นน้ำหนักแห้งสูงถึง 6.4 เมตริกตันต่อไร่ต่อ 1 ปี ดังนั้นงานวิจัยนี้สนใจการผลิตน้ำมันดิบชีวภาพจากไฮโดรเทอร์มัลลิกวิแฟกชันของหญ้าเนเปียร์ในตัวทำละลายร่วมระหว่างเอทานอลและน้ำ เครื่องปฏิกรณ์แรงดันสูงที่ใช้ขนาดปริมาตร 500 มิลลิลิตร และศึกษาผลกระทบของตัวแปรดำเนินการได้แก่ อุณหภูมิ ความดันไนโตรเจนเริ่มต้น ความเร็วรอบใบกวน และความเข้มข้นของเอทานอลต่อปริมาณร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์ที่ได้จากกระบวนการ จากผลการทดลองพบว่า ในกรณีที่ใช้ น้ำเป็นตัวทำละลายเมื่อเพิ่มอุณหภูมิจาก 275 เป็น 300 องศาเซลเซียส ร้อยละผลได้ของน้ำมันดิบชีวภาพสูงขึ้น แต่มีแนวโน้มลดลงเมื่อเพิ่มอุณหภูมิจาก 300 เป็น 350 องศาเซลเซียส เนื่องจากการสลายตัวของน้ำมันดิบชีวภาพเป็นแก๊ส เมื่อทำการเพิ่มความดันไนโตรเจนเริ่มต้นจาก 10 เป็น 20 บาร์ ร้อยละผลได้ของน้ำมันดิบชีวภาพมีค่าเพิ่มขึ้น ส่วนผลของความเร็รรอบใบกวนพบว่าร้อยละผลได้ของน้ำมันดิบชีวภาพจะเพิ่มขึ้นเล็กน้อยเมื่อเพิ่มความเร็รรอบใบกวนจาก 300 เป็น 400 รอบต่อนาที แต่จะลดลงเมื่อความเร็รรอบใบกวนเป็น 500 รอบต่อนาที ในกรณีที่ใช้ตัวทำละลายร่วมระหว่างเอทานอลและน้ำพบว่าที่ความเข้มข้นของเอทานอลร้อยละ 25 โดยปริมาตร และความดันไนโตรเจนเริ่มต้นจาก 20 บาร์จะให้ร้อยละผลได้ของน้ำมันดิบชีวภาพสูงสุดคือร้อยละ 52.76 โดยน้ำหนัก และสูงกว่ากรณีที่ใช้ตัวทำละลายเดี่ยวในภาวะการดำเนินการเดียวกัน ซึ่งให้เห็นถึงผลที่เสริมกันของตัวทำละลายระหว่างเอทานอลและน้ำในการเพิ่มร้อยละผลได้ของน้ำมันดิบชีวภาพและลดร้อยละผลได้ของของแข็งลง ค่าความร้อนของผลิตภัณฑ์น้ำมันดิบชีวภาพจากการใช้ตัวทำละลายร่วมจะให้ค่าประมาณ 27 เมกะจูลต่อกิโลกรัม จากผลของ GC-MS พบว่าหญ้าเนเปียร์ประกอบไปด้วยสารประกอบฟีนอลเป็นองค์ประกอบหลัก ในขณะที่สารประกอบจำพวกเอสเทอร์และคีโตนจะเพิ่มขึ้นเมื่อเพิ่มความเข้มข้นของเอทานอลจากร้อยละ 0 เป็น 100 โดยปริมาตร

ภาควิชา เคมีเทคนิค ลายมือชื่อนิสิต .....

สาขาวิชา เคมีเทคนิค ลายมือชื่อ อ.ที่ปรึกษาหลัก .....

ปีการศึกษา 2558

# # 5672014623 : MAJOR CHEMICAL TECHNOLOGY

KEYWORDS: HYDROTHER LIQUEFACTION, BIOMASS, BIO- CRUDE, ETHANOL- WATER CO-SOLVENT

PAWAN THAWAN: HYDROTHERMAL LIQUEFACTION OF NAPIER GRASS IN ETHANOL-WATER CO-SOLVENT. ADVISOR: ASST. PROF. PRAPAN KUCHONTHARA, Ph.D., 92 pp.

Hydrothermal liquefaction (HTL) is a promising process for converting biomass into liquid fuels, so-called bio-crude. Napier grass is one of fast-growing grasses as well as potential energy crops. Its production yields can reach  $6.4 \text{ Mg ra}^{-1} \text{ yr}^{-1}$  on dry basis. This work was focused on bio-crude production from HTL of Napier grass in ethanol-water co-solvent. The experiments were carried out in a 500 mL high-pressure reactor. The effect of operating parameters including temperature, initial  $\text{N}_2$  pressure, stirrer-rotating speed and ethanol concentration on product yields were investigated. In case of pure water as a solvent, the bio-crude yield increased with increasing temperature from 275 to 300 °C. The maximum bio-crude yield was found at 300 °C. The yield became lower due to thermal decomposition of bio-crude to gas if exposed to higher temperatures of 300-350 °C. Bio-crude yield increased with increment of initial  $\text{N}_2$  pressure from 10 to 20 bar. In case of stirrer-rotating speed, the bio-crude yield slightly increased with increasing rotation speed from 300 to 400 rpm but decreased when the rotation speed is higher than 400 rpm. Using co-solvent of ethanol-water, the highest bio-crude yield of 52.76 wt.% was attained at ethanol concentration of 25 vol.% and initial  $\text{N}_2$  pressure of 20 bar. This value was also higher than that obtained with a mono-solvent at the same operating conditions. This indicated a synergistic effect when using ethanol-water mixture on HTL. The high heating value of bio-crude was about 27 MJ/kg. The GC-MS results revealed that the bio-crude contains mostly phenolic compounds. It was also found that ester and ketone compounds in the oil increased with increasing the ethanol concentration from 0 to 100 vol.%.

Department: Chemical Technology

Student's Signature .....

Field of Study: Chemical Technology

Advisor's Signature .....

Academic Year: 2015

## กิตติกรรมประกาศ

วิทยานิพนธ์ฉบับนี้สำเร็จลุล่วงไปด้วยดีด้วยความช่วยเหลือของผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. ประพันธ์ คูชลธารา อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ ซึ่งท่านได้ให้คำแนะนำและข้อคิดเห็นต่าง ๆ อันเป็นประโยชน์อย่างยิ่งในการทำวิจัย และยังช่วยแก้ปัญหาต่าง ๆ ที่เกิดขึ้นระหว่างการดำเนินงานอีกด้วย รวมทั้งคณาจารย์ทุกท่านในภาควิชาเคมีเทคนิคที่ได้ให้คำแนะนำและช่วยเหลือที่ดีตลอดมางานวิจัยเรื่อง “ไฮโดรเทอร์มัลลิควิพากันของหญ้าเนเปียร์ในตัวทำละลายร่วมระหว่างเอทานอลและน้ำ” สำเร็จลุล่วงไปด้วยดีโดยได้รับการสนับสนุนจากโครงการพัฒนาบัณฑิตศึกษาและวิจัยด้านเชื้อเพลิง ภายใต้โครงการพัฒนาบัณฑิตศึกษาด้านวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีของศูนย์ความเป็นเลิศด้านเทคโนโลยีปิโตรเคมีและวัสดุ

ขอขอบพระคุณ ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. ประเสริฐ เรียบร้อยเจริญ ประธานกรรมการสอบวิทยานิพนธ์ ศาสตราจารย์ ดร. สมเกียรติ งามประเสริฐสิทธิ์ กรรมการการสอบวิทยานิพนธ์ และ ดร.ศศิธร สรรพอคำ กรรมการการสอบวิทยานิพนธ์ภายนอกมหาวิทยาลัย ที่กรุณารับเชิญเป็นกรรมการการสอบ ตลอดจนให้คำแนะนำ ข้อเสนอแนะและความคิดเห็นที่เป็นประโยชน์ต่อการทำวิทยานิพนธ์ให้สมบูรณ์

ขอขอบคุณบุคลากรในภาควิชาเคมีเทคนิคทุกท่านที่ได้กรุณาอำนวยความสะดวกในการใช้ห้องปฏิบัติการและช่วยเหลือในการใช้เครื่องมือวิเคราะห์ต่างๆ พี่ๆ เพื่อนๆ และน้องๆ ในภาควิชาเคมีเทคนิคที่ให้คำปรึกษา ให้ความช่วยเหลือและเป็นกำลังใจในการทำวิทยานิพนธ์ให้สำเร็จลุล่วงไปด้วยดี

สุดท้ายนี้ ผู้วิจัยขอขอบพระคุณบิดามารดา และครอบครัว รวมทั้งผู้มีพระคุณทุกท่านซึ่งเปิดโอกาสให้ได้รับการศึกษาเล่าเรียน ให้คำปรึกษา คำแนะนำ และการสนับสนุนด้านต่างๆ ให้กำลังใจผู้วิจัยเสมอมาจนสำเร็จการศึกษา

## สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย.....	ง
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ.....	จ
กิตติกรรมประกาศ.....	ฉ
สารบัญ.....	ช
บทที่ 1 บทนำ.....	1
1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของงานวิจัย.....	1
1.2 วัตถุประสงค์ของการวิจัย.....	2
1.3 ขอบเขตของงานวิจัย.....	2
1.4 วิธีดำเนินงานวิจัย.....	3
1.5 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ.....	4
บทที่ 2 ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	5
2.1 แนวคิดและทฤษฎี.....	5
2.2 ชีวมวล.....	6
2.2.1 แหล่งกำเนิดของชีวมวล.....	7
2.3 องค์ประกอบสำคัญของชีวมวล.....	11
2.3.1 เซลลูโลส (Cellulose).....	11
2.3.2 เฮมิเซลลูโลส (Hemicellulose).....	12
2.3.3 ลิกนิน (Lignin).....	13
2.3.4 ค่าความร้อน.....	14
2.3.5 การวิเคราะห์แบบปริมาณและแบบแยกธาตุ.....	15
2.4 แนวทางการใช้ชีวมวลในประเทศไทย.....	17
2.4.1 หล้าเนเปียร์.....	18

2.5	กระบวนการแปรรูปชีวมวลและพืชพลังงานให้เป็นเชื้อเพลิง .....	19
2.5.1	กระบวนการแปรรูปทางเคมีความร้อน.....	20
	กระบวนการแปรรูปชีวมวลโดยอาศัยเคมีความร้อน (Thermochemical process) เป็น การแปรรูปชีวมวลให้เป็นพลังงานโดยการใช้ความร้อนจนเกิดการเปลี่ยนแปลงทาง เคมีเป็นพลังงานหรือสารเคมีที่มีค่า เช่น การเผาไหม้โดยใช้ออกซิเจนหรือการ สันดาป (combustion) การเผาไหม้โดยไม่ใช้ออกซิเจนหรือ ไพโรไลซิส (pyrolysis) การทำให้เกิดแก๊ส (gasification) และลิกวิแฟคชัน .....	20
2.5.1.1	การเผาไหม้ (Combustion) [12].....	20
2.5.1.2	แกซิฟิเคชัน (Gasification).....	21
2.5.1.3	ไพโรไลซิส (Pyrolysis).....	21
2.6.1	สมบัติทางกายภาพ .....	26
2.6.1.1	ความหนืด .....	26
2.6.1.2	ความหนาแน่น .....	26
2.6.1.3	ค่าความร้อนในการเผาไหม้.....	26
2.6.2	สมบัติทางเคมี .....	27
2.6.2.1	ปริมาณออกซิเจน.....	27
2.6.2.2	ปริมาณไนโตรเจน .....	27
2.6.2.3	ปริมาณซัลเฟอร์.....	27
2.6.2.4	องค์ประกอบทางเคมี .....	27
2.7	กระบวนการอัปเกรดน้ำมันดิบชีวภาพ (Upgrading process).....	29
2.7.1	กระบวนการแยก (Separation) .....	29
2.7.1.1	การสกัดด้วยตัวทำละลาย (Solvent Extraction).....	29
2.7.1.2	การกลั่น (Distillation).....	31
2.7.2	กระบวนการไฮโดรจิเนชัน (Hydrogenation).....	31



2.8 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	33
บทที่ 3 เครื่องมือและวิธีการทดลอง.....	35
3.1 สารตั้งต้นและสารเคมี.....	35
3.2 เครื่องมือและอุปกรณ์ในการทดลอง.....	35
3.2.1 อุปกรณ์ที่ใช้ในการเตรียมหญ้าเนเปียร์.....	35
3.2.2 เครื่องปฏิกรณ์แรงดันสูง (High-pressure parr reactor).....	35
3.2.4 อุปกรณ์การกรอง.....	37
3.2.5 อุปกรณ์และสารเคมีที่ใช้ในการระเหยตัวทำละลาย.....	37
3.2.6 เครื่องวิเคราะห์แบบแยกธาตุ (CHN analyzer).....	39
3.2.7 เครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี (Gas chromatography).....	39
3.2.8 เครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี-แมสสเปกโตรเมตรี (Gas chromatography-Mass spectrometry).....	40
3.3 ขั้นตอนการดำเนินวิจัย.....	42
3.3.1 การเตรียมหญ้าเนเปียร์.....	42
3.3.2 การวิเคราะห์สมบัติของหญ้าเนเปียร์.....	42
3.3.3 กระบวนการไฮโดรเทอร์มัลลิกวิแพกชั้น.....	42
บทที่ 4 ผลการทดลองและอภิปรายผลการทดลอง.....	46
4.1 องค์ประกอบทางเคมีของหญ้าเนเปียร์.....	47
4.1.1 การวิเคราะห์แบบประมาณ (Proximate analysis) การวิเคราะห์แบบ แยกธาตุ (Ultimate analysis) และค่าความร้อนของหญ้าเนเปียร์.....	47
4.1.2 การวิเคราะห์ปริมาณองค์ประกอบทางเคมีของหญ้าเนเปียร์.....	48
4.1.3 พฤติกรรมการสลายตัวทางความร้อนของหญ้าเนเปียร์.....	49
4.2 ผลของอุณหภูมิต่อไฮโดรเทอร์มัลลิกวิแพกชั้น.....	49
4.2 ผลของความดันไนโตรเจนเริ่มต้นต่อไฮโดรเทอร์มัลลิกวิแพกชั้น.....	54

4.3	ผลของความเร็วยวรอบใบกวนต่อไฮโดรเทอร์มัลลิควิแพกชัน .....	58
4.4	ผลของตัวทำละลายต่อไฮโดรเทอร์มัลลิควิแพกชัน .....	60
4.4.1	ผลของตัวทำละลายต่อไฮโดรเทอร์มัลลิควิแพกชันที่ความดันไนโตรเจนเริ่มต้น 10 บาร์ และอุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส .....	60
4.4.2	ผลของตัวทำละลายต่อไฮโดรเทอร์มัลลิควิแพกชันที่ความดันไนโตรเจนเริ่มต้น 20 บาร์ และอุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส .....	60
4.5	ผลของการวิเคราะห์ห้องค์ประกอบผลิตภัณฑ์น้ำมันดิบชีวภาพด้วยเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี-แมสสเปกโตรเมตรี (Gas chromatography – mass spectrometry) .....	66
บทที่ 5	สรุปผลการวิจัยและข้อเสนอแนะ .....	71
5.1	สรุปผลการวิจัย .....	71
5.1.1	ผลของอุณหภูมิต่อไฮโดรเทอร์มัลลิควิแพกชัน .....	71
5.1.2	ผลของความดันไนโตรเจนเริ่มต้นต่อไฮโดรเทอร์มัลลิควิแพกชัน .....	71
5.1.3	ผลของความเร็วยวรอบใบกวนต่อไฮโดรเทอร์มัลลิควิแพกชัน .....	71
5.1.4	ผลของอัตราส่วนตัวทำละลายเอทานอลต่อน้ำต่อไฮโดรเทอร์มัลลิควิแพกชัน .....	72
5.1.5	ผลของการวิเคราะห์ห้องค์ประกอบผลิตภัณฑ์น้ำมันดิบชีวภาพด้วยเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี-แมสสเปกโตรเมตรี .....	72
5.2	ข้อเสนอแนะ .....	73
	รายการอ้างอิง .....	74
	ประวัติผู้เขียนวิทยานิพนธ์ .....	92

## สารบัญตาราง

	หน้า
ตารางที่ 2.1 การประเมินศักยภาพผลผลิตทางการเกษตร	10
ตารางที่ 2.2 สมบัติทางกายภาพและทางเคมีของน้ำมันดิบชีวภาพที่ได้จากลิกวิแฟกชันของชีวมวลชนิดต่างๆ	26
ตารางที่ 2.3 องค์ประกอบทางเคมีน้ำมันดิบชีวภาพจากไฮโดรเทอร์มอลลิกวิแฟกชัน	29
ตารางที่ 2.4 องค์ประกอบทางเคมีที่ส่งผลต่อสมบัติของน้ำมันดีเซล	29
ตารางที่ 2.5 แสดงร้อยละผลได้ของส่วนของผลิตภัณฑ์น้ำมันจาก HTL จากชีวมวลชนิดต่างๆ โดยไม่มีการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา และมีการสกัดแยกผลิตภัณฑ์น้ำมันโดยใช้ตัวทำละลายประเภทต่างๆ	31
ตารางที่ 3.1 สภาวะที่ใช้ในการวิเคราะห์ผลิตภัณฑ์แก๊สด้วยเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี (Gas chromatography)	41
ตารางที่ 3.2 สภาวะที่ใช้ในการวิเคราะห์ผลิตภัณฑ์แก๊สด้วยเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี - แมสสเปกโตรเมตรี (Gas chromatography-Mass spectrometry)	42
ตารางที่ 4.1 ผลการวิเคราะห์แบบประมาณ (Proximate analysis) การวิเคราะห์แบบแยกธาตุ (Ultimate analysis) และค่าความร้อนของหญ้าเนเปียร์	48
ตารางที่ 4.2 ผลการวิเคราะห์ปริมาณองค์ประกอบทางเคมีของหญ้าเนเปียร์	49
ตารางที่ 4.4 ผลของอุณหภูมิต่อองค์ประกอบผลิตภัณฑ์แก๊ส	54
ตารางที่ 4.5 ผลของดันไนโตรเจนเริ่มต้นต่อการวิเคราะห์แบบแยกธาตุและค่าความร้อนของผลิตภัณฑ์น้ำมันที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส	58
ตารางที่ 4.6 ผลของดันไนโตรเจนเริ่มต้นต่อองค์ประกอบผลิตภัณฑ์แก๊สที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส	58
ตารางที่ 4.7 ผลของตัวทำละลายร่วมต่อการวิเคราะห์แบบแยกธาตุและค่าความร้อนของ ผลิตภัณฑ์น้ำมันที่ความดันไนโตรเจนเริ่มต้น 10 บาร์	65
ตารางที่ 4.8 ผลของตัวทำละลายร่วมต่อองค์ประกอบผลิตภัณฑ์แก๊สที่ความดันไนโตรเจนเริ่มต้น 10 บาร์	65
ตารางที่ 4.9 ผลของตัวทำละลายร่วมต่อการวิเคราะห์แบบแยกธาตุและค่าความร้อนของผลิตภัณฑ์น้ำมันที่ความดันไนโตรเจนเริ่มต้น 20 บาร์	66

ตารางที่ 4.10 ผลของตัวทำละลายร่วมต่อองค์ประกอบผลิตภัณฑ์แก๊สที่ความดันไนโตรเจนเริ่มต้น 20 บาร์	66
ตารางที่ 4.11 สารประกอบในผลิตภัณฑ์น้ำมันดิบชีวภาพจากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค GC-MS ณ ความดันไนโตรเจนเริ่มต้น 10 บาร์	69
ตารางที่ 4.12 สารประกอบในผลิตภัณฑ์น้ำมันดิบชีวภาพจากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค GC-MS ณ ความดันไนโตรเจนเริ่มต้น 20 บาร์	70



## สารบัญรูปภาพ

	หน้า
รูปที่ 2.1 วัฏจักรของชีวมวล	8
รูปที่ 1.2 โครงสร้างทางเคมีของเซลลูโลส	11
รูปที่ 2.2 โครงสร้างทางเคมีของเฮมิเซลลูโลส	12
รูปที่ 2.3 โครงสร้างมอโนเมอร์หลักๆ ของลิกนิน	13
รูปที่ 2.4 โครงสร้างทางเคมีของลิกนิน	13
รูปที่ 2.5 องค์ประกอบของชีวมวล	15
รูปที่ 2.6 หน่วยงานเปียร์	18
รูปที่ 2.7 กระบวนการแปรรูปชีวมวลสำหรับการผลิตเชื้อเพลิง	19
รูปที่ 2.8 ผลิตภัณฑ์ต่างๆ จากไฮโดรเทอร์มัลลิกวิแฟกชันของชีวมวล	22
รูปที่ 2.9 ปฏิกริยาที่เกิดขึ้นในน้ำที่ภาวะความดันและอุณหภูมิสูง	23
รูปที่ 2.10 แผนผังของปฏิกริยาไฮโดรเทอร์มัลลิกวิแฟกชัน	24
รูปที่ 2.11 ปฏิกริยาการเติมไฮโดรเจนและการแตกตัว	32
รูปที่ 3.1 เครื่องปฏิกรณ์แรงดันสูง (Parr reactor)	36
รูปที่ 3.2 แบบจำลองของอุปกรณ์ต่างๆ ที่ใช้ร่วมกับเครื่องปฏิกรณ์	37
รูปที่ 3.3 เครื่องระเหยแบบหมุน (Rotary evaporator)	38
รูปที่ 3.4 ผลิตภัณฑ์ของเหลวที่ได้จากกระบวนการระเหยตัวทำละลาย	38
รูปที่ 3.5 เครื่องวิเคราะห์แบบแยกธาตุ (CHN analyzer)	39
รูปที่ 3.6 เครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี (Gas chromatography)	40
รูปที่ 3.7 เครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี-แมสสเปกโตรเมตรี (Gas chromatography-Mass spectrometry)	41
รูปที่ 3.8 แผนผังขั้นตอนการทดลอง	45
รูปที่ 4.1 พฤติกรรมการสลายตัวทางความร้อนของหน่วยงานเปียร์จากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค TG-DTA	49
รูปที่ 4.1 ผลของอุณหภูมิต่อร้อยละผลได้ของน้ำมันดิบชีวภาพจากไฮโดรเทอร์มัลลิกวิแฟกชัน	50
รูปที่ 4.2 ผลของอุณหภูมิต่อร้อยละผลได้ของกากของแข็งจากไฮโดรเทอร์มัลลิกวิแฟกชัน	51
รูปที่ 4.3 ผลของอุณหภูมิต่อร้อยละผลได้ของแก๊สจากไฮโดรเทอร์มัลลิกวิแฟกชัน	51

รูปที่ 4.4 ผลของความดันไนโตรเจนเริ่มต้นต่อร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์น้ำมันดิบชีวภาพ จากไฮโดรเทอร์มัลลิกวิแพกซ์	54
รูปที่ 4.5 ผลของความดันไนโตรเจนเริ่มต้นต่อร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์กากของแข็งจากไฮโดร เทอร์มัลลิกวิแพกซ์	55
รูปที่ 4.6 ผลของความดันไนโตรเจนเริ่มต้นต่อร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์แก๊สจาก ไฮโดรเทอร์มัลลิกวิแพกซ์	55
รูปที่ 4.10 ผลของตัวทำละลายต่อร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์จากไฮโดรเทอร์มัล ลิกวิแพกซ์ ณ ความดันไนโตรเจนเริ่มต้น 10 บาร์	60
รูปที่ 4.11 ผลของตัวทำละลายต่อร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์จากไฮโดรเทอร์มัล ลิกวิแพกซ์ ณ ความดันไนโตรเจนเริ่มต้น 20 บาร์	60
รูปที่ 4.12 โครมาโตแกรมของผลิตภัณฑ์น้ำมันดิบชีวภาพจากไฮโดรเทอร์มัลลิกวิแพกซ์ ณ ความดันไนโตรเจนเริ่มต้น 10 บาร์	66
รูปที่ 4.13 โครมาโตแกรมของผลิตภัณฑ์น้ำมันดิบชีวภาพจากไฮโดรเทอร์มัลลิกวิแพกซ์ ณ ความดันไนโตรเจนเริ่มต้น 20 บาร์	67

## บทที่ 1

### บทนำ

#### 1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของงานวิจัย

ปัจจุบันจำนวนประชากรโลกมีแนวโน้มเพิ่มขึ้นทุกปี ส่งผลให้ความต้องการใช้เชื้อเพลิงเพิ่มสูงขึ้นตามจำนวนประชากรที่เพิ่มขึ้น แต่แหล่งพลังงานสำรองจากเชื้อเพลิงฟอสซิลนั้นมีปริมาณจำกัด ทำให้ในอนาคตเชื้อเพลิงจากแหล่งพลังงานฟอสซิลมีแนวโน้มที่จะขาดแคลน ดังนั้นแหล่งพลังงานทางเลือกเช่น ชีวมวล จึงได้รับความสนใจอย่างแพร่หลาย ซึ่งนอกจากจะลดปัญหาการปลดปล่อยแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์และสารพิษออกสู่บรรยากาศได้แล้ว ชีวมวลยังเป็นแหล่งพลังงานที่หาได้ง่ายในประเทศไทย เพราะประเทศไทยมีวัสดุเหลือใช้ทางการเกษตร และพืชพลังงานเป็นจำนวนมาก ได้แก่ พางข้าว ชังข้าวโพด มันสำปะหลัง และอ้อย หลัาเนเปียร์เป็นหนึ่งในวัตถุดิบในการผลิตพลังงานเป็นพลังงานสีเขียวที่มีการพูดถึงมากในขณะนี้ เนื่องจากเป็นพืชที่เจริญเติบโตเร็ว แตกกอดี ทนแล้ง ไม่มีระยะพักตัว ตอบสนองต่อน้ำและปุ๋ยดี ปรับตัวได้ดีในดินหลายสภาพ ใบมีขนน้อย ไม่คันเมื่อสัมผัส ไม่มีโรคและแมลงรบกวน ให้ผลผลิตต่อไร่สูง มีปริมาณน้ำตาลในใบและลำต้นสูง และปลูกครั้งเดียวเก็บเกี่ยวต่อเนื่องได้นานถึง 8-9 ปี การแปรรูปชีวมวลให้เป็นเชื้อเพลิงชีวภาพโดยอาศัยกระบวนการทางความร้อนสามารถทำได้หลากหลายวิธี ได้แก่ แก๊ซิฟิเคชัน (Gasification) การเผาไหม้ (Combustion) ไพโรไลซิส (Pyrolysis) และ ลิควิแฟกชัน (Liquefaction) แต่ละกระบวนการที่แตกต่างกันจะให้ผลิตภัณฑ์ซึ่งอาจอยู่ในรูปของก๊าซ ของเหลว และของแข็งที่แตกต่างกันแล้วแต่กรณี โดยทั้งสี่กระบวนการมีลักษณะที่คล้ายกันคือ การให้ความร้อนแก่ชีวมวลเพื่อสลายพันธะในโครงสร้างภายในของชีวมวล ทำให้โมเลกุลขนาดใหญ่ของชีวมวลสลายตัวเป็นโมเลกุลที่มีขนาดเล็กลง

การเปลี่ยนชีวมวลให้เป็นเชื้อเพลิงเหลวชีวภาพนั้นสามารถทำได้ผ่าน 2 กระบวนการหลักคือ กระบวนการไพโรไลซิส (Pyrolysis) และกระบวนการลิควิแฟกชัน (Liquefaction) โดยกระบวนการลิควิแฟกชันนั้นมีข้อได้เปรียบเมื่อเทียบกับกระบวนการไพโรไลซิสคือ สารชีวมวลตั้งต้นไม่จำเป็นต้องผ่านกระบวนการทำให้แห้ง จึงเหมาะกับชีวมวลหรือเศษวัสดุเหลือทิ้งที่มีปริมาณความชื้นสูง ค่าใช้จ่ายการดำเนินงานต่ำ ภาวะการดำเนินงาน (อุณหภูมิและความดัน) ต่ำ และสุดท้ายให้ร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์ของเหลวที่สูง โดยผลิตภัณฑ์ของเหลวที่ได้จากไพโรไลซิสนั้นมีความเป็นกรดสูง ทำให้อาจส่งผลกระทบต่อการกัดกร่อนของอุปกรณ์กักเก็บและเครื่องปฏิกรณ์ มีความหนืดสูงซึ่งยากแก่การกักเก็บและขนส่ง และประกอบไปด้วยน้ำสูงถึงร้อยละ 50 โดยน้ำหนัก ส่วนการไฮโดรเทอร์มัลลิควิแฟกชัน (Hydrothermal liquefaction : HTL) เป็นไพโรไลซิสของชีวมวลในน้ำที่

มีอุณหภูมิสูง และความดันสูง โดยชีวมวลจะถูกเปลี่ยนเป็นผลิตภัณฑ์ของเหลวสีดำคล้ายน้ำมันดิบหรือเรียกว่าน้ำมันดิบชีวภาพ (Bio-crude) ซึ่งมีปริมาณน้ำ ซัลเฟอร์ และออกซิเจนในองค์ประกอบต่ำกว่า น้ำมันที่ได้จากไพโรไลซิส ส่งผลมีสมบัติทางเชื้อเพลิงที่ดีกว่า และมีค่าใช้จ่ายสำหรับขั้นตอนการปรับปรุงคุณภาพต่ำกว่าเมื่อเทียบกับน้ำมันที่ได้จากไพโรไลซิสทั่วไป

จากงานวิจัยที่ผ่านมา มีการผลิตน้ำมันดิบชีวภาพโดยใช้ตัวทำละลายประเภทต่างๆ เช่น น้ำ เอทานอล โพรพานอล อะซิโตน และอื่นๆ พบว่าการใช้น้ำจะทำให้เกิดผลิตภัณฑ์พลอยได้ส่วนที่เป็นของแข็งปริมาณมาก และมีค่าความร้อนที่ได้จากการเผาไหม้สูงสุดต่ำ ส่วนการใช้เอทานอลเป็นตัวทำละลายนั้น เอทานอลจะสามารถละลายผลิตภัณฑ์น้ำมันที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูงจากการสลายตัวขององค์ประกอบของชีวมวล ส่งผลทำให้ได้ผลิตภัณฑ์คล้ายน้ำมันดิบมากขึ้น ดังนั้นงานวิจัยนี้จึงมุ่งจะศึกษาการผลิตน้ำมันดิบชีวภาพจากหญ้าเนเปียร์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอลลิควิแฟกชัน โดยใช้ตัวทำละลายผสมระหว่างน้ำและเอทานอล เอทานอลเป็นสารประกอบไฮโดรคาร์บอนประเภทแอลกอฮอล์ ที่คาดว่าจะช่วยเพิ่มร้อยละผลได้ของน้ำมัน และช่วยลดปริมาณของออกซิเจนในน้ำมันให้ต่ำลง นอกจากนี้มีการศึกษาผลของปัจจัยการดำเนินการต่อร้อยละผลได้และคุณภาพของน้ำมันได้แก่ อุณหภูมิ ความเร็วรอบใบกวน ความดันไนโตรเจนเริ่มต้น และความเข้มข้นของเอทานอล

## 1.2 วัตถุประสงค์ของการวิจัย

- 1.2.1 ศึกษาผลของตัวทำละลายผสมระหว่างเอทานอลและน้ำต่อปริมาณและคุณภาพของผลิตภัณฑ์ของเหลวที่ได้จากไฮโดรเทอร์มอลลิควิแฟกชันของหญ้าเนเปียร์
- 1.2.2 ศึกษาผลของปัจจัยดำเนินงานที่มีผลต่อการผลิตน้ำมันจากกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลลิควิแฟกชันของหญ้าเนเปียร์

## 1.3 ขอบเขตของงานวิจัย

- 1.3.1 ศึกษาสมบัติทางกายภาพของชีวมวล โดยการวิเคราะห์แบบประมาณและแยกธาตุ
- 1.3.2 ศึกษาผลของตัวแปรต่างๆ ที่มีต่อร้อยละการเปลี่ยนและร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นในกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลลิควิแฟกชันของหญ้าเนเปียร์



- 1.3.3 วิเคราะห์องค์ประกอบแบบแยกธาตุ และค่าความร้อนของผลิตภัณฑ์ของเหลว รวมทั้งวิเคราะห์องค์ประกอบของผลิตภัณฑ์ของเหลวด้วยเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟกับแมสสเปกโตรสโกปี

#### 1.4 วิธีดำเนินงานวิจัย

- 1.4.1 คำนวณค่าเอกสารและข้อมูลที่เกี่ยวข้องทั้งในและต่างประเทศ
- 1.4.2 จัดเตรียมเครื่องมืออุปกรณ์การทดลองและสารเคมี
- 1.4.3 เตรียมหญ้าเนเปียร์เพื่อเป็นสารตั้งต้นในการวิจัย โดยบดให้มีขนาด 150-250 ไมโครเมตร จากนั้นนำไปอบเพื่อไล่ความชื้นที่อุณหภูมิ 110 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 24 ชั่วโมง
- 1.4.4 วิเคราะห์สมบัติของหญ้าเนเปียร์
- 1.4.4.1 ค่าความร้อนของชีวมวล (Heating value) ด้วยเครื่อง Bomb calorimeter ยี่ห้อ Parr calorimeter รุ่น 6200
- 1.4.4.2 องค์ประกอบของสารชีวมวลโดยประมาณ (Proximate analysis): ความชื้น เถ้า สารระเหย และคาร์บอนคงตัว
- 1.4.4.3 องค์ประกอบโดยแยกธาตุ (Ultimate analysis ): คาร์บอน ไฮโดรเจน ไนโตรเจน และออกซิเจน ด้วยเครื่อง CHN elemental analyzer
- 1.4.4.4 ศึกษาอุณหภูมิการสลายตัวทางความร้อนของชีวมวลด้วยเครื่อง Thermogravimetric/Differential thermal analyzer (TG/DTA) โดยวัดการสูญเสียน้ำหนักของตัวอย่างเป็นฟังก์ชันกับอุณหภูมิ
- 1.4.5 ศึกษาผลของตัวแปรต่างๆ ที่มีต่อร้อยละการเปลี่ยน ร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์แก๊ส ผลิตภัณฑ์ของเหลว และกากของแข็ง ในกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลลิควิแฟกชันของหญ้าเนเปียร์ในตัวทำละลายผสมของเอทานอล-น้ำ (ความเข้มข้นของเอทานอล อุณหภูมิ ความดันไนโตรเจนเริ่มต้น และความเร็วรอบของใบกวน)
- 1.4.6 วิเคราะห์องค์ประกอบของผลิตภัณฑ์ของเหลวที่ได้
- 1.4.6.1 ค่าความร้อนของน้ำมันชีวภาพ (Heating value) ด้วยเครื่อง Bomb calorimeter
- 1.4.6.2 องค์ประกอบแยกธาตุ (Ultimate analysis ): คาร์บอน ไฮโดรเจน ไนโตรเจน และออกซิเจน
- 1.4.6.3 วิเคราะห์องค์ประกอบของผลิตภัณฑ์ของเหลวด้วยเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟกับแมสสเปกโตรสโกปี

1.4.6.4 ปริมาณน้ำด้วยเครื่อง Karl Fischer และค่าความเป็นกรดด้วยเครื่อง  
Compact titrator

1.4.7 วิเคราะห์ข้อมูล สรุปผล และเขียนวิทยานิพนธ์

## 1.5 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

1.5.1 ได้ภาวะที่เหมาะสมและแนวทางในการผลิตเชื้อเพลิงเหลวสังเคราะห์จากหญ้าเนเปียร์



## บทที่ 2

### ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

#### 2.1 แนวคิดและทฤษฎี

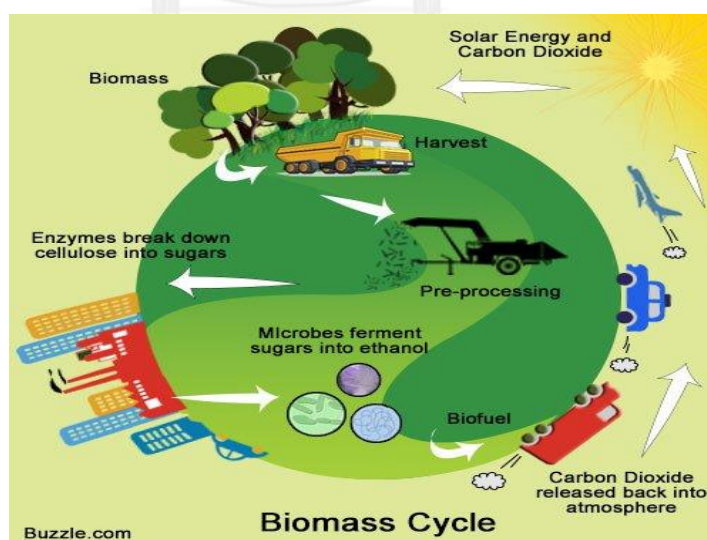
ปัจจุบันประเด็นด้านพลังงานเป็นที่จับตาของทุกประเทศทั่วโลก ในสถานการณ์ที่ความต้องการใช้พลังงานหรืออุปสงค์เพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็ว แต่แหล่งผลิตพลังงานหรืออุปทานยังไม่มีแนวโน้มเพิ่มขึ้นตามไปด้วยอย่างพอเพียง สืบเนื่องการเจริญเติบโตทางเศรษฐกิจอย่างรวดเร็วของประเทศกำลังพัฒนา โดยเฉพาะอย่างยิ่งจีนและอินเดียในช่วงครึ่งหลังทศวรรษที่ 1990 ที่ผ่านมา จึงเป็นที่คาดการณ์กันว่า ในปี 2030 อัตราการเจริญเติบโตทางเศรษฐกิจของโลกจะสูงขึ้นกว่าปัจจุบัน (ปี 2006) เกือบร้อยละ 120 ประชากรของโลกจะเพิ่มเป็นกว่า 8,200 ล้านคน [1] ทำให้ความต้องการพลังงานของโลกจะสูงขึ้นกว่าปัจจุบันเกือบเท่าตัว โดยที่ความต้องการพลังงานมากกว่าครึ่งจะมาจากประเทศกำลังพัฒนา โดยเฉพาะอย่างยิ่งในเอเชีย อีกทั้ง สถานการณ์ด้านพลังงานยังขึ้นอยู่กับเสถียรภาพทางเศรษฐกิจและการเมืองของภูมิภาคผู้ผลิตพลังงานอย่างมากอีกด้วย ดังนั้น การแข่งขันเพื่อแสวงหาพลังงานของประเทศต่าง ๆ ในโลกจึงยิ่งทวีความรุนแรงมากขึ้นทุกขณะ พลังงานส่วนใหญ่ที่ใช้ในปัจจุบันเป็นพลังงานที่ได้มาจากเชื้อเพลิงฟอสซิล เช่น น้ำมัน แก๊สธรรมชาติและถ่านหิน ดังนั้น จึงมีความจำเป็นต้องมองหาพลังงานทางเลือก (alternative energy) ชนิดใหม่มาทดแทนพลังงานจากเชื้อเพลิงฟอสซิลที่มีอยู่เดิม พลังงานทางเลือกที่สามารถนำมาใช้ทดแทนเชื้อเพลิงฟอสซิลได้มีอยู่หลายชนิดด้วยกัน เช่น พลังงานจากชีวมวล (biomass) เป็นแหล่งพลังงานได้รับความนิยมเป็นอย่างมาก เนื่องจากเป็นพลังงานที่มีราคาถูกเมื่อเปรียบเทียบกับการใช้ น้ำมัน อีกทั้งประเทศไทยเป็นประเทศเกษตรกรรม ทำให้มีผลผลิตทางการเกษตรเป็นจำนวนมาก จึงส่งผลให้ต้นทุนในการผลิตเชื้อเพลิงจากชีวมวลเป็นน้ำมันดิบชีวภาพ (Bio-crude) มีราคาไม่สูงมากนัก

ไฮโดรเทอร์มัลลิกวิแฟคชัน (Hydrothermal liquefaction) เป็นการไพโรไลซิสของชีวมวลในน้ำที่มีอุณหภูมิสูง และความดันสูง [2] ตัวทำละลายที่เลือกใช้คือ ตัวทำละลายผสมระหว่างน้ำและเอทานอล เนื่องจากเอทานอลเป็นสารประกอบไฮโดรคาร์บอนประเภทแอลกอฮอล์ ที่คาดว่าจะช่วยเพิ่มร้อยละผลได้ของน้ำมัน และช่วยลดปริมาณของออกซิเจนในน้ำมันให้ต่ำลง โดยการใช้เอทานอลเป็นตัวทำละลายนั้น เอทานอลจะสามารถละลายผลิตภัณฑ์น้ำมันที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูงจากการสลายตัวขององค์ประกอบของชีวมวล ส่งผลให้ทำให้ได้ผลิตภัณฑ์คล้ายน้ำมันดิบมากขึ้น เนื่องจากเอทานอลมีค่าคงที่ไดอิเล็กทริกที่ต่ำ และเป็นตัวทำละลายที่สามารถให้ไฮโดรเจนระหว่างไฮโดรเทอร์-

มัลลิกวิแพกชันของชีวมวลได้ [3] โดยชีวมวลจะถูกเปลี่ยนเป็นผลิตภัณฑ์ของเหลวสีดำคล้ายน้ำมันดิบ หรือเรียกว่าน้ำมันดิบชีวภาพ (Bio-crude) ซึ่งมีปริมาณน้ำ ซัลเฟอร์ และออกซิเจนเป็นองค์ประกอบ ต่ำกว่าน้ำมันที่ได้จากไพโรไลซิส ส่งผลให้มีขั้นตอนการปรับปรุงคุณภาพของน้ำมันดิบชีวภาพน้อย เมื่อเทียบกับน้ำมันที่ได้จากไพโรไลซิส [4]

## 2.2 ชีวมวล

ชีวมวล (Biomass) คือ สารอินทรีย์ที่ประกอบด้วยองค์ประกอบหลักๆ คือ คาร์บอน ไฮโดรเจน และออกซิเจน [5] ซึ่งเป็นแหล่งกักเก็บพลังงานจากธรรมชาติและสามารถนำมาใช้ผลิตพลังงานได้ เช่น เศษวัสดุเหลือใช้ จากการเก็บเกี่ยวผลผลิตทางการเกษตร หรือจากกิจกรรมการผลิตในอุตสาหกรรมการแปรรูปสินค้าทางการเกษตร เช่น แกลบจากการสีข้าวเปลือก ชานอ้อยจากการผลิตน้ำตาลทราย เศษไม้จากการแปรรูปไม้ยางพาราหรือไม้ยูคาลิปตัส กากปาล์มจากการสกัดน้ำมันปาล์มดิบออกจากผลปาล์มสด กากมันสำปะหลังจากการผลิตแป้งมันสำปะหลัง ชังข้าวโพดจากการสีข้าวโพดนำเมล็ดตอก กาบและกะลามะพร้าวจากการปอกเปลือกมะพร้าวเพื่อผลิตกะทิและน้ำมันมะพร้าว สำเหล้าจากการผลิตแอลกอฮอล์ เป็นต้น ชีวมวลสามารถเปลี่ยนรูปเป็นพลังงานได้ เพราะในขั้นตอนการเจริญเติบโตของพืชใช้คาร์บอนไดออกไซด์ น้ำ และกระบวนการสังเคราะห์แสง เปลี่ยนเป็นแป้งและน้ำตาลแล้วกักเก็บไว้ตามส่วนต่างๆ ของพืช ดังนั้นเมื่อนำพืชมาเป็นเชื้อเพลิงก็จะได้พลังงานออกมาและปล่อยคาร์บอนไดออกไซด์กลับสู่บรรยากาศวนเวียนวัฏจักรต่อไป ดังแสดงในรูปที่ 2.1



รูปที่ 2.1 วัฏจักรของชีวมวล [6]

การใช้ประโยชน์จากพลังงานชีวมวลสามารถใช้ได้ทั้งในรูปแบบของพลังงานความร้อน ไอน้ำ หรือผลิตเป็นกระแสไฟฟ้า โดยจะใช้เชื้อเพลิงชีวมวลชนิดใดชนิดหนึ่ง หรือหลายชนิดรวมกันก็ได้ ชีวมวลเป็นแหล่งเชื้อเพลิงที่สามารถหาได้ภายในประเทศ มีกระจายตัวอยู่ทั่วไปตามภาคต่างๆ ในประเทศ มีต้นทุนถูกกว่าเชื้อเพลิงประเภทอื่น เนื่องจากประเทศไทยทำการเกษตรเป็นจำนวนมาก โดยเฉพาะอย่างยิ่งหากมีการใช้ประโยชน์ในบริเวณใกล้เคียงกับแหล่งทำการเกษตรเพราะทำให้ต้นทุนการขนส่งไม่สูงมาก การนำชีวมวลมาใช้สามารถช่วยลดการพึ่งพาและการนำเข้าเชื้อเพลิง และสร้างรายได้ให้กับคนในท้องถิ่น นอกจากนี้การผลิตพลังงานจากเชื้อเพลิงชีวมวลด้วยเทคโนโลยีที่เหมาะสมจะไม่ก่อให้เกิดมลภาวะและไม่สร้างสภาวะเรือนกระจกในภาพรวม เนื่องจากการใช้ชีวมวลเป็นพลังงานจะไม่เพิ่มปริมาณสุทธิของคาร์บอนไดออกไซด์ในชั้นบรรยากาศ เพราะการเกิดชีวมวลใหม่จะดูดซับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์เท่ากับปริมาณที่ปล่อยออกมาจากการเผาไหม้ชีวมวล

## 2.2.1 แหล่งกำเนิดของชีวมวล

2.2.1.1 พืชเกษตรกรรม (Agricultural crop) เช่น อ้อย มันสำปะหลัง ข้าวโพด ฯลฯ ซึ่งเป็นแหล่งสำคัญของคาร์โบไฮเดรต แป้งและน้ำตาลสามารถปลูกเป็นพืชที่ให้พลังงานและผลิตเป็นน้ำมันพืช (vegetable oil) ได้ นอกจากนี้ยังมีพืชที่ปลูกเพื่อนำไปผลิตเป็นเชื้อเพลิงโดยเฉพาะ เช่น ปาล์มน้ำมัน และสบู่ดำ

2.2.1.2 วัสดุเหลือทิ้งทางการเกษตร (Agricultural residues) เช่น ฟางข้าว รากมันสำปะหลัง ชังข้าวโพด กากถั่วเหลือง

2.2.1.3 ไม้และเศษเหลือทิ้งของไม้ (Wood and wood residues) เช่น ไม้โตเร็วและไม่ยืนต้นทั่วไป เศษเหลือทิ้งจากโรงงานผลิตไม้ รวมทั้งเศษเหลือทิ้งจากอุตสาหกรรมเยื่อและกระดาษ ฯลฯ

2.2.1.4 เศษเหลือทิ้งจากอุตสาหกรรม (Waste streams) เช่น แกลบจากโรงสีข้าว กากน้ำตาลและขานอ้อยจากอุตสาหกรรมผลิตน้ำตาล และเศษเหลือทิ้งจากการสกัดปาล์มน้ำมัน

2.2.1.5 ขยะมูลฝอยและมูลสัตว์ เช่น ขยะที่เป็นของสดและมูลสัตว์ต่างๆ

2.2.1.6 สิ่งมีชีวิตบางชนิด เช่น สาหร่ายนำไปใช้ประโยชน์ได้หลายรูปแบบ ได้แก่ การย่อยสลายแบบไม่ใช้ออกซิเจน ไบโอดีเซลจากสาหร่ายและการผลิตเชื้อเพลิงไฮโดรเจน

## 2.2.2 ประโยชน์ของชีวมวล [7]

มนุษย์ได้รู้จักนำชีวมวลมาใช้เป็นพลังงานตั้งแต่สมัยโบราณแล้ว จนต่อมาโลกได้มีการพัฒนาเจริญมากขึ้น ใช้พลังงานเพิ่มขึ้นจึงได้นำเชื้อเพลิงเช่นน้ำมันดิบ ถ่านหินและแก๊สธรรมชาติมาทดแทน ทำให้พลังงานจากชีวมวลมีบทบาทน้อยลงมากในปัจจุบันนี้

การนำชีวมวลมาเป็นเชื้อเพลิงมีข้อดีหลายประการคือ

2.2.2.1 การเผาไหม้สารทุกชนิดจะเกิดแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ซึ่งลอยไปในอากาศและห่อหุ้มโลกไว้ เมื่อแสงอาทิตย์ส่องลงมายังโลก รังสีบางส่วนไม่สามารถสะท้อนกลับออกไปได้ทำให้โลกร้อนขึ้น จึงเรียกแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ว่าเป็นแก๊สเรือนกระจก (Green House Gas) แต่แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ที่เกิดจากการเผาชีวมวลจะถูกหมุนเวียนกลับไปใช้โดยพืชเพื่อสังเคราะห์แสง ดังนั้นการเผาชีวมวลไม่ถือว่าเป็นก่อให้เกิดแก๊สเรือนกระจก (Carbon Offset)

2.2.2.2 การไม่นำชีวมวลมาใช้ โดยปล่อยให้ย่อยสลายตามธรรมชาติ เช่น มูลสัตว์ จะเกิดแก๊สมีเทนซึ่งถือว่าเป็นก๊าซเรือนกระจกชนิดหนึ่งและมีอันตรายกว่าแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ 21 เท่า

2.2.2.3 ชีวมวลจะมีกำมะถันหรือซัลเฟอร์ไม่เกินร้อยละ 0.2 ดังนั้นการนำชีวมวลมาเผาไหม้ จะไม่สร้างปัญหาเรื่องฝนกรด (น้ำมันเตามีปริมาณกำมะถันประมาณร้อยละ 2 ส่วนถ่านหินมีปริมาณกำมะถันประมาณร้อยละ 0.3-3.8 ซึ่งขึ้นอยู่กับประเภทของถ่านหิน)

2.2.2.4 ชี๊ถั่วของชีวมวลมีสภาพเป็นต่าง ดังนั้นเหมาะสมที่จะนำไปเพาะปลูกหรือปรับสภาพดินที่เป็นกรด แต่ชี๊ถั่วจากการเผาถ่านหินจะมีสารโลหะหนักปะปนอยู่ ดังนั้นต้องนำไปฝังกลบอย่างถูกวิธีเช่นมีฝ้ายารองรับด้านล่าง

2.2.2.5 ช่วยลดภาระในการกำจัดเช่น นำไปฝังกลบและเผาทิ้งเป็นต้น

2.2.2.6 ก่อให้เกิดการสร้างงานในท้องถิ่น ชุมชนมีรายได้เพิ่มขึ้น มีการประเมินว่าการนำ ชีวมวลในท้องถิ่นมาใช้ทำเงินหมุนเวียนในระบบเพิ่มขึ้นถึง 7 เท่าและรายได้ประชาชาติสูงขึ้น กล่าวคือเมื่อชาวไร่ชาวนามีรายได้เพิ่มขึ้นจากชีวมวล จะนำเงินส่วนนี้ไปใช้จ่ายหมุนเวียนในท้องถิ่น เช่นค่าจ้างคนเก็บและรวบรวมชีวมวล คนเหล่านี้จะนำเงินไปใช้จ่ายต่อกิจกรรมหนึ่ง เป็นอย่างนี้เรื่อยไป

2.2.2.7 ประหยัดเงินตราต่างประเทศเพราะไม่ต้องนำเข้าเชื้อเพลิงจากต่างประเทศเช่น น้ำมันเตา และถ่านหิน เป็นต้น

### 2.2.3 ศักยภาพของชีวมวล [8]

ประเทศไทยนับเป็นประเทศเกษตรกรรมที่สำคัญแห่งหนึ่งของโลก ประชาชนมากกว่าร้อยละ 50 ประกอบอาชีพเกษตรกรรม ผลพลอยได้ที่สำคัญนอกเหนือจากผลผลิตการเกษตรก็คือ วัสดุเหลือทิ้งทางการเกษตร ซึ่งวัสดุเหลือทิ้งทางการเกษตรที่พบมากในประเทศไทย เช่น ฟางข้าว แกลบ กาก อ้อย กาก ไຍ และทะลายปาล์ม เป็นต้น ดังแสดงในตารางที่ 2.1

2.2.3.1 วัสดุเหลือใช้ทางการเกษตร จากการประเมินศักยภาพของวัสดุเหลือใช้ทางการเกษตรจากพืช 10 ชนิดที่มีศักยภาพสูง ได้แก่ อ้อย ข้าว, น้ำมันปาล์ม มะพร้าว มันสำปะหลัง ข้าวโพด ถั่วลิสง ฝ้าย ถั่วเหลืองและข้าวฟ่าง ในปี พ.ศ. 2543 พบว่าปริมาณวัสดุเหลือใช้ทางการเกษตร ประมาณ 63 ล้านตัน โดยถูกนำไปใช้เป็นเชื้อเพลิงและใช้เพื่อวัตถุประสงค์อื่นๆ ประมาณ 16 ล้านตัน ปริมาณวัสดุเหลือใช้ทางการเกษตร ส่วนที่ยังไม่ได้ใช้เท่ากับ 42 ล้านตัน เทียบเท่าพลังงาน 604.82 เพตาจูล ( $6.04 \times 10^{17}$  จูล) และในปี 2555 ศักยภาพพลังงานชีวมวลของประเทศไทยมีมากถึง 16,812.88 กิโลตันน้ำมันดิบ (ktoe) โดยที่มีสัดส่วนจากเศษวัสดุชีวมวลทางการเกษตรและอุตสาหกรรมการเกษตรเพื่อผลิตไฟฟ้าและความร้อนที่ 9,231.82 กิโลตันน้ำมันดิบ (ktoe) ชีวมวลเพื่อผลิตก๊าซชีวภาพที่ 6,560.82 กิโลตันน้ำมันดิบ (ktoe) และชีวมวลเพื่อผลิตเชื้อเพลิงชีวภาพที่ 1,020.24 กิโลตันน้ำมันดิบ (ktoe)

2.2.3.2 มูลสัตว์ 6 ชนิด คือ มูลโค, กระบือ, สุกร, ไก่, เป็ดและมูลช้าง ในปี พ.ศ. 2543 มีศักยภาพในการผลิตแก๊สชีวภาพได้ 560 ล้านลูกบาศก์เมตร คิดเป็นพลังงานประมาณ 11.75 เพตาจูล

2.2.3.3 ขยะ ในปี พ.ศ. 2543 กรมควบคุมมลพิษรายงานปริมาณขยะที่จัดเก็บได้ประมาณ 13.9 ล้านตัน ซึ่งมีปริมาณขยะรวมทั้งในกรุงเทพมหานครและปริมณฑล เขตเทศบาล เมืองพัทยาและนอกเขตเทศบาลทั่วประเทศ ถ้านำขยะร้อยละ 85 ของขยะทั้งหมดมาฝังกลบ จะได้แก๊สชีวภาพจากการฝังกลบ 1,184.22 ล้านลูกบาศก์เมตร เทียบเท่าพลังงาน 23.09 เพตาจูล

2.2.3.4 น้ำเสียในปี พ.ศ.2543 น้ำเสียจากโรงงานอุตสาหกรรมที่มีศักยภาพสูงในการนำมาผลิตแก๊สชีวภาพ 11 ประเภทอุตสาหกรรม เช่น โรงฆ่าสัตว์ โรงงานผลิตแป้งมันสำปะหลัง โรงงานผลิตน้ำมันปาล์ม เป็นต้น มีศักยภาพที่จะผลิตแก๊สชีวภาพได้ 435.33 ล้านลูกบาศก์เมตร เท่ากับพลังงาน 10.45 เพตาจูล

ตารางที่ 2.1 การประเมินศักยภาพการผลิตทางการเกษตร [7]

ชนิด	ผลผลิต (ตัน)	ชีวมวล	ปริมาณชีวมวล เหลือใช้ (ตัน)	ค่าความร้อน (MJ/kg)	ศักยภาพพลังงาน	
					(TJ)	(ktoe)
อ้อย	66,816,446	ชานอ้อย	4,190,794.31	14.40	60,347.44	1,428.54
		ยอดและใบ	13,439,727.21	17.39	233,716.86	5,532.52
ข้าว	31,508,364	แกลบ	3,510,598.90	14.27	50,096.25	1,185.87
		ฟางข้าว	25,646,547.96	10.24	262,620.65	6,216.73
ถั่วเหลือง	190,480	ต้น/เปลือก/ใบ	170,383.17	19.44	3,312.35	78.41
ข้าวโพด	4,616,119	ซัง	584,539.15	18.04	10,545.09	249.62
		ลำต้น	2,758,777.36	18.04	49,768.34	1,178.11
ปาล์มน้ำมัน	8,162,379	ทะลายเปล่า	1,024,868.34	17.86	18,304.15	433.29
		ใย	162,970.06	17.62	2,871.53	67.97
		กะลา	38,959.04	18.46	719.18	17.02
		ก้าน	2,203,740	9.83	21,824.24	516.62
มัน สำปะหลัง	30,088,025	ลำต้น	2,439,236.19	18.42	44,930.73	1,063.60
		เหง้า	1,834,466.88	18.42	33,790.88	799.89
มะพร้าว	1,380,980	ก้าน	628990.82	15.40	9686.46	229.30
		กาบ	464250.95	16.23	7534.79	178.36
		กะลา	128936.58	17.93	2311.83	54.73
ไม้ยางพารา	3,090,280	กิ่ง/ก้าน	312,118.28	14.98	4,675.53	110.68
<b>รวม</b>	<b>145,853,073</b>		<b>59,539,905.20</b>		<b>504,339.40</b>	<b>11,938.67</b>

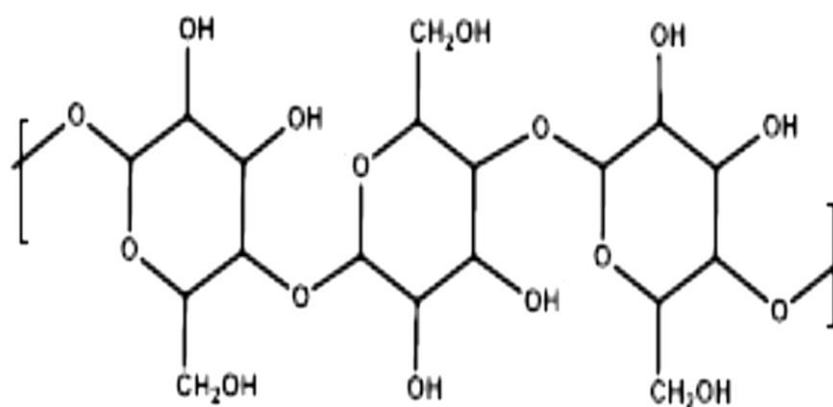


## 2.3 องค์ประกอบสำคัญของชีวมวล

### 2.3.1 เซลลูโลส (Cellulose)

เซลลูโลสเป็นสารประกอบอินทรีย์ที่พบมากที่สุดประมาณร้อยละ 45 ของสารอินทรีย์ทั้งหมดในธรรมชาติ ส่วนใหญ่สะสมอยู่ในผนังเซลล์ในพืชชั้นสูงทุกชนิด ซึ่งมีส่วนประกอบของเซลลูโลสมากกว่าร้อยละ 97-99 จัดว่าเป็นเซลลูโลสบริสุทธิ์ประกอบด้วยสายโซ่พอลิเมอร์ที่เรียงขนานกัน และยึดกันด้วยแรงระหว่างโมเลกุลและพันธะไฮโดรเจน ภายในโมเลกุลเซลลูโลสจึงยึดติดกันแน่นทำให้เซลลูโลสทำปฏิกิริยากับสารต่างๆ ได้ช้า เซลลูโลสในผนังเซลล์ชั้นแรกประกอบด้วยกลูโคสยาวประมาณ 2,000 โมเลกุล และไม่ต่ำกว่า 14,000 โมเลกุลในผนังเซลล์ชั้นที่สอง โดยโมเลกุลของเซลลูโลสจะเกาะกันเป็นคู่ตามยาวและเรียงขนานกันเป็นกลุ่ม 40 คู่ เรียกว่า ไมโครไฟบริล (microfibril) เพื่อให้ความแข็งแรงกับผนังเซลล์ของพืช

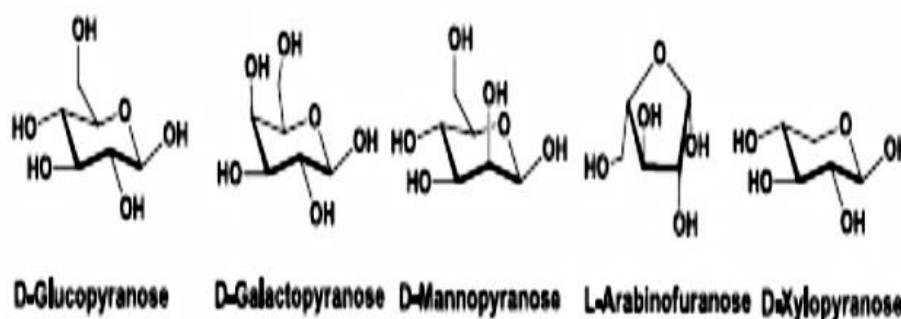
ในด้านโครงสร้างทางเคมีเซลลูโลสดังแสดงในรูปที่ 2.2 เป็นสารประกอบคาร์โบไฮเดรตที่ประกอบด้วยหน่วยย่อยของน้ำตาลกลูโคส (glucose) จำนวน 1,000-10,000 โมเลกุล ต่อกันเป็นโพลีเมอร์ (polymer) เชื่อมกันด้วยพันธะ  $\beta$ -1, 4-glycosidic โดยโมเลกุลสายยาวของเซลลูโลสประกอบด้วยกลูโคส 2,000-15,000 โมเลกุล และมีน้ำหนักโมเลกุลประมาณ 20,000-2,400,000 ดาลตัน (Dalton) การเรียงตัวของโมเลกุลเซลลูโลสมีลักษณะเป็นเส้นตรง ไม่มีแขนงย่อยมีสูตรเคมีทั่วไปคือ  $(C_6H_{10}O_5)_n$  เมื่อ  $n$  คือ จำนวนหน่วยกลูโคสทั้งหมดที่ประกอบกันเป็นโครงสร้าง เซลลูโลสไม่สามารถละลายในน้ำได้ที่อุณหภูมิห้อง แต่สามารถละลายได้บางส่วนที่อุณหภูมิ 302 องศาเซลเซียส และสามารถละลายได้สมบูรณ์ที่อุณหภูมิ 330 องศาเซลเซียส ภายใต้สภาวะกึ่งวิกฤตของน้ำ [9] เนื่องจากโครงสร้างของไฟเบอร์มีลักษณะจับตัวกันแน่นโดยแรงไฮโดรเจน ซึ่งเซลลูโลสไม่สามารถละลายในตัวทำละลายเกือบทุกชนิด [10]



รูปที่ 1.2 โครงสร้างทางเคมีของเซลลูโลส [5]

### 2.3.2 เฮมิเซลลูโลส (Hemicellulose)

เฮมิเซลลูโลสเป็นพอลิเมอร์ที่มีมวลโมเลกุลต่ำและมีปริมาณการเกิดเป็นพอลิเมอร์ (degree of polymerization, DP) ประมาณ 200 โดยมีน้ำตาลเป็นองค์ประกอบในเฮมิเซลลูโลสหลายชนิด กล่าวคือ มีไซโลสมากที่สุดถึงร้อยละ 85-90 และส่วนที่เหลือเป็นน้ำตาลที่มีคาร์บอน 5 และ 6 อะตอม กรดแมนนูโรนิก (mannuronic acid) และกรดกาแลคทูโรนิก (galacturonic acid) เป็นองค์ประกอบดังแสดงในรูปที่ 2.3 เฮมิเซลลูโลสจะถูกย่อยสลายได้ง่ายด้วยกรดหรือเบสเจือจางหรือเอนไซม์ เพราะเฮมิเซลลูโลสไม่มีรูปร่างแน่นอน ไม่เป็นเส้นตรง และมีลำดับของหน่วยย่อยน้ำตาลที่เรียงตัวแบบสุ่ม จึงทำให้พันธะที่เชื่อมระหว่างไซโลสถูกทำลายด้วยกรโครสร้างของเฮมิเซลลูโลส



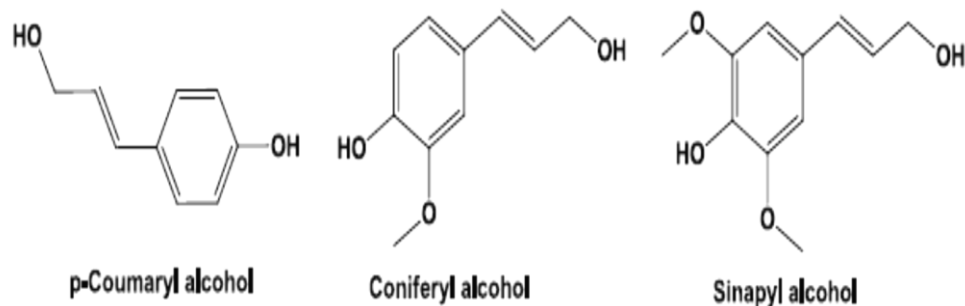
รูปที่ 2.2 โครงสร้างทางเคมีของเฮมิเซลลูโลส [5]

พืชประกอบด้วยเฮมิเซลลูโลสประมาณ 1 ใน 3 ของน้ำหนักแห้ง โดยอยู่ร่วมกับเซลลูโลสและลิกนิน ทำให้เกิดเป็นผนังเซลล์พืชที่แข็งแรง เฮมิเซลลูโลสมีทั้งโครงสร้างที่เป็นสายโซ่ตรงและโซ่กิ่งของน้ำตาลที่มีคาร์บอน 5 อะตอม ได้แก่ ไซโลส และอะราบิโนส และน้ำตาลที่มีคาร์บอน 6 อะตอม ได้แก่ กลูโคส แมนโนส และกาแลคโตสหรือเอนไซม์ได้ง่ายองค์ประกอบส่วนใหญ่ในเฮมิเซลลูโลสเป็นไซโลสที่เชื่อมต่อกันด้วยพันธะเบตา(1,4) และพบในไม้เนื้อแข็งมากกว่าไม้เนื้ออ่อน ทั้งนี้ไม่ค่อยพบเฮมิเซลลูโลสที่มีไซโลสเพียงชนิดเดียวในธรรมชาติ จึงมักพบอยู่ร่วมกับน้ำตาลชนิดอื่นๆ และมีส่วนของลิกนินจับตัวกันอย่างหนาแน่นด้วยพันธะโควาเลนต์ โดยทั่วไปเฮมิเซลลูโลสจะมีความเป็นกรดเนื่องจากมีหมู่4-เมธิล-แอลฟา-ดี-กลูโคส (4-methyl- $\alpha$ -D-glucose) จับอยู่กับออกซิเจนตำแหน่งที่ 2 ซึ่งการมีหมู่แทนที่ในตำแหน่งที่ 2 และ 3 ส่งผลให้สามารถสกัดเฮมิเซลลูโลสออกได้ง่ายด้วยสารละลายเบส แต่ขั้นตอนของการสกัดเฮมิเซลลูโลสออกนั้นอาจต้องมีการกำจัดลิกนิน (delignification) ร่วมด้วย ส่วนใหญ่จะพบเฮมิเซลลูโลสในผนังเซลล์ชั้นนอกสุด และพบส่วนน้อยในผนังเซลล์ชั้นที่ 2 โดยจะถูกย่อยสลายและสกัดออกจากผนังเซลล์พืชได้ในภาวะที่ไม่รุนแรง เนื่องจากโครงสร้างโมเลกุลมีโซ่กิ่งเป็นจำนวนมากคล้ายกับโครงสร้างของเพกติน โมเลกุลของเฮมิเซลลูโลสจะ

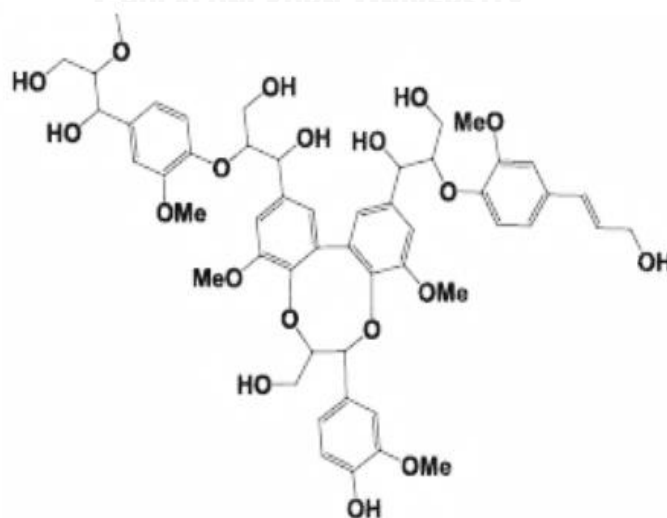
ชอบน้ำ ทำให้เกิดการรวมตัวกับน้ำเกิดเป็นเจลได้ ขณะที่เมื่อเป็นองค์ประกอบของผนังเซลล์จะไม่สามารถสกัดออกได้ด้วยน้ำ แต่สามารถละลายได้ในเบส

### 2.3.3 ลิกนิน (Lignin)

ลิกนินเป็นพอลิเมอร์ที่พบในผนังเซลล์พืชที่มีความสัมพันธ์เชิงโครงสร้างร่วมกับเซลลูโลส และพอลิแซ็กคาไรด์ชนิดอื่นๆ ลิกนินประกอบด้วยโมเลกุลที่เป็นวงแหวนที่ต่อกันแบบสุ่มเป็นโครงสร้าง 3 มิติ โดยภายในโครงสร้างจะเชื่อมกันด้วยพันธะอีเทอร์หรือคาร์บอนระหว่าง 2 โมเลกุลตั้งรูปที่ 2.5 ทำให้ลิกนินทนทานต่อการย่อยสลายด้วยสารเคมีและเอนไซม์มากกว่าพอลิเมอร์ชนิดอื่นๆ ดังนั้นจึงต้องอาศัยสารเคมีในการแยกลิกนิน ออกจากพอลิแซ็กคาไรด์ ลิกนินมีโครงสร้างที่เกิดจากหน่วยที่เหมือนกันซ้ำๆ ประกอบด้วยเป็นโมเลกุลที่ใหญ่ มีการเชื่อมต่อกันของหน่วยย่อยคือ ฟีนิลโพรพานอยด์ (phenyl propanoid) ที่มีหมู่เมทอกซี และหมู่ไฮดรอกซิล สร้างพันธะอีเทอร์กัน และลิกนินมี 3 โมโนเมอร์หลักๆ ด้วยกันดังแสดงรูปที่ 2.4



รูปที่ 2.3 โครงสร้างโมโนเมอร์หลักๆ ของลิกนิน [5]



รูปที่ 2.4 โครงสร้างทางเคมีของลิกนิน [5]

ลิกินินมีสมบัติที่สำคัญคือ การละลายในตัวทำละลาย โดยปกติลิกินินจะไม่ละลายน้ำและตัวทำละลายที่ไม่มีขั้ว ดังนั้นจึงสามารถสกัดลิกินินได้ด้วยตัวทำละลายอินทรีย์ที่มีขั้วสูงขณะที่บางส่วนในกลุ่มของอัลคาไลน์ลิกินิน (alkaline lignin) สามารถละลายได้ในตัวทำละลายพวกไดออกเซน (dioxane) ไพริดีน (pyridine) และสารละลายเบสเจือจางได้ นอกจากนี้ เมื่อมีการเติมหมู่เมธิล (methylation) และหมู่อะซีติล (acetylation) แทนที่ตำแหน่งต่างๆ บนวงแหวนเบนซีนในโครงสร้างของลิกินิน ทำให้ลิกินินสามารถดูดกลืนแสงอัลตราไวโอเล็ตได้ที่ความยาวคลื่นสูงสุด 280 นาโนเมตร ทั้งนี้ การเติมโซเดียมไฮดรอกไซด์ก็เป็นการเพิ่มหมู่ไฮดรอกซิลให้แก่โครงสร้างของลิกินิน ทำให้ลิกินินสามารถดูดกลืนแสงได้ด้วย การที่ลิกินินอยู่ร่วมกับเซลลูโลสในเนื้อไม้ ทำให้โครงสร้างของพืชมีความแข็งแรงได้ตามธรรมชาติ รวมทั้งยังทำให้จุลินทรีย์และเอนไซม์ไม่สามารถทำลายโครงสร้างพืชได้ง่าย โดยโครงสร้างที่ลิกินินอยู่ร่วมกับเซลลูโลสจะมีพันธะโควาเลนต์เชื่อมระหว่างลิกินินและเฮมิเซลลูโลส ดังนั้นเพื่อให้การใช้ประโยชน์จากวัสดุกลุ่มลิกโนเซลลูโลสมีมากขึ้น จึงต้องทำการปรับสภาพวัสดุเหล่านี้ก่อน และป้องกันผลเสียที่เกิดจากลิกินิน รวมทั้งให้เซลลูโลสและเฮมิเซลลูโลสอยู่ในสภาพที่เหมาะสมต่อการใช้ประโยชน์ต่อไป

### 2.3.4 ค่าความร้อน

ค่าความร้อน (Heating value) เป็นปริมาณความร้อนที่ถูกปล่อยออกมาต่อหน่วยน้ำหนักเมื่อตัวอย่างถูกนำไปเผา เราสามารถวิเคราะห์ที่ได้โดยตัวอย่างไปเผาในเครื่องบอมบ์แคลอรีมิเตอร์ และบันทึกอุณหภูมิของน้ำที่เพิ่มขึ้น ค่าความร้อนอาจรายงานเป็นหน่วยต่างๆกัน แล้วแต่ประเทศที่ใช้ เราสามารถแบ่งค่าความร้อนออกเป็น 2 ประเภทคือ ค่าความร้อนสูงและค่าความร้อนต่ำ ซึ่งค่าความร้อนสูงเป็นค่าที่วัดได้โดย รวมความร้อนที่เกิดขึ้นจากการกลั่นตัวของไอน้ำเข้าด้วย เมื่อพูดถึงค่าความร้อนของเชื้อเพลิงที่ใช้ในการเผาไหม้ในเครื่องยนต์ จะนำค่าความร้อนต่ำมาใช้ เนื่องจากไม่มีการกลั่นตัวของไอน้ำในห้องเผาไหม้ของเครื่องยนต์ ส่วนค่าความร้อนต่ำ เป็นค่าความร้อนที่ให้ออกมาหลังการเผาไหม้สมบูรณ์เมื่อน้ำที่อยู่ในเชื้อเพลิงและที่เกิดจากผลผลิตการเผาไหม้อยู่ในสถานะไอ โดยค่าความร้อนสูงมีความสัมพันธ์กับค่าความร้อนต่ำดังนี้

$$\text{HHV (MJ/kg)} = \text{LHV (MJ/kg)} + 0.02395(9H + \text{MC}_t)$$

การหาค่าความร้อนของชีวมวลขึ้นอยู่กับองค์ประกอบและสมบัติของเชื้อเพลิงในรูปสัดส่วนคาร์บอน (C) ไฮโดรเจน (H) ไนโตรเจน (N) ออกซิเจน (O) และซัลเฟอร์ (S) หรืออยู่ในรูปสัดส่วนคาร์บอนคงตัว (FC) สารระเหย (VM) ความชื้น (MC<sub>t</sub>) และเศษเถ้า หรือได้จากสูตรอย่างง่าย

ในการคำนวณ เช่นสูตรของดulong (Dulong formular) และสูตรของเดเมียบาส (Demirba 1997) ดังสมการดังต่อไปนี้

สูตรของดulong (Dulong formular)

$$\text{HHV (MJ/kg)} = 33.585C + 141.924H + 12.908S - 15.327O - 3.538O^2$$

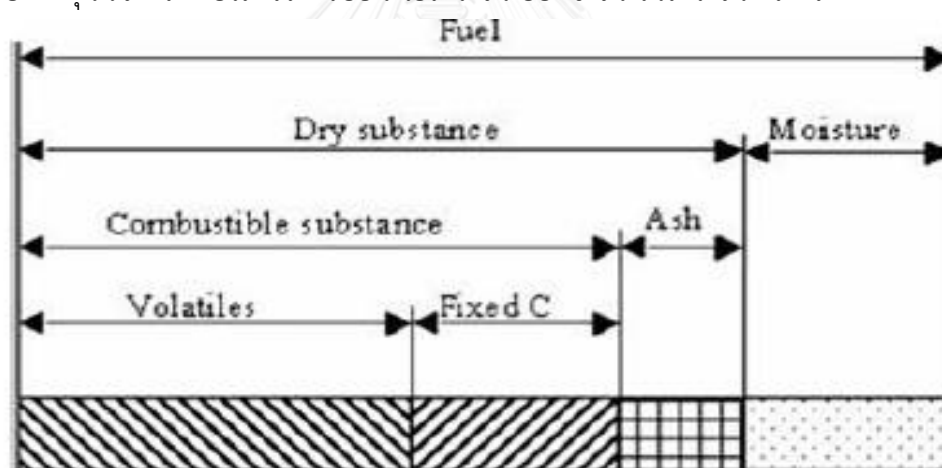
สูตรของเดเมียบาส (Demirba 1997)

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

$$\text{HHV (MJ/kg)} = 32.1FC + 15.34VM$$

### 2.3.5 การวิเคราะห์แบบประมาณและแบบแยกธาตุ

การวิเคราะห์แบบประมาณ (Proximate analysis) และแบบแยกธาตุ (Ultimate analysis) เป็นการแสดงลักษณะของเชื้อเพลิงแข็ง ซึ่งการวิเคราะห์แบบประมาณจะประกอบไปด้วย ความชื้น ปริมาณสารระเหย ปริมาณคาร์บอนคงตัว และเถ้า ดังแสดงในรูปที่ 2.6 ส่วนการวิเคราะห์แบบแยกธาตุนั้นจะแสดงปริมาณคาร์บอน ไฮโดรเจน ออกซิเจน ไนโตรเจน และเถ้า



รูปที่ 2.5 องค์ประกอบของชีวมวล [7]

2.3.5.1 ปริมาณความชื้นในชีวมวลเป็นคุณสมบัติที่สำคัญมากในการนำชีวมวลไปใช้เป็นเชื้อเพลิง ถ้าชีวมวลมีปริมาณความชื้นมากจะส่งผลให้ประสิทธิภาพการเผาไหม้ลดลงเป็นอย่างมาก ดังนั้นการวิเคราะห์ปริมาณความชื้นในชีวมวลจึงมีความจำเป็นและสำคัญมาก ปริมาณความชื้นในชีวมวลวิเคราะห์ได้จากน้ำหนักที่หายไป หลังการอบชีวมวลให้แห้งที่อุณหภูมิ 105 – 110

องศาเซลเซียส โดยทั่วไปจะทำการอบชีวมวลในเตาอบไฟฟ้าจนกว่าชีวมวลจะแห้ง หรือน้ำหนักของชีวมวลคงที่ น้ำหรือความชื้นจะระเหยออกมาจากชีวมวลระหว่างที่ทำการอบแห้ง ปริมาณความชื้นในชีวมวลจะเปลี่ยนแปลงไปตามชนิดของชีวมวล ปริมาณความชื้นในชีวมวลประเภทไม้มีตั้งแต่ร้อยละ 25 – 65 ในขณะที่ถ้าเป็นชีวมวลประเภทกากตะกอนจากการบำบัดน้ำเสีย (sludge) จะมีปริมาณความชื้นมากกว่าร้อยละ 90

2.3.5.2 ปริมาณเถ้าในชีวมวลเป็นคุณสมบัติที่สำคัญอีกประการหนึ่งในการนำชีวมวลไปใช้เป็นเชื้อเพลิง ถ้าชีวมวลมีปริมาณเถ้ามากจะส่งผลให้ประสิทธิภาพการเผาไหม้ลดลง ชีวมวลบางชนิด เช่น ทะลายปาล์มเปล่าซึ่งมีปริมาณโพแทสเซียมในเถ้ามากจะก่อให้เกิดปัญหาเถ้าหลอม (slagging) ในห้องเผาไหม้ของหม้อไอน้ำได้ นอกจากนี้ในเถ้าของชีวมวลบางชนิด เช่น แกลบจะมีปริมาณซิลิกาเป็นจำนวนมาก ซึ่งซิลิกานี้จะไปทำให้ท่อไอน้ำร้อนในห้องเผาไหม้ของหม้อไอน้ำเกิดการฉีกขาดและผุกร่อน เป็นต้น ดังนั้นการวิเคราะห์ปริมาณเถ้าในชีวมวลจึงมีความจำเป็นและสำคัญมาก ปริมาณเถ้าในชีวมวลวิเคราะห์ได้จากน้ำหนักที่เหลืออยู่จากการเผาไหม้ชีวมวลภายใต้บรรยากาศอากาศที่อุณหภูมิ 575 องศาเซลเซียส เป็นเวลาไม่น้อยกว่า 3 ชั่วโมง ส่วนประกอบอินทรีย์ในชีวมวลจะถูกเผาไหม้สมบูรณ์กลายเป็นแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์และน้ำ ในขณะที่ส่วนประกอบที่เป็นสารอินทรีย์ในชีวมวลจะถูกออกซิไดซ์กลายเป็นสารประกอบออกไซด์เรียกว่าเถ้า

2.3.5.3 ปริมาณไอรระเหยในชีวมวลเป็นน้ำหนักที่หายไปหลังจากการให้ความร้อนแก่ชีวมวล ภายใต้สภาวะที่กำหนด คือ อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 7 นาที หรือจนกว่าน้ำหนักจะคงที่ โดยไม่ให้ชีวมวลสัมผัสกับอากาศ ไอรระเหยจะเกิดขึ้นจากการกลั่นสลายด้วยความร้อนหรือไพโรไลซิส (pyrolysis) จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

2.3.5.4 ปริมาณคาร์บอนคงตัวเป็นส่วนที่เสถียรของโครงสร้างชีวมวลหลังจากการให้ความร้อนแก่ชีวมวลที่อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียส ซึ่งส่วนใหญ่จะประกอบไปด้วยธาตุคาร์บอน

## 2.4 แนวทางการใช้ชีวมวลในประเทศไทย

กระทรวงพลังงาน (พ.น.) ได้กำหนดแผนพัฒนาพลังงานทดแทน 15 ปี โดยมอบหมายให้กรมพัฒนาพลังงานทดแทนและอนุรักษ์พลังงาน (พพ.) ซึ่งเป็นหน่วยงานหลักประสานงานกับส่วนผู้เกี่ยวข้องอื่นๆ ให้ดำเนินการจัดทำแผนปฏิบัติการตามกรอบแผนพัฒนาพลังงานทดแทน เพื่อให้สามารถดำเนินการพัฒนาพลังงานทดแทนด้านต่างๆ ให้สามารถผลิตไฟฟ้ารวมสะสมถึงปี 2565 จำนวน 5,604 เมกะวัตต์ ประกอบด้วยพลังงานแสงอาทิตย์ 500 เมกะวัตต์ พลังงานลม 800 เมกะวัตต์ พลังน้ำ 324 เมกะวัตต์ พลังงานชีวมวล 3,700 เมกะวัตต์ แก๊สชีวภาพ 120 เมกะวัตต์ ขยะ 160 เมกะวัตต์ นอกจากนั้นยังให้มีการ พัฒนาเชื้อเพลิงชีวภาพ ได้แก่ เอทานอลและไบโอดีเซล รวมทั้งพลังงานความร้อนและแก๊ส NGV ซึ่ง ก่อให้เกิดสัดส่วนการใช้พลังงานทดแทนได้ร้อยละ 20 ของปริมาณการใช้บริโภคของประเทศในปี 2565 เนื่องจากประเทศไทยเป็นประเทศเกษตรกรรม และมีผลผลิตทางการเกษตรรวมถึงผลผลิตเหลือใช้ทางการเกษตรที่มีศักยภาพสูงสามารถใช้เป็นพลังงานทดแทนได้ เช่น อ้อย มันสำปะหลัง ปาล์ม น้ำมัน ข้าว ข้าวโพด เป็นต้น โดยการแปรรูป ชานอ้อย ไຍและกะลาปาล์ม แกลบ และชังข้าวโพด เป็นเชื้อเพลิงผลิตไฟฟ้าและพลังงานความร้อนสำหรับใช้ในกระบวนการผลิตอุตสาหกรรม ส่วนกากน้ำตาล น้ำอ้อย และ มันสำปะหลังใช้ผลิตเอทานอล และ น้ำมันปาล์ม และสเตรินใช้ผลิตไบโอดีเซล เป็นต้น ซึ่งการแปรรูปชีวมวลเหล่านี้ให้เป็นพลังงานจะสามารถช่วยลดข้อขัดข้องผลผลิตทางการเกษตรและช่วยทำให้ราคาผลผลิตการเกษตรมีเสถียรภาพ และทำให้ภาครัฐไม่ต้องจัดสรรงบประมาณมาประกันราคาพืชผลผลิตดังกล่าว ประกอบกับเทคโนโลยีพลังงานทดแทนจากพืชพลังงานเป็นเทคโนโลยีที่ได้มีการพัฒนาอย่างต่อเนื่องและมีความคุ้มค่าทางเศรษฐกิจหรือเกือบคุ้มทุนหากได้รับการสนับสนุนอีกเพียงเล็กน้อยจากภาครัฐบาล

ดังนั้นพลังงานจากชีวมวลจัดเป็นพลังงานสีเขียวที่มีส่วนสำคัญในการลดการปลดปล่อยแก๊สเรือนกระจกได้ และช่วยให้เศรษฐกิจของโลกมีความสมดุลมากยิ่งขึ้น เนื่องจากส่งผลให้ราคาพืชผลทางการเกษตรสูงขึ้นและสามารถแข่งขันกับราคาน้ำมันที่สูงขึ้นได้ทำให้ประเทศเกษตรกรรมลดการพึ่งพาเชื้อเพลิงฟอสซิลจากประเทศผู้ผลิตน้ำมันได้ การนำชีวมวลมาใช้ประโยชน์โดยไปผสมหรือใช้ร่วมกับเชื้อเพลิงฟอสซิลสามารถลดการใช้พลังงานจากเชื้อเพลิงฟอสซิล อีกทั้งยังสามารถนำไปใช้ในบ้านเรือน หรือภาคเกษตรกรรมได้

### 2.4.1 หญ้าเนเปียร์

หญ้าเนเปียร์ชื่อทางวิทยาศาสตร์ *Pennisetum purpureum* เป็นหญ้าเนเปียร์สายพันธุ์หนึ่ง ดังแสดงในรูปที่ 2.7 ที่มีลักษณะภายนอกประกอบด้วยลำต้นมีข้อและปล้องชัดเจน ลักษณะลำต้นและทรงต้นตั้งตรง มีใบเกิดสลับข้างกัน มีส่วนกาบใบหุ้มลำต้นไว้ ใบและลำต้นอ่อนนุ่ม โตเต็มที่สูงประมาณ 5 เมตร รากเป็นระบบรากฝอยแข็งแรง แผ่กระจายออกรอบลำต้นในรัศมี ประมาณ 50-100 เซนติเมตร ลึก 30-50 เซนติเมตร ลำต้นสามารถแตกหน่อได้จากตาของข้อล่างๆ ที่อยู่ชิดดินเจริญเติบโตเร็ว แตกกอดี ทนแล้ง ไม่มีระยะพักตัว ทบสนองต่อน้ำและปุ๋ยดี ปรับตัวได้ดี ในดินหลายสภาพ ใบมีขนน้อย ไม่คันเมื่อสัมผัส ไม่มีโรคและแมลงรบกวน ให้ผลผลิตต่อไร่สูง ให้ผลผลิตตลอดทั้งปี มีปริมาณน้ำตาลในใบและลำต้นสูง ทำเป็นหญ้าหมักโดยไม่จำเป็นต้องเติมสารเสริมใดๆ ปลูกครั้งเดียวเก็บเกี่ยวต่อเนื่องได้นาน 8-9 ปี ซึ่งมีการศึกษาวิจัยพบว่าหญ้าเนเปียร์ปากช่อง 1 มีอัตราการผลิตก๊าซมีเทนสูงกว่าหญ้าชนิดอื่น ๆ เนื่องจากมีโครงสร้างของสารอาหารที่เหมาะสมแก่การเจริญเติบโตของจุลินทรีย์ที่ทำให้เกิดแก๊สโดยมีอัตราการผลิตแก๊สชีวภาพประมาณ 6,860-7,840 ลูกบาศก์เมตร/ไร่/ปี สามารถผลิตเป็นแก๊สไบโอมีเทนอัด (Compressed Bio Gas : CBG) ได้ประมาณ 3,118 – 3,563 กิโลกรัม/ปี สามารถนำมาใช้ทดแทนแก๊สแอลพีจี และแก๊สเอ็นจีวี เมื่อพิจารณาร่วมกับคุณลักษณะอื่นๆ พบว่าหญ้าเนเปียร์เพาะปลูกง่ายและให้ผลผลิตต่อไร่สูงกว่าหญ้าชนิดอื่นเกือบ 7 เท่า

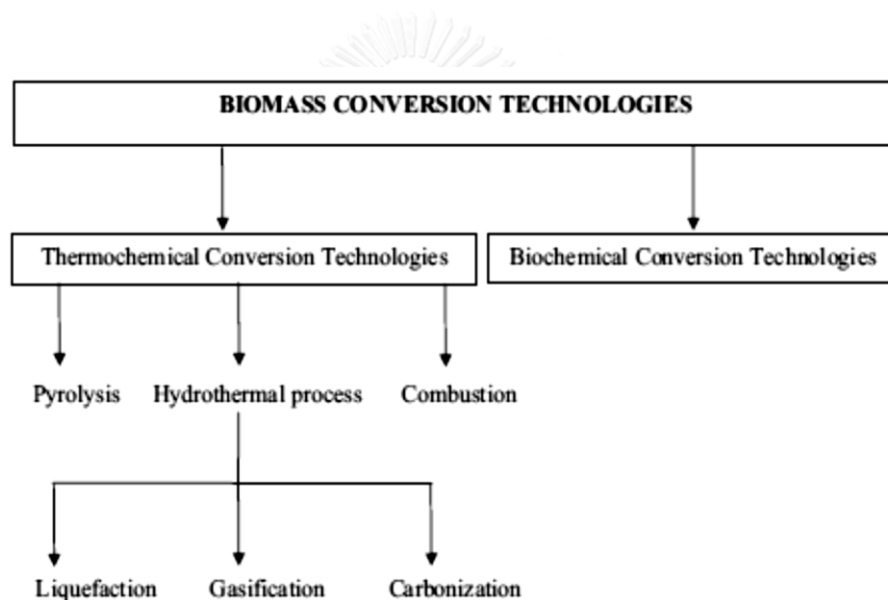


รูปที่ 2.6 หญ้าเนเปียร์ [11]



## 2.5 กระบวนการแปรรูปชีวมวลและพืชพลังงานให้เป็นเชื้อเพลิง

วัสดุเหลือทิ้งทางการเกษตรและพืชพลังงานสามารถเปลี่ยนเป็นพลังงานโดยผ่าน 2 กระบวนการหลักๆ คือ กระบวนการเชิงความร้อนและกระบวนการชีวเคมี ดังแสดงสรุปในรูปแบบที่ 2.8 วิธีเคมีความร้อน (Thermochemical process) เป็นการแปรรูปชีวมวลให้เป็นพลังงานโดยการใช้ความร้อนจนเกิดการเปลี่ยนแปลงทางเคมี ส่วนวิธีชีวเคมี (Biochemical process) เป็นการแปรรูปชีวมวลเป็นพลังงานโดยอาศัยปฏิกิริยาทางชีวเคมี ซึ่งต้องพึ่งพาจุลชีพชนิดต่างๆ เช่น แบคทีเรียและรา โดยนำไปหมักจนเกิดการเปลี่ยนแปลงเป็นสารอินทรีย์ที่นำไปใช้เป็นพลังงานได้ในรูปของเอทานอล และแก๊สมีเทน ( $\text{CH}_4$ )



รูปที่ 2.7 กระบวนการแปรรูปชีวมวลสำหรับการผลิตเชื้อเพลิง [5]

### 2.5.1 กระบวนการแปรรูปทางเคมีความร้อน

กระบวนการแปรรูปชีวมวลโดยอาศัยเคมีความร้อน (Thermochemical process) เป็นการแปรรูปชีวมวลให้เป็นพลังงานโดยการใช้ความร้อนจนเกิดการเปลี่ยนแปลงทางเคมีเป็นพลังงานหรือสารเคมีที่มีค่า เช่น การเผาไหม้โดยใช้ออกซิเจนหรือการสันดาป (combustion) การเผาไหม้โดยไม่ใช้ออกซิเจนหรือ ไพโรลิซิส (pyrolysis) การทำให้เกิดแก๊ส (gasification) และลิกวิแฟคชัน

#### 2.5.1.1 การเผาไหม้ (Combustion) [12]

ปฏิกิริยาการเผาไหม้ (Combustion Reaction) หมายถึงปฏิกิริยาทางเคมีที่เกิดขึ้นอย่างรวดเร็วระหว่างออกซิเจนกับสารเผาไหม้ได้ (Combustible Element) ของเชื้อเพลิงชนิดหนึ่งๆ สารเผาไหม้ได้ในที่มีธาตุหลัก 3 ตัว คือ คาร์บอน ไฮโดรเจน และกำมะถัน สำหรับกำมะถันขณะเกิดปฏิกิริยากับออกซิเจนจะให้ความร้อนไม่มากนักเมื่อเปรียบเทียบกับคาร์บอนและไฮโดรเจน ในทางตรงกันข้ามกลับเพิ่มปัญหาในด้านการกัดกร่อนชิ้นส่วนหรืออุปกรณ์ รวมทั้งทำให้เกิดปัญหามลพิษในอากาศการเผาไหม้ของเชื้อเพลิงต้องอาศัยปัจจัยที่สำคัญ 3 ประการ คือ เวลาในการเผาไหม้ต้องนานเพียงพอ เพื่อทำปฏิกิริยาการเผาไหม้อย่างสมบูรณ์ อุณหภูมิระหว่างการเผาไหม้ของเชื้อเพลิงต้องสูงเพียงพอที่จะทำให้เกิดการเผาไหม้อย่างต่อเนื่อง การผสมผสานระหว่างเชื้อเพลิงกับอากาศจะต้องอยู่ในลักษณะการไหลผสมแบบปั่นป่วน

การเผาไหม้หรือการสันดาป เป็นวิธีการเก่าแก่และง่ายที่สุดในการแปรรูปชีวมวลเป็นพลังงาน การเผาไหม้ส่วนใหญ่จะใช้วัสดุที่เป็นไม้หรือเปลือกไม้ชนิดต่างๆ ในรูปของฟืน พลังงานที่ได้มีค่าประสิทธิภาพความร้อน (heating value ซึ่งหมายถึง ค่าพลังงานที่ผลิตได้/ค่าพลังงานที่ให้) ประมาณร้อยละ 35-40 ซึ่งถือว่าเป็นวิธีที่มีประสิทธิภาพในการแปรรูปชีวมวลเป็นพลังงานน้อยที่สุด ซึ่งต่อมาได้มีการพัฒนาวิธีในการเพิ่มประสิทธิภาพให้กับการเผาไหม้โดยการเพิ่มความดันในการเผาไหม้และการจำกัดออกซิเจนในเตาเผา

นอกจากการเผาไหม้แล้วยังมีการพัฒนาเพื่อเพิ่มประสิทธิภาพของการให้พลังงาน โดยเริ่มจากการนำชีวมวลชนิดต่างๆ ที่มีอยู่ในธรรมชาติ เช่น แกลบ ฟางข้าว กาบมะพร้าว ไยมะพร้าว ชานอ้อย และซังข้าวโพด รวมทั้งขี้เลื่อยมาทำให้แห้งก่อน แล้วจึงนำชีวมวลนั้นมาเผาซึ่งเป็นการให้ความร้อนโดยตรง แต่เนื่องจากชีวมวลเหล่านั้นมีความชื้นมากและมีความหนาแน่นน้อยทำให้ได้ค่าประสิทธิภาพความร้อนต่ำ จึงไม่เหมาะที่จะนำมาเผาไหม้โดยตรงและทำให้เกิดความไม่สะดวกในด้านต่างๆ เช่น การขนส่งและการจัดเก็บ ซึ่งต้องใช้พื้นที่มาก ดังนั้นจึงได้มีการนำชีวมวลมาอัดเป็นก้อนเพื่อเพิ่มความหนาแน่นและประสิทธิภาพด้านความร้อนให้สูงขึ้น โดยการนำชีวมวลไปบดแล้วอัดเป็นก้อน ผลที่ได้คือ มีประสิทธิภาพความร้อนเพิ่มขึ้น นอกจากนี้มีการพัฒนา โดยใช้ชีวมวลตั้งแต่ 2 ชนิดขึ้นไปนำมาผสมให้เข้ากันในอัตราส่วนต่างๆ แล้วใส่ตัวประสานเข้าไปเพื่อช่วยให้ชีวมวลยึดติดกันมาก

ขึ้น เป็นการเพิ่มประสิทธิภาพความร้อนให้สูงขึ้น โดยประสิทธิภาพความร้อนที่ได้ขึ้นอยู่กับปัจจัยต่างๆ เช่น วัตถุประสงค์ที่ใช้ ปริมาณของการผสมวัตถุดิบ ชนิดและปริมาณของตัวประสาน ขนาดของก้อน เชื้อเพลิงซึ่งการนำพลังงานที่ได้จากการเผาไหม้ไปใช้ประโยชน์

### 2.5.1.2 แก๊สซิฟิเคชัน (Gasification)

แก๊สซิฟิเคชัน เป็นเทคโนโลยีการแปรรูปชีวมวลให้เป็นพลังงานในรูปแก๊สเชื้อเพลิง (fuel gases) โดยอาศัยกระบวนการ ทางเคมี ความร้อนจากการเผาไหม้เชื้อเพลิงในสภาวะจำกัด ปริมาณอากาศ เมื่อให้ความร้อนแก่ชีวมวลร่วมกับเทคนิคการจำกัด ปริมาณอากาศ (air) หรือ ออกซิเจน (oxygen, O<sub>2</sub>) หรือไอน้ำ (steam) เพื่อให้เกิดสภาวะที่มีการควบคุมปริมาณออกซิเจนใน สัดส่วน ที่ต่ำกว่าปริมาณที่ทำให้เกิดการเผาไหม้เชื้อเพลิงอย่างสมบูรณ์ ทาให้ชีวมวลเกิดการแตกตัว เป็นสารประกอบไฮโดรคาร์บอน (hydrocarbon) ในรูปของแข็งและแก๊ส ซึ่งประกอบด้วยแก๊ส คาร์บอนมอนอกไซด์ (carbonmonoxide, CO) แก๊สไฮโดรเจน (hydrogen, H<sub>2</sub>) แก๊สมีเทน (methane, CH<sub>4</sub>) แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ (carbon dioxide, CO<sub>2</sub>) แก๊สไนโตรเจน (nitrogen, N<sub>2</sub>) และแก๊สอื่นๆ เรียกว่า โพรดิวเซอร์แก๊ส (producer gas) กระบวนการแก๊สซิฟิเคชันจากชีวมวลเป็น กระบวนการเผาไหม้แบบไม่สมบูรณ์ ดังนั้น ปฏิกิริยาทางเคมีที่เกิดขึ้นจะมี ความซับซ้อนและสามารถ เกิดผลิตภัณฑ์หรือก๊าซหลายชนิดขึ้นอยู่กับลักษณะของชีวมวลและเทคนิคในการจำกัดปัจจัยต่างๆ ผลิตภัณฑ์ที่ได้จากกระบวนการนี้ไม่ได้มีเพียงแต่แก๊สเชื้อเพลิงเท่านั้น ยังมีของแข็งและสิ่งเจือปนที่ไม่ สามารถเผาไหม้ได้หมด ได้แก่ ถ่านชาร์ (char) เถ้า (ash) น้ำมันดิน (tar) และไอน้ำ เป็นต้น

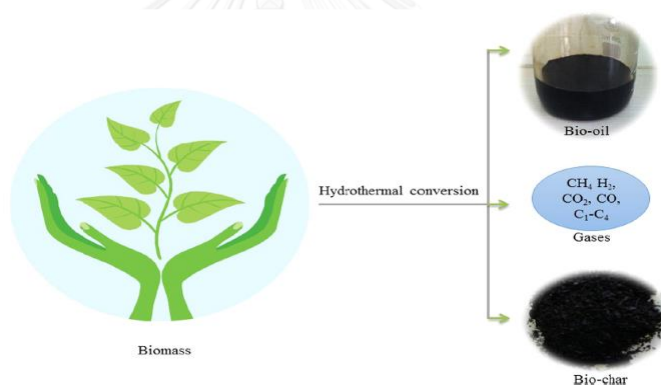
### 2.5.1.3 ไพโรไลซิส (Pyrolysis)

ไพโรไลซิส (Pyrolysis) เป็นกระบวนการเคมีความร้อน ในการเปลี่ยนโครงสร้างของแข็งให้ เป็นแก๊สด้วยการการเผาไหม้ของของแข็งที่เป็นเชื้อเพลิง เมื่อวัสดุมีการสัมผัสกับสภาพแวดล้อมที่ร้อน ก็ผ่าน ความร้อนจนเกิดการสลายตัว และแปลงสภาพเป็นแก๊สติดไฟและถ่าน โดยกระบวนการ ไพโรไลซิส เป็นกระบวนการแตกตัวของสารที่มีมวลโมเลกุลสูงด้วยกระบวนการทางความร้อน ภายใต้ สภาวะปราศจากอากาศ โดยความร้อนที่ใช้เป็นความร้อนขนาดปานกลางที่อุณหภูมิ 450 – 600 องศาเซลเซียส โดยได้ผลิตภัณฑ์ ชนิดตามสถานะ คือ แก๊ส ของแข็ง และของเหลว โดยแก๊สที่ได้ ประกอบด้วย แก๊สมีเทน (CH<sub>4</sub>) จนถึงแก๊สโพรเพน (C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>) ส่วนของเหลวที่ได้มีคุณลักษณะทั่วไป คล้ายน้ำมัน ซึ่งส่วนของของเหลวนี้นี้เป็นผลิตภัณฑ์ที่มีความต้องการจากกระบวนการมากที่สุด สำหรับ ของแข็งที่ได้จากกระบวนการ คือ ถ่าน (Char) ซึ่งเป็นผงของคาร์บอนโมเลกุลขนาดเล็กที่เกิดจาก ปฏิกิริยาแตกตัว โดยอัตราส่วนของผลิตภัณฑ์ขึ้นอยู่กับอุณหภูมิ อัตราการให้ความร้อน อัตราการป้อน วัตถุดิบเข้าสู่กระบวนการและชนิดของวัตถุดิบที่ป้อนเข้าสู่กระบวนการผลิต

#### 2.5.1.4 ลิควิแฟกชัน (Liquefaction) [7]

ลิควิแฟกชัน คือ การทำให้เป็นของเหลวผ่านการย่อยสลายโมเลกุลของชีวมวลด้วยความร้อนร่วมกับการใช้ตัวทำละลายที่เป็นของเหลว เพื่อผลิตน้ำมันเป็นผลิตภัณฑ์หลัก โดยการทำลิควิแฟกชันของสารชีวมวลจะเปลี่ยนสารชีวมวลให้เป็นสารประกอบไฮโดรคาร์บอนเหลวที่เสถียรโดยใช้อุณหภูมิต่ำและอัตราความดันไฮโดรเจน ซึ่งอาจมีการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาร่วมกับกระบวนการดังกล่าวด้วย

ลิควิแฟกชันสามารถทำได้ทั้งทางตรง (Direct liquefaction) และทางอ้อม (Indirect liquefaction) สำหรับการทำลิควิแฟกชันทางตรงนั้นจะเกี่ยวข้องกับการทำไพโรไลซิสอย่างฉับพลันเพื่อที่จะสามารถผลิตของเหลวและน้ำมัน หรือไอของสารอินทรีย์ที่สามารถเกิดการควบแน่นได้ ส่วนการทำลิควิแฟกชันทางอ้อมนั้น จะเกี่ยวข้องกับการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเพื่อทำการเปลี่ยนก๊าซสังเคราะห์ซึ่งมาจากไพโรไลซิส (Pyrolysis) หรือแก๊สซิฟิเคชัน (Gasification) ให้กลายเป็นผลิตภัณฑ์ในรูปของเหลว ตัวอย่างเช่น เมทานอล ไดมethylอีเทอร์ และน้ำมันสังเคราะห์ฟิสเซอร์โทรอปซ์ เป็นต้น



รูปที่ 2.8 ผลิตภัณฑ์ต่างๆ จากไฮโดรเทอร์มัลลิควิแฟกชันของชีวมวล [5]

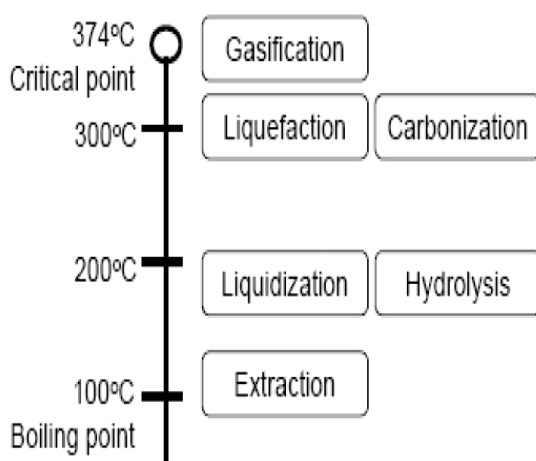
#### ไฮโดรเทอร์มัลลิควิแฟกชัน (hydrothermal liquefaction)

ไฮโดรเทอร์มัลลิควิแฟกชัน เป็นอีกทางเลือกหนึ่งในการผลิตเชื้อเพลิงเหลวอีกวิธีไพโรไลซิสของชีวมวลในน้ำที่มีอุณหภูมิสูงประมาณ 300-500 องศาเซลเซียส และความดันสูงประมาณ 5-25 เมกะปาสคาล [13] ซึ่งการใช้ความดันที่สูงจะสามารถทำให้ตัวทำละลายแพร่ผ่านโครงสร้างชีวมวล ทำให้โมเลกุลของชีวมวลเกิดการแตกตัว [3] โดย ชีวมวลจะถูกเปลี่ยนเป็นผลิตภัณฑ์

ของเหลว ของแข็ง และแก๊ส ดังแสดงในรูปที่ 2.9 คล้ายกับไพโรไลซิสในเฟสของเหลวที่มีน้ำหนักเบา เช่นกรดไพโรลิกเนียสหรือน้ำส้มควันไม้จะละลายน้ำได้ น้ำมันดินหรือทาร์ที่มีน้ำหนักมากจะได้รับการผสมกันกับซาร์ ดังนั้นผลิตภัณฑ์ที่ได้จึงประกอบไปด้วยสารละลายที่มีน้ำเป็นองค์ประกอบ และสารจำพวกน้ำมัน

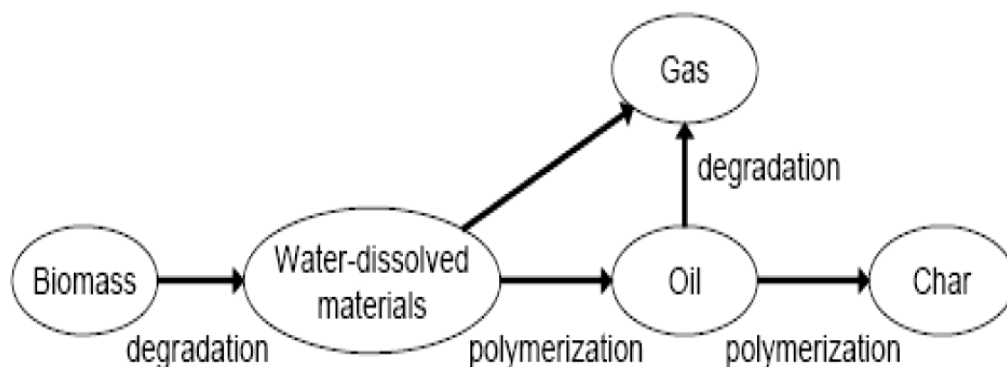
#### คุณลักษณะของไฮโดรเทอร์มัลลิควิแฟกชัน

ไฮโดรเทอร์มัลลิควิแฟกชันนั้นทำปฏิกิริยาในน้ำ วัตถุประสงค์ตั้งต้นไม่ต้องผ่านกระบวนการอบแห้ง ดังนั้นจึงเหมาะกับชีวมวลหรือเศษวัสดุเหลือทิ้งที่มีปริมาณความชื้นสูง เช่น สารชีวมวลน้ำกากอินทรีย์ ขยะและอื่นๆ [14] เช่นไม้ [15] เศษวัสดุเหลือทิ้งจากอุตสาหกรรมป่าไม้ [16] วัสดุเหลือทิ้งทางการเกษตร [17] และสาหร่าย [18] นอกจากนี้ปฏิกิริยาหลายชนิดสามารถเกิดได้ที่อุณหภูมิแตกต่างกัน ดังแสดงในรูปที่ 2.10 โดยปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นในน้ำที่มีความดันและอุณหภูมิสูงประมาณ 100 องศาเซลเซียส สารที่ละลายได้จะสามารถละลายในน้ำได้และเหมาะกับการสกัดสารเหนืออุณหภูมิ 150 องศาเซลเซียส เกิดการไฮโดรไลซิสและสาร ชีวมวลจำพวก เซลลูโลส เฮมิเซลลูโลส โปรตีนและอื่นๆ จะถูกย่อยจากพอลิเมอร์เป็นมอนอเมอร์ และที่อุณหภูมิประมาณ 200 องศาเซลเซียส และความดัน 1 เมกะปาสคาล ของแข็งจำพวกสารชีวมวลจะถูกทำให้กลายเป็นสารผสมในของเหลว และสารจำพวกน้ำมันยังไม่เกิดขึ้น ที่อุณหภูมิประมาณ 300 องศาเซลเซียสและความดัน 10 เมกะปาสคาล เกิดปฏิกิริยาลิควิแฟกชันได้ผลิตภัณฑ์เป็นสารจำพวกน้ำมัน และเกิดปฏิกิริยาคาร์บอนไนเซชันซึ่งผลิตภัณฑ์ที่ได้เป็นถ่านซาร์



รูปที่ 2.9 ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นในน้ำที่ภาวะความดันและอุณหภูมิสูง

ไฮโดรเทอร์มัลลิควิแพกชันจะเกิดปฏิกิริยาการสลายตัวและปฏิกิริยาพอลิเมอร์ไรเซชัน แผนผังปฏิกิริยาพื้นฐานแสดงในรูปที่ 2.11 ขั้นตอนแรกสารชีวมวลจะถูกสลายตัวเป็นสารที่ละลายน้ำ จากนั้นสารที่ละลายน้ำจะเกิดการพอลิเมอร์ไรเซชันเปลี่ยนเป็นน้ำมัน เมื่อปฏิกิริยานานขึ้น น้ำมันที่เกิดขึ้นจะเกิดปฏิกิริยาพอลิเมอร์ไรเซชันเปลี่ยนเป็นชาร์หรือเกิดการสลายตัวเป็นแก๊ส



รูปที่ 2.10 แผนผังของปฏิกิริยาไฮโดรเทอร์มัลลิควิแพกชัน [19]

### ผลิตภัณฑ์น้ำมันจากไฮโดรเทอร์มัลลิควิแพกชัน

ผลิตภัณฑ์น้ำมันจากไฮโดรเทอร์มัลลิควิแพกชันนั้น มีออกซิเจนอยู่ถึงร้อยละ 20 โดยน้ำหนัก จึงส่งผลให้ค่าความร้อนที่ได้จากการเผาไหม้สูงสุดนั้นต่ำกว่าค่าน้ำมันที่มีน้ำหนักโมเลกุลหนักจากปิโตรเลียม นอกจากนี้ความหนืดยังมีค่าสูง น้ำมันที่ได้จากชีวมวลมีความเป็นกรดสูง ซึ่งทำให้เกิดการกัดกร่อนและเกิดพอลิเมอร์ไรเซชันระหว่างการกักเก็บ

### 2.6 น้ำมันดิบชีวภาพ (Bio-crude) [14]

โดยทั่วไปของน้ำมันดิบชีวภาพ เป็นของเหลวอินทรีย์สีน้ำตาลดำที่สามารถละลายน้ำได้ ประกอบไปด้วยสารอินทรีย์ที่มีประจุอยู่ประมาณร้อยละ 75-80 โดยน้ำหนัก มีน้ำอยู่ประมาณร้อยละ 20-25 และมีออกซิเจนเป็นองค์ประกอบที่สูงถึงร้อยละ 35-40 โดยน้ำหนัก องค์ประกอบทางเคมีของน้ำมันดิบชีวภาพขึ้นอยู่กับอุณหภูมิ ตัวทำละลาย ความหนาแน่นของตัวทำละลาย เวลาในการทำ ปฏิกิริยาตอบสนองและก๊าซที่ใช้ แต่องค์ประกอบทางเคมีของชีวมวลที่ป้อนเข้าสู่กระบวนการไฮโดรเทอร์มัลลิควิแพกชันมีผลต่อองค์ประกอบทางเคมีของน้ำมันดิบชีวภาพ [20] สำหรับการใช้วัตถุดิบที่แตกต่างกันก็จะส่งผลให้สมบัติของน้ำมันดิบชีวภาพที่ได้แตกต่างกันเช่นเดียวกัน ดังแสดงในตารางที่ 2.2 ซึ่งจะแสดงค่าความหนาแน่น ความหนืด อัตราส่วนไฮโดรเจนต่อคาร์บอน (H/C) และอัตราส่วนคาร์บอนต่อออกซิเจน (O/C)

ตารางที่ 2.2 สมบัติทางกายภาพและทางเคมีของน้ำมันดิบชีวภาพที่ได้จากลิกวิแฟกชันของชีวมวลชนิดต่างๆ [14]

ชนิดของชีวมวล	ชีวมวล	ความหนืด (เซนติพอยซ์)	ความหนาแน่น (กิโลกรัม/ลิตร)	ค่าความร้อน การเผาไหม้ สูงสุด (เมกะจูล/กิโลกรัม)	อัตราส่วนไฮโดรเจนต่อคาร์บอน (H/C)	อัตราส่วนคาร์บอนต่อออกซิเจน (O/C)
ชีวมวล	Beech wood	-	1.1	35	1.11	0.16
	Bagasse	$6.7 \times 10^5$	-	31	1.12	0.21
	Coconut husk	$1.3 \times 10^6$	-	30	1.00	0.21
	Corn stalk	$1.6 \times 10^6$	-	30	1.01	0.21
	Garbage	53,000	-	36	1.48	0.13
สาหร่าย	<i>Dunaliella tertiolecta</i>	15-330 ที่ 50 องศาเซลเซียส	-	36	1.36	0.09
	<i>Botryococcus braunii</i>	64-160 ที่ 50 องศาเซลเซียส	-	48	2.42	0.02
	<i>Spirulina platensis</i>	189.80 ที่ 40 องศาเซลเซียส	0.97	34	1.44	0.1
	<i>Scenedesmus</i> sp.	3.27 ที่ 25 องศาเซลเซียส	0.97-1.04	30	1.60	0.1
เชื้อเพลิง	น้ำมันดีเซล	1.1-3.5 ที่ 40 องศาเซลเซียส	0.85	45.1	1.79	0
	ไบโอดีเซล	1.7 -5.3 ที่ 40 องศาเซลเซียส	0.88	40.5	1.87	0.11

## 2.6.1 สมบัติทางกายภาพ

### 2.6.1.1 ความหนืด

ความหนืดของน้ำมันดิบชีวภาพมีความสัมพันธ์กับโครงสร้างทางเคมีของสารประกอบอินทรีย์ภายในน้ำมันดิบชีวภาพ โดยสารประกอบไฮโดรคาร์บอนโซ่ตรงมีความหนืดที่สูงกว่าสารประกอบไฮโดรคาร์บอนโซ่กิ่ง ส่วนสารประกอบไฮโดรคาร์บอนประเภทแอลกอฮอล์หรือกรดอินทรีย์จะส่งผลต่อความหนืดมากกว่าสารประกอบประเภทเอสเทอร์ และคีโตน ซึ่งความหนืดของน้ำมันดิบชีวภาพอยู่ในช่วงกว้างขึ้นกับชนิดของชีวมวลและภาวะการผลิต แต่ข้อเสียของน้ำมันดิบชีวภาพนั้น เมื่อเก็บไว้หรือใช้ที่อุณหภูมิสูง ค่าความหนืดจะสูงขึ้นตามเวลาและเป็นผลมาจากสารประกอบของน้ำมันดิบชีวภาพเกิดปฏิกิริยาทางเคมีระหว่างกันและเกิดการรวมตัวกันเป็นโมเลกุลขนาดใหญ่ นอกจากนี้ยังทำปฏิกิริยากับออกซิเจนในอากาศได้ด้วย

### 2.6.1.2 ความหนาแน่น

ความหนาแน่นของน้ำมันเชื้อเพลิงมีความสัมพันธ์กับปริมาณของเชื้อเพลิงที่ใช้ในกระบอกสูบ เนื่องการวัดการฉีดเชื้อเพลิงของเครื่องยนต์จะวัดเป็นปริมาตร ซึ่งเมื่อเพิ่มความหนาแน่นของน้ำมันเชื้อเพลิงจะส่งผลให้พลังงานที่ปล่อยออกมาขณะการเผาไหม้มากตามด้วย [21] นอกจากนี้ความหนาแน่นยังมีความสัมพันธ์กับการเพิ่มขึ้นของปริมาณไนโตรเจนออกไซด์ (NO<sub>x</sub>) [22] และคาร์บอนมอนอกไซด์ ในขณะที่มีการปลดปล่อยไอเสียเกิดขึ้น และความหนาแน่นยังส่งผลต่อค่าความร้อนในการเผาไหม้และค่าซีเทนอีกด้วย [23]

### 2.6.1.3 ค่าความร้อนในการเผาไหม้

ค่าความร้อนในการเผาไหม้ของน้ำมันเป็นเกณฑ์ทั่วไปในการประเมินสำหรับการประสิทธิภาพลิควิฟิเคชันของชีวมวลชนิดต่างๆ โดยค่าความร้อนในการเผาไหม้เป็นค่าที่แสดงถึงปริมาณพลังงานในการเผาไหม้ของน้ำมันดิบชีวภาพ ซึ่งสามารถนำไปใช้ในการประเมินประสิทธิภาพของการแปรรูปชีวมวลเป็นเชื้อเพลิงได้ เราสามารถแบ่งค่าความร้อนออกเป็น 2 ประเภทคือ ค่าความร้อนสูงและค่าความร้อนต่ำ ซึ่งค่าความร้อนสูงเป็นค่าที่วัดได้โดย รวมความร้อนที่เกิดขึ้นจากการกลั่นตัวของไอน้ำเข้าด้วย เมื่อพูดถึงค่าความร้อนของเชื้อเพลิงที่ใช้ในการเผาไหม้ในเครื่องยนต์ จะนำค่าความร้อนต่ำมาใช้ เนื่องจากไม่มีการกลั่นตัว ของไอน้ำในท้องเผาไหม้ของเครื่องยนต์ ส่วนค่าความร้อนต่ำ เป็นค่าความร้อนที่ให้ออกมาหลังการเผาไหม้สมบูรณ์เมื่อน้ำที่อยู่ในเชื้อเพลิงและที่เกิดจากผลผลิตการเผาไหม้อยู่ในสถานะไอ



## 2.6.2 สมบัติทางเคมี

### 2.6.2.1 ปริมาณออกซิเจน

ปริมาณออกซิเจนของน้ำมันดิบชีวภาพจะมากหรือน้อยขึ้นอยู่กับปฏิกิริยา ดีพอลิเมอไรเซชันขององค์ประกอบของชีวมวล ได้แก่ เซลลูโลส ลิกนิน และเฮมิเซลลูโลส โดยสารประกอบอินทรีย์ที่มีออกซิเจนเป็นองค์ประกอบจะอยู่ในรูปของกรดอินทรีย์ แอลกอฮอล์ คีโตน แอลดีไฮด์ น้ำตาล ฟิวแรน ฟีนอล และอื่นๆ [13] โคนในกระบวนการกลั่นลำดับส่วนของน้ำมันดิบออกซิเจนในระบบจะถูกนำออกไปเพื่อป้องกันตัวเร่งปฏิกิริยาเกิดการเสื่อมประสิทธิภาพในระหว่างกระบวนการรีฟอร์มมิ่ง

### 2.6.2.2 ปริมาณไนโตรเจน

โดยปกติน้ำมันดิบชีวภาพจากไฮโดรเทอร์มอลลิควิเดชันของชีวมวล จะมีปริมาณไนโตรเจนต่ำไม่เกินร้อยละ 2 โดยน้ำหนัก อย่างไรก็ตามน้ำมันดิบชีวภาพจากไฮโดรเทอร์มอลลิควิเดชันของกากของเสียจากการบำบัดน้ำเสีย และสาหร่ายอาจมีปริมาณไนโตรเจนเป็นองค์ประกอบถึงร้อยละ 10 โดยน้ำหนัก เนื่องจากในวัตถุดิบมีโปรตีนเป็นองค์ประกอบเป็นจำนวนมาก

### 2.6.2.3 ปริมาณซัลเฟอร์

ปริมาณซัลเฟอร์ในน้ำมันเชื้อเพลิงจะถูกควบคุม อันเนื่องมาจากเมื่อเกิดการเผาไหม้ น้ำมันเชื้อเพลิง ซัลเฟอร์ในระบบจะเปลี่ยนเป็นซัลเฟอร์ออกไซด์ และอนุภาคซัลเฟขนาดเล็ก ยิ่งไปกว่านั้นการเพิ่มขึ้นของปริมาณซัลเฟอร์ยังสามารถทำให้เกิดการสึกหรอของอุปกรณ์การเก็บและกระบอกสูบได้ โดยปริมาณซัลเฟอร์ในน้ำมันดีเซลและน้ำมันไบโอดีเซลตามมาตรฐานไม่ควรเกิน 15 พีพีเอ็ม

ชีวมวลและสาหร่ายมีปริมาณซัลเฟอร์น้อย เช่นเดียวกับน้ำมันดิบชีวภาพมีปริมาณซัลเฟอร์อยู่ระหว่างร้อยละ 0.1 - 1.3 โดยน้ำหนัก แต่จะพบว่ากากของแข็งจะมีปริมาณซัลเฟอร์ที่สูงกว่าน้ำมันดิบชีวภาพ

### 2.6.2.4 องค์ประกอบทางเคมี

โดยทั่วไปน้ำมันดีเซลประกอบไปด้วยสารประกอบแอลเคน แอลคีน และอะโรเมติกส์ ในขณะที่ไบโอดีเซลประกอบไปด้วยสารประกอบที่มีปริมาณออกซิเจนสูง เช่นกรดไขมัน ส่วนน้ำมันดิบ

ชีวภาพจะประกอบไปด้วยส่วนผสมที่ซับซ้อนของสารประกอบอินทรีย์ อะลิฟาติกส์ น้ำตาล โอลิโกเมอร์ และสารประกอบไนโตรเจน ดังแสดงในตารางที่ 2.3

**ตารางที่ 2.3** องค์ประกอบทางเคมีน้ำมันดิบชีวภาพจากไฮโดรเทอร์มัลลิควิแพกซ์

Main components	Area % *ranges
Phenolics	6 - 65
Esters	2 - 44
Aromatics and heterocyclics	6 - 35
Aldehydes	0 - 18
Carboxylic acids	2 - 40
Ketones	0 - 38
Alkenes	9 - 13
Nitrogenates	12 - 23

การศึกษาผลองค์ประกอบทางกายภาพน้ำมันดีเซลและน้ำมันไบโอดีเซลได้รับการศึกษามาก่อนแล้ว ในขณะที่น้ำมันดิบชีวภาพยังไม่ค่อยได้รับความสนใจ ตารางที่ 2.4 แสดงสมบัติขององค์ประกอบทางเคมีของน้ำมันดีเซล โดยสารประกอบสายโซ่ยาวและกรดไขมันที่ไม่อิ่มตัวจะส่งผลต่อสมบัติต่างๆของน้ำมันดีเซล ถ้าความยาวสายโซ่เพิ่มขึ้น ทำให้ค่าซีเทน ค่าพลังงาน และความหนืดเพิ่มขึ้น ในขณะที่ปริมาณกรดไขมันที่เพิ่มขึ้นจะลดความหนืดและค่าซีเทนลง แต่จะเพิ่มความหนาแน่นและค่าพลังงานในการเผาไหม้ขึ้น ซึ่งสมบัติต่างๆ เหล่านี้สามารถนำไปประยุกต์และอธิบายสมบัติของน้ำมันดิบชีวภาพได้

**ตารางที่ 2.4** องค์ประกอบทางเคมีที่ส่งผลต่อสมบัติของน้ำมันดีเซล

Group	Ignition Quality	Heating Value	Density
n-Alkanes	Good	Low	Low
Isoalkanes	Low	Low	Low
Alkenes	Low	Low	Low
Cycloalkanes	Moderate	Moderate	Moderate
Aromatics	Poor	High	High

## 2.7 กระบวนการอัปเกรดน้ำมันดิบชีวภาพ (Upgrading process)

เนื่องจากความคล้ายกันของของกระบวนการไพโรไลซิสและไฮโดรเทอร์มัลลิควิแพคชัน ทำให้การอัปเกรดน้ำมันดิบชีวภาพนี้ได้รับแรงบันดาลใจจากการอัปเกรดน้ำมันที่ได้จากไพโรไลซิส ซึ่งมีการศึกษามากแล้ว

### 2.7.1 กระบวนการแยก (Separation)

โดยปกติผลิตภัณฑ์จากไฮโดรเทอร์มัลลิควิแพคชันจะประกอบไปด้วย แก๊ส ส่วนของน้ำมัน ส่วนของน้ำมันที่ละลายน้ำ และกากของแข็ง ซึ่งน้ำมันจากไฮโดรเทอร์มัลลิควิแพคชันและไพโรไลซิสมีการใช้วิธีการแยกที่หลากหลาย เพื่อแยกน้ำที่เป็นองค์ประกอบ และนำไปวิเคราะห์สมบัติทางเคมีและกายภาพต่อไป

#### 2.7.1 1 การสกัดด้วยตัวทำละลาย (Solvent Extraction)

การเติมตัวทำละลายลงไปจะสามารถช่วยเพิ่มประสิทธิภาพในการแยกและการสกัดได้ โดยผลิตภัณฑ์ของเหลวจะสามารถแยกออกเป็นสองส่วนคือ ส่วนที่ละลายน้ำและส่วนของน้ำมัน วิธีนี้ทำให้ได้ผลิตภัณฑ์น้ำมันที่มีปริมาณน้ำเป็นองค์ประกอบไม่เกินร้อยละ 5 โดยน้ำหนัก

ความเป็นขั้วของตัวทำละลายเป็นปัจจัยที่สำคัญในการพิจารณาเลือกใช้ตัวทำละลายที่เหมาะสม เนื่องจากภายในน้ำมันดิบชีวภาพนั้นมีองค์ประกอบที่มีความเป็นขั้วอยู่ จากงานวิจัยของ Garcia-Perez et al. (2007) เป็นการผลิตน้ำมันจากการไพโรไลซิสขานอ้อย ที่มีการเลือกใช้ตัวทำละลายในการสกัดต่างกัน โดยตัวทำละลายที่เลือกใช้ได้แก่ เพนเทน เบนซิน ไดคลอโรมีเทน เอทิลอะซีเตทและเมทานอล พบว่า การใช้ตัวทำละลายไดคลอโรมีเทนและเมทานอลให้ร้อยละผลได้ของน้ำมันมากที่สุด อันเนื่องมาจากความเป็นขั้วที่สูงขององค์ประกอบของน้ำมันชีวภาพ ส่วนใช้เอทิลอะซีเตทสามารถแยกเศษส่วนที่เป็นสารประกอบพินอลจากน้ำมันชีวภาพได้

การศึกษาลิควิแพคชันของชีวมวลมีการใช้ตัวทำละลายในการสกัดเพื่อแยกส่วนของน้ำมันออกได้แก่ อะซิโตน [3] เตตระไฮโดรฟูแรน [24] เอทานอล [25] คลอโรโรฟอร์ม [26] หรือไดคลอโรมีเทน (DCM) [27]

ส่วนน้ำมันดิบชีวภาพจากสาหร่ายน้ำมันจะประกอบไปด้วยสารประกอบประเภทแอลเคน ซึ่งการเลือกใช้ตัวทำละลายที่ไม่มีขั้วจะมีประสิทธิภาพในการสกัดที่ดีกว่าตัวทำละลายที่ไม่มีขั้ว จากการศึกษาของ Valdez และคณะ [28] เป็นการผลิตน้ำมันดิบชีวภาพจากสาหร่าย โดยมีการเลือกใช้ตัวทำละลายที่ไม่มีขั้วและมีขั้วในการสกัดส่วนของน้ำมัน ได้แก่ เฮกซะเดคเคน เดคเคน

เฮกเซนและไซโคเฮกเซน ส่วนตัวทำละลายที่มีขี้ผึ้งได้แก่ เมทอกซีไซโคลเพนเทน ไดคลอโรมีเทน และ คลอโรฟอร์ม พบว่า ร้อยละผลได้ของน้ำมันดิบชีวภาพมากที่สุด เมื่อใช้ตัวทำละลายที่ไม่มีขี้ผึ้ง เนื่องจากผลิตภัณฑ์น้ำมันมีความเป็นขี้ผึ้งเช่นเดียวกับตัวทำละลายในการสกัดแยก ตารางที่ 2.5 แสดงร้อยละผลได้ของส่วนของผลิตภัณฑ์น้ำมันจาก ไฮโดรเทอร์มัลลิควิแพคชันชีวมวลชนิดต่างๆ โดยไม่มีการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา และมีการสกัดแยกผลิตภัณฑ์น้ำมันโดยใช้ตัวทำละลายประเภทต่างๆ

**ตารางที่ 2.5** แสดงร้อยละผลได้ของส่วนของผลิตภัณฑ์น้ำมันจาก HTL จากชีวมวลชนิด ต่างๆ โดยไม่มีการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา และมีการสกัดแยกผลิตภัณฑ์น้ำมันโดยใช้ตัวทำละลายประเภทต่างๆ

ชีวมวล	ตัวทำละลายในการสกัด	ร้อยละผลได้ของน้ำมันดิบชีวภาพ (โดยน้ำหนัก)	แหล่งที่มา
ซังข้าวโพด	อะซีโตน	76	[29]
รำมะพร้าว	อะซีโตน	28	[30]
ชานอ้อย	อะซีโตน	59	[31]
		31	[24]
มูลวัว	ไดโครโรมีเทน	49	[27]
ไม้ไซเปรส	ไดเอทิลอีเทอร์	15	[32]
สาหร่าย <i>Dunaliella tertiolecta</i> cake	คลอโรฟอร์ม	22	[26]
รำข้าว	ไดเอทิลอีเทอร์	1.7	[30]
	อะซีโตน	29	[24]
ฟางข้าว	อะซีโตน	23	[24]
	เตตระไฮโดรฟูแรน	40	[33]
กากชา	อะซีโตน	23	[34]
สาหร่าย <i>Ulva ohnoi</i> microalgae	ไดโครโรมีเทน	30	[35]

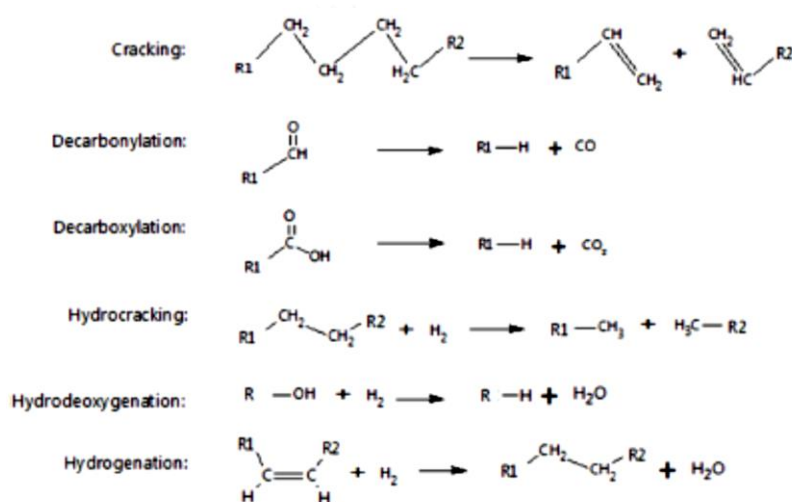
### 2.7.1.2 การกลั่น (Distillation)

การกลั่นเป็นการทำสารให้บริสุทธิ์ โดยอาศัยหลักความแตกต่างของความดันไอของสารในของผสม โดยของเหลวเมื่อรับพลังงานความร้อนโมเลกุลจะสั่นสะเทือนและทำลายแรงดึงดูดระหว่างโมเลกุล สารจึงกลายเป็นไอได้ ไอที่เกิดขึ้นจะทำให้เกิดความดันที่เรียกว่า “ความดันไอ” (Vapor pressure) เมื่อความดันไอของเหลว เท่ากับความดันบรรยากาศเหนือของเหลวนั้นพอดีของเหลวจะเดือด จุดเดือดของของเหลวใดๆ จึงเป็นอุณหภูมิที่ของเหลวและไออยู่ในสภาวะสมดุล โดยปกติการวัดจุดเดือดจะวัดเมื่อของเหลวมีความดันไอเท่ากับ 1 บรรยากาศ หรือ 760 ทอร์ (1 torr = 1 mm Hg) จุดเดือดนี้จะเรียกว่าจุดเดือดปกติ นอกจากแยกของเหลวออกจากของเหลว การกลั่นยังสามารถใช้ในการแยกของแข็งออกจากของแข็งได้ ของเหลวที่มีจุดเดือดต่ำกว่าจะกลั่นแยกตัวออกมาก่อน โดยของเหลวจะเดือดกลายเป็นไอ แล้วแยกไอนั้นควบแน่นกลับมาเป็นของเหลวไหลลงในภาชนะอีกใบหนึ่ง การเก็บของเหลวก็จะเก็บไว้ตามแต่ละจุดเดือดของของเหลวแต่ละตัวในของผสม มีลักษณะตามแบบอย่างต่อเนื่องใน การกลั่นลำดับส่วนเป็นการกลั่นเพื่อแยกสารที่ระเหยง่ายออกจากสารที่ระเหยยาก ส่วนมากจะเป็นการแยกสารตั้งแต่สองชนิดขึ้นไปซึ่งผสมกันเป็นเนื้อเดียวและมีจุดเดือดที่ต่างกันหลักการนี้ใช้ในอุตสาหกรรมการกลั่นน้ำมัน petroleum ซึ่งเป็นส่วนผสมของ hydrocarbons ส่วนการกลั่นแบบสุญญากาศเป็นการกลั่นของเหลวผสมภายใต้สภาวะลดความดัน จะทำให้สารนั้นระเหยและเดือดที่อุณหภูมิต่ำได้ โดยทั่วไปเมื่อลดความดันจะทำให้เกิดผลต่างอุณหภูมิสูงกว่าเมื่อเพิ่มความดันเทียบกับความดันที่เปลี่ยนไปเท่ากัน อย่างไรก็ตาม ปรากฏการณ์นี้หมายความว่าหากเกิดการเปลี่ยนแปลงความดันเพียงเล็กน้อย จะมีผลกระทบต่อประสิทธิภาพในการแยกสารอย่างมาก ดังนั้นจึงต้องมีมาตรการลดความดันสูญเสียที่แต่ละชั้นของหอกลั่นและในท่อให้น้อยลง จากการศึกษาองค์ประกอบของน้ำมันจากการไพโรไลซิส โดยการใช้การกลั่นแบบสุญญากาศช่วงของอุณหภูมิที่แตกต่างกันสามารถทำให้น้ำมันชีวภาพเกิดการแตกตัวและพอลิเมอร์ไรเซชันได้ เมื่อใช้การกลั่นแบบสุญญากาศ ส่วนของน้ำมันที่มีจุดเดือดต่ำกว่าจะแยกตัวออกมาก่อนน้ำมันที่จุดเดือดสูง ทำให้ผลิตภัณฑ์น้ำมันเกิดการสลายตัวด้วยความร้อนน้อยเมื่อถึงอุณหภูมิที่กำหนด

### 2.7.2 กระบวนการไฮโดรจิเนชัน (Hydrogenation)

ปริมาณของไฮโดรเจนและออกซิเจนในน้ำมันดิบชีวภาพมีความเกี่ยวข้องกับค่าพลังงานความร้อนของน้ำมันดิบชีวภาพ ดังนั้นการปรับปรุงค่าพลังงานความร้อนคือการเพิ่มปริมาณไฮโดรเจนและลดปริมาณออกซิเจนในน้ำมันดิบชีวภาพลง ไฮโดรจิเนชันเป็นกระบวนการที่ใช้ในโรงกลั่นน้ำมันปิโตรเลียมเพื่อเพิ่มความอิ่มตัวของสารประกอบไฮโดรคาร์บอนและสามารถกำจัดกำมะถัน ไนโตรเจน และออกซิเจนออกไป ซึ่งกระบวนการนี้มีความสำคัญเนื่องจากเป็นกระบวนการป้องกันการเสื่อมสภาพของถังแรงปฏิบัติการ ป้องกันการเกิดโคค และปรับปรุงคุณภาพของน้ำมันดิบชีวภาพ

ปัญหาหนึ่งคือความไม่เสถียรของผลิตภัณฑ์น้ำมันจากไพโรไลซิสและไฮโดรเทอร์มัลลิควิแพคชัน อันเนื่องจากการเสื่อมสภาพหรือพอลิเมอร์ไรเซชันของผลิตภัณฑ์ การศึกษาความไม่เสถียรภาพของน้ำมันจากไฮโดรเทอร์มัลลิควิแพคชันของไม้ พบว่าเมื่อเวลาการเก็บน้ำมันที่นานขึ้น ส่งผลให้ความหนืดและปริมาณกากของแข็งมีปริมาณเพิ่มขึ้น เช่นเดียวกับ Jena และคณะ [36] ศึกษาความไม่เสถียรภาพของน้ำมันดิบชีวภาพจากไฮโดรเทอร์มัลลิควิแพคชันของสาหร่าย พบว่า ความหนืดเพิ่มขึ้นถึงร้อยละ 73 เมื่อเวลาผ่านไป 90 วัน อันเนื่องจากการเกิดปฏิกิริยาระหว่าง แอลดีไฮด์และกรดอินทรีย์ ส่งผลให้เกิดสารประกอบที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูงเพิ่มมากขึ้น อันเนื่องมาจากการเกิดพอลิเมอร์ไรเซชันและการรวมตัว วิธีการเติมไฮโดรเจนมีหลากหลายวิธี ดังแสดงอยู่ในรูปที่ 2.12



รูปที่ 2.11 ปฏิกิริยาการเติมไฮโดรเจนและการแตกตัว [37]

## 2.8 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

Liu และ Zhang [38] ศึกษาการแปรรูปไม้สน (pine wood) ให้เป็นของเหลวในตัวทำละลายต่างๆ ได้แก่ น้ำ อะซิโตน และเอทานอล ในช่วงอุณหภูมิ 523-723 เคลวิน ความดันเริ่มต้น 1 เมกะปาสคาล ระยะเวลา 20 นาที ผลิตภัณฑ์เหลวและกากของแข็งที่ได้วิเคราะห์ด้วยเครื่อง GC/MS และ FTIR ตามลำดับ พบว่า องค์ประกอบของผลิตภัณฑ์ของเหลวที่ได้ขึ้นกับชนิดของตัวทำละลาย การใช้เอซิโตนเป็นตัวทำละลายได้ 4-เมทิล-1,2-เบนซีนไดออล เป็นองค์ประกอบหลัก ในขณะที่เมื่อใช้เอทานอลเป็นตัวทำละลายได้ผลิตภัณฑ์เป็น 2-เมทอกซี-4-(1-โพรพีนิล)-ฟีนอล และถ้าใช้น้ำได้ผลิตภัณฑ์ที่มีน้ำหนักโมเลกุลแคบกว่า ตัวทำละลายเอซิโตนสามารถให้ร้อยละการเปลี่ยนสูงสุดขณะที่ร้อยละผลได้ของน้ำมันชีวภาพสูงสุดคือร้อยละ 26.5 โดยน้ำหนัก

Cheng และคณะ [39] ศึกษาผลของตัวทำละลายในการแปรรูปไม้สนให้เป็นของเหลวที่ความดันไนโตรเจน 2.0 เมกะปาสคาล ช่วงอุณหภูมิ 200-350 องศาเซลเซียส โดยใช้ตัวทำละลาย ได้แก่ เอทานอล เมทานอล และตัวทำละลายผสม ได้แก่ เอทานอล-น้ำ และเมทานอล-น้ำ ที่ความเข้มข้นต่างๆ พบว่า ที่ภาวะการทดลองเดียวกัน ตัวทำละลายผสมสามารถผลิตน้ำมันชีวภาพได้มากกว่าตัวทำละลายเดี่ยว โดยตัวทำละลายผสมระหว่างเอทานอล-น้ำ ที่ความเข้มข้นเอทานอลร้อยละ 50 โดยน้ำหนัก ณ อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส สามารถผลิตน้ำมันชีวภาพได้สูงสุดถึงร้อยละ 65 และมีร้อยละการเปลี่ยนเท่ากับ 95 นอกจากนี้ยังพบว่ามีผลต่อร้อยละการเปลี่ยนแปลง โดยเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้น ทำให้ได้ร้อยละการเปลี่ยนและร้อยละผลได้ของน้ำมันดิบชีวภาพสูงขึ้น

Chen และคณะ [40] ศึกษาผลของ อุณหภูมิ และอัตราส่วนโดยปริมาตรของน้ำต่อเอทานอล ต่อกระบวนการแปรรูปสาหร่าย (*Dunaliella tertiolecta*) ให้เป็นของเหลว โดยใช้ตัวทำละลายผสมเอทานอลและน้ำภายใต้ภาวะเหนือและใต้จุดวิกฤต พบว่า ที่เวลา 30 นาที อุณหภูมิ 593 เคลวิน และอัตราส่วนโดยน้ำหนักของชีวมวลต่อตัวทำละลาย 1:10 จะได้รับร้อยละการเปลี่ยนสูงสุดเท่ากับ 98.24 ร้อยละผลได้ของน้ำมันชีวภาพเท่ากับ 64.68 ณ ความเข้มข้นเอทานอลร้อยละ 40 โดยปริมาตร และจะพบว่าน้ำมันชีวภาพที่ได้มีสูตรอย่างง่ายคือ  $CH_{1.52}O_{0.14}N_{0.06}$  ซึ่งมีค่าความร้อนเท่ากับ 34.96 เมกะจูลต่อกิโลกรัม

Liu และคณะ [41] ศึกษาการแปรรูปแกลบ (rice husk) ให้เป็นของเหลวในตัวทำละลายต่างๆ ได้แก่ น้ำ เอทานอล และตัวทำละลายผสมเอทานอล-น้ำ ในช่วงอุณหภูมิ 533-613 เคลวิน ความดันเริ่มต้น 30 เมกะปาสคาล ระยะเวลา 20 นาที พบว่า ได้ร้อยละผลได้ของน้ำมันชีวภาพสูงสุดร้อยละ 21.15 เมื่อใช้อัตราส่วนโดยปริมาตรของน้ำและเอทานอล 5:5 อุณหภูมิ 533 เคลวิน นอกจากนี้ยังพบว่าผลิตภัณฑ์น้ำมันชีวภาพที่ได้มีค่าความร้อนเท่ากับ 27.04 เมกะจูลต่อกิโลกรัม ซึ่งใกล้เคียงกับน้ำมันชีวภาพที่ใช้เอทานอลเป็นตัวทำละลาย (27.56 เมกะจูลต่อกิโลกรัม) และจากการวิเคราะห์

องค์ประกอบของน้ำมันชีวภาพด้วยเครื่อง GC/MS พบว่า น้ำมันชีวภาพที่ได้ประกอบไปด้วย สารประกอบฟีนอล แอลเคนโซ่ตรง คีโตน และเอสเทอร์ และความเข้มข้นของสารประกอบ ประเภท ฟีนอลในน้ำมันชีวภาพมีค่าสูงถึงร้อยละ 21.22 เมื่อเปรียบเทียบกับการใช้เอทานอลหรือน้ำเป็นตัวทำละลายเดี่ยวๆ

Zheng และคณะ [42] ศึกษาการแปรรูปชีวมวลได้แก่ ชังข้าวโพด และฟางข้าว ให้เป็น ของเหลวในตัวทำละลายเอทานอลภายใต้ภาวะเหนือและกึ่งจุดวิกฤต พบว่า ร้อยละผลได้ของกาก ของแข็งและน้ำมันที่ละลายน้ำได้จะลดลงเมื่อเวลาการเกิดปฏิกิริยาถึง 60 นาที ในขณะที่ร้อยละผลได้ ของน้ำมันหนักจะเพิ่มขึ้นตลอดระยะเวลาการทดลอง อันเนื่องมาจากการเกิดปฏิกิริยา พอลิเมอร์ไรเซชันและปฏิกิริยาการควบแน่น และจากการวิเคราะห์กากของแข็งและองค์ประกอบของ น้ำมันชีวภาพด้วยเครื่อง FT-IR และ GC-MS ตามลำดับ พบว่า โครงสร้างของเซลลูโลสในกากของแข็ง จะเปลี่ยนแปลงไป หลังจากกระบวนการทำให้เป็นของเหลว องค์ประกอบของน้ำมันชีวภาพที่ได้จะ ประกอบไปด้วย เพอร์ฟูรัล กรดอินทรีย์ ฟิวแรน เอสเทอร์ และอนุพันธ์อื่นๆ ของสารประกอบอินทรีย์





### บทที่ 3

#### เครื่องมือและวิธีการทดลอง

ในงานวิจัยนี้ศึกษาผลของตัวทำละลายผสมระหว่างเอทานอลและน้ำต่อปริมาณและคุณภาพของผลิตภัณฑ์ของเหลวที่ได้จากไฮโดรเทอร์มัลลิกวิพากซ์ของหญ้าเนเปียร์ และศึกษาผลของปัจจัยดำเนินงานที่มีผลต่อการผลิตน้ำมันจากกระบวนการไฮโดรเทอร์มัลลิกวิพากซ์ของหญ้าเนเปียร์

#### 3.1 สารตั้งต้นและสารเคมี

- 1) หญ้าเนเปียร์ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 150-250 ไมโครเมตร
- 2) อะซิโตน
- 3) น้ำปราศจากไอออน
- 4) เอทานอล
- 5) ไนโตรเจน 99.99% จาก บริษัท แพรกซ์แอร์ (ประเทศไทย) จำกัด

#### 3.2 เครื่องมือและอุปกรณ์ในการทดลอง

##### 3.2.1 อุปกรณ์ที่ใช้ในการเตรียมหญ้าเนเปียร์

- 1) เครื่องบดชีวมวลชนิดหยาบ
- 2) เครื่องบดชีวมวลชนิดละเอียด
- 3) ตะแกรงร่อนขนาด 250 และ 150 ไมโครเมตร
- 4) เครื่องเขย่าตะแกรงร่อน (Sieve shaker)

##### 3.2.2 เครื่องปฏิกรณ์แรงดันสูง (High-pressure parr reactor)

เครื่องปฏิกรณ์แรงดันสูง ผลิตโดยบริษัท Parr Instrument Company ดังแสดงในรูปที่ 3.1 ที่มีขนาดปริมาตร 500 มิลลิลิตร ตัวเครื่องทำจากเหล็กกล้าไร้สนิม (Stainless Steel No. 316) ประกอบไปด้วยส่วนให้ความร้อน (Heater) อุปกรณ์ควบคุมอุณหภูมิพร้อมชุดควบคุมอุณหภูมิ (Temperature controller) มาตรวัดความดัน (Pressure gauge) ระบบหล่อเย็น (Cooling system) และอุปกรณ์การกวนซึ่งประกอบด้วยใบกวนพร้อมชุดควบคุมและวัดความเร็วรอบใบกวน

โดยตัวเครื่องและอุปกรณ์ประกอบสามารถทำงานที่อุณหภูมิไม่เกิน 500 องศาเซลเซียส และความดันสูงสุดไม่เกิน 350 บาร์



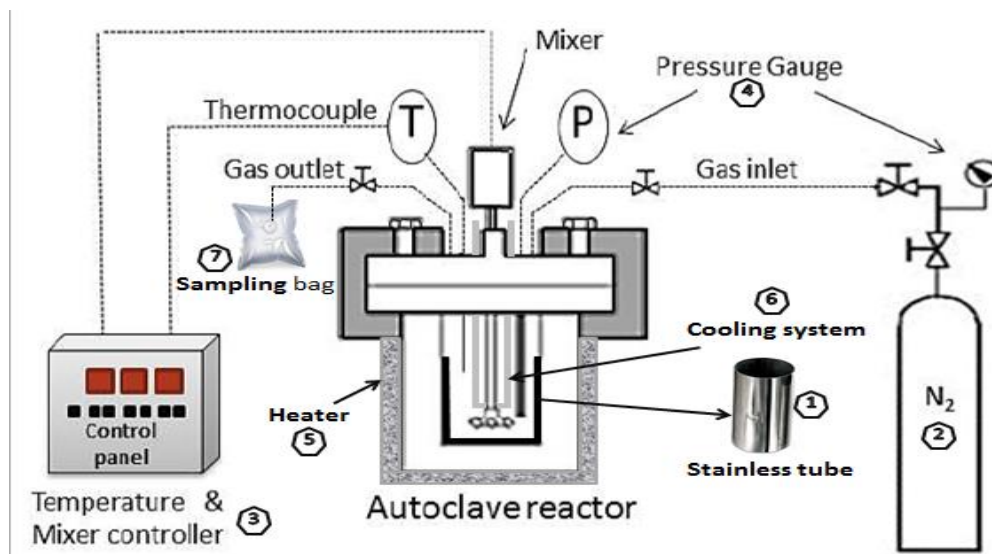
รูปที่ 3.1 เครื่องปฏิกรณ์แรงดันสูง (Parr reactor)

### 3.2.3 แบบจำลองอุปกรณ์ต่างๆ ที่ใช้ในการทดลอง

แบบจำลองอุปกรณ์ต่างๆ ที่ใช้ในการทดลองประกอบไปด้วยส่วนต่างๆ แสดงในรูป

3.2 ประกอบไปด้วย

- 1) ถังย Stainless ขนาด 350 มิลลิลิตร
- 2) ถังแก๊สไนโตรเจน ความบริสุทธิ์ 99.99 เปอร์เซ็นต์
- 3) อุปกรณ์ควบคุมอุณหภูมิพร้อมชุดควบคุมอุณหภูมิ (Temperature & Mixed controller)
- 4) มาตรวัดความดัน (Pressure gauge)
- 5) ระบบให้ความร้อน (Heater)
- 6) ระบบหล่อเย็น (Cooling system)
- 7) ถุงเก็บแก๊สตัวอย่าง (Sampling bag) ขนาด 2 ลิตร



รูปที่ 3.2 แบบจำลองของอุปกรณ์ต่างๆ ที่ใช้ร่วมกับเครื่องปฏิกรณ์

### 3.2.4 อุปกรณ์การกรอง

อุปกรณ์การกรองประกอบด้วยกรวยบุชเนอร์ (Buchner funnel) ขวดกรอง (Suction or filter flask) เครื่องดูดอากาศ (Aspiration) และกระดาษกรอง Whatman เบอร์ 3

ขั้นตอนในการกรอง คือ นำส่วนที่ได้จากเครื่องปฏิกรณ์ (ของแข็งและของเหลว) มาทำการกรองด้วยชุดกรอง ส่วนที่เป็นของแข็งด้านบน ทำการชะล้างด้วยตัวทำละลายอะซิโตน เพื่อเอาส่วนของน้ำมันออกให้หมด นำส่วนของแข็งที่ได้จากการกรองไปทำการอบที่อุณหภูมิ 110 องศาเซลเซียส และนำไปชั่งน้ำหนัก

### 3.2.5 อุปกรณ์และสารเคมีที่ใช้ในการระเหยตัวทำละลาย

- 1) ขวดเก็บสารตัวอย่าง
- 2) อะซิโตน
- 3) เครื่องระเหยแบบหมุน (Rotary evaporator)

ขั้นตอนในการระเหยตัวทำละลายมีหลักการ คือ เทคนิคการระเหยตัวทำละลายในการแยกส่วนที่เป็นตัวทำละลายจากน้ำมันดิบชีวภาพ ในผลิตภัณฑ์ของเหลวที่ได้จากการกรองของแข็ง ออก จากนั้นทำการระเหยตัวทำละลายออกโดยใช้เครื่องระเหยแบบหมุนแสดงในรูปที่ 3.3 ที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส และความดัน -80 มิลลิบาร์ ผลิตภัณฑ์ของเหลวที่ได้แสดงในรูปที่ 3.4



รูปที่ 3.3 เครื่องระเหยแบบหมุน (Rotary evaporator)



รูปที่ 3.4 ผลิตภัณฑ์ของเหลวที่ได้จากกระบวนการระเหยตัวทำละลาย

### 3.2.6 เครื่องวิเคราะห์แบบแยกธาตุ (CHN analyzer)

การวิเคราะห์ธาตุองค์ประกอบคาร์บอน ไฮโดรเจน และไนโตรเจน ในตัวอย่างชีวมวลและน้ำมันดิบชีวภาพ ด้วยเครื่องวิเคราะห์แบบแยกธาตุ ยี่ห้อ Leco รุ่น CHN628 ดังแสดงในรูปที่ 3.5 ผลการวิเคราะห์คิดเป็นร้อยละธาตุองค์ประกอบแต่ละชนิดโดยน้ำหนักของชีวมวลหรือน้ำมันดิบชีวภาพที่ทำการวิเคราะห์



รูปที่ 3.5 เครื่องวิเคราะห์แบบแยกธาตุ (CHN analyzer)

### 3.2.7 เครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี (Gas chromatography)

การวิเคราะห์องค์ประกอบและปริมาณของแก๊สผลิตภัณฑ์จากไฮโดรเทอร์มอลลิควิแฟกชัน ด้วยเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟียี่ห้อ Shimadzu รุ่น GC-2014 ดังแสดงในรูปที่ 3.6 โดยภาพที่ใช้ในการวิเคราะห์ก๊าซผลิตภัณฑ์แสดงในตารางที่ 3.6



รูปที่ 3.6 เครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี (Gas chromatography)

ตารางที่ 3.1 สภาพที่ใช้ในการวิเคราะห์ผลิตภัณฑ์แก๊สด้วยเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี (Gas chromatography)

แก๊สพา (Carrier gas)	แก๊สอาร์กอน (Ar)
ชนิดคอลัมน์	Unibeads C packed column
อุณหภูมิการฉีด (Injector temperature)	120 องศาเซลเซียส
อุณหภูมิคอลัมน์ (Oven column temperature)	50 ถึง 180 องศาเซลเซียส
ระบบตรวจวัด (Detector)	ระบบวัดสภาพการนำความร้อน (TCD)

3.2.8 เครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี-แมสสเปกโทรเมตรี (Gas chromatography-Mass spectrometry)

การวิเคราะห์องค์น้ำมันดิบชีวภาพจากไฮโดรเทอร์มัลลิควิแพกชัน ด้วยเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี-แมสสเปกโทรเมตรี (Gas chromatography-Mass spectrometry) ยี่ห้อ Agilent 7000B ดังแสดงในรูปที่ 3.7 โดยสภาพที่ใช้ในการวิเคราะห์น้ำมันดิบชีวภาพแสดงในตารางที่ 3.2



รูปที่ 3.7 เครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี-แมสสเปกโตรเมตรี  
(Gas chromatography-Mass spectrometry)

ตารางที่ 3.2 สภาวะที่ใช้ในการวิเคราะห์ผลิตภัณฑ์แก๊สด้วยเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี -  
แมสสเปกโตรเมตรี (Gas chromatography-Mass spectrometry)

แก๊สพา (Carrier gas)	แก๊สฮีเลียม (He)
ชนิดคอลัมน์	HP-5MS
อุณหภูมิการฉีด (Injector temperature)	300 องศาเซลเซียส
อุณหภูมิคอลัมน์ (Oven column temperature)	40 ถึง 330 องศาเซลเซียส
อุณหภูมิในการผลิตไอออน (Ion source temperature)	230 องศาเซลเซียส
อัตราการให้ความร้อน	20 องศาเซลเซียส/นาที

### 3.3 ขั้นตอนการดำเนินวิจัย

#### 3.3.1 การเตรียมหญ้าเนเปียร์

นำหญ้าเนเปียร์มาบดและคัดขนาดหญ้าเนเปียร์ให้มีขนาด 150 ถึง 250 ไมโครเมตร ด้วยเครื่องเขย่าตะแกรงร่อน จากนั้นนำหญ้าเนเปียร์ที่ได้ไปอบที่อุณหภูมิ 110 องศาเซลเซียส เพื่อไล่ความชื้นจากชีวมวล เป็นเวลา 12 ชั่วโมง

#### 3.3.2 การวิเคราะห์สมบัติของหญ้าเนเปียร์

3.3.2.1 การวิเคราะห์แบบประมาณ (Proximate analysis) ได้แก่ ปริมาณความชื้น ปริมาณสารระเหย วิเคราะห์ตามมาตรฐาน ASTM E871-82 ส่วนการหาปริมาณเถ้าวิเคราะห์ตามมาตรฐาน ASTM D1102-84

3.3.2.2 การวิเคราะห์แบบแยกธาตุ (Ultimate analysis) ได้แก่ การวิเคราะห์หาปริมาณคาร์บอน ไฮโดรเจน และไนโตรเจน โดยเครื่อง CHN analysis

#### 3.3.3 กระบวนการไฮโดรเทอร์มัลลิกวิแฟกชัน

3.3.3.1 ชั่งหญ้าเนเปียร์ปริมาณ 20 กรัม ผสมกับตัวทำละลาย (น้ำและเอทานอล) โดยใช้อัตราส่วนโดยน้ำหนักของหญ้าเนเปียร์ต่อตัวทำละลายเท่ากับ 1 ต่อ 10 กรัมต่อมิลลิลิตร และความเข้มข้นโดยปริมาตรของเอทานอลเท่ากับ 0 25 50 75 และ 100 โดยปริมาตร จากนั้นนำไปใส่ในเครื่องปฏิกรณ์

3.3.3.2 ทำการประกอบเครื่องปฏิกรณ์ แล้วไล่อากาศที่ค้างค้ำหรือแก๊สปนเปื้อนภายในเครื่องปฏิกรณ์ด้วยการอัดแก๊สไนโตรเจน 10 บาร์ เป็นจำนวน 3 ครั้ง ต่อมาทำการอัดความดันแก๊สไนโตรเจนเริ่มต้น 10 บาร์ จากนั้นให้ความร้อนแก่เครื่องปฏิกรณ์จนถึงอุณหภูมิที่กำหนดระหว่าง 275 และ 350 องศาเซลเซียส กำหนดค่าความเร็วรอบใบกวน 300 รอบต่อนาที และเวลาที่ใช้ทำปฏิกิริยา 60 นาที โดยเริ่มนับเวลาที่อุณหภูมิในเครื่องปฏิกรณ์ถึงค่าอุณหภูมิที่กำหนด

3.3.3.3 เมื่อครบเวลาในการทำปฏิกิริยา ทำการลดอุณหภูมิภายในเครื่องปฏิกรณ์จนถึงอุณหภูมิ 35 องศาเซลเซียส

3.3.3.4 เก็บตัวอย่างผลิตภัณฑ์แก๊สด้วยถุงเก็บก๊าซตัวอย่างขนาด 2 ลิตร และนำไปวิเคราะห์องค์ประกอบของแก๊สด้วยเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี (Gas chromatography)

3.3.3.5 นำส่วนที่ได้จากเครื่องปฏิกรณ์ (ของแข็งและของเหลว) มาทำการกรองด้วยชุดกรอง โดยใช้กระดาษกรอง Whatman เบอร์ 3 ส่วนที่เป็นของแข็งด้านบน ทำการชะล้างด้วยตัว



ทำละลายอะซิโตน เพื่อเอาส่วนของน้ำมันออกให้หมด นำส่วนของแข็งที่ได้จากการกรองไปทำการอบที่อุณหภูมิ 110 องศาเซลเซียส เป็นระยะเวลา 12 ชั่วโมง และนำไปชั่งน้ำหนักเพื่อไปคำนวณร้อยละโดยน้ำหนักของถ่านชาร์ที่ได้

**3.3.3.6** นำผลิตภัณฑ์ของเหลวที่ได้มาทำการระเหยตัวทำละลายออกได้แก่ เอทานอล น้ำ และอะซิโตน โดยการใช้เครื่องระเหยแบบหมุนที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส และความดัน -80 มิลลิบาร์ สุดท้ายจะได้ผลิตภัณฑ์ของเหลวสีดำที่ได้เรียกว่า น้ำมันดิบชีวภาพ

**3.3.3.7** ชั่งน้ำมันดิบชีวภาพที่ได้ และนำไปคำนวณหาร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์ และนำผลิตภัณฑ์น้ำมันไปวิเคราะห์แบบแยกธาตุ และองค์ประกอบของน้ำมันด้วยเครื่อง CHN analyzer และ GC-MS ตามลำดับ

การศึกษาการทำไฮโดรเทอร์มัลลิควิฟลายชันของหญ้าเนเปียร์ในตัวทำละลายร่วมเอทานอลและน้ำ มีตัวแปรที่ศึกษา ดังนี้

ก. อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา (275 300 325 และ 350 องศาเซลเซียส)

ชั่งหญ้าเนเปียร์ 20 กรัม โดยใช้ความดันไนโตรเจนเริ่มต้น 10 บาร์ ปริมาตรของตัวทำละลาย 200 มิลลิลิตร (อัตราส่วนหญ้าเนเปียร์ต่อตัวทำละลาย 1:10 กรัมต่อมิลลิลิตร) ความเร็วรอบไบกวน 300 รอบต่อนาที เวลาในการเกิดปฏิกิริยา 60 นาที และใช้น้ำเป็นตัวทำละลาย

ข. ความดันไนโตรเจนเริ่มต้น (10 และ 20 บาร์)

ชั่งหญ้าเนเปียร์ 20 กรัม โดยใช้ปริมาตรของตัวทำละลาย 200 มิลลิลิตร (อัตราส่วนหญ้าเนเปียร์ต่อตัวทำละลาย 1:10 กรัมต่อมิลลิลิตร) ความเร็วรอบไบกวน 300 รอบต่อนาที เวลาในการเกิดปฏิกิริยา 60 นาที ทำการทดลองที่อุณหภูมิ 300 325 และ 350 องศาเซลเซียส โดยใช้น้ำเป็นตัวทำละลาย

ค. ความเร็วรอบไบกวน (300 400 และ 500 รอบต่อนาที)

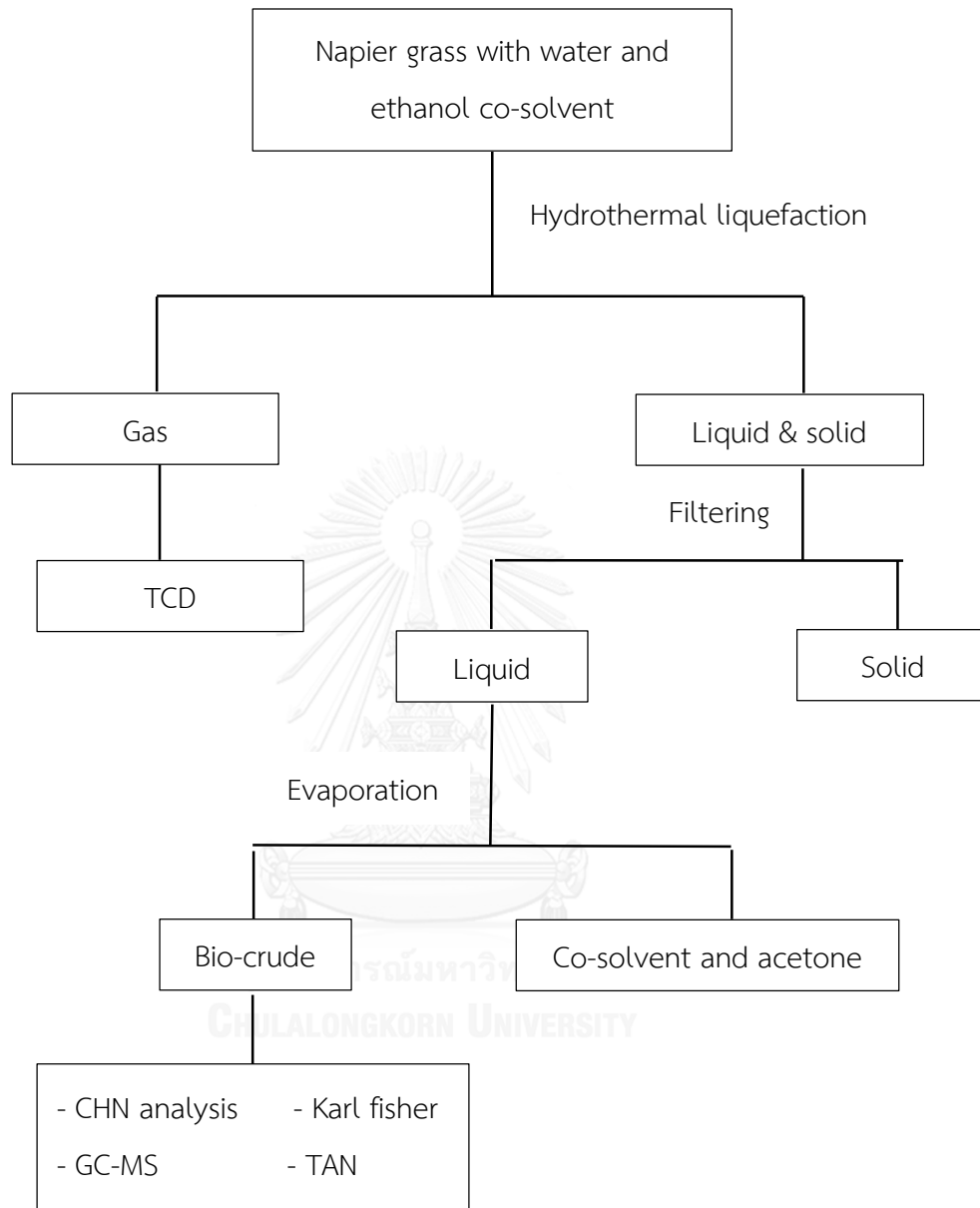
ทำการทดลองโดยใช้ความเข้มข้นของเอทานอลเท่ากับ 25 โดยปริมาตร แล้วชั่งหญ้าเนเปียร์ 20 กรัม ปริมาตรของตัวทำละลาย 200 มิลลิลิตร (อัตราส่วนหญ้าเนเปียร์ต่อตัวทำละลาย 1:10 กรัมต่อมิลลิลิตร) เวลาในการเกิดปฏิกิริยา 60 นาที และความดันไนโตรเจนเริ่มต้น 20 บาร์

ง. ความเข้มข้นของเอทานอล (0 25 50 75 และ 100 โดยปริมาตร)

ทำการทดลองที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส โดยซึ่งหญ้าเนเปียร์ 20 กรัม ความดันไนโตรเจนเริ่มต้น 10 และ 20 บาร์ ปริมาตรของตัวทำละลาย 200 มิลลิลิตร (อัตราส่วนหญ้าเนเปียร์ต่อตัวทำละลาย 1:10 กรัมต่อมิลลิลิตร) ความเร็วรอบใบกวน 300 รอบต่อนาที และเวลาในการเกิดปฏิกิริยา 60 นาที

การศึกษาการทำไฮโดรเทอร์มอลลิควิแฟกชันของหญ้าเนเปียร์ในตัวทำละลายร่วมเอทานอลและน้ำ ที่ภาวะการทดลองแตกต่างกัน การคำนวณผลิตภัณฑ์ต่างๆ ได้ดังนี้

- น้ำมันดิบชีวภาพ (Bio-crude) คำนวณจากผลิตภัณฑ์น้ำมันที่ได้จากการระเหยตัวทำละลายออกส่วนด้วยน้ำหนักของหญ้าเนเปียร์ที่ปราศจากความชื้นและเถ้า
- กากของแข็ง (Solid residue) คำนวณจากน้ำหนักผลิตภัณฑ์ของแข็งหลังจากการอบไล่ความชื้นออกส่วนด้วยน้ำหนักของหญ้าเนเปียร์ที่ปราศจากความชื้นและเถ้า
- ผลิตภัณฑ์แก๊ส (gas) คำนวณจากผลิตภัณฑ์แก๊สจากการวิเคราะห์ด้วยเครื่อง GC ส่วนด้วยน้ำหนักของหญ้าเนเปียร์ที่ปราศจากความชื้นและเถ้า
- ผลิตภัณฑ์ที่สูญหายและอื่นๆ คำนวณจาก 100 ลบด้วยน้ำมันดิบชีวภาพ กากของแข็ง และผลิตภัณฑ์แก๊ส



รูปที่ 3.8 แผนผังขั้นตอนการทดลอง

## บทที่ 4

### ผลการทดลองและอภิปรายผลการทดลอง

ในงานวิจัยนี้ศึกษาผลของตัวทำละลายผสมระหว่างเอทานอลและน้ำต่อปริมาณและคุณภาพของผลิตภัณฑ์ของเหลวที่ได้จากไฮโดรเทอร์มัลลิควิแพกชันของหญ้าเนเปียร์ภายใต้เครื่องปฏิกรณ์แรงดันสูง และศึกษาผลของปัจจัยดำเนินงานต่างๆ ได้แก่ อุณหภูมิ อัตราส่วนตัวทำละลายเอทานอลและน้ำ ความดันไนโตรเจนเริ่มต้น และความเร็วยวอบ ที่มีผลต่อการผลิตน้ำมันดิบชีวภาพจากกระบวนการไฮโดรเทอร์มัลลิควิแพกชันของหญ้าเนเปียร์ โดยผลิตภัณฑ์ของเหลวนำไปวิเคราะห์หาองค์ประกอบทางเคมีโดยเทคนิคการวิเคราะห์แบบแยกธาตุ (CHN analysis) และแก๊สโครมาโทกราฟี-แมสสเปกโตรเมตรี (GC-MS) ส่วนการวิเคราะห์องค์ประกอบผลิตภัณฑ์แก๊สด้วยเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี (GC) ซึ่งสามารถแบ่งผลการทดลองออกได้เป็น 6 ส่วนดังนี้

- การวิเคราะห์แบบประมาณ (Proximate analysis) การวิเคราะห์แบบแยกธาตุ (Ultimate analysis) และค่าความร้อน การวิเคราะห์ปริมาณองค์ประกอบทางเคมี และพฤติกรรม การสลายตัวทางความร้อนของหญ้าเนเปียร์
- ผลของอุณหภูมิต่อไฮโดรเทอร์มัลลิควิแพกชันต่อร้อยละผลได้และองค์ประกอบของผลิตภัณฑ์ของเหลว
- ผลของความดันไนโตรเจนเริ่มต้นต่อไฮโดรเทอร์มัลลิควิแพกชันต่อร้อยละผลได้และองค์ประกอบของผลิตภัณฑ์ของเหลว
- ผลของความเร็วยวอบใบบวนต่อไฮโดรเทอร์มัลลิควิแพกชันต่อร้อยละผลได้และองค์ประกอบของผลิตภัณฑ์ของเหลว
- ผลของอัตราส่วนตัวทำละลายเอทานอลต่อน้ำทำละลายต่อไฮโดรเทอร์มัลลิควิแพกชัน ความดันไนโตรเจนเริ่มต้น 10 บาร์ และความดันไนโตรเจนเริ่มต้น 20 บาร์ ต่อร้อยละผลได้และองค์ประกอบของผลิตภัณฑ์ของเหลว
- ผลของการวิเคราะห์หาองค์ประกอบผลิตภัณฑ์น้ำมันดิบชีวภาพด้วยเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี-แมสสเปกโตรเมตรี (Gas chromatography – mass spectrometry)

#### 4.1 องค์ประกอบทางเคมีของหญ้าเนเปียร์

##### 4.1.1 การวิเคราะห์แบบประมาณ (Proximate analysis) การวิเคราะห์แบบแยกธาตุ (Ultimate analysis) และค่าความร้อนของหญ้าเนเปียร์

**ตารางที่ 4.1** ผลการวิเคราะห์แบบประมาณ (Proximate analysis) การวิเคราะห์แบบแยกธาตุ (Ultimate analysis) และค่าความร้อนของหญ้าเนเปียร์

การวิเคราะห์แบบประมาณ (ร้อยละโดยน้ำหนัก, as received) <sup>a</sup>	
ความชื้น (Moisture)	6.55
สารระเหย (Volatile matter)	62.28
คาร์บอนคงตัว (Fixed carbon) <sup>b</sup>	22.96
เถ้า (Ash)	8.21
การวิเคราะห์แบบแยกธาตุ (ร้อยละโดยน้ำหนัก, dry ash free) <sup>c</sup>	
คาร์บอน (C)	44.18
ไฮโดรเจน (H)	5.70
ออกซิเจน (O) <sup>d</sup>	49.54
ไนโตรเจน (N)	0.58
อัตราส่วนออกซิเจนและคาร์บอน	1.12
ค่าความร้อน (เมกะจูล/กิโลกรัม) <sup>f</sup>	
	13.4

a = ร้อยละน้ำหนักโดยมวลที่ได้จากการวิเคราะห์โดยตรง

b = 100 - ผลรวมขององค์ประกอบแต่ละชนิดยกเว้นคาร์บอนคงตัว

c = ร้อยละน้ำหนักโดยมวลที่ไม่คิดค่าความชื้นและเถ้า

d = 100 - ผลรวมของปริมาณธาตุแต่ละชนิด

f = หาได้จากการวิเคราะห์โดยเครื่องบอมบ์แคลอริมิเตอร์

การวิเคราะห์แบบประมาณ (Proximate analysis) การวิเคราะห์แบบแยกธาตุ (Ultimate analysis) และค่าความร้อนของหญ้าเนเปียร์ แสดงในตารางที่ 4.1 พบว่าหญ้าเนเปียร์ประกอบไปด้วยสารระเหยถึงร้อยละ 62.28 โดยน้ำหนัก และประกอบไปด้วยปริมาณคาร์บอนคงตัวสูงถึงร้อยละ 22.96 โดยน้ำหนัก เมื่อพิจารณาองค์ประกอบธาตุ พบว่าหญ้าเนเปียร์มีอัตราส่วนออกซิเจนต่อคาร์บอนเท่ากับ 1.12 ซึ่งเมื่อเทียบกับชีวมวลโดยทั่วไปแล้ว อัตราส่วนออกซิเจนต่อคาร์บอนจะอยู่

ระหว่าง 0.4 – 0.8 [43] ดังนั้นน้ำมันดิบชีวภาพจากไฮโดรเทอร์มัลลิควิแพกชั้นของหญ้าเนเปียร์ที่ได้ และยังไม่ผ่านกระบวนการปรับปรุงคุณภาพ จึงน่าจะมีปริมาณออกซิเจนสูงด้วย

เมื่อพิจารณาการวิเคราะห์แบบแยกธาตุพบว่าปริมาณออกซิเจนของหญ้าเนเปียร์สูงถึงร้อยละ 49.54 โดยน้ำหนัก และมีปริมาณของคาร์บอนและไฮโดรเจนอยู่ร้อยละ 44.18 และ 5.70 โดยน้ำหนัก ตามลำดับ และจากการวิเคราะห์ค่าความร้อนของหญ้าเนเปียร์มีค่าเท่ากับ 13.4 เมกะจูล/ กิโลกรัม

#### 4.1.2 การวิเคราะห์ปริมาณองค์ประกอบทางเคมีของหญ้าเนเปียร์

ผลการวิเคราะห์ปริมาณองค์ประกอบทางเคมีได้แก่ เซลลูโลส เฮมิเซลลูโลส ลิกนิน และอื่นๆ ของหญ้าเนเปียร์ แสดงในตารางที่ 4.2 พบว่าหญ้าเนเปียร์ประกอบไปด้วยเซลลูโลสและเฮมิเซลลูโลสหรือไฮโลเซลลูโลส ซึ่งรวมกันได้สูงถึงร้อยละ 57.6 โดยมวล เนื่องจากหญ้าเนเปียร์เป็นหญ้าหลายฤดูที่เจริญเติบโตเร็วเช่นเดียวกับหญ้ามิสแคนตัส (Miscantus) และสวิสซ์ (Switch) [44] ซึ่งประกอบไปด้วยเซลลูโลสและเฮมิเซลลูโลสที่สูง สำหรับลิกนินในหญ้าเนเปียร์นั้นมีค่าน้อยกว่าปกติ เมื่อเทียบกับงานวิจัยอื่นๆ ซึ่งมีค่าเท่ากับร้อยละ 6.27 โดยมวล เนื่องจากโดยทั่วไปลิกนินในหญ้าเนเปียร์จะพบมากบริเวณใบ ลำต้น และกิ่งก้าน อาจเนื่องจากหญ้าเนเปียร์ที่นำมาใช้ในงานวิจัยนี้มีอายุน้อย ทำให้มีปริมาณลิกนินน้อยตาม อย่างไรก็ตามปริมาณของเซลลูโลส เฮมิเซลลูโลส และ ลิกนินของหญ้าเนเปียร์นั้น ขึ้นกับชนิดของหญ้าเนเปียร์ ระยะเวลาการเก็บเกี่ยว การบำรุงรักษา สภาพอากาศ และชนิดของดินที่ปลูก [45] ส่วนปริมาณอื่นๆ ของหญ้าเนเปียร์นั้นประกอบไปด้วยองค์ประกอบที่สำคัญได้แก่ โปรตีน แร่ธาตุ และไขมัน [46]

ตารางที่ 4.2 ผลการวิเคราะห์ปริมาณองค์ประกอบทางเคมีของหญ้าเนเปียร์

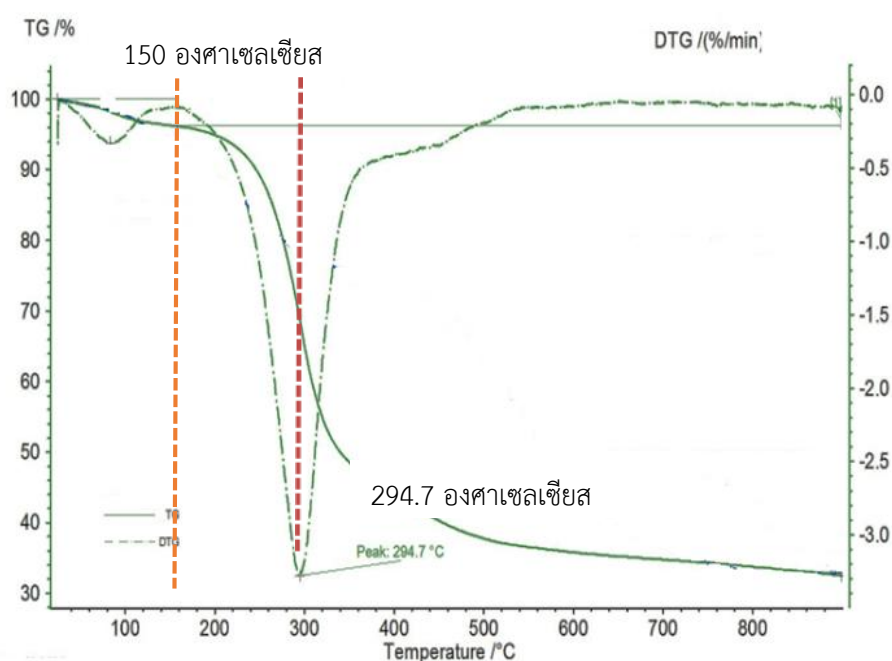
#### ปริมาณ ( ร้อยละโดยมวล)

เซลลูโลส (Cellulose)	28.61
เฮมิเซลลูโลส (Hemicellulose)	29.04
ลิกนิน (Lignin)	6.27
อื่นๆ (Others) <sup>a</sup>	36.08

a = 100 – ผลรวมของปริมาณองค์ประกอบทางเคมีแต่ละชนิด

### 4.1.3 พฤติกรรมการสลายตัวทางความร้อนของหญ้าเนเปียร์

รูปที่ 4.1 แสดงพฤติกรรมการสลายตัวทางความร้อนของหญ้าเนเปียร์ จากการวิเคราะห์ด้วยเครื่อง Thermogravimetric analyzer (TG-TGA) ภายใต้บรรยากาศไนโตรเจน ช่วงอุณหภูมิ 0 ถึง 900 องศาเซลเซียส และอัตราการให้ความร้อน 5 องศาเซลเซียสต่อนาที พบว่าการสลายตัวของหญ้าเนเปียร์เริ่มมีการสลายตัวที่อุณหภูมิ 150 องศาเซลเซียส และมีการสลายตัวสูงสุดที่อุณหภูมิ 294.7 องศาเซลเซียส จากการวิเคราะห์การสลายตัวทางความร้อนของหญ้าเนเปียร์ ทำให้ทราบช่วงอุณหภูมิที่เหมาะสมในการศึกษา โดยงานวิจัยนี้ทำการศึกษาไฮโดรเทอร์มอลลิควิแฟกชัน ณ อุณหภูมิ 275 ถึง 350 องศาเซลเซียส

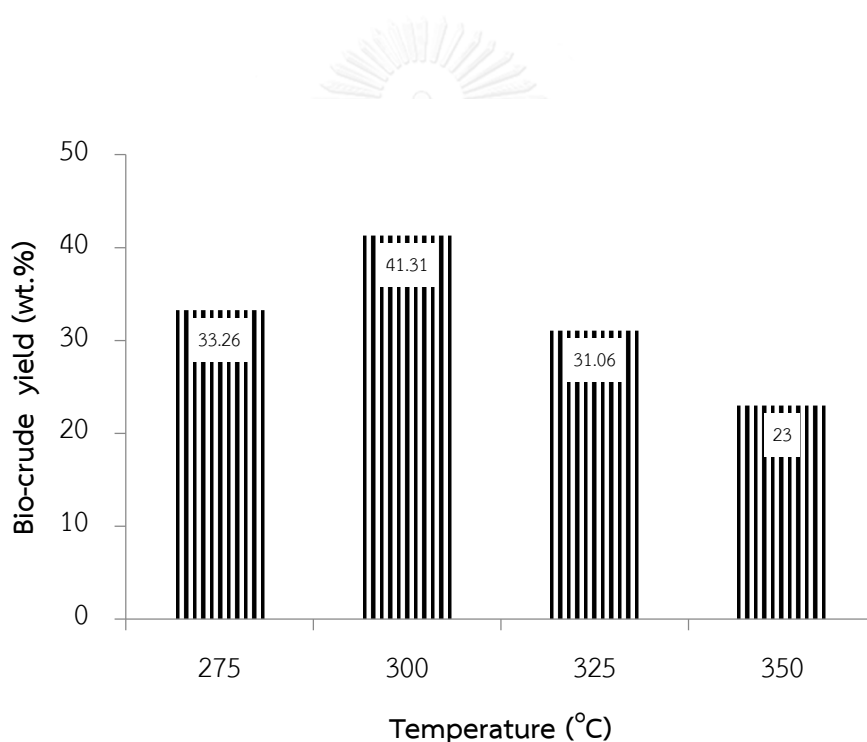


รูปที่ 4.1 พฤติกรรมการสลายตัวทางความร้อนของหญ้าเนเปียร์จากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค TG-DTA

### 4.2 ผลของอุณหภูมิต่อไฮโดรเทอร์มอลลิควิแฟกชัน

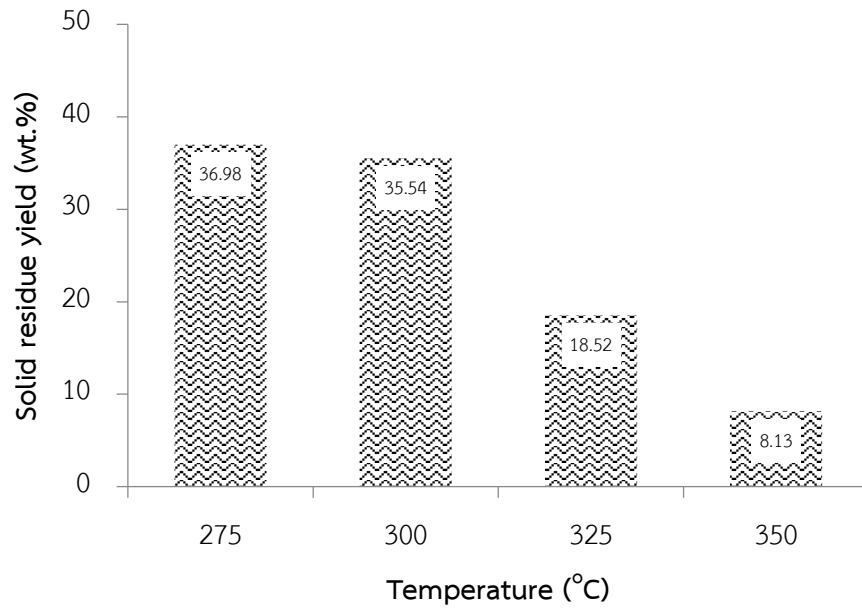
ผลของอุณหภูมิต่อร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์น้ำมันดิบชีวภาพจากไฮโดรเทอร์มอลลิควิแฟกชันของหญ้าเนเปียร์ ที่ความดันไนโตรเจนเริ่มต้น 10 บาร์ ปริมาตรของตัวทำละลาย 200 มิลลิลิตร (อัตราส่วนหญ้าเนเปียร์ต่อตัวทำละลาย 1:10 กรัมต่อมิลลิลิตร) ความเร็วรอบใบกวน 300 รอบต่อนาที เวลาในการเกิดปฏิกิริยา 60 นาที ความดันไนโตรเจนเริ่มต้น 10 บาร์และใช้น้ำเป็นตัวทำละลาย แสดงในรูปที่ 4.1 พบว่าเมื่อเพิ่มอุณหภูมิจาก 275 องศาเซลเซียส เป็น 300 องศาเซลเซียส

ทำให้ร้อยละผลได้ของน้ำมันดิบชีวภาพมีแนวโน้มเพิ่มขึ้น จาก 33.26 เป็น 41.31 โดยน้ำหนัก ตามลำดับ อันเนื่องมาจากการเพิ่มอุณหภูมิ ส่งผลให้การแตกตัวของพันธะเคมีและปฏิกิริยาดีพอลิเมอไรเซชันของชีวมวลเพิ่มขึ้น ดังนั้นอนุโมลอิสระ โมเลกุลที่แตกตัวและไม่เสถียร น่าจะเกิดการจัดเรียงตัวใหม่หรือเกิดปฏิกิริยารีพอลิเมอไรเซชัน ทำให้ปริมาณน้ำมันดิบชีวภาพที่ได้มีปริมาณเพิ่มขึ้น [20] ซึ่งสอดคล้องกับกราฟ TGA ของหญ้าเนเปียร์ ซึ่งจะพบว่าหญ้าเนเปียร์จะมีการสลายตัวมากที่สุด ณ อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส จากนั้นปริมาณของน้ำมันดิบชีวภาพและกากของแข็งจะลดลง เมื่อเพิ่มอุณหภูมิจาก 300 เป็น 350 องศาเซลเซียส เนื่องจากการเกิดปฏิกิริยาการสลายตัวทางความร้อน (Thermal cracking) ของน้ำมันดิบชีวภาพและกากของแข็งเป็นเป็นผลิตภัณฑ์แก๊สและผลิตภัณฑ์ที่สูญหายและอื่นๆเพิ่มขึ้น [47]

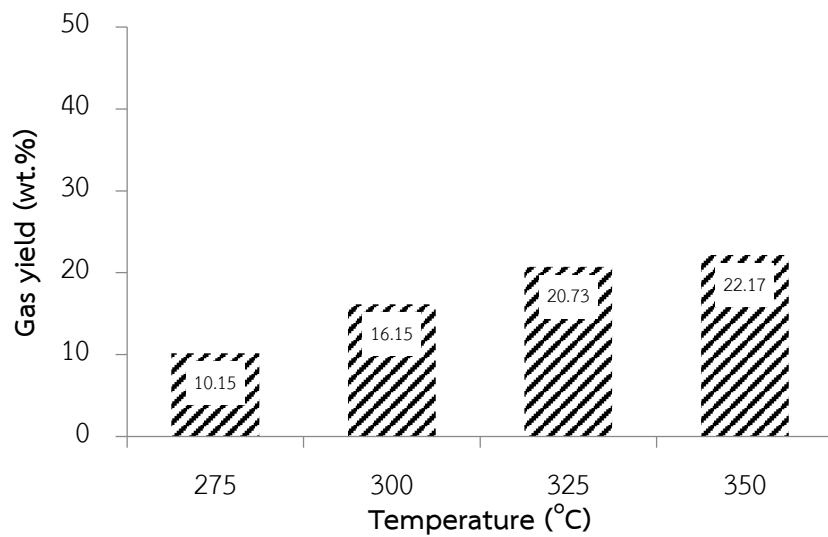


รูปที่ 4.1 ผลของอุณหภูมิต่อร้อยละผลได้ของน้ำมันดิบชีวภาพจากไฮโดรเทอร์มอลลิควิแฟกชัน





รูปที่ 4.2 ผลของอุณหภูมิต่อร้อยละผลได้ของกากของแข็งจากไฮโดรเทอร์มัลลิกวิแพกซ์



รูปที่ 4.3 ผลของอุณหภูมิต่อร้อยละผลได้ของแก๊สจากไฮโดรเทอร์มัลลิกวิแพกซ์

สำหรับผลิตภัณฑ์กากของแข็ง และแก๊ส เมื่อเพิ่มอุณหภูมิจาก 275 องศาเซลเซียส เป็น 350 องศาเซลเซียส ทำให้ปริมาณกากของแข็งมีปริมาณน้อยลง โดยลดลงจากร้อยละ 36.98 เป็น 8.13 โดยน้ำหนัก ส่วนร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์แก๊ส มีแนวโน้มเพิ่มถึง 22.17 โดยน้ำหนัก ที่อุณหภูมิ 350 องศาเซลเซียส ดังแสดงในรูปที่ 4.2 และ 4.3 อันเนื่องจากการเกิดการแตกตัวของ น้ำมันดิบชีวภาพ และกากของแข็ง กลายเป็นผลิตภัณฑ์แก๊สและผลิตภัณฑ์ที่สูญเสียและอื่นๆ [39] ซึ่งตามหลักเทอร์โมไดนามิกส์แล้วปฏิกิริยานี้ชอบเกิดขึ้นที่อุณหภูมิสูง

จากการวิเคราะห์แบบแยกธาตุของผลิตภัณฑ์ของเหลวจากไฮโดรเทอร์มัลลิควิแพกชันของหญ้าเนเปียร์ ที่อุณหภูมิ 300 และ 500 องศาเซลเซียส ดังแสดงในตารางที่ 4.3 พบว่าปริมาณของไฮโดรเจนมีการเปลี่ยนแปลงในช่วงแคบคืออยู่ระหว่างร้อยละ 7.37 และ 7.87 โดยน้ำหนัก ส่วนปริมาณของคาร์บอนจะเพิ่มขึ้น เมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้น ในทางกลับกันปริมาณของออกซิเจนจะลดลงจากร้อยละ 29.84 เป็น 23.34 โดยน้ำหนัก อันเนื่องมาจากเกิดปฏิกิริยาในการกำจัดออกซิเจนในน้ำมันดิบชีวภาพ ซึ่งได้แก่ปฏิกิริยาดีคาร์บอนิเลชัน (Decarbonylation) และปฏิกิริยาดีคาร์บอกซิเลชัน (Decarboxylation) [48] แสดงตามสมการที่ 4.1 และ 4.2 ตามลำดับ ซึ่งปฏิกิริยาทั้งสองเป็นปฏิกิริยาดูดความร้อน [49] ทำให้เกิดการกำจัดออกซิเจนในน้ำมันดิบชีวภาพได้ดีที่อุณหภูมิสูง ส่งผลให้ปริมาณออกซิเจนในน้ำมันดิบชีวภาพลดลง แต่ปริมาณคาร์บอนมีแนวโน้มเพิ่มขึ้น และทำให้ค่าความร้อนของน้ำมันดิบชีวภาพมีค่าเพิ่มขึ้นจาก 25.8 เป็น 29.62 เมกะจูล/กิโลกรัม อันเนื่องมาจากการเกิดปฏิกิริยาการกำจัดออกซิเจน และเกิดสารประกอบที่ไม่อิ่มตัว ณ อุณหภูมิสูง [20]

ส่วนการวิเคราะห์องค์ประกอบของผลิตภัณฑ์แก๊สต่างๆ จากไฮโดรเทอร์มัลลิควิแพกชันของหญ้าเนเปียร์ ที่อุณหภูมิ 300 และ 350 องศาเซลเซียส แสดงในตารางที่ 4.4 พบว่าอุณหภูมิเพิ่มขึ้นทำให้ปริมาณแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ และแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์เพิ่มตาม ซึ่งสอดคล้องกับการเกิดปฏิกิริยาการกำจัดออกซิเจนทั้ง 2 ปฏิกิริยาที่อุณหภูมิสูงข้างต้น

ตารางที่ 4.3 ผลของอุณหภูมิต่อการวิเคราะห์แบบแยกธาตุและค่าความร้อนของผลิตภัณฑ์น้ำมัน

องค์ประกอบ	อุณหภูมิ (องศาเซลเซียส)	
	300	350
ความเป็นกรด (มิลลิกรัมโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์/กรัม)	73.56	33.72
ปริมาณน้ำ (ร้อยละโดยน้ำหนัก)	5.32	4.01
การวิเคราะห์แบบแยกธาตุ (ร้อยละโดยน้ำหนัก)		
คาร์บอน (C)	60.74	66.45
ไฮโดรเจน (H)	7.37	7.87
ออกซิเจน (O) <sup>a</sup>	29.84	23.34
ไนโตรเจน (N)	2.05	2.34
ค่าความร้อน (เมกะจูล/กิโลกรัม) <sup>b</sup>	25.8	29.62

a = 100 - ผลรวมของปริมาณธาตุแต่ละชนิด

b = คำนวณจากสูตรของดulong, ค่าความร้อน (เมกะจูล/กิโลกรัม) =  $0.338C + 1.428(H-O/8) + 0.0955$

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย  
CHULALONGKORN UNIVERSITY

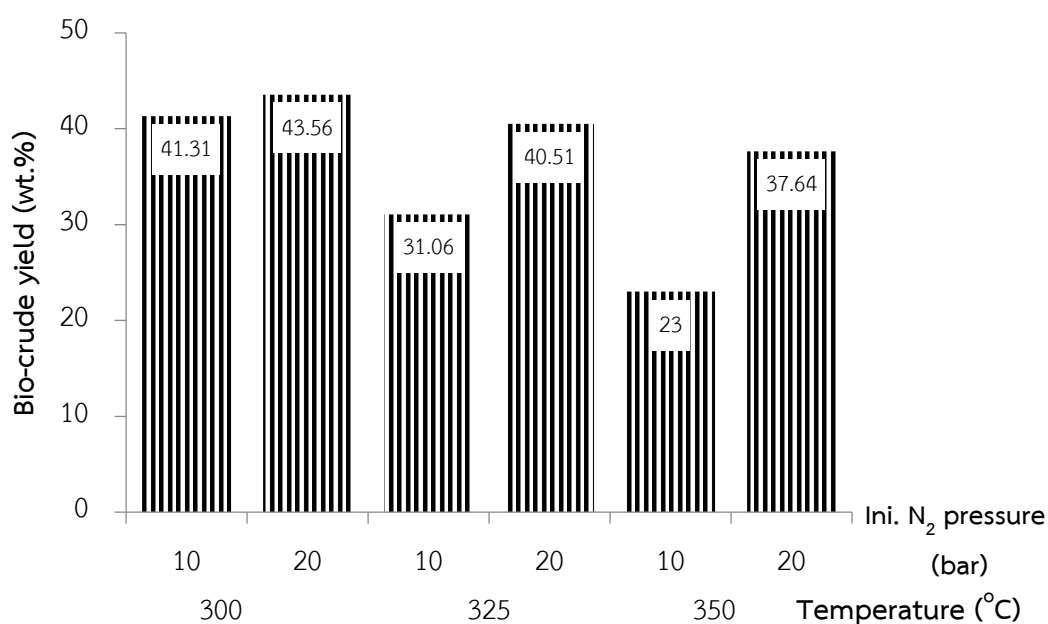


ตารางที่ 4.4 ผลของอุณหภูมิต่อองค์ประกอบผลิตภัณฑ์แก๊ส

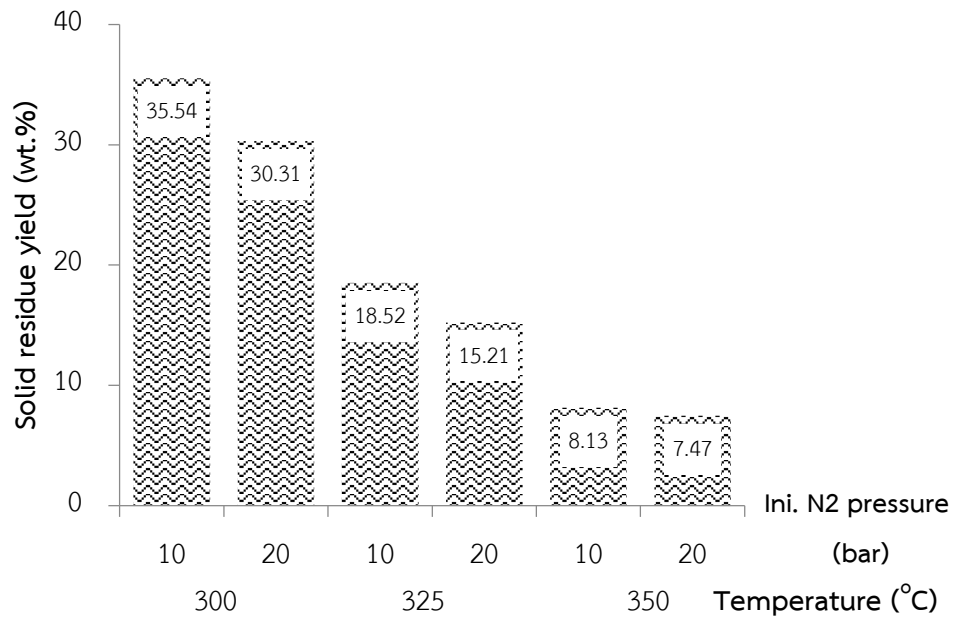
Temperature (°C)	Gas composition (mmole)			
	H <sub>2</sub>	CO	CH <sub>4</sub>	CO <sub>2</sub>
300	1.02	5.74	1.52	33.18
350	4.65	10.36	2.12	63.55

#### 4.2 ผลของความดันไนโตรเจนเริ่มต้นต่อไฮโดรเทอร์มัลลิควิแฟกชัน

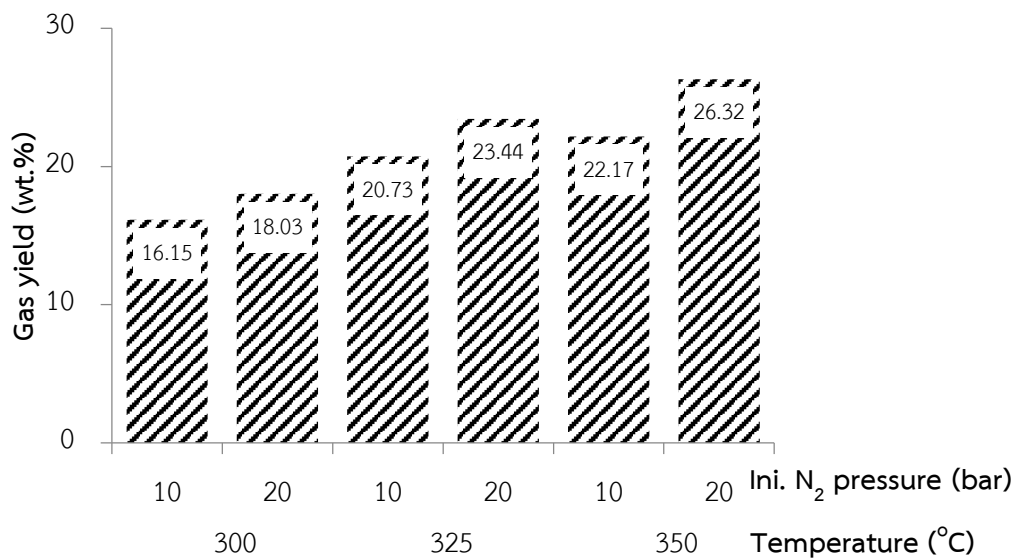
ผลของความดันไนโตรเจนเริ่มต้นต่อร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์ต่างๆ จากไฮโดรเทอร์มัลลิควิแฟกชันของหญ้าเนเปียร์ ที่อุณหภูมิการเกิดปฏิกิริยา 300 325 และ 350 องศาเซลเซียส ปริมาตรของตัวทำละลาย 200 มิลลิลิตร (อัตราส่วนหญ้าเนเปียร์ต่อตัวทำละลาย 1:10 กรัมต่อมิลลิลิตร) ความเร็วรอบใบกวน 300 รอบต่อนาที เวลาในการเกิดปฏิกิริยา 60 นาที ความเข้มข้นของเอทานอลเท่ากับ 0 โดยปริมาตร (น้ำเป็นตัวทำละลาย) และความดันไนโตรเจนเริ่มต้น 10 และ 20 บาร์



รูปที่ 4.4 ผลของความดันไนโตรเจนเริ่มต้นต่อร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์น้ำมันดิบชีวภาพ จากไฮโดรเทอร์มัลลิควิแฟกชัน



รูปที่ 4.5 ผลของความดันไนโตรเจนเริ่มต้นต่อร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์กากของแข็งจากไฮโดรเทอร์มัลลิกวิแพกซ์



รูปที่ 4.6 ผลของความดันไนโตรเจนเริ่มต้นต่อร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์แก๊สจากไฮโดรเทอร์มัลลิกวิแพกซ์

ผลของความดันไนโตรเจนเริ่มต้นต่อร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์ต่างๆ จากไฮโดรเทอร์มัลลิควิแพกชันของหญ้าเนเปียร์แสดงดังรูปที่ 4.4 4.5 และ 4.6 พบว่าร้อยละผลได้ของน้ำมันดิบชีวภาพเพิ่มขึ้น แต่ปริมาณกากของแข็งจะลดลง เมื่อเพิ่มความดันไนโตรเจนเริ่มต้น จาก 10 ไปเป็น 20 บาร์ อันเนื่องมาจากการเพิ่มความดันไนโตรเจนเริ่มต้น ทำให้ความดันปลายของระบบเพิ่มขึ้น รวมทั้งอาจจะช่วยเพิ่มอัตราการเกิดปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสของชีวมวล การแพร่ของตัวทำละลายเข้าสู่องค์ประกอบของชีวมวล ซึ่งจะทำให้เกิดการสลายตัวและการละลายผลิตภัณฑ์ของเหลวระหว่างการไฮโดรเทอร์มัลลิควิแพกชัน และการแตกตัวการเป็นไอออนของน้ำและเอทานอลเพิ่มขึ้น ทำให้ไฮโดรเจนไอออนในระบบมีจำนวนเพิ่มขึ้น จึงส่งผลให้อนุมูลอิสระที่ไม่เสถียร ซึ่งเกิดจากการสลายตัวทางความร้อนของหญ้าเนเปียร์จับกับไฮโดรเจนไอออนได้มากขึ้น โดยจะทำให้อนุมูลอิสระที่ไม่เสถียรกลายเป็นน้ำมันดิบชีวภาพ และแก๊สเพิ่มขึ้น [50, 51] โดยความดันในระหว่างการไฮโดรเทอร์มัลลิควิแพกชันนั้นมาจาก 3 ส่วนด้วยกันคือ 1) ความดันไนโตรเจนเริ่มต้น 2) ความดันไอของน้ำระหว่างการให้ความร้อนแก่เครื่องปฏิกรณ์ และ 3) ผลิตภัณฑ์แก๊สระหว่างไฮโดรเทอร์มัลลิควิแพกชันของชีวมวล

ส่วนการวิเคราะห์แบบแยกธาตุของผลิตภัณฑ์ของเหลวจากการไฮโดรเทอร์มัลลิควิแพกชันของหญ้าเนเปียร์ ที่อุณหภูมิ 300 และความดันไนโตรเจนเริ่มต้น 10 และ 20 บาร์ ดังแสดงในตารางที่ 4.5 พบว่าปริมาณของคาร์บอนจะเพิ่มขึ้นจากร้อยละ 60.74 เป็นร้อยละ 63.66 โดยน้ำหนัก ในทางกลับกันปริมาณของออกซิเจนจะลดลงถึงร้อยละ 27.28 โดยน้ำหนัก เมื่อความดันไนโตรเจนเริ่มต้นเพิ่มขึ้นอันเนื่องมาจากเกิดปฏิกิริยาในการกำจัดออกซิเจนในน้ำมันดิบชีวภาพ ซึ่งได้แก่ปฏิกิริยาดีคาร์บอกซิเลชัน (Decarboxylation) แสดงตามสมการที่ 4.2 ทำให้เกิดการกำจัดออกซิเจนในน้ำมันดิบชีวภาพได้ดีเมื่อความดันไนโตรเจนเริ่มต้นสูงขึ้น ส่งผลให้ปริมาณออกซิเจนในน้ำมันดิบชีวภาพลดลงและทำให้ค่าความร้อนของน้ำมันดิบชีวภาพมีแนวโน้มเพิ่มขึ้น

ส่วนการวิเคราะห์องค์ประกอบของผลิตภัณฑ์แก๊สต่างๆ จากไฮโดรเทอร์มัลลิควิแพกชันของหญ้าเนเปียร์ ที่อุณหภูมิ 300 และความดันไนโตรเจนเริ่มต้น 10 และ 20 บาร์ จะสามารถแสดงในตารางที่ 4.6 พบว่าเมื่อเพิ่มความดันไนโตรเจนเริ่มต้นจาก 10 เป็น 20 บาร์ ทำให้ปริมาณแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์เพิ่มตาม ซึ่งสอดคล้องกับการเกิดปฏิกิริยาดีคาร์บอกซิเลชัน

ตารางที่ 4.5 ผลของดันไนโตรเจนเริ่มต้นต่อการวิเคราะห์แบบแยกธาตุและค่าความร้อนของผลิตภัณฑ์น้ำมันที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส

องค์ประกอบ	ความดันไนโตรเจนเริ่มต้น(บาร์)	
	10	20
ความเป็นกรด (มิลลิกรัม โพแทสเซียมไฮดรอกไซด์/กรัม)	73.56	62.90
ปริมาณน้ำ (ร้อยละโดยน้ำหนัก)	5.32	6.03
การวิเคราะห์แบบแยกธาตุ (ร้อยละโดยน้ำหนัก)		
คาร์บอน (C)	60.74	63.66
ไฮโดรเจน (H)	7.37	7.20
ออกซิเจน (O) <sup>a</sup>	29.84	27.28
ไนโตรเจน (N)	2.05	1.86
ค่าความร้อน (เมกะจูล/กิโลกรัม) <sup>b</sup>	25.8	27.00

a = 100 - ผลรวมของปริมาณธาตุแต่ละชนิด

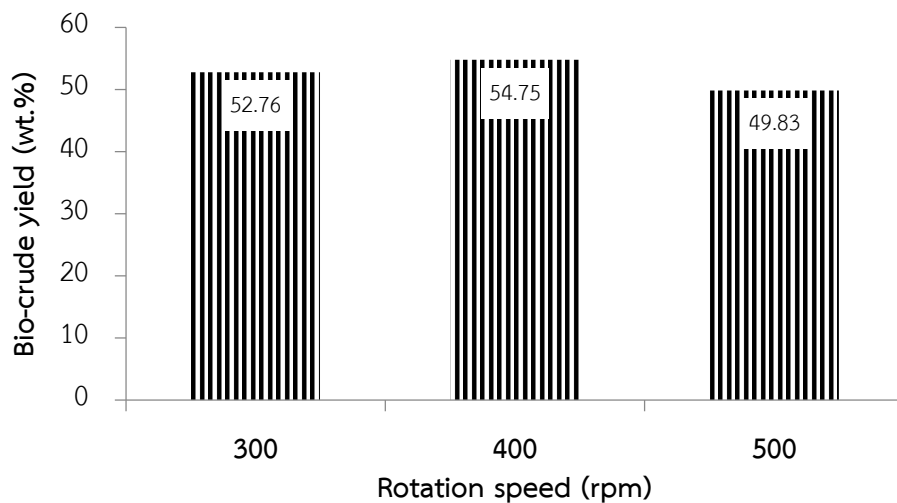
b = คำนวณจากสูตรของดulong, ค่าความร้อน (เมกะจูล/กิโลกรัม) = 0.338C + 1.428(H-

ตารางที่ 4.6 ผลของดันไนโตรเจนเริ่มต้นต่อองค์ประกอบผลิตภัณฑ์แก๊สที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส

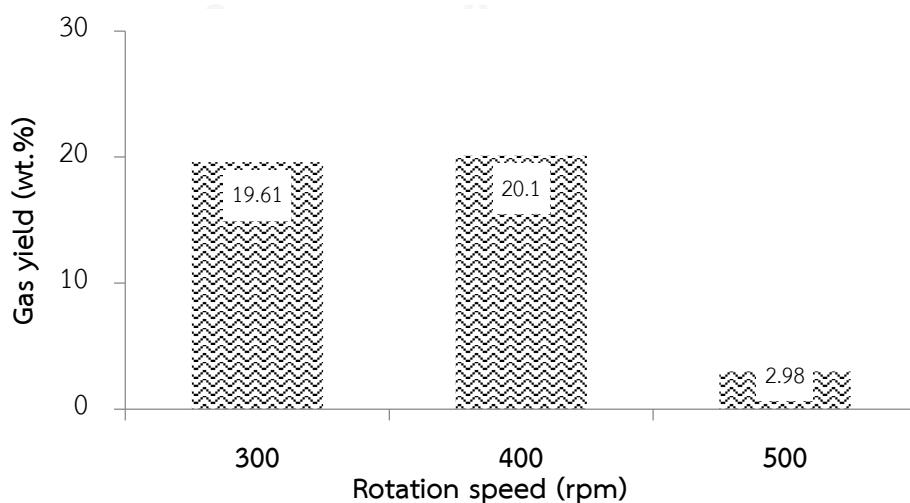
Initial N <sub>2</sub> pressure (bar)	Gas composition (mmole)			
	H <sub>2</sub>	CO	CH <sub>4</sub>	CO <sub>2</sub>
10	1.02	5.74	1.52	33.18
20	2.33	4.26	1.62	61.39

#### 4.3 ผลของความเร็รรอบใบกวนต่อไฮโดรเทอร์มัลลิควิแฟกชัน

ผลของความเร็รรอบใบกวนต่อร้อยละผลิตภัณฑ์ต่างๆ จากไฮโดรเทอร์มัลลิควิแฟกชันของหญ้าเนเปียร์ ที่ความดันไนโตรเจนเริ่มต้น 20 บาร์ ปริมาตรของตัวทำละลาย 200 มิลลิลิตร (อัตราส่วนหญ้าเนเปียร์ต่อตัวทำละลาย 1:10 กรัมต่อมิลลิลิตร) ความเร็รรอบใบกวน 300 400 และ 500 รอบต่อนาที เวลาในการเกิดปฏิกิริยา 60 นาที และใช้ความเข้มข้นของเอทานอลเท่ากับร้อยละ 25 โดยปริมาตร ดังแสดงในรูปที่ 4.7 4.8 และ 4.9

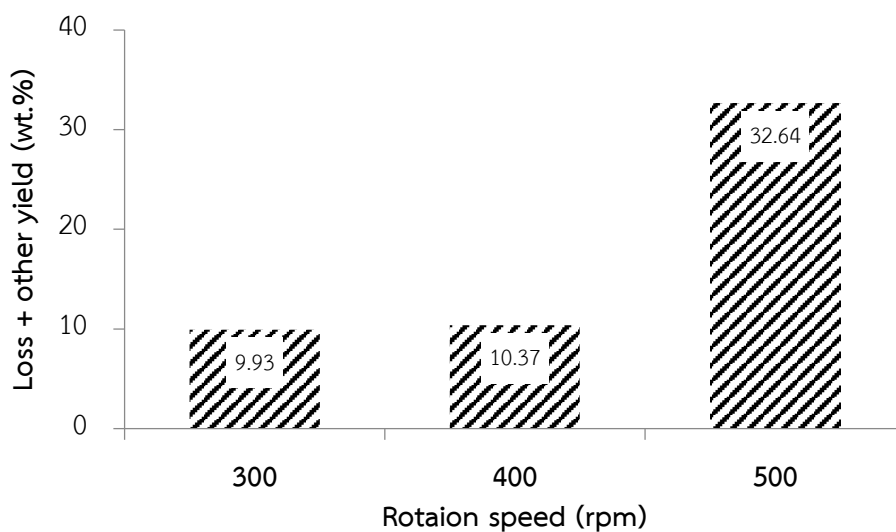


รูปที่ 4.7 ผลของความเร็รรอบใบกวนต่อร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์น้ำมันดิบชีวภาพจากไฮโดรเทอร์มัลลิควิแฟกชัน



รูปที่ 4.8 ผลของความดันไนโตรเจนเริ่มต้นต่อร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์กากของแข็งจากไฮโดรเทอร์มัลลิควิแฟกชัน



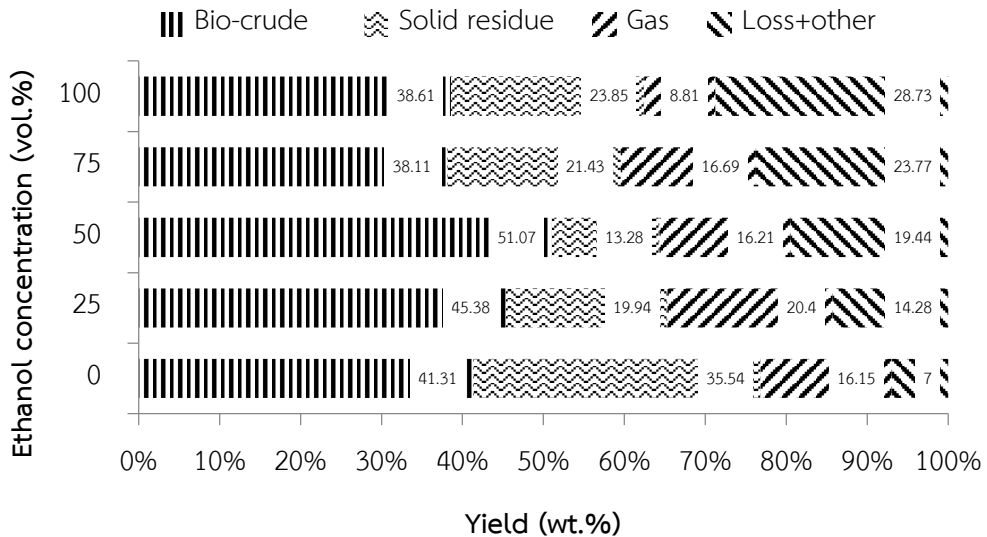


รูปที่ 4.9 ผลของความดันไนโตรเจนเริ่มต้นต่อร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์แก๊สจากไฮโดรเทอร์มัลลิควิแพกชัน

ผลของความเร็วรอบใบกวนต่อร้อยละผลได้ของน้ำมันดิบชีวภาพ จากไฮโดรเทอร์มัลลิควิแพกชันของหญ้าเนเปียร์แสดงดังรูปที่ 4.7 พบว่าเมื่อเพิ่มความเร็วรอบใบกวนจาก 300 ไป 400 รอบต่อนาที ทำให้ร้อยละผลได้ของน้ำมันดิบชีวภาพเพิ่มขึ้นเล็กน้อย เนื่องจากเมื่อเพิ่มความเร็วรอบใบกวนเพิ่มขึ้นจะทำให้ชีวมวลผสมกับตัวทำละลายได้ดี รวมทั้งทำให้ชีวมวลได้รับความร้อนจากเครื่องปฏิกรณ์ได้อย่างทั่วถึง ส่งผลให้ชีวมวลเกิดการสลายตัวได้ดีขึ้นและกลายเป็นน้ำมันดิบชีวภาพ ปริมาณของแข็งจะลดลงเมื่อเพิ่มความเร็วรอบใบกวนจาก 300 ไปถึง 400 รอบต่อนาที ต่อมาเมื่อเพิ่มความเร็วรอบใบกวนจาก 400 ไปถึง 500 รอบต่อนาที ทำให้ร้อยละผลได้ของน้ำมันดิบชีวภาพและของแข็งลดลง อันเนื่องมาจากน้ำมันดิบชีวภาพและกากของแข็งเกิดการแตกตัวกลายเป็นผลิตภัณฑ์แก๊ส และผลิตภัณฑ์ที่สูญหายและอื่นๆ เพิ่มขึ้น ดังนั้นในงานวิจัยนี้จึงเลือกความเร็วรอบใบกวน 300 รอบต่อนาทีสำหรับการวิจัยต่อไป เนื่องมาจากเมื่อใช้ความเร็วรอบใบกวนสูงขึ้นทำให้การป้อนพลังงานเข้าไปในระบบมากขึ้นตาม ส่งผลทำให้การใช้พลังงานไฟฟ้าและค่าใช้จ่ายสูงขึ้นตาม

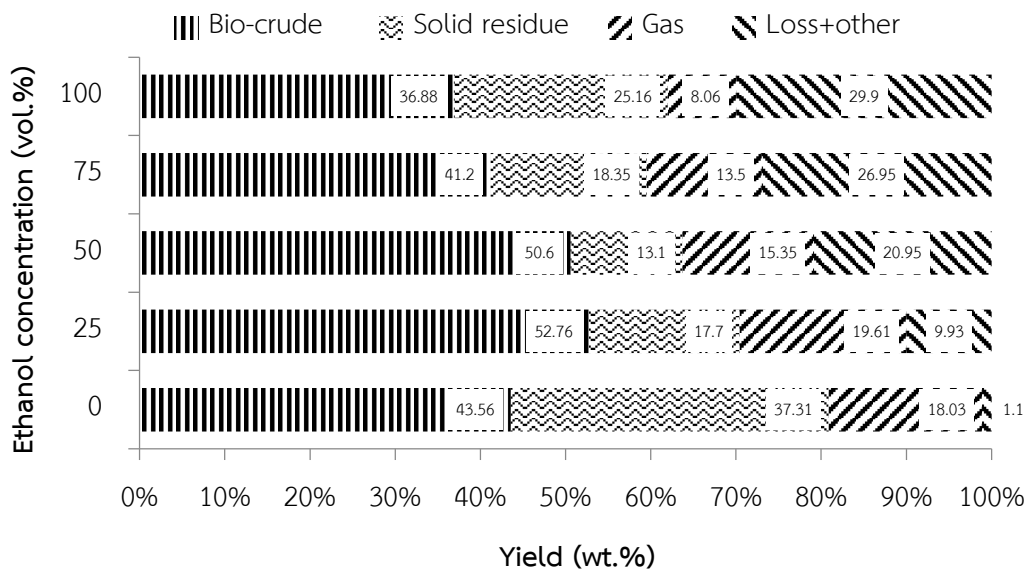
#### 4.4 ผลของตัวทำละลายต่อไฮโดรเทอร์มัลลิกวิแพกซ์

##### 4.4.1 ผลของตัวทำละลายต่อไฮโดรเทอร์มัลลิกวิแพกซ์ที่ความดันไนโตรเจนเริ่มต้น 10 บาร์ และอุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส



รูปที่ 4.10 ผลของตัวทำละลายต่อร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์จากไฮโดรเทอร์มัลลิกวิแพกซ์ ณ ความดันไนโตรเจนเริ่มต้น 10 บาร์

##### 4.4.2 ผลของตัวทำละลายต่อไฮโดรเทอร์มัลลิกวิแพกซ์ที่ความดันไนโตรเจนเริ่มต้น 20 บาร์ และอุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส



รูปที่ 4.11 ผลของตัวทำละลายต่อร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์จากไฮโดรเทอร์มัลลิกวิแพกซ์ ณ ความดันไนโตรเจนเริ่มต้น 20 บาร์

ที่ความดันไนโตรเจนเริ่มต้น 10 และ 20 บาร์ อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส ปริมาตรของตัวทำละลาย 200 มิลลิลิตร (อัตราส่วนหย้าเนเปียร์ต่อตัวทำละลาย 1:10 กรัมต่อมิลลิลิตร) ความเร็วรอบใบกวน 300 รอบต่อนาที เวลาในการเกิดปฏิกิริยา 60 นาที

ผลของผลของตัวทำละลายระหว่างเอทานอลและน้ำต่อไฮโดรเทอร์มัลลิควิแฟกชันของหย้าเนเปียร์ที่ความดันไนโตรเจนเริ่มต้น 10 และ 20 บาร์ ดังแสดงในรูปที่ 4.10 และ 4.11 ตามลำดับ เมื่อพิจารณาที่ความดันไนโตรเจนเริ่มต้น 10 บาร์ พบว่าการใช้น้ำเป็นตัวทำละลายจะให้ร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์น้ำมันดิบชีวภาพและผลิตภัณฑ์แก๊ส มากกว่าการใช้เอทานอลเป็นตัวทำละลาย อันเนื่องมาจากน้ำจะสามารถเกิดปฏิกิริยาไฮโดรไลซิส (Hydrolysis) [52] และในภาชนะน้ำร้อนแรงดันสูง (Hot - compressed water) หรือน้ำที่อยู่ในภาวะกึ่งวิกฤต น้ำจะมีค่าคงที่ไดอิเล็กทริกต่ำ มีพันธะไฮโดรเจนระหว่างโมเลกุลต่ำ และสามารถละลายสารประกอบอินทรีย์จากลิควิแฟกชันของ ชีวมวลได้มากกว่าภาวะปกติของน้ำ ยิ่งไปกว่านั้นน้ำร้อนแรงดันสูงนั้นยังให้ไฮโดรเจนแก่อนุมูลอิสระที่ไม่เสถียร [53] ซึ่งเกิดจากการสลายตัวของชีวมวล ทำให้อนุมูลอิสระเกิดเสถียรแล้วกลายเป็นน้ำมัน อย่างไรก็ตามไฮดรอกไซด์ไอออน (OH<sup>-</sup>) ที่เกิดจากปฏิกิริยาการแตกตัวของน้ำ ยังมีความสามารถในการสลายโครงสร้างโมเลกุลของน้ำมันและชีวมวล ส่งผลให้ผลิตภัณฑ์น้ำมันดิบชีวภาพเกิดการแตกตัวกลายเป็นแก๊ส และผลิตภัณฑ์ที่สูญเสียและอื่นๆมากขึ้น ในทางกลับกันจะทำให้ร้อยละผลได้ของของแข็งลดลง [41] โดยร้อยละผลได้ของน้ำมันดิบชีวภาพเท่ากับ 41.31 โดยน้ำหนัก เมื่อใช้น้ำเป็นตัวทำละลายเดี่ยวๆ ส่วนเมื่อใช้เอทานอลเป็นตัวทำละลาย จะให้ร้อยละผลได้ของน้ำมันดิบชีวภาพเท่ากับ 38.61 โดยน้ำหนัก เมื่อเพิ่มปริมาณของเอทานอลในสารละลายจาก 0 เป็น 50 โดยปริมาตร ทำให้ร้อยละผลได้ของน้ำมันดิบชีวภาพมีแนวโน้มเพิ่มขึ้นจาก 41.31 เป็น 51.07 โดยน้ำหนัก ตามลำดับ ในขณะที่ร้อยละผลได้ของแข็งมีแนวโน้มลดลง เนื่องจากการทำงานเสริมกันระหว่างเอทานอลและน้ำ โดยเอทานอลจะช่วยลดค่าคงที่ไดอิเล็กทริก และแรงดึงดูดของผลิตภัณฑ์ของเหลวจากไฮโดรเทอร์มัลลิควิแฟกชันของหย้าเนเปียร์ นอกจากนี้เอทานอลยังช่วยการแพร่ผ่านของตัวทำละลายไปสู่ชั้นลิกนินของชีวมวล และยังสามารถละลายผลิตภัณฑ์ของเหลวที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูงจากลิควิแฟกชันของชีวมวลได้อีกด้วย [39] ซึ่งเอทานอลจะทำหน้าที่ให้ไฮโดรเจนแก่อนุมูลอิสระที่ไม่เสถียร ซึ่งเกิดจากการสลายตัวของหย้าเนเปียร์ ทำให้อนุมูลอิสระเกิดความเสถียร จึงส่งผลให้ร้อยละผลได้ของน้ำมันดิบชีวภาพ แก๊ส ผลิตภัณฑ์ที่สูญหายและอื่นๆเพิ่มขึ้น แต่จะทำให้ร้อยละผลได้ของของแข็งลดลง [54, 55] ต่อมาเพิ่มปริมาณของเอทานอลในสารละลายจาก 50 เป็น 100 โดยปริมาตร ทำให้ร้อยละผลได้ของน้ำมันดิบชีวภาพลดลง อันเนื่องมาจากเมื่อปริมาณของเอทานอลในสารละลายเพิ่มขึ้น ตัวทำละลายจะให้ไฮโดรเจนที่จะมาจับอนุมูลอิสระที่ไม่เสถียร ซึ่งมาจากการสลายตัวของชีวมวลมีปริมาณน้อยลง ทำให้สารมัธยันตร์ที่ไม่เสถียรจะกลายเป็นน้ำมันลดลง แต่จะทำให้สารที่ไม่เสถียรเกิดการจัดเรียงตัวใหม่ กลายเป็นของแข็ง และผลิตภัณฑ์ที่สูญหายอื่นๆเพิ่มขึ้น โดย

ความสามารถในการให้ไฮโดรเจนไอออนของน้ำมากกว่าเอทานอล เนื่องจากค่าความเป็นกรดของเอทานอลต่ำกว่าน้ำ [56] ส่วนร้อยละผลได้ของกากของแข็งเมื่อเปรียบเทียบระหว่างการใช้ตัวทำละลายเดี่ยว และการใช้ตัวทำละลายร่วม พบว่าเมื่อใช้ตัวทำละลายร่วมระหว่างเอทานอลและน้ำจะให้ปริมาณของแข็งที่ต่ำกว่าการใช้น้ำ และเอทานอลเป็นตัวทำละลายเดี่ยว เนื่องจากการใช้ตัวทำละลายร่วมระหว่างเอทานอลและน้ำจะช่วยป้องกันการเกิดปฏิกิริยาการควบแน่น (Condensation) แกซิฟิเคชัน (Gasification) และการกำจัดน้ำ (Dehydration) ของลิกนิน จึงทำให้ปริมาณของกากของแข็งลดลง [57] การเพิ่มขึ้นของร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์สูญหายและอื่นๆ เมื่อเพิ่มความเข้มข้นของเอทานอลนั้น อันเนื่องมาจากการใช้เอทานอลเป็นตัวทำละลายจะช่วยส่งเสริมการเกิดสารประกอบคีโตน และเอสเทอร์ที่มีน้ำหนักโมเลกุลขนาดเล็กและมีจุดเดือดต่ำ [58] ได้แก่ 2-Methyl-Propanoic acid ethyl ester และ Butanoic acid ethyl ester โดยสามารถยืนยันจากผลของ GC/MS ในตารางที่ ค.1 ซึ่งสามารถละลายในเอทานอลและสามารถระเหยออกจากน้ำมันดิบชีวภาพในระหว่างการระเหยตัวทำละลายออกโดยเครื่อง evaporator แบบลดความดัน

เมื่อเพิ่มความดันไฮโดรเจนเริ่มต้นจาก 10 บาร์ เป็น 20 บาร์ ดังแสดงในรูปที่ 4.11 พบว่าผลของน้ำและเอทานอลเป็นตัวทำละลายให้ผลเช่นเดียวกับผลของน้ำและเอทานอลเป็นตัวทำละลายที่ความดันไฮโดรเจนเริ่มต้น 10 บาร์ ส่วนผลของความเข้มข้นของเอทานอลเมื่อเพิ่มความเข้มข้นของเอทานอลจาก 0 เป็น 25 โดยปริมาตร ทำให้ร้อยละผลได้ของน้ำมันดิบชีวภาพเพิ่มขึ้นจากร้อยละ 43.56 เป็น 52.76 โดยน้ำหนัก อย่างไรก็ตามการเพิ่มความเข้มข้นของเอทานอลจากร้อยละ 0 เป็น 25 โดยปริมาตร ทำให้ร้อยละผลได้ของแข็งลดลงเช่นเดียวกัน อันเนื่องมาจากการเพิ่มความดันไฮโดรเจนเริ่มต้นเป็นการเพิ่มความดันปลายของระบบ ทำให้เกิดการแตกตัวการเป็นไอออนของน้ำและเอทานอลเพิ่มขึ้น ทำให้ไฮโดรเจนไอออนในระบบมีจำนวนเพิ่มขึ้น จึงส่งผลให้อนุมูลอิสระที่ไม่เสถียร ซึ่งเกิดจากการสลายตัวทางความร้อนของหญ้าเนเปียร์จับกับไฮโดรเจนไอออนได้มากขึ้น อนุมูลอิสระที่ไม่เสถียรกลายเป็นน้ำมันดิบชีวภาพ แก๊ส และผลิตภัณฑ์ที่สูญหายและอื่นๆ เพิ่มขึ้นรวมทั้งผลของเอทานอลที่ทำงานเสริมกันยังช่วยการแพร่ผ่านของตัวทำละลายไปสู่ชั้นลิกนินของชีวมวล และยังสามารถละลายผลิตภัณฑ์ของเหลวที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูงจากลิกนินของชีวมวล [39] ต่อมาเพิ่มปริมาณของเอทานอลในสารละลายจาก 25 เป็น 100 โดยปริมาตร ทำให้ร้อยละผลได้ของน้ำมันดิบชีวภาพและแก๊สลดลง แต่จะทำให้ร้อยละผลได้ของของแข็ง และผลิตภัณฑ์ที่สูญเสียนั้นเพิ่มขึ้น อันเนื่องมาจากเมื่อปริมาณของเอทานอลในสารละลายเพิ่มขึ้น ทำให้ความสามารถในการเกิดปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสน้อยลงตาม เป็นเหตุให้สารมัธยันตร์ที่ไม่เสถียรจะกลายเป็นน้ำมันลดลง

จากการวิเคราะห์สมบัติทางกายภาพ วิเคราะห์แบบแยกธาตุของผลิตภัณฑ์น้ำมันดิบชีวภาพจากไฮโดรเทอร์มอลลิกนินของหญ้าเนเปียร์ที่ความดันไฮโดรเจนเริ่มต้น 10 และ 20 บาร์ แสดงผลการทดลองได้ในตารางที่ 4.7 และ 4.9 ตามลำดับ เมื่อพิจารณาปริมาณน้ำ (Water content

) ในผลิตภัณฑ์น้ำมันดิบชีวภาพที่ภาวะที่เหมาะสม เมื่อเทียบกับการใช้ตัวทำละลายเดี่ยว พบว่าเมื่อเพิ่มปริมาณของเอทานอลในสารละลายจาก 0 เป็น 100 โดยปริมาตร ทำให้ปริมาณน้ำในผลิตภัณฑ์น้ำมันดิบชีวภาพเพิ่มขึ้น โดยจะมีค่าปริมาณน้ำสูงสุด ณ ความเข้มข้นของเอทานอลเท่ากับร้อยละ 100 โดยปริมาตร และจะมีค่าปริมาณน้ำต่ำสุด ณ ความเข้มข้นของเอทานอลเท่ากับ 0 โดยปริมาตร (น้ำเป็นตัวทำละลาย) เนื่องจากองค์ประกอบของน้ำส่วนมากจะพบได้จาก 1) น้ำที่เป็นตัวทำละลาย 2) ความชื้นที่อยู่ในองค์ประกอบของชีวมวลได้แก่ เซลลูโลส เฮมิเซลลูโลส และลิกนิน โดยจะอยู่ในรูปหมู่ไฮดรอกซิล ( $\text{OH}^-$ ) และ 3) หมู่ไฮดรอกซิล ( $\text{OH}^-$ ) ของตัวทำละลายเอทานอล ซึ่งเป็นสารจำพวกแอลกอฮอล์ โดยเมื่อได้รับความร้อนจะเกิดการสลายตัวออกมาและไปรวมกับโมเลกุลอื่นๆ และกลายเป็นผลิตภัณฑ์น้ำมัน โดยสามารถยืนยันจากผลของ GC/MS ในตารางที่ 4.11 และ 4.12 ตามลำดับ แสดงองค์ประกอบของผลิตภัณฑ์น้ำมัน ณ ความเข้มข้นของเอทานอลร้อยละ 0 50 และ 100 โดยปริมาตร ซึ่งแสดงให้เห็นว่าทั้งสามความเข้มข้น มีสารประกอบในกลุ่มแอลกอฮอล์เกิดขึ้น ได้แก่ Phenol, 4-Ethyl-phenol และ 2,6-Dimethoxy-phenol แสดงให้เห็นว่าน้ำในองค์ประกอบน้ำมันดิบชีวภาพมาจากชีวมวลแล้ว ยังรวมถึงตัวทำละลายที่ใช้ในกระบวนการ

ในส่วนการวิเคราะห์แบบแยกธาตุของผลิตภัณฑ์น้ำมันดิบชีวภาพ พบว่าปริมาณของไฮโดรเจนในแต่ละความเข้มข้นของเอทานอลไม่แตกต่างกันมากนัก ส่วนปริมาณออกซิเจนในผลิตภัณฑ์น้ำมันดิบชีวภาพมีแนวโน้มเพิ่มขึ้นเมื่อปริมาณน้ำในตัวทำละลายมากขึ้น เนื่องจากออกซิเจนในน้ำที่เป็นตัวทำละลายเข้าไปทำปฏิกิริยาร่วมกับโมเลกุลของชีวมวลกลายเป็นผลิตภัณฑ์น้ำมัน [33] และเมื่อเพิ่มความเข้มข้นของเอทานอลจากร้อยละ 0 ไปถึง 100 โดยปริมาตร ทำให้ปริมาณของออกซิเจนมีแนวโน้มลดลง อันเนื่องมาจากเกิดปฏิกิริยากำจัดออกซิเจน (Deoxygenation) และเกิดได้ดีเมื่อความเข้มข้นของเอทานอลเพิ่มขึ้น [25] ซึ่งสอดคล้องกับปริมาณของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ที่เพิ่มขึ้นดังแสดงในตารางที่ 4.8 และ 4.10 ที่ความดันไนโตรเจนเริ่มต้น 10 และ 20 บาร์ ตามลำดับ โดยแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ คาร์บอนมอนอกไซด์ และน้ำเกิดขึ้นจากการกำจัดออกซิเจนจะเกิดร่วมกับคาร์บอนซึ่งมาจากการสลายตัวของเซลลูโลส และไฮโดรเจนซึ่งมาจากเอทานอลที่เป็นตัวทำละลาย [56]

ค่าความร้อนของผลิตภัณฑ์น้ำมันดิบชีวภาพจากผลของตัวทำละลายร่วมระหว่างเอทานอลและน้ำ ที่ความดันไนโตรเจนเริ่มต้น 10 และ 20 บาร์ มีค่าไม่แตกต่างกันมากนัก โดยจะอยู่ในช่วงระหว่าง 25 – 30 เมกะจูล/กิโลกรัม ซึ่งการเพิ่มความเข้มข้นของเอทานอลจากร้อยละ 0 ไปเป็น 100 โดยปริมาตร ทำให้ค่าความร้อนเพิ่มขึ้น เนื่องจากปริมาณของออกซิเจนในน้ำมันดิบชีวภาพมีค่าลดลง

ตารางที่ 4.7 ผลของตัวทำละลายร่วมต่อการวิเคราะห์แบบแยกธาตุและค่าความร้อนของ ผลิตภัณฑ์น้ำมันที่ความดันไนโตรเจนเริ่มต้น 10 บาร์

องค์ประกอบ	ความเข้มข้นของเอทานอล (ร้อยละโดยปริมาตร)		
	0	50	100
ความเป็นกรด (มิลลิกรัม โพแทสเซียมไฮดรอกไซด์/ กรัม)	73.56	65.20	17.70
ปริมาณน้ำ (ร้อยละโดยน้ำหนัก)	5.32	6.87	8.41
การวิเคราะห์แบบแยกธาตุ (ร้อยละโดยน้ำหนัก)			
คาร์บอน (C)	60.74	62.74	65.1
ไฮโดรเจน (H)	7.37	7.74	8.02
ออกซิเจน (O) <sup>a</sup>	29.84	27.74	25.38
ไนโตรเจน (N)	2.05	1.78	1.5
ค่าความร้อน (เมกะจูล/กิโลกรัม) <sup>b</sup>	25.8	27.39	29.01

a = 100 - ผลรวมของปริมาณธาตุแต่ละชนิด

b = คำนวณจากสูตรของดulong, ค่าความร้อน (เมกะจูล/กิโลกรัม) =  $0.338C + 1.428(H -$

ตารางที่ 4.8 ผลของตัวทำละลายร่วมต่อองค์ประกอบผลิตภัณฑ์แก๊สที่ความดันไนโตรเจนเริ่มต้น 10 บาร์

Ethanol concentration (Vol.%)	Gas composition (mmol)			
	H <sub>2</sub>	CO	CH <sub>4</sub>	CO <sub>2</sub>
0	1.02	5.74	1.52	33.18
50	1.70	16.98	0.61	39.24
100	1.51	22.01	0.43	15.59

ตารางที่ 4.9 ผลของตัวทำละลายร่วมต่อการวิเคราะห์แบบแยกธาตุและค่าความร้อนของผลิตภัณฑ์น้ำมันที่ความดันไนโตรเจนเริ่มต้น 20 บาร์

องค์ประกอบ	ความเข้มข้นของเอทานอล (ร้อยละโดยปริมาตร)		
	0	25	100
ความเป็นกรด (มิลลิกรัม โพแทสเซียมไฮดรอกไซด์/กรัม)	62.90	62.70	19.33
ปริมาณน้ำ (ร้อยละโดยน้ำหนัก)	6.03	6.65	7.75
การวิเคราะห์แบบแยกธาตุ (ร้อยละโดยน้ำหนัก)			
คาร์บอน (C)	63.66	64.61	60.66
ไฮโดรเจน (H)	7.20	7.52	9.70
ออกซิเจน (O) <sup>a</sup>	27.28	26.26	28.60
ไนโตรเจน (N)	1.86	1.61	1.03
ค่าความร้อน (เมกะจูล/กิโลกรัม) <sup>b</sup>	27.00	27.04	29.36

a = 100 - ผลรวมของปริมาณธาตุแต่ละชนิด

b = คำนวณจากสูตรของดulong, ค่าความร้อน (เมกะจูล/กิโลกรัม) =  $0.338C + 1.428(H -$

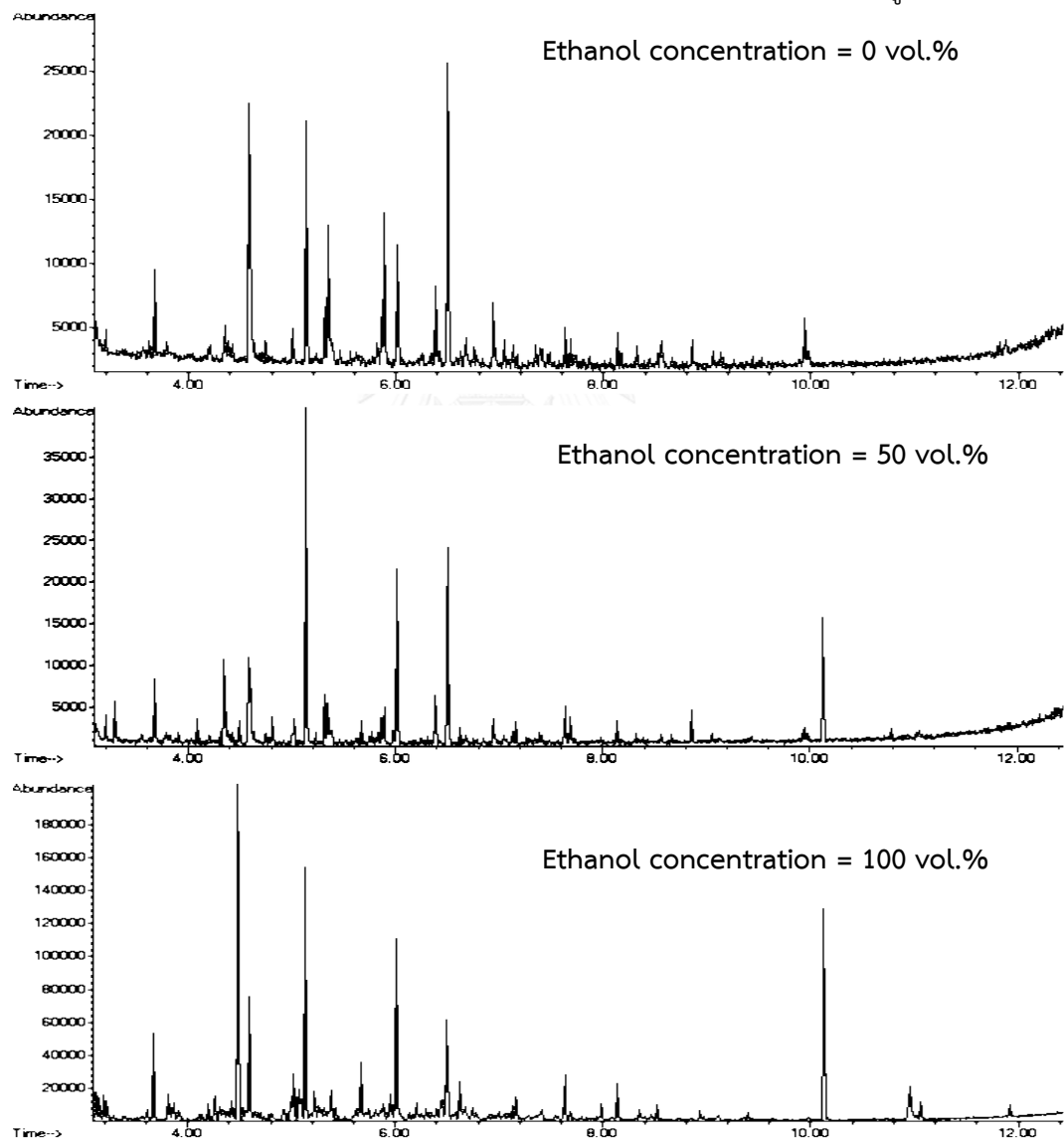
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ตารางที่ 4.10 ผลของตัวทำละลายร่วมต่อองค์ประกอบผลิตภัณฑ์แก๊สที่ความดันไนโตรเจนเริ่มต้น 20 บาร์

Ethanol concentration (Vol.%)	Gas composition (mmol)			
	H <sub>2</sub>	CO	CH <sub>4</sub>	CO <sub>2</sub>
0	2.33	4.26	1.62	61.39
25	7.10	10.62	5.27	71.93
100	1.50	19.54	0.43	21.24

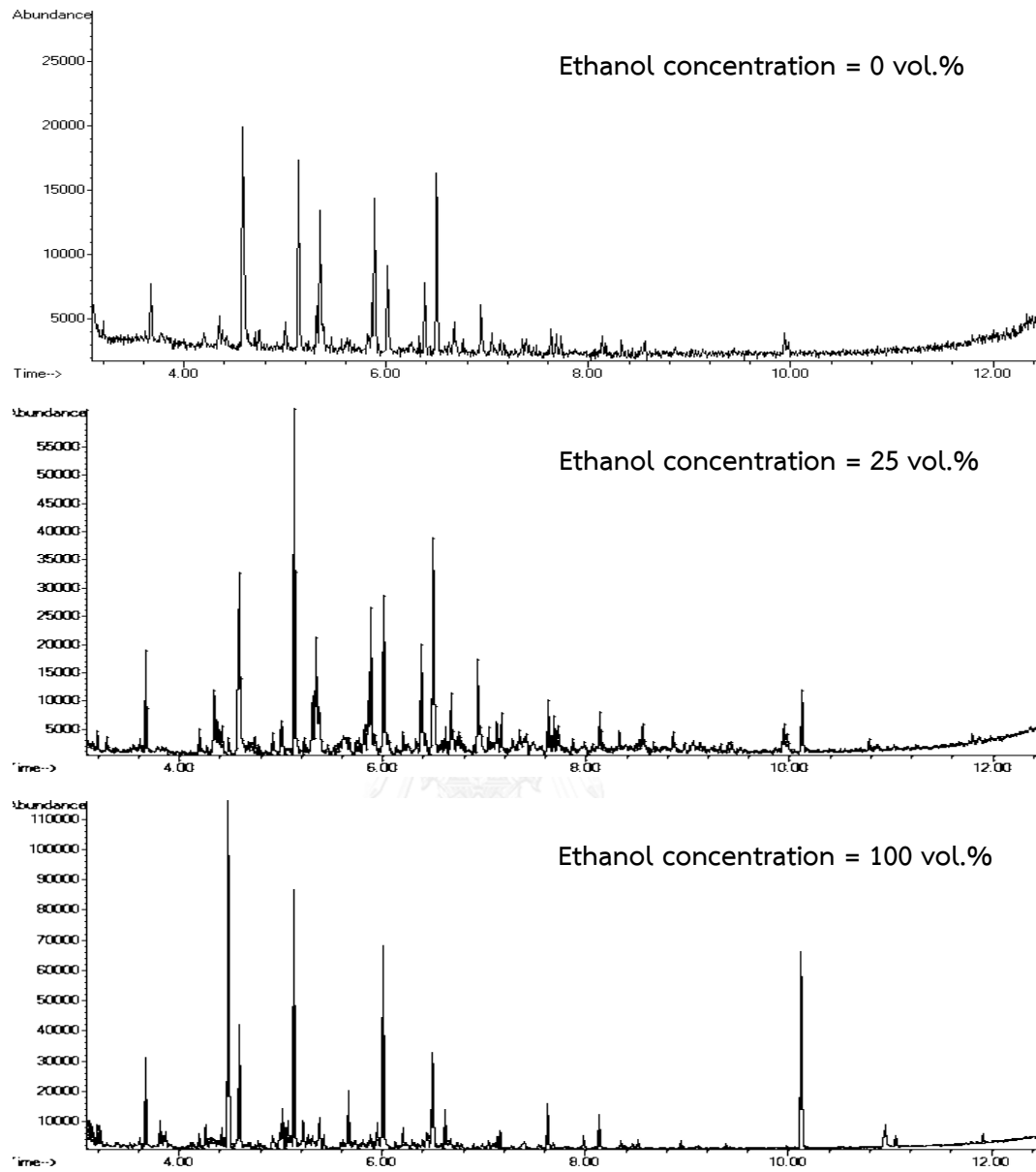
#### 4.5 ผลของการวิเคราะห์หาองค์ประกอบผลิตภัณฑ์น้ำมันดิบชีวภาพด้วยเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี-แมสสเปกโตรเมตรี (Gas chromatography – mass spectrometry)

ทำการทดลองที่ความดันไนโตรเจนเริ่มต้น 10 และ 20 บาร์ และอุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส ปริมาตรของตัวทำละลาย 200 มิลลิลิตร (อัตราส่วนหัวน้ำเนเปียร์ต่อตัวทำละลาย 1:10 กรัมต่อมิลลิลิตร) ความเร็วรอบใบกวน 300 รอบต่อนาที เวลาในการเกิดปฏิกิริยา 60 นาที และความเข้มข้นของเอทานอลเท่ากับร้อยละ 0 50 100 (ความดันไนโตรเจนเริ่มต้น 10 บาร์) ดังแสดงในรูปที่ 4.10 และ 0 25 100 โดยปริมาตร (ความดันไนโตรเจนเริ่มต้น 20 บาร์) ดังแสดงในรูปที่ 4.11



รูปที่ 4.12 โครมาโตแกรมของผลิตภัณฑ์น้ำมันดิบชีวภาพจากไฮโดรเทอร์มัลลิควิแฟกชัน ณ ความดันไนโตรเจนเริ่มต้น 10 บาร์





รูปที่ 4.13 โครมาโตแกรมของผลิตภัณฑ์น้ำมันดิบชีวภาพจากไฮโดรเทอร์มัลลิควิแพกซ์ ณ ความดันไนโตรเจนเริ่มต้น 20 บาร์

ตารางที่ 4.11 สารประกอบในผลิตภัณฑ์น้ำมันดิบชีวภาพจากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค GC-MS ณ ความดันไนโตรเจนเริ่มต้น 10 บาร์

No.	RT (min)	Name	%Area		
			Ethanol concentration (v/v)		
			0	50	100
1	3.126	2-Hydroxy -ethyl butanoic acid	-	-	0.79
2	3.152	2-Methyl-2-cyclopenten-1-one	-	-	0.73
3	3.195	Butyrolactone	-	-	0.85
4	3.676	Phenol	2.94	3.03	3.29
5	3.919	2-Ethyl-4-methyl-1H-pyrrole	-	-	0.50
6	4.201	2,3-Dimethyl-2-cyclopenten-1-one	-	-	0.61
7	4.426	p-Cresol	-	-	0.96
8	4.582	3-Pyridinol	13.25	7.74	-
9	4.583	4-Pyridinol	-	-	-
10	4.596	2-methoxy-phenol	-	-	4.83
11	4.921	3-Ethyl-phenol	-	-	1.00
12	5.133	4-Ethyl-phenol	8.92	16.53	9.52
13	5.345	Catechol	5.09	1.54	-
14	5.385	Creosol	-	-	1.50
15	5.887	3-Methoxy-1,2-benzenediol	5.37	1.87	-
16	5.953	Pentanedioic acid diethyl ester	-	-	1.03
17	6.013	4-Ethyl-2-methoxy-phenol	-	8.72	8.48
18	6.382	2-Methyl-1,4-benzenediol	2.93	2.50	-
19	6.503	2,6-Dimethoxy-phenol	10.97	10.06	5.18
20	8.935	Ethyl-.beta.-(4-hydroxy-3-methox	-	-	0.47
21	10.127	Hexadecanoic acid ethyl ester	-	5.64	9.11
22	11.06	Octadecanoic acid ethyl ester	-	-	0.82
Total area			49.47	57.63	49.67

ตารางที่ 4.12 สารประกอบในผลิตภัณฑ์น้ำมันดิบชีวภาพจากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค GC-MS ณ ความดันไนโตรเจนเริ่มต้น 20 บาร์

No.	RT (min)	Name	%Area		
			Ethanol concentration (v/v)		
			0	25	100
1	3.152	2-Methyl-2-cyclopenten-1-one	-	-	0.86
2	3.195	Butyrolactone	-	-	0.92
3	3.672	Phenol	-	2.54	4.02
4	3.867	2,3-Dimethyl-2-cyclopenten-1-one	-	-	0.94
5	4.422	p-Cresol	-	0.73	1.01
6	4.582	4-Pyridinol	14.33	-	-
7	4.596	2-Methoxy-phenol	-	-	5.63
8	5.133	4-Ethyl-phenol	9.04	9.74	11.93
9	5.346	Catechol	5.92	3.76	1.94
10	5.822	4-Methyl-1,2-benzenediol,	6.98	1.13	-
11	5.952	Pentanedioic acid diethyl ester	-	4.38	0.96
12	6.009	4-Ethyl-2-methoxy-phenol	-	5.47	10.10
13	6.382	2-Methyl-1,4-Benzenediol	3.45	3.77	-
14	6.449	2,6-Dimethoxy-phenol	8.26	6.98	5.56
15	6.620	2-Methoxy-4-propyl-phenol	-	-	1.96
16	10.127	Hexadecanoic acid ethyl ester	-	1.96	9.53
Total area			47.98	40.46	55.09

จากการวิเคราะห์องค์ประกอบของผลิตภัณฑ์น้ำมันดิบชีวภาพจากไฮโดรเทอร์มัลลิควิแพกชันของหญ้าเนเปียร์ที่ความเข้มข้นของเอทานอลต่างๆ ที่ความดันไนโตรเจนเริ่มต้น 10 (รูปที่ 4.12 ตารางที่ 4.11 ) และ 20 บาร์ (รูปที่ 4.13 ตารางที่ 4.12) พบว่าเมื่อใช้ตัวทำละลายเดี่ยวๆ และตัวทำละลายผสม จะมีองค์ประกอบของสารประกอบฟีนอล (phenolic compound) เป็นองค์ประกอบหลัก ซึ่งมาจากการสลายตัวของอนุพันธ์เฟอร์ฟูรัล และเฟอร์ฟูรัลจากลิกนินของหญ้าเนเปียร์ [15] ยิ่งไปกว่านั้นการใช้ตัวทำละลายร่วมระหว่างเอทานอลและน้ำที่ความเข้มข้นของเอทานอลเท่ากับร้อยละ 50 (ความดันไนโตรเจนเริ่มต้น 10 บาร์) และ 25 โดยปริมาตร (ความดันไนโตรเจนเริ่มต้น 20 บาร์) จะช่วยเสริมการสลายตัวของสารประกอบฟีนอลระหว่างไฮโดรเทอร์มัลลิควิแพกชันของหญ้าเนเปียร์ [57, 58] อันเนื่องมาจากน้ำในตัวทำละลายทำหน้าที่ในฐานะนิวคลีโอไฟล์ ซึ่งจะทำปฏิกิริยากับส่วนที่ว่องไวของลิกนินได้ [59]

เมื่อพิจารณาที่ปริมาณของสารประกอบเอสเทอร์ในน้ำมันดิบชีวภาพ พบว่าเมื่อความเข้มข้นของเอทานอลในตัวทำละลายเพิ่มขึ้น ทำให้เกิดสารประกอบเอสเทอร์เพิ่มขึ้น อันเนื่องมาจากเอทานอลสามารถให้ไฮโดรเจนแก่อนุมูลอิสระที่ไม่เสถียร ซึ่งมาจากการสลายตัวของชีวมวล และเอทานอลอาจจะทำปฏิกิริยากับสารประกอบเอไมด์ และกรดอินทรีย์ เกิดเป็นสารประกอบเอทิล-เอสเทอร์ได้ [40, 60] ส่วนสารประกอบ Hexadecanoic acid ethyl ester ที่เกิดขึ้น เมื่อในตัวทำละลายที่มีเอทานอลเป็นองค์ประกอบนั้น อาจจะมาจากการเกิดปฏิกิริยา transesterification ของไขมันในหญ้าเนเปียร์

ในส่วนปริมาณของสารประกอบคีโตน พบว่าเมื่อใช้เอทานอลเป็นตัวทำละลายที่ความดันไนโตรเจนเริ่มต้น 10 และ 20 บาร์ จะให้ปริมาณของสารประกอบคีโตนมากที่สุด ซึ่งอาจจะมาจากการเกิดปฏิกิริยา retro-aldol condensation ระหว่างการทำให้เป็นของเหลวของเซลลูโลสและเฮมิเซลลูโลสของหญ้าเนเปียร์ [59]

## บทที่ 5

### สรุปผลการวิจัยและข้อเสนอแนะ

#### 5.1 สรุปผลการวิจัย

งานวิจัยนี้ศึกษาผลของตัวทำละลายผสมระหว่างเอทานอลและน้ำต่อปริมาณและคุณภาพของผลิตภัณฑ์ของเหลวที่ได้จากไฮโดรเทอร์มัลลิควิแพกชันของหญ้าเนเปียร์ภายใต้เครื่องปฏิกรณ์แรงดันสูง และศึกษาผลของปัจจัยดำเนินงานต่างๆ ได้แก่ ศึกษาที่ภาวะอุณหภูมิ 275 300 325 และ 350 องศาเซลเซียส ความเข้มข้นของเอทานอลเท่ากับ 0 25 50 75 และ 100 โดยปริมาตร ความดันไนโตรเจนเริ่มต้นที่ 10 และ 20 บาร์ และความเร็รรอบ 300 400 และ 500 รอบต่อนาที จากผลการทดลองสามารถสรุปได้ดังต่อไปนี้

##### 5.1.1 ผลของอุณหภูมิต่อไฮโดรเทอร์มัลลิควิแพกชัน

เมื่ออุณหภูมิของไฮโดรเทอร์มัลลิควิแพกชันเพิ่มขึ้นจาก 275 เป็น 300 องศาเซลเซียส ร้อยละผลได้ของน้ำมันดิบชีวภาพเพิ่มสูงขึ้น จากนั้นเมื่อเพิ่มอุณหภูมิจาก 300 เป็น 350 องศาเซลเซียส ทำให้ร้อยละผลได้ของน้ำมันดิบชีวภาพลดลง และปริมาณของออกซิเจนในน้ำมันดิบชีวภาพลดลง ดังนั้นอุณหภูมิที่เหมาะสมในการผลิตน้ำมันดิบชีวภาพคือ 300 องศาเซลเซียส

##### 5.1.2 ผลของความดันไนโตรเจนเริ่มต้นต่อไฮโดรเทอร์มัลลิควิแพกชัน

เมื่อเพิ่มความดันไนโตรเจนเริ่มต้นจาก 10 เป็น 20 บาร์ ร้อยละผลได้ของน้ำมันดิบชีวภาพเพิ่มขึ้น ดังนั้นความดันไนโตรเจนเริ่มต้นที่เหมาะสม คือ ความดันไนโตรเจน 20 บาร์

##### 5.1.3 ผลของความเร็รรอบใบกวนต่อไฮโดรเทอร์มัลลิควิแพกชัน

เมื่อเพิ่มความเร็รรอบจาก 300 เป็น 400 รอบต่อนาที ทำให้ร้อยละผลได้ของน้ำมันดิบชีวภาพเพิ่มขึ้นเล็กน้อย เมื่อเพิ่มความเร็รรอบเป็น 500 รอบต่อนาที ร้อยละผลได้ของน้ำมันจะลดลง ดังนั้นความเร็รรอบใบกวนที่เหมาะสม คือ ความเร็รรอบใบกวนเท่ากับ 400 รอบต่อนาที

#### 5.1.4 ผลของอัตราส่วนตัวทำละลายเอทานอลต่อน้ำต่อไฮโดรเทอร์มัลลิกวิแพกซัน

เมื่อใช้ตัวทำละลายผสมระหว่างเอทานอลและน้ำ ณ ความดันไนโตรเจนเริ่มต้น 10 บาร์ (ความเข้มข้นของเอทานอลร้อยละ 0 50 และ 100 โดยปริมาตร) เมื่อเปรียบเทียบการใช้ น้ำและเอทานอลเป็นตัวทำละลายเดี่ยวๆ การใช้ น้ำเป็นตัวทำละลายจะให้ร้อยละผลได้ของน้ำมันดิบชีวภาพสูงกว่า ส่วนการใช้ความเข้มข้นของเอทานอลร้อยละ 50 โดยปริมาตร จะให้ร้อยละผลได้ของน้ำมันดิบชีวภาพสูงสุด และมีสมบัติทางภาพที่ดีซึ่งใกล้เคียงกับการใช้เอทานอลเป็นตัวทำละลาย

เมื่อใช้ตัวทำละลายผสมระหว่างเอทานอลและน้ำ ณ ความดันไนโตรเจนเริ่มต้น 20 บาร์ (ความเข้มข้นของเอทานอลร้อยละ 0 25 และ 100 โดยปริมาตร) เมื่อเปรียบเทียบการใช้ น้ำและเอทานอลเป็นตัวทำละลายเดี่ยวๆ การใช้ น้ำเป็นตัวทำละลายจะให้ร้อยละผลได้ของน้ำมันดิบชีวภาพสูงกว่าการใช้เอทานอลเป็นตัวทำละลาย ส่วนการใช้ความเข้มข้นของเอทานอลร้อยละ 25 โดยปริมาตร จะให้ร้อยละผลได้ของน้ำมันดิบชีวภาพสูงสุด และมีสมบัติทางภาพที่ดี ดังนั้นผลของความเข้มข้นของเอทานอลที่เหมาะสมคือ ความเข้มข้นของเอทานอลร้อยละ 25 โดยปริมาตร

#### 5.1.5 ผลของการวิเคราะห์หองค์ประกอบผลิตภัณฑ์น้ำมันดิบชีวภาพด้วยเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี-แมสสเปกโตรเมตรี

จากการวิเคราะห์องค์ประกอบของผลิตภัณฑ์น้ำมันดิบชีวภาพ ณ ความดันไนโตรเจนเริ่มต้น 10 บาร์ (ความเข้มข้นของเอทานอลร้อยละ 0 50 และ 100 โดยปริมาตร) และความดันไนโตรเจนเริ่มต้น 20 บาร์ (ความเข้มข้นของเอทานอลร้อยละ 0 25 และ 100 โดยปริมาตร) เมื่อใช้น้ำเป็นตัวทำละลายเดี่ยวๆ องค์ประกอบหลักของน้ำมันดิบชีวภาพคือ สารประกอบฟีนอลและอนุพันธ์ของฟีนอล ส่วนความเข้มข้นของเอทานอลเท่ากับร้อยละ 50 (ความดันไนโตรเจนเริ่มต้น 10 บาร์) และ 25 โดยปริมาตร (ความดันไนโตรเจนเริ่มต้น 20 บาร์) องค์ประกอบหลักของน้ำมันดิบชีวภาพคือ สารประกอบฟีนอลและอนุพันธ์ของฟีนอล และสารประกอบเอสเทอร์ และเมื่อใช้เอทานอลเป็นตัวทำละลายเดี่ยวๆ จะให้องค์ประกอบหลักของน้ำมันดิบชีวภาพคือ สารประกอบฟีนอล เอสเทอร์ และคีโตน

## 5.2 ข้อเสนอแนะ

จากความรู้ที่ได้จากงานวิจัยนี้ สามารถนำไปประยุกต์ใช้เป็นแนวทางในการผลิตน้ำมันดิบชีวภาพ โดยการใช้ตัวทำละลายร่วมระหว่างเอทานอลและน้ำ ควรมีการศึกษาเพิ่มเติม เช่น ผลของตัวเร่งปฏิกิริยาเพิ่มเติมที่ส่งผลต่อร้อยละผลได้ของน้ำมันดิบชีวภาพ หรือแนวทางอื่นเพื่อลดออกซิเจนในน้ำมันดิบชีวภาพที่ได้ เป็นต้น



### รายการอ้างอิง

1. Zhao, H. X. and F. Magoulès, *A review on the prediction of building energy consumption*. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2012. 16(6): p. 3586-3592.
2. Guo, Y., et al., *A review of bio-oil production from hydrothermal liquefaction of algae*. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2015. 48: p. 776-790.
3. Chumpoo, J. and P. Prasassarakich, *Bio-Oil from Hydro-Liquefaction of Bagasse in Supercritical Ethanol*. Energy & Fuels, 2010. 24(3): p. 2071-2077.
4. Mørup, A.J., et al., *Hydrothermal liquefaction of dried distillers grains with solubles: A reaction temperature study*. Energy and Fuels, 2012. 26(9): p. 5944-5953.
5. Tekin, K., S. Karagöz, and S. Bektaş, *A review of hydrothermal biomass processing*. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2014. 40: p. 673-687.
6. Wihbey, J. , *Carbon Farming* ( online) . 2 0 1 5 . Available from <http://www.yaleclimateconnections.org/2015/06/carbon-capture-in-farming/>(May 15, 2016).
7. นคร ทิพย์วรงค์. เทคโนโลยีการการแปลงชีวมวล. สำนักพิมพ์ส่งเสริมเทคโนโลยี (ไทย-ญี่ปุ่น). 2552.
8. กระทรวงพลังงาน, พลังงานจากวัสดุเหลือใช้ทางการเกษตร (online). 2552. Available from: <http://www.eppo.go.th> ( เมษายน 20, 2559)
9. Kumar, S. and R.B. Gupta, *Hydrolysis of Microcrystalline Cellulose in Subcritical and Supercritical Water in a Continuous Flow Reactor*. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2008. 47(23): p. 9321-9329.
10. Liu, C.-F. and R.-C. Sun, *Chapter 5 - Cellulose*, in *Cereal Straw as a Resource for Sustainable Biomaterials and Biofuels*. 2010, Elsevier: Amsterdam. p. 131-167.
11. เขียวทอง, ด.ไ., et al., *คู่มือ การปลูกหญ้าเนเปียร์ปากช่อง 1*. 2556. 1.
12. Lu, H., et al., *Comprehensive Study of Biomass Particle Combustion*. Energy & Fuels, 2008. 22(4): p. 2826-2839.



13. Huber, G.W., S. Iborra, and A. Corma, *Synthesis of transportation fuels from biomass: Chemistry, catalysts, and engineering*. Chemical Reviews, 2006. 106(9): p. 4044-4098.
14. Ramirez, J.A., R.J. Brown, and T.J. Rainey, *A review of hydrothermal liquefaction bio-crude properties and prospects for upgrading to transportation fuels*. Energies, 2015. 8(7): p. 6765-6794.
15. Xu, C. and T. Etcheverry, *Hydro-liquefaction of woody biomass in sub- and super-critical ethanol with iron-based catalysts*. Fuel, 2008. 87(3): p. 335-345.
16. Wang, G., et al., *The Direct Liquefaction of Sawdust in Tetralin*. Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects, 2007. 29(13): p. 1221-1231.
17. Matsumura, Y., et al., *Co-liquefaction of coal and cellulose in supercritical water*. Fuel, 1999. 78(9): p. 1049-1056.
18. Sangon, S., et al., *Coal liquefaction using supercritical toluene-tetralin mixture in a semi-continuous reactor*. Fuel Processing Technology, 2006. 87(3): p. 201-207.
19. Huang, H.J. and X.Z. Yuan, *Recent progress in the direct liquefaction of typical biomass*. Progress in Energy and Combustion Science, 2015. 49: p. 59-80.
20. Akhtar, J. and N.A.S. Amin, *A review on process conditions for optimum bio-oil yield in hydrothermal liquefaction of biomass*. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2011. 15(3): p. 1615-1624.
21. Alptekin, E. and M. Canakci, *Determination of the density and the viscosities of biodiesel-diesel fuel blends*. Renewable Energy, 2008. 33(12): p. 2623-2630.
22. Watanabe, H., et al., *Study of the effects on exhaust emissions in direct injection diesel engines: Effects of fuel injection system, distillation properties and cetane number*. JSAE Review, 1998. 19(1): p. 21-26.
23. Tat, M.E. and J.H. Van Gerpen, *The specific gravity of biodiesel and its blends with diesel fuel*. Journal of the American Oil Chemists' Society, 2000. 77(2): p. 115-119.
24. Minowa, T., T. Kondo, and S.T. Sudirjo, *Thermochemical liquefaction of Indonesian biomass residues*. Biomass and Bioenergy, 1998. 14(5-6): p. 517-524.
25. Li, H., et al., *The formation of bio-oil from sludge by deoxy-liquefaction in supercritical ethanol*. Bioresource Technology, 2010. 101(8): p. 2860-2866.

26. Shuping, Z., et al., *Production and characterization of bio-oil from hydrothermal liquefaction of microalgae Dunaliella tertiolecta cake*. Energy, 2010. 35(12): p. 5406-5411.
27. Yin, S., et al., *Subcritical hydrothermal liquefaction of cattle manure to bio-oil: Effects of conversion parameters on bio-oil yield and characterization of bio-oil*. Bioresource Technology, 2010. 101(10): p. 3657-3664.
28. Valdez, P.J., J.G. Dickinson, and P.E. Savage, *Characterization of Product Fractions from Hydrothermal Liquefaction of Nannochloropsis sp. and the Influence of Solvents*. Energy & Fuels, 2011. 25(7): p. 3235-3243.
29. Demirbaş, A., *Effect of lignin content on aqueous liquefaction products of biomass*. Energy Conversion and Management, 2000. 41(15): p. 1601-1607.
30. Karağöz, S., et al., *Comparative studies of oil compositions produced from sawdust, rice husk, lignin and cellulose by hydrothermal treatment*. Fuel, 2005. 84(7-8): p. 875-884.
31. Chumpoo, J. and P. Prasassarakich, *Bio-oil from hydro-liquefaction of bagasse in supercritical ethanol*. Energy and Fuels, 2010. 24(3): p. 2071-2077.
32. Liu, H.-M., F.-Y. Wang, and Y.-L. Liu, *Alkaline pretreatment and hydrothermal liquefaction of cypress for high yield bio-oil production*. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2014. 108: p. 136-142.
33. Yuan, X.Z., et al., *Sub- and supercritical liquefaction of rice straw in the presence of ethanol-water and 2-propanol-water mixture*. Energy, 2007. 32(11): p. 2081-2088.
34. Demirbaş, A., *Thermochemical Conversion of Biomass to Liquid Products in the Aqueous Medium*. Energy Sources, 2005. 27(13): p. 1235-1243.
35. Neveux, N., et al., *Biocrude yield and productivity from the hydrothermal liquefaction of marine and freshwater green macroalgae*. Bioresource Technology, 2014. 155: p. 334-341.
36. Jena, U. and K.C. Das, *Comparative Evaluation of Thermochemical Liquefaction and Pyrolysis for Bio-Oil Production from Microalgae*. Energy & Fuels, 2011. 25(11): p. 5472-5482.

37. Mortensen, P. M., et al., *A review of catalytic upgrading of bio-oil to engine fuels*. Applied Catalysis A: General, 2011. 407(1–2): p. 1-19.
38. Liu, Z. and F.-S. Zhang, *Effects of various solvents on the liquefaction of biomass to produce fuels and chemical feedstocks*. Energy Conversion and Management, 2008. 49(12): p. 3498-3504.
39. Cheng, S., et al., *Highly Efficient Liquefaction of Woody Biomass in Hot-Compressed Alcohol–Water Co-solvents*. Energy & Fuels, 2010. 24(9): p. 4659-4667.
40. Chen, Y., et al., *Direct liquefaction of Dunaliella tertiolecta for bio-oil in sub/supercritical ethanol–water*. Bioresource Technology, 2012. 124: p. 190-198.
41. Liu, Y., et al., *Thermochemical liquefaction of rice husk for bio-oil production in mixed solvent (ethanol–water)*. Fuel Processing Technology, 2013. 112: p. 93-99.
42. Zheng, C. Y., H. X. Tao, and X. A. Xie, *Distribution and characterizations of liquefaction of celluloses in sub- and super-critical ethanol*. BioResources, 2013. 8(1): p. 648-662.
43. Chen, W.-H., *Chapter 10 - Torrefaction A2 - Pandey, Ashok*, in *Pretreatment of Biomass*, S. Negi, P. Binod, and C. Larroche, Editors. 2015, Elsevier: Amsterdam. p. 173-192.
44. Samson, R., et al., *The Potential of C4 Perennial Grasses for Developing a Global BIOHEAT Industry*. Critical Reviews in Plant Sciences, 2005. 24(5-6): p. 461-495.
45. Takara, D. and S.K. Khanal, *Characterizing compositional changes of Napier grass at different stages of growth for biofuel and biobased products potential*. Bioresource Technology, 2015. 188: p. 103-108.
46. Richard, E.P. and W.F. Anderson, *Sugarcane, Energy Cane and Napier Grass*, in *Cellulosic Energy Cropping Systems*. 2014, John Wiley & Sons, Ltd. p. 91-108.
47. Zhu, Z., et al., *Analysis of product distribution and characteristics in hydrothermal liquefaction of barley straw in subcritical and supercritical water*. Environmental Progress and Sustainable Energy, 2014. 33(3): p. 737-743.
48. Jena, U., K. C. Das, and J. R. Kastner, *Effect of operating conditions of thermochemical liquefaction on biocrude production from Spirulina platensis*. Bioresource Technology, 2011. 102(10): p. 6221-6229.

49. Sun, P., et al., *Direct liquefaction of paulownia in hot compressed water: Influence of catalysts*. Energy, 2010. 35(12): p. 5421-5429.
50. Faeth, J. L., P. J. Valdez, and P. E. Savage, *Fast Hydrothermal Liquefaction of Nannochloropsis sp. To Produce Biocrude*. Energy & Fuels, 2013. 27(3): p. 1391-1398.
51. Harry, I., et al., *Catalytic subcritical water liquefaction of flax straw for high yield of furfural*. Biomass and Bioenergy, 2014. 71: p. 381-393.
52. Wang, C., et al., *Hydrolysis of cellulose into reducing sugar via hot-compressed ethanol/water mixture*. Biomass and Bioenergy, 2012. 42: p. 143-150.
53. Akiya, N. and P. E. Savage, *Roles of Water for Chemical Reactions in High-Temperature Water*. Chemical Reviews, 2002. 102(8): p. 2725-2750.
54. Zhang, J. and Y. Zhang, *Hydrothermal Liquefaction of Microalgae in an Ethanol-Water Co-Solvent To Produce Biocrude Oil*. Energy & Fuels, 2014. 28(8): p. 5178-5183.
55. Zhang, J., Y. Zhang, and Z. Luo, *Hydrothermal Liquefaction of Chlorella Pyrenoidosa in Ethanol-water for Bio-crude Production*. Energy Procedia, 2014. 61: p. 1961-1964.
56. Khampuang, K., N. Boreriboon, and P. Prasassarakich, *Alkali catalyzed liquefaction of corncob in supercritical ethanol-water*. Biomass and Bioenergy, 2015. 83: p. 460-466.
57. Ye, Y., J. Fan, and J. Chang, *Effect of reaction conditions on hydrothermal degradation of cornstalk lignin*. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2012. 94: p. 190-195.
58. Akalin, M.K., K. Tekin, and S. Karagöz, *Hydrothermal liquefaction of cornelian cherry stones for bio-oil production*. Bioresource Technology, 2012. 110: p. 682-687.
59. Li, H., et al., *Liquefaction of rice straw in sub- and supercritical 1,4-dioxane-water mixture*. Fuel Processing Technology, 2009. 90(5): p. 657-663.
60. Huang, H., et al., *Thermochemical liquefaction characteristics of microalgae in sub- and supercritical ethanol*. Fuel Processing Technology, 2011. 92(1): p. 147-153.





ภาคผนวก ก  
วิธีการวิเคราะห์สมบัติทางกายภาพของชีวมวล

1. การวิเคราะห์แบบประมาณ (Proximate Analysis)

1.1 การหาปริมาณความชื้น (moisture) : ASTM E871-82

ก) เครื่องมือ

- 1) เตาอบ (moisture oven)
- 2) ถ้วยพอสเลน (porcelain crucible)
- 3) โถดูดความชื้น (desiccators)

ข) วิธีการทดลอง

- 1) นำถ้วยพอสเลน (porcelain crucible) ที่สะอาดไปอบเป็นระยะเวลา 30 นาที ที่อุณหภูมิ 105 องศาเซลเซียส แล้วนำไปทำให้เย็นโดยใส่ในโถดูดความชื้น (desiccators) เป็นระยะเวลา 15 นาที แล้วจึงนำไปชั่งน้ำหนัก
- 2) ใส่ตัวอย่างประมาณ 1 กรัม ที่ทราบน้ำหนักที่แน่นอนแล้ว จากนั้นนำไปชั่งน้ำหนักและบันทึกน้ำหนักของตัวอย่าง
- 3) นำไปอบในเตาอบที่อุณหภูมิ 104 – 110 องศาเซลเซียส ประมาณ 18 ชั่วโมง แล้วทำให้เย็นในโถดูดความชื้น (desiccators) แล้วจึงนำไปชั่งน้ำหนักของตัวอย่างหลังอบ

ค) สูตรการคำนวณ

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

เมื่อ M = ร้อยละของปริมาณความชื้น

$W_1$  = น้ำหนักถ้วยและตัวอย่างก่อนอบ (กรัม)

$W_2$  = น้ำหนักถ้วยและตัวอย่างหลังอบ (กรัม)

W = น้ำหนักตัวอย่าง (กรัม)

1.2 การหาปริมาณเถ้า (Ash) : ASTM E871-82

ก) เครื่องมือ

- (1) เตาอบ (Oven)
- (2) ถ้วยพอสเลน (porcelain crucible)
- (3) โถดูดความชื้น (desiccators)

ข) วิธีการทดลอง

(1) นำถ้วยพอสเลน (porcelain crucible) ที่สะอาดไปอบเป็นระยะเวลา 30 นาที ที่อุณหภูมิ 105 องศาเซลเซียส แล้วนำไปทำให้เย็นโดยใส่ในโถดูดความชื้น (desiccators) เป็นเวลา 15 นาที แล้วจึงนำไปชั่งน้ำหนักเพื่อหาน้ำหนักที่แน่นอน

(2) ใส่วัตถุอย่างประมาณ 1 กรัม พร้อมทั้งปิดฝา จากนั้นนำไปชั่งน้ำหนัก

(3) นำไปเผาไฟในเตาไฟฟ้าที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 1 ชั่วโมง จากนั้นเผาต่อที่อุณหภูมิ 600 – 650 องศาเซลเซียส เป็นระยะเวลา 3 ชั่วโมง แล้วทำให้เย็นในโถดูดความชื้น (desiccators) 20 นาที จึงนำไปชั่งน้ำหนัก

ค) สูตรการคำนวณ

$$M = (W_3 - W_4) / W * 100$$

เมื่อ M = ร้อยละของปริมาณเถ้า

$W_3$  = น้ำหนักถ้วยและเถ้าของตัวอย่างหลังเผา (กรัม)

$W_4$  = น้ำหนักถ้วย (กรัม)

W = น้ำหนักตัวอย่าง (กรัม)



### 1.3 การหาปริมาณสารระเหย (Volatile matter) : ASTM E871-82

#### ก) เครื่องมือ

- (1) เตาอบ (Oven)
- (2) ถ้วยพอสเลน (porcelain crucible)
- (3) โถดูดความชื้น (desiccators)

#### ข) วิธีการทดลอง

ก) เเผา crucible พร้อมฝาที่อุณหภูมิ  $750 \pm 20$  องศาเซลเซียส องศาเซลเซียส ประมาณ 30 นาที แล้วนำไปทำให้เย็นโดยนำไปใส่ในโถดูดความชื้น (desiccators) เป็นเวลา 15 นาที จึงนำไปชั่งน้ำหนัก

ข) ใส่ตัวอย่างประมาณ 1 กรัม พร้อมทั้งปิดฝา จากนั้นนำไปชั่งน้ำหนัก

ค) นำไปใส่ในเตาเผาไฟฟ้าที่อุณหภูมิ  $750 \pm 20$  องศาเซลเซียส ประมาณ 7 นาที

ง) นำออกจากเตาเผาไฟฟ้า ทิ้งให้เย็นในโถดูดความชื้น แล้วนำไปชั่งน้ำหนัก จากนั้นทำการคำนวณตามสมการต่อไปนี้

#### ค) สูตรการคำนวณ

$$V = (W_5 - W_6) / W \times 100 - M$$

เมื่อ  $V$  = ร้อยละของปริมาณสารระเหย

$M$  = ร้อยละปริมาณความชื้น

$W_5$  = น้ำหนักถ้วย พร้อมฝาและตัวอย่างก่อนเผา (กรัม)

$W_6$  = น้ำหนักถ้วย พร้อมฝาและตัวอย่างหลังเผา (กรัม)

$W$  = น้ำหนักตัวอย่าง (กรัม)

### 5) หาปริมาณคาร์บอนคงตัว (Fixed Carbon) : ASTM E871-82

ทำการคำนวณตามสมการต่อไปนี้

ร้อยละคาร์บอนคงตัว =  $100 - (\text{ร้อยละของปริมาณความชื้น}) - (\text{ร้อยละของปริมาณสารระเหย}) - (\text{ร้อยละของปริมาณเถ้า})$

**ภาคผนวก ข**  
**การคำนวณร้อยละผลได้ผลิตภัณฑ์**

**1. การคำนวณร้อยละผลได้ของของเหลว**

$$\text{ร้อยละผลได้ของน้ำมันดิบชีวภาพ} = 100 (W_{\text{Liq}}) / W_{\text{daf}}$$

**2. การคำนวณร้อยละผลได้ของของแข็ง**

$$\text{ร้อยละผลได้ของของแข็ง} = 100 W_{\text{ash}} / W_{\text{daf}}$$

**3. การคำนวณร้อยละผลได้ของแก๊ส**

$$\text{ร้อยละผลได้ของแก๊ส} = 100 W_{\text{gas}} / W_{\text{daf}}$$

**4. การคำนวณร้อยละผลได้ของของผลิตที่สูญหายและอื่นๆ**

$$\begin{aligned} \text{ร้อยละผลได้ของผลิตที่สูญหายและอื่นๆ} &= 100 - \text{ร้อยละผลได้ของน้ำมันดิบชีวภาพ} \\ &- \text{ร้อยละผลได้ของของแข็ง} - \text{ร้อยละผลได้ของแก๊ส} \end{aligned}$$

$$\text{โดย } W_{\text{db}} = \text{น้ำหนักของหญ้าเนเปียร์ที่ปราศจาก}$$

ความชื้นและเถ้า

$$W_{\text{ash}} = \text{น้ำหนักของกากที่ปราศจากความชื้น}$$

$$W_{\text{Liq}} = \text{น้ำหนักของของเหลว}$$

$$W_{\text{gas}} = \text{น้ำหนักของแก๊ส}$$

$$W_{\text{gas}} = \text{น้ำหนักของผลิตภัณฑ์แก๊ส หาได้จากการวิเคราะห์แก๊สโครมาโทกราฟี}$$

ตัวอย่างการคำนวณ

ภาวะการทดลอง: ความดันไนโตรเจนเริ่มต้น 20 บาร์ และอุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส ปริมาตรของตัวทำละลาย 200 มิลลิลิตร (อัตราส่วนหญ้าเนเปียร์ต่อตัวทำละลาย 1:10 กรัมต่อมิลลิลิตร) ความเร็วรอบใบกวน 300 รอบต่อนาที เวลาในการเกิดปฏิกิริยา 60 นาที และความเข้มข้นของเอทานอลเท่ากับร้อยละ 50 โดยปริมาตร

**การคำนวณ**

$$\text{น้ำหนักของหญ้าเนเปียร์ (Dry basis)} = 20.00 \text{ กรัม}$$

$$\text{น้ำหนักของหญ้าเนเปียร์ (Dry ash free basis)} = 16.11 \text{ กรัม}$$

$$\text{น้ำหนักผลได้ของผลิตภัณฑ์ของเหลว} = 7.74 \text{ กรัม}$$

$$\text{น้ำหนักผลได้ของกากของแข็ง} = 2.12 \text{ กรัม}$$

$$\text{น้ำหนักผลได้ของแก๊ส} = 3.34 \text{ กรัม}$$

$$\begin{aligned} \text{ร้อยละผลได้ของน้ำมันดิบชีวภาพ} &= 100 \cdot (7.74/16.11) = 48.04 \\ \text{ร้อยละผลได้ของของแข็ง} &= 100 \cdot (2.12/16.11) = 13.16 \\ \text{ร้อยละผลได้ของแก๊ส} &= 100 \cdot (3.34/16.11) = 20.73 \\ \text{ร้อยละผลได้ของของผลิตที่สูญหายและอื่นๆ} &= 100 - 48.04 - 13.16 - 20.73 = 18.07 \end{aligned}$$

### 5. การคำนวณร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์แก๊สและร้อยละองค์ประกอบผลิตภัณฑ์แก๊ส

ภาวะการทดลอง: ความดันไนโตรเจนเริ่มต้น 20 บาร์ และอุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส ปริมาตรของตัวทำละลาย 200 มิลลิลิตร (อัตราส่วนหยุ่เนเปียร์ต่อตัวทำละลาย 1:10 กรัมต่อมิลลิลิตร) ความเร็วรอบใบกวน 300 รอบต่อนาที เวลาในการเกิดปฏิกิริยา 60 นาที และความเข้มข้นของเอทานอลเท่ากับร้อยละ 50 โดยปริมาตร

ตาราง ข.1 ความเข้มข้นของผลิตภัณฑ์แก๊สแต่ละชนิดตามมาตรฐาน

ชนิดแก๊ส	area	% balance in N <sub>2</sub>
H <sub>2</sub>	35690.1	1.01
CO	1909.8	1
CH <sub>4</sub>	6454.4	0.98
CO <sub>2</sub>	3523.2	1.02

ตาราง ข.2 องค์ประกอบของผลิตภัณฑ์แก๊สแต่ละชนิด

ชนิดแก๊ส	area	% เทียบ std	องค์ประกอบผลิตภัณฑ์แก๊ส (%vol)	องค์ประกอบผลิตภัณฑ์แก๊ส (*10 <sup>-3</sup> mol)	องค์ประกอบผลิตภัณฑ์แก๊ส (*10 <sup>-3</sup> g)
H <sub>2</sub>	25143.2	0.712	4.830	4.278	8.557
CO	6363.8	3.332	22.617	20.040	561.020
CH <sub>4</sub>	2367.3	0.359	2.437	21.613	34.581
CO <sub>2</sub>	35678.9	10.329	70.113	62.111	2,732.867
รวม					3337.024

การคำนวณ

$$\text{องค์ประกอบผลิตภัณฑ์แก๊ส (\%vol)} = \frac{\text{area} \times \% \text{ vol std}}{\text{area std}}$$

area = พื้นที่ใต้กราฟของผลิตภัณฑ์แก๊สจากการวิเคราะห์

% vol std = % balance in N<sub>2</sub> ของตัวมาตรฐาน

Area std = พื้นที่ใต้กราฟของผลิตภัณฑ์แก๊สของตัวมาตรฐาน

$$\text{องค์ประกอบผลิตภัณฑ์แก๊ส (mol)} = \frac{(P_{\text{สุดท้าย}} - P_{\text{เริ่มต้น}}) \times V}{RT} \times \% \text{ vol}$$

P<sub>สุดท้าย</sub> = ความดันสุดท้ายหลังคลูดาวน์ (บาร์)

P<sub>เริ่มต้น</sub> = ความดันเริ่มต้นก่อนการทดลอง (บาร์)

V = ปริมาตรเครื่องปฏิกรณ์ - ปริมาตรของชีวมวลที่ใส่ลงไป  
(ลูกบาศก์เมตร)

R = ค่าคงที่ของแก๊ส =  $8.314 \times 10^{-5}$  ลูกบาศก์เมตร บาร์  
/เคลวิน โมล

T = อุณหภูมิหลังคลูดาวน์ (เคลวิน)

ตัวอย่างการคำนวณ

องค์ประกอบไฮโดรเจน

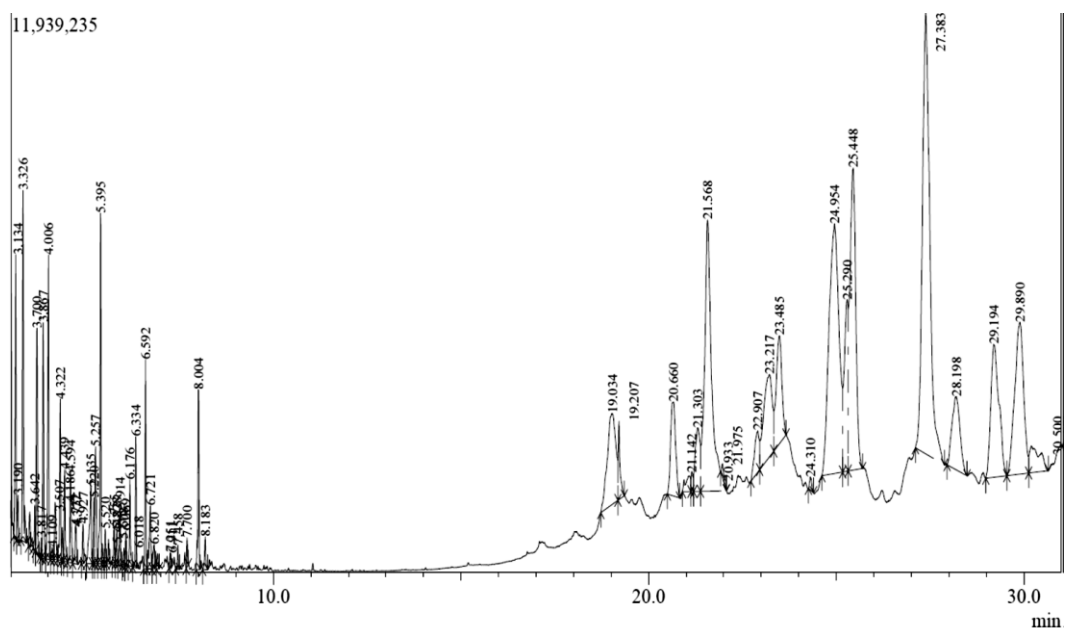
$$\text{องค์ประกอบผลิตภัณฑ์แก๊ส (\%vol)} = \frac{25143.2 \times 1.01}{35690.1} = 0.712$$

$$\begin{aligned} \text{องค์ประกอบผลิตภัณฑ์แก๊ส (mol)} &= \frac{(27.3 - 21.7) \times 0.00041}{0.00008314 \times 308} \times 0.712 \\ &= 4.278 \times 10^{-3} \end{aligned}$$

## ภาคผนวก ค

## การวิเคราะห์องค์ประกอบทางเคมีของผลิตภัณฑ์ที่สูญหายและอื่นๆ

ทำการทดลองที่ความดันไนโตรเจนเริ่มต้น 20 บาร์ และอุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส ปริมาตรของตัวทำละลาย 200 มิลลิลิตร (อัตราส่วนหยุ่เนเปียร์ต่อตัวทำละลาย 1:10 กรัมต่อมิลลิลิตร) ความเร็วรอบใบกวน 300 รอบต่อนาที เวลาในการเกิดปฏิกิริยา 60 นาที และความเข้มข้นของเอทานอลเท่ากับร้อยละ 100 (เอทานอลเป็นตัวทำละลาย) ดังแสดงในรูปที่ ค.1



รูปที่ ค.1 โครมาโตแกรมของผลิตภัณฑ์น้ำมันดิบชีวภาพจากไฮโดรเทอร์มัลลิควิแพกซ์

**ตารางที่ ค.1** สารประกอบในผลิตภัณฑ์ผลิตภัณฑ์ที่สูญหายและอื่นๆ จากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค GC-MS โดยใช้เอทานอลเป็นตัวทำละลาย ณ ความดันไนโตรเจนเริ่มต้น 20 บาร์ อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียสและความเร็วรอบใบกวน 300 รอบต่อนาที

No.	RT (min)	Name	%Area
1	3.192	2-Methyl-Propanoic acid ethyl ester	0.22
2	3.325	Toluene	1.69
3	3.508	2-Methyl-2-propenoic acid-2-hydroxypropyl ester	0.18
4	3.642	Cyclopentanone	0.15
5	3.700	Butanoic acid ethyl ester	1.13
6	4.008	Tetrahydro-2-(methoxymethyl)-furan	1.55
7	4.108	1-Methyl formic acid ethyl ester	0.08
8	4.325	2-Methyl-2-propenoic acid ethyl ester	0.76
9	4.375	2-methyl-butanoic acid ethyl ester	0.16
10	4.442	3-Methyl-butanoic acid ethyl ester	0.49
11	4.733	Ethylbenzene	0.29
12	4.925	4-Pentenoic acid ethyl ester	0.19
13	5.133	Pentanoic acid ethyl ester	0.75
14	5.217	3-Pentanol	0.29
15	5.258	2-methyl-2-cyclopenten-1-one,	0.74
16	5.392	2-Ethoxy-butane	1.58
17	5.758	Ethyl tiglate	0.18
18	5.825	2-Ethyl-cyclopentanone	0.17
19	6.067	Hexanoic acid ethyl ester	0.15
20	6.175	4-methyl- pentanoic acid ethyl ester	0.42
21	6.592	2-Ethoxy-2-methyl-propane	0.82
22	7.458	2-Hexenoic acid ethyl ester	0.09
23	8.000	Butanoic acid anhydride	0.94

**ตารางที่ ค.1** สารประกอบในผลิตภัณฑ์ผลิตภัณฑ์ที่สูญหายและอื่นๆ จากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค GC-MS โดยใช้เอทานอลเป็นตัวทำละลาย ณ ความดันไนโตรเจนเริ่มต้น 20 บาร์ อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียสและความเร็วรอบใบกวน 300 รอบต่อนาที (ต่อ)

No.	RT (min)	Name	%Area
24	8.183	2-Methoxy-phenol	0.19
25	19.208	n-Hexadecanoic acid	0.66
26	21.412	Octadecanoic acid	1.42
27	21.975	1,2-Benzenedicarboxylic acid diisooctyl ester	0.12
Total area			15.41



ภาคผนวก ง  
ข้อมูลดิบ

ตารางที่ ง.1 ข้อมูลภาวะในการทดลอง

No.	Conditions							Products		
	Biomass (g)	Ethanol conc. (vol.%)	Initial N <sub>2</sub> pressure (bar)	Temp (°C)	Rotation speed (rpm)	Time (min)	Final pressure (bar)	Bio-crude (g)	Residue solid (g)	Gas (g)
1	20	0	10	275	300	60	60.9	5.67	6.304	1.73
2	20	0	10	300	300	60	86.7	7.043	6.059	2.753
3	20	0	10	325	300	60	121.6	5.295	3.157	3.534
4	20	0	10	350	300	60	158.4	3.921	1.386	3.78
5	20	25	10	275	300	60	74.3	5.884	3.565	2.13
6	20	25	10	300	300	60	104.8	7.736	3.399	3.478
7	20	25	10	325	300	60	139.2	5.17	3.089	3.688
8	20	25	10	350	300	60	185.3	4.028	2.561	3.393
9	20	50	10	275	300	60	90.2	6.153	3.373	2.051
10	20	50	10	300	300	60	121.3	8.706	2.264	2.763
11	20	50	10	325	300	60	154.6	5.63	2.145	2.962
12	20	50	10	350	300	60	233.6	4.301	2.089	3.142
13	20	75	10	275	300	60	104.5	5.458	3.767	1.716
14	20	75	10	300	300	60	140.6	6.497	3.653	2.845
15	20	75	10	325	300	60	163.5	5.567	2.906	2.975
16	20	75	10	350	300	60	205.2	4.15	2.795	2.834
17	20	100	10	275	300	60	124.1	4.484	7.138	1.314
18	20	100	10	300	300	60	145.6	6.582	4.066	1.502
19	20	100	10	325	300	60	175.8	5.012	3.107	2.131
20	20	100	10	350	300	60	223.6	4.963	2.976	2.042
21	20	0	20	275	300	60	64.5	6.318	5.539	2.155
22	20	0	20	300	300	60	96.3	7.426	6.36	3.074
23	20	0	20	325	300	60	143.9	6.906	2.593	3.996
24	20	0	20	350	300	60	168.6	6.417	1.273	4.487
25	20	25	20	275	300	60	77.6	7.945	2.665	3.005
26	20	25	20	300	300	60	126.3	8.995	3.017	3.343
27	20	25	20	300	400	60	132.8	9.057	2.444	3.325
28	20	25	20	300	500	60	132.3	8.304	2.425	2.983
29	20	25	20	325	300	60	142.3	7.728	2.509	3.503
30	20	25	20	350	300	60	185.3	7.708	1.943	4.141



ตารางที่ ง.1 ข้อมูลภาวะในการทดลอง (ต่อ)

No.	Conditions							Products		
	Biomass (g)	Ethanol conc. (vol.%)	Initial N <sub>2</sub> pressure (bar)	Temp (°C)	Rotation speed (rpm)	Time (min)	Final pressure (bar)	Bio-crude (g)	Residue solid (g)	Gas (g)
31	20	50	20	275	300	60	98.4	7.414	3.395	1.804
32	20	50	20	300	300	60	141.3	8.626	2.233	2.617
33	20	50	20	325	300	60	184.1	7.545	2.081	3.208
34	20	50	20	350	300	60	211.4	6.725	0.991	3.892
35	20	75	20	275	300	60	138	6.826	4.778	0.858
36	20	75	20	300	300	60	154.9	7.023	3.129	2.301
37	20	75	20	325	300	60	192.5	6.934	2.89	2.572
38	20	75	20	350	300	60	227.4	6.248	2.795	2.734
39	20	100	20	275	300	60	142.3	6.027	6.614	0.935
40	20	100	20	300	300	60	170.2	6.287	4.289	1.374
31	20	100	20	325	300	60	209.3	5.729	3.696	1.714
42	20	100	20	350	300	60	249.8	5.238	2.749	2.291

ตารางที่ ง.2 ข้อมูลภาวะในการทดลอง (ต่อ)

No.	Yield (% wt.)			% Composition (Bio-crude product)				Acidity mg KOH/g	Water (% wt.)	HHV (MJ/kg)
	Bio-crude	Solid	Gas	C	H	N	O			
1	41.31	35.54	16.15	60.74	7.37	2.05	29.84	73.56	5.32	25.80
2	23.00	8.13	22.17	66.45	7.87	2.34	23.34	33.72	4.01	29.62
3	51.07	13.28	16.21	62.74	7.74	1.78	27.74	65.20	6.87	27.39
4	38.61	23.85	8.81	65.1	8.02	1.5	25.38	17.70	8.41	29.01
5	43.56	37.31	18.03	63.66	7.2	1.86	27.28	62.90	6.03	27.00
6	50.60	13.10	15.35	64.61	7.52	1.61	26.26	62.70	6.65	27.04
7	36.88	25.16	8.06	60.66	9.7	1.03	28.61	19.33	7.75	29.36

### ประวัติผู้เขียนวิทยานิพนธ์

นายปวัน ทาววรรณ เกิดวันที่ 17 สิงหาคม 2531 สำเร็จการศึกษาปริญญาตรีวิทยาศาสตรบัณฑิต สาขาเคมีอุตสาหกรรม คณะวิทยาศาสตร์ประยุกต์ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าพระนครเหนือ ปีการศึกษา 2555 และเข้าศึกษาต่อในหลักสูตรวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต สาขาเคมีเทคนิค ภาควิชาเคมีเทคนิค คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ปีการศึกษา 2557

