

การทำชีวมวลเป็นของเหลวในตัวทำละลายภาวะเหนือวิกฤตด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาฐานเหล็ก



นายเจตน์ ชุมภู

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต

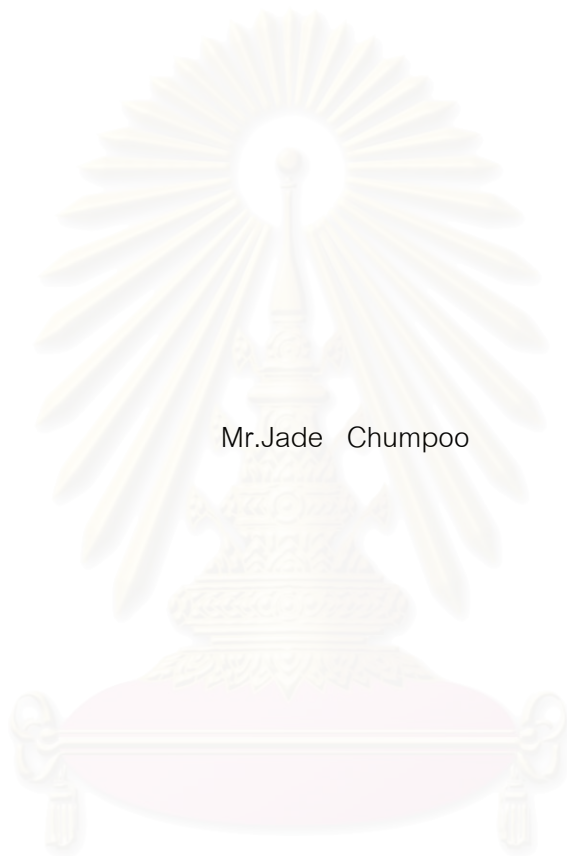
สาขาวิชาเคมีเทคนิค ภาควิชาเคมีเทคนิค

คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ปีการศึกษา 2551

ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

LIQUEFACTION OF BIOMASS IN SUPERCRITICAL SOLVENTS WITH IRON-BASED
CATALYSTS



Mr.Jade Chumpoo

สถาบันวิทยบริการ

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 2008

Copyright of Chulalongkorn University

หัวข้อวิทยานิพนธ์

การทำชีวมวลเป็นของเหลวในตัวทำละลายภาวะเหนือวิกฤตด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาฐานเหล็ก

โดย

นายเจตน์ ชุมภู

สาขาวิชา

เคมีเทคนิค

อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก

ศาสตราจารย์ ดร.ภัทรพรรณ ประศาสน์สารกิจ

คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย อนุมัติให้หัวข้อวิทยานิพนธ์ฉบับนี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาโทบัณฑิต

..... คณบดีคณะวิทยาศาสตร์

(ศาสตราจารย์ ดร.สุพจน์ นารหนองบัว)

คณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์

..... ประธานกรรมการ

(รองศาสตราจารย์ ดร.ธราพงษ์ วิฑิตคานต์)

..... อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก

(ศาสตราจารย์ ดร.ภัทรพรรณ ประศาสน์สารกิจ)

..... กรรมการ

(รองศาสตราจารย์ ดร.สมเกียรติ งามประเสริฐสิทธิ์)

..... กรรมการภายนอกมหาวิทยาลัย

(ดร.อังศุธร มหิทธิกุล)

เจตน์ ชุมภู : การทำชีวมวลเป็นของเหลวในตัวทำละลายภาวะเหนือวิกฤตด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาฐานเหล็ก. (LIQUEFACTION OF BIOMASS IN SUPERCRITICAL SOLVENTS WITH IRON-BASED CATALYSTS) อ.ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก : ศ.ดร. ภัทรพรรณ ประศาสน์สารกิจ, 81 หน้า.

การแปรรูปขานอ้อยให้เป็นของเหลวด้วยเอทานอลและตัวทำละลายผสมเอทานอลและน้ำที่ภาวะเหนือวิกฤตทำการทดลองในเครื่องปฏิกรณ์ทนอุณหภูมิและความดันสูงแบบแบตช์ ขนาดความจุ 250 มิลลิลิตร งานวิจัยนี้ศึกษาถึงผลของอุณหภูมิ เวลา ความดันไฮโดรเจนเริ่มต้น ชนิดตัวเร่งปฏิกิริยา (ไอร์ออน (III) ซัลไฟด์ร้อยละ 2.5 บนถ่านกัมมันต์ ไอร์ออน (II) ซัลไฟด์ และไอร์ออน (II) ซัลเฟต) อัตราส่วนตัวทำละลายต่อขานอ้อย และร้อยละน้ำโดยปริมาตรในเอทานอล ที่มีต่อร้อยละการเปลี่ยนขานอ้อย และร้อยละผลได้ผลิตภัณฑ์น้ำมัน กรณีที่ไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาในการแปรรูปขานอ้อยให้เป็นของเหลวด้วยเอทานอลที่อุณหภูมิ 330 องศาเซลเซียส ความดันไฮโดรเจนเริ่มต้น 4.93 เมกะพาสคัล และเวลา 40 นาทีให้ร้อยละผลได้ผลิตภัณฑ์น้ำมันสูงสุดคือ 59.6 (daf) และร้อยละการเปลี่ยนคือ 89.8 และกรณีที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาไอร์ออน (II) ซัลเฟตในการแปรรูปขานอ้อยให้เป็นของเหลวที่ภาวะเดียวกันให้ร้อยละผลได้ผลิตภัณฑ์น้ำมันเพิ่มขึ้นเป็น 73.8 (daf) และร้อยละการเปลี่ยนคือ 99.9 ผลิตภัณฑ์น้ำมัน (26.8 MJ/kg) มีค่าความร้อนสูงกว่าขานอ้อย (14.8 MJ/kg) จากการวิเคราะห์หาองค์ประกอบของน้ำมันด้วย GC/MS ทำให้ทราบว่าองค์ประกอบน้ำมันยังมีสารประกอบฟีนอลิก แอลดีไฮด์ และเอสเทอร์ ที่มีลักษณะเด่นเฉพาะตัว เช่น ฟีนอลและอนุพันธ์ และอนุพันธ์ของฟูราน

สถาบันวิทยบริการ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ภาควิชา.....เคมีเทคนิค.....
สาขาวิชา.....เคมีเทคนิค.....
ปีการศึกษา.....2551.....

ลายมือชื่อนิสิต เจตน์ ชุมภู
ลายมือชื่ออ.ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก ภัทรพรรณ ประศาสน์สารกิจ

4972257823 : MAJOR CHEMICAL TECHNOLOGY

KEYWORDS : LIQUEFACTION / SUPERCRITICAL SOLVENT / IRON-BASED
CATALYST

JADE CHUMPOO : LIQUEFACTION OF BIOMASS IN SUPERCRITICAL
SOLVENTS WITH IRON-BASED CATALYSTS. ADVISOR : PROF.
PATTARAPAN PRASASSARAKICH, Ph.D., 81 pp.

The liquefaction of sugar cane bagasse in supercritical ethanol and a mixture of ethanol and water was performed in a 250 mL batch reactor to evaluate the optimum condition for bio-oil production. The following variables were studied: temperature, initial H_2 pressure, time, catalyst type (FeS , Fe_2S_3/AC and $FeSO_4$), solvent/bagasse ratio and % water in ethanol. The effects of process variables on biomass conversion and oil yield were investigated. For non-catalytic liquefaction using ethanol, a high oil yield of 59.6% (daf) and biomass conversion of 89.8 % were obtained at $330^\circ C$, 4.93 MPa of initial H_2 pressure for 40 min. For catalytic liquefaction in the presence of $FeSO_4$ catalyst at the same condition, the oil yield increased to 73.8% (daf) and biomass conversion reached 99.9 %. The bio-oil has higher heating value (26.8 MJ/kg) than the sugar cane bagasse (14.8 MJ/kg). From GC-MS analysis of the oil products, the phenolic compounds, aldehydes and esters were dominant such as phenol, phenol derivative and furan derivative.

Department :Chemical Technology...

Field of Study : ...Chemical Technology...

Academic Year :2008.....

Student's Signature Jade Chumpoo.

Advisor's Signature Prof. P. Pr.

กิตติกรรมประกาศ

วิทยานิพนธ์ฉบับนี้สำเร็จลุล่วงได้ด้วยดีด้วยความช่วยเหลืออย่างดียิ่งของ ศาสตราจารย์ ดร.ภัทรพรพรรณ ประศาสน์สารกิจ อาจารย์ที่ปรึกษา ซึ่งท่านได้ให้คำแนะนำและข้อคิดเห็นต่างๆ ด้วยดีตลอดมารวมทั้งคณาจารย์ทุกท่านในภาควิชาเคมีเทคนิคที่ได้ให้คำแนะนำในงานวิจัยนี้

งานวิจัยนี้ สำเร็จลุล่วงได้ด้วยดีโดยได้รับการสนับสนุนเงินทุนจากศูนย์วิจัยเชื้อเพลิง ภาควิชาเคมีเทคนิค คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ศูนย์ความเป็นเลิศแห่งชาติด้านปิโตรเลียม ปิโตรเคมีและวัสดุขั้นสูง (National Center of Excellence for Petroleum, Petrochemicals and Advance Materials) จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย และกองทุนเพื่อส่งเสริมการอนุรักษ์พลังงาน สำนักงานนโยบายและแผนพลังงาน ผู้วิจัยต้องขอขอบพระคุณมา ณ ที่นี้

ขอกราบขอบพระคุณ รองศาสตราจารย์ ดร.ธราพงษ์ วิทิตสานต์ ประธานกรรมการสอบวิทยานิพนธ์ รองศาสตราจารย์ ดร.สมเกียรติ งามประเสริฐสุสิทธิ์ และ ดร.อังศุธร มหิทธิกุล กรรมการสอบวิทยานิพนธ์ ที่กรุณาให้คำแนะนำในการจัดทำวิทยานิพนธ์ให้มีความสมบูรณ์

ขอขอบพระคุณเจ้าหน้าที่ทุกท่านของภาควิชาเคมีเทคนิค คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ที่ให้ความช่วยเหลือในการอำนวยความสะดวกการใช้เครื่องมือในการทดลองและห้องปฏิบัติการ

สุดท้ายนี้ขอกราบขอบพระคุณบิดา มารดา ญาติพี่น้อง ที่ให้ความช่วยเหลือ เป็นกำลังใจอย่างดีและให้การสนับสนุนจนสำเร็จการศึกษา รวมทั้งขอขอบคุณพี่ๆ เพื่อนๆ ทุกคนที่ให้กำลังใจช่วยเหลือและให้คำแนะนำด้วยดีเสมอมา

ศาสตราจารย์เกียรติคุณ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย.....	ง
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ.....	จ
กิตติกรรมประกาศ.....	ฉ
สารบัญ.....	ช
สารบัญตาราง.....	ฌ
สารบัญภาพ.....	ฎ
บทที่	
1 บทนำ.....	1
1.1 ความสำคัญและที่มาของโครงการ.....	1
1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย.....	2
1.3 ขอบเขตของงานวิจัย.....	2
1.4 ขั้นตอนในการดำเนินงานวิจัย.....	2
1.5 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับจากงานวิจัย.....	3
2 ทฤษฎีและวารสารปริทรรศน์.....	4
2.1 ชีวมวล.....	4
2.2 หลักการแปรรูปชีวมวล.....	10
2.3 ตัวเร่งปฏิกิริยา.....	13
2.4 ของไหลภาวะเหนือวิกฤต.....	18
2.5 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	23
3 เครื่องมือและวิธีการทดลอง.....	26
3.1 เครื่องมือและอุปกรณ์การทดลอง.....	26
3.2 สารตั้งต้นและสารเคมี.....	27
3.3 การดำเนินการวิจัย.....	27
3.4 ขั้นตอนการดำเนินการวิจัย.....	30
4 ผลการทดลองและการวิเคราะห์ผลการทดลอง.....	33
4.1 การวิเคราะห์สมบัติของชานอ้อย.....	33
4.2 กระบวนการทำชานอ้อยเป็นของเหลวโดยไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา.....	34
4.2.1 ผลของเวลา.....	34

บทที่	หน้า
4.2.2 ผลของอุณหภูมิ.....	34
4.2.3 ผลของความดันไฮโดรเจนเริ่มต้น.....	38
4.2.4 ผลของอัตราส่วนชานอ้อยต่อตัวทำละลาย.....	40
4.3 กระบวนการทำชานอ้อยเป็นของเหลวโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา.....	42
4.3.1 ผลของชนิดตัวเร่งปฏิกิริยา.....	42
4.3.2 ผลของอุณหภูมิ.....	43
4.3.3 ผลของร้อยละโดยปริมาตรของตัวทำละลาย.....	44
4.4 การวิเคราะห์สมบัติต่างๆของผลิตภัณฑ์น้ำมัน.....	50
4.4.1 การวิเคราะห์ผลิตภัณฑ์น้ำมันด้วย Gas Chromatography/Mass Spectrometer.....	50
4.4.2 ผลการวิเคราะห์แบบแยกธาตุและค่าความร้อนของผลิตภัณฑ์น้ำมัน.....	59
5 สรุปผลการทดลอง และข้อเสนอแนะ.....	61
5.1 สรุปผลการทดลอง.....	61
5.2 ข้อเสนอแนะ.....	62
รายการอ้างอิง.....	63
ภาคผนวก.....	67
ภาคผนวก ก วิธีวิเคราะห์สมบัติทางกายภาพของชานอ้อย.....	68
ภาคผนวก ข การคำนวณและข้อมูลการทดลอง.....	73
ภาคผนวก ค การวิเคราะห์ชานอ้อยด้วย TG/DTA.....	74
ภาคผนวก ง การวิเคราะห์ผลิตภัณฑ์ของเหลว.....	75
ประวัติผู้เขียนวิทยานิพนธ์.....	81

สารบัญตาราง

ตาราง	หน้า
2.1 การประเมินศักยภาพพลังงานจากวัสดุเหลือใช้ทางการเกษตรปีเพาะปลูก 2546/47.....	6
2.2 เปรียบเทียบความแตกต่างระหว่างปฏิกิริยาอะตอมไฮโดรเจนแบบเอกพันธ์และแบบดิวิพันธ์...	14
2.3 การเปรียบเทียบสมบัติทางกายภาพของแก๊ส ของไหลภาวะเหนือวิกฤต และ ของเหลว.....	19
3.1 คุณสมบัติวิกฤต และความดันวิกฤตของเอทานอลและน้ำภาวะเหนือวิกฤต.....	29
3.2 ข้อมูลและภาวะของเครื่อง GC/MS.....	32
4.1 การวิเคราะห์แบบประมาณ แบบแยกธาตุ และค่าความร้อนของชานอ้อย.....	33
4.2 ผลของอุณหภูมิต่อกระบวนการทำชานอ้อยเป็นของเหลวในตัวทำละลายภาวะเหนือ วิกฤต.....	36
4.3 ผลของความดันไฮโดรเจนเริ่มต้นต่อกระบวนการทำชานอ้อยเป็นของเหลว.....	40
4.4 ผลของอัตราส่วนชานอ้อยต่อตัวทำละลายต่อกระบวนการทำชานอ้อยเป็นของเหลว....	41
4.5 ผลของชนิดตัวเร่งปฏิกิริยาต่อกระบวนการทำชานอ้อยเป็นของเหลว.....	42
4.6 ผลของอุณหภูมิและชนิดตัวเร่งปฏิกิริยาต่อกระบวนการทำชานอ้อยเป็นของเหลวในตัว ทำละลายภาวะเหนือวิกฤต.....	46
4.7 ผลของร้อยละโดยปริมาตรของน้ำในเอทานอลต่อกระบวนการทำชานอ้อยเป็นของเหลว ในตัวทำละลายภาวะเหนือวิกฤต.....	48
4.8 การเปรียบเทียบร้อยละการเปลี่ยนของชีวมวล ร้อยละผลได้ของเหลวของงานวิจัยที่ผ่าน มากับงานวิจัยนี้.....	49
4.9ก แสดงองค์ประกอบของผลิตภัณฑ์น้ำมันที่สรุปได้จากตารางที่ 4.10ก.....	50
4.9ข แสดงองค์ประกอบของผลิตภัณฑ์น้ำมันที่สรุปได้จากตารางที่ 4.10ข.....	52
4.10ก องค์ประกอบของผลิตภัณฑ์น้ำมันที่ได้จากกระบวนการทำเป็นของเหลวในตัวทำ ละลายภาวะเหนือวิกฤตโดยใช้เอทานอลเป็นตัวทำละลาย.....	53
4.10ข องค์ประกอบของผลิตภัณฑ์น้ำมันที่ได้จากกระบวนการทำเป็นของเหลวในตัวทำ ละลายภาวะเหนือวิกฤตโดยใช้เอทานอลและน้ำเป็นตัวทำละลาย.....	56
4.11 ผลการวิเคราะห์แบบแยกธาตุและค่าความร้อนของผลิตภัณฑ์น้ำมัน.....	60
ค1 ผลของพฤติกรรมการสลายทางความร้อนของชานอ้อย.....	74

สารบัญภาพ

ภาพประกอบ	หน้า
2.1 แสดงแหล่งพลังงานหมุนเวียนของชีวมวล.....	4
2.2 โครงสร้างของเซลล์โลส.....	7
2.3 หน่วยย่อยของเฮมิเซลล์โลส.....	8
2.4 โครงสร้างของเฮมิเซลล์โลส.....	8
2.5 โครงสร้างของลิกนิน.....	9
2.6 การเปลี่ยนแปลงทางความร้อนของชีวมวล	10
2.7 กลไกการแตกตัวโดยตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็กบนถ่านกัมมันต์ (Fe/AC) แบบ hydrogenation / hydrocracking ในสารละลาย DNM (di-naphthyl-methane) ที่ 400 องศาเซลเซียส.....	13
2.8 แสดงการเตรียมด้วยวิธี wet impregnation	16
2.9 เฟสไดอะแกรมของของไหลภาวะเหนือวิกฤต.....	18
2.10 เส้นทางการเข้าสู่ภาวะเหนือวิกฤต (จุดC) จากของเหลว (จุด A) และจากแก๊ส (จุด B).....	19
2.11 ค่าสัมประสิทธิ์การแพร่ของคาร์บอนไดออกไซด์ที่อุณหภูมิและความดันต่างๆ.....	21
2.12 ความสัมพันธ์ระหว่างสมบัติพื้นฐานกับลักษณะเฉพาะของของไหลภาวะเหนือวิกฤตที่มีต่อการสกัด.....	22
3.1 เครื่องปฏิกรณ์ Parr Reactor Model 4843.....	26
4.1ก ผลของเวลาต่อร้อยละการเปลี่ยนของชานอ้อยและร้อยละผลได้น้ำมัน.....	35
4.1ข ผลของเวลาต่อร้อยละผลได้น้ำมัน แก๊สและน้ำ และกากของแข็ง.....	35
4.2ก ผลของอุณหภูมิต่อร้อยละการเปลี่ยนของชานอ้อยและร้อยละผลได้น้ำมัน.....	37
4.2ข ผลของอุณหภูมิต่อร้อยละผลได้น้ำมัน แก๊สและน้ำ และกากของแข็ง.....	37
4.3 ผลของความดันไฮโดรเจนเริ่มต้นต่อร้อยละผลได้น้ำมัน แก๊สและน้ำ และกากของแข็ง.....	39
4.4 ผลของอัตราส่วนชานอ้อยต่อตัวทำละลายต่อร้อยละผลได้น้ำมัน แก๊สและน้ำ และกากของแข็ง.....	41
4.5 ผลของชนิดตัวเร่งปฏิกิริยาต่อร้อยละผลได้น้ำมัน แก๊สและน้ำ และกากของแข็ง.....	43
4.6ก ผลของอุณหภูมิและตัวเร่งปฏิกิริยาต่อร้อยละการเปลี่ยน.....	45

	หน้า
ภาพประกอบ	
4.6ข ผลของอุณหภูมิและตัวเร่งปฏิกิริยาต่อร้อยละผลได้น้ำมัน.....	45
4.7 ผลของร้อยละโดยปริมาตรของสารละลายเอทานอลโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีต่อ กระบวนการทำชานอ้อยเป็นของเหลว.....	47
4.8 ปฏิิกิริยาการแปรรูปของชีวมวล.....	51
4.9ก ลักษณะโครงสร้างของลิกนิน.....	51
4.9ข หน่วยย่อยของลิกนิน.....	51
4.10 ผลิตภัณฑ์น้ำมันที่ได้จากการแปรรูปชานอ้อย.....	59
ค1 ความสัมพันธ์ระหว่างการสูญเสียน้ำหนักและอัตราการสูญเสียน้ำหนักกับอุณหภูมิ ของชานอ้อย.....	74
ง1 โครมาโทแกรมของผลิตภัณฑ์น้ำมันภาวะการทดลอง 250 องศาเซลเซียส ความดัน ไฮโดรเจนเริ่มต้น 4.93 เมกะพาสคัล และเวลา 40 นาที.....	75
ง2 โครมาโทแกรมของผลิตภัณฑ์น้ำมันภาวะการทดลอง 330 องศาเซลเซียส ความดัน ไฮโดรเจนเริ่มต้น 4.93 เมกะพาสคัล และเวลา 40 นาที.....	76
ง3 โครมาโทแกรมของผลิตภัณฑ์น้ำมันภาวะการทดลอง 330 องศาเซลเซียส ความดัน ไฮโดรเจน เริ่มต้น 4.93 เมกะพาสคัล เวลาที่ใช้ 40 นาที และใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาไอร์ออน (II) ซัลเฟต.....	77
ง4 โครมาโทแกรมของผลิตภัณฑ์น้ำมันภาวะการทดลอง 330 องศาเซลเซียส ความดัน ไฮโดรเจนเริ่มต้น 4.93 เมกะพาสคัล เวลา 40 นาที และเอทานอลเชิงการค้า 95%.....	78
ง5 โครมาโทแกรมของผลิตภัณฑ์น้ำมันภาวะการทดลอง 330 องศาเซลเซียส ความดัน ไฮโดรเจนเริ่มต้น 4.93 เมกะพาสคัล เวลา 40 นาที และสารละลายเอทานอล 95 โดยปริมาตร.....	79
ง6 โครมาโทแกรมของผลิตภัณฑ์น้ำมันภาวะการทดลอง 330 องศาเซลเซียส ความดัน ไฮโดรเจนเริ่มต้น 4.93 เมกะพาสคัล เวลา 40 นาที สารละลายเอทานอลร้อยละ 95 โดยปริมาตร และ ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาไอร์ออน (II) ซัลเฟต.....	80

บทที่ 1

บทนำ

1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา

พลังงานเป็นปัจจัยที่สำคัญในการตอบสนองของความต้องการขั้นพื้นฐานของประชาชน และเป็นปัจจัยการผลิตที่สำคัญในภาคธุรกิจและอุตสาหกรรมด้วย จึงมีการจัดหาพลังงานให้มีปริมาณที่เพียงพอ และมีราคาที่เหมาะสม ประเทศไทยไม่ได้มีแหล่งพลังงานเชิงพาณิชย์มากพอต่อความต้องการ ทำให้ต้องพึ่งพาการนำเข้าพลังงานจากต่างประเทศ ดังนั้นเพื่อมั่นใจว่าในอนาคต เราจะมีพลังงานใช้กันอย่างเพียงพอ แนวทางการพัฒนาพลังงานของประเทศ จึงต้องคำนึงถึงการใช้ทรัพยากรพลังงานที่มีอยู่อย่างจำกัด ให้มีการใช้อย่างมีประสิทธิภาพมากที่สุด แหล่งพลังงานภายในประเทศที่ได้รับความสนใจอย่างมาก คือแหล่งพลังงานหมุนเวียน (Renewable sources) ได้แก่ พลังงานแสงอาทิตย์ พลังงานลม พลังงานน้ำ และพลังงานชีวมวล โดยเฉพาะแหล่งพลังงานจากชีวมวล เนื่องจากประเทศไทยเป็นประเทศเกษตรกรรม หลังจากเก็บเกี่ยวผลผลิตแล้วพบว่ามีส่วนที่เป็นของเหลือทิ้งอันได้แก่ ชีวมวล ซึ่งมีเป็นจำนวนมาก ในแต่ละปีประเทศไทยมีชีวมวลที่มีศักยภาพนำมาใช้ประโยชน์ได้ 72 ล้านตัน เทียบเท่ากับถ่านหินลิกไนต์ถึง 54 ล้านตัน แต่ในปัจจุบันมีรายงานของกรมพลังงานทดแทนและอนุรักษ์พลังงานว่ามีการนำมาใช้ผลิตพลังงานทดแทนเพียง 50 เปอร์เซ็นต์เท่านั้น ส่วนที่เหลือที่ไม่ได้ใช้ คือ ใบอ้อย ชานอ้อย ฟางข้าว เหง้ามันสำปะหลัง รากไม้ ยางพารา ชังข้าวโพด และลำต้นข้าวโพด ซึ่งชีวมวลเหล่านี้โดยส่วนใหญ่อยู่ในรูปของแข็งที่มีความชื้นสูงยากต่อการจัดเก็บและรวบรวมอันเป็นผลทำให้ต้องเสียค่าใช้จ่ายเพิ่มขึ้น จึงนำไปเป็นเชื้อเพลิงได้ในสัดส่วนที่น้อยมาก ดังนั้นส่วนใหญ่จะถูกกำจัดทิ้งด้วยการเผาทำลายอันเป็นการสิ้นเปลืองงบประมาณในการจัดการและก่อให้เกิดมลพิษต่อสิ่งแวดล้อมอย่างสูง ดังนั้นการนำชีวมวลมาใช้ให้เกิดประโยชน์โดยการนำมาผลิตเป็นพลังงานจึงก่อให้เกิดประโยชน์หลายด้าน ทั้งเป็นการลดการใช้เชื้อเพลิงที่ใช้แล้วหมดไป เช่น ปิโตรเลียม และ ถ่านหิน เป็นต้น ยังมีผลกระทบต่อสิ่งแวดล้อมน้อยเพราะเป็นการลดการปล่อยแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์โดยรวม ซึ่งเป็นสาเหตุสำคัญที่ก่อให้เกิดภาวะเรือนกระจก

กระบวนการแปรรูปชีวมวลที่ให้ประสิทธิภาพสูงในการผลิตเชื้อเพลิงเหลวคือ การสังเคราะห์ ฟิชเชอร์-โทรปช์ (Fischer-Tropsch Synthesis) โดยเริ่มจากกระบวนการแกซิฟิเคชัน (Gasification) โดยการแปรรูปชีวมวลให้ได้ผลิตภัณฑ์แก๊สสังเคราะห์ (Synthesis gas) จากนั้นจึงนำแก๊สสังเคราะห์ที่ได้มาผ่านกระบวนการฟิชเชอร์-โทรปช์ได้เชื้อเพลิงเหลวเป็นผลิตภัณฑ์ แต่ข้อเสียของกระบวนการนี้คือ ประสิทธิภาพเชิงพลังงาน เนื่องจากกระบวนการแกซิฟิเคชันต้องสิ้นเปลืองพลังงานจำนวนมากเพื่อ

เปลี่ยนของแข็งชีวมวลให้เป็นแก๊สในกระบวนการ ดังนั้น งานวิจัยนี้จึงมุ่งเน้นที่จะศึกษากระบวนการแปรรูปชีวมวลให้เป็นของเหลวด้วยตัวทำละลายภาวะเหนือวิกฤต ศึกษาการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาและหาภาวะที่เหมาะสมเพื่อให้ได้ปริมาณผลิตภัณฑ์ของเหลวสูงสุด

1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย

1. ศึกษากระบวนการแปรรูปชีวมวลให้เป็นของเหลวด้วยตัวทำละลายภาวะเหนือวิกฤต
2. ศึกษาผลของตัวแปรต่างๆต่อกระบวนการทำให้เป็นของเหลวภาวะเหนือวิกฤต คือ อัตราการเปลี่ยนและปริมาณผลิตภัณฑ์ของเหลว หรือ น้ำมันชีวภาพ (Bio-oil) ของเหลว

1.3 ขอบเขตของการวิจัย

1. ศึกษาสมบัติทางกายภาพของชีวมวล ได้แก่ การวิเคราะห์แบบประมาณและแยกธาตุ
2. ศึกษาผลของตัวแปรต่างๆต่อกระบวนการทำให้เป็นของเหลวภาวะเหนือวิกฤต คือ อัตราการเปลี่ยนและปริมาณผลิตภัณฑ์ของเหลว หรือ น้ำมันชีวภาพ (Bio-oil)
3. วิเคราะห์ค่าความร้อน องค์ประกอบแบบแยกธาตุของผลิตภัณฑ์ของเหลว และวิเคราะห์องค์ประกอบของผลิตภัณฑ์ของเหลวที่ได้ด้วยเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี กับ แมสเปกโทมิเตอร์

1.4 ขั้นตอนการดำเนินงานวิจัย

1. ค้นคว้าเอกสารและข้อมูลที่เกี่ยวข้องที่มีในอดีตทั้งในและต่างประเทศ
2. เตรียมชีวมวล เช่น ชานอ้อย โดยบดชีวมวลให้มีขนาด 500 ไมครอน
3. เตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา เช่น ตัวเร่งปฏิกิริยาฐานเหล็ก (Iron-based catalyst)
4. ศึกษาผลของตัวแปรต่างๆที่มีผลต่อกระบวนการทำให้เป็นของเหลวโดยของไหลภาวะเหนือวิกฤต (ตัวทำละลายเช่น เอทานอล และเอทานอล/น้ำ อุณหภูมิ 230 - 330 องศาเซลเซียส และความดันไฮโดรเจนเริ่มต้น 0-5 เมกะพาสคัล)
5. วิเคราะห์สมบัติของชีวมวลก่อนและหลังทำการทดลอง
 - ค่าความร้อนของชีวมวล (Gross Calorific Value)
 - องค์ประกอบของชีวมวลโดยประมาณ (Proximate Analysis ASTM 3172, 3173, 3174, 3175) ได้แก่ ความชื้น เถ้า สารระเหย และคาร์บอนคงตัว
 - องค์ประกอบของชีวมวลโดยแยกธาตุ (Ultimate analysis ASTM D3176) ได้แก่ คาร์บอน ไฮโดรเจน ไนโตรเจน

6. วิเคราะห์องค์ประกอบของผลิตภัณฑ์เหลวที่ได้

- องค์ประกอบของน้ำมันโดยวิธีแก๊สโครมาโทกราฟีแบบ Mass Spectroscopy
- ค่าความร้อนของเชื้อเพลิงเหลว (Calorific Value)

7. วิเคราะห์ข้อมูล สรุปผล และเขียนวิทยานิพนธ์

1.5 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับจากงานวิจัย

1. ได้ผลิตภัณฑ์เป็นเชื้อเพลิงเหลวและสารตั้งต้นของอุตสาหกรรมปิโตรเคมี
2. ได้กระบวนการแปรรูปชีวมวลที่มีราคาถูกให้เป็นเชื้อเพลิงเหลวที่มีราคาสูงขึ้น



สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

บทที่ 2

ทฤษฎีและวารสารปริทรรศน์

2.1 ชีวมวล (Biomass)

ชีวมวล (Biomass) หมายถึง สารอินทรีย์ที่เป็นแหล่งกักเก็บพลังงานจากธรรมชาติและสามารถนำมาใช้ผลิตพลังงานได้ โดยทั่วไปหมายถึงสิ่งมีชีวิตประเภทต้นไม้และพืช เช่น ไม้ยางพารา ต้นข้าวโพด ปาล์ม มันสำปะหลัง และ อ้อย ฯลฯ และเศษวัสดุเหลือใช้ทางการเกษตร หรือกากจากกระบวนการผลิตในอุตสาหกรรมการเกษตร เช่น ชานอ้อย ชังข้าวโพด เปลือกไม้ยูคาลิปตัส แกลบ กากปาล์ม กากมันสำปะหลัง และกะลามะพร้าว รวมถึงพลังงานที่ได้จากสิ่งปฏิกูลของสัตว์ ชีวมวลสามารถเปลี่ยนรูปเป็นพลังงานได้ เพราะในขั้นตอนของการเจริญเติบโตนั้น พืชใช้คาร์บอนไดออกไซด์และน้ำและเปลี่ยนพลังงานจากแสงอาทิตย์โดยผ่านกระบวนการสังเคราะห์แสง ได้เป็นแป้งและน้ำตาล แล้วกักเก็บไว้ตามส่วนต่าง ๆ ของพืช การนำพืชมาเป็นเชื้อเพลิงจึงได้พลังงานดังกล่าวออกมา และปล่อยแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์กลับคืนสู่บรรยากาศ วนเวียนเป็นวัฏจักร

พลังงานชีวมวลมีทั้งที่เป็นของแข็ง ของเหลวและแก๊ส และชีวมวลมีอยู่ทั่วไปในประเทศไทย เป็นแหล่งพลังงานราคาถูก การนำชีวมวลมาใช้จึงช่วยลดการสูญเสียเงินตราต่างประเทศในการนำเข้าเชื้อเพลิงและสร้างรายได้ให้กับคนท้องถิ่น นอกจากนี้การผลิตพลังงานจากเชื้อเพลิงชีวมวลด้วยเทคโนโลยีที่เหมาะสม จะไม่ก่อให้เกิดมลพิษและไม่สร้างภาวะเรือนกระจก เนื่องจากการปลูกทดแทนทำให้แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ เกิดการหมุนเวียนและไม่มีการปลดปล่อยเพิ่มเติม



รูปที่ 2.1 แหล่งพลังงานหมุนเวียนของชีวมวล (ที่มา : www.uea.ac.uk)

เชื้อเพลิงชีวมวลสามารถแยกออกได้ 4 ประเภท ตามแหล่งที่มาได้ดังนี้

1. พืชผลทางการเกษตร (Agricultural crops) เช่น อ้อย มันสำปะหลัง ข้าวโพด ข้าวฟ่าง หวาน ที่เป็นแหล่งของคาร์โบไฮเดรต แป้งและน้ำตาล รวมถึงพืชน้ำมันต่างๆ ที่สามารถนำน้ำมันมาใช้เป็นพลังงานได้
2. เศษวัสดุเหลือทิ้งทางการเกษตร (Agricultural residues) เช่น ฟางข้าว เศษลำต้นข้าวโพด ชังข้าวโพด เหง้ามันสำปะหลัง
3. ไม้และเศษไม้ (Wood and wood residues) เช่น ไม้โตเร็ว ยูคาลิปตัส กระจินถยนต์ เศษไม้จากโรงงานผลิตเครื่องเรือน และโรงงานผลิตเยื่อกระดาษ เป็นต้น
4. ของเหลือจากอุตสาหกรรมและชุมชน (Waste streams) เช่น กากน้ำตาล และขานอ้อยจากโรงงานน้ำตาล แกลบ ชี้อ้อย เส้นใยปาล์มและกะลาปาล์ม (<http://www.thaienv.com>)

2.1.1 การผลิตชีวมวลในประเทศไทย

กรมพัฒนาพลังงานทดแทนและอนุรักษ์พลังงาน (พพ.) ซึ่งเป็นหน่วยงานหลักของประเทศในด้านพลังงานหมุนเวียน ได้ทำการสำรวจศักยภาพของวัสดุเหลือใช้ทางการเกษตรของพืช 10 ชนิดหลักของประเทศ ดังตารางที่ 2.1 โดยได้พิจารณาถึงความเป็นไปได้ในการเก็บหรือนำวัสดุเหล่านั้นกลับมาใช้ตามสภาพความเป็นจริง พบว่า ในปี 2543 ประเทศไทยมีปริมาณวัสดุเหลือใช้ทางการเกษตรรวม 63 ล้านตัน และมีการนำไปใช้งานเป็นเชื้อเพลิงและอื่นๆ เพียง 16 ล้านตันเท่านั้น ส่วนที่ยังไม่ได้ถูกนำมาใช้และมีศักยภาพในการให้พลังงานนั้นมีสูงถึง 42 ล้านตัน และหากนับรวมถึงแก๊สชีวภาพที่ได้จากมูลสัตว์ ขยะ และน้ำเสียจากโรงงานอุตสาหกรรม มาประกอบการประเมิน และได้คิดเผื่อถึงความเป็นไปได้ทุกอย่างในการนำพลังงานกลับมาใช้จริงแล้ว พบว่า ในปี 2543 เพียงปีเดียวประเทศไทยมีศักยภาพของพลังงานชีวมวลถึง 650×10^9 เมกะจูล เทียบเท่ากับพลังงานความร้อนที่ได้จากน้ำมันดีเซลหมุนเร็วปริมาณ 17,850 ล้านลิตร (ในปี 2545 ประเทศไทยใช้น้ำมันดีเซลทั้งปีรวม 15,970 ล้านลิตร)

โดยส่วนเหลือจากอ้อย เช่นขานอ้อยหรือยอดและใบอ้อย แกลบและฟางข้าว และส่วนเหลือของปาล์มน้ำมัน เช่น กะลา ทะลาย หรือเส้นใยปาล์ม จัดเป็นกลุ่มชีวมวลที่มีสัดส่วนสูงที่สุด คิดเป็น 85% ของศักยภาพชีวมวลทั้งหมดของประเทศ ปัจจุบันในประเทศไทย มีผู้ผลิตไฟฟ้าจากชีวมวลแล้วไม่ต่ำกว่า 20 ราย ซึ่งจะพบในภาคอุตสาหกรรมประเภทที่ใช้กากอ้อยและแกลบเป็นเชื้อเพลิงหลัก (วงกต วงศ์อภัย, 2547)

ตารางที่ 2.1 การประเมินศักยภาพพลังงานจากวัสดุเหลือใช้ทางการเกษตร, ปีเพาะปลูก 2546/47

ชนิด	วัสดุเหลือใช้	แฟกเตอร์ของ การใช้เป็น พลังงาน	ปริมาณ วัสดุ เหลือใช้ที่ ใช้เป็น พลังงาน (10 ⁶ กก.)	แฟกเตอร์ วัสดุ เหลือใช้ ที่ยังไม่มี การใช้	ปริมาณ วัสดุเหลือ ใช้ที่ยังไม่ มีการใช้ (10 ⁶ กก.)	ค่า ความร้อน (เมกะจูล/กก.)	พลังงาน (×10 ⁶ เมกะจูล)
1. อ้อย	ชานอ้อย ส่วนยอดและใบ	0.793	12,344	0.207	3,222	14.40	46,401
		0.000	0	0.986	15,929	17.39	277,006
2. ข้าว	แกลบ ฟาง (ส่วนบน)	0.507	2,819	0.493	2,741	14.27	39,112
		0.000	0	0.684	7,391	10.24	75,679
3. ปาล์ม น้ำมัน	ทะลายปาล์ม	0.030	42	0.584	814	17.86	14,535
	เส้นใยปาล์ม	0.858	411	0.134	64	17.62	1,130
	กะลาปาล์ม	0.588	94	0.037	6	18.46	109
	ก้าน	0.000	0	1.000	8,479	9.83	83,345
	ทะลายตัวผู้	0.000	0	1.000	759	16.33	12,389
4. มะพร้าว	เปลือก	0.289	146	0.595	302	16.23	4,894
	กะลามะพร้าว	0.413	93	0.378	85	17.93	1,518
	ทะลายมะพร้าว	0.144	10	0.843	58	15.40	891
	ทางมะพร้าว	0.159	50	0.809	255	16.00	4,077
5. มันสำปะ หลัง	ลำต้น	0.000	0	0.407	683	18.42	12,577
6. ข้าวโพด	ซังข้าวโพด	0.193	226	0.670	784	18.04	14,142
7. ถั่วลิสง	เปลือก	0.000	0	1.000	45	12.66	564
8. ฟ้าย	ลำต้น	0.000	0	1.000	116	14.49	1,686
9. ถั่วเหลือง	ลำต้น, ใบ, เปลือก	0.007	6	0.760	646	19.44	12,551
10. ข้าวฟ่าง	ใบ, ต้น	0.118	21	0.648	115	19.23	2,215
รวมทั้งหมด							604,822

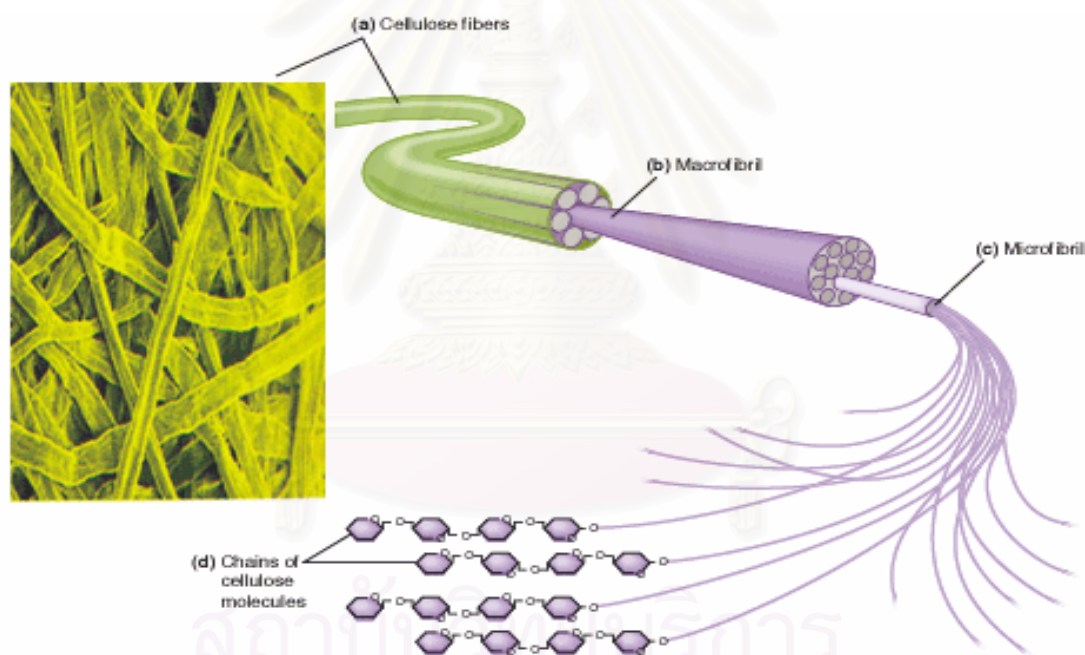
- ที่มา :
- "แฟกเตอร์ของการใช้เป็นพลังงาน" และ "แฟกเตอร์วัสดุเหลือใช้ที่ยังไม่มีการนำไปใช้" สำหรับใบและยอดอ้อย ฟาง ข้าว ต้นมันสำปะหลัง ซังข้าวโพด และวัสดุเหลือใช้จากถั่วเหลืองและข้าวฟ่าง : กรมพัฒนาและส่งเสริมพลังงาน, การศึกษาพฤติกรรมและรูปแบบการใช้พลังงานในการเพาะปลูก, 2535.
 - "แฟกเตอร์ของการใช้เป็นพลังงาน" และ "แฟกเตอร์วัสดุเหลือใช้ที่ยังไม่มีการนำไปใช้" สำหรับชานอ้อย : Black & Veatch(Thailand), Thailand Biomass-Based Power Generation and Cogeneration within Small Rural Industries (Progress report), 1999.
 - "แฟกเตอร์ของการใช้เป็นพลังงาน" และ "แฟกเตอร์วัสดุเหลือใช้ที่ยังไม่มีการนำไปใช้" สำหรับปาล์ม น้ำมัน: กรมพัฒนาและส่งเสริมพลังงาน, รายงานผลการสำรวจ วัสดุเหลือใช้จากปาล์ม น้ำมัน, 2538.
 - "แฟกเตอร์ของการใช้เป็นพลังงาน" และ "แฟกเตอร์วัสดุเหลือใช้ที่ยังไม่มีการนำไปใช้" สำหรับมะพร้าว: กรมพัฒนาและส่งเสริมพลังงาน, รายงานผลการสำรวจวัสดุเหลือใช้จากมะพร้าว, 2537.
 - "แฟกเตอร์ของการใช้เป็นพลังงาน" สำหรับแกลบ : กรมพัฒนาและส่งเสริม พลังงาน, รายงานพลังงานของประเทศไทย , 2544.

2.1.2 องค์ประกอบสำคัญของชีวมวล

องค์ประกอบสำคัญของชีวมวล คือ เซลลูโลส (Cellulose) เฮมิเซลลูโลส (Hemicellulose) และลิกนิน (Lignin) ซึ่งโครงสร้างส่วนใหญ่ประกอบด้วยน้ำตาลและพอลิเมอร์ของน้ำตาลซึ่งเรียกว่า พอลิแซ็กคาไรด์ (polysaccharides)

ก. เซลลูโลส (Cellulose)

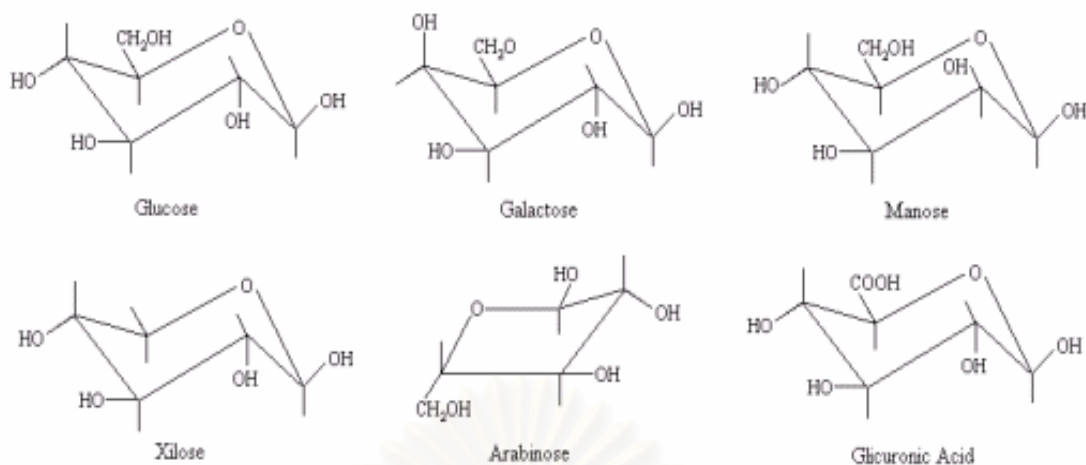
เซลลูโลสคือเส้นใยของพอลิแซ็กคาไรด์ที่เป็นส่วนประกอบหลักในผนังเซลล์ของพืช และเป็นสารอินทรีย์ที่เกิดขึ้นเองตามธรรมชาติมากที่สุด เซลลูโลสเป็นส่วนประกอบหลักในไม้ ปอ และฟาง สมบัติทางเคมีที่สำคัญของเซลลูโลสคือ เป็นตัวที่ไม่ละลายและไม่ทำปฏิกิริยาโดยเฉพาะไฮโดรไลซิส (Hydrolysis) โครงสร้างของเซลลูโลสดังแสดงในรูปที่ 2.2



รูปที่ 2.2 โครงสร้างของเซลลูโลส (ที่มา : nutrition.jbpub.com/resources/images)

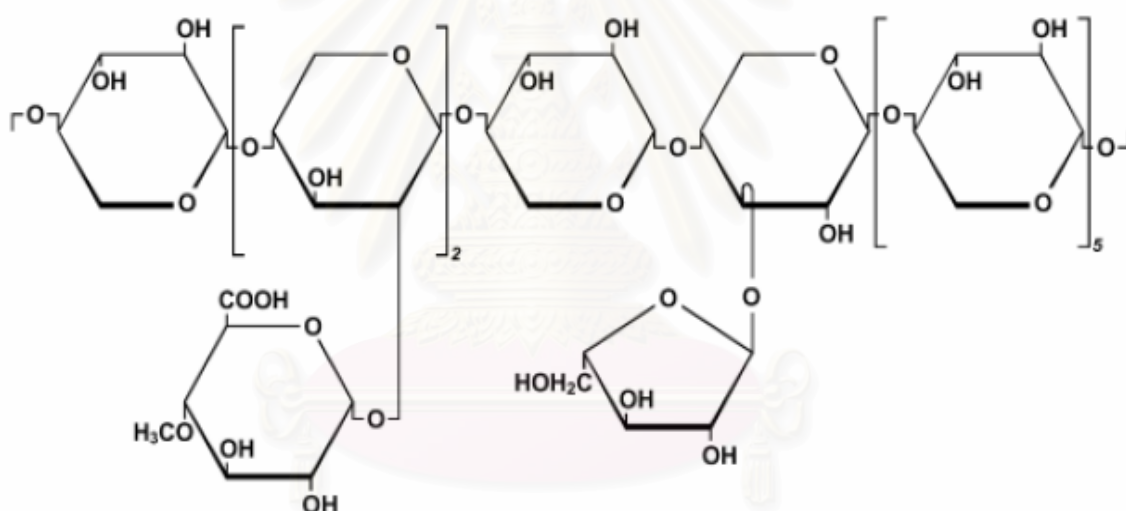
ข. เฮมิเซลลูโลส (Hemicellulose)

เฮมิเซลลูโลสเป็นพอลิแซ็กคาไรด์ที่เกิดขึ้นร่วมกับพวกลเซลลูโลส แต่อยู่ในรูปอสัณฐานที่มีลักษณะการจัดเรียงตัวของอะตอมทางเคมีต่างกับพวกลเซลลูโลสคือ สายพอลิเมอร์ของเฮมิเซลลูโลส มีลักษณะเป็นเฮเทอโรจีเนียส (heterogenous) ประกอบด้วยพอลิแซ็กคาไรด์หลายชนิดปนกัน ดังแสดงในรูปที่ 2.3 และ 2.4 คือ เพนโตแซน (pentosan) เฮกโซแซน (hexosan) และพอลิยูโรไนด์ (polyuronides) และเฮมิเซลลูโลสมีมวลโมเลกุลต่ำกว่า จึงละลายได้ดีกว่าเซลลูโลส



รูปที่ 2.3 หน่วยย่อยของเฮมิเซลลูโลส

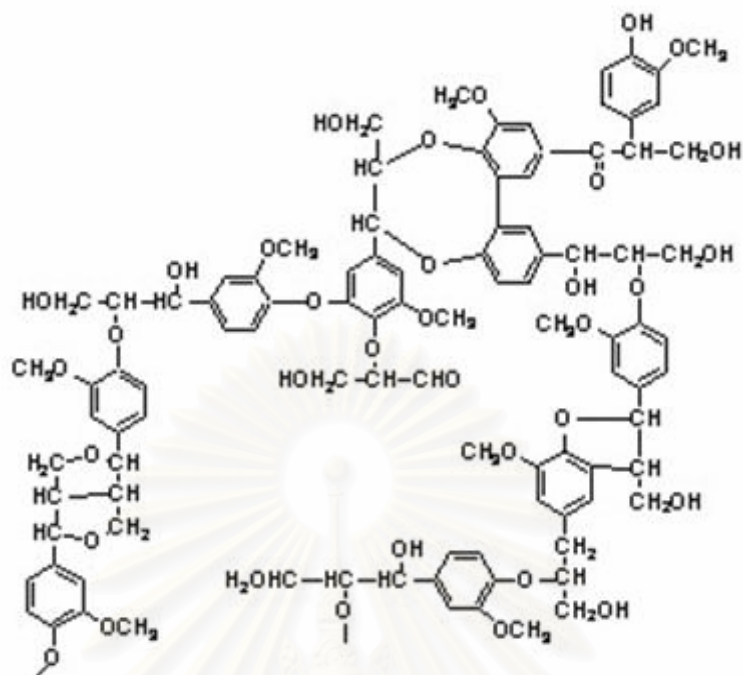
(ที่มา: www.engin.umich.edu/dept/che/research/savage/Fernando/Fernando_main.htm)



รูปที่ 2.4 โครงสร้างของเฮมิเซลลูโลส (Knabner, 2002)

ค. ลิกนิน (Lignin)

ลิกนินเป็นองค์ประกอบหลักที่สำคัญอีกชนิดหนึ่งในพืช ประกอบด้วยโครงสร้างแอมติคของหน่วยฟีนิลโพรเพนที่เชื่อมต่อกันด้วยคาร์บอนสายตรง (Aliphatic chain) ลิกนินมีลักษณะที่เหมาะสมในการเป็นผนังเซลล์ของพืชที่เป็นเสมือนกาวยึดและเพิ่มความแข็งแรงของเซลล์พืช ลิกนินอยู่ในรูปอสัณฐาน และละลายได้ดีกว่าเซลลูโลส สามารถแยกออกจากเนื้อไม้ได้โดยใช้ไอน้ำ ลิกนินมีความต้านทานต่อปฏิกิริยาไฮโดรไลซิส และไม่สามารถถูกย่อยโดยแบคทีเรีย โครงสร้างเคมีของลิกนินดังแสดงในรูปที่ 2.5



รูปที่ 2.5 โครงสร้างของลิกนิน

(ที่มา: www.lsuagcenter.com/audubon/news/potential+market+for+biorefinery+lignin.htm)

2.1.3 ส่วนประกอบของชีวมวล

องค์ประกอบของชีวมวล แบ่งออกเป็น 3 ส่วนหลักคือ

ก. ความชื้น (Moisture)

ความชื้นหมายถึงปริมาณน้ำที่มีอยู่ ชีวมวลส่วนใหญ่จะมีความชื้นค่อนข้างสูงเพราะเป็นผลิตภัณฑ์ทางการเกษตร ถ้าต้องการแปรรูปชีวมวลเป็นพลังงานโดยการเผาไหม้ ชีวมวลควรมีความชื้นไม่เกินร้อยละ 50

ข. ส่วนที่เผาไหม้ได้ (Combustible substance)

ส่วนที่เผาไหม้ได้แบ่งออกเป็น 2 ส่วนคือ สารระเหย (Volatiles matter) และคาร์บอนคงตัว (Fixed carbon) สารระเหย คือส่วนที่ลุกเผาไหม้ง่าย สลายตัวเมื่อได้รับความร้อนในที่ไม่มีอากาศ ดังนั้นชีวมวลที่มีค่าสารระเหยสูงแสดงว่าติดไฟได้ง่าย ส่วนคาร์บอนคงตัวเป็นของแข็งที่เป็นคาร์บอนที่เหลืออยู่

ค. เถ้า (Ash)

เถ้าคือส่วนที่เผาไหม้ไม่ได้ ชีวมวลส่วนใหญ่มีเถ้าประมาณร้อยละ 1-3 ยกเว้นแกลบและฟางข้าวมีสัดส่วนเถ้าประมาณร้อยละ 10-20 ซึ่งจะมีปัญหาการเผาไหม้และกำจัดพอสมควร

ตัวอย่างชีวมวลคือ ชานอ้อย (Bagasse) เป็นผลพลอยได้จากการผลิตน้ำตาล มีขนาดเล็กเป็นฝอยยาว 10-20 เซนติเมตร จุดด้อยของชีวมวลชนิดนี้ก็คือการมีน้ำหนักเบา ความชื้นสูงประมาณร้อยละ 50 ส่วนใหญ่ (ประมาณร้อยละ 80 โดยน้ำหนัก) ใช้เป็นเชื้อเพลิงเพื่อกระบวนการผลิตน้ำตาล เป็นวัตถุดิบสำหรับผลิตกระดาษและ MDF Board (ศูนย์ส่งเสริมพลังงานชีวมวล มูลนิธิพลังงานเพื่อสิ่งแวดล้อม)

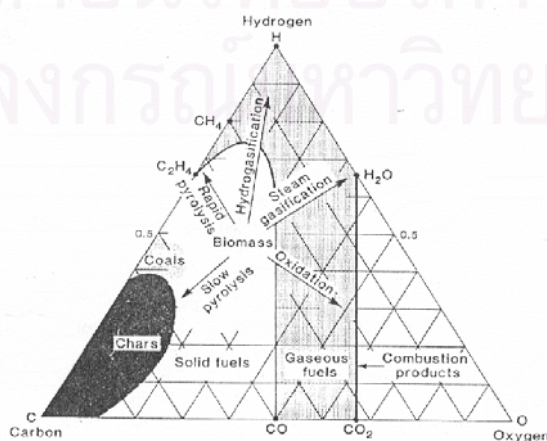
2.2 หลักการแปรรูปชีวมวล

การแปรรูปชีวมวลให้เป็นแหล่งพลังงานกระทำได้โดยใช้เทคโนโลยีการแปรรูป 2 แบบคือ

1. กระบวนการเปลี่ยนองค์ประกอบทางชีวเคมี (Biochemical conversion process) เช่น การหมัก (fermentation) การย่อยสลายแบบไม่ใช้ออกซิเจน (Anaerobic digestion)

2. กระบวนการเปลี่ยนองค์ประกอบทางเคมีโดยใช้ความร้อน (Thermochemical conversion process) สามารถจำแนกออกเป็นกระบวนการย่อยๆ ได้อีก 4 กระบวนการ คือ กระบวนการไพโรไลซิส (Pyrolysis) กระบวนการทำให้เป็นของเหลว (Liquefaction) กระบวนการแก๊สซิฟิเคชัน (Gasification) และกระบวนการเผาไหม้ (Combustion)

ลักษณะความแตกต่างของแต่ละกระบวนการนั้นขึ้นอยู่กับภาวะที่ใช้ในการดำเนินการและวัตถุประสงค์หรือผลิตภัณฑ์หลักที่ต้องการ กระบวนการเปลี่ยนองค์ประกอบทางเคมีโดยวิธีชีวเคมีเป็นกระบวนการที่ใช้ภาวะในการดำเนินงานที่รุนแรงน้อยกว่าเมื่อเทียบกับกระบวนการเปลี่ยนองค์ประกอบทางเคมีโดยใช้พลังงานความร้อน แต่วิธีการนี้ได้ผลิตภัณฑ์ที่ไม่แน่นอน ขึ้นอยู่กับองค์ประกอบทางเคมีของชีวมวล ทำให้กระบวนการเปลี่ยนองค์ประกอบทางเคมีโดยใช้พลังงานความร้อนมีความน่าสนใจมากกว่าทั้งในแง่ของปริมาณและคุณภาพของผลิตภัณฑ์ที่ได้ ซึ่งจะทำให้ได้ผลิตภัณฑ์ต่างๆ ที่มีความหลากหลายกว่ากระบวนการเปลี่ยนองค์ประกอบทางเคมีโดยวิธีชีวเคมี โดยแผนภาพอธิบายกระบวนการเหล่านี้ไปเป็นผลิตภัณฑ์ต่าง ๆ แสดงดังกราฟสามเหลี่ยมรูป 2.6



รูปที่ 2.6 การเปลี่ยนแปลงทางความร้อนของชีวมวล (Probstien and Hick, 1985)

2.2.1 การทำให้เป็นของเหลว (Liquefaction)

เป็นกระบวนการแปรรูปเชื้อเพลิงแข็งให้เป็นเชื้อเพลิงเหลว (Liquid fuel) ผลิตเชื้อเพลิงเหลวจากชีวมวลทำได้โดยการแยกคาร์บอนออกหรือการเติมไฮโดรเจน (Hydrogenation) เรียกกระบวนการนี้ว่า Liquefaction เชื้อเพลิงเหลวที่ได้จากชีวมวลสามารถนำมากลั่นในกระบวนการกลั่นน้ำมัน จะได้น้ำมันสำหรับรถยนต์ และผลิตภัณฑ์อื่นๆ เช่น พลาสติก และสารละลายต่างๆ (Solvent) กระบวนการผลิตเชื้อเพลิงเหลวสามารถแบ่งได้เป็น 2 วิธี คือ การผลิตเชื้อเพลิงเหลวโดยตรง (Direct liquefaction) เป็นการแปรรูปชีวมวลเป็นเชื้อเพลิงเหลว โดยใช้กระบวนการเดียว (Single process) และการผลิตเชื้อเพลิงเหลวโดยทางอ้อม (Indirect liquefaction) เป็นการนำชีวมวลมาผ่านกระบวนการผลิตเชื้อเพลิงแก๊สก่อน ในการพัฒนาเทคโนโลยีการผลิตเชื้อเพลิงเหลวนั้นโดยมีปัจจัยที่เกี่ยวข้อง คือ เวลา อุณหภูมิ และความดันที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา รวมถึงอาจใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเพื่อให้เกิดกระบวนการเปลี่ยนแปลงเป็นของเหลวได้รวดเร็วมีปริมาณมากขึ้น ภาวะที่ใช้ดำเนินการอยู่ที่ 350 ถึง 500 องศาเซลเซียส ความดันที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยาอยู่ในช่วง 500 ถึง 4000 ปอนด์ต่อตารางนิ้ว ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในกระบวนการส่วนใหญ่เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะ และต้องให้อัตราการเพิ่มความร้อนอย่างรวดเร็ว เพื่อป้องกันการรวมตัวของโมเลกุลที่แตกตัวจากการให้ความร้อนกลายเป็นพอลิเมอร์

2.2.1 กระบวนการแตกโมเลกุลด้วยความร้อน (Thermal cracking) (ปราโมทย์

ไชยเวช, 2550)

คือการเปลี่ยนโมเลกุลใหญ่ให้เป็นโมเลกุลเล็กด้วยอุณหภูมิสูง การแตกตัวนี้ถ้าเป็นไปได้ควรแตกให้พอดี จึงเรียกว่ามีการเลือกเกิดผลิตภัณฑ์ที่เหมาะสม ในการแตกตัวด้วยความร้อนจะได้ผลิตภัณฑ์ที่ไวต่อปฏิกิริยา โดยเฉพาะส่วนที่มีแขนโอเลฟิน และไดโอเลฟิน ผลิตภัณฑ์เหล่านี้จะทำปฏิกิริยากันเองต่อไป

ปฏิกิริยา Thermal cracking จัดเป็นปฏิกิริยาอนุมูลอิสระ (Free radical) แบบห่วงโซ่ ประกอบด้วย 3 ขั้นตอน คือ

1. การเริ่มต้น (Initiation) คือการเกิดอนุมูลอิสระ ซึ่งทำให้แขนยี่ตรงระหว่างอะตอมคาร์บอนแตกออกจากกัน และเกิดเป็นอนุมูลอิสระอันเป็นต้นกำเนิดของปฏิกิริยาอื่นๆต่อไป
2. การเกิดปฏิกิริยาต่อเนื่องแบบลูกโซ่ (Chain - carrying) อนุมูลอิสระที่เกิดขึ้นจะทำปฏิกิริยาต่อเนื่อง คือ เกิดการเปลี่ยนรูปไอโซเมอร์ และแตกเป็นโมเลกุลย่อยๆออกไปพร้อมกับเกิดอนุมูลอิสระตัวใหม่ขึ้น เช่นเดียวกับอนุมูลอิสระอาจทำปฏิกิริยากับไฮโดรคาร์บอนตัวอื่น เกิดเป็นอนุมูลอิสระตัวใหม่ และเกิดไฮโดรคาร์บอนที่ย่อยลง

3. การหยุดปฏิกิริยา (Termination) อนุมูลอิสระจะหยุดปฏิกิริยาต่อเนื่องโดยการทำปฏิกิริยากันเอง รวมเป็นไฮโดรคาร์บอนโมเลกุลใหญ่ขึ้น

2.2.3 กระบวนการแตกโมเลกุลโดยใช้ไฮโดรเจนร่วม (Hydrocracking) (ปราโมทย์ไชยเวช, 2550) แบ่งได้เป็น 3 ประเภท คือ

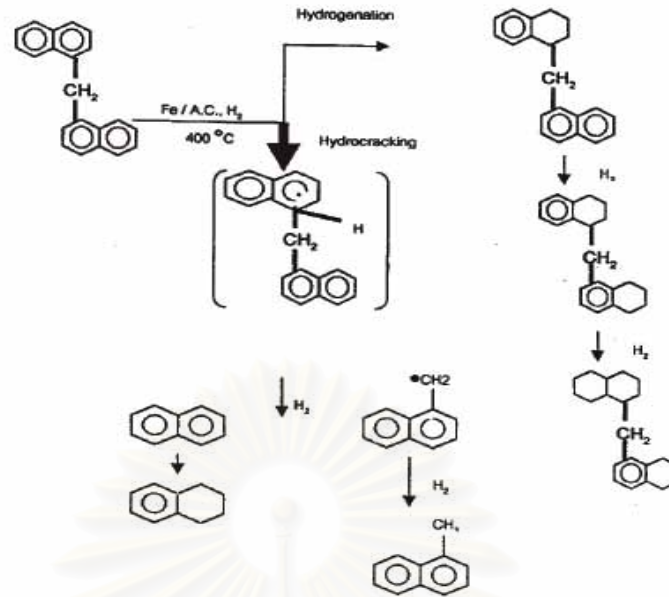
1. Non catalyst Hydrocracking เป็นปฏิกิริยาที่ไม่เติมตัวเร่งปฏิกิริยา โดยใช้ความร้อนกับแก๊สไฮโดรเจนที่เติมลงไป ช่วยในการแตกพันธะ C – C ได้เป็นอนุมูลอิสระของไฮโดรคาร์บอน หรือเรียกว่า Hydrolysis
2. Monofunctional Hydrocracking เป็นการแตกพันธะ C – C โดยแก๊สไฮโดรเจนที่เติมลงไป ช่วยในการแตกตัวโดยเกิดปฏิกิริยาไฮโดรจีเนชันบนพื้นที่ที่ว่องไวของโลหะ ออกไซด์ของโลหะ หรือซัลไฟด์ หรือเรียกว่า Hydrogenolysis
3. Bifunctional Hydrocracking เกิดการแตกพันธะ C – C โดยตัวเร่งปฏิกิริยากับแก๊สไฮโดรเจนที่เติมเข้าไป โดยปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นประกอบไปด้วยการแตกตัวที่เกิดบริเวณตัวรองรับที่มีความเป็นกรด และเกิดปฏิกิริยาไฮโดรจีเนชันบนโลหะที่กระจายบนตัวรองรับ หรือเรียกว่า Hydrocracking

2.2.2 การแตกตัวโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา (Catalytic Cracking)

กระบวนการนี้เป็นการรวมเคมีเกี่ยวกับคาร์โบเนียมไอออนของกระบวนการคะตะไลติกแครกกิงเข้ากับเคมีด้านการเติมไฮโดรเจน ผลคือเกิดผลิตภัณฑ์ที่มีแขนแตกแขนงมาก ปฏิกิริยาของพาราฟินและแนฟทีน เริ่มต้นจากการเกิดโอเลฟินที่บริเวณที่เป็นโลหะของสารเร่งปฏิกิริยา โอเลฟินไปทำให้เกิดคาร์โบเนียมที่บริเวณกรดต่อไป จากนั้นเกิดการแตกตัวและถูกเติมไฮโดรเจนทำให้อิ่มตัวทันที ปฏิกิริยาเกิดขึ้นที่ชั้นต่างๆแสดงในรูปที่ 2.7

ตัวเร่งปฏิกิริยาประเภททำหน้าที่ 2 อย่าง (Dual function catalyst) ทำหน้าที่ทั้งแตกพันธะ C-C และเติมไฮโดรเจน จึงมักประกอบด้วยสารพวกซิลิกา – อะลูมินาสำหรับแตกตัวพร้อมด้วยโลหะสำหรับเติมไฮโดรเจนร่วมกัน ปฏิกิริยาที่เกิดตรงผิวโลหะเป็นการเติมไฮโดรเจน ซึ่งช่วยให้บริเวณที่มีฤทธิ์เป็นกรด (Acid site) สะอาดไปด้วย เพราะคอยเติมพวกไฮโดรเจนกำจัดพวกที่จะทำให้เกิดโค้กออกไป

ปฏิกิริยาที่เกิดรวมแล้วเป็นประเภทคายความร้อน จึงทำให้เกิดการเพิ่มอุณหภูมิขึ้นภายในเครื่องปฏิกรณ์ การออกแบบกระบวนการจึงต้องมีการควบคุมอุณหภูมิขึ้นอย่างดี เพราะถ้าคุมไม่อยู่ อาจจะเป็นโค้ก และตัวเร่งปฏิกิริยาเสื่อมสภาพ โดยแสดงกลไกการแตกตัวดังรูปที่ 2.7



รูปที่ 2.7 กลไกการแตกตัวโดยตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็กบนถ่านกัมมันต์ (Fe/AC) แบบ hydrogenation / hydrocracking ในสารละลาย DNM (di-naphthyl-methane) ที่ 400 องศาเซลเซียส (Wei, 1992)

2.3 ตัวเร่งปฏิกิริยาเคมี (Catalyst) (Alvin and Theodore, 1995)

ตัวเร่งปฏิกิริยา คือ สาร (Substance) ที่เติมลงไปในปฏิกิริยาในจำนวนน้อยมากเมื่อเทียบกับสารตั้งต้น แล้วทำให้อัตราการเกิดปฏิกิริยา (Reaction rate) เร็วขึ้นโดยสารนั้นจะไม่ถูกใช้ไปเลย

2.3.1 สมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยา

1. ไม่ไปรบกวนสมดุลของปฏิกิริยา
2. ช่วยลดพลังงานกระตุ้นของปฏิกิริยา
3. ต้องเป็นสสาร

การที่บอกว่าเมื่อปฏิกิริยาสิ้นสุดแล้วจะได้ตัวเร่งปฏิกิริยากลับคืนมาในปริมาณที่เท่าเดิมโดยไม่มีการเปลี่ยนแปลง ซึ่งตามความจริงตัวเร่งปฏิกิริยาอาจมีการเปลี่ยนแปลงไปในโครงสร้างและองค์ประกอบเนื่องจากกลไกของปฏิกิริยาที่ตัวเร่งปฏิกิริยาเข้าไปเกี่ยวข้อง เช่น ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นโลหะบริสุทธิ์ ปกติจะมีการเปลี่ยนแปลงของความหนาของผิวหน้าหรือโครงสร้างของผลึก อัตราส่วนของออกซิเจนต่อโลหะในตัวเร่งปฏิกิริยา ที่เป็นโลหะออกไซด์ปกติจะเปลี่ยนไป เนื่องจากอุณหภูมิและองค์ประกอบของสารที่มาสัมผัส

2.3.2 ปฏิริยาอะตะไลซิส (Catalytic reaction หรือ Catalysis)

คือปฏิริยาที่มีการใช้ตัวเร่งปฏิริยา เข้ามาช่วยเพื่อให้ปฏิริยาเกิดได้เร็วขึ้น สามารถแบ่งออกได้เป็น 3 ประเภท คือ

1. ปฏิริยาอะตะไลซิสแบบเอกพันธ์ (Homogeneous catalytic reaction)

เป็นปฏิริยาที่ทั้งตัวเร่งปฏิริยา และสารตั้งต้นอยู่ในสถานะเดียวกัน โดยสามารถแบ่งออกได้เป็น 2 ประเภท คือ

- ก. ตัวเร่งปฏิริยาที่เป็นแก๊ส เช่น ไนโตรเจนออกไซด์ เป็นตัวเร่งปฏิริยาที่ทำให้เกิดออกซิเดชันของซัลเฟอร์ไดออกไซด์
- ข. ตัวเร่งปฏิริยาที่เป็นของเหลว ได้แก่ การใช้กรดและเบสเป็นตัวเร่งปฏิริยาในกระบวนการเปลี่ยนโครงสร้างของสารละลายน้ำตาลกลูโคส

2. ปฏิริยาอะตะไลซิสแบบวิวิธพันธ์ (Heterogenous catalytic reaction)

เป็นปฏิริยาที่ตัวเร่งปฏิริยาและสารตั้งต้นอยู่ต่างสถานะ หรือไม่รวมเป็นเนื้อเดียวกันโดยส่วนมากตัวเร่งปฏิริยาจะเป็นของแข็ง ในขณะที่สารตั้งต้นเป็นแก๊ส หรือของเหลว หรือแก๊สรวมอยู่กับของเหลว โดยตัวเร่งปฏิริยาจะมีสมบัติทางเคมีของผิวที่ทำให้เกิดปฏิริยาอะตะไลซิส โดยการเกิดปฏิริยาจะเกิดเฉพาะที่ผิวของตัวเร่งปฏิริยาโดยมักจะเป็นปฏิริยาการดูดซับ และไม่เกิดปฏิริยาทะลุเข้าไปถึงเนื้อในของแข็งที่เป็นตัวเร่งปฏิริยาหรือตัวรองรับ อัตราเร็วของปฏิริยาแปรผันตรงกับพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิริยาที่สัมผัสกับสารตั้งต้นและความเข้มข้นของโมเลกุลที่ดูดซับบนผิวหน้าของตัวเร่งปฏิริยา ซึ่งความแตกต่างระหว่างปฏิริยาอะตะไลซิสแบบเอกพันธ์และแบบวิวิธพันธ์แสดงดังตารางที่ 2.2

ตารางที่ 2.2 เปรียบเทียบความแตกต่างระหว่างปฏิริยาอะตะไลซิสแบบเอกพันธ์และแบบวิวิธพันธ์ (Alvin and Theadore, 1995)

อะตะไลซิสแบบเอกพันธ์	อะตะไลซิสแบบวิวิธพันธ์
1) ตัวเร่งปฏิริยาและสารตั้งต้นมีสถานะเดียวกัน	1) ตัวเร่งปฏิริยาและสารตั้งต้นมีสถานะที่แตกต่างกัน
2) ตัวเร่งปฏิริยากระจายเป็นเนื้อเดียวกันกับระบบและการเคลื่อนที่ของตัวเร่งปฏิริยาเหมือนกับสารประกอบอื่นๆ	2) ตัวเร่งปฏิริยาไม่ได้เป็นเนื้อเดียวกันกับระบบและการเคลื่อนที่ของตัวเร่งปฏิริยาแตกต่างไปจากสารประกอบตัวอื่นๆ
3) ตัวเร่งปฏิริยาจะเร่งปฏิริยาโดยอาศัยโมเลกุลของตัวเร่งปฏิริยาทั้งโมเลกุลและอัตราเร็วของปฏิริยาแปรผันโดยตรงกับความเข้มข้นของตัวเร่งปฏิริยา	3) การเร่งปฏิริยาของตัวเร่งปฏิริยาอาศัยพื้นผิวหน้าของตัวเร่งปฏิริยาและอัตราเร็วของปฏิริยาแปรผันโดยตรงกับพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิริยาที่สัมผัสกับสารตั้งต้นและความเข้มข้นของโมเลกุลที่ดูดซับบนผิวหน้าของตัวเร่งปฏิริยา

3. ปฏิริยาอะโลหะแบบเอนไซม์

ปฏิริยาที่ตัวเร่งปฏิริยาเป็นสารประกอบอินทรีย์เชิงซ้อนที่มีโมเลกุลใหญ่ โดยมีความเกี่ยวข้องกับวิถีของการดำเนินปฏิริยาชีวเคมี และอยู่ก้ำกึ่งระหว่างตัวเร่งปฏิริยาแบบเอกพันธ์และตัวเร่งปฏิริยาแบบวิวิธพันธ์

2.3.3 การเตรียมตัวเร่งปฏิริยา

การเตรียมตัวเร่งปฏิริยาเป็นส่วนสำคัญในการศึกษาเกี่ยวกับปฏิริยาวิวิธพันธ์ โดยตัวเร่งปฏิริยาวิวิธพันธ์ที่ใช้ในอุตสาหกรรมต้องมีความว่องไวในเชิงปฏิริยา ต้องอยู่ตัวและสามารถไม่ให้เกิดปฏิริยาข้างเคียงได้ ซึ่งสิ่งเหล่านี้ขึ้นอยู่กับเทคนิคการเตรียมตัวเร่งปฏิริยาเท่านั้น

สำหรับตัวเร่งปฏิริยาในทางอุตสาหกรรม องค์ประกอบทางเคมีมักจะเป็นส่วนสำคัญในการพิจารณามากที่สุด แต่ปัจจัยอย่างอื่นทางด้านกายภาพปกติก็มีความสำคัญเช่นเดียวกัน คือ

1. พื้นที่ผิว (Surface area) การที่ตัวเร่งปฏิริยาที่มีความว่องไวสูงจะต้องมีพื้นที่ผิวมาก ดังนั้นตัวเร่งปฏิริยาโดยทั่วไปจะเป็นพวกที่มีรูพรุน พื้นที่ผิวภายในจะมีค่าอยู่ในช่วง 10 ตารางเมตร / กรัม – 1000 ตารางเมตร/กรัม อย่างไรก็ตามโครงสร้างที่มีรูพรุนในตัวเร่งปฏิริยาและการกระจายขนาดของรูพรุน อาจทำให้เกิดการต้านทานการแพร่ซึ่งมีผลต่อความง่ายของสารตั้งต้นที่จะเข้าไปยังตำแหน่งที่ว่องไวของตัวเร่งปฏิริยา (Catalyst site) และการหลุดออกมาของผลิตภัณฑ์ ทำให้มีผลต่ออัตราการเร่งและการเลือกของตัวเร่งปฏิริยา
2. ความคงทน (Stability) มีความทนทานต่อความร้อน สารพิษ และภาวะที่ทำให้ตัวเร่งปฏิริยากลับมาใช้ได้ใหม่
3. สมบัติเชิงกล (Mechanical properties) ทนต่อการขัดสี มีความแข็งแรงทนต่อแรงกระแทกและแรงดัน

ในการเตรียมตัวเร่งปฏิริยาโดยทั่วไปมี 2 แบบ คือ

1. วิธีการตกตะกอน (Precipitation method)

เป็นวิธีการเตรียมตัวเร่งปฏิริยาที่นิยมใช้ใน ทางอุตสาหกรรมน้อยกว่าวิธีการแบบฝังตัวแต่มีข้อได้เปรียบคือสามารถเตรียมตัวเร่งปฏิริยาเพื่อให้มีเปอร์เซ็นต์สูงขึ้นได้ โดยวิธีการตกตะกอนมี 2 วิธีคือ

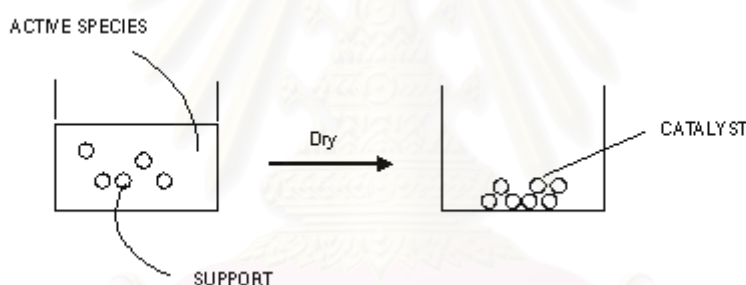
- ก. วิธีการตกตะกอน เพื่อให้ได้โลหะออกไซด์เพียงอย่างเดียว โดยเติมสารละลายที่เป็นเกลือของโลหะลงไปนสารละลายพวกแอลคาไลน์ไฮดรอกไซด์
- ข. การตกตะกอนร่วม (Coprecipitation) คล้ายกับวิธีการตกตะกอน แต่แทนที่จะใช้โลหะเกลือเพียงชนิดเดียว ต้องใช้เกลือของโลหะมากกว่า 2 ชนิด เพื่อให้เกิดสารละลายเชิงซ้อน ที่

เรียกว่า ตัวเร่งปฏิกิริยาพรีเคอร์เซอร์ (Catalyst precursor) ข้อควรระวังในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาแบบตกตะกอน คือ การควบคุมภาวะในการเตรียม เช่น pH ในสารละลาย อัตราการผสม อัตราการเติมสารที่ทำให้ตกตะกอน ตัวแปรเหล่านี้มีผลต่อโครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยาอย่างมาก

2. วิธีการแบบฝังตัว (Impregnation method)

เป็นวิธีที่ง่ายและใช้กันมากที่สุด ทำได้โดยการเติมตัวรองรับลงในสารละลายเกลือของโลหะ เกลือโลหะจะแพร่เข้าสู่ตัวรองรับ จากนั้นทำให้เกลือของโลหะร้อน เพื่อให้เกลือของโลหะที่อยู่บนตัวรองรับสลายตัวให้ออกไซด์เกาะบนตัวรองรับ ซึ่งการเตรียมสามารถแบ่งได้ 2 วิธี คือ

ก. การฝังตัวแบบเปียก (Wet impregnation) วิธีนี้เติมตัวรองรับลงในสารละลายของเกลือโลหะที่มีปริมาณมากเกินพอ ดังนั้นปริมาณเกลือโลหะที่เกาะอยู่บนตัวรองรับจะรู้จักต่อเมื่อรู้ปริมาณเกลือโลหะก่อนและหลังเตรียม ซึ่งเป็นวิธีที่ไม่สะดวกนัก



รูปที่ 2.8 แสดงการเตรียมด้วยวิธี wet impregnation (ธราธร มงคลศรี, 2549)

ข. การฝังตัวแบบแห้ง (Dry impregnation หรือ impregnation to incipient wetness) นิยมใช้ในทางอุตสาหกรรม ตัวรองรับจะถูกทำให้กระจายตัว และพ่นด้วยสารละลายที่มีความเข้มข้นที่เหมาะสม โดยปริมาตรของสารละลายที่ต้องใช้ต้องมีปริมาณเท่ากับปริมาตรของรูพรุนทั้งหมดของตัวรองรับ หรือน้อยกว่าเล็กน้อย ซึ่งเป็นการควบคุมปริมาณองค์ประกอบที่ว่องไวที่เกาะบนตัวรองรับได้อย่างถูกต้อง แต่ปริมาณสูงสุดของการเกาะแต่ละครั้งถูกจำกัดด้วยความสามารถในการละลายของสารหลังจากนั้นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้จะถูกทำให้แห้ง และนำไปเผาที่อุณหภูมิสูง ปริมาณและการแจกแจงของเกลือโลหะบนพื้นผิวภายในของตัวรองรับมีผลต่อสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมขึ้นซึ่งปริมาณและการแลกเปลี่ยนขึ้นอยู่กับลักษณะการดูดซับของเกลือที่เข้าไปอยู่ในรูพรุนของตัวรองรับ

ตัวเร่งปฏิกิริยาโดยทั่วไปประกอบด้วย 2 ส่วนที่สำคัญ คือ

1) ตัวรองรับ (Support) เป็นส่วนที่ตัวเร่งปฏิกิริยาจริงๆ มาเกาะอยู่ เช่น ซิลิกา อะลูมินา และ ถ่านกัมมันต์ เป็นพวกที่มีรูพรุนเป็นจำนวนมาก และพื้นที่ผิว (Surface area) ส่วนใหญ่จะอยู่ในรูพรุน พื้นที่ผิวข้างนอกของตัวรองรับมีเพียงเล็กน้อยเท่านั้น ตัวรองรับสามารถมีพื้นที่ผิวในรูพรุนได้ตั้งแต่ 1-1000 ตารางเมตร/กรัม

2) ตัวเร่งปฏิกิริยา เป็นส่วนที่มีหน้าที่เร่งปฏิกิริยาทำให้เกิดปฏิกิริยาขึ้นได้รวดเร็ว โดยตัวเร่งปฏิกิริยาจะไปกระจายตัวอยู่บนตัวรองรับทำให้มีพื้นที่ผิวมากขึ้น

2.3.4 ตัวรองรับตัวเร่งปฏิกิริยา (Catalyst support)

ความคิดเริ่มต้นของตัวรองรับ คือ เป็นสารเฉื่อยที่ใช้สำหรับการกระจายตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีราคาแพง เช่น โลหะ Pt สำหรับการใช้ประโยชน์สูงสุด คือ ปรับปรุงสมบัติด้านเชิงกลของตัวเร่งปฏิกิริยาที่อ่อนแออย่างไรก็ตามตัวรองรับอาจแสดงความว่องไวต่อการเร่งปฏิกิริยาอีกด้วย ขึ้นอยู่กับชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยา และภาวะของปฏิกิริยา และอาจทำให้ปฏิกิริยาบางส่วนกับสารประกอบอื่นๆ ของตัวเร่งปฏิกิริยาระหว่างกระบวนการผลิต เช่นเดียวกับตัวรองรับสามารถทำให้โครงสร้างที่ว่องไวต่อการเร่งปฏิกิริยามีความเฉื่อย

การเลือกตัวรองรับพิจารณาจากการมีลักษณะที่ต้องการของตัวรองรับ รวมถึงผลทางด้านเคมีและสมบัติทางกายภาพก็มีความสำคัญ ซึ่งประกอบไปด้วย

1. เฉื่อยต่อปฏิกิริยาที่ไม่ต้องการ
2. มีสมบัติเชิงกลที่ต้องการ ทนต่อแรงกด มีความแข็ง ทนต่อการขัดสี
3. เสถียรภายใต้ภาวะของปฏิกิริยา และภาวะที่ใช้ในการนำตัวเร่งปฏิกิริยากลับมาใช้ใหม่ (Regeneration)

4. พื้นที่ผิวสูง
5. มีรูพรุน ประกอบด้วย ขนาดรูพรุนเฉลี่ย และการกระจายของขนาดรูพรุน
6. ราคาถูก

ตัวรองรับที่นิยมใช้ในอุตสาหกรรมมีหลายชนิด เช่น อะลูมินา ซิลิกา และถ่านกัมมันต์

2.3.5 ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะที่มีตัวรองรับ (Supported metal catalyst) (Charless, 1996)

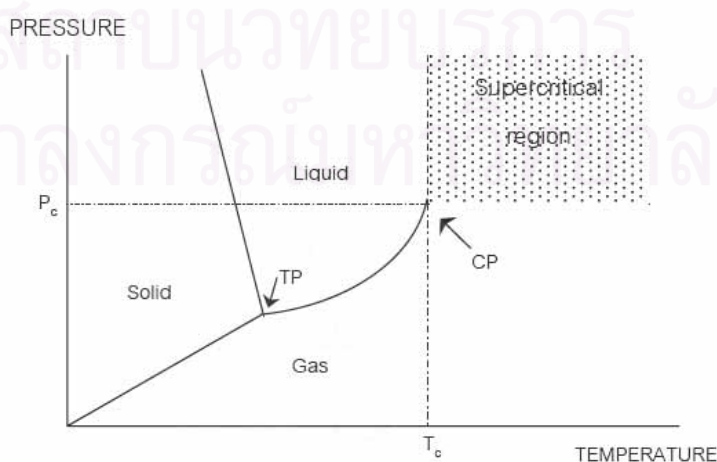
ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นโลหะจะใช้ในปฏิกิริยาที่เกี่ยวข้องกับไฮโดรเจนไม่ว่าจะเป็นสารตั้งต้นหรือผลิตภัณฑ์ โดยโลหะที่สามารถใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา คือ โลหะหมู่ VIII แถวแรก และหมู่ IB

ความว่องไวของโลหะ (Metal activity)

ความว่องไวต่อการเร่งปฏิกิริยาสูงสุด คือ การเข้าร่วมตัวอย่างรวดเร็ว แต่ไม่เกิดการดูดซับทางเคมีที่แข็งแรงจนเกินไปของสารตั้งต้น โลหะทรานสิชันในหมู่ VIII แถวแรกค่าความว่องไวต่อการเร่งปฏิกิริยาจะเป็นไปตามลำดับดังนี้ $Fe > Co > Ni$ โลหะทรานสิชันหมู่ VIII แถวสองและแถวสามถูกเรียกว่า โลหะหมู่แพลตตินัม ในหกธาตุนี้ (ได้แก่ Ru, Rh, Pd, Os, Ir และ Pt) Pt และ Pd จะมีความสำคัญสูงสุดในปฏิกิริยาอะตอมไฮโดรเจน

2.4 ของไหลภาวะเหนือวิกฤต (อุทัย ไสธนะพันธ์ และรพีพล ภาโวาท, 2536)

ของไหลภาวะเหนือวิกฤต (Supercritical Fluids, SCF) หมายถึง สารใดๆ ในภาวะซึ่งจำแนกไม่ได้ว่าเป็นแก๊สหรือของเหลว ภาวะเช่นนี้สามารถอธิบายได้จากแผนภูมิวัฏภาคความดัน-อุณหภูมิ (Pressure-temperature Phase Diagram) ของสารบริสุทธิ์ใดๆ รูปที่ 2.9 แสดงบริเวณที่สารอยู่ในสถานะของแข็ง ของเหลว และแก๊ส โดยมีเส้นการระเหิด (Sublimation Line) อยู่ระหว่างสถานะของแข็งกับแก๊ส เส้นการหลอมละลาย (Vapor Pressure Line) อยู่ระหว่างแก๊สกับของเหลว จุดที่อยู่ระหว่างทั้ง 3 สถานะเรียกว่า Triple Point (TP) และเมื่อพิจารณาถึงแก๊สที่สามารถเปลี่ยนสถานะเป็นของเหลวได้ซึ่งมี 2 วิธีโดยการเพิ่มความดัน หรือลดอุณหภูมิเพื่อลดพลังงานจลน์ ทำให้ระยะทางระหว่างโมเลกุลลดลง เกิดแรงดึงดูดระหว่างกันควบแน่นเป็นของเหลว แต่ที่อุณหภูมิสูงกว่าจุดนี้ โมเลกุลของแก๊สจะมีพลังงานจลน์มาก แม้จะให้ความดันเท่าใดก็ไม่สามารถทำให้แก๊สเกิดการควบแน่นเป็นของเหลวได้ อุณหภูมิสูงสุดที่แก๊สยังสามารถควบแน่นเป็นของเหลวได้เรียกว่า อุณหภูมิวิกฤต (Critical Temperature, T_c) และความดันที่จุดนี้จะเรียกว่า ความดันวิกฤต (Critical Pressure, P_c) จุดที่มีอุณหภูมิเท่ากับอุณหภูมิวิกฤต และความดันเท่ากับความดันวิกฤตเรียกว่าจุดวิกฤต (Critical Point, CP)



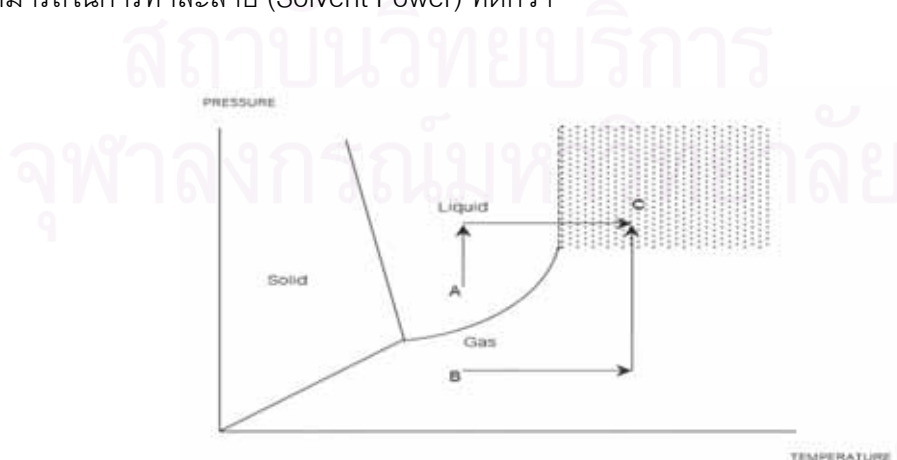
รูปที่ 2.9 เฟสไดอะแกรมของของไหลภาวะเหนือวิกฤต (Lugue de Castro et al., 1994)

ที่อุณหภูมิมากกว่า อุณหภูมิวิกฤต และความดันมากกว่า ความดันวิกฤต สารจะอยู่ในภาวะที่มีสมบัติจำแนกไม่ได้ว่าเป็นแก๊สหรือของเหลว เรียกว่าสารที่อยู่ในภาวะนี้ว่า ของไหลภาวะเหนือวิกฤต ของไหลภาวะเหนือวิกฤตมีสมบัติอยู่ระหว่างแก๊สกับของเหลว ดังแสดงในตารางที่ 2.3

ตารางที่ 2.3 การเปรียบเทียบสมบัติทางกายภาพของแก๊ส ของไหลภาวะเหนือวิกฤต และของเหลว (Taylor, 1996)

	Density (g/mL)	Dynamic Viscosity (g/cm-sec)	Diffusion Coefficient (cm ² /sec)
Gas (ambient)	0.0006-0.002	0.0001-0.03	0.1-0.4
Supercritical fluid (T _c ,P _c)	0.2-0.5	0.0001-0.0003	0.0007
Liquid (ambient)	0.6-1.6	0.002-0.03	0.000002-0.00002

ความหนาแน่นของของไหลภาวะเหนือวิกฤตมีค่าใกล้เคียงกับของเหลว เมื่อนำมาใช้เป็นตัวทำละลาย โมเลกุลของสารที่ต้องการละลายจะถูกล้อมรอบด้วยโมเลกุลของของไหลภาวะเหนือวิกฤต เกิดอันตรกิริยา (Interaction) กัน ลดพลังงานเอนทัลปี เกิดการละลายได้ดี และขณะเดียวกันของไหลภาวะเหนือวิกฤตมีความหนืดและการแพร่กระจายใกล้เคียงกับแก๊ส ทำให้สามารถแทรกเข้าไปในโครงสร้างภายในของตัวถูกละลาย (Solute Matrix) ได้ดี ด้วยสมบัติเหล่านี้จึงนำของไหลภาวะเหนือวิกฤตมาใช้เป็นตัวทำละลายซึ่งข้อดีเหนือตัวทำละลายที่เป็นของเหลวคือ มีอัตราของการถ่ายโอนมวลเร็วกว่าและมีความสามารถในการทำละลาย (Solvent Power) ที่ดีกว่า



รูปที่ 2.10 เส้นทางการเข้าสู่ภาวะเหนือวิกฤต (จุด C) จากของเหลว (จุด A) และจากแก๊ส (จุด B) (Lugue de Castro et al., 1994)

มีเส้นทางที่แตกต่างกัน 2 เส้นทาง ตามรูปที่ 2.10 ในการทำให้เป็นของไหลภาวะเหนือวิกฤตตามที่ต้องการ เส้นทางแรกคือ เริ่มต้นที่จุด A สารอยู่ในสถานะของเหลว เพิ่มความดันให้สูงกว่าความดันวิกฤตของสารนั้นที่อุณหภูมิคงที่ ต่อมาเพิ่มอุณหภูมิให้สูงกว่าอุณหภูมิวิกฤตของสารนั้นที่ความดันคงที่ จนกระทั่งสารนั้นเข้าสู่ภาวะเหนือวิกฤตที่จุด C เส้นทางที่สองคือ เริ่มต้นที่จุด B สารนั้นอยู่ในสถานะแก๊ส ให้ความร้อนแก่สารนั้นจนกระทั่งสารนั้นมีอุณหภูมิสูงกว่าอุณหภูมิวิกฤตที่ความดันคงที่ ต่อมาเพิ่มความดันให้สูงกว่าความดันวิกฤตของสารนั้นที่อุณหภูมิคงที่

การใช้ประโยชน์จากของไหลภาวะเหนือวิกฤตเริ่มต้นในราวทศวรรษ 1930 ซึ่งในระยะแรกจะมุ่งเน้นที่การนำมาใช้เป็นตัวทำละลายในงานสกัด (Supercritical Fluid Extraction, SFE) โดยเฉพาะในอุตสาหกรรมปิโตรเลียม และอุตสาหกรรมอาหาร และถูกนำมาใช้เป็นเฟสเคลื่อนที่ (Mobile Phase) ในงานวิเคราะห์ทางโครมาโทกราฟี (Supercritical Fluid Chromatography, SFC) ครั้งแรกในปี 1962

2.4.1 สมบัติของของไหลภาวะเหนือวิกฤต

1. สมบัติการถ่ายโอน (Transport Properties)

จากการที่ของไหลภาวะเหนือวิกฤตมีความหนืดต่ำ และยังมีค่าสัมประสิทธิ์การแพร่สูง ดังรูปที่ 2.11 ทำให้ของไหลภาวะเหนือวิกฤตมีความสามารถกระจายตัวได้อย่างทั่วถึง สามารถแทรกซึม (penetrate) เข้าไปในโครงสร้างภายในของตัวถูกละลายได้ดี ทำให้ตัวถูกละลายที่ละลายเข้าไปในของไหลภาวะเหนือวิกฤตกระจายออกจากบริเวณที่เกิดการสกัดไปบริเวณอื่นได้ง่าย คือมีอัตราการถ่ายโอนมวลดี ส่งผลให้ของไหลภาวะเหนือวิกฤตเป็นตัวทำละลายที่ดี อย่างไรก็ตาม ความหนืดและสัมประสิทธิ์การแพร่ของของไหลภาวะเหนือวิกฤตมีความสัมพันธ์กับปัจจัยหลายประการเช่น อุณหภูมิ ความดัน และชนิดของของไหลภาวะเหนือวิกฤต จึงต้องมีการปรับภาวะให้เหมาะสมเพื่อให้สกัดสารที่ต้องการได้ดีที่สุดและมีสารที่ไม่ต้องการปนมาน้อยที่สุด อัตราเร็วของการถ่ายโอนมวลนอกจากเป็นผลโดยตรงจากความหนืดและความสามารถในการแพร่ของของไหลภาวะเหนือวิกฤตแล้ว ยังขึ้นกับระยะทางการแพร่และขอบเขตการแพร่ซึ่งเป็นปัจจัยจากโครงสร้างภายในของตัวถูกละลาย

2. ความสามารถในการทำละลาย (Solvent Power)

เป็นสมบัติเด่นประการหนึ่งของของไหลภาวะเหนือวิกฤตที่เหนือกว่าตัวทำละลายที่เป็นของเหลวทั่วไป เนื่องจากสามารถปรับให้มีค่ามากหรือน้อยได้ง่ายกว่า โดยการปรับภาวะให้เป็นภาวะเหนือวิกฤต ตัวแปรประการแรกคือ อุณหภูมิ โดยทั่ว ๆ ไปการเพิ่มอุณหภูมิให้กับตัวทำละลายที่เป็นของเหลวทำให้มีการละลายเพิ่มขึ้น แต่ในของเหลวภาวะเหนือวิกฤต การเพิ่มอุณหภูมิก่อให้เกิดผล 2 ประการที่ขัดแย้งกัน

ก. เพิ่มการละลายของตัวถูกละลาย

ข. ลดความหนาแน่น ทำให้โมเลกุลของของไหลภาวะเหนือวิกฤตกับตัวถูกละลายอยู่ห่างกัน การละลายของตัวถูกละลายจึงลดลง

ผลรวมของผลที่ขัดแย้งกัน 2 ประการนี้คือ ความสามารถในการทำละลายของของไหลภาวะเหนือวิกฤต ซึ่งข้อขัดแย้งในประการที่สองนั้นสามารถแก้ไขได้โดยการเพิ่มความดันกับของไหลภาวะเหนือวิกฤต เพื่อคงสภาพความหนาแน่นให้ใกล้เคียงกับภาวะเดิมก่อนที่จะมีการเพิ่มอุณหภูมิกล่าวโดยสรุปคือ ตัวแปรที่มีผลโดยตรงต่อความสามารถในการละลาย คือ อุณหภูมิและความหนาแน่น ส่วนความดันไม่มีผลโดยตรง แต่มีผลโดยผ่านความหนาแน่น

ความสัมพันธ์ระหว่างความสามารถในการทำละลาย, อุณหภูมิ และความหนาแน่นของของไหลภาวะเหนือวิกฤต สามารถแสดงในรูปของสมการ Mass Action ของ Chrastill ได้ดังนี้

$$C = d^k \exp\left[\frac{a}{(T+b)}\right] \quad (2.3)$$

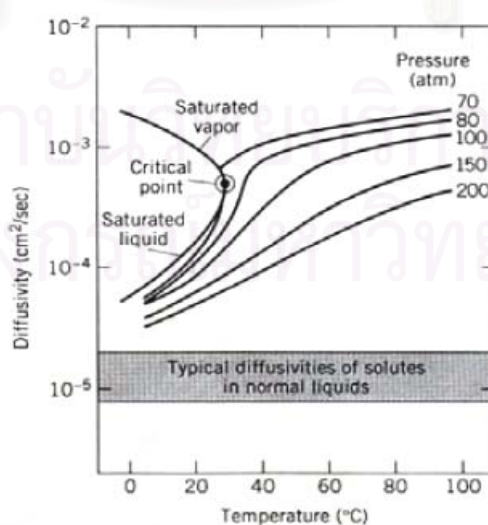
ซึ่ง C คือ ความเข้มข้นของตัวถูกละลายในของไหลภาวะเหนือวิกฤต (g/L)

d คือ ความหนาแน่นของของไหลภาวะเหนือวิกฤต (g/L)

k คือ association number ซึ่งได้แสดงถึง complex form ระหว่างตัวถูกละลาย-ตัวทำละลาย

T คือ อุณหภูมิ (K)

a, b คือ ค่าคงที่



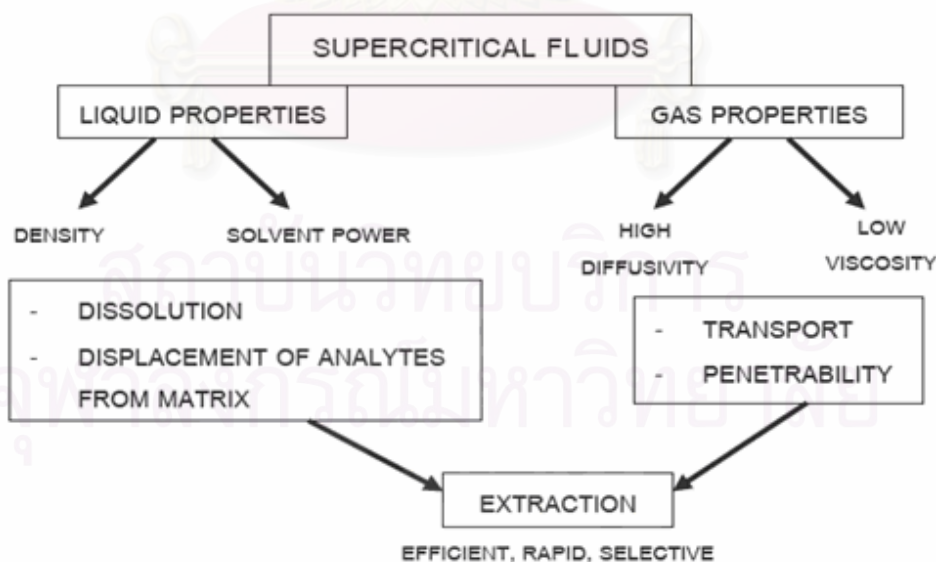
รูปที่ 2.11 ค่าสัมประสิทธิ์การแพร่ของคาร์บอนไดออกไซด์ที่อุณหภูมิและความดันต่างๆ (Taylor, 1996)

3. สมบัติการเลือก (Selectivity Property)

เป็นสมบัติของของไหลภาวะเหนือวิกฤต ที่สามารถปรับอุณหภูมิ และความดันเพื่อให้มีความสามารถในการทำละลายที่เหมาะสมเฉพาะกับสารที่ต้องการสกัดให้มีการสกัดได้มากที่สุด โดยที่มีสารที่ไม่ต้องการปนออกมาน้อยที่สุด จากการที่ของไหลภาวะเหนือวิกฤตมีสมบัติการเลือกค่อนข้างดี ยังสามารถนำมาใช้ในการสกัดแบบ Fractionated Extraction ภาวะที่ใช้จะเริ่มต้นจากบริเวณจุดวิกฤตแล้วค่อย ๆ เพิ่มอุณหภูมิและความดัน ด้วยเทคนิคนี้สามารถสกัดแยกสารออกเป็นส่วนต่าง ๆ เช่น การสกัดพริกไทย แยกเป็นส่วนที่ให้รสเผ็ด และส่วนที่ให้กลิ่นหอม เป็นต้น

ด้วยสมบัติของของไหลภาวะเหนือวิกฤตที่มีทั้งสมบัติของแก๊สและของเหลวคือ มีค่าการแพร่สูง และความหนืดต่ำซึ่งเป็นสมบัติของแก๊ส และมีค่าความหนาแน่น ความสามารถในการละลายสูงซึ่งเป็นสมบัติของของเหลว จึงทำให้ของไหลภาวะเหนือวิกฤตมีความสามารถในการสกัดได้อย่างมีประสิทธิภาพ รวดเร็ว และมีความจำเพาะมากดังแสดงดังรูปที่ 2.12

นอกจากนี้ยังมีการใช้สารช่วยปรับปรุง(Modifiers) คือ ตัวทำละลายที่สอง (Secondary Solvent) ได้แก่ ตัวทำละลายทั่วไปชนิดต่าง ๆ ซึ่งสามารถละลายเป็นเนื้อเดียวกันกับของไหลปฐมภูมิ (Primary Fluid) ได้อย่างสมบูรณ์ มีผลให้เพิ่มความสามารถในการทำละลายของของไหลภาวะเหนือวิกฤต อย่างไรก็ตามการเติมสารช่วยปรับปรุงทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงของเฟสไดอะแกรม การทำนายพฤติกรรมของตัวทำละลายจึงเป็นไปได้ยาก เนื่องจากความรู้ทางด้านนี้ยังมีข้อจำกัด ผลของสารช่วยปรับปรุงจึงต้องใช้ในการทดลองเป็นเครื่องตัดสิน



รูปที่ 2.12 ความสัมพันธ์ระหว่างสมบัติพื้นฐานกับลักษณะเฉพาะของของไหลภาวะเหนือวิกฤตที่มีต่อการสกัด (Lugue de Castro et al., 1994)

2.4.2 ประโยชน์ของของไหลภาวะเหนือวิกฤต

แม้ว่าของไหลภาวะเหนือวิกฤตจะเป็นที่รู้จักกันมานานแล้ว แต่การนำมาใช้ประโยชน์เริ่มแพร่หลายเมื่อไม่นานมานี้เอง สามารถสรุปประโยชน์ของของไหลภาวะเหนือวิกฤตได้ดังนี้

1. ใช้เป็นตัวทำละลายในงานสกัด (Supercritical Fluid Extraction) ทั้งงานสกัดเพื่อให้ได้ผลิตภัณฑ์จำนวนมาก ๆ และที่ได้รับการพัฒนาค่อนข้างมากคือ งานสกัดในปริมาณน้อยๆ จุดประสงค์เพื่อนำสารสกัดไปวิเคราะห์ต่อไป
2. ใช้เป็นเฟสเคลื่อนที่ในงานวิเคราะห์ด้วยเทคนิคโครมาโทกราฟี (Supercritical Fluid Chromatography)
3. ใช้เป็นตัวกลางในการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน เป็นสารตั้งต้นในการเกิดปฏิกิริยา

2.5 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

Zhong และคณะ (2004) ศึกษาการแปรรูปชีวมวล *Cunninghamia lanceolata*, *Fraxinus mandshurica*, *Pinus massoniana* Lamb. และ *Populus tomentosa* Carr. ให้เป็นผลิตภัณฑ์ของเหลวในเครื่องปฏิกรณ์ที่ช่วงอุณหภูมิ 280-360 องศาเซลเซียสโดยใช้และไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา ผลการทดลองพบว่า ในกรณีที่ไม่มีใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา ปริมาณลิกนินมีผลต่อปริมาณผลิตภัณฑ์ที่ได้ การเติม K_2CO_3 เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาสามารถช่วยลดกากของแข็งซึ่งมีผลต่อน้ำมันหนักแต่น้อยกว่าผลการลดลงของลิกนินจากการศึกษาวิจัยแสดงให้เห็นว่า ในการทดลองกรณีที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา ได้ร้อยละผลได้ของน้ำมันหนัก 30 คู่กับร้อยละผลได้ของกากของแข็งน้อยกว่า 10 เสมอในทุกตัวอย่างไม้

Xu และคณะ (2008) ศึกษาการแปรรูปไม้ชีวมวล (Jack pine powder) ให้เป็นของเหลวในเครื่องปฏิกรณ์แบบแบตช์ขนาด 14 มิลลิลิตร ทำการทดลองโดยใช้สารละลายเอทานอลภาวะต่ำกว่าวิกฤต/เหนือวิกฤต ในช่วงอุณหภูมิ 473-623 เคลวินและความดันไฮโดรเจนเริ่มต้น 2 เมกะพาสคัลถึง 10 เมกะพาสคัล นอกจากนี้ยังศึกษาถึงผลของตัวเร่งปฏิกิริยาไอร์ออน (II) ซัลไฟด์และไอร์ออน (II) ซัลเฟต ในกรณีที่ไม่มีใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาให้ร้อยละผลได้น้ำมันอยู่ในช่วง 17%-44% โดยขึ้นอยู่กับอุณหภูมิ เวลา และความดันไฮโดรเจนเริ่มต้น กรณีที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาจะให้ร้อยละผลได้น้ำมันเพิ่มขึ้น ขณะที่ร้อยละผลได้กากของแข็ง แก๊ส และน้ำลดลง ร้อยละผลได้น้ำมันที่ได้มากที่สุดคือ 63% โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาไอร์ออน (II) ซัลเฟตทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 623 เคลวิน ความดันไฮโดรเจน 5 เมกะพาสคัลเป็นเวลา 40 นาที การวิเคราะห์องค์ประกอบของน้ำมันด้วย GC/MS ทำให้ทราบว่า ผลิตภัณฑ์ของเหลวมีค่าความร้อนสูงกว่าตัวอย่างไม้ดิบ และองค์ประกอบน้ำมันยังมีสารประกอบฟีนอลิก ที่มีลักษณะเด่นเฉพาะตัว

Qian และคณะ (2007) ศึกษาการแปรรูปชีวมวลประเภทไม้ให้เป็นของเหลวในเครื่องปฏิกรณ์ โดยใช้น้ำอุณหภูมิ 280-420 องศาเซลเซียส และใช้โซเดียมคาร์บอเนตเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ผลการทดลอง ภาวะของกระบวนการมีผลต่อร้อยละผลได้น้ำมันหนัก ร้อยละผลได้น้ำมันหนักที่ได้มากที่สุดอยู่ที่ อุณหภูมิ 380 องศาเซลเซียส น้ำมันหนักที่ได้ในแต่ละอุณหภูมิวิเคราะห์ด้วย FT-IR และ GC/MS ผลการวิเคราะห์พบว่า น้ำมันหนักที่ได้ประกอบด้วย สารประกอบไฮโดรคาร์บอน แอลดีไฮด์ คีโตน ไฮดรอกซีเบนซีน และเอสเทอร์

Yuan และคณะ (2007) ศึกษาการแปรรูปฟางข้าวให้เป็นของเหลวไบโอออยล์ในเครื่องปฏิกรณ์ ขนาด 1000 มิลลิลิตร โดยใช้สารละลายผสมที่ภาวะเหนือ/ต่ำกว่าวิกฤต (เอทานอลกับน้ำ และ 2-โพรพานอลกับน้ำ) ที่อุณหภูมิ 533-633 เคลวิน และที่ความดัน 6-18 เมกะพาสคัล จากผลการทดลองพบว่า ได้ร้อยละผลได้น้ำมันมากที่สุด คือ 39.7% ที่อัตราส่วนโดยปริมาตรของ 2-โพรพานอลกับน้ำเท่ากับ 5 ต่อ 5 และที่อุณหภูมิ 573 เคลวิน และในขณะที่ค่าความร้อน (HHV) ของน้ำมันจะเพิ่มขึ้นกับการเพิ่มอุณหภูมิและอัตราส่วนโดยปริมาตรของตัวทำละลาย การใช้สารละลายผสมนั้นสามารถยับยั้งการเกิดกากของส่วนที่เหลือ น้ำมันที่ได้วิเคราะห์ด้วย GC/MS และ Elemental Analyzer ส่วนกากที่เหลือวิเคราะห์ด้วย SEM พบการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างและส่วนประกอบ

Cemek และคณะ (2001) ศึกษาการแปรรูปต้น *Verbascum* เป็นผลิตภัณฑ์เหลวด้วยตัวทำละลายอินทรีย์ คือ เมทานอล เอทานอล และอะซิโตน ในเครื่องปฏิกรณ์ที่อุณหภูมิ 533-573 เคลวิน ศึกษาผลของตัวเร่งปฏิกิริยา (10% โซเดียมไฮดรอกไซด์และซิงค์คลอไรด์) ในการสกัดด้วยของไหลภาวะเหนือวิกฤต คือ เบนซีน และไดเอทิลอีเทอร์ จากการสกัดด้วยเมทานอล เอทานอล และอะซิโตนในภาวะเหนือวิกฤต ได้ร้อยละผลได้ผลิตภัณฑ์ของเหลวเท่ากับ 44.4 43.3 และ 60.5% โดยน้ำหนัก ตามลำดับ ในกรณีที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 10% โซเดียมไฮดรอกไซด์การสกัดที่อุณหภูมิ 573 เคลวินในเมทานอล และเอทานอล พบว่าได้ ร้อยละผลได้ผลิตภัณฑ์ของเหลว 52.4 และ 44.3% และ การใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาซิงค์คลอไรด์ พบว่า ร้อยละผลได้ผลิตภัณฑ์ของเหลว 55.5 และ 60.6% ตามลำดับ จากการทดลองพบว่า อุณหภูมิ และตัวเร่งปฏิกิริยามีผลต่อร้อยละผลได้ผลิตภัณฑ์ของเหลว

Yamazaki และคณะ (2006) ศึกษาการทำต้นปีชฎีปุ่น (*Fagus scretata* Blume) เป็นเชื้อเพลิงเหลวด้วยแอลกอฮอล์ในเครื่องปฏิกรณ์แบบแบตช์ โดยทำการทดลองในภาวะต่ำกว่าวิกฤต/เหนือวิกฤต ผลการทดลอง ที่อุณหภูมิต่ำกว่า 270 องศาเซลเซียส ด้ร้อยละผลได้ผลิตภัณฑ์ของเหลวประมาณ 50-65 ส่วนที่อุณหภูมิ 350 องศาเซลเซียส ด้ร้อยละผลได้ผลิตภัณฑ์ของเหลวมากกว่า 90 ผลการวิเคราะห์องค์ประกอบของน้ำมันพบว่า แอลกอฮอล์ที่มีโซ่แอลคิลที่ยาวจะใช้เวลาที่สั้นกว่า เช่น เมทานอลและเอทานอล สามารถทำชีวมวลเป็นผลิตภัณฑ์ของเหลวได้ดีที่สุด

Qu และคณะ (2003) ศึกษาการแปรรูปต้น *Cunninghamia lanceolata* เป็นของเหลวด้วยน้ำในเครื่องปฏิกรณ์แบบแบตช์ ในช่วงอุณหภูมิ 280-360 องศาเซลเซียส และเป็นเวลา 10-30 นาที จากผลการทดลอง พบว่าในช่วงอุณหภูมิ 320 ถึง 340 องศาเซลเซียส ด้ร้อยละผลได้น้ำมันหนักมากที่สุด ทั้งนี้ขึ้นอยู่กับเวลา และอัตราส่วนของชีวมวลต่อน้ำที่ใช้ และในการทดลองนี้ได้ภาวะเหมาะสมที่ให้ร้อยละผลได้น้ำมันหนักมากที่สุดเท่ากับ 25 % โดยสารป้อนมีอัตราส่วนของชีวมวล 8 กรัม ต่อ น้ำกลั่น 100 มิลลิลิตรที่อุณหภูมิ 320 องศาเซลเซียส และเวลา 10 นาที

Liu และคณะ (2008) ศึกษาการทำไม้สนเป็นของเหลวในตัวทำละลายหลายชนิด เช่น น้ำ อะซิโตน และเอทานอล เพื่อศึกษาผลของชนิดตัวทำละลายต่อกระบวนการโดยทำการทดลองในเครื่องปฏิกรณ์ที่อุณหภูมิ 250-450 องศาเซลเซียส ความดันเริ่มต้น 1 เมกะพาสคัล เวลา 20 นาที ชีวมวล 10 กรัม และตัวทำละลาย 60 กรัม วิเคราะห์ผลิตภัณฑ์ของเหลวและกากของแข็งด้วย GC/MS และ FT-IR พบว่า ชนิดของตัวทำละลายมีผลต่อองค์ประกอบผลิตภัณฑ์ คือ เมื่อใช้อะซิโตนเป็นตัวทำละลายได้ 4-methyl-1,2-benzenediol เป็นผลิตภัณฑ์หลัก เมื่อใช้เอทานอลเป็นตัวทำละลายได้ (E)-2-methoxy-4-(1-propenyl)-phenol และน้ำแทน ผลการทดลองใช้อะซิโตนให้อัตราการเปลี่ยน(convesion)สูงสุด เมื่อใช้เอทานอลด้ร้อยละผลิตภัณฑ์น้ำมันสูงสุดถึง 26.5 ที่ 300 องศาเซลเซียส ผลการวิเคราะห์ด้วย FT-IR พบว่า อัตราการเปลี่ยนเซลลูโลสเป็นของเหลวในน้ำเกิดเร็วกว่าในอะซิโตนและเอทานอล และกากของแข็งและผลิตภัณฑ์ ประกอบด้วยของแข็งคาร์บอน และลิกนินจำนวนเล็กน้อยที่ 450 องศาเซลเซียส

จากงานวิจัยที่เกี่ยวข้องที่นำเสนอข้างต้นสามารถสรุปประเด็นสำคัญได้ว่าการผลเชื้อเพลิงจากกระบวนการทำชีวมวลเป็นของเหลวด้วยตัวทำละลาย เช่น น้ำ อะซิโตน และแอลกอฮอล์ โดยส่วนใหญ่ดำเนินการทดลองที่ภาวะวิกฤตและเหนือวิกฤต และมีการใช้และไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาในเครื่องปฏิกรณ์ ดังนั้นงานวิจัยนี้จึงศึกษากระบวนการแปรรูปชีวมวลให้เป็นของเหลวด้วยตัวทำละลายภาวะเหนือวิกฤต โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาฐานเหล็กเพื่อหาภาวะที่เหมาะสมของกระบวนการและศึกษาผลของตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีต่อกระบวนการและผลิตภัณฑ์ของเหลวที่ได้ในเครื่องปฏิกรณ์ Parr ขนาด 250 มิลลิลิตร

บทที่ 3

เครื่องมือและวิธีการทดลอง

งานวิจัยนี้ศึกษาผลของตัวแปรต่างๆ ที่มีต่อกระบวนการแปรรูปชีวมวลให้เป็นของเหลวในตัวทำละลายภาวะเหนือวิกฤตโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาฐานเหล็ก โดยดำเนินการทดลองเพื่อหาภาวะที่เหมาะสมในการสังเคราะห์เชื้อเพลิงเหลวจากชีวมวล ผลิตภัณฑ์ที่ได้จากกระบวนการแปรรูปคือของเหลว แก๊ส และกากของแข็ง (ถ่านโค้ก) จากนั้นทำการวิเคราะห์ผลิตภัณฑ์

3.1 เครื่องมือและอุปกรณ์ที่ใช้ในการวิจัย

1. เครื่องบดชีวมวลชนิดหยาบและชนิดละเอียด
2. ตะแกรงร่อนขนาด 500 ไมครอน
3. เครื่องปฏิกรณ์ (Reactor) ผลิตโดย Parr Instrument Company Model 4843 แสดงในรูปที่ 3.1 ปริมาตร 250 มิลลิลิตร ทำจากเหล็กกล้าเหนียวไร้สนิม SUS 316 อุปกรณ์วัดอุณหภูมิ ประกอบไปด้วยเทอร์โมคัปเปิลพร้อมชุดควบคุมอุณหภูมิ (Temperature Controller) อุปกรณ์วัดความดันประกอบด้วยมาตรวัดความดันและอุปกรณ์วัดความดันแบบดิจิทัล (Pressure Transducer) อุปกรณ์การกวนประกอบด้วยใบกวนพร้อมชุดกำหนดและวัดความเร็วรอบของใบกวน เครื่องปฏิกรณ์สามารถทำงานที่อุณหภูมิสูงสุดไม่เกิน 500 องศาเซลเซียส และความดันสูงสุดไม่เกิน 34 เมกะพาสคัล



รูปที่ 3.1 เครื่องปฏิกรณ์ Parr Reactor Model 4843

4. เตาอบ (Oven) WTB Binder Model ED-115i
5. เครื่องระเหยแบบหมุน (Rotary Evaporator) Bunchi Rotavapor R-200
6. อุปกรณ์การกรองประกอบด้วย กรวยบุชเนอร์ (Buchner funnel) ขวดกรอง (Suction or filter flask) เครื่องดูดอากาศ (Aspirator) และกระดาษกรอง Whatman No.4
7. อุปกรณ์ดูดความชื้น บรรจุด้วยซิลิกาเจล (Silica gel)
8. เครื่องแคลอริมิเตอร์ (Oxygen Bomb Calorimeter) ผลิตโดยบริษัท Parr Instrument Company model 1341EE
9. เครื่อง CHN Analyzer รุ่น CHN-2000 ยี่ห้อ Leco
10. เครื่องแก๊สโครมาโทกราฟีกับแมสสเปกโตรมิเตอร์ (Gas Chromatograph with Mass Spectrometer), (GC/MS) รุ่น 6890N,5973 ยี่ห้อ Agilent

3.2 สารตั้งต้นและสารเคมี

1. ซานอ้อยบดละเอียดผ่านตะแกรงร่อนขนาด 500 ไมครอน จาก จังหวัดสุพรรณบุรี
2. แก๊สไฮโดรเจน 99.99% จาก บริษัทไทยอินดัสเตรียลแก๊ส จำกัด (มหาชน)
3. เอทานอล 99.9% จาก บริษัท Merck
4. อะซิโตน จาก บริษัท QReC™
5. ไอร์ออน (III) คลอไรด์ จาก บริษัท APS
6. ไอร์ออน (II) ซัลไฟด์ จาก บริษัท Ajax Finechem
7. ไอร์ออน (II) ซัลเฟต จาก บริษัท Scharlau
8. โซเดียมซัลไฟด์ จาก บริษัท Panreac Quimica
9. ซิลิกาเจล จาก บริษัท วิทยาศาสตร์ จำกัด
10. เอทานอล 95%
11. ถ่านกัมมันต์

3.3 การดำเนินการวิจัย

3.3.1 ศึกษาผลของเวลา

ทำการทดลองที่ภาวะ อุณหภูมิ 270 และ 310 องศาเซลเซียส ความดันไฮโดรเจน เริ่มต้น 4.93 เมกะพาสคัล ตัวทำละลายเอทานอล 150 มิลลิลิตร และเวลา 30-60 นาที หลังจากอุณหภูมิภายในเครื่องปฏิบัติการถึงค่าที่กำหนดไว้

3.3.2 ศึกษาผลของอุณหภูมิ

ทำการทดลองที่ภาวะ อุณหภูมิ 230-330 องศาเซลเซียส ความดันไฮโดรเจนเริ่มต้น 4.93 เมกะพาสคัล ตัวทำละลายเอทานอล 150 มิลลิลิตร และเวลา 40 นาที หลังจากอุณหภูมิภายในเครื่องปฏิกรณ์ถึงค่าที่กำหนดไว้

3.3.3 ศึกษาผลของความดันไฮโดรเจนเริ่มต้น

ทำการทดลองที่ภาวะ ความดันไฮโดรเจนเริ่มต้น 0-4.93 เมกะพาสคัล อุณหภูมิ 270 และ 310 องศาเซลเซียส ตัวทำละลายเอทานอล 150 มิลลิลิตร และเวลา 40 นาที หลังจากอุณหภูมิภายในเครื่องปฏิกรณ์ถึงค่าที่กำหนดไว้

3.3.4 ศึกษาผลของปริมาณของซันอ้อย

ทำการทดลองที่ภาวะ ปริมาณของซันอ้อย 5-10 กรัม ความดันไฮโดรเจนเริ่มต้น 4.93 เมกะพาสคัล อุณหภูมิ 330 องศาเซลเซียส ตัวทำละลายเอทานอล 150 มิลลิลิตร และเวลา 40 นาที หลังจากอุณหภูมิภายในเครื่องปฏิกรณ์ถึงค่าที่กำหนดไว้

3.3.5 ศึกษาผลของตัวทำละลายผสม

ทำการทดลองที่ภาวะ ความดันไฮโดรเจนเริ่มต้น 4.93 เมกะพาสคัลและไม่มี ความดันไฮโดรเจน อุณหภูมิ 330 องศาเซลเซียส ตัวทำละลายผสม 150 มิลลิลิตร และเวลา 40 นาที หลังจากอุณหภูมิภายในเครื่องปฏิกรณ์ถึงค่าที่กำหนดไว้

ตัวทำละลายภาวะเหนือวิกฤต คือ เอทานอลและน้ำ ซึ่งเอทานอลมีอุณหภูมิวิกฤตเท่ากับ 243.15 องศาเซลเซียส ความดันวิกฤตเท่ากับ 6.38 เมกะพาสคัล และน้ำมีอุณหภูมิวิกฤตเท่ากับ 374.15 องศาเซลเซียส ความดันวิกฤตเท่ากับ 22.1 เมกะพาสคัล โดยคำนวณสมบัติวิกฤตของตัวทำละลายเอทานอล-น้ำนั้นได้ใช้โปรแกรม HYSYS ver.3.2 ของบริษัท Hyprotech สำหรับการคำนวณใช้สมการสถานะของ SRK ในการหา อุณหภูมิวิกฤตผสม และความดันวิกฤตผสม โดยแสดงในตารางที่ 3.1

ตารางที่ 3.1 คุณหมุมิวิฤต และความดันวิฤตของเอทานอลและน้ำภาวะเหนือวิฤต

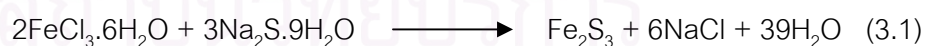
อัตราส่วนน้ำต่อเอทานอล	คุณหมุมิวิฤต (องศาเซลเซียส)	ความดันวิฤต (เมกะพาสคัล)
5 : 5	310.7	14.45
3 : 7	278.6	10.69
1 : 9	251.2	10.34
0.5 : 9.5	245.7	6.85
0 : 10	243.2	6.38

3.3.6 ศึกษาการแปรรูปขานอ้อยให้เป็นของเหลว โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา

ทำการทดลองที่ภาวะ คุณหมุมิ 250-330 องศาเซลเซียส ความดันไฮโดรเจนเริ่มต้น 0-4.93 เมกะพาสคัล ตัวทำละลายเอทานอล 150 มิลลิลิตร เวลา 40 นาทีหลังจากคุณหมุมิภายในเครื่องปฏิกรณ์ถึงค่าที่กำหนดไว้

สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้คือ ไอร์ออน (III) ซัลไฟด์บนถ่านกัมมันต์ (ปริมาณเหล็กร้อยละ 2.5 ต่อกรัมถ่านหิน) (บำรุงสุข, 2003) ไอร์ออน (II) ซัลไฟด์ และ ไอร์ออน (II) ซัลเฟต (Xu et al, 2007) ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้มีลักษณะเป็นผงของแข็ง ผสมตัวเร่งปฏิกิริยาเข้าไปในเครื่องกับขานอ้อยร้อยละ 10 โดยน้ำหนัก

ก. การเตรียมไอร์ออน (III) ซัลไฟด์ ทำการอิมเพกเนตบนถ่านกัมมันต์จากปฏิกิริยา (Liu et al, 1996)



ขั้นตอนการเตรียมดังนี้

1. ปริมาณไอร์ออน (III) ซัลไฟด์ร้อยละ 2.5 บนถ่านกัมมันต์ เตรียมสารละลาย $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 0.081 โมลต่อลิตร จำนวน 100 มิลลิลิตร และสารละลาย $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ เข้มข้น 0.054 โมลต่อลิตร จำนวน 100 มิลลิลิตร
2. ชั่งถ่านกัมมันต์บดละเอียดขนาด 1 มิลลิเมตร ที่ผ่านการอบแห้งแล้ว จำนวน 60 กรัม

3. เติมน้ำละลาย $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ลงในบีกเกอร์ขนาด 500 มิลลิลิตรจากนั้นเติมน้ำละลาย $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ลงไป เกิดเป็นของเหลวสีขาวขุ่น คล้ายนม ($\text{Fe}_2\text{S}_3 + 6\text{NaCl} + 39\text{H}_2\text{O}$) คนให้เข้ากัน ถ้าหนืดข้นเกินไป ให้เติมน้ำเพิ่มได้ตามต้องการ
4. หยดของเหลวสีขาวขุ่น ลงบนถ่านกัมมันต์ จนชุ่ม พักไว้จนหมาด
5. หยดต่อจนชุ่ม พักไว้จนหมาด ทำซ้ำ ๆ จนกระทั่งของเหลวหมด ทิ้งไว้จนหมาด
6. อบไอร์ออน (III) ซัลไฟด์บนถ่านกัมมันต์ที่เตรียมได้เป็นเวลา 1 คืนที่อุณหภูมิ 110 องศาเซลเซียส แล้วเก็บไว้ในเดซิเคเตอร์สำหรับการทดลองต่อไป

ข. การเตรียมไอร์ออน (II) ซัลไฟด์ และ ไอร์ออน (II) ซัลเฟต เตรียมโดยการบดของแข็งให้ได้ละเอียดขนาด 1 มิลลิเมตร แล้วอบที่อุณหภูมิ 110 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 1 คืน แล้วเก็บไว้ในเดซิเคเตอร์สำหรับการทดลองต่อไป

3.4 ขั้นตอนการดำเนินการวิจัย

3.4.1 การเตรียมตัวอย่างขานอ้อย

1. นำตัวอย่างขานอ้อย อบให้แห้งที่อุณหภูมิ 110 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง จากนั้นนำตัวอย่างขานอ้อยที่อบแล้วมาบดด้วยเครื่องบดตัดชีวมวล
2. นำตัวอย่างขานอ้อยที่ได้ไปผ่านตะแกรงร่อนขนาด 500 ไมโครเมตร และเก็บตัวอย่างขานอ้อยที่มีขนาดน้อยกว่า 500 ไมโครเมตร
3. นำตัวอย่างขานอ้อยที่เก็บได้ไปอบให้แห้งที่อุณหภูมิ 110 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง แล้วเก็บไว้ในโถดูดความชื้น

3.4.2 การแปรรูปขานอ้อยให้เป็นของเหลว

1. ชั่งและใส่ขานอ้อย จำนวน 5-10 กรัมในเครื่องปฏิกรณ์ เติมน้ำทำละลาย 150 มิลลิลิตร และเติมตัวเร่งปฏิกิริยาในกรณีใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา
2. ประกอบเครื่องปฏิกรณ์พร้อมกับทดสอบรอยรั่ว ไล่อากาศภายในเครื่องปฏิกรณ์ด้วยแก๊สไฮโดรเจน และอัดความดันแก๊สไฮโดรเจนเริ่มต้น 0-4.93 เมกะพาสคัลในเครื่องปฏิกรณ์ จากนั้นตั้งค่าอุณหภูมิ โดยระบบของเครื่องควบคุมอุณหภูมิมีอัตราการให้ความร้อนประมาณ 6 องศาเซลเซียสต่อนาที ตั้งค่าความเร็วรอบของใบกวน 100 รอบต่อนาที ใช้เวลาในการทำปฏิกิริยาเป็นเวลา 40 นาที โดยเริ่มนับเวลาตั้งแต่อุณหภูมิถึงค่าที่กำหนด

3. เมื่อครบระยะเวลาในการทำปฏิกิริยา ลดอุณหภูมิของเครื่องปฏิกรณ์ จนถึง 60 องศาเซลเซียส จากนั้นยกเครื่องปฏิกรณ์ออกจากอุปกรณ์ให้ความร้อน เป่าเครื่องปฏิกรณ์ด้วยพัดลมไฟฟ้าจนอุณหภูมิลดลงถึงอุณหภูมิห้อง
4. ค่อยๆ ปลดปล่อยแก๊สภายในเครื่องปฏิกรณ์ในผู้ดูดควัน
5. เก็บผลิตภัณฑ์ของเหลวและกากของแข็งใส่ในบีกเกอร์ ชะล้างผลิตภัณฑ์ที่เหลืออยู่ในเครื่องปฏิกรณ์ด้วยอะซิโตนปริมาตร 20 มิลลิลิตรจนหมดพร้อมทั้งเทอะซิโตนที่ใช้ล้างเครื่องปฏิกรณ์ผสมลงไปกับผลิตภัณฑ์ที่ใส่ในบีกเกอร์
6. กรองผลิตภัณฑ์ของเหลวออกจากกากของแข็งด้วยอุปกรณ์การกรองสุญญากาศ โดยล้างของแข็งด้วยอะซิโตนจำนวน 2 ครั้งๆ ละปริมาตร 10 มิลลิลิตร
7. นำผลิตภัณฑ์ของเหลวที่ได้ไประเหยเพื่อแยกตัวทำละลายออกจากผลิตภัณฑ์ของเหลวด้วยเครื่องระเหยแบบหมุน
 - แยกตัวทำละลายเอทานอลและอะซิโตนออกที่อุณหภูมิ 50 องศาเซลเซียส ความดันสุญญากาศ 400 มิลลิบาร์ หลังจากนั้นเพิ่มอุณหภูมิเป็น 90 องศาเซลเซียส แยกน้ำที่เกิดจากการทำปฏิกิริยาออก
 - ชั่งน้ำหนักผลิตภัณฑ์น้ำมันที่ได้ เพื่อนำไปคำนวณและรอการวิเคราะห์ต่อไป
8. นำของแข็งที่ได้พร้อมกระดาษกรองวางบนกระดาษฟิคา ไปอบให้แห้งที่อุณหภูมิ 110 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง แล้วทิ้งไว้ให้เย็นในโถปลอดความชื้น
9. ชั่งน้ำหนักของแข็งที่แยกได้ เพื่อนำไปคำนวณและรอการวิเคราะห์ต่อไป

3.4.5 การวิเคราะห์สมบัติของชานอ้อยเริ่มต้นและผลิตภัณฑ์กากของแข็ง

ก. การวิเคราะห์แบบประมาณ (Proximate Analysis) วิเคราะห์ตามวิธีมาตรฐานของ ASTM D3172-3175 ได้แก่ ปริมาณความชื้น ปริมาณ สารระเหย ปริมาณคาร์บอนคงตัว และปริมาณเถ้า (ภาคผนวก ก)

ข. การวิเคราะห์แบบแยกธาตุ (Ultimate Analysis) วิเคราะห์ปริมาณขององค์ประกอบต่าง ๆ ได้แก่ คาร์บอน ไฮโดรเจน และไนโตรเจน ด้วยเครื่องมือ CHN Analyser

ค. การวิเคราะห์ค่าความร้อนของชานอ้อย (Gross Calorific Value) ด้วยเครื่องแคลอริมิเตอร์ (Oxygen Bomb Calorimeter)

3.4.4 การวิเคราะห์สมบัติของผลิตภัณฑ์น้ำมัน

ก. การวิเคราะห์แบบแยกธาตุ (Ultimate Analysis) ด้วยเครื่องมือ CHN Analyser

ข. การวิเคราะห์ค่าความร้อนของผลิตภัณฑ์น้ำมัน (Gross Calorific Value) ด้วยเครื่องบอมบ์แคลอรีมิเตอร์ (Oxygen Bomb Calorimeter)

ค. การวิเคราะห์ผลิตภัณฑ์น้ำมันด้วยเครื่องมือ Gas Chromatography–Mass Spectrometer

การวิเคราะห์เริ่มด้วยการนำผลิตภัณฑ์ของเหลวไปละลายในเอทิลอะซิเตด 2000 ppm วิเคราะห์ด้วยเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี Agilent 6890N และ เครื่องแมสสเปกโตรมิเตอร์ Agilent 5973N โดยข้อมูลและภาวะของเครื่อง GC/MS แสดงดังตารางที่ 3.2

ตารางที่ 3.2 ข้อมูลและภาวะของเครื่อง GC/MS

GC condition (Agilent 6890N)	MS condition (Agilent 5973N)
Column : HP-5MS ; 30m, 0.25 mm. i.d. , 0.25 μ m	Ionization mode : Electron-ionization(+EI)
Injector temp : 250 $^{\circ}$ C	Transfer line temp : 280 $^{\circ}$ C
Oven temp : Initial temp : 50 $^{\circ}$ C (hold 1 min)	MS Quad. temp : 150 $^{\circ}$ C
Ramp to 250 $^{\circ}$ C	MS Source : 230 $^{\circ}$ C
(rate 10 $^{\circ}$ C/min, hold@250 $^{\circ}$ C 10 min)	Acquisition mode : Full scan (scan mass range : 35-400)
Helium carrier gas flow : 1mL/min	Solvent delay : 3.0 min
Injection mode : split ratio = 20:1	Injection volume : 1 μ L

3.4.5 การคำนวณผลลัพธ์จากการทดลอง

$$\text{ร้อยละผลได้น้ำมัน} = [W_{\text{Oil}} / W_{\text{Sample,daf}}] \times 100$$

$$\text{ร้อยละผลได้กากของแข็ง} = [W_{\text{SR}} / W_{\text{Sample,daf}}] \times 100$$

$$\text{ร้อยละผลได้แก๊สและน้ำ} = 100 - \text{ร้อยละผลได้น้ำมัน} - \text{ร้อยละผลได้กากของแข็ง}$$

$$\text{ร้อยละการเปลี่ยนของชานอ้อย} = 100 - \text{ร้อยละผลได้กากของแข็ง}$$

โดย W_{Oil} = น้ำหนักของผลิตภัณฑ์น้ำมัน

W_{SR} = น้ำหนักของกากของแข็ง

$W_{\text{Sample,daf}}$ = น้ำหนักของชานอ้อยที่ปราศจากความชื้นและเถ้า

บทที่ 4

ผลการทดลองและการวิเคราะห์ผลการทดลอง

งานวิจัยนี้เป็นการศึกษากระบวนการทำชีวมวลเป็นของเหลวในตัวทำละลายภาวะเหนือวิกฤต โดยการทดลองได้ศึกษาผลของปัจจัย คือ อุณหภูมิ ความดันแก๊สไฮโดรเจนเริ่มต้น ตัวเร่งปฏิกิริยา อัตราส่วนของตัวทำละลายต่อชีวมวล และเวลาต่อ ร้อยละการเปลี่ยน ร้อยละผลได้น้ำมัน กากของแข็ง และ(แก๊ส+น้ำ) และองค์ประกอบของผลิตภัณฑ์น้ำมัน

4.1 การวิเคราะห์สมบัติของชานอ้อย

ผลการวิเคราะห์แบบประมาณ (Proximate Analysis) ของชานอ้อยด้วยมาตรฐาน ASTM D 3173-3175 (ภาคผนวก ก) ได้แก่ ความชื้น เถ้า สารระเหย และคาร์บอนคงตัว ผลการวิเคราะห์แบบแยกธาตุ (Ultimate Analysis) ด้วยเครื่องวิเคราะห์ธาตุ (CHN Elemental Analyzer) และผลการวิเคราะห์ค่าความร้อน (Gross Calorific Value, MJ/Kg) ตามมาตรฐาน ASTM D 2015 ดังแสดงในตารางที่ 4.1 จากผลการวิเคราะห์สมบัติเบื้องต้นของชานอ้อย ชานอ้อยที่ใช้ในการทดลองมีปริมาณเถ้าต่ำ คือ ประมาณร้อยละ 1.9 และปริมาณสารระเหยสูงถึงร้อยละ 77.7 ดังนั้นงานวิจัยนี้ จึงได้ทำการเลือกชานอ้อยเป็นวัตถุดิบป้อนในการทดลอง เพื่อศึกษากระบวนการทำชีวมวลเป็นของเหลวในตัวทำละลายภาวะเหนือวิกฤต

ตารางที่ 4.1 การวิเคราะห์แบบประมาณ แบบแยกธาตุ และค่าความร้อนของชานอ้อย

การวิเคราะห์แบบประมาณ	ร้อยละ	การวิเคราะห์แบบแยกธาตุ	ร้อยละ
เถ้า	1.9	คาร์บอน	44.8
สารระเหย	77.8	ไฮโดรเจน	5.9
คาร์บอนคงตัว	20.3	ไนโตรเจน	1.9
		ออกซิเจน	47.4
ค่าความร้อน (MJ/kg)	14.8	ซัลเฟอร์	-

*การวิเคราะห์แบบประมาณ และ การวิเคราะห์แบบแยกธาตุ (%Dry basis)

4.2 กระบวนการทำชานอ้อยเป็นของเหลวโดยไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา

4.2.1 ผลของเวลา

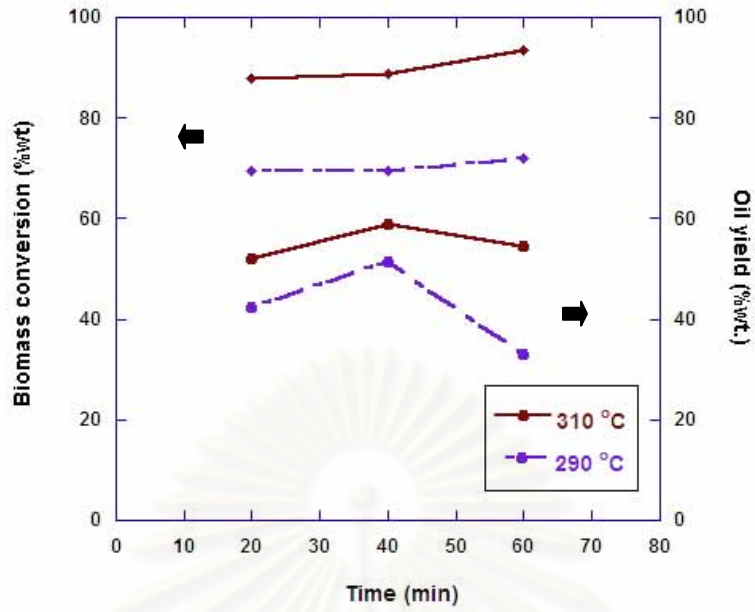
การทดลองนี้เป็นการศึกษาผลของกระบวนการทำชานอ้อยเป็นของเหลวที่เวลา 20, 40 และ 60 นาที หลังจากอุณหภูมิภายในเครื่องปฏิกรณ์ถึงค่าที่กำหนดไว้ ความดันไฮโดรเจนเริ่มต้น 4.93 เมกะพาสคัล โดยทำการทดลองที่ 2 อุณหภูมิ คือ ที่ 290 และ 310 องศาเซลเซียส และใช้เอทานอลเป็นตัวทำละลาย ผลการทดลองแสดงดังรูปที่ 4.1ก และ 4.2ข พบว่าในช่วง 40 นาทีแรกร้อยละผลได้น้ำมันจะเพิ่มขึ้นกับเวลาและร้อยละผลได้น้ำมันสูงสุดที่ 40 นาที หลังจากนั้นร้อยละผลได้น้ำมันจะลดลง ร้อยละการเปลี่ยนของชานอ้อยเพิ่มกับเวลา ทั้งนี้เนื่องจากเวลานานขึ้นมีผลทำให้ผลิตภัณฑ์น้ำมันแตกตัวกลายเป็นแก๊สมากขึ้น

รูปที่ 4.1ข แสดงผลของเวลาต่อร้อยละผลได้น้ำมัน แก๊สและน้ำ และกากของแข็ง พบว่าในช่วง 40 นาทีแรกร้อยละผลได้น้ำมันจะเพิ่มขึ้นกับการเพิ่มเวลา ร้อยละผลได้น้ำมันและกากของแข็งลดลงกับการเพิ่มเวลา และเวลาหลัง 40 นาทีร้อยละผลได้น้ำมัน และกากของแข็งลดลง ในขณะที่ร้อยละผลได้(แก๊ส+น้ำ)เพิ่มขึ้น ซึ่งให้ผลที่ได้สอดคล้องกับงานวิจัยของ Qu et al. (2003) และ Xu et al. (2008) ที่ศึกษาผลของเวลาในการทำชีวมวลเป็นของเหลวในตัวทำละลายภาวะเหนือวิกฤต

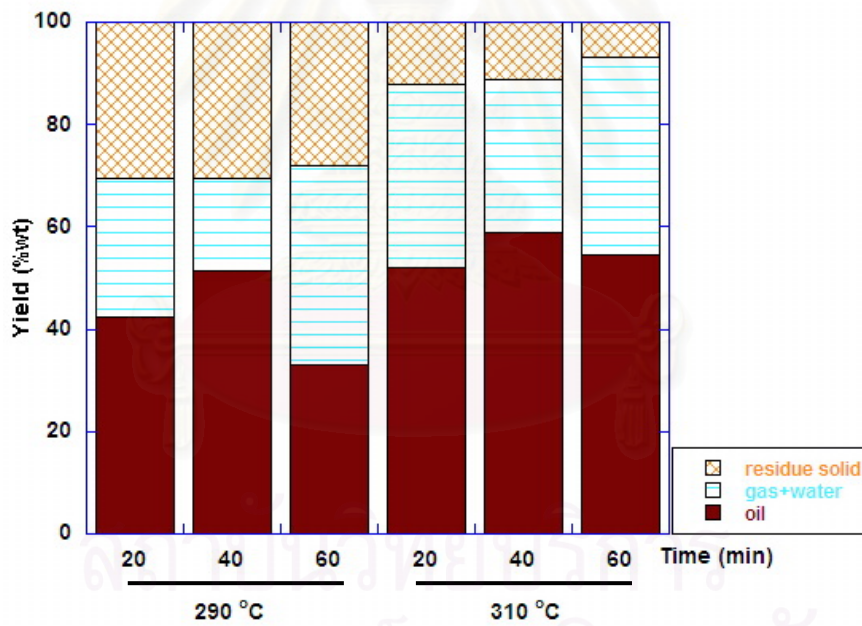
4.2.2 ผลของอุณหภูมิ

การทดลองนี้เป็นการศึกษาผลของอุณหภูมิต่อกระบวนการทำชานอ้อยเป็นของเหลวด้วยเอทานอล โดยทำการทดลองในช่วงอุณหภูมิ 230 - 330 องศาเซลเซียส ความดันไฮโดรเจนเริ่มต้น 4.93 เมกะพาสคัล และเวลา 40 นาที หลังจากอุณหภูมิภายในเครื่องปฏิกรณ์ถึงค่าที่กำหนดไว้ ผลการทดลองแสดงดังรูปที่ 4.2ก และ 4.2ข และตารางที่ 4.2 รูปที่ 4.2ก พบว่า ร้อยละการเปลี่ยนของชานอ้อยเพิ่มขึ้นกับการเพิ่มอุณหภูมิ และได้ร้อยละการเปลี่ยนของชานอ้อยสูงสุด คือ 89.8 ที่อุณหภูมิ 330 องศาเซลเซียส และร้อยละผลได้น้ำมันเพิ่มขึ้นกับการเพิ่มอุณหภูมิ และได้ร้อยละผลได้น้ำมันสูงสุด คือ 59.6 ที่อุณหภูมิ 330 องศาเซลเซียส ผลที่ได้นี้สอดคล้องกับงานวิจัยของ Qu et al. (2003) ซึ่งศึกษาถึงผลของอุณหภูมิต่อการแปรรูปชีวมวลเป็นของเหลว พบว่าการเพิ่มอุณหภูมิมิมีผลต่อการลดลงของกากของแข็งทั้งนี้เนื่องจากชีวมวลเมื่อได้รับความร้อนจะเกิดการแตกตัวเป็นอนุโมลอิสระที่เล็กลงและแตกตัวได้มากขึ้นเมื่อได้รับความร้อนมากขึ้น จากนั้นอนุโมลอิสระที่เกิดขึ้นถูกเติมไฮโดรเจนและทำให้มีเสถียรภาพได้เป็นโมเลกุลที่อยู่ในสถานะของเหลว ทำให้ได้ผลิตภัณฑ์ที่เป็นของเหลวมากขึ้น

ก)



ข)



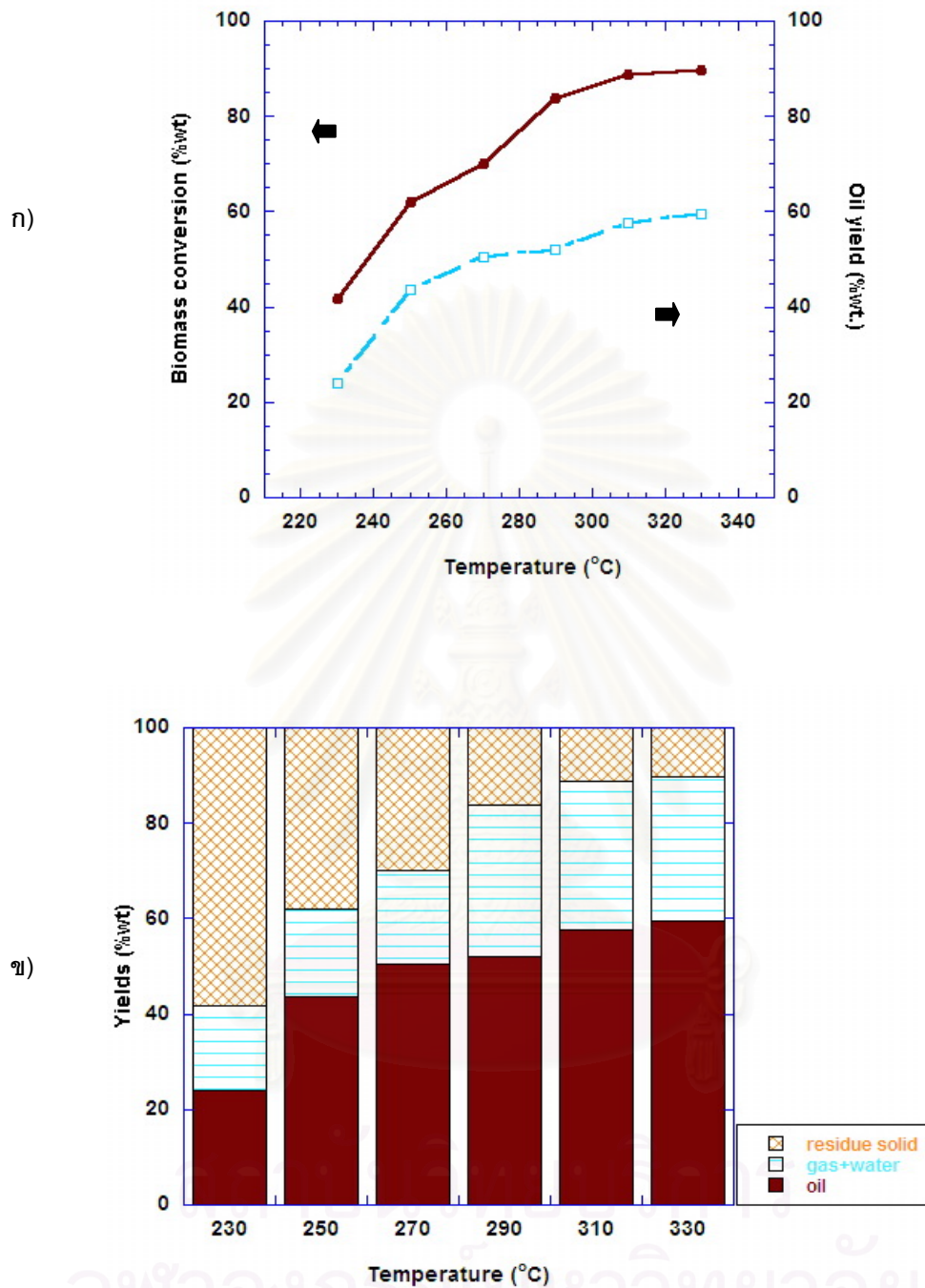
รูปที่ 4.1 ผลของเวลาต่อ ก)ร้อยละการเปลี่ยนของชานอ้อยและร้อยละผลได้ของน้ำมัน ข) ร้อยละผลได้ของน้ำมัน แก๊สและน้ำ และกากของแข็ง ภาวะการทดลองคือ อัตราส่วนเอทานอลต่อชานอ้อยเท่ากับ 30/1 อุณหภูมิ 290 และ 310 องศาเซลเซียส และความดันไฮโดรเจนเริ่มต้น 4.93 เมกะพาสคัล

รูปที่ 4.2ข แสดงผลของอุณหภูมิต่อร้อยละผลได้ของน้ำมัน แก๊สและน้ำ และกากของแข็ง พบว่า เมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้นทำให้ร้อยละผลได้ของน้ำมันเพิ่มขึ้น และมีแนวโน้มคงที่ตั้งแต่อุณหภูมิ 310 องศาเซลเซียสเป็นต้นไป เนื่องจากในกระบวนการทำชานอ้อยเป็นของเหลวในช่วงแรก (อุณหภูมิต่ำกว่า 310 องศาเซลเซียส) เกิดการแข่งขันของ 2 ปฏิกิริยา คือ ปฏิกิริยาไฮโดรไลซิส (Hydrolysis) และรีพอลิเมอไรเซชัน (Repolymerization) (Yuan et al., 2007) ส่วนร้อยละผลได้กากของแข็งลดลงกับการเพิ่มอุณหภูมิ และร้อยละผลได้แก๊สและน้ำลดลงเล็กน้อยไปจนถึงอุณหภูมิ 290 องศาเซลเซียส ร้อยละผลได้แก๊สและน้ำจะเพิ่มขึ้น เนื่องจากปฏิกิริยาการควบแน่น (Condensation) และปฏิกิริยาไซคลิเซชัน (Cyclization) ของผลิตภัณฑ์เหลว และการแตกตัวของแก๊สไฮโดรคาร์บอน (Xu et al., 2008) เมื่ออุณหภูมิเพิ่มสูงขึ้น แก๊สไฮโดรคาร์บอนเพิ่มขึ้นเนื่องจากอุณหภูมิสูงมีส่วนช่วยในการทำให้โมเลกุลไฮโดรคาร์บอนโครงสร้างขนาดใหญ่เกิดการแตกตัวเป็นโครงสร้างเล็กจนอยู่ในรูปของแก๊สไฮโดรคาร์บอน

ตารางที่ 4.2 ผลของอุณหภูมิต่อกระบวนการทำชานอ้อยเป็นของเหลวในตัวทำละลายภาวะเหนือวิกฤต

อุณหภูมิ (องศาเซลเซียส)	230	250	270	290	310	330
ร้อยละการเปลี่ยน	41.8	62.1	70.0	84.0	88.9	89.8
ร้อยละผลได้						
น้ำมัน	23.9	43.7	50.4	52.1	57.6	59.6
กากของแข็ง	58.2	37.9	30.0	16.0	11.1	10.2
แก๊สและน้ำ	17.9	18.4	19.6	31.9	31.3	30.2
ค่าความร้อน (MJ/kg)						
น้ำมัน	-	21.2	-	23.1	-	24.0
การวิเคราะห์แบบประมาณ (%) กากของแข็ง						
สารระเหย	-	80.9	-	76.8	-	33.9
เถ้า	-	16.6	-	18.8	-	56.0
คาร์บอนคงตัว	-	2.5	-	4.4	-	10.1

* การวิเคราะห์แบบประมาณ (%Dry basis)



รูปที่ 4.2 ผลของอุณหภูมิต่อ ก)ร้อยละการเปลี่ยนของชานอ้อยและร้อยละผลได้น้ำมัน ข)ร้อยละผลได้น้ำมัน แก๊สและน้ำ และกากของแข็ง ภาวะการทดลองคือ อัตราส่วนเอทานอลต่อชานอ้อยเท่ากับ 30/1 ความดันไฮโดรเจนเริ่มต้น 4.93 เมกะพาสคัล และเวลา 40 นาที

จากตารางที่ 4.2 เมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นทำให้ได้ผลิตภัณฑ์น้ำมันที่มีค่าความร้อนที่สูงขึ้น จากผลิตภัณฑ์น้ำมันจากการแปรรูปชานอ้อยที่ 250 องศาเซลเซียสมีค่าความร้อน 21.2 เมกะจูลต่อกิโลกรัม เมื่อเพิ่มอุณหภูมิเป็น 330 องศาเซลเซียสได้ผลิตภัณฑ์น้ำมันที่มีค่าความร้อนเพิ่มขึ้นเป็น 24.2 เมกะจูลต่อกิโลกรัม และเมื่อเปรียบเทียบค่าความร้อนของชานอ้อยในตารางที่ 4.1 พบว่าผลิตภัณฑ์น้ำมันมีค่าความร้อนที่สูงกว่าชานอ้อย (14.8 เมกะจูลต่อกิโลกรัม) ซึ่งให้ผลที่สอดคล้องกับงานวิจัยของ Zhong et al. (2004) ศึกษาผลของอุณหภูมิในการทำชีวมวล 4 ชนิดเป็นของเหลว พบว่าอุณหภูมิการแปรรูปชีวมวลมีผลต่อค่าความร้อนของผลิตภัณฑ์ จากตารางที่ 4.2 แสดงค่าการวิเคราะห์แบบประมาณของผลิตภัณฑ์กากของแข็ง พบว่า เมื่ออุณหภูมิการแปรรูปชีวมวลสูงขึ้นทำให้ผลิตภัณฑ์กากของแข็งมีค่าสารระเหยลดลง เถ้าและคาร์บอนคงตัวเพิ่มขึ้น ซึ่งให้ผลสอดคล้องกับร้อยละผลได้น้ำมันที่เพิ่มขึ้นและกากของแข็งที่ลดลงกับการเพิ่มอุณหภูมิ

4.2.3 ผลของความดันไฮโดรเจนเริ่มต้น

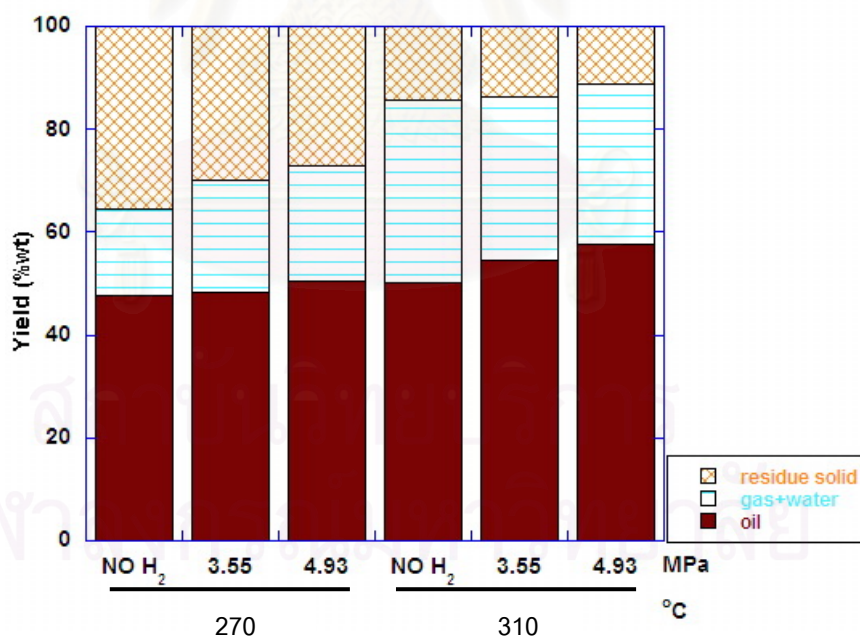
การทดลองนี้เป็นการศึกษาผลของความดันไฮโดรเจนเริ่มต้นต่อกระบวนการทำชานอ้อยเป็นของเหลวด้วยเอทานอล โดยทำการทดลองตั้งแต่ ความดันไฮโดรเจนเริ่มต้น 0, 3.55 และ 4.93 เมกะพาสคัล อุณหภูมิ 270 และ 310 องศาเซลเซียส และเวลา 40 นาที หลังจากอุณหภูมิภายในเครื่องปฏิกรณ์ถึงค่าที่กำหนดไว้ ผลการทดลองแสดงดังรูปที่ 4.3 และตารางที่ 4.3 จากรูปที่ 4.3 ผลของความดันไฮโดรเจนเริ่มต้นต่อร้อยละผลได้น้ำมัน แก๊สและน้ำ และกากของแข็ง พบว่า เมื่อความดันไฮโดรเจนเริ่มต้นเพิ่มขึ้นทำให้อ้อยละผลได้น้ำมันเพิ่มขึ้นและร้อยละผลได้อ้อยละผลได้อากของแข็งลดลง ความดันไฮโดรเจนมีผลต่อการเกิดผลิตภัณฑ์เหลวในกระบวนการทำให้เป็นของเหลว ความดันไฮโดรเจนมีส่วนช่วยในการแตกโมเลกุลโดยใช้ไฮโดรเจนร่วม (Hydro-cracking) เกิดการตัดโซ่ยาวของเซลลูโลส เซมิเซลลูโลส และลิกนิน ทำให้เกิดเป็นสารผลิตภัณฑ์ระหว่างปฏิกิริยา (Intermediates) ก่อนที่จะเกิดเป็นผลิตภัณฑ์เหลว สารผลิตภัณฑ์ระหว่างปฏิกิริยาหรืออินเทอร์มีเดียต เช่น สารอนุมูลอิสระแอโรแมติก (Aromatic free radical, Ar \cdot) ที่แตกตัวจากลิกนินถูกทำให้เสถียรอย่างรวดเร็วด้วยไฮโดรเจนหรือสารอนุมูลอิสระไฮโดรเจน (Hydrogen free radical, H \cdot) เกิดเป็นผลิตภัณฑ์น้ำมันที่เสถียรโดยผ่านกลไกดังต่อไปนี้ (Demirbas, 2000)



ปฏิกิริยานี้มักเกิดขึ้นในขณะการสลายตัวของเซลลูโลสและลิกนินที่อุณหภูมิสูงเพื่อป้องกันการเกิดปฏิกิริยาการควบแน่น (Condensation) ของอนุมูลอิสระ (Kucuk and Agirtas, 1999) ในทาง

กลับกันความดันไฮโดรเจนบางส่วนในเครื่องปฏิกรณ์ช่วยป้องกันการเกิดปฏิกิริยาการควบแน่น (Condensation) ไซคลิเซชัน (Cyclization) และรีพอลิเมอไรเซชัน (Repolymerisation) ของอินเตอรัมีเดียต และผลิตภัณฑ์เหลว และลดการเกิดชาร์ (Char) (Schobert, 1990) การเกิดขึ้นของปฏิกิริยาเหล่านี้มีผลทำให้ปริมาณของผลิตภัณฑ์เหลวที่ได้อลดลงไปเกิดเป็นแก๊สและน้ำมากขึ้น

จากตารางที่ 4.3 เมื่อความดันไฮโดรเจนเริ่มต้นสูงขึ้นทำให้ร้อยละการเปลี่ยนของชานอ้อยเพิ่มขึ้นเป็น 73.0 (270 องศาเซลเซียส) และ 88.9 (310 องศาเซลเซียส) ทั้งนี้เนื่องจากความดันส่งผลให้มีแรงกระทำกับชานอ้อยมากขึ้น ทำให้ผนังเซลล์ของชานอ้อยแตกออกเป็นอนุภาคที่เล็กลง และสามารถทำให้ตัวทำละลายแทรกตัวเข้าไปในโครงสร้างของชานอ้อยทำให้สามารถสกัดผลิตภัณฑ์ของเหลวได้มากขึ้น ซึ่งผลที่ได้จากงานวิจัยนี้สอดคล้องกับงานวิจัยของ Xu et al. (2008) ที่ศึกษาผลของความดันไฮโดรเจนเริ่มต้นที่ใช้ในการแปรรูปชีวมวลให้เป็นของเหลว โดยใช้เอทานอลเป็นตัวทำละลาย พบว่า การเพิ่มขึ้นของความดันไฮโดรเจนมีผลต่อการเพิ่มขึ้นของร้อยละผลได้ของเหลวและการแตกตัวของชีวมวล และการวิเคราะห์ค่าความร้อนของผลิตภัณฑ์น้ำมัน พบว่า การเพิ่มความดันไฮโดรเจนเริ่มต้นมีผลต่อการเพิ่มขึ้นของค่าความร้อนของผลิตภัณฑ์น้ำมัน เนื่องจากองค์ประกอบของผลิตภัณฑ์น้ำมันซึ่งจะกล่าวในผลการวิเคราะห์ผลิตภัณฑ์น้ำมันด้วย GC/MS ต่อไป



รูปที่ 4.3 ผลของความดันไฮโดรเจนเริ่มต้นต่อร้อยละผลได้ของน้ำมัน แก๊สและน้ำ และกากของแข็ง ภาวะการทดลองคือ อัตราส่วนเอทานอลต่อชานอ้อยเท่ากับ 30/1 อุณหภูมิ 270 และ 310 องศาเซลเซียส และเวลา 40 นาที

ตารางที่ 4.3 ผลของความดันไฮโดรเจนเริ่มต้นต่อกระบวนการทำชานอ้อยเป็นของเหลว

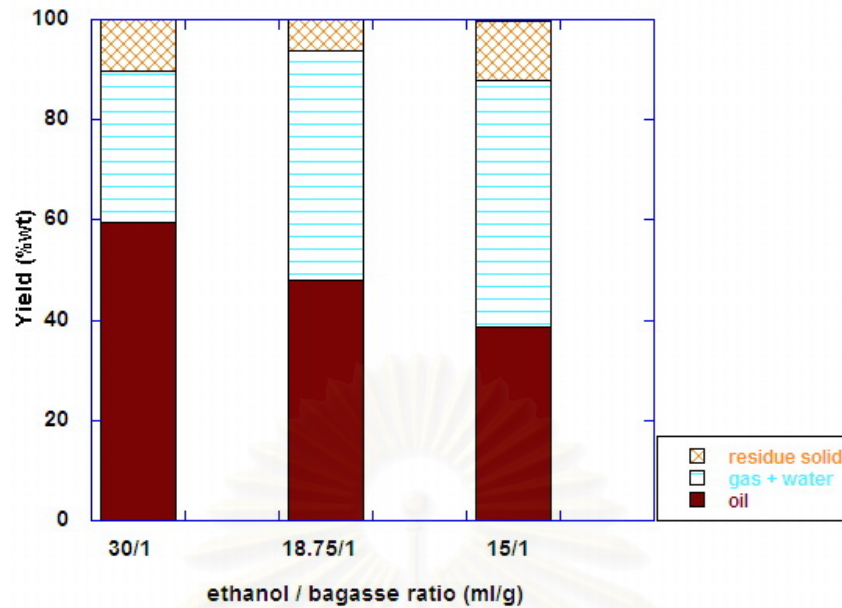
อุณหภูมิ (องศาเซลเซียส)	270			310		
ความดันไฮโดรเจนเริ่มต้น (MPa)	ไม่มี	3.55	4.93	ไม่มี	3.55	4.93
ร้อยละการเปลี่ยน	64.6	70.2	73.0	85.6	86.4	88.9
ร้อยละผลได้						
น้ำมัน	47.8	48.4	50.4	50.2	54.5	57.6
กากของแข็ง	35.4	29.8	27.0	14.4	13.6	11.1
แก๊สและน้ำ	16.8	21.8	22.6	35.4	31.9	31.3
ค่าความร้อน (MJ/kg)						
น้ำมัน	20.2	-	22.15	22.0	-	23.6

*ภาวะการทดลองคือ อัตราส่วนเอทานอลต่อชานอ้อยเท่ากับ 30/1 อุณหภูมิ 270 และ 310 องศาเซลเซียส และเวลา 40 นาที

4.2.4 ผลของอัตราส่วนตัวทำละลายต่อชานอ้อย

การทดลองนี้เป็นการศึกษาถึงผลของอัตราส่วนเอทานอลต่อชานอ้อย (มิลลิลิตรต่อกรัม) ที่มีต่อกระบวนการแปรรูปชานอ้อยเป็นของเหลว ที่ภาวะ 330 องศาเซลเซียส ความดันไฮโดรเจนเริ่มต้น 4.93 เมกะพาสคัล และเวลา 40 นาที หลังจากอุณหภูมิภายในเครื่องปฏิกรณ์ถึงค่าที่กำหนดไว้ ผลการทดลองแสดงดังรูปที่ 4.4 และตารางที่ 4.4 รูปที่ 4.4 แสดงผลของอัตราส่วนเอทานอลต่อชานอ้อยต่อร้อยละผลได้ของน้ำมัน แก๊สและน้ำ และกากของแข็ง พบว่า เมื่อใช้อัตราส่วนเอทานอลต่อชานอ้อยเท่ากับ 30/1 ได้ร้อยละผลได้ของน้ำมัน 59.6 และร้อยละผลได้กากของแข็ง 10.2 และเมื่อเพิ่มปริมาณชานอ้อยเป็นอัตราส่วนเอทานอลต่ออ้อย 18.75/1 ได้ร้อยละผลได้ของน้ำมันลดลงเป็น 48.1 แต่ร้อยละผลได้กากของแข็งเพิ่มขึ้นเป็น 45.7 ทั้งนี้เนื่องจากที่อัตราส่วนเอทานอลต่อชานอ้อยเท่ากับ 30/1 ตัวทำละลายมีปริมาณมากพอให้ไฮโดรเจนที่เพียงพอสำหรับชานอ้อยที่แตกตัวด้วยความร้อน ผลการทดลองนี้สอดคล้องกับงานวิจัยของ Qu et al. (2003) ที่ศึกษาผลของอัตราส่วนชีวมวลต่อน้ำ (กรัมต่อมิลลิลิตร) พบว่า การเพิ่มปริมาณของชีวมวลมีผลต่อการลดลงของร้อยละผลได้ของเหลวแต่ได้ร้อยละผลได้ของแก๊สและน้ำสูงขึ้นเนื่องจากตัวทำละลายที่ให้ไฮโดรเจนมีปริมาณไม่มากเพียงพอสำหรับชีวมวลที่แตกตัวด้วยความร้อนเพื่อทำให้โมเลกุลที่แตกออกมานั้นเสถียรกลายเป็นของเหลว

จากตารางที่ 4.4 เมื่อเพิ่มปริมาณชานอ้อยทำให้ร้อยละผลได้ของน้ำมันลดลงเนื่องจากปริมาณตัวทำละลายไม่เพียงพอ และจากการวิเคราะห์ค่าความร้อนของผลิตภัณฑ์น้ำมัน พบว่า การเพิ่มปริมาณชานอ้อยไม่ส่งผลต่อค่าความร้อนของผลิตภัณฑ์น้ำมัน



รูปที่ 4.4 ผลของอัตราส่วนตัวทำละลายต่อชานอ้อยต่อร้อยละผลได้น้ำมัน แก๊สและน้ำ และกากของแข็ง ภาวะการทดลองคือ อุณหภูมิ 330 องศาเซลเซียส ความดันไฮโดรเจนเริ่มต้น 4.93 เมกะพาสคัล และเวลา 40 นาที

ตารางที่ 4.4 ผลของอัตราส่วนตัวทำละลายต่อชานอ้อยต่อกระบวนการทำชานอ้อยเป็นของเหลว

อัตราส่วนเอทานอลต่อชานอ้อย (มิลลิลิตรต่อกรัม)	30/1	18.75/1	15/1
ร้อยละการเปลี่ยน	89.8	93.8	88.0
ร้อยละผลได้			
น้ำมัน	59.6	48.1	38.5
กากของแข็ง	10.2	6.2	12.0
แก๊สและน้ำ	30.2	45.7	49.3
ค่าความร้อน (MJ/kg)			
น้ำมัน	24.0	23.1	24.8

*ภาวะการทดลองคือ อุณหภูมิ 330 องศาเซลเซียส ความดันไฮโดรเจนเริ่มต้น 4.93 เมกะพาสคัล และเวลา 40 นาที

4.3 กระบวนการทำขานอ้อยเป็นของเหลวโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา

4.3.1 ผลของชนิดตัวเร่งปฏิกิริยา

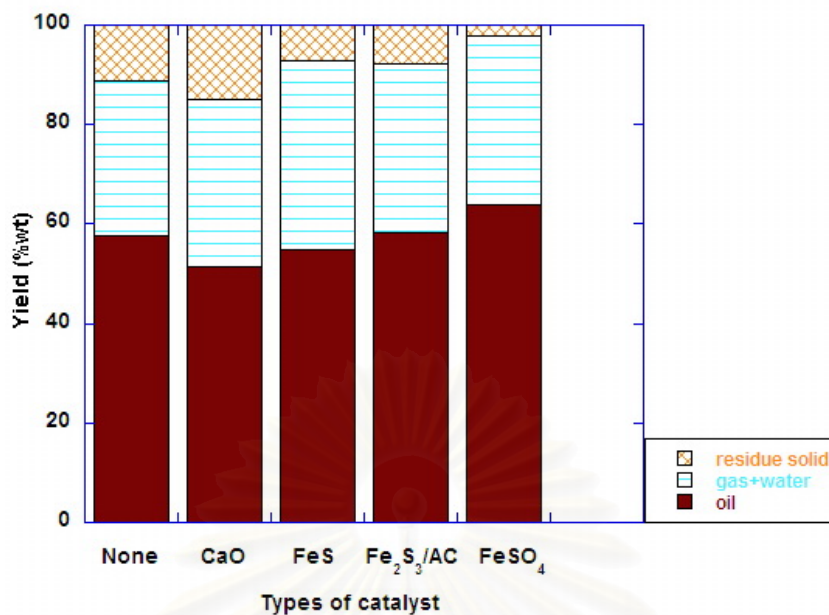
การทดลองนี้ศึกษาผลของตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีต่อร้อยละการเปลี่ยนและร้อยละผลได้ผลิตภัณฑ์ภาวะการทดลอง อัตราส่วนเอทานอล(ความเข้มข้น 99.99%)ต่อขานอ้อย เท่ากับ 30/1 อุณหภูมิ 310 องศาเซลเซียส ความดันไฮโดรเจนเริ่มต้น 4.93 เมกะพาสคัล เวลา 40 นาที และตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ คือ แคลเซียมออกไซด์ ไอร์รอน (III) ซัลไฟด์ร้อยละ 2.5 บนถ่านกัมมันต์ ไอร์รอน (II) ซัลไฟด์ และไอร์รอน (II) ซัลเฟต ผลการทดลองแสดงดังรูปที่ 4.5 และตารางที่ 4.5 จากรูปที่ 4.5 พบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ช่วยเพิ่มร้อยละผลได้น้ำมันมากขึ้น คือ ตัวเร่งปฏิกิริยาไอร์รอน (III) ซัลไฟด์ร้อยละ 2.5 บนถ่านกัมมันต์ ช่วยเพิ่มร้อยละผลได้น้ำมันเป็น 58.2 และตัวเร่งปฏิกิริยาไอร์รอน (II) ซัลเฟตช่วยเพิ่มร้อยละผลได้น้ำมันเป็น 63.7 เมื่อเทียบกับกรณีไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา (ร้อยละผลได้คือ 57.6) เนื่องจากตัวเร่งปฏิกิริยาช่วยให้อนุมูลอิสระของขานอ้อยรับไฮโดรเจนได้ดี และตัวเร่งปฏิกิริยาแคลเซียมออกไซด์และไอร์รอน (II) ซัลไฟด์มีผลทำให้ร้อยละผลได้แก๊สและน้ำเพิ่มขึ้นแทนการเพิ่มขึ้นของร้อยละผลได้น้ำมันเมื่อเทียบกับกรณีไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาจึงทำให้ทราบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งสองไม่มีผลต่อร้อยละผลได้น้ำมันอย่างมีนัยสำคัญ

จากตารางที่ 4.5 เมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาฐานเหล็กทั้ง 3 ชนิด ร้อยละการเปลี่ยนสูงขึ้น (FeS : 92.8, Fe₂S₃/AC : 92.1, FeSO₄ : 98.0 เมื่อเทียบกับกรณีไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา : 88.9) และร้อยละผลได้ของกากของแข็งลดลง (FeS : 7.2, Fe₂S₃/AC : 7.9, FeSO₄ : 2.0 เมื่อเปรียบเทียบกับกรณีที่ไม่มีใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา : 11.1) สอดคล้องกับงานวิจัยของ Wang et al. (2001) และ Kaneko et al. (2000) ศึกษาผลของตัวเร่งปฏิกิริยาฐานเหล็กต่อกระบวนการแปรรูปถ่านหินเป็นของเหลว พบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยาฐานเหล็กมีผลต่อร้อยละการเปลี่ยนและร้อยละผลได้ผลิตภัณฑ์

ตารางที่ 4.5 ผลของชนิดตัวเร่งปฏิกิริยาต่อกระบวนการทำขานอ้อยเป็นของเหลว

ชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยา	ไม่มี	CaO	FeS	Fe ₂ S ₃ /AC	FeSO ₄
ร้อยละการเปลี่ยน	88.9	85.0	92.8	92.1	98.0
ร้อยละผลได้					
น้ำมัน	57.6	51.3	54.8	58.2	63.7
กากของแข็ง	11.1	15.0	7.2	7.9	2.0
แก๊สและน้ำ	31.3	33.6	37.9	34.0	34.2

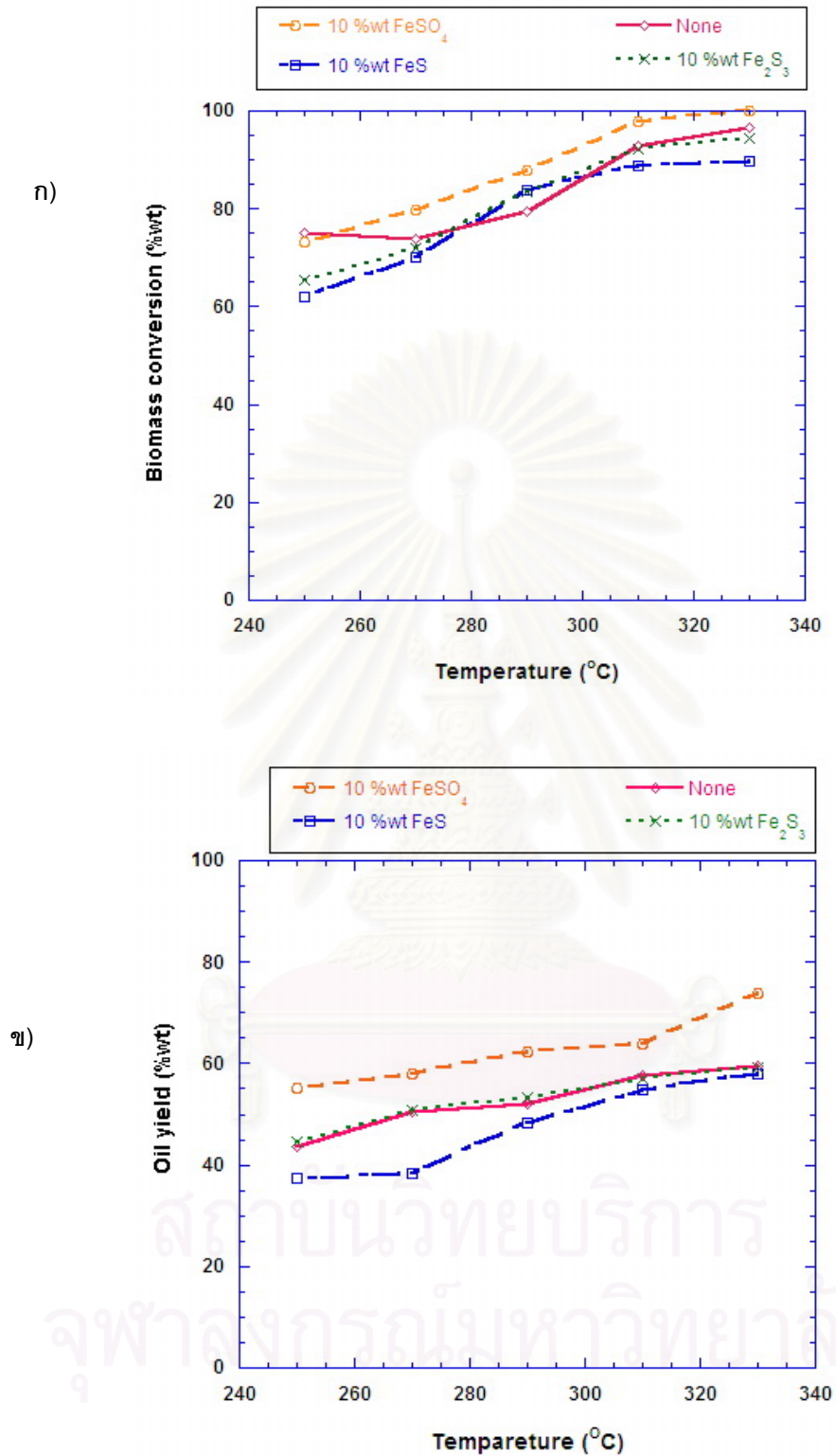
* ภาวะการทดลอง อุณหภูมิ 310 องศาเซลเซียส ความดันไฮโดรเจนเริ่มต้น 4.93 เมกะพาสคัล และเวลา 40 นาที และใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาร้อยละ 10 โดยน้ำหนัก



รูปที่ 4.5 ผลของชนิดตัวเร่งปฏิกิริยาต่อร้อยละผลได้น้ำมัน แก๊สและน้ำ และกากของแข็ง ภาวะการทดลองคือ อุณหภูมิ 310 องศาเซลเซียส ความดันไฮโดรเจนเริ่มต้น 4.93 เมกะพาสคัล และเวลาที่ใช้ 40 นาที

4.3.2 ผลของอุณหภูมิ

การทดลองนี้เป็นการศึกษาผลของอุณหภูมิและตัวเร่งปฏิกิริยาต่อกระบวนการทำซันอ้อย เป็นของเหลว ที่ภาวะ 250-330 องศาเซลเซียส ความดันไฮโดรเจนเริ่มต้น 4.93 เมกะพาสคัล เวลา 40 นาที หลังจากอุณหภูมิภายในเครื่องปฏิกิริยาถึงค่าที่กำหนดไว้และตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ คือ ไอร์ออน (III) ซัลไฟด์ร้อยละ 2.5 บนถ่านกัมมันต์ ไอร์ออน (II) ซัลไฟด์ และไอร์ออน (II) ซัลเฟต ผลการทดลองแสดง ดังรูปที่ 4.6ก, 4.6ข และตารางที่ 4.6 จากรูปที่ 4.6ก และ 4.6ข พบว่า อุณหภูมิมีผลต่อแอกทिवิตี (Activity) ของตัวเร่งปฏิกิริยาส่งผลต่อการเพิ่มร้อยละผลได้น้ำมัน เช่น ตัวเร่งปฏิกิริยาไอร์ออน (II) ซัลเฟตให้ร้อยละผลได้น้ำมันและมีผลต่อร้อยละการเปลี่ยนแปลงเพิ่มขึ้นในทุกช่วงอุณหภูมิ (250-330 องศาเซลเซียส) เมื่อเปรียบเทียบกับกรณีที่ไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา และตัวเร่งปฏิกิริยาตัวอื่นๆ ที่อุณหภูมิ 290 องศาเซลเซียส การใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาไอร์ออน (III) ซัลไฟด์ร้อยละ 2.5 บนถ่านกัมมันต์และไอร์ออน (II) ซัลไฟด์ให้ร้อยละผลได้น้ำมันและมีผลต่อร้อยละการเปลี่ยนแปลงเพิ่มขึ้นเมื่อเปรียบเทียบกับกรณีที่ไม่ใช้ ตัวเร่งปฏิกิริยา ดังนั้นสามารถสรุปลำดับแอกทिवิตีของตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีผลต่อร้อยละผลได้น้ำมันดังนี้ คือ ไอร์ออน (II) ซัลเฟต > ไอร์ออน (III) ซัลไฟด์ร้อยละ 2.5 บนถ่านกัมมันต์ > ไอร์ออน (II) ซัลไฟด์



รูปที่ 4.6 ผลของอุณหภูมิและตัวเร่งปฏิกิริยาต่อการแปรรูปชานอ้อย ก) ร้อยละการเปลี่ยนแปลง ข) ร้อยละผลได้น้ำมัน ภาวะการทดลอง คือ อัตราส่วนเอทานอล(ความเข้มข้น 99.99%)ต่อชานอ้อย เท่ากับ 30/1 ความดันไฮโดรเจนเริ่มต้น 4.93 เมกะพาสคัล และเวลา 40 นาที

ตารางที่ 4.6 ผลของอุณหภูมิและชนิดตัวเร่งปฏิกิริยาต่อกระบวนการทำขานอ้อยเป็นของเหลวในตัวทำละลายภาวะเหนือวิกฤต

ชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยา	FeS					Fe ₂ S ₃ /AC					FeSO ₄				
	250	270	290	310	330	250	270	290	310	330	250	270	290	310	330
อุณหภูมิ (องศาเซลเซียส)	250	270	290	310	330	250	270	290	310	330	250	270	290	310	330
ร้อยละการเปลี่ยน	75.0	74.0	79.4	92.8	96.5	65.4	72.1	83.4	92.1	94.4	73.2	79.8	87.8	98.0	99.9
ร้อยละผลได้															
น้ำมัน	37.4	38.5	48.4	54.8	58.0	44.6	50.8	53.4	58.2	59.1	55.2	57.9	62.2	63.7	73.8
กากของแข็ง	25.0	26.0	20.6	7.2	3.5	34.6	27.9	16.6	7.9	5.6	26.8	20.2	12.2	2.0	0.1
แก๊สและน้ำ	37.6	35.5	30.9	37.9	38.5	20.8	21.3	30.0	34.0	35.3	18.0	21.9	25.6	34.3	26.1
ค่าความร้อน (MJ/kg)															
น้ำมัน	23.4	-	25.0	-	26.8	23.2	-	25.0	-	26.7	23.1	-	25.0	-	26.8

* ภาวะการทดลอง คือ อัตราส่วนเอทานอลต่อขานอ้อยเท่ากับ 30/1 ความดันไฮโดรเจนเริ่มต้น 4.93 เมกะพาสคัล เวลา 40 นาที และใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาร้อยละ 10 โดยน้ำหนัก

จากตารางที่ 4.6 พบว่า เมื่อใช้คุณสมบัติการแปรรูปชานอ้อยสูงซึ่งผลิตภัณท์น้ำมันที่ได้มีค่าความร้อนที่สูงขึ้น คือ การแปรรูปชานอ้อยที่ 250 องศาเซลเซียสที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาไฮรอน (II) ซัลไฟด์ ไฮรอน (III) ซัลไฟด์ร้อยละ 2.5 บนถ่านกัมมันต์ และไฮรอน (II) ซัลไฟด์ให้ผลิตภัณท์น้ำมันมีค่าความร้อน 23.4, 23.2 และ 23.1 เมกะจูลต่อกิโกลรัม ตามลำดับ เมื่อเพิ่มคุณสมบัติการแปรรูปชานอ้อยเป็น 330 องศาเซลเซียสให้ผลิตภัณท์น้ำมันที่มีค่าความร้อนสูงขึ้นไปเป็น 26.8, 26.7 และ 26.8 เมกะจูลต่อกิโกลรัม ตามลำดับ และเมื่อเปรียบเทียบค่าความร้อนของผลิตภัณท์น้ำมันที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาฐานเหล็กกับผลิตภัณท์น้ำมันที่ไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาในตารางที่ 4.4 พบว่า ผลิตภัณท์น้ำมันจากกรณีใช้ตัวเร่งปฏิกิริยามีค่าความร้อนที่สูงกว่า ซึ่งให้ผลที่สอดคล้องกับงานวิจัยของ Xu et al. (2008) ศึกษาผลของอุณหภูมิและตัวเร่งปฏิกิริยาฐานเหล็กต่อกระบวนการแปรรูปถ่านหินเป็นของเหลวในตัวทำละลายภาวะต่ำ/เหนือวิกฤต พบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยาฐานเหล็กมีผลต่อร้อยละการเปลี่ยนและร้อยละผลได้ผลิตภัณท์เนื่องจากตัวเร่งปฏิกิริยาฐานเหล็กช่วยให้อนุมูลอิสระของชานอ้อยรับไฮโดรเจนได้ดีและอุณหภูมิจึงมีผลต่อการทำงานของตัวเร่งปฏิกิริยา คือ ตัวเร่งปฏิกิริยาฐานเหล็กทำงานได้ดีที่อุณหภูมิสูง

4.3.3 ผลของความเข้มข้นของเอทานอล

การทดลองนี้เป็นการศึกษาถึงผลของร้อยละโดยปริมาตรของน้ำในเอทานอลมีต่อกระบวนการทำชานอ้อยเป็นของเหลวโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา ที่ภาวะ 330 องศาเซลเซียส ความดันไฮโดรเจนเริ่มต้น 4.93 เมกะพาสคัล เวลา 40 นาที หลังจากอุณหภูมิภายในเครื่องปฏิกรณ์ถึงค่าที่กำหนดไว้และตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ คือ ไฮรอน (II) ซัลไฟด์ ผลการทดลองแสดงดังตารางที่ 4.7 และรูปที่ 4.7 จากรูปที่ 4.7 พบว่า เมื่อสารละลายเอทานอล 95% โดยปริมาตร มีผลทำให้ร้อยละผลได้ของน้ำมันเพิ่มขึ้นเป็น 47.3 เมื่อเทียบกับกรณีเอทานอล 99.99% (ร้อยละผลได้ของน้ำมันเท่ากับ 39.0) ซึ่งกล่าวว่าเมื่อเพิ่มปริมาณน้ำมากขึ้น จึงช่วยให้ชานอ้อยแตกตัวเป็นสารประกอบไฮโดรคาร์บอนขนาดเล็ก และเป็นผลิตภัณท์ของเหลวมากขึ้น และในกรณีใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา พบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยาช่วยเพิ่มร้อยละผลได้น้ำมันและร้อยละการเปลี่ยนสูงขึ้นเมื่อเปรียบเทียบกับกรณีที่ไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา ให้ผลสอดคล้องกับงานวิจัยของ Yuan et al. (2007) ศึกษาผลการใช้ตัวทำละลายร่วมของโพรพานอลต่อน้ำในกระบวนการแปรรูปชีวมวลเป็นของเหลวภาวะต่ำ/เหนือวิกฤต ซึ่งมีผลทำให้ปริมาณกากของแข็งลดลง จากรูปที่ 4.7 การใช้สารละลายเอทานอล 90%, 70% และ 50% โดยปริมาตร มีแนวโน้มไปในทางเดียวกัน คือ ร้อยละผลได้แก๊สและน้ำมันมากขึ้นเมื่อเทียบกับกรณีเอทานอล 95% โดยปริมาตร จึงทำให้ร้อยละผลได้น้ำมันลดลงกับการใช้ความเข้มข้นเอทานอลลดลง

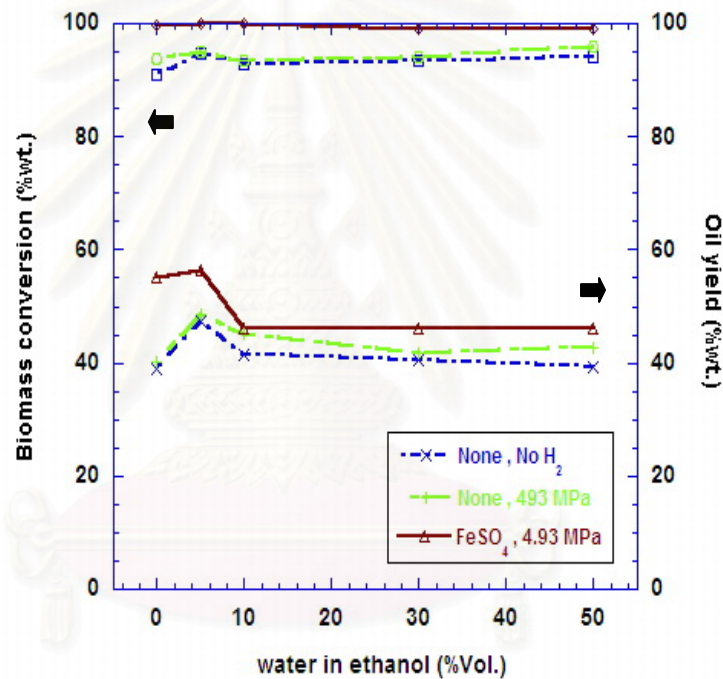
ตารางที่ 4.7 ผลของร้อยละโดยปริมาตรของสารละลายเอทานอลต่อกระบวนการทำชานอ้อยเป็นของเหลวในตัวทำละลายภาวะเหนือวิกฤต

ชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยา	ไม่มี	ไม่มี					ไม่มี					FeSO ₄				
ความดันไฮโดรเจนเริ่มต้น (MPa)	4.93	ไม่มี					4.93					4.93				
ความเข้มข้นเอทานอล (%Vol. Water)	95% เอทานอล*	0	5	10	30	50	0	5	10	30	50	0	5	10	30	50
ร้อยละการเปลี่ยน	92.8	91.0	94.7	92.8	93.4	94.2	93.8	95.0	93.5	94.0	95.9	99.8	99.9	99.9	99.2	99.0
ร้อยละผลได้																
น้ำมัน	44.7	39.0	47.3	41.3	40.5	39.2	40.1	48.5	45.1	41.7	42.6	55.3	56.5	46.1	46.2	46.4
กากของแข็ง	7.2	9.0	5.3	7.2	6.6	5.8	6.2	5.0	6.5	6.0	4.1	0.2	0.1	0.1	0.8	1.0
แก๊สและน้ำ	48.1	52.0	47.4	51.5	52.8	55.0	45.7	46.6	48.4	52.4	53.2	44.5	43.4	53.8	53.0	52.6
ค่าความร้อน (MJ/kg)																
น้ำมัน	26.8	23.3	26.0	27.0	23.8	22.5	24.2	27.1	24.7	24.6	21.4	26.8	27.2	26.3	26.1	25.6

ภาวะการทดลองคือ อุณหภูมิ 330 องศาเซลเซียส ความดันไฮโดรเจนเริ่มต้น 4.93 เมกะพาสคัล เวลาที่ใช้ 40 นาที และตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ คือไฮร่อน (II) ซัลเฟต ร้อยละ 10 โดยน้ำหนัก

* เอทานอลเชิงการค้า 95 % (commercial grade)

จากตารางที่ 4.7 พบว่า เมื่อเปรียบเทียบสารละลายเอทานอล 95% โดยปริมาตร กับเอทานอลเชิงการค้าเข้มข้น 95% พบว่า สารละลายเอทานอล 95% โดยปริมาตร ให้ร้อยละการเปลี่ยนที่สูงกว่า แต่ผลิตภัณฑ์น้ำมันที่ได้มีค่าความร้อนไม่เปลี่ยนแปลง และเมื่อเปรียบเทียบกับกรณีที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา พบว่า การใช้สารละลายเอทานอล 95% โดยปริมาตรและใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาให้ร้อยละการเปลี่ยนสูงขึ้นไปเป็น 99.8 เมื่อเปรียบเทียบกับกรณีที่ไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา (ร้อยละการเปลี่ยน คือ 95.0) แต่ให้ผลิตภัณฑ์น้ำมันที่มีค่าความร้อนคงที่ (27.1 เมกะจูลต่อกิโลกรัม) สรุปว่าความเข้มข้นเอทานอลและการเติมไฮโดรเจนมีผลต่อกระบวนการทำชานอ้อยเป็นของเหลวในตัวทำละลายภาวะเหนือวิกฤตอย่างมีนัยสำคัญ



รูปที่ 4.7 ผลของร้อยละโดยปริมาตรของสารละลายเอทานอลโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีต่อกระบวนการทำชานอ้อยเป็นของเหลว ที่ภาวะ 330 องศาเซลเซียส และเวลา 40 นาที

ตารางที่ 4.8 แสดงการเปรียบเทียบผลวิจัยนี้กับผลวิจัยที่ผ่านมาของการแปรรูปชีวมวลชนิดต่างๆ โดยผลของตัวแปรกระบวนการ คือ ชนิดของชีวมวล ตัวทำละลาย ตัวเร่งปฏิกิริยา และภาวะการทดลอง ที่มีต่อการแปรรูปชีวมวลให้เป็นของเหลว ได้เปรียบเทียบร้อยละการเปลี่ยนของชีวมวลและร้อยละผลได้ของเหลวที่ได้ของงานวิจัยอื่นกับงานวิจัยนี้

ตารางที่ 4.8 แสดงการเปรียบเทียบร้อยละการเปลี่ยนของชีวมวล ร้อยละผลได้ของเหลวของงานวิจัยที่ผ่านมากับงานวิจัยนี้

ผู้วิจัย	ชนิดของชีวมวล	ตัวทำละลาย	ตัวเร่งปฏิกิริยา	ขนาดเครื่องปฏิกรณ์	ภาวะการทดลอง	ร้อยละการเปลี่ยนของชีวมวล	ร้อยละผลได้ของเหลว	คุณภาพ
Zhong et al. 2004	<i>Fraxinus mandshurica</i>	Water	K ₂ CO ₃	250 ml	320°C, 10 min	92.7	30.7	HHV
Xu et al. 2008	Jack pine powder	Ethanol	FeSO ₄	14 ml	350°C, 40 min H ₂ 5 MPa	90.0	55.0	HHV GC/MS
Qian et al. 2007	Silver birch	Water	Na ₂ CO ₃	500 ml	380°C, 10 min H ₂ 8 MPa	80.0	53.3	FT-IR GC/MS
Yuan et al. 2007	Rice straw	2-propano/Water	-	1000 ml	300°C, 3 min	80.3	39.7	HHV GC/MS
Cemek et al. 2001	<i>Verbascum stak</i>	Ethanol	ZnCl ₂	100 ml	300°C, 90 min	NA	60.6	HHV
Yamazaki et al. 2006	<i>Fagus crenata</i> Blume	Ethanol	-	5 ml	350°C, 30 min 25 MPa	NA	90	HPLC H-NMR
Qu et al. 2003	<i>Cunninghamia lanceolata</i>	Water	-	250 ml	320°C, 60 min 1.1 MPa	71.6	23.8	HHV
Liu et al. 2008	Pine wood	Ethanol	-	200 ml	320°C, 20 min	74.2	26.5	FT-IR GC/MS
งานวิจัยนี้	Bagasse	Ethanol	FeSO ₄	250 ml	330°C, 40 min H ₂ 4.53 MPa	99.9	73.8	HHV GC/MS

4.4 การวิเคราะห์สมบัติต่างๆของผลิตภัณฑ์น้ำมัน

4.4.1 การวิเคราะห์ผลิตภัณฑ์น้ำมันด้วย Gas Chromatography/Mass Spectrometer

ในการวิเคราะห์ผลิตภัณฑ์น้ำมันด้วย GC/MS ผลิตภัณฑ์น้ำมันละลายในเอทิลแอลกอฮอล์ 2000 ppm ผลการวิเคราะห์องค์ประกอบของผลิตภัณฑ์น้ำมันที่ได้จากกระบวนการทำเป็นของเหลวในตัวทำละลายภาวะเหนือวิกฤตแสดงดังตารางที่ 4.9 และ 4.10

ก.ผลของตัวเร่งปฏิกิริยา

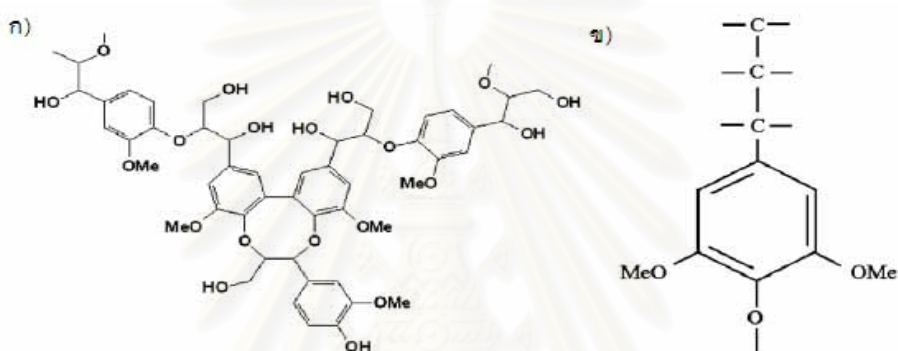
ตารางที่ 4.9 แสดงองค์ประกอบของผลิตภัณฑ์น้ำมันที่ได้จากกระบวนการทำเป็นของเหลวในเอทานอลภาวะเหนือวิกฤต ภาวะการทดลอง อัตราส่วนเอทานอลต่อซานอ้อยเท่ากับ 30/1 อุณหภูมิ 250 และ 330 องศาเซลเซียส ความดันไฮโดรเจนเริ่มต้น 4.93 เมกะพาสคัล และเวลา 40 นาที

ตารางที่ 4.9 องค์ประกอบของผลิตภัณฑ์น้ำมันที่สรุปได้จากตารางที่ 4.11

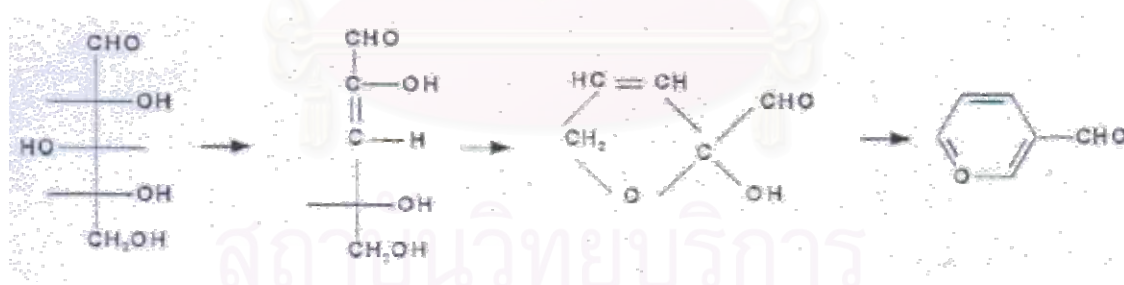
ชนิดของสารประกอบ	ร้อยละพื้นที่ใต้กราฟ					
	250°C	330°C	330°C, NO H ₂	FeS	Fe ₂ S ₃ /AC	FeSO ₄
ไฮโดรคาร์บอน	0	3.95	2.62	4.18	0.35	0
ฟีนอลิก	8.18	33.56	21.77	18.48	20.05	5.68
เอสเทอร์และอนุพันธ์	9.12	30.65	19.66	28.52	18.49	26.7
แอลดีไฮด์และอนุพันธ์	42.93	1.31	1.01	2.98	1.81	6.13
คีโตนและอนุพันธ์	0	7.27	2.98	0	7.78	0
แอลกอฮอล์	0	0	5.19	6.69	2.79	2.27
แอโรแมติก	7.31	5.63	10.93	10.31	11.05	29.01

จากตารางที่ 4.9 พบว่า องค์ประกอบหลักของผลิตภัณฑ์น้ำมันที่ได้จากการแปรรูปในกรณีที่ไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา คือ สารประกอบฟีนอลิก เอสเทอร์และแอลดีไฮด์ สำหรับกรณีการแปรรูปที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาไอร์ออน (II) ซัลไฟด์ และไอร์ออน (III) ซัลไฟด์บนถ่านกัมมันต์ให้น้ำมันที่มีองค์ประกอบคล้ายกัน แต่ต่างกันที่ปริมาณ คือ ปริมาณสารประกอบฟีนอลิกและเอสเทอร์เพิ่มขึ้น และปริมาณแอลดีไฮด์ลดลง และกรณีการแปรรูปที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาไอร์ออน (II) ซัลเฟต ให้ผลิตภัณฑ์น้ำมันที่มีปริมาณสารประกอบฟีนอลิกและแอลดีไฮด์ลดลง ขณะที่ปริมาณสารประกอบแอโรแมติกเพิ่มขึ้น

ดังนั้นเมื่อสรุปสารประกอบที่สำคัญและน่าสนใจ คือ สารประกอบฟีนอลิก เช่น Phenol, 4-ethyl- ซึ่งเป็นส่วนที่แตกออกมาจากโครงสร้างของลิกนินดังรูปที่ 4.8 (การแตกออกของหมู่แควริลอีเทอร์ตัวเชื่อมต่อในโครงสร้างของลิกนิน) (Kershaw, 1997) และสารประกอบอนุพันธ์ฟูราน (สารประกอบเฮเทอโรไซคลิกที่เป็นแอโรแมติก) เป็นสารประกอบที่เกิดจากองค์ประกอบของเซลลูโลสและเฮมิเซลลูโลสในชีวมวลโดยผ่านปฏิกิริยาการแปรรูปของชีวมวลดังรูปที่ 4.9 ซึ่งผลที่ได้มีความสอดคล้องกับงานวิจัยของ Karagoz et al. (2005) ศึกษาการทำไม้ชีวมวลเป็นของเหลว พบว่าในเอทานอลภาวะเหนือวิกฤตไม่เพียงแต่มีผลทำให้ได้ผลิตภัณฑ์น้ำมันเพิ่มขึ้นยังมีผลทำให้ได้องค์ประกอบของผลิตภัณฑ์น้ำมันที่แตกต่างออกไป



รูปที่ 4.8 ก) ลักษณะโครงสร้างของลิกนิน และข) หน่วยย่อยของลิกนิน (Xu et al., 2008)



รูปที่ 4.9 ปฏิกิริยาการแปรรูปของชีวมวล เช่น การแปรรูปจาก เพนโตส เป็น เฮเทอโรไซคลิกแอลดีไฮด์เฟอร์ฟูรอล (Schobert, 1990)

ข.ผลของความเข้มข้นเอทานอล

ตารางที่ 4.10 แสดงองค์ประกอบของผลิตภัณฑ์น้ำมันที่ได้จากกระบวนการทำเป็นของเหลวในสารละลายเอทานอลและน้ำภาวะเหนือวิกฤต ภาวะการทดลอง อัตราส่วนเอทานอลต่อชานอ้อยเท่ากับ 30/1 อุณหภูมิ 330 องศาเซลเซียส ความดันไฮโดรเจนเริ่มต้น 4.93 เมกะพาสคัล และเวลา 40 นาที

ตารางที่ 4.10 แสดงองค์ประกอบของผลิตภัณฑ์น้ำมันที่ได้จากตารางที่ 4.12

	ร้อยละพื้นที่ได้กราฟ					
	*Ethanol	5%	10%	30%	5%	
	95%	H ₂ O	H ₂ O	H ₂ O	5% H ₂ O	H ₂ O
ชนิดของสารประกอบสาร	ไม่มี	ไม่มี	ไม่มี	ไม่มี	Fe ₂ S ₃ /AC	FeSO ₄
ไฮโดรคาร์บอน	0	0	1.73	0.28	1.32	0
ฟีนอลิก	41.98	30.93	34.27	21.64	30.09	36.04
เอสเทอร์และอนุพันธ์	22.13	18.46	12.83	5.63	21.52	16.48
แอลดีไฮด์และอนุพันธ์	1.64	0.04	0	1.46	1.10	0
คีโตนและอนุพันธ์	5.33	7.28	6.52	5.76	8.46	4.07
แอลกอฮอล์	3.04	14.34	10.88	18.54	2.33	4.28
แอโรแมติก	2.27	8.49	6.80	6.53	5.03	9.79

* เอทานอลเชิงการค้าเข้มข้น 95 % (commercial grade)

จากตารางที่ 4.10 ในกรณีการแปรรูปขาน้อยโดยไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาองค์ประกอบของผลิตภัณฑ์น้ำมันที่พบมาก คือ สารประกอบฟีนอลิก อนุพันธ์เอสเทอร์ และแอลกอฮอล์ เมื่อเพิ่มปริมาณน้ำมากขึ้นมีผลทำให้ปริมาณอนุพันธ์เอสเทอร์ลดลง เมื่อเปรียบเทียบองค์ประกอบของผลิตภัณฑ์น้ำมันที่ใช้ สารละลายเอทานอล 95% โดยปริมาตร (เตรียมโดยการเติมน้ำ) และเอทานอลเชิงการค้าเข้มข้น 95% มีลักษณะขององค์ประกอบที่คล้ายกัน แต่ต่างกันที่ปริมาณของสารประกอบที่พบ เช่น สารประกอบฟีนอลิกในผลิตภัณฑ์น้ำมันที่ใช้เอทานอลเชิงการค้าเข้มข้น 95% พบมากกว่าผลิตภัณฑ์น้ำมันที่ใช้สารละลายเอทานอล 95% โดยปริมาตร และสารประกอบแอลกอฮอล์ในผลิตภัณฑ์น้ำมันที่ใช้เอทานอลเชิงการค้าเข้มข้น 95% พบน้อยกว่าผลิตภัณฑ์น้ำมันที่ใช้สารละลายเอทานอล 95% โดยปริมาตร ดังนั้นสรุปว่าในกรณีการแปรรูปขาน้อยโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาองค์ประกอบของผลิตภัณฑ์น้ำมันที่พบมาก คือ สารประกอบฟีนอลิกและอนุพันธ์เอสเทอร์ การใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาไอริออน (II) ซัลไฟด์และไอริออน (III) ซัลไฟด์ร้อยละ 2.5 บนถ่านกัมมันต์ มีผลทำให้องค์ประกอบของผลิตภัณฑ์น้ำมัน

เปลี่ยนแปลงไป คือ พบปริมาณสารประกอบฟีนอลิกมากขึ้น และปริมาณแอลกอฮอล์ลดลง

เมื่อเปรียบเทียบองค์ประกอบของผลิตภัณฑ์น้ำมันที่ได้จากการแปรรูปขาน้อยในตัวทำละลายที่แตกต่างกันพบว่า กรณีใช้สารละลายเอทานอล 95% โดยปริมาตร เป็นตัวทำละลายให้ผลิตภัณฑ์น้ำมันที่มีปริมาณสารประกอบฟีนอลิกน้อยกว่า และปริมาณแอลกอฮอล์มากกว่ากรณีใช้เอทานอลเข้มข้น 99.99%

ตารางที่ 4.11 องค์ประกอบของผลิตภัณฑ์น้ำมันที่ได้จากกระบวนการทำเป็นของเหลวในตัวทำละลายภาวะเหนือวิกฤตโดยใช้เอทานอลเป็นตัวทำละลาย

Compounds	ร้อยละพื้นที่ใต้กราฟ					
	250°C	330°C	330°C, No H ₂	330°C	330°C	330°C
	None	None	None	FeS	Fe ₂ S ₃ /AC	FeSO ₄
Hydrocarbons						
3-Hecxyne	-	0.67	-	-	0.35	-
Butane, 2-ethoxy-2-methyl-	-	3.28	-	-	-	-
bicyclo[3.1.0]hexane	-	-	1.52	-	-	-
Ethane, isothiocyanato-	-	-	1.10	-	-	-
Ethane, 1,1-diethoxy-	-	-	-	4.18	-	-
Phenolics						
Phenol, 4-ethyl-	7.40	25.38	11.96	14.6	15.41	5.68
2-Methoxy-5-vinylphenol	0.78	-	-	-	-	-
Phenol, 4-ethyl-2-methoxy-	-	2.65	-	3.25	3.22	-
Phenol, 2-methoxy-4-propyl-	-	1.03	-	0.63	1.42	-
Phenol, 2,6-dimethoxy-	-	1.08	2.86	-	-	-
Phenol	-	1.29	0.47	-	-	-
Phenol, 4-methyl-	-	2.13	1.30	-	-	-
Phenol, 2-methoxy-	-	-	1.28	-	-	-
Phenol, 2-methoxy-4-methyl-	-	-	1.40	-	-	-
Phenol, 2-methoxy-4-(1-propenyl)-	-	-	0.92	-	-	-
3,5-Dihydroxytoluene	-	-	0.52	-	-	-
Phenol, 4-allyl-2,6-dimethoxy-	-	-	1.06	-	-	-
3,5-Dihydroxytoluene	-	-	0.52	-	-	-
Esters						
2-Furancarboxylic acid, ethyl ester	1.29	-	1.07	-	0.46	-
Methyl p-aminobenzoate	3.50	-	-	-	-	-
Ethyl levulinate	4.33	-	-	-	-	-
Butyl butyryl lactate	-	6.79	-	-	-	-
Butanoic acid, 2-hydroxy-, ethyl ester	-	2.27	1.79	3.42	2.94	1.60
Acetic acid, ethoxy-, ethyl ester	-	2.44	0.77	1.59	1.31	0.53
Pentanoic acid, 4-oxo-, ethyl ester	-	6.41	2.17	4.53	3.22	6.06
Butanedioic acid, diethyl ester	-	5.92	3.29	3.35	4.72	0.48
Butanedioic acid, methyl-, diethyl ester	-	2.20	1.10	-	-	-

ตารางที่ 4.11(ต่อ)

Compounds	ร้อยละพื้นที่ใต้กราฟ					
	250°C	330°C	330°C, No H ₂	330°C	330°C	330°C
	None	None	None	FeS	Fe ₂ S ₃ /AC	FeSO ₄
Pentanedioic acid, diethyl ester	-	2.03	1.29	1.96	2.23	-
Hexadecanoic acid, ethyl ester	-	2.59	2.42	-	1.89	-
Benzenepropanoic acid, 4-hydroxy-methyl ester	-	-	1.69	-	-	-
Ethyl-.beta.-(4-hydroxy-3-methoxy-phenyl)-propionate	-	-	2.52	-	-	-
Linoleic acid ethyl ester	-	-	0.16	-	-	-
Ethyl Oleate	-	-	1.39	-	-	-
Diethyl methylsuccinate	-	-	-	-	1.72	-
Acetic acid, hydroxy-, ethyl ester	-	-	-	4.34	-	1.49
Propanoic acid, 2-hydroxy- ethyl ester	-	-	-	8.16	-	9.50
Pentadecanoic acid, ethyl ester	-	-	-	1.17	-	-
Methyl 5-oxocyclooctane-1-carboxylate	-	-	-	-	-	7.04
Aldehydes						
Furfural	4.25	-	-	-	-	-
5-Methyl-2-furfural	4.49	-	-	-	-	-
Benzaldehyde, 4-methyl-	16.00	-	-	-	-	-
2-Furancarboxaldehyde, 5-(hydroxymethyl)-	18.19	-	-	-	-	-
2-Furancarboxaldehyde, 5-methyl-	-	1.31	1.01	-	1.81	6.13
1,2-Hydrazinedicarboxaldehyde	-	-	-	2.98	-	-
Ketones						
2-Cyclopenten-1-one	-	2.26	0.64	-	-	-
Tetrahydro-2-furanone	-	1.97	-	-	-	-
2-Cyclopenten-1-one, 3-methyl-	-	1.32	-	-	0.71	-
2-Cyclopenten-1-one, 2,3-dimethyl-	-	1.72	-	-	-	-
2-Cyclopenten-1-one, 2-hydroxy-3-methyl-	-	-	0.70	-	1.03	-
3,5-Dimethyl cyclopentenolone	-	-	0.72	-	-	-
2-Cyclopenten-1-one, 3-ethyl-2-hydroxy-	-	-	0.92	-	1.27	-
2-Cyclopenten-1-one, 3,4-dimethyl-	-	-	-	-	1.97	-
Cyclohexanone, 2-acetyl-	-	-	-	-	1.34	-
2,4-Dihydroxypropiophenone	-	-	-	-	1.46	-

ตารางที่ 4.11(ต่อ)

Compounds	ร้อยละพื้นที่ผิวที่ได้กราฟ					
	250°C	330°C	330°C, No H ₂	330°C	330°C	330°C
	None	None	None	FeS	Fe ₂ S ₃ /AC	FeSO ₄
Alcohols						
2-Furanmethanol	-	-	2.18	4.04	1.74	1.08
Benzeneethanol, 2-methoxy-	-	-	3.01	-	-	-
1,2-Butanediol	-	-	-	2.65	1.05	-
Ethanol, 2,2-diethoxy-	-	-	-	-	-	1.19
Aromatics						
3-(difluoromethyl)pyridine	2.27	-	-	-	-	-
Acetylcodeine	5.04	-	-	-	-	-
Isoxazolidine	-	5.63	-	-	-	-
Ethyl .beta.-d-riboside	-	-	2.81	1.90	-	5.46
.alpha.-D-Xylofuranoside, methyl	-	-	1.63	-	-	-
2H-Pyran-2,4(3H)-dione, 3-acetyl-6-methyl-	-	-	1.66	-	-	-
2,3,5-Trimethoxytoluene	-	-	2.02	-	-	-
4-ethyl-DPM	-	-	2.81	-	1.68	-
2(3H)-Furanone, dihydro-	-	-	-	1.05	-	-
2-Methyl-3,3-d2-aziridine	-	-	-	1.66	-	-
2-Furanmethanol, tetrahydro-	-	-	-	4.48	-	-
1-Acetyl-4-hydroxy-pyrrolidin-2-on	-	-	-	1.22	-	-
2-Hydroxypyridine	-	-	-	-	-	1.13
2-[2-(Methoxy)ethyl]-4 (5)-methylimidazole	-	-	-	-	-	1.63
2-(2,2-Dimethylcyclopropyl)thiophene	-	-	-	-	-	1.01
1,3-Dioxolane, 2-ethyl-4-methyl-	-	-	-	-	1.77	-
4,6-dihydrothieno[3,4-b]furan	-	-	-	-	1.54	-
4-ethoxycarbonyl.gamma.-butanolactone	-	-	-	-	0.74	-
2,4,6(1H, 3H, 5H)-Pyrimidinetrione, 5-(2-methylpropylidene)-	-	-	-	-	0.62	-
Levoglucozan	-	-	-	-	-	7.32
1H-Imidazole, 2-(diethoxymethyl)-	-	-	-	-	-	12.46
Ethyl phthalate	-	-	-	-	3.96	-
Ethyl-.beta.-(4-hydroxy-3-methoxy-phenyl)-propionate	-	-	-	-	0.74	-

ตารางที่ 4.12 องค์ประกอบของผลิตภัณฑ์น้ำมันที่ได้จากกระบวนการทำเป็นของเหลวในตัวทำละลายภาวะเหนือวิกฤตโดยใช้เอทานอลและน้ำเป็นตัวทำละลาย

Compounds	ร้อยละพื้นที่ใต้กราฟ					
	5% H ₂ O	Ethanol 95%	10% H ₂ O	30% H ₂ O	5% H ₂ O Fe ₂ S ₃ /AC	5% H ₂ O FeSO ₄
Hydrocarbons						
2-octene	-	-	1.73	-	-	-
Propene-1,1-D2	-	-	-	0.28	-	-
Propane,2,2-diethoxy	-	-	-	-	0.42	-
2,6,6-Trimethyl-3-methylenecyclohexene	-	-	-	-	0.77	-
Cyclopentane,1-methyl-1-(2-methyl-2-propenyl)-	-	-	-	-	0.13	-
Phenolics						
Phenol	0.79	1.17	1.30	-	0.39	1.06
Phenol, 4-methyl-	1.16	1.06	-	-	1.13	1.54
Phenol, 2-methoxy-	1.74	1.67	-	-	1.62	2.21
Phenol, 4-ethyl-	17.82	23.32	18.56	16.14	15.58	19.98
Phenol, 2,6-dimethoxy-	4.82	1.93	3.45	5.5	1.55	2.52
Phenol, 2-methoxy-4-propyl-	1.43	1.07	1.00	-	1.42	1.91
Phenol, 2-methoxy-4-(1-propenyl)-,(E)	0.98	0.97	-	-	-	-
Phenol, 2,6-dimethoxy-4-(2-propenyl)-	2.19	0.66	-	-	0.57	1.08
Phenol, 2-methoxy-4-methyl-	-	2.25	-	-	1.99	-
Phenol, 4-ethyl-2-methoxy	-	7.88	6.73	-	5.84	5.74
Phenol, 2-ethoxy-	-	-	3.23	-	-	-
Esters						
Acetic acid, ethoxy-, ethyl ester	1.16	0.53	-	-	2.31	2.50
2-Furancarboxylic acid, ethyl ester	0.88	-	-	-	1.19	-
Pentanoic acid, 4-oxo-, ethyl ester	3.83	4.73	5.45	3.30	3.75	3.84
Butanedioic acid, diethyl ester	3.74	3.95	2.39	0.87	3.06	5.53
Butanedioic acid, methyl-,diethyl ester	1.27	1.12	-	-	1.35	1.47
Pentanoic acid, diethyl ester	1.92	2.00	-	-	-	-
Ethyl Oleate	1.62	-	-	-	0.73	-
Hexadecanoic acid, ethyl ester	2.83	1.92	1.80	-	1.87	-
Ethyl-.beta.-(4-hydroxy-3-methoxy-phenyl)-propionate	1.21	-	-	-	0.75	1.22
Furancarboxylic acid, ethyl ester	-	1.10	-	-	-	-
1,2-Benzenedicarboxylic acid, diethyl ester	-	6.78	-	-	2.65	-

ตารางที่ 4.12(ต่อ)

Compounds	ร้อยละพื้นที่ได้กราฟ					
	5% H ₂ O	Ethanol 95%	10% H ₂ O	30% H ₂ O	5% H ₂ O Fe ₂ S ₃ /AC	5% H ₂ O FeSO ₄
acetic acid, hydroxy-, ethyl ester	-	-	1.45	-	-	-
Pentanedioic acid, diethyl ester	-	-	1.74	-	1.96	1.26
Butanoic acid, 2-hydroxy-, ethyl ester	-	-	-	-	0.80	0.66
Aldehyde						
2-Furancarboxaldehyde, 5-methyl-	0.04	1.64	-	-	1.10	-
1,3-Imidazole-5-carboxaldehyde	-	-	-	1.46	-	-
Ketone						
2-cyclopenten-1-one, 2-methyl-	0.66	-	-	-	1.24	1.27
2,3-Dimethyl-2-cyclopenten-1-one	0.85	-	-	-	0.60	1.55
2-cyclopenten-1-one, 2-hydroxy-3-methyl-	1.45	1.94	-	-	0.59	-
2-cyclopenten-1-one, 3-ethyl-2-hydroxy-	1.57	1.34	1.66	-	0.82	1.25
2-propyl-2-cyclohexenone	2.75	-	-	-	-	-
2-cyclopenten-1-one	-	0.10	-	-	0.25	-
2-cyclopenten-1-one, 3-methyl-	-	1.37	2.03	2.85	0.89	-
2,3-Dimethyl-2-cyclopenten-1-one, 2,3-dimethyl-	-	0.58	-	-	-	-
2(3H)-Furanone, dihydro-	-	-	1.36	1.25	-	-
2,5-Hexanedione	-	-	0.98	1.66	0.44	-
2(3H)-Furanone, dihydro-5-methyl-	-	-	0.49	-	0.37	-
2-cyclopenten-1-one, 2,3-dimethyl-	-	-	-	-	1.65	-
4,4,5,5-tetramethylcyclopentan-1-one	-	-	-	-	0.60	-
4-Methoxy-4-methyl-2, 5 cyclohexadienone	-	-	-	-	1.01	-
Alcohols						
2-Furanmethanol	1.92	2.11	-	-	1.05	2.28
2-Furanmethanol, tetrahydro-	1.02	0.93	2.11	-	0.71	0.89
2,6-Dimethyl-8-(tetrahydropyran-2-yloxy)-octa-2,6-dien-1-ol	2.22	-	-	-	-	-
Benzeneethanol, 2-methoxy-	7.95	-	-	-	-	-
1,4-Benzenediol, 2-methyl-	1.23	-	-	2.84	-	1.11
1,2-Butanediol	-	-	1.85	-	0.57	-
2-Furanol, tetrahydro-2-methyl-	-	-	4.71	-	-	-

ตารางที่ 4.12(ต่อ)

Compounds	ร้อยละพื้นที่ใต้กราฟ					
	5% H ₂ O	Ethanol 95%	10% H ₂ O	30% H ₂ O	5% H ₂ O	5% H ₂ O
	None	None	None	None	Fe ₂ S ₃ /AC	FeSO ₄
1,4-Benzenediol	-	-	2.21	4.04	-	-
2,3-Butanediol	-	-	-	1.84	-	-
1,2-Benzenediol	-	-	-	4.37	-	-
Benzeneethanol, 2-methoxy-	-	-	-	5.45	-	-
CIS-ISOEUGNOL	-	-	-	-	0.63	-
Aromatics						
Ethyl .beta.-d-riboside	1.92	-	-	-	-	-
2,3,5-Trimethoxytoluene	1.88	-	0.80	-	-	2.02
2-ethyl-DPM	4.69	-	-	-	-	-
Benzofuran, 2,3-dihydro-	-	1.01	-	-	-	-
Pyrazine, 2-methoxy-6-methyl-	-	0.78	-	-	-	-
Pyrimidine, 2-(dimethylamino)-5-nitro	-	0.48	-	-	-	-
Furan, 2-methyl-	-	-	1.43	-	-	-
3,5-Dihydroxytoluene	-	-	1.26	-	-	-
2-(2-Naphthyl)-1-propene	-	-	0.97	-	-	-
3-crotyl-5-methyl-4-thiouracil	-	-	2.34	-	3.03	3.96
Glycocyanidine	-	-	-	1.40	-	-
Isothiazole, 5-methyl-	-	-	-	2.74	-	-
1,3-Imidazole-5-carboxaldehyde	-	-	-	1.46	-	-
3-(2-Naphthyl)-1-butene	-	-	-	0.93	-	-
1-Methyl-2-cyano-3-ethyl-2-piperideine	-	-	-	-	1.17	-
O-Trimethylsilyl dimethylthiophosphate	-	-	-	-	0.83	1.74
Benzene, 1,4-dimethoxy-	-	-	-	-	-	2.61
Benzenamine, 2-methoxy-5-nitro-	-	-	-	-	-	1.48

4.4.2 ผลการวิเคราะห์แบบแยกธาตุและค่าความร้อนของผลิตภัณฑ์น้ำมัน

ตารางที่ 4.13 แสดงผลการวิเคราะห์แบบแยกธาตุและค่าความร้อนของผลิตภัณฑ์น้ำมัน พบว่า ผลิตภัณฑ์น้ำมันที่ได้มีคาร์บอนที่สูงขึ้นและค่าออกซิเจนที่ลดลงเมื่อเปรียบเทียบกับชานอ้อยจึงทำให้ได้ค่าความร้อนของผลิตภัณฑ์น้ำมันที่สูงขึ้นเมื่อเปรียบเทียบกับค่าความร้อนและองค์ประกอบแบบแยกธาตุชานอ้อย แสดงว่ากระบวนการทำชานอ้อยเป็นของเหลวในเอทานอลภาวะเหนือวิกฤตเป็นกระบวนการแปรรูปชานอ้อยที่มีค่าความร้อนต่ำเป็นเชื้อเพลิงเหลวที่มีความร้อนที่สูงขึ้นเนื่องจากการแตกตัวของเซลลูโลสและลิกนินของชานอ้อยจะเกิดเป็นสารประกอบอนุโมลอิสระที่ไม่เสถียร ไฮโดรเจนจึงมีส่วนช่วยให้สารประกอบนั้นเสถียรขึ้น ในภาวะเหนือวิกฤตแอลกอฮอล์ปฐมภูมิและทุติยภูมิสามารถทำตัวเสมือนตัวให้ไฮโดรเจนโดยการถ่ายโอนไฮโดรตของแอลฟาไฮโดรเจนโดยผ่านกลไกที่เรียกว่า “Hydrogen shuttling” เป็นการถ่ายโอนไฮโดรเจนในภาวะแก๊สไปสู่ภาวะของเหลวและชีวมวลส่วนที่ไม่ทำปฏิกิริยาในเครื่องปฏิกรณ์ (Kershaw, 1997 และ Aimoto et al., 1991) องค์ประกอบและค่าความร้อนของผลิตภัณฑ์น้ำมันที่ได้มีความสอดคล้องกับผลที่วิเคราะห์ด้วย GC/MS คือ ผลิตภัณฑ์น้ำมันมีสารประกอบที่มีออกซิเจนน้อยลงเมื่อเทียบกับชานอ้อย



รูปที่ 4.10 ผลิตภัณฑ์น้ำมันที่ได้จากการแปรรูปชานอ้อย ภาวะการทดลอง คือ อัตราส่วนชานเอทานอล(ความเข้มข้น 99.99%)ต่ออ้อย เท่ากับ 30/1 ความดันไฮโดรเจนเริ่มต้น 4.93 เมกะพาสคัล เวลา 40 นาที และตัวเร่งปฏิกิริยา FeSO_4 ร้อยละ 10 โดยน้ำหนัก

ตารางที่ 4.13 ผลการวิเคราะห์แบบแยกธาตุและค่าความร้อนของผลิตภัณฑ์น้ำมัน

ตัวทำละลาย	เอทานอล				สารละลายเอทานอล 95 %			
	ไม่มี	FeS	Fe ₂ S ₃ /AC	FeSO ₄	ไม่มี	FeS	Fe ₂ S ₃ /AC	FeSO ₄
ตัวเร่งปฏิกิริยา	ไม่มี				ไม่มี			
การวิเคราะห์แบบแยก								
ธาตุ								
คาร์บอน	53.0	52.3	53.9	56.7	56.5	56.6	58.9	55.1
ไฮโดรเจน	7.9	7.2	7.3	7.9	6.8	5.8	7.3	6.7
ไนโตรเจน	2.0	1.9	1.9	1.9	2.0	1.9	1.9	2.0
ออกซิเจน	37.1	38.6	36.9	33.6	34.7	35.7	31.9	36.0
ค่าความร้อน (MJ/kg)								
น้ำมัน	24.0	26.8	26.7	26.8	27.1	27.1	27.2	26.8

องค์ประกอบของขาน้อย คาร์บอน = 44.9, ไฮโดรเจน = 5.9, ไนโตรเจน = 1.9 และ ออกซิเจน = 47.4

ค่าความร้อนของขาน้อย = 14.7 MJ/kg

*ภาวะการทดลองคือ อุณหภูมิ 330 องศาเซลเซียส ความดันไฮโดรเจนเริ่มต้น 4.93 เมกะพาสคัล และเวลา 40 นาที

บทที่ 5

สรุปผลการทดลอง และข้อเสนอแนะ

5.1 สรุปผลการทดลอง

จากการศึกษากระบวนการทำชานอ้อยให้เป็นของเหลวในช่วงอุณหภูมิ 250-350 องศาเซลเซียส ความดันไฮโดรเจนเริ่มต้น 0-4.93 เมกะพาสคัล เวลา 20-60 นาที ตัวทำละลายที่ใช้คือ เอทานอลและสารละลายผสมเอทานอลกับน้ำในอัตราส่วนต่างๆโดยปริมาตร และใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา คือ แคลเซียมออกไซด์ ไอร์รอน (III) ซัลไฟด์ร้อยละ 2.5 บนถ่านกัมมันต์ ไอร์รอน (II) ซัลไฟด์ และไอร์รอน (II) ซัลเฟต สามารถสรุปผลการทดลองได้ดังนี้

5.1.1 กระบวนการทำชานอ้อยเป็นของเหลวโดยไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา

1. อุณหภูมิ ความดันไฮโดรเจนเริ่มต้น และเวลา มีผลต่อร้อยละการเปลี่ยนและร้อยละผลได้ผลิตภัณฑ์น้ำมัน
2. อัตราส่วนตัวทำละลายต่อชานอ้อยที่ได้มีผลต่อร้อยละผลได้ คือ ร้อยละผลได้ผลิตภัณฑ์น้ำมันลดลง แต่ร้อยละผลได้แก๊สและน้ำ และกากของแข็งเพิ่มขึ้นเมื่อเพิ่มปริมาณชานอ้อย
3. ภาวะที่เหมาะสมของการแปรรูปชานอ้อย คือ อัตราส่วนเอทานอลต่อชานอ้อย 30/1 อุณหภูมิ 330 องศาเซลเซียส ความดันไฮโดรเจนเริ่มต้น 4.93 เมกะพาสคัล และเวลา 40 นาที ให้ร้อยละการเปลี่ยน 89.8 และร้อยละผลได้ของน้ำมัน 59.6

5.1.2 กระบวนการทำชานอ้อยเป็นของเหลวโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา

1. ตัวเร่งปฏิกิริยาทั้ง 4 ชนิดให้ผลที่มีความแตกต่างกัน คือ แคลเซียมออกไซด์ได้ร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์น้ำมันและร้อยละการเปลี่ยนลดลงเมื่อเทียบกับกรณีที่ไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา ไอร์รอน (III) ซัลไฟด์ร้อยละ 2.5 บนถ่านกัมมันต์และ ไอร์รอน (II) ซัลไฟด์ได้ร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์น้ำมันเพิ่มขึ้นเล็กน้อย และไอร์รอน (II) ซัลเฟตได้ร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์น้ำมันสูงที่สุดเมื่อเปรียบเทียบกับกรณีการแปรรูปที่ไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา เมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาฐานเหล็กทั้ง 3 ชนิด ทำให้ร้อยละการเปลี่ยนสูงขึ้นและร้อยละผลได้ของกากของแข็งลดลงเมื่อเปรียบเทียบกับกรณีที่ไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา
2. อุณหภูมิมีผลต่อการทำงานของตัวเร่งปฏิกิริยา คือ มีผลต่อร้อยละการเปลี่ยนและร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์น้ำมันและกากของแข็ง
3. ปริมาณร้อยละของน้ำโดยปริมาตรในเอทานอลมีส่วนช่วยให้ร้อยละการเปลี่ยนและร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์น้ำมันเพิ่มขึ้นและได้องค์ประกอบของผลิตภัณฑ์น้ำมันเปลี่ยนแปลงไป

4. ภาวะที่เหมาะสมของการแปรรูปชานอ้อย คือ อัตราส่วนเอทานอล (99.99%) ต่อชานอ้อย 30/1 อุณหภูมิ 330 องศาเซลเซียส ความดันไฮโดรเจนเริ่มต้น 4.93 เมกะพาสคัล เวลา 40 นาที และตัวเร่งปฏิกิริยาไอร์ออน (II) ซัลเฟตร้อยละ 10 โดยน้ำหนัก ให้ร้อยละการเปลี่ยน 99.9 และร้อยละผลได้ของน้ำมัน 73.8

5.1.3 สมบัติต่างๆของผลิตภัณฑ์น้ำมัน

1. องค์ประกอบของผลิตภัณฑ์น้ำมันจากกระบวนการที่ไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา คือ สารประกอบฟีนอลิก อนุพันธ์เอสเทอร์และแอลดีไฮด์และได้น้ำมันที่มีค่าความร้อนที่สูงขึ้นกว่าชานอ้อย
2. กรณีการแปรรูปโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาฐานเหล็กให้องค์ประกอบของผลิตภัณฑ์น้ำมันที่เปลี่ยนแปลงไป คือ ได้สารประกอบเชิงซ้อนแอมติคมากขึ้น และได้สารประกอบฟีนอลิกและอนุพันธ์เอสเทอร์ที่มีองค์ประกอบต่างไปจากเดิมและได้ผลิตภัณฑ์น้ำมันที่มีค่าความร้อนที่สูงขึ้นกว่าผลิตภัณฑ์น้ำมันจากกรณีที่ไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา
3. กรณีการแปรรูปโดยใช้สารละลายเอทานอลมีผลให้ผลิตภัณฑ์น้ำมันมีสารประกอบฟีนอลิกและแอลกอฮอล์เพิ่มขึ้น
4. สารประกอบส่วนใหญ่ที่พบในผลิตภัณฑ์น้ำมันจากการแปรรูปชานอ้อยภาวะต่างๆ คือ สารประกอบฟีนอลิก อนุพันธ์เอสเทอร์ และอนุพันธ์ของฟิวราน

5.2 ข้อเสนอแนะ

1. ศึกษาการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดอื่น เช่น FeOOH , Fe_3O_4 สำหรับกระบวนการทำชานอ้อยเป็นของเหลว
2. ศึกษากระบวนการปรับปรุงคุณภาพผลิตภัณฑ์น้ำมันโดยการลดปริมาณออกซิเจน คือ Catalytic hydrodeoxygenation เพื่อเพิ่มค่าความร้อนผลิตภัณฑ์น้ำมัน
3. ศึกษาการผลิตเชื้อเพลิงเหลวสังเคราะห์โดยการขยายขนาดการทดลองใหญ่ขึ้น

รายการอ้างอิง

ภาษาไทย

ธรรมา มงคลศรี. หลักมูลทางวิศวกรรมปฏิกิริยาตัวเร่ง. กรุงเทพฯ : ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะ
วิศวกรรมศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย, 2549.

ปราโมทย์ ไทยเวช. ปิโตรเลียมเทคโนโลยี. กรุงเทพฯ : จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย, 2550.

พัฒนาพลังงานทดแทนและอนุรักษ์พลังงาน, กรม. ศักยภาพชีวมวลในประเทศไทย[ออนไลน์].
แหล่งที่มา : <http://www.dede.go.th> [2550, ตุลาคม 10].

พัฒนาและส่งเสริมพลังงาน, กรม. การศึกษาพฤติกรรมและรูปแบบการใช้พลังงานในการเพาะปลูก.
กรุงเทพฯ : กระทรวงวิทยาศาสตร์เทคโนโลยี และสิ่งแวดล้อม, 2535.

พัฒนาและส่งเสริมพลังงาน, กรม. รายงานผลการสำรวจวัสดุเหลือใช้จากปาล์มน้ำมัน. กรุงเทพฯ :
กระทรวงวิทยาศาสตร์เทคโนโลยี และสิ่งแวดล้อม, 2538.

พัฒนาและส่งเสริมพลังงาน, กรม. รายงานผลการสำรวจวัสดุเหลือใช้จากมะพร้าว. กระทรวง
กรุงเทพฯ : วิทยาศาสตร์เทคโนโลยี และสิ่งแวดล้อม, 2537.

พัฒนาและส่งเสริมพลังงาน, กรม. รายงานพลังงานของประเทศไทย. กระทรวงวิทยาศาสตร์ กรุงเทพฯ
: เทคโนโลยี และสิ่งแวดล้อม, 2544.

วงกต วงศ์อภัย. ชีวมวล: อีกรูปแบบหนึ่งของพลังงานไทย. มติชนสุดสัปดาห์ 24 (2547): 31.

ศูนย์ส่งเสริมพลังงานชีวมวล. ชีวมวล. มูลนิธิพลังงานเพื่อสิ่งแวดล้อม, 2549.

อุทัย ไสธนะพันธ์ และ รพีพล ภาโววาท. Supercritical fluids ตอนที่ 1 : หลักการเบื้องต้น. วารสาร
ศูนย์เครื่องมือวิจัยวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี 3 (มิถุนายน 2536) : 37-50.

ภาษาอังกฤษ

Biomass carbon cycle[Online]. Available from: <http://www.uea.ac.uk>[2008, March 23]

Cellulose[Online]. Available from: <http://nutrition.jbpub.com>[2008, March 23]

Hemicellulose[Online]. Available from: <http://www.engin.umich.edu>[2008, March 23]

Lignin[Online]. Available from: www.lsuagcenter.com[2008, March 23]

- ASTM Standard, D2015. Gross Calorific Values of Coal and Coke by the Adiabatic Bomb Calorimeter : American Standard Society for Testing and Materials. U.S.A.: n.p., 1989.
- ASTM Standard, D3173. Moisture in the Analysis Sample of Coal and Coke : American Society for Testing and Materials. U.S.A.: n.p., 1989.
- ASTM Standard, D3174. Ash in the Analysis Sample of Coal and Coke : American Society for Testing and Materials. U.S.A.: n.p., 1989.
- ASTM Standard, D3175. Volatile Matter in the Analysis Sample of Coal and Coke : American Society for Testing and Materials. U.S.A.: n.p., 1989.
- Alvin B. S. and Theodore A. K. Catalyst Manufacture. 2 nd ed. New York : Marcell Dekker, 1995.
- Aimoto K, Nakamura I and Fujimoto K., Transfer hydro-cracking of heavy oil and its model compound. Energy Fuels 5 (1991): 739–744.
- Chongliz Z., Xiaomin W., A comparative experimental study on the liquefaction of wood. Energy 29 (2004): 1731-1741.
- Chunbao X., Timothy E., Hydro-liquefaction of woody biomass in sub- and super-critical ethanol with iron-based catalysts. Fuel 87 (2008): 335–345.
- Demirbas A., Mechanism of liquefaction and pyrolysis reactions of biomass. Energy Convers Manage 41 (2000): 633–646.
- Eiji M. and Saka S., Comparison of the decomposition behaviors of hardwood and softwood in supercritical methanol. J Wood Sci 49 (2003): 73-78.
- Julius S. and Gruia A.J. Hydrocracking Science and technology. New York : Marcell Dekker, 1996.
- Jun Y., Eiji M. and Saka S., Liquefaction of beech wood in various supercritical alcohols. J Wood Sci 52 (2006): 527-532.
- Karagoz S., Bhaskar T., Muto A. and Sakata Y., Comparative studies of oil compositions produced from sawdust, rice husk, lignin and cellulose by hydrothermal treatment. Fuel 84 (2005): 875–884.
- Kershaw JR. Comments on the role of the solvent in supercritical fluid extraction of coal. Fuel 76 (1997): 453–454.

- Liu Z., Yang J., Zondlo J. W., Stiller A. H. and Dadyburjor D. B. In situ impregnated iron based catalysts for direct coal liquefaction. Fuel 75 (1996): 51-57.
- Li W. and Peng C., Mechanism study of iron-based catalysts in co-liquefaction of coal with waste plastics. Fuel 81 (2002): 811-815.
- Lugue de Castro, M.D., Valcarcel M. and Tena M.T. Analytical Supercritical Fluid Extraction. Germany : Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1994.
- Mustafa C. and Mehmet M. K., Liquid products from *Verbascum* stalk by supercritical fluid extraction. Energy Convers Manage 42 (2001): 125-130.
- KucuK M.M. and Agirtas S., Liquefaction of *Prangmites* by supercritical gas extraction. Bioresource Technology 69 (1999): 141-143.
- Probstein, and Hicks, Synthetic Fuels.102: McGraw Hill : 1985.
- Schobert HH., The chemistry of hydrocarbon fuels. London : Butterworths, 1990. p. 253.
- Selhan K., Thallada B., Akinori M. and Yusaku S., Comparative studies of oil compositions produced from sawdust, rice husk, lignin and cellulose by hydrothermal treatment. Fuel 84 (2005): 875-884.
- Spencer, M. S., Fundamental Principles. In Martyn. V. Twigg (ed.), Catalyst Handbook. 2nd., pp. 17-84. England: Wolfe Publishing, 1989.
- Suzuki, M. Adsorption. Engineering.Chemical Engineering Monographs. 25: Tokyo: Kodansha, 1990.
- Takao K., Kazuharu T., Noriyuki O., Masaaki T. and Katsunori S., Effect of highly dispersed iron catalyst on direct liquefaction of coal. Fuel 79 (2000): 253-271.
- Taylor, L.T. Supercritical Fluid Extraction. U.S.A. : John Wiley & Sons, 1996.
- Sothanapan U. and Pavowat R., Principle of Supercritical Fluid. J. STREC 3 (1993): 37.
- Ulf S. and Francisco de Assis Pereira Matos, Liquefaction of sugar cane bagasse with formate and water. FUEL 61 (1982): 106-110.
- Wei C., Zheng L., and Hobart W. K., Application of the Rapid Thermal Process: Sintering the Sputtered Aluminum/Silicon Contact in Silicon Detector Fabrication. Sci. NS-39 4(1992): 558.
- Yuan X.Z., Li H., Zeng G.M., Tong J.Y. and Xie W., Sub- and supercritical liquefaction of rice straw in the presence of ethanol-water and 2-propanol-water mixture. Energy 32 (2007): 2081-2088.

Yejian Q., Chengji Z., Jian T. and Jianbui H., Structural analysis of bio-oils from sub- and supercritical water liquefaction of woody biomass. Energy 32 (2007): 196-202.

Yixin Q., Xiaomin W. and Chongli Z., Experimental study on the direct liquefaction of *Cunninghamia lanceolata* in water. Energy 28 (2003): 597-606.

Zhengang L., Fu-Shen Z., Effects of various solvents on the liquefaction of biomass to produce fuels and chemical feedstocks. Energy Conversion and Management 49 (2008): 3498-3504.



สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ภาคผนวก



สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ภาคผนวก ก

วิธีวิเคราะห์คุณสมบัติทางกายภาพของชานอ้อย

ภาคผนวก ก

วิธีวิเคราะห์คุณสมบัติทางกายภาพของชานอ้อย

1. การวิเคราะห์แบบประมาณ (Proximate Analysis): ASTM D3172

1.1 ความชื้น (Moisture): ASTM D3173

วิธีการทดลอง

- 1) อบถาดอลูมิเนียมพร้อมฝาในเตาอบ (drying oven) 104-110 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 30 นาที จากนั้นนำเข้าเดสิเคเตอร์ (desiccator) ทิ้งไว้ประมาณ 15 นาที นำไปชั่งแล้วบันทึกน้ำหนัก
- 2) ชั่งตัวอย่างประมาณ 1 กรัม ลงในถาดอลูมิเนียมพร้อมฝาที่ทราบน้ำหนักแล้ว บันทึกน้ำหนักตัวอย่างกลับ
- 3) นำไปเข้าเตาอบที่อุณหภูมิ 104-110 องศาเซลเซียส เป็นเวลาประมาณ 1 ชั่วโมงหรือจนน้ำหนักตัวอย่างคงที่
- 4) นำถาดอลูมิเนียมออกมาทิ้งไว้ให้เย็นลง แล้วนำเข้าเดสิเคเตอร์ประมาณ 15 นาที แล้วชั่งถาดอลูมิเนียมพร้อมฝาที่มีตัวอย่างอบแล้วอยู่ภายในบันทึกผล

สูตรการคำนวณ

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

- เมื่อ M = ร้อยละของความชื้น
- W_1 = น้ำหนักของถาดอลูมิเนียมพร้อมฝารวมกับน้ำหนักตัวอย่างเริ่มต้นก่อนอบ (กรัม)
- W_2 = น้ำหนักของถาดอลูมิเนียมพร้อมฝารวมกับน้ำหนักตัวอย่างเริ่มต้นหลังอบ (กรัม)
- W = น้ำหนักของตัวอย่าง (กรัม)

1.2 เถ้า (Ash): ASTM D3174

วิธีการทดลอง

- 1) เผาครุชิลเบลพร้อมฝาในเตาเผา (Muffle Furnace) ที่อุณหภูมิ 750 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง นำออกมาทำให้เย็นในเดสิเคเตอร์ ชั่งน้ำหนักครุชิลเบลพร้อมฝา
- 2) ชั่งน้ำหนักตัวอย่างใส่ครุชิลเบล ประมาณ 1 กรัม
- 3) นำไปเผาบนตะเกียงเบนเซนจนควันระเหยหมด
- 4) ใส่ครุชิลเบลพร้อมฝาในเตาเผาที่อุณหภูมิประมาณ 750 องศาเซลเซียส เป็นเวลาประมาณ 2 ชั่วโมงหรือจนน้ำหนักคงที่
- 5) นำครุชิลเบลออกจากเตาเผาวางทิ้งไว้ให้เย็น แล้วนำไปใส่ในเดสิเคเตอร์ ชั่งน้ำหนักพร้อมบันทึกผล

สูตรการคำนวณ

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

- เมื่อ
- A = ร้อยละของเถ้า
 - W_3 = น้ำหนักของครุชิลเบลพร้อมฝาที่มีเถ้า (กรัม)
 - W_4 = น้ำหนักของครุชิลเบลพร้อมฝา (กรัม)
 - W = น้ำหนักของตัวอย่าง (กรัม)

1.3 ปริมาณสารระเหย (Volatile Matter): ASTM D3175

วิธีการทดลอง

- 1) เผาครุชิลเบลพร้อมฝาในเตาเผาอุณหภูมิ 950 องศาเซลเซียส ประมาณ 30 นาที นำออกจากเตาเผา ทำให้เย็นในเดสิเคเตอร์ แล้วชั่งน้ำหนักครุชิลเบลพร้อมฝา บันทึกผล
- 2) ชั่งตัวอย่างใส่ในครุชิลเบลประมาณ 1 กรัม แล้วปิดฝาให้เรียบร้อย
- 3) นำไปให้ความร้อนโดยอยู่เหนือปากเตาเผา (Tubular Furnace) อุณหภูมิประมาณ 300 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 3 นาที
- 4) หย่อนครุชิลเบลให้อยู่บริเวณปากเตา ที่อุณหภูมิประมาณ 600 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 3 นาที

- 5) หย่อนครุฑิเบิลให้อยู่กึ่งกลางเตา อุณหภูมิประมาณ 950 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 6 นาที
- 6) นำครุฑิเบิลออกมาทิ้งไว้ให้เย็น แล้วนำไปใส่ในโถดูดความชื้นประมาณ 15 นาที นำไปชั่งและบันทึกผล

สูตรการคำนวณ

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

- เมื่อ
- V = ร้อยละของสารระเหย
 - W_5 = น้ำหนักของครุฑิเบิลพร้อมฝาพร้อมกับน้ำหนักตัวอย่างก่อนเผา (กรัม)
 - W_6 = น้ำหนักของครุฑิเบิลพร้อมฝาพร้อมกับน้ำหนักตัวอย่างหลังเผา (กรัม)
 - W = น้ำหนักของตัวอย่าง (กรัม)
 - M = ร้อยละของความชื้น

1.4 ปริมาณคาร์บอนคงตัว (Fixed Carbon)

สูตรที่การคำนวณ

$$\text{ร้อยละของคาร์บอนคงตัว} = 100 - \text{ร้อยละความชื้น} - \text{ร้อยละเถ้า} - \text{ร้อยละสารระเหย}$$

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

2. การวิเคราะห์ค่าความร้อน (Gross Calorific Value) : ASTM D 2015

วิเคราะห์ด้วยเครื่องแคลอริมิเตอร์ (Oxygen Bomb Calorimeter)

วิธีการทดลอง

1. ชั่งกรดเบนโซอิกประมาณ 1 กรัม ให้มีความละเอียดตึง 0.0001 กรัม ใส่ในถ้วยใส่ตัวอย่างของเครื่อง
2. ตัดลวด (Fuse Wire) ความยาวประมาณ 10 เซนติเมตร ผูกที่ปลายทั้งสองข้างของส่วนจุดระเบิด ให้ลวดแตะผิวตัวอย่างของแข็งในถ้วย
3. ล้างภายในบอมบ์ให้สะอาดด้วยน้ำกลั่น และเติมน้ำกลั่นลงในบอมบ์ 1 มิลลิลิตร
4. ประกอบบอมบ์ ปิดฝาให้แน่น อัดแก๊สออกซิเจนมีความดัน 30 บรรยากาศ และต้องเท่ากันทุกครั้ง ระวังอย่าให้ตัวอย่างกระจายจากถ้วยใส่ตัวอย่าง
5. นำบอมบ์ที่อัดแก๊สออกซิเจนแล้ววางลงในถังน้ำที่ปรับอุณหภูมิ ต่อขั้วไฟฟ้าสำหรับจุดระเบิด
6. เติมน้ำกลั่นลงในถังที่ปรับอุณหภูมิปริมาณ 2000 มิลลิลิตร ปรับอุณหภูมิของน้ำโดยการกวนให้อุณหภูมิคงที่และต่ำกว่าอุณหภูมิของห้องประมาณ 1-2 องศาเซลเซียส
7. ทิ้งไว้ 5 นาที เพื่อให้อุณหภูมิคงที่
8. เมื่ออุณหภูมิคงที่ บันทึกเป็นอุณหภูมิเริ่มต้น (T_1) กดปุ่มจุดระเบิด
9. จับเวลาทุกๆ 1 นาทีจนกระทั่งอุณหภูมิคงที่ บันทึกเป็นอุณหภูมิลสุดท้าย (T_2)
10. ปิดเครื่องและนำบอมบ์ออกจากเครื่อง ค่อยๆลดความดัน ถ้าภายในมีเขม่าหรือเฝ้าไหม้ไม่หมดให้ทำใหม่
11. ล้างภายในบอมบ์ทุกส่วนด้วยน้ำล้างบอมบ์ที่เตรียมไว้ จนหมดความเป็นกรดและมีปริมาตรประมาณ 250 มิลลิลิตร ไตเตรตน้ำล้างด้วยสารละลายมาตรฐานโซเดียมคาร์บอเนต บันทึกปริมาตรที่ใช้
12. วัดความยาวลวดที่เหลือ บันทึกผล

ศูนย์วิจัยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

สูตรการคำนวณ

$$E = \frac{[(Hg) + e_1 + e_2]}{T}$$

เมื่อ	E	= ค่าความจุความร้อนของเครื่องแคลอริมิเตอร์ (จูลต่อองศาเซลเซียส)
	H	= ความร้อนของการเผาไหม้ของกรดเบนโซอิก (จูลต่อกรัม)
	G	= น้ำหนักกรดเบนโซอิกที่ใช้ (กรัม)
	e ₁	= ปริมาตรของสารละลายที่ใช้ไตเตรด (มิลลิลิตร) โดย 1 มิลลิลิตรเทียบเท่ากับ 10 บีบียู
	e ₂	= ความยาวหลอดที่ถูกเผาไหม้ (บีบียูต่อเซนติเมตร)
	T	= T _f - T _i ผลต่างอุณหภูมิ (องศาเซลเซียส)

ทำการทดลองเหมือนที่กล่าวมาทุกประการตั้งแต่ข้อ 1-12 โดยเปลี่ยนจากกรดเบนโซอิกเป็นสารตัวอย่างแล้วคำนวณค่าความร้อนได้จากสมการต่อไปนี้

$$Q_v(\text{gross}) = \frac{[(TE) - e_1 - e_2 - e_3]}{g}$$

เมื่อ	Q _v (gross)	= ค่าความร้อนของสารตัวอย่าง (จูลต่อกรัม)
	T	= T _f - T _i (องศาเซลเซียส)
	e ₁	= ปริมาตรของสารละลายที่ใช้ไตเตรด (มิลลิลิตร) โดย 1 มิลลิลิตรเทียบเท่ากับ 10 จูล
	e ₂	= ความยาวหลอดที่ถูกเผาไหม้ (เซนติเมตร) x ค่าความร้อนของหลอด (จูลต่อเซนติเมตร)
	e ₃	= 25x10 ³ (จูล) x รั้อยละกำมะถัน x น้ำหนักของสารตัวอย่างที่ใช้ (กรัม)

ภาคผนวก ข

การคำนวณและข้อมูลการทดลอง

การคำนวณ

1. การคำนวณร้อยละผลได้น้ำมัน

$$\text{ร้อยละผลได้น้ำมัน} = [W_{\text{Oil}} / W_{\text{Sample,daf}}] \times 100$$

2. การคำนวณร้อยละผลได้กากของแข็ง

$$\text{ร้อยละผลได้กากของแข็ง} = [W_{\text{SR}} / W_{\text{Sample,daf}}] \times 100$$

3. การคำนวณร้อยละผลได้แก๊สและน้ำ

$$\text{ร้อยละผลได้แก๊สและน้ำ} = 100 - \text{ร้อยละผลได้น้ำมัน} - \text{ร้อยละผลได้กากของแข็ง}$$

4. การคำนวณร้อยละการเปลี่ยน

$$\text{ร้อยละการเปลี่ยนของชานอ้อย} = 100 - \text{ร้อยละผลได้กากของแข็ง}$$

$$\text{โดย } W_{\text{Oil}} = \text{น้ำหนักของน้ำมัน}$$

$$W_{\text{SR}} = \text{น้ำหนักของกากของแข็ง}$$

$$W_{\text{Sample,daf}} = \text{น้ำหนักของชานอ้อยที่ปราศจากความชื้นและเถ้า}$$

ตัวอย่างการคำนวณ

ภาวะของการทดลอง

อุณหภูมิ 330 องศาเซลเซียส

ความดันไฮโดรเจนเริ่มต้น 4.93 เมกะพาสคัล

ตัวทำละลายที่ใช้ เอทานอล 150 มิลลิลิตร

เวลา 40 นาที

การคำนวณ

$$\text{น้ำหนักของชานอ้อยเริ่มต้น} = 5.0284 \text{ กรัม}$$

$$\text{น้ำหนักของชานอ้อยที่ปราศจากความชื้นและเถ้า (Dry ash free basis)} = 4.9329 \text{ กรัม}$$

$$\text{น้ำหนักของน้ำมัน} = 3.15 \text{ กรัม}$$

$$\text{น้ำหนักของกากของแข็ง} = 0.3113 \text{ กรัม}$$

$$\text{ร้อยละผลได้น้ำมัน} = [3.15 / 4.9329] \times 100 = 59.6$$

$$\text{ร้อยละผลได้กากของแข็ง} = [0.3113 / 4.9329] \times 100 = 10.2$$

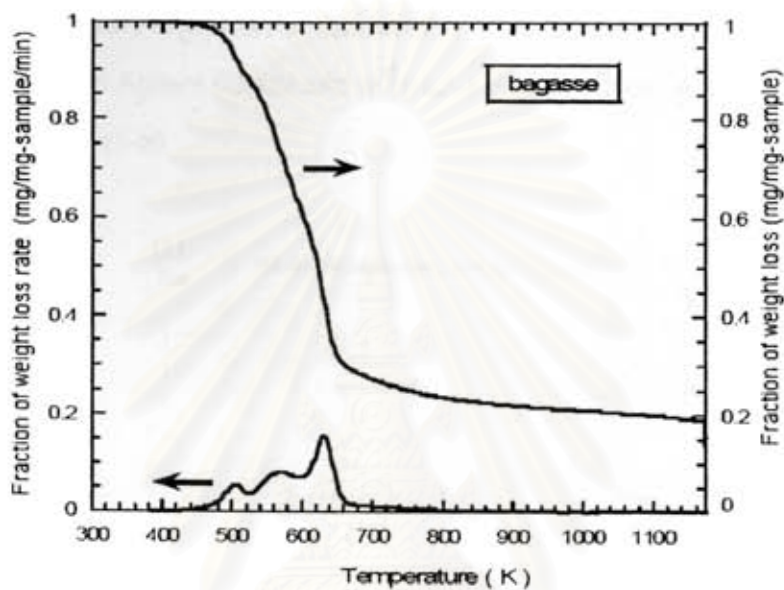
$$\text{ร้อยละผลได้แก๊สและน้ำ} = 100 - 59.6 - 10.2 = 30.2$$

$$\text{ร้อยละการเปลี่ยนของชานอ้อย} = 100 - 10.2 = 89.8$$

ภาคผนวก ค

การวิเคราะห์ชานอ้อยด้วย TG/DTA

การวิเคราะห์ชานอ้อยด้วยเครื่อง TG/DTA (Thermogravimetric/Differential Thermal Analyzer)



รูปที่ ค1 ความสัมพันธ์ระหว่างการสูญเสียน้ำหนักและอัตราการสูญเสียน้ำหนักกับอุณหภูมิของชานอ้อย

ตารางที่ ค1 ผลของพฤติกรรมสลายทางความร้อนของชานอ้อย

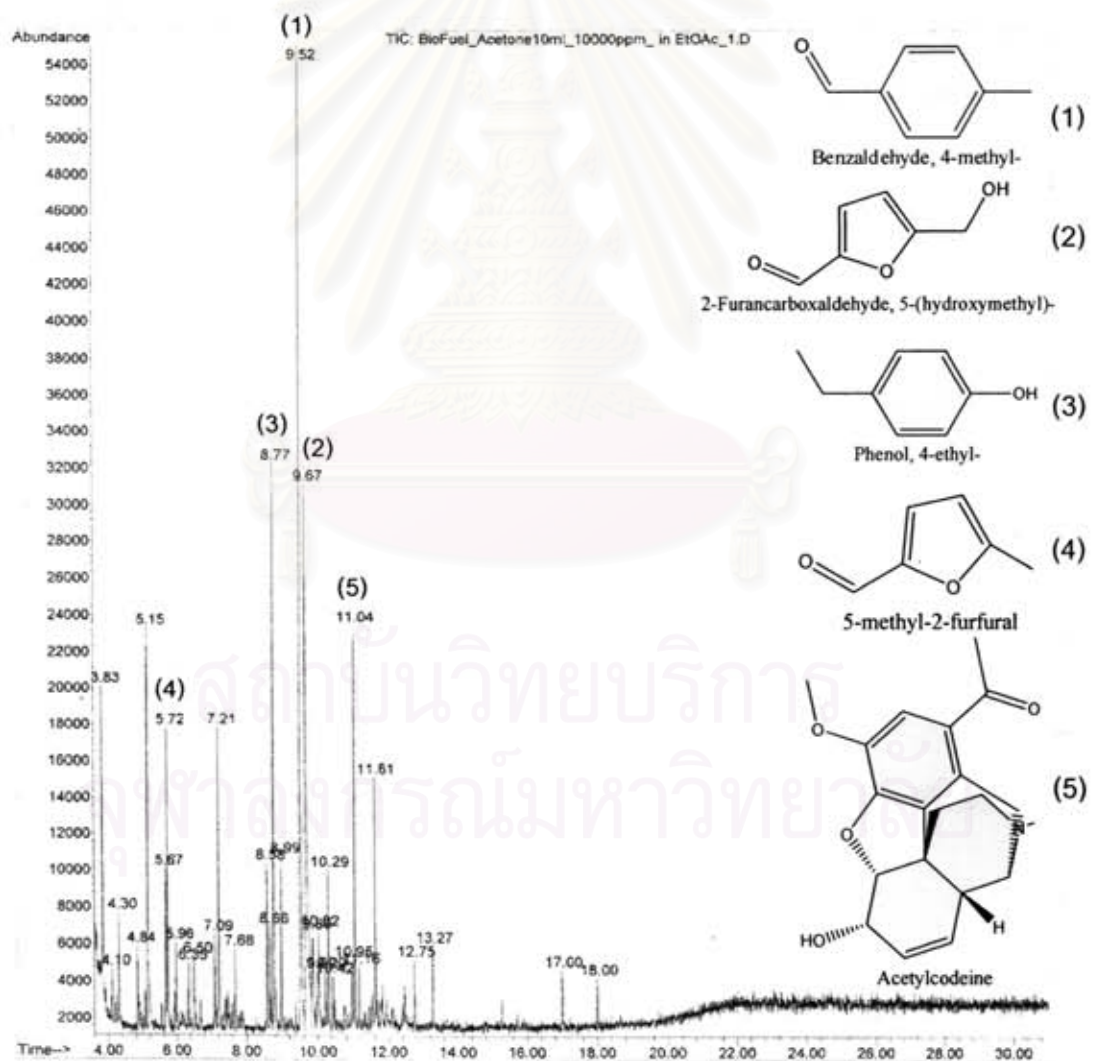
ชนิดชีวมวล	ช่วงอุณหภูมิการสลายตัว (K)	อุณหภูมิของการสลายตัวสูงที่สุด (Tmax,K)	อัตราการสลายตัวสูงที่สุด (min-1)	ปริมาณน้ำหนัที่เหลือหรือปริมาณชาร์ (%)
ชานอ้อย	480-600	505, 571	0.054, 0.081	18.4
	600-660	631	0.154	
	>660	-	-	

ภาคผนวก ง

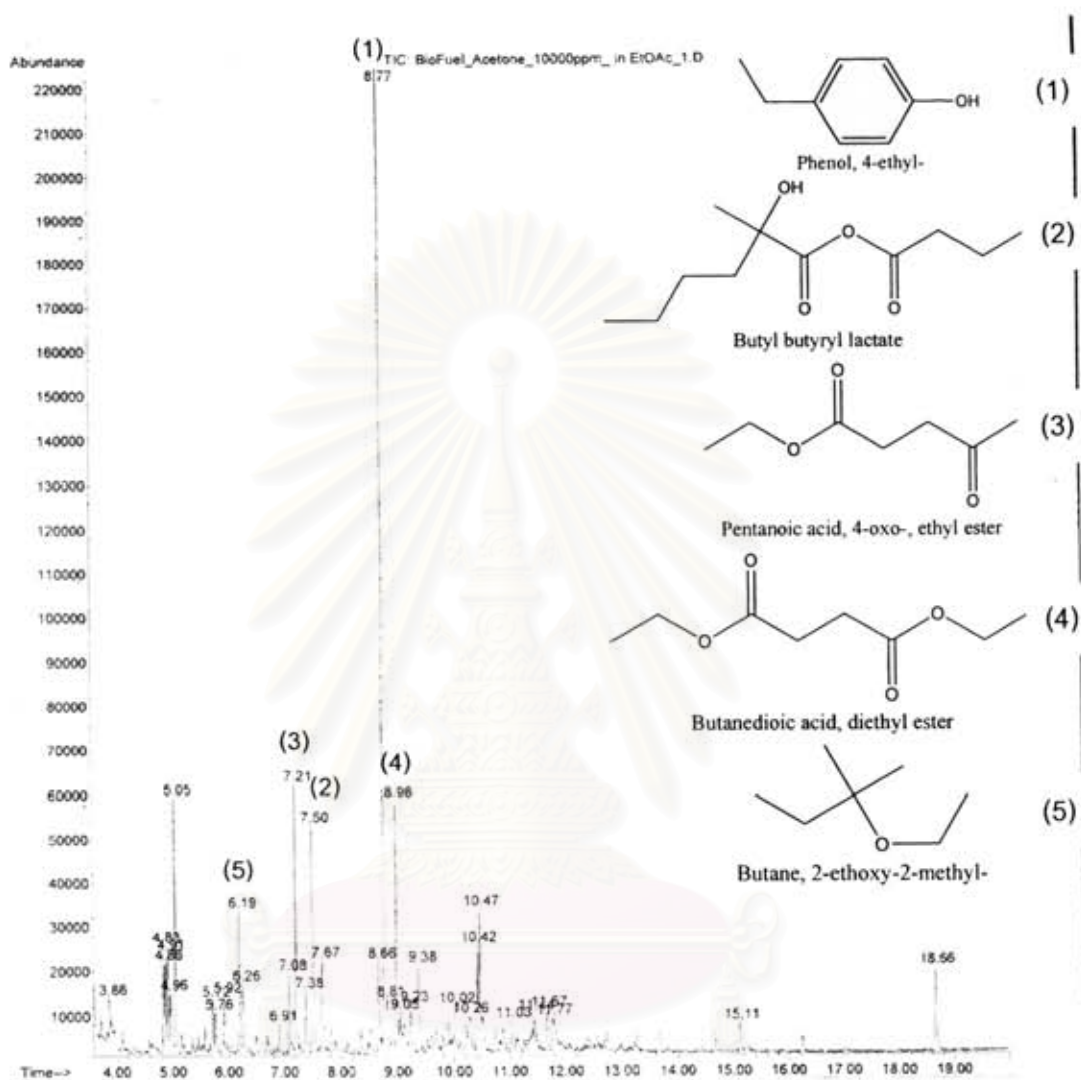
การวิเคราะห์ผลิตภัณฑ์ของเหลว

1. โครมาโทแกรมแสดงผลการแยกผลิตภัณฑ์ของเหลว

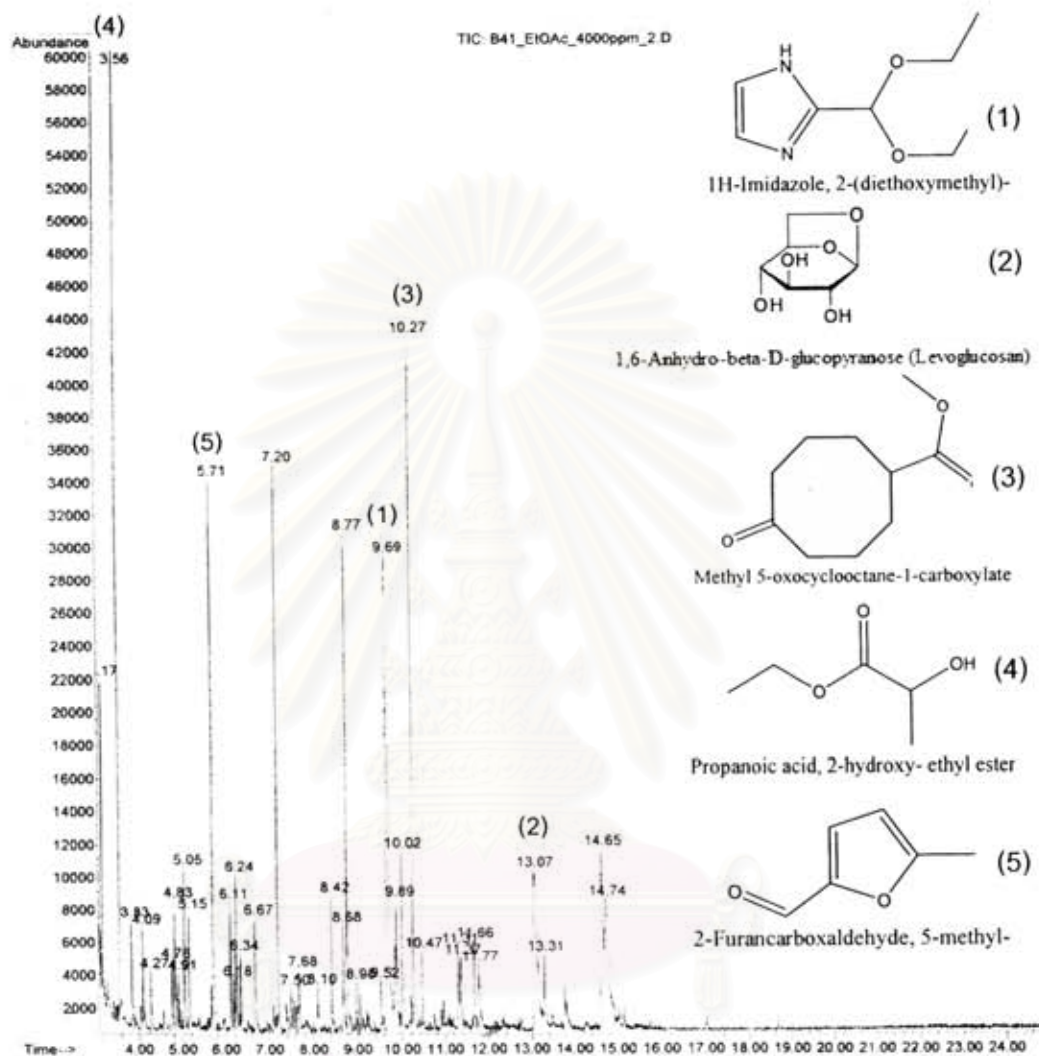
ผลิตภัณฑ์ของเหลวจะถูกละลายด้วยเอทิลอะซิเตต 2000 ppm วิเคราะห์ห้องค้ประกอบด้วย เครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี Agilent 6890N และ เครื่องแมส สเปคโตรมิเตอร์ Agilent 5973N ได้โครมาโทแกรมดังแสดงในรูปที่ ง1-ง6



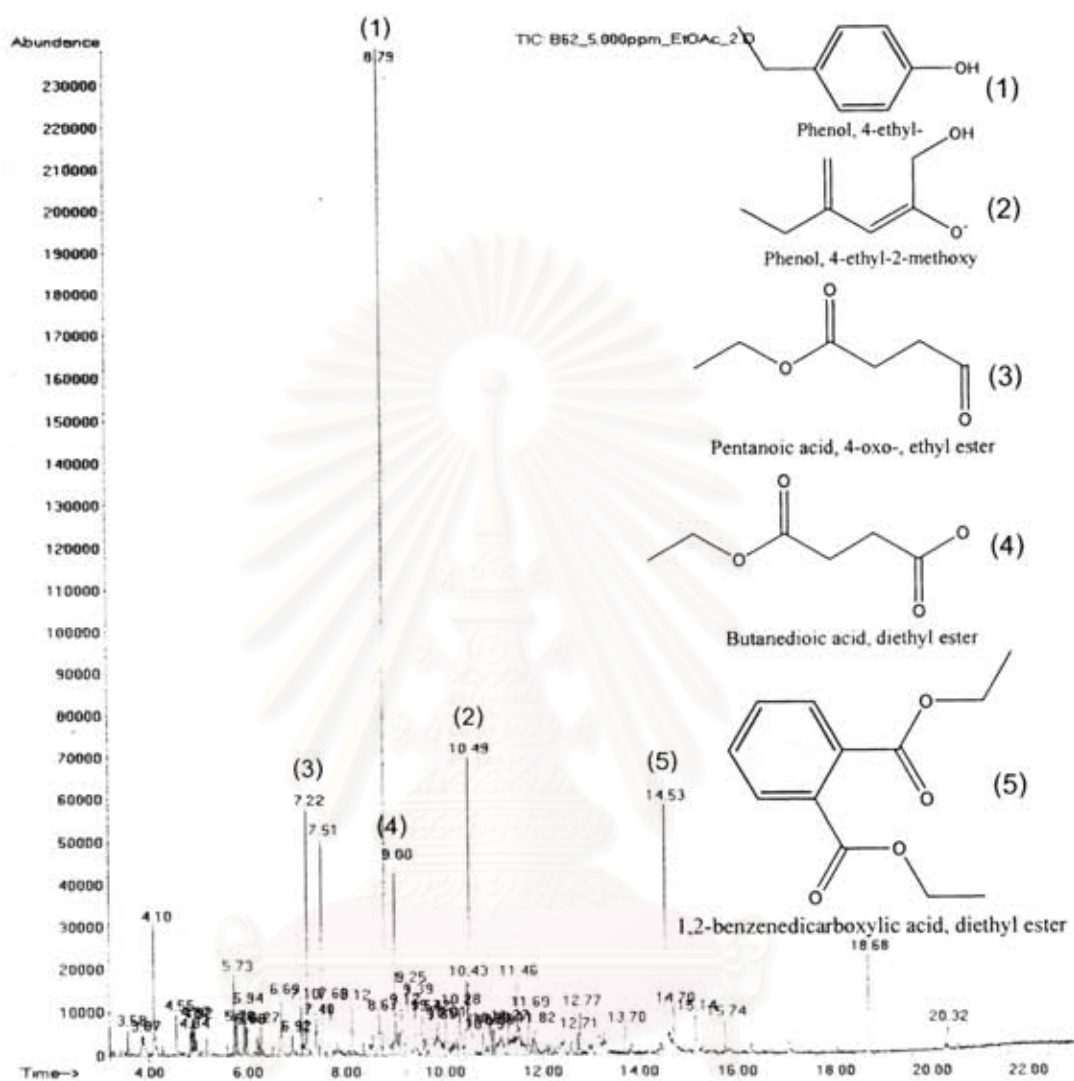
รูปที่ ง1 โครมาโทแกรมของผลิตภัณฑ์น้ำมันภาวะการทดลอง 250 องศาเซลเซียส ความดันไฮโดรเจนเริ่มต้น 4.93 เมกะพาสคัล และเวลา 40 นาที



รูปที่ ๖2 โครมาโทแกรมของผลิตภัณฑ์น้ำมันภาวะการทดลอง 330 องศาเซลเซียส ความดันไฮโดรเจนเริ่มต้น 4.93 เมกะพาสคัล และเวลา 40 นาที

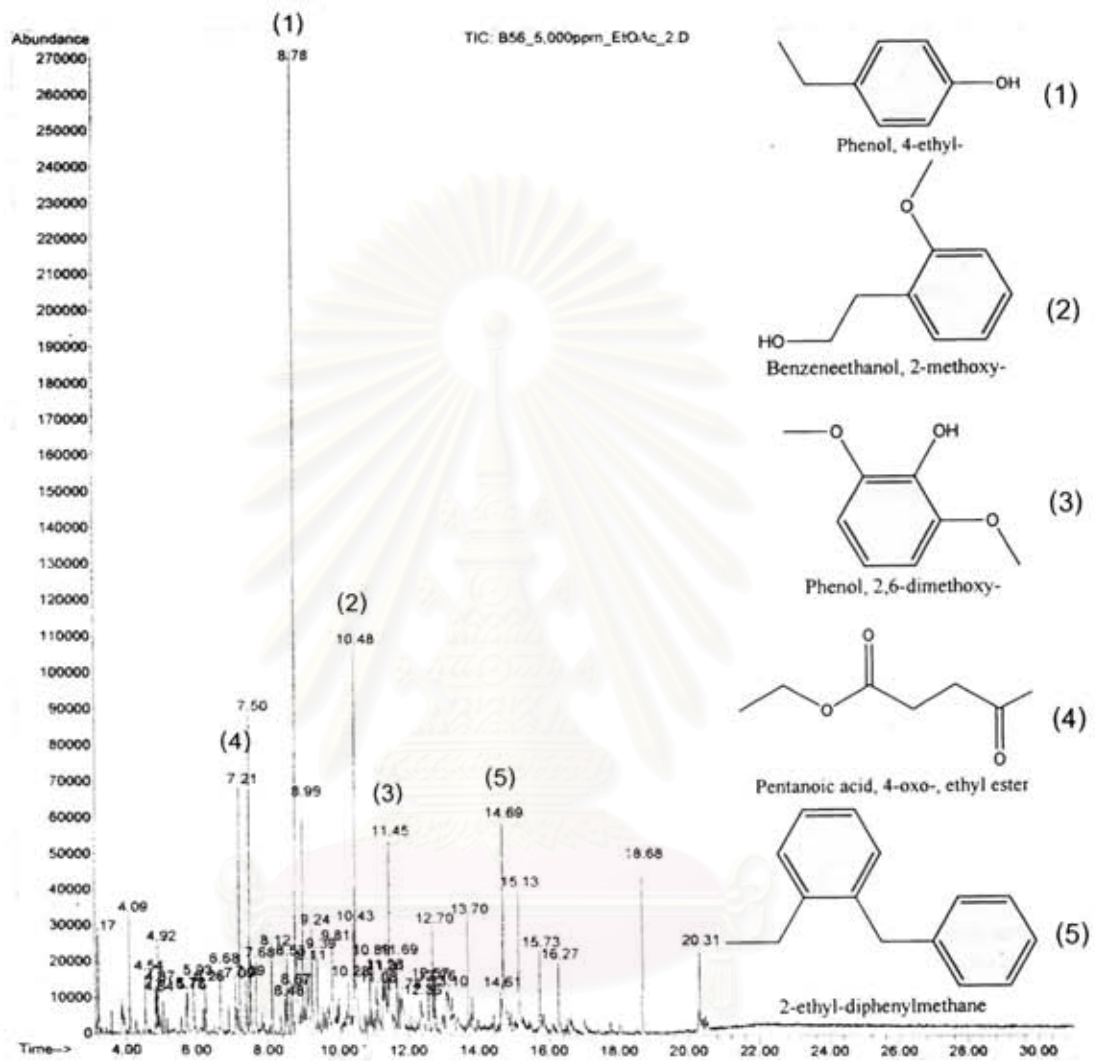


รูปที่ 33 โครมาโทแกรมของผลิตภัณฑ์น้ำมันภาวะการทดลอง 330 องศาเซลเซียส ความดันไฮโดรเจนเริ่มต้น 4.93 เมกะพาสคัล เวลา 40 นาที และใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาไอร์ออน (II) ซัลเฟต

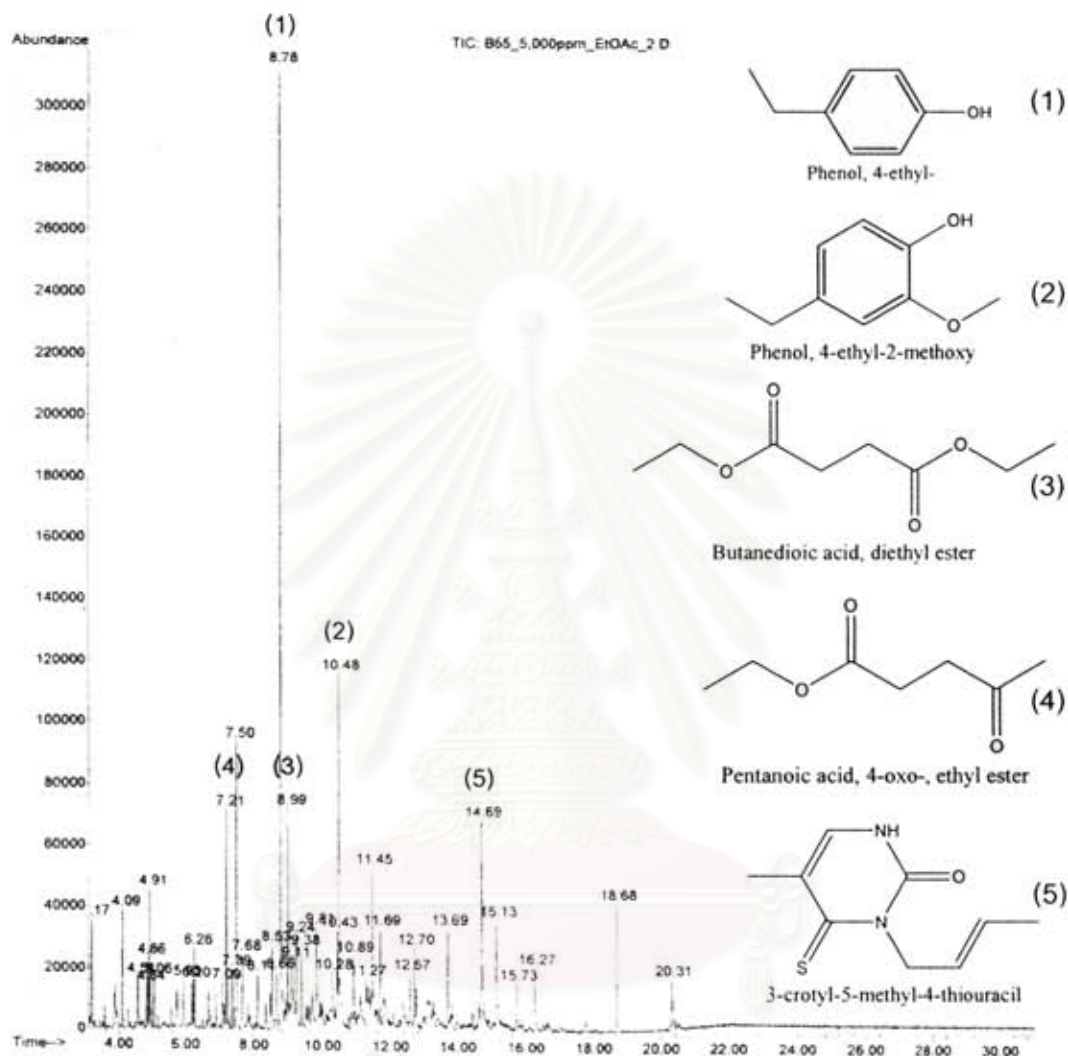


รูปที่ ๓4 โครมาโทแกรมของผลิตภัณฑ์น้ำมันภาวะการทดลอง 330 องศาเซลเซียส ความดันไฮโดรเจนเริ่มต้น 4.93 เมกะพาสคัล เวลา 40 นาที และเอทานอลเชิงการค้า 95%

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



รูปที่ ๓5 โครมาโทแกรมของผลิตภัณฑ์น้ำมัน ภาวะการทดลอง 330 องศาเซลเซียส ความดันไฮโดรเจนเริ่มต้น 4.93 เมกะพาสคัล เวลา 40 นาที และสารละลายเอทานอลร้อยละ 95 โดยปริมาตร



รูปที่ ๖6 โครมาโทแกรมของผลิตภัณฑ์น้ำมัน ภาวะการทดลอง 330 องศาเซลเซียส ความดันไฮโดรเจนเริ่มต้น 4.93 เมกะพาสคัล เวลา 40 นาที สารละลายเอทานอลร้อยละ 95 โดยปริมาตร และใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาไอร์ออน (II) ซัลเฟต

ประวัติผู้เขียนวิทยานิพนธ์

นายเจตน์ ชุมภู เกิดวันที่ 22 กรกฎาคม พ.ศ. 2526 สำเร็จการศึกษาปริญญาตรี
วิทยาศาสตร์บัณฑิต ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยศรีนครินทรวิโรฒ ในปี
การศึกษา 2548 และเข้าศึกษาต่อในหลักสูตรวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต ภาควิชาเคมีเทคนิค คณะ
วิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย เมื่อ พ.ศ. 2549



สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย