

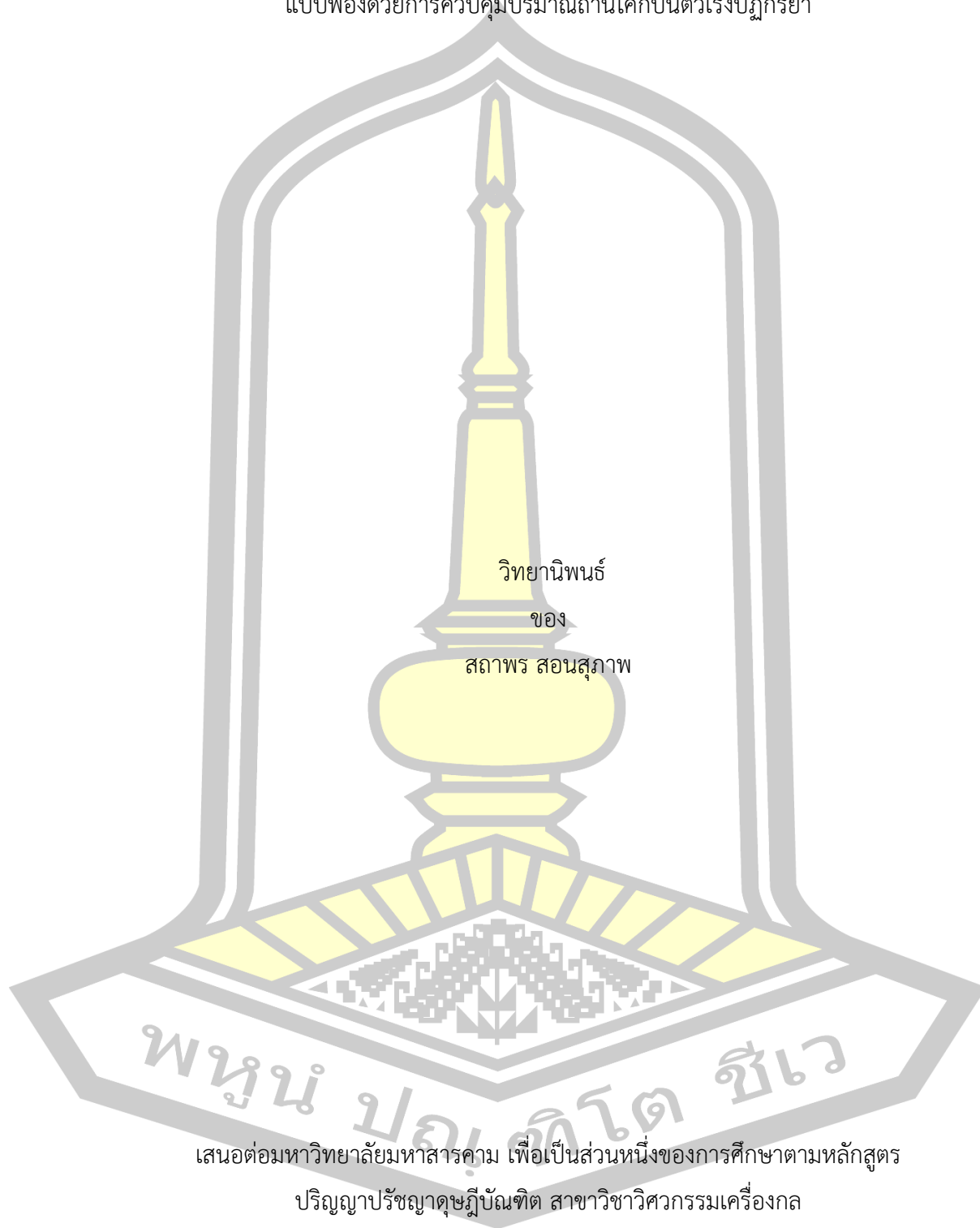
การผลิตไบโอดีเซลที่มีปริมาณออกซิเจนต่ำด้วยเครื่องปฏิกรณ์ไฟโรไลซิสแบบเร็วชนิดฟลูอิดไคด์เบด
แบบพองด้วยการควบคุมปริมาณถ่านโค้กบนตัวเร่งปฏิกิริยา

วิทยานิพนธ์
ของ
สถาพร สอนสุภาพ

เสนอต่อมหาวิทยาลัยมหาสารคาม เพื่อเป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตร
ปริญญาปรัชญาดุษฎีบัณฑิต สาขาวิชาวิศวกรรมเครื่องกล
ธันวาคม 2566

ลิขสิทธิ์เป็นของมหาวิทยาลัยมหาสารคาม

การผลิตไบโอดีเซลที่มีปริมาณออกซิเจนต่ำด้วยเครื่องปฏิกรณ์ไพโรไลซิสแบบเร็วชนิดฟลูอิดไคด์เบด
แบบฟองด้วยการควบคุมปริมาณถ่านโค้กบนตัวเร่งปฏิกิริยา

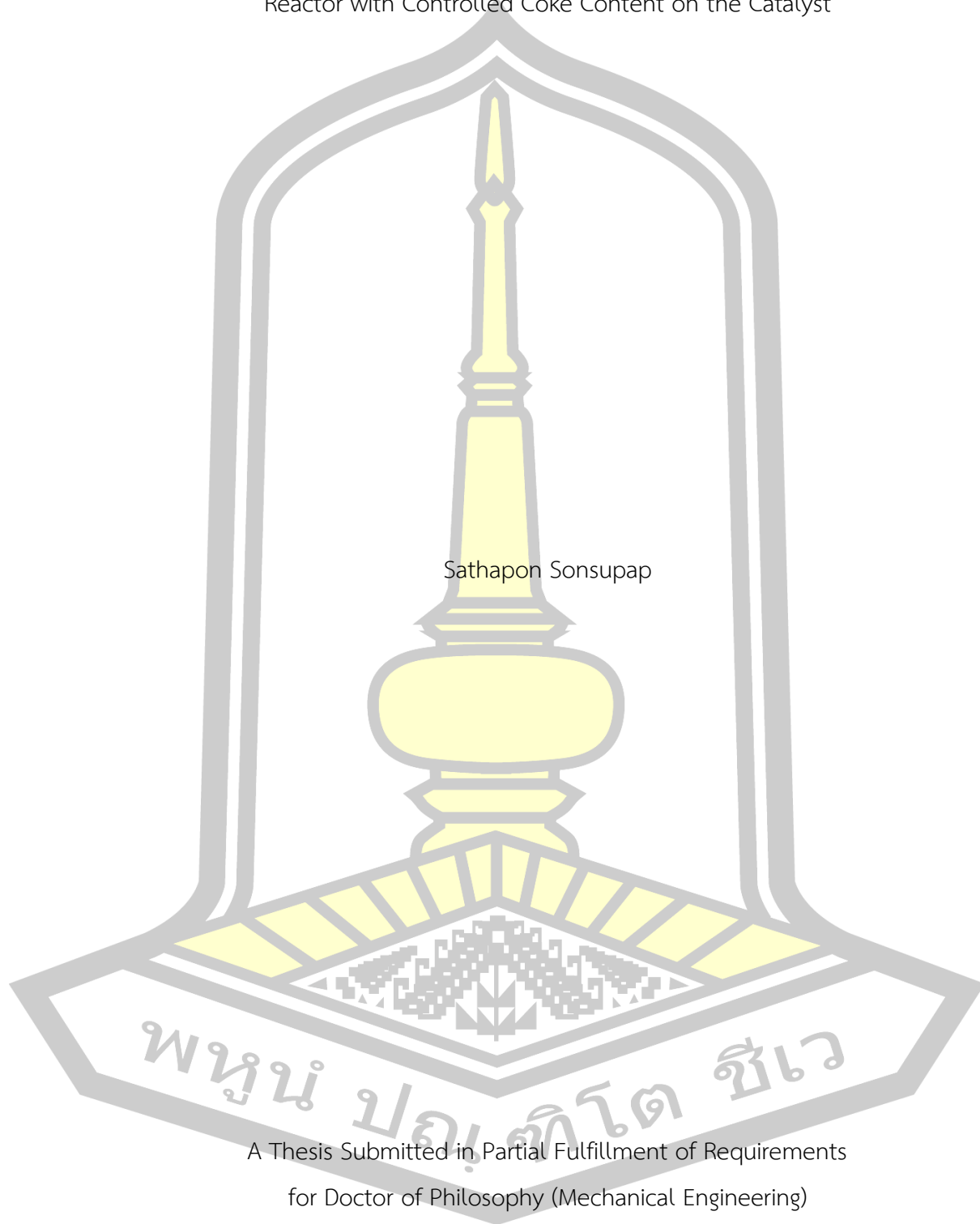


ธันวาคม 2566

ลิขสิทธิ์เป็นของมหาวิทยาลัยมหาสารคาม

Production of Deeply Deoxygenated Bio-oil by Bubbling Fluidised-Bed Fast Pyrolysis
Reactor with Controlled Coke Content on the Catalyst

Sathapon Sonsupap



A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of Requirements
for Doctor of Philosophy (Mechanical Engineering)

December 2023

Copyright of Mahasarakham University



คณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์ ได้พิจารณาวิทยานิพนธ์ของนายสถาพร สอนสุภาพ
แล้วเห็นสมควรรับเป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาปรัชญาดุษฎีบัณฑิต สาขาวิชา
วิศวกรรมเครื่องกล ของมหาวิทยาลัยมหาสารคาม

คณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์

.....ประธานกรรมการ

(ดร. นวรงค์ ชลคุป)

.....อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก

(รศ. ดร. อติศักดิ์ ปัตติยะ)

.....กรรมการ

(ผศ. ดร. ธวัฒน์ชัย คุณะโคตร)

.....กรรมการ

(รศ. ดร. ยศฐา ศรีเทพ)

.....กรรมการ

(ผศ. ดร. นรินทร์ ศิริวรรณ)

มหาวิทยาลัยขอนแก่นให้รับวิทยานิพนธ์ฉบับนี้ เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตร
ปริญญา ปรัชญาดุษฎีบัณฑิต สาขาวิชาวิศวกรรมเครื่องกล ของมหาวิทยาลัยมหาสารคาม

.....
(รศ. ดร. เกียรติศักดิ์ ศรีประทีป)

คณบดีคณะวิศวกรรมศาสตร์

.....
(รศ. ดร. กริสน์ ชัยมูล)

คณบดีบัณฑิตวิทยาลัย

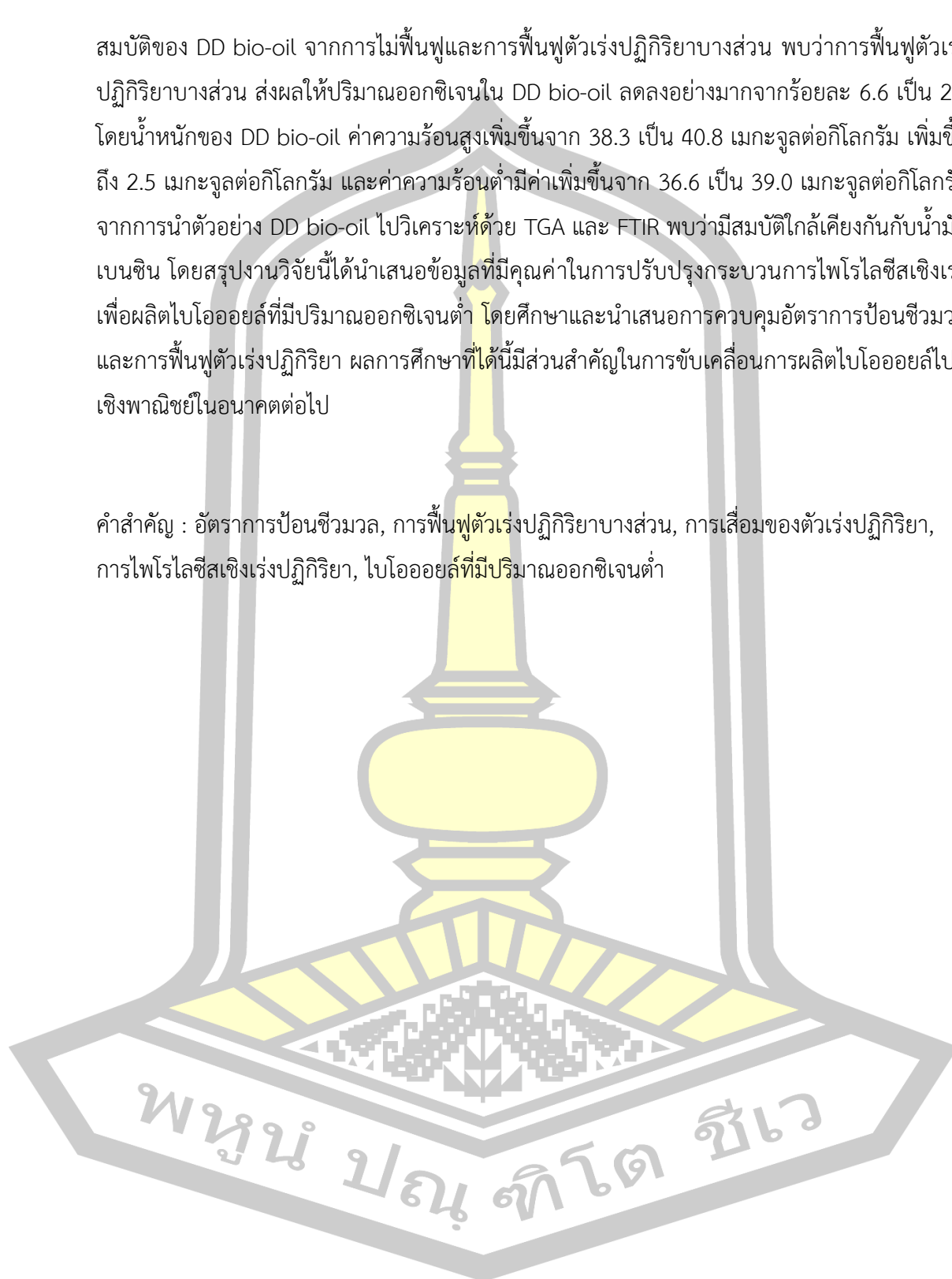
ชื่อเรื่อง	การผลิตไบโอออยล์ที่มีปริมาณออกซิเจนต่ำด้วยเครื่องปฏิกรณ์ไฟโรไลซิสแบบเร็วชนิดฟลูอิด์เบดแบบพองด้วยการควบคุมปริมาณถ่านโค้กบนตัวเร่งปฏิกิริยา		
ผู้วิจัย	สถาพร สอนสุภาพ		
อาจารย์ที่ปรึกษา	รองศาสตราจารย์ ดร. อติศักดิ์ ปัตติยะ		
ปริญญา	ปรัชญาดุษฎีบัณฑิต	สาขาวิชา	วิศวกรรมเครื่องกล
มหาวิทยาลัย	มหาวิทยาลัยมหาสารคาม	ปีที่พิมพ์	2566

บทคัดย่อ

การไฟโรไลซิสเชิงเร่งปฏิกิริยามีการศึกษามาไม่น้อยกว่าห้าสิบปี มีการเผยแพร่งานวิจัยมากกว่าสี่หมื่นฉบับ ถึงกระนั้นก็ตาม การผลิตไบโอออยล์ที่มีปริมาณออกซิเจนต่ำ (deeply deoxygenated bio-oil, DD bio-oil) ที่มีปริมาณเพียงพอสำหรับนำไปวิเคราะห์สมบัติเบื้องต้นที่ประมาณ 5 มิลลิตร หรือที่สามารถมองเห็นเป็นของเหลวได้ยังเป็นเรื่องยาก และมีความซับซ้อนจึงทำให้ยากต่อการพัฒนาในเชิงพาณิชย์ ในการใช้งานตัวเร่งปฏิกิริยามีอุปสรรคที่หลีกเลี่ยงไม่ได้คือ ตัวเร่งปฏิกิริยาเสื่อมสภาพอย่างรวดเร็วจากการสะสมของถ่านโค้ก สำหรับการสะสมของถ่านโค้กอาจไม่ใช่ข้อเสียเสมอไปหากทำความเข้าใจ และควบคุมปริมาณถ่านโค้กในตัวเร่งปฏิกิริยาให้มีความเหมาะสมต่อกระบวนการผลิตไบโอออยล์ที่มีปริมาณออกซิเจนต่ำ วิธีที่ใช้ในงานวิจัยนี้จึงแบ่งออกเป็น 2 ส่วน ได้แก่ การควบคุมอัตราการป้อนชีวมวลแบบคงที่และแบบผันแปร และการฟื้นฟูตัวเร่งปฏิกิริยาบางส่วน โดยส่วนแรกศึกษาผลของอัตราการป้อนชีวมวลแบบคงที่และแบบผันแปรต่อปริมาณผลได้และสมบัติของผลิตภัณฑ์ การทดลองกระบวนการไฟโรไลซิสชีวมวลแบบเร็วโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา ZSM-5 ร่วมกับการควบคุมอัตราการป้อนชีวมวลแบบคงที่และแบบผันแปร ใช้อัตราการป้อนชีวมวลอยู่ในช่วงจาก 60 ถึง 240 กรัมต่อชั่วโมง สามารถผลิต DD bio-oil ที่มีปริมาณผลได้ระหว่างร้อยละ 3.1-4.0 โดยน้ำหนักของชีวมวลฐานแห้ง มีเพียงอัตราการป้อนชีวมวลคงที่ที่ 60 กรัมต่อชั่วโมง เท่านั้นที่ผลิต DD bio-oil ที่มีปริมาณผลได้น้อยที่สุดที่ร้อยละ 2.1 โดยน้ำหนักของชีวมวลฐานแห้ง ทั้งอัตราการป้อนชีวมวลแบบคงที่และแบบผันแปรไม่ส่งผลอย่างมีนัยสำคัญต่อการผลิต DD bio-oil ส่วนที่ 2 เป็นการศึกษาการฟื้นฟูตัวเร่งปฏิกิริยาบางส่วน ปริมาณถ่านโค้กที่สะสมที่ตัวเร่งปฏิกิริยาสามารถแบ่งได้เป็น 3 ช่วง ได้แก่ ร้อยละ 1-2 2-4 และ 4-5.3 โดยน้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยา พบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีปริมาณถ่านโค้กประมาณร้อยละ 2-4 โดยน้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยา สามารถการผลิต DD bio-oil ที่มีปริมาณมากที่สุดที่ร้อยละ 3.9 โดยน้ำหนักชีวมวลฐานแห้ง ดังนั้นจึงฟื้นฟูตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านการใช้งานแล้วที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส 18 นาที เพื่อให้ตัวเร่งปฏิกิริยาเหลือปริมาณถ่านโค้กประมาณร้อยละ 2 โดยน้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยา เมื่อเทียบ

สมบัติของ DD bio-oil จากการไม่พ่นฟูและการพ่นฟูตัวเร่งปฏิกิริยาบางส่วน พบว่าการพ่นฟูตัวเร่งปฏิกิริยาบางส่วน ส่งผลให้ปริมาณออกซิเจนใน DD bio-oil ลดลงอย่างมากจากร้อยละ 6.6 เป็น 2.1 โดยน้ำหนักของ DD bio-oil ค่าความร้อนสูงเพิ่มขึ้นจาก 38.3 เป็น 40.8 เมกะจูลต่อกิโลกรัม เพิ่มขึ้นถึง 2.5 เมกะจูลต่อกิโลกรัม และค่าความร้อนต่ำมีค่าเพิ่มขึ้นจาก 36.6 เป็น 39.0 เมกะจูลต่อกิโลกรัม จากการนำตัวอย่าง DD bio-oil ไปวิเคราะห์ด้วย TGA และ FTIR พบว่ามีสมบัติใกล้เคียงกันกับน้ำมันเบนซิน โดยสรุปงานวิจัยนี้ได้นำเสนอข้อมูลที่มีคุณค่าในการปรับปรุงกระบวนการไพโรไลซิสเชิงเร่งเพื่อผลิตไบโอออยล์ที่มีปริมาณออกซิเจนต่ำ โดยศึกษาและนำเสนอการควบคุมอัตราการป้อนชีวมวลและการพ่นฟูตัวเร่งปฏิกิริยา ผลการศึกษาที่ได้นี้มีส่วนสำคัญในการขับเคลื่อนการผลิตไบโอออยล์ไปสู่เชิงพาณิชย์ในอนาคตต่อไป

คำสำคัญ : อัตราการป้อนชีวมวล, การพ่นฟูตัวเร่งปฏิกิริยาบางส่วน, การเสื่อมของตัวเร่งปฏิกิริยา, การไพโรไลซิสเชิงเร่งปฏิกิริยา, ไบโอออยล์ที่มีปริมาณออกซิเจนต่ำ



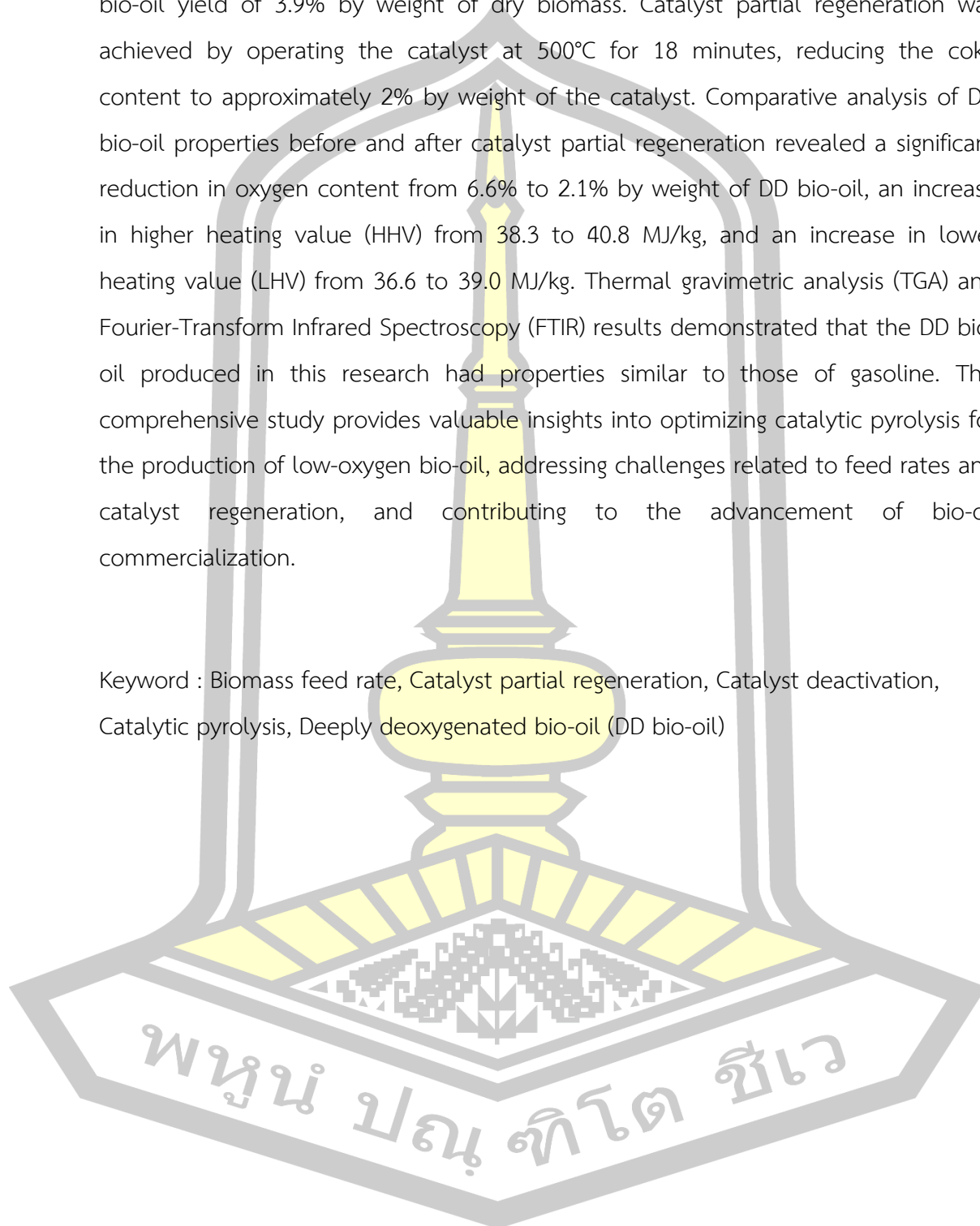
TITLE	Production of Deeply Deoxygenated Bio-oil by Bubbling Fluidised-Bed Fast Pyrolysis Reactor with Controlled Coke Content on the Catalyst		
AUTHOR	Sathapon Sonsupap		
ADVISORS	Associate Professor Adisak Pattiya , Ph.D.		
DEGREE	Doctor of Philosophy	MAJOR	Mechanical Engineering
UNIVERSITY	Maharakham University	YEAR	2023

ABSTRACT

Catalytic pyrolysis has been the subject of study for over fifty years, with the publication of more than forty thousand research papers. Despite this extensive research, the production of deeply deoxygenated bio-oil (DD bio-oil) in quantities suitable for preliminary analysis, around 5 milliliters or visually detectable as a liquid, remains challenging and complex, posing difficulties for commercial development. An unavoidable hindrance in the application of catalytic pyrolysis is the rapid catalyst deactivation due to the accumulation of coke deposits. While coke accumulation might not be inherently disadvantageous if understood and controlled, managing the quantity of coke in the reaction system to suitably produce low-oxygen DD bio-oil presents a formidable challenge. This research is bifurcated into two main sections: the control of the biomass feed rate, both constant and variable, and the partial regeneration of the catalyst. The first part investigated the impact of constant and variable biomass feed rates on the product yield and properties in fast pyrolysis using the ZSM-5 catalyst. With biomass feed rates ranging from 60 to 240 grams per hour, DD bio-oil with yields between 3.1% and 4.0% (by weight of dry biomass) was produced, with the lowest yield observed at a constant feed rate of 60 grams per hour, resulting in 2.1 % DD bio-oil yield. Importantly, both constant and variable feed rates did not significantly influence the DD bio-oil properties. In the second part, the catalyst partial regeneration process was explored, categorizing the accumulated coke in three ranges: 1-2%, 2-4%, and 4-5.3% by weight of the catalyst. The catalyst

with an approximate coke content of 2-4% by weight demonstrated the highest DD bio-oil yield of 3.9% by weight of dry biomass. Catalyst partial regeneration was achieved by operating the catalyst at 500°C for 18 minutes, reducing the coke content to approximately 2% by weight of the catalyst. Comparative analysis of DD bio-oil properties before and after catalyst partial regeneration revealed a significant reduction in oxygen content from 6.6% to 2.1% by weight of DD bio-oil, an increase in higher heating value (HHV) from 38.3 to 40.8 MJ/kg, and an increase in lower heating value (LHV) from 36.6 to 39.0 MJ/kg. Thermal gravimetric analysis (TGA) and Fourier-Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) results demonstrated that the DD bio-oil produced in this research had properties similar to those of gasoline. This comprehensive study provides valuable insights into optimizing catalytic pyrolysis for the production of low-oxygen bio-oil, addressing challenges related to feed rates and catalyst regeneration, and contributing to the advancement of bio-oil commercialization.

Keyword : Biomass feed rate, Catalyst partial regeneration, Catalyst deactivation, Catalytic pyrolysis, Deeply deoxygenated bio-oil (DD bio-oil)



กิตติกรรมประกาศ

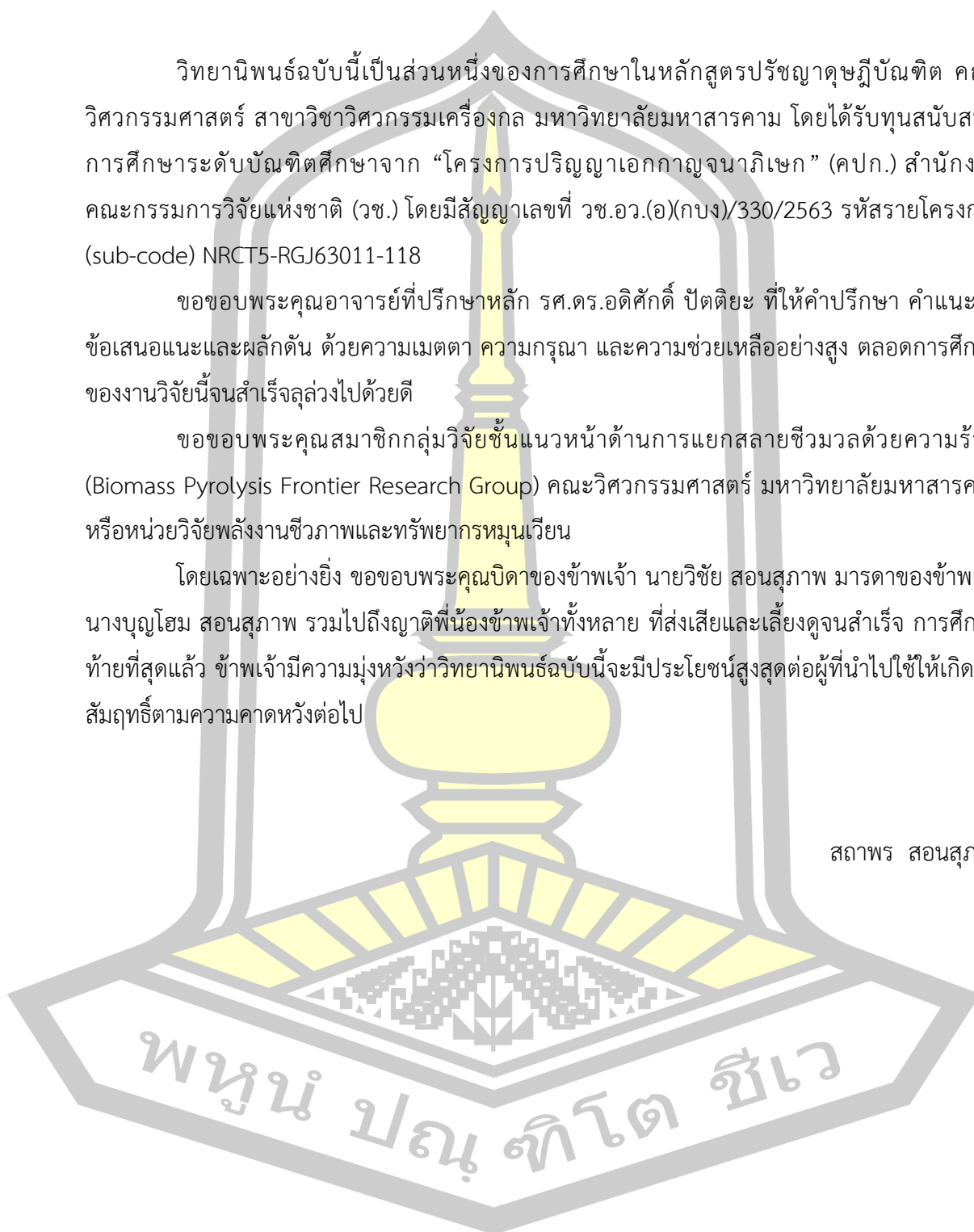
วิทยานิพนธ์ฉบับนี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาในหลักสูตรปรัชญาดุษฎีบัณฑิต คณะวิศวกรรมศาสตร์ สาขาวิชาวิศวกรรมเครื่องกล มหาวิทยาลัยมหาสารคาม โดยได้รับทุนสนับสนุน การศึกษาระดับบัณฑิตศึกษาจาก “โครงการปริญญาเอกกาญจนาภิเษก” (คปก.) สำนักงาน คณะกรรมการวิจัยแห่งชาติ (วช.) โดยมีสัญญาเลขที่ วช.อว.(อ)(กบง)/330/2563 รหัสรายโครงการ (sub-code) NRCT5-RGJ63011-118

ขอขอบพระคุณอาจารย์ที่ปรึกษาหลัก รศ.ดร.อดิศักดิ์ ปัตติยะ ที่ให้คำปรึกษา คำแนะนำ ข้อเสนอแนะและผลักดัน ด้วยความเมตตา ความกรุณา และความช่วยเหลืออย่างสูง ตลอดการศึกษา ของงานวิจัยนี้จนสำเร็จลุล่วงไปด้วยดี

ขอขอบพระคุณสมาชิกกลุ่มวิจัยขั้นแนวหน้าด้านการแยกสลายชีวมวลด้วยความร้อน (Biomass Pyrolysis Frontier Research Group) คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยมหาสารคาม หรือหน่วยวิจัยพลังงานชีวภาพและทรัพยากรหมุนเวียน

โดยเฉพาะอย่างยิ่ง ขอขอบพระคุณบิดาของข้าพเจ้า นายวิชัย สอนสุภาพ มารดาของข้าพเจ้า นางบุญโฮม สอนสุภาพ รวมไปถึงญาติพี่น้องข้าพเจ้าทั้งหลาย ที่เสียสละและเลี้ยงดูจนสำเร็จ การศึกษา ท้ายที่สุดแล้ว ข้าพเจ้ามีความมุ่งหวังว่าวิทยานิพนธ์ฉบับนี้จะมีประโยชน์สูงสุดต่อผู้ที่นำไปใช้ให้เกิดผล สัมฤทธิ์ตามความคาดหวังต่อไป

สถาพร สอนสุภาพ



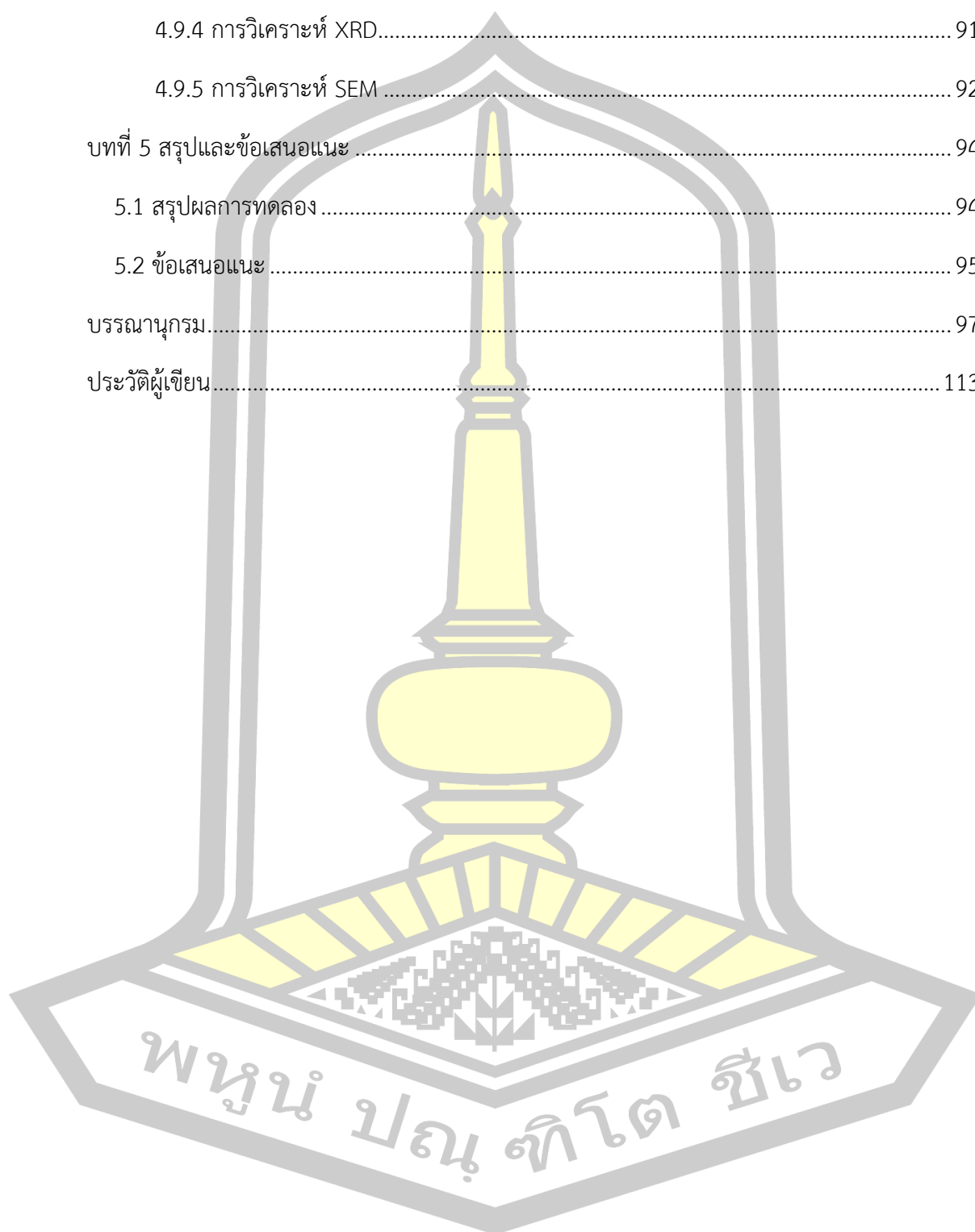
สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย.....	ง
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ.....	ฉ
กิตติกรรมประกาศ.....	ช
สารบัญ.....	ฌ
สารบัญตาราง.....	ฐ
สารบัญภาพประกอบ.....	ท
บทที่ 1 บทนำ	1
1.1 ที่มาและความสำคัญ.....	1
1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย	5
1.3 ขอบเขตของงานวิจัย.....	5
1.3.1 ตัวแปรต้น.....	5
1.3.2 ตัวแปรตาม.....	6
1.3.3 ตัวแปรควบคุม.....	6
1.4 ประโยชน์ที่ได้รับ.....	6
1.5 สถานที่ทำวิจัย	7
บทที่ 2 เอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง	8
2.1 ชีวประวัติ.....	8
2.2 กระบวนการไฟโรไลซิส	9
2.2.1 อุปกรณ์พื้นฐานของกระบวนการไฟโรไลซิสแบบเร็ว.....	10
2.2.2 สมบัติของไบโอออยล์.....	12
2.3 ตัวเร่งปฏิกิริยา	12

2.4 การเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา.....	15
2.5 ปริมาณออกซิเจนในไบโอออยล์.....	19
2.6 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	21
บทที่ 3 วิธีการดำเนินการวิจัย	26
3.1 การเตรียมชีวมวล.....	26
3.2 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา.....	28
3.3 อุปกรณ์และขั้นตอนการทดลอง	29
3.4 วิธีการฟื้นฟูตัวเร่งปฏิกิริยาบางส่วน.....	30
3.5 แผนการทดลอง	31
3.5.1 วิธีการทดลองอัตราการป้อนชีวมวลแบบคงที่และแบบผันแปร.....	38
3.5.2 ผลของการไม่ฟื้นฟูและฟื้นฟูตัวเร่งปฏิกิริยาบางส่วน.....	39
3.6 การคำนวณปริมาณผลได้เชิงมวลของผลิตภัณฑ์.....	40
3.7 การวิเคราะห์สมบัติของวัตถุดิบและผลิตภัณฑ์.....	41
3.7.1 การวิเคราะห์แบบประมาณ.....	41
3.7.1.1 ปริมาณความชื้น.....	42
3.7.1.2 ปริมาณสารระเหย.....	43
3.7.1.3 ปริมาณเถ้า.....	44
3.7.1.4 ปริมาณคาร์บอนคงที่.....	44
3.7.2 การวิเคราะห์แบบแยกธาตุ.....	44
3.7.3 การวิเคราะห์ค่าความร้อน	45
3.7.4 การวิเคราะห์องค์ประกอบแก๊ส.....	45
3.7.5 การวิเคราะห์การเปลี่ยนแปลงน้ำหนักโดยอาศัยคุณสมบัติทางความร้อน	46
3.7.6 การวิเคราะห์โครงสร้างผลึก.....	49
3.7.7 การวิเคราะห์พื้นที่ผิวและปริมาตรรูพรุน	49

3.7.8 การวิเคราะห์ด้วยเทคนิคฟูเรียร์ทรานส์ฟอร์มอินฟราเรดสเปกโตรสโกปี.....	50
3.7.9 การถ่ายภาพด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดและการวิเคราะห์องค์ประกอบของธาตุ.....	51
3.7.10 การวิเคราะห์ปริมาณน้ำ.....	52
บทที่ 4 ผลและอภิปรายการทดลอง	54
4.1 สมบัติพื้นฐานของชีวมวล	54
4.2 การไพโรไลซิสแบบไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา.....	56
4.3 ผลของอัตราการป้อนชีวมวลแบบคงที่และแบบผันแปรโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา.....	59
4.3.1 ผลของอัตราการป้อนชีวมวลแบบคงที่โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา	59
4.3.2 ผลของอัตราการป้อนชีวมวลแบบผันแปรโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา	59
4.3.3 ความสัมพันธ์ของตัวแปรต่าง ๆ สำหรับอัตราการป้อนชีวมวลแบบคงที่และแบบผันแปรโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา.....	60
4.4 ความสัมพันธ์ของปริมาณถ่านโค้กกับปริมาณชีวมวลที่ใช้	63
4.5 ความสัมพันธ์ของปริมาณถ่านโค้กกับปริมาณผลได้ของ DD bio-oil.....	64
4.6 ผลของการฟื้นฟูตัวเร่งปฏิกิริยาบางส่วน.....	68
4.7 การวิเคราะห์สมบัติของ DD bio-oil	72
4.7.1 องค์ประกอบธาตุและค่าความร้อน	72
4.7.2 ปริมาณผลได้เชิงพลังงาน.....	73
4.7.3 การวิเคราะห์ TGA.....	74
4.7.4 การวิเคราะห์ FTIR	77
4.8 การวิเคราะห์องค์ประกอบแก๊สด้วยเทคนิค GC.....	81
4.9 สมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยา.....	84
4.9.1 การวิเคราะห์ TGA.....	85
4.9.2 การวิเคราะห์ปริมาณคาร์บอนและพื้นที่ผิว	88

4.9.3 การวิเคราะห์ FTIR	89
4.9.4 การวิเคราะห์ XRD.....	91
4.9.5 การวิเคราะห์ SEM	92
บทที่ 5 สรุปและข้อเสนอแนะ	94
5.1 สรุปผลการทดลอง	94
5.2 ข้อเสนอแนะ	95
บรรณานุกรม.....	97
ประวัติผู้เขียน.....	113



สารบัญตาราง

หน้า

ตาราง 1 สมบัติของไบโอออยล์ที่ผ่านเกณฑ์มาตรฐานของ ASTM D7544-12	12
ตาราง 2 ปริมาณออกซิเจนในไบโอออยล์จากเครื่องปฏิกรณ์เร่งปฏิกิริยานอกแหล่งกำเนิด	20
ตาราง 3 แผนการทดลองของอัตราการป้อนชีวมวลแบบคงที่และแบบผันแปรโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา	39
ตาราง 4 แผนการทดลองสำหรับผลของการไม่ฟื้นฟูและฟื้นฟูตัวเร่งปฏิกิริยาบางส่วน	40
ตาราง 5 สมบัติพื้นฐานของไม้กระถินยักษ์	54
ตาราง 6 ปริมาณผลได้และปริมาณน้ำของผลิตภัณฑ์สำหรับการไพโรไลซิสแบบไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา	57
ตาราง 7 องค์ประกอบธาตุของกากคาร์บอนจากไบโอออยล์เฟสหนัก	58
ตาราง 8 ผลของอัตราการป้อนชีวมวลแบบคงที่และแบบผันแปรโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา	60
ตาราง 9 ความสัมพันธ์ของตัวแปรต่าง ๆ สำหรับอัตราการป้อนชีวมวลแบบผันแปรและอัตราการป้อนคงที่	62
ตาราง 10 การตีความหมายของความสัมพันธ์	63
ตาราง 11 สภาพที่ใช้ในการฟื้นฟูตัวเร่งปฏิกิริยา	66
ตาราง 12 ผลของการไม่ฟื้นฟูและฟื้นฟูตัวเร่งปฏิกิริยาบางส่วนต่อองค์ประกอบของธาตุและค่าความร้อน	73
ตาราง 13 ผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการกลั่นลำดับส่วนของน้ำมันปิโตรเลียม	75
ตาราง 14 ปริมาตรรูพรุนและพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา ZSM-5	89

พูน ปณ จิต ชีวะ

สารบัญภาพประกอบ

	หน้า
ภาพประกอบ 1 ไม้มะกอกยักษ์.....	9
ภาพประกอบ 2 วิธีของปฏิกิริยาสำหรับกระบวนการไพโรไลซิสแบบเร็วเชิงเร่งปฏิกิริยาโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์.....	13
ภาพประกอบ 3 โดโลไมต์.....	14
ภาพประกอบ 4 เวอร์มิคูไลต์.....	15
ภาพประกอบ 5 ลักษณะตัวเร่งปฏิกิริยา ZSM-5 ก) ก่อนการใช้งาน และ ข) หลังการใช้งาน	16
ภาพประกอบ 6 การเกิดไค้ระหว่างการแปรรูป $C_nH_mO_k$	16
ภาพประกอบ 7 แบบจำลองตัวเร่งปฏิกิริยา.....	17
ภาพประกอบ 8 ลักษณะการสะสมของถ่านโค้กบนตัวเร่งปฏิกิริยา.....	18
ภาพประกอบ 9 ลักษณะการเกิดถ่านโค้กภายในเครื่องปฏิกรณ์เร่งปฏิกิริยา.....	19
ภาพประกอบ 10 ไม้มะกอกยักษ์.....	26
ภาพประกอบ 11 เครื่องสับ.....	27
ภาพประกอบ 12 เครื่องคัดขนาดชีวมวล.....	27
ภาพประกอบ 13 ไม้มะกอกยักษ์ขนาด 0.212-0.600 มิลลิเมตร	28
ภาพประกอบ 14 ตัวเร่งปฏิกิริยา ZSM-5.....	28
ภาพประกอบ 15 แผนภาพเครื่องปฏิกรณ์ฟลูอิดซ์เบดแบบพอง.....	30
ภาพประกอบ 16 การฟื้นฟูตัวเร่งปฏิกิริยาบางส่วน.....	31
ภาพประกอบ 17 ถังป้อนชีวมวล.....	32
ภาพประกอบ 18 Arduino UNO R3.....	32
ภาพประกอบ 19 เซอร์โวมอเตอร์ รุ่น MG995.....	32
ภาพประกอบ 20 ฐานเซอร์โวมอเตอร์จากเครื่องพิมพ์ 3 มิติ	33

ภาพประกอบ 21 แผนภาพการควบคุมอัตราการป้อนชีวมวล.....	33
ภาพประกอบ 22 ผังงานของอัตราการป้อนชีวมวลแบบคงที่.....	34
ภาพประกอบ 23 ผลของมุมเซอร์โวมอเตอร์ต่ออัตราการป้อนชีวมวล.....	35
ภาพประกอบ 24 ผังงานของอัตราการป้อนชีวมวลแบบผันแปร.....	36
ภาพประกอบ 25 ลักษณะหน้าต่างของโปรแกรม Arduino IDE ขณะทำงานเมื่อควบคุมอัตราการป้อน ชีวมวลแบบผันแปร.....	38
ภาพประกอบ 26 เตาอบ	42
ภาพประกอบ 27 ภาชนะทำแห้ง.....	43
ภาพประกอบ 28 เตาเผา	43
ภาพประกอบ 29 เครื่องวิเคราะห์หาปริมาณธาตุ	45
ภาพประกอบ 30 เครื่องวิเคราะห์องค์ประกอบแก๊ส.....	46
ภาพประกอบ 31 ไชริงค์ฉีดแก๊สขนาด 2.5 มิลลิเมตร	46
ภาพประกอบ 32 เครื่อง Mini TGA.....	47
ภาพประกอบ 33 Arduino Mega 2650	47
ภาพประกอบ 34 โหลดเซลล์ขนาด 500 กรัม ยี่ห้อ UNIPULSE รุ่น PW4M – 500G.....	47
ภาพประกอบ 35 โมดูล HX711 high-precision 24-bit weighing scale A/D adapter amplifier load cell weight sensor	48
ภาพประกอบ 36 West 6100+ Digital Temperature Controller.....	48
ภาพประกอบ 37 หน้าต่างโปรแกรม Mini TGA.....	48
ภาพประกอบ 38 เครื่อง X-RAY DIFFRACTION (XRD) รุ่น D8 ADVANCE Bruker.....	49
ภาพประกอบ 39 TriStar II Plus.....	50
ภาพประกอบ 40 เครื่อง PerkinElmer Spotlight 200i/400 FT-IR	51
ภาพประกอบ 41 เครื่อง Hitachi TM4000Plus.....	52
ภาพประกอบ 42 เครื่องวัดปริมาณน้ำยี่ห้อ Mettler Toledo รุ่น V20.....	53

ภาพประกอบ 43 การวิเคราะห์การเปลี่ยนแปลงน้ำหนักของไม้กระถินยักษ์โดยอาศัยคุณสมบัติทางความร้อนและอัตราการเปลี่ยนแปลงมวลเมื่อเทียบกับอุณหภูมิ	55
ภาพประกอบ 44 ไบโอดีเซล ก) เฟสหนัก ข) เฟสที่เป็นน้ำ	57
ภาพประกอบ 45 TGA และ DTG ของไบโอดีเซลเฟสหนัก	58
ภาพประกอบ 46 กากคาร์บอนจากไบโอดีเซลเฟสหนัก	58
ภาพประกอบ 47 ความสัมพันธ์ของปริมาณถ่านโค้กกับปริมาณชีวมวลที่ใช้	64
ภาพประกอบ 48 ความสัมพันธ์ของปริมาณถ่านโค้กกับปริมาณผลได้ของ DD bio-oil	65
ภาพประกอบ 49 ความสัมพันธ์ของการกำจัดถ่านโค้กกับความเข้มข้นของออกซิเจนที่เวลาในการฟื้นฟูตัวเร่งปฏิกิริยา 10 นาที	67
ภาพประกอบ 50 ความสัมพันธ์ของการกำจัดถ่านโค้กกับเวลาที่ใช้ในการฟื้นฟูตัวเร่งปฏิกิริยาที่ความเข้มข้นของออกซิเจนร้อยละ 9	68
ภาพประกอบ 51 ปริมาณถ่านโค้กต่อ เวลา ปริมาณชีวมวล และอัตราส่วนตัวเร่งปฏิกิริยาต่อชีวมวลสำหรับการทดลองที่มีการฟื้นฟูตัวเร่งปฏิกิริยาบางส่วน	69
ภาพประกอบ 52 ผลของปริมาณผลได้เชิงมวลของ DD bio-oil ต่อ Loop การทดลอง	70
ภาพประกอบ 53 ลักษณะของ DD bio-oil ที่ผลิตจากการไพโรไลซิสเชิงเร่งปฏิกิริยาโดยการฟื้นฟูตัวเร่งปฏิกิริยาบางส่วน	71
ภาพประกอบ 54 ความสัมพันธ์ของ Loop ในการฟื้นฟูตัวเร่งปฏิกิริยาบางส่วนกับปริมาณผลได้ของ DD bio-oil	72
ภาพประกอบ 55 ความสัมพันธ์ของปริมาณผลได้เชิงพลังงานของ DD bio-oil กับ Loop ของการทดลอง	74
ภาพประกอบ 56 TGA ของ gasoline DD bio-oil และ diesel	77
ภาพประกอบ 57 อินฟราเรดสเปกตรัมของ DD bio-oil ที่ได้จากการไพโรไลซิสเชิงเร่งปฏิกิริยา โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบไม่ฟื้นฟูและฟื้นฟูตัวเร่งปฏิกิริยาบางส่วน	78
ภาพประกอบ 58 อินฟราเรดสเปกตรัมของ DD bio-oil ที่ได้จากการไพโรไลซิสเชิงเร่งปฏิกิริยาโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบไม่ฟื้นฟูและฟื้นฟูตัวเร่งปฏิกิริยาบางส่วน ที่ความยาวคลื่น $600-850\text{ cm}^{-1}$	79

ภาพประกอบ 59 อินฟราเรดสเปกตรัมของ DD bio-oil ที่ได้จากการไพโรไลซิสเชิงเร่งปฏิกิริยาโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบไม่พ่นฟูและพ่นฟูตัวเร่งปฏิกิริยาบางส่วน ที่ความยาวคลื่น $900-1800\text{ cm}^{-1}$	80
ภาพประกอบ 60 อินฟราเรดสเปกตรัมของ DD bio-oil ที่ได้จากการไพโรไลซิสเชิงเร่งปฏิกิริยาโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบไม่พ่นฟูและพ่นฟูตัวเร่งปฏิกิริยาบางส่วน ที่ความยาวคลื่น $2500-3200\text{ cm}^{-1}$...	80
ภาพประกอบ 61 อินฟราเรดสเปกตรัมของ DD bio-oil ที่ได้จากการไพโรไลซิสเชิงเร่งปฏิกิริยาโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบพ่นฟูตัวเร่งปฏิกิริยาบางส่วนกับน้ำมัน gasoline	81
ภาพประกอบ 62 ความสัมพันธ์ของปริมาณชีวมวลที่ใช้กับแก๊สมีเทน	82
ภาพประกอบ 63 ความสัมพันธ์ของปริมาณชีวมวลที่ใช้กับแก๊สอีเทน	83
ภาพประกอบ 64 ความสัมพันธ์ของปริมาณชีวมวลที่ใช้กับแก๊สเอทิลีน	83
ภาพประกอบ 65 ความสัมพันธ์ของปริมาณชีวมวลที่ใช้กับแก๊สโพรเพน	83
ภาพประกอบ 66 ความสัมพันธ์ของปริมาณชีวมวลที่ใช้กับแก๊สบิวเทน	84
ภาพประกอบ 67 ความสัมพันธ์ของปริมาณชีวมวลที่ใช้กับแก๊สเพนเทน	84
ภาพประกอบ 68 ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านการใช้งานแล้ว แยกเป็นสี ก) ขาว ข) เทา และค) ดำ	85
ภาพประกอบ 69 ลักษณะสีของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านการใช้งานและผ่านการพ่นฟูบางส่วน	85
ภาพประกอบ 70 TGA และ DTG ของตัวเร่งปฏิกิริยาใหม่	87
ภาพประกอบ 71 TGA และ DTG ของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านการใช้งานแล้ว	87
ภาพประกอบ 72 TGA และ DTG ของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านการใช้งานแล้วและผ่านการพ่นฟูบางส่วน	88
ภาพประกอบ 73 สเปกตรัมของตัวเร่งปฏิกิริยา ZSM-5	90
ภาพประกอบ 74 สเปกตรัมของตัวเร่งปฏิกิริยา ZSM-5 ที่ความยาวคลื่น $400-650\text{ cm}^{-1}$	90
ภาพประกอบ 75 สเปกตรัมของตัวเร่งปฏิกิริยา ZSM-5 ที่ความยาวคลื่น $900-1300\text{ cm}^{-1}$	91
ภาพประกอบ 76 รูปแบบ XRD ของตัวเร่งปฏิกิริยา ZSM-5	92
ภาพประกอบ 77 SEM ตัวเร่งปฏิกิริยา ก) Fresh ข) W-NonRe ค) G-NonRe จ) B-NonRe ง) W-Re ฉ) G-Re และ ช) B-Re	93
ภาพประกอบ 78 ชุดเร่งปฏิกิริยา 2 ชุด	96

บทที่ 1

บทนำ

1.1 ที่มาและความสำคัญ

ประเทศไทยทำเกษตรกรรมเป็นส่วนใหญ่จึงทำให้มีชีวมวลประเภทวัสดุเหลือใช้ทางการเกษตรในปริมาณมาก ประกอบกับการที่ประเทศไทยนำเข้าน้ำมันเชื้อเพลิงจากต่างประเทศเป็นหลัก ทำให้แนวคิดในการศึกษาค้นคว้าวิจัยการแปลงสภาพชีวมวลให้เป็นน้ำมันเชื้อเพลิงจึงเหมาะสมกับบริบทและสถานการณ์ในปัจจุบัน เป็นที่ทราบกันดีว่าชีวมวลสามารถนำมาใช้เป็นวัตถุดิบในการแปลงสภาพทางเคมีความร้อนให้เป็นเชื้อเพลิงเหลวที่เรียกว่าไบโอดีเซลได้ โดยนำชีวมวลมาผ่านกระบวนการที่เรียกว่า “ไพโรไลซิสแบบเร็ว (fast pyrolysis)” ปัจจุบันไบโอดีเซลมีการผลิตและใช้งานในเชิงอุตสาหกรรมหรือเชิงพาณิชย์ในต่างประเทศแล้ว แต่ในประเทศไทยยังอยู่ในขั้นตอนการศึกษาวิจัยและพัฒนากระบวนการ ไบโอดีเซลสามารถนำมาใช้เป็นเชื้อเพลิงในเครื่องยนต์เบนซินน้ำมันเตาเพื่อใช้ในการผลิตไฟฟ้าและความร้อน การผลิตไบโอดีเซลสามารถดำเนินการได้ด้วยเครื่องปฏิกรณ์ไพโรไลซิสหลายชนิด

ชนิดของเครื่องปฏิกรณ์ไพโรไลซิสสามารถแบ่งออกเป็น 2 ประเภท คือ เครื่องปฏิกรณ์ไพโรไลซิสชนิดแบบไม่ต่อเนื่องหรือแบบกะ เช่น เครื่องปฏิกรณ์ชนิดไมโคร (micro-pyrolyser) [1, 2] เครื่องปฏิกรณ์ชนิดเบดนิ่ง (fixed bed reactor) [3-7] อีกประเภทหนึ่งคือเครื่องปฏิกรณ์ไพโรไลซิสแบบต่อเนื่อง เช่น เครื่องปฏิกรณ์ชนิดสกรูคู่ (twin screw reactor) [8] เครื่องปฏิกรณ์ชนิดตกอิสระ (free fall reactor) [9-12] เครื่องปฏิกรณ์ชนิดฟลูอิดไคซ์เบดแบบหมุนวน (circulating fluidized-bed reactor) [13] และเครื่องปฏิกรณ์ชนิดฟลูอิดไคซ์เบดแบบฟอง (bubbling fluidized-bed reactor) [14-22] มีการยืนยันแล้วว่าเครื่องปฏิกรณ์ชนิดฟลูอิดไคซ์เบดแบบฟองสามารถผลิตไบโอดีเซลที่มีปริมาณออกซิเจนต่ำกว่าร้อยละ 10 ได้ [21, 22] (deeply deoxygenated bio-oil, DD bio-oil) ซึ่ง DD bio-oil ที่ผลิตได้สามารถมีปริมาณออกซิเจนน้อยที่สุดที่ร้อยละ 1 [21, 22] ดังนั้นเครื่องปฏิกรณ์ชนิดฟลูอิดไคซ์เบดแบบฟองจึงมีความน่าสนใจในการศึกษาเพื่อการผลิต DD bio-oil อีกทั้งยังเป็นเครื่องปฏิกรณ์แบบต่อเนื่องที่มีศักยภาพในการพัฒนาต่อยอดไปในระดับอุตสาหกรรมได้

ไบโอดีเซลที่ผลิตด้วยกระบวนการไพโรไลซิสแบบเร็วโดยไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยามีลักษณะเป็นสีดำ ความหนืดสูง ปริมาณน้ำสูง และปริมาณออกซิเจนสูง สมบัติเหล่านี้เป็นอุปสรรคและยากต่อการนำไบโอดีเซลไปใช้งาน เมื่อนำไบโอดีเซลไปเผาไหม้ก็เหลือกากคาร์บอน (carbonaceous residue) มีถึงปริมาณร้อยละ 15 โดยน้ำหนักฐานแห้ง [23] การนำไบโอดีเซลไปใช้กับเครื่องยนต์อาจทำให้เครื่องยนต์เสียหายจากกากคาร์บอนได้ ดังนั้นการผลิตไบโอดีเซลเพื่อเป็นเชื้อเพลิงเหลวที่ใช้ในภาค

ขนส่งจึงจำเป็นต้องมีการพัฒนากระบวนการ ซึ่งสามารถทำได้โดยการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา (catalyst) เข้าไปในกระบวนการเพื่อปรับเปลี่ยนโครงสร้างทางเคมีของผลิตภัณฑ์ ตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นบริเวณที่ไอไพโรไลซิส (pyrolysis vapors) ที่เกิดจากกระบวนการไพโรไลซิสแบบเร็วทำการเร่งปฏิกิริยา ตัวเร่งปฏิกิริยาประกอบด้วย 2 ส่วน คือ โครงสร้าง (support) และบริเวณเร่งปฏิกิริยา (active site) [24] โดยทั่วไปบริเวณเร่งปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นกรด [25-28] หรืออาจเป็นโลหะก็ได้ [29-31] การใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาในกระบวนการไพโรไลซิสแบบเร็วมีความท้าทายคือ ตัวเร่งปฏิกิริยาเสื่อมสภาพอย่างรวดเร็วเนื่องจากการสะสมของถ่านโค้ก ซึ่งเป็นสิ่งที่หลีกเลี่ยงไม่ได้ ถ่านโค้ก (coke) คือ คาร์บอนที่เกิดจากการสลายตัวทางความร้อนของวัตถุดิบที่ผ่านกระบวนการไพโรไลซิส ดังสมการ $C_nH_mO_k \rightarrow C_\alpha + H + CO + CO_2 + C_\beta H_\beta + C_xH_yO_z$ คาร์บอนจากวัตถุดิบหลังจากผ่านกระบวนการบางตัวก็จับกับคาร์บอนได้เป็น C_α หรือถ่านโค้ก บางตัวจับกับออกซิเจนได้เป็นคาร์บอนมอนอกไซด์ (CO) และคาร์บอนไดออกไซด์ (CO₂) บางตัวจับกับไฮโดรเจนได้เป็นไฮโดรคาร์บอน (hydrocarbon) ซึ่งเป็นสิ่งที่ต้องการของกระบวนการไพโรไลซิส และบางตัวจับกับไฮโดรเจนและออกซิเจนเกิดเป็นไฮโดรคาร์บอนที่มีออกซิเจน (oxygenated hydrocarbon) [32, 33]

การสะสมของถ่านโค้กเกิดขึ้นที่บริเวณเร่งปฏิกิริยาเริ่มจากการดูดซับทางเคมีอย่างรุนแรงในรูปแบบโมโนเลเยอร์ (การสร้างคาร์ไบด์) หรือการดูดซับทางกายภาพในหลายชั้น ซึ่งถ่านโค้กจะไปขัดขวางการเข้าถึงบริเวณเร่งปฏิกิริยา การครอบคลุมทั้งหมด (การทอหุ้ม) ของพื้นที่บริเวณเร่งปฏิกิริยาทำให้ไม่สามารถเข้าถึงบริเวณเร่งปฏิกิริยาได้ การปิดกั้นรูพรุนระดับไมโคร (micropores) และ/หรือ รูพรุนระดับมีโซ (mesopores) ของตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งทำให้ไม่สามารถเร่งปฏิกิริยาที่บริเวณที่อยู่ด้านในได้ การเปลี่ยนแปลงและ/หรือ การแตกตัวของโครงสร้างตัวเร่งปฏิกิริยา [24] การสะสมของถ่านโค้กบนตัวเร่งปฏิกิริยานำไปสู่การเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา ในงานวิจัยที่ผ่านมา มีการศึกษาการลดการเกิดโค้กโดยใช้ 1) ปรับปรุงคุณสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งสามารถทำได้หลายวิธี เช่น (i) การเพิ่มแร่ธาตุหรือโลหะให้กับตัวเร่งปฏิกิริยา (doping) เช่น Zn [34-36] Gd [37] Cr ZrO₂ [38] Ag [39] K [35] Cu [40, 41] Ce [42] Fe [43, 44] CeO₂ [45] Mg [36] Sm [46] Mn Co [41, 44] โดยแร่ธาตุหรือโลหะจะไปเกาะบริเวณโครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งทำหน้าที่ช่วยในการเร่งปฏิกิริยา (ii) การกำจัดซิลิกอนบางส่วน (desilication) [47-50] ซึ่งเป็นการเพิ่มขนาดรูพรุนให้มีรูพรุนระดับมีโซมากขึ้น เพื่อช่วยให้ไอไพโรไลซิสเร่งปฏิกิริยาที่มีบริเวณรูพรุนขนาดใหญ่ก่อนแล้วค่อยเร่งปฏิกิริยาที่รูพรุนขนาดเล็ก ซึ่งวิธีนี้สามารถลดการเกิดและลดการสะสมถ่านโค้กได้ (iii) การเพิ่มเปลือกนอกให้กับตัวเร่งปฏิกิริยา (core-shell) เพื่อเพิ่มการเปลี่ยนแอโรเมติกส์ขนาดใหญ่ให้เป็นแอโรเมติกส์ที่มีขนาดเหมาะสม และยังทำให้ได้ผลิตภัณฑ์ที่มีปริมาณกำมะถันต่ำ [51, 52] 2) การออกแบบเครื่องปฏิกรณ์และกลยุทธ์ในการปฏิกิริยา 3) การควบคุมสถานะการเกิดปฏิกิริยาที่

เหมาะสมเพื่อลดการสะสมของถ่านโค้ก [24] ทั้ง 3 วิธีข้างต้นนั้นสามารถลดการเกิดโค้กได้ วิธีที่ 1 นั้นเหมาะสมกับการทดลองในระดับห้องปฏิบัติการ หากนำไปใช้ในระดับที่ใหญ่ขึ้นนั้นไม่ค่อยเหมาะสมเนื่องจากต้องทำการปรับปรุงตัวเร่งปฏิกิริยาไว้ใช้งานเองที่ทั่วไปแล้วไม่มีขาย ส่วนวิธีที่ 2 และ 3 นั้นเหมาะสมอย่างยิ่งสำหรับการดำเนินการ เนื่องจากการออกแบบเครื่องปฏิกรณ์และกลยุทธ์ในการปฏิกิริยาซึ่งสามารถดำเนินการได้เลย

เมื่อตัวเร่งปฏิกิริยาทำปฏิกิริยาไปแล้วมักมีการสะสมของถ่านโค้ก ในตอนเริ่มต้นเมื่อตัวเร่งปฏิกิริยาไม่มีถ่านโค้กมีความว่องไวต่อการทำปฏิกิริยาสูงมาก จึงทำให้เกิดการเร่งปฏิกิริยาอย่างรวดเร็ว หากมีการสะสมของถ่านโค้กที่มีปริมาณเพิ่มขึ้น ส่งผลให้ความว่องไวของการทำปฏิกิริยาลดลง ดังนั้นจึงมาแนวคิดว่าการป้อนชีวมวลที่มากในตอนต้น เนื่องจากตัวเร่งปฏิกิริยามีความว่องไวในการทำปฏิกิริยาอยู่แล้ว การป้อนชีวมวลที่มากนั้นตัวเร่งปฏิกิริยาสามารถรับมือได้ทัน หลังจากนั้นทำการป้อนชีวมวลที่ต่ำในตอนท้ายหลังจากที่มีการสะสมของถ่านโค้กเป็นปริมาณมาก ที่ผ่านมามีตัวแปรที่ทำการเปลี่ยนอัตราการป้อนชีวมวลระหว่างการทดลองไปเรื่อย ๆ ยังไม่มีการศึกษาซึ่งมีเพียงการศึกษาอัตราการป้อนชีวมวลแบบคงที่เท่านั้น [53-55] จึงเป็นที่มาของอัตราการป้อนชีวมวลแบบผันแปร คืออัตราการป้อนชีวมวลระหว่างการทดลองเปลี่ยนแปลงไปเรื่อย ๆ ทั้งแบบเริ่มต้นที่อัตราการป้อนชีวมวลสูงไปต่ำ หรือแม้กระทั่งแบบจากอัตราการป้อนชีวมวลต่ำไปสูง เป้าหมายของการทดลองนี้คือเพื่อศึกษาผลของการปิดการใช้งานของตัวเร่งปฏิกิริยา เนื่องจากในช่วงแรกตัวเร่งปฏิกิริยาอาจทำปฏิกิริยามากเกินไปอาจส่งผลทำให้ได้ผลิตภัณฑ์ที่เป็น DD bio-oil น้อย และในส่วนท้ายของการทดลองเมื่อเกิดการปิดการใช้งานตัวเร่งปฏิกิริยามากเกินไป อาจทำให้ได้ผลิตภัณฑ์ DD bio-oil น้อยเกินไปเช่นกัน ดังนั้นคาดว่าหากเพิ่มอัตราการป้อนชีวมวลในช่วงแรกและลดอัตราการป้อนชีวมวลในช่วงท้ายการทดลอง หรือในทางกลับกันโดยการลดอัตราการป้อนชีวมวลในช่วงแรกและเพิ่มอัตราการป้อนชีวมวลในช่วงท้ายการทดลอง อาจทำให้ได้ปริมาณ DD bio-oil มากกว่าการใช้อัตราการป้อนชีวมวลแบบคงที่ทั้งการทดลอง

เมื่อใช้งานตัวเร่งปฏิกิริยาจนเสื่อมสภาพแล้วมีจำเป็นต้องนำตัวเร่งปฏิกิริยาไปทำการฟื้นฟูที่ผ่านมามีการศึกษาการฟื้นฟูตัวเร่งปฏิกิริยาที่เสื่อมสภาพโดยให้กลับมาเหมือนกับตัวเร่งปฏิกิริยาที่ยังไม่ผ่านการใช้งานหรือตัวเร่งปฏิกิริยาไม่มีถ่านโค้กอยู่เลย ซึ่งวิธีการฟื้นฟูตัวเร่งปฏิกิริยาแบบนี้ต้องใช้เวลาในการฟื้นฟูนานหลายนาที่ถึง 16 ชั่วโมง [21, 22, 56-77] ดังนั้นหากทำการฟื้นฟูตัวเร่งปฏิกิริยาโดยยังคงเหลือถ่านโค้กบางส่วนหรือเรียกว่า การเตรียมถ่านโค้กล่วงหน้า (pre-coked) ซึ่งเป็นการปรับปรุงสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยาก่อนเอาไปใช้งาน มีการศึกษาการเตรียมถ่านโค้กล่วงหน้าที่ปริมาณถ่านโค้กที่แตกต่างกันที่ปริมาณร้อยละ 0.3 [78, 79] 0.5 [80, 81] 2.7 [82] และ 0-5.4 [83] โดยน้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยา จากการศึกษาของ Wang และคณะ 2016 [83] พบว่าการนำตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีถ่านโค้กไปใช้งาน ส่งผลช่วยให้เพิ่มปริมาณผลได้ของไฮโดรคาร์บอนได้ โดยเมื่อปริมาณ

ถ่านโค้กเพิ่มจากร้อยละ 0 เป็น 2.7 โดยน้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยา ปริมาณไฮโดรคาร์บอนค่อย ๆ เพิ่มขึ้น หลังจากนั้นปริมาณไฮโดรคาร์บอนลดลงเมื่อปริมาณถ่านโค้กเพิ่มจากร้อยละ 2.7 เป็น 5.4 โดยน้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งแสดงให้เห็นว่าการนำตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีปริมาณถ่านโค้กเล็กน้อยไปใช้งานทำให้ได้ผลดีกว่าการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ไม่มีถ่านโค้ก อีกทั้งยังพบว่าการเตรียมถ่านโค้กสามารถเพิ่ม p-xylene [79] ปริมาณคาร์บอนของไฮโดรคาร์บอนเพิ่มขึ้นสูงสุดที่ร้อยละ 53.5 [82] นั้นหมายความว่าตัวเร่งปฏิกิริยาไม่จำเป็นต้องเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใหม่เสมอไป ตัวเร่งปฏิกิริยามีช่วงของปริมาณถ่านโค้กที่เหมาะสมในการผลิตไบโอออยล์ โดยต้องควบคุมให้มีปริมาณถ่านโค้กไม่น้อยและไม่มากจนเกินไป หากตัวเร่งปฏิกิริยามีปริมาณถ่านโค้กน้อยส่งผลให้ตัวเร่งปฏิกิริยาอาจทำปฏิกิริยารุนแรงจนเกินไป จึงทำให้ได้ไฮโดรไลซิสแตกตัวเป็นแก๊สมากเกินไปจนส่งผลให้ผลิต DD bio-oil ได้ปริมาณน้อย หรือหากตัวเร่งปฏิกิริยามีปริมาณถ่านโค้กมากอาจทำปฏิกิริยาไม่เพียงพอหรือที่เรียกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาเสื่อม หลักการข้างต้นสอดคล้องกับกระบวนการการผลิตน้ำมันในโรงกลั่นน้ำมัน (oil refining) โดยใช้กระบวนการ FCC (Fluid Catalytic Cracking) เป็นหลัก กระบวนการ FCC เป็นกระบวนการที่ใช้ตัวเร่ง (catalyst) เพื่อแยกแยะและแปลงองค์ประกอบของน้ำมันดิบให้เป็นผลิตภัณฑ์ เช่น น้ำมันดีเซล (diesel) น้ำมันเบนซิน (gasoline) แก๊สปิโตรเลียมเหลว (liquefied petroleum gas) และอื่น ๆ กระบวนการ FCC ยังทำให้มีปริมาณสารต่าง ๆ ในตัวเร่งที่คงที่หรือสมดุล โดยตัวเร่งปฏิกิริยาถูกนำกลับมาใช้ใหม่หลังจากการปรับปรุงเพื่อให้มีปริมาณสารที่เหมาะสมสำหรับการใช้งาน ซึ่งเป็นส่วนสำคัญในการรักษาคุณภาพและประสิทธิภาพของกระบวนการในระยะยาว

จากข้อมูลข้างต้นทำให้ทราบว่า การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาให้มีถ่านโค้กล่วงหน้ามีประโยชน์ต่อกระบวนการผลิตไบโอออยล์ ที่ผ่านมามีการศึกษาการเตรียมถ่านโค้กล่วงหน้าโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 0.0005-1 กรัม และใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาไม่เกิน 1 กรัม [79, 82, 84-87] การใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาในปริมาณน้อย ซึ่งไม่มากพอต่อการผลิตไบโอออยล์ให้ได้ปริมาณเพียงพอต่อการนำไปวิเคราะห์สมบัติเบื้องต้น อย่างไรก็ตามตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านการใช้งานหากมีการสะสมของถ่านโค้กมากจนเกินไปก็ส่งผลให้ตัวเร่งปฏิกิริยานั้นเสื่อมสภาพที่ไม่สามารถหลีกเลี่ยงได้ วิธีที่ใช้กันอย่างแพร่หลายคือการฟื้นฟูตัวเร่งปฏิกิริยา (catalyst regeneration) ให้ตัวเร่งปฏิกิริยามีสมบัติเหมือนเดิมหรือใกล้เคียงกับตัวเร่งปฏิกิริยาที่ยังไม่ผ่านการใช้งาน การฟื้นฟูตัวเร่งปฏิกิริยานั้นใช้อุณหภูมิ 500-850 องศาเซลเซียสใช้เวลา 20 นาที ไปจนถึง 37 ชั่วโมง 30 นาที [21, 22, 56-77] เวลาที่ใช้ในการฟื้นฟูตัวเร่งปฏิกิริยานานมาก ระยะเวลาในการฟื้นฟูตัวเร่งปฏิกิริยาควรใช้ระยะเวลาอย่างน้อยที่สุด หากนำข้อดีของการเตรียมถ่านโค้กล่วงหน้าและการฟื้นฟูตัวเร่งปฏิกิริยามารวมกัน จึงทำให้เกิดเป็นการฟื้นฟูตัวเร่งปฏิกิริยาบางส่วน (partial regeneration) คือการฟื้นฟูตัวเร่งปฏิกิริยาที่เสื่อมสภาพให้ยังมีปริมาณถ่านโค้กบางส่วน เพื่อเป็นการควบคุมให้มีปริมาณถ่านโค้กไม่มากหรือน้อยจนเกินไป อีกทั้งยังสามารถลดเวลา

ในการฟื้นฟูตัวเร่งปฏิกิริยาได้อีกด้วย เนื่องจากไม่จำเป็นต้องฟื้นฟูตัวเร่งปฏิกิริยาจนกระทั่งไม่มีถ่านโค้ก

เพื่อเป็นการต่อยอดงานวิจัยที่ผ่านมาและสร้างเป็นองค์ความรู้ใหม่ที่สามารถดำเนินการผลิต DD bio-oil ได้ยาวนานขึ้น ลดระยะเวลาการฟื้นฟูตัวเร่งปฏิกิริยา งานวิจัยนี้จึงมีความมุ่งเน้นเพื่อการศึกษาอัตราการป้อนแบบผันแปรซึ่งเป็นตัวแปรใหม่ที่ยังไม่มีการศึกษา และการฟื้นฟูตัวเร่งปฏิกิริยาบางส่วนที่สามารถผลิต DD bio-oil ที่มีปริมาณออกซิเจนต่ำกว่าร้อยละ 5 ลดการใช้เวลาในการฟื้นฟูตัวเร่งปฏิกิริยาให้น้อยกว่า 20 นาที ต่อปริมาณผลได้และสมบัติของผลิตภัณฑ์

1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย

1. เพื่อศึกษาผลของการอัตราการป้อนชีวมวลแบบคงที่และแบบผันแปรต่อปริมาณผลได้และสมบัติของผลิตภัณฑ์
2. เพื่อหาวิธีการฟื้นฟูตัวเร่งปฏิกิริยาบางส่วนที่ดำเนินการภายในเครื่องปฏิกรณ์ให้สามารถผลิต DD bio-oil ที่มีปริมาณออกซิเจนต่ำกว่าร้อยละ 5 โดยยังคงปริมาณและสมบัติไวโกล์เคียงเดิม

1.3 ขอบเขตของงานวิจัย

ขอบเขตของการวิจัยแบ่งการทดลองออกเป็น 2 ส่วน ได้แก่ การศึกษาผลของอัตราการป้อนชีวมวลแบบคงที่และแบบผันแปร และการฟื้นฟูตัวเร่งปฏิกิริยาบางส่วน โดยมีรายละเอียดดังต่อไปนี้

1.3.1 ตัวแปรต้น

การศึกษาผลของอัตราการป้อนชีวมวลแบบคงที่และแบบผันแปร

1. อัตราการป้อนชีวมวลคงที่ ได้แก่ 60 130 150 170 200 และ 240 กรัมต่อชั่วโมง
2. อัตราการป้อนชีวมวลผันแปร 60 ไป 200 200 ไป 60 60 ไป 240 และ 240 ไป 60 กรัมต่อชั่วโมง

สำหรับการศึกษาผลของการฟื้นฟูตัวเร่งปฏิกิริยาบางส่วน

การไม่ฟื้นฟูและการฟื้นฟูตัวเร่งปฏิกิริยาบางส่วน

1.3.2 ตัวแปรตาม

1. ปริมาณผลได้ของผลิตภัณฑ์ ได้แก่ ไบโอบอยล์ ถ่านชาร์ และแก๊ส
2. สมบัติของไบโอบอยล์ ได้แก่ ค่าความร้อน CHNO FTIR และ TGA
3. สมบัติของถ่านชาร์ ได้แก่ ค่าความร้อน CHNO และ TGA
4. สมบัติของแก๊ส ได้แก่ องค์ประกอบของแก๊ส
5. สมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยา ได้แก่ TGA BET FTIR XRD และ SEM

1.3.3 ตัวแปรควบคุม

1. ขนาดอนุภาคชีวมวล 0.212-0.600 มิลลิเมตร
2. อุณหภูมิไพโรไลซิสและเร่งปฏิกิริยา 500 องศาเซลเซียส
3. ชุดไซโคลน ชุดกรองไอร้อน และข้อต่อหรือท่อลำเลียงต่าง ๆ ใช้อุณหภูมิ 420 องศาเซลเซียส
4. อัตราการไหลของแก๊สไนโตรเจนรวม 11 ลิตรต่อนาที
5. ชีวมวลที่ใช้ในการทดลองคือ ไม้กระถินยักษ์ที่ได้รับการสนับสนุนจากบริษัท กมลาลัย ไบโอเพาเวอร์ 2010 จำกัด
6. เครื่องปฏิกรณ์ที่ใช้คือ เครื่องปฏิกรณ์ฟลูอิดไซ์เบดแบบพองขนาดห้องทดลอง
7. อัตราส่วนตัวเร่งปฏิกิริยาต่อชีวมวล 2.3:1
8. ความเร็วปฏิกรณ์ 0.27 ชั่วโมง⁻¹
9. อุณหภูมิของชุดควบแน่นด้วยน้ำประมาณ 30 องศาเซลเซียส
10. แรงดันไฟฟ้าของชุดตกตะกอนด้วยไฟฟ้าสถิตประมาณ 30 กิโลโวลต์
11. ชุดควบแน่นด้วยน้ำแข็งแห้งผสมแอซิโตนจำนวน 5 ชุด โดยมีอุณหภูมิประมาณ -70 องศาเซลเซียส

1.4 ประโยชน์ที่ได้รับ

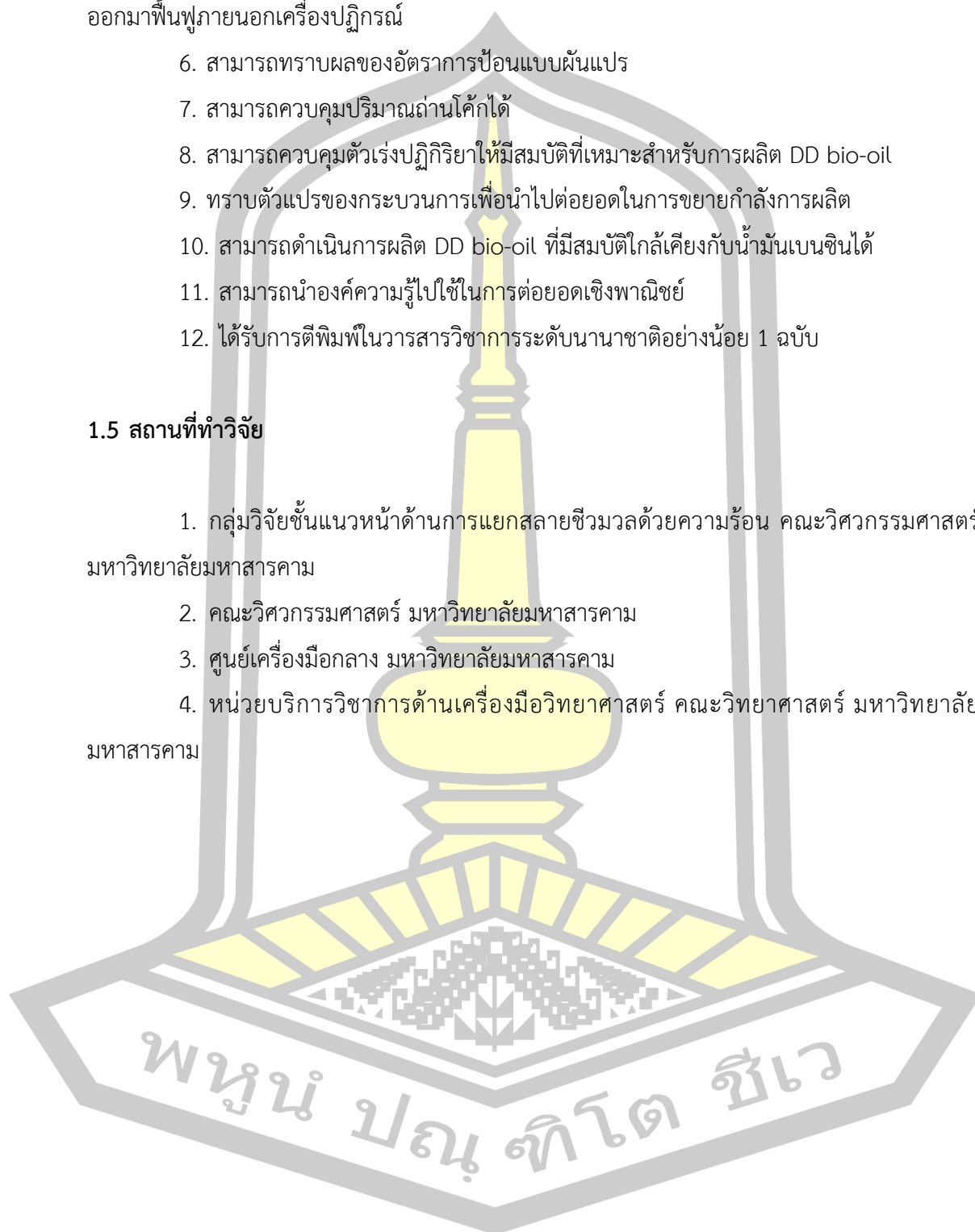
1. ทราบผลของการอัตราการป้อนชีวมวลแบบคงที่และแบบผันแปรต่อปริมาณผลได้และสมบัติของผลิตภัณฑ์
2. ทราบวิธีการฟื้นฟูตัวเร่งปฏิกิริยาบางส่วนที่ดำเนินการภายในเครื่องปฏิกรณ์ให้สามารถผลิต DD bio-oil ที่มีปริมาณออกซิเจนต่ำกว่าร้อยละ 5 โดยยังคงปริมาณและสมบัติไวโกล์เคียงเดิม
3. ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาได้นานขึ้น
4. สามารถลดเวลาในการฟื้นฟูตัวเร่งปฏิกิริยาได้

5. สามารถดำเนินการผลิต DD bio-oil ได้อย่างต่อเนื่องโดยไม่ต้องนำตัวเร่งปฏิกิริยาออกมาฟื้นฟูภายนอกเครื่องปฏิกรณ์

6. สามารถทราบผลของอัตราการป้อนแบบผันแปร
7. สามารถควบคุมปริมาณถ่านโค้กได้
8. สามารถควบคุมตัวเร่งปฏิกิริยาให้มีสมบัติที่เหมาะสมสำหรับการผลิต DD bio-oil
9. ทราบตัวแปรของกระบวนการเพื่อนำไปต่อยอดในการขยายกำลังการผลิต
10. สามารถดำเนินการผลิต DD bio-oil ที่มีสมบัติใกล้เคียงกับน้ำมันเบนซินได้
11. สามารถนำองค์ความรู้ไปใช้ในการต่อยอดเชิงพาณิชย์
12. ได้รับการตีพิมพ์ในวารสารวิชาการระดับนานาชาติอย่างน้อย 1 ฉบับ

1.5 สถานที่ทำวิจัย

1. กลุ่มวิจัยชั้นแนวหน้าด้านการแยกสลายชีวมวลด้วยความร้อน คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยมหาสารคาม
2. คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยมหาสารคาม
3. ศูนย์เครื่องมือกลาง มหาวิทยาลัยมหาสารคาม
4. หน่วยบริการวิชาการด้านเครื่องมือวิทยาศาสตร์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยมหาสารคาม



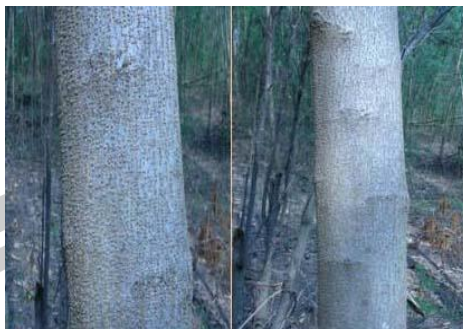
บทที่ 2

เอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

2.1 ชีวมวล

ชีวมวล (biomass) คือ สารอินทรีย์ที่เป็นแหล่งกักเก็บพลังงานจากธรรมชาติและสามารถนำมาใช้ผลิตเป็นพลังงานได้ การแบ่งประเภทของชีวมวลใช้การจำแนกตามแหล่งกำเนิดได้เป็น 5 ประเภท ได้แก่ ชีวมวลจากการเพาะปลูก เช่น ปาล์มน้ำมัน ข้าวโพด ถั่วเหลือง และมันสำปะหลัง ชีวมวลจากของเสียทางการเกษตร เช่น แกลบ ฟางข้าว และกะลาปาล์ม ชีวมวลจากป่าและอุตสาหกรรมป่าไม้ เช่น ขี้เลื่อย และปึกไม้ ชีวมวลจากมูลสัตว์ เช่น มูลวัว มูลแพะ และมูลไก่ และแหล่งสุดท้ายคือชีวมวลจากขยะชุมชน เช่น เศษผัก และเศษผลไม้ จากข้อมูลข้างต้นเห็นได้ว่าชีวมวลนั้นสามารถเกิดขึ้นได้จากหลายแหล่งและมีหลายชนิด การนำชีวมวลไปใช้ประโยชน์ก็มีความต่างกัน เช่น ทำเป็นอาหาร สร้างที่อยู่อาศัย ใช้เป็นปุ๋ย และที่สำคัญอีกอย่างคือการเปลี่ยนชีวมวลให้เป็นเชื้อเพลิง

ชีวมวลที่สามารถนำไปใช้เป็นเชื้อเพลิงมีหลายประเภท หนึ่งในนั้นคือ ไม้กระถินยักษ์ (*Leucaena leucocephala*) ดังภาพประกอบ 1 [88] ซึ่งเป็นไม้เศรษฐกิจที่เจริญเติบโตเร็วชนิดหนึ่ง ผลผลิตต่อไร่เมื่อคิดเป็นพลังงาน พบว่าไม้กระถินยักษ์มีค่าความร้อนสูง 15×10^6 กิโลแคลอรีต่อไร่ [89] ในปัจจุบันมีการนำไปใช้ประโยชน์อย่างกว้างขวาง เช่น การใช้เป็นฟืน นำไปเป็นวัตถุดิบในโรงไฟฟ้าชีวมวล หรือแม้กระทั่งการนำไปผ่านกระบวนการทางความร้อน เช่น กระบวนการไพโรไลซิสแบบเร็ว [90] และกระบวนการทอรรีแฟกซ์ [91] เพื่อผลิตเป็นเชื้อเพลิงเหลวและแข็ง ตามลำดับ อีกทั้งยังมีศักยภาพในการนำมาใช้กับโรงไฟฟ้าชีวมวล เนื่องจากเป็นไม้โตเร็วที่สามารถปลูกได้ในพื้นที่ขนาดใหญ่และหลากหลาย จึงช่วยให้สามารถผลิตเชื้อเพลิงจากชีวมวลได้เพียงพอต่อความต้องการในการผลิตกระแสไฟฟ้า ประเทศไทยได้มีการนำไม้กระถินยักษ์มาใช้กับโรงไฟฟ้าชีวมวลหลายแห่ง เช่น โรงไฟฟ้าชีวมวลบ้านดงดินแดง จังหวัดลพบุรี โรงไฟฟ้าชีวมวลชุมชนบ้านโนนสวรรค์ จังหวัดร้อยเอ็ด โรงไฟฟ้าชีวมวลกมลาไสย ไบโอเพาเวอร์ 2010 จำกัด จังหวัดกาฬสินธุ์ และโรงไฟฟ้าชีวมวลชุมชนบ้านหนองบัวน้อย จังหวัดบุรีรัมย์ การนำไม้กระถินยักษ์มาใช้กับโรงไฟฟ้าชีวมวลเป็นแนวทางหนึ่งในการลดการพึ่งพาเชื้อเพลิงฟอสซิล อีกทั้งยังสามารถช่วยส่งเสริมการใช้พลังงานทดแทนในประเทศ



ภาพประกอบ 1 ไม้กระถินยักษ์

2.2 กระบวนการไพโรไลซิส

กระบวนการไพโรไลซิส คือ กระบวนการแตกตัวหรือสลายตัวของสารประกอบหรือวัสดุด้วยความร้อนในสภาวะที่จำกัดปริมาณออกซิเจน ผลิตภัณฑ์ที่ได้จากกระบวนการไพโรไลซิสสามารถแบ่งตามสถานะได้เป็นสามชนิด ได้แก่ ของเหลว ของแข็ง และแก๊ส ปริมาณผลได้ของผลิตภัณฑ์ขึ้นอยู่กับสภาวะที่ใช้ เช่น อุณหภูมิ อัตราการให้ความร้อน เป็นต้น กระบวนการไพโรไลซิสยังสามารถแบ่งได้ 5 ประเภท คือ ไพโรไลซิสแบบช้า ไพโรไลซิสแบบกลาง ไพโรไลซิสแบบเร็ว ทอร์รีแฟกชัน และ แก๊สซิฟิเคชัน

ไพโรไลซิสแบบช้า (slow pyrolysis) หรือแบบทั่วไป (conventional pyrolysis) เป็นกระบวนการเปลี่ยนแปลงชีวมวลโดยการให้ความร้อนอย่างช้า ๆ ที่อุณหภูมิไม่สูงมาก (ปกติไม่เกิน 500 องศาเซลเซียส) ไอระเหยอยู่ในการทำปฏิกิริยาเป็นเวลานานประมาณ 5-30 นาที โดยระยะเวลาขึ้นอยู่กับประสิทธิภาพของเตาเผา ปริมาณ และความชื้นของวัตถุดิบ ผลิตภัณฑ์หลักคือ ถ่าน ดังนั้น กระบวนการไพโรไลซิสแบบช้าจึงมีชื่อเรียกอีกอย่างหนึ่งว่ากระบวนการผลิตถ่าน หรือ กระบวนการคาร์บอนไนเซชัน (carbonization)

ไพโรไลซิสแบบกลาง (intermediate pyrolysis) เป็นกระบวนการทางความร้อนที่เปลี่ยนแปลงชีวมวลโดยให้ความร้อนที่อุณหภูมิประมาณ 500 องศาเซลเซียส กระบวนการนี้มีอัตราการให้ความร้อนอยู่ในระดับปานกลางทำให้เวลาในการย่อยสลายของชีวมวลแตกต่างจากกระบวนการไพโรไลซิสแบบอื่น เวลาคงอยู่ของไอระเหยในระบบประมาณ 2-4 วินาที [92] ซึ่งอยู่ในระดับกลางเมื่อเทียบกับกระบวนการไพโรไลซิสแบบช้าและแบบเร็ว

ไพโรไลซิสแบบเร็ว (fast pyrolysis) เป็นกระบวนการเปลี่ยนแปลงชีวมวลโดยใช้ความร้อนให้ผลผลิตที่มีมูลค่าเพิ่มขึ้นในรูปของของเหลว ของแข็ง และแก๊ส ไพโรไลซิสแบบเร็วมีลักษณะเฉพาะคืออัตราการให้ความร้อนที่สูง ผลิตภัณฑ์หลักที่ได้เป็นของเหลว ซึ่งทำให้สะดวกต่อการจัดเก็บและการ

ขนส่ง ของเหลวที่ได้เรียกว่า ไบโอดีเซล (bio-oil) ซึ่งสามารถใช้ทดแทนน้ำมันเตาที่ใช้ในการเปลี่ยนเป็นพลังงานความร้อนหรือใช้ในการผลิตกระแสไฟฟ้าได้ นอกจากนี้ยังสามารถทดแทนน้ำมันจากปิโตรเลียม

ทอรรีแฟกชัน (torrefaction) เป็นกระบวนการทางเคมีความร้อนที่เปลี่ยนวัตถุดิบที่เป็นชีวมวลให้เป็นเชื้อเพลิงแข็ง โดยให้ความร้อนแก่วัตถุดิบในสภาวะจำกัดออกซิเจน ในช่วงอุณหภูมิ 200-300 องศาเซลเซียส และมีอัตราการให้ความร้อนต่ำกว่า 50 องศาเซลเซียสต่อนาที ใช้เวลาประมาณ 30-120 นาที ส่งผลทำให้สมบัติต่าง ๆ ของชีวมวลดีขึ้นเมื่อเทียบกับชีวมวลที่ไม่ได้ผ่านกระบวนการทอรรีแฟกชัน ผลิตภัณฑ์หลักที่ได้มีสถานะเป็นของแข็ง ส่วนที่เหลือมีสถานะเป็นของเหลว และแก๊ส

แก๊สซิฟิเคชัน (gasification) เป็นกระบวนการทางเคมีที่เปลี่ยนวัตถุดิบที่มีธาตุคาร์บอนเป็นองค์ประกอบให้เป็นแก๊สเชื้อเพลิง โดยให้ความร้อนแก่วัตถุดิบร่วมกับเทคนิคการจำกัดปริมาณออกซิเจน เพื่อให้เกิดสภาวะที่มีการควบคุมปริมาณออกซิเจนในสัดส่วนน้อยกว่าปริมาณที่ทำให้เกิดการเผาไหม้เชื้อเพลิงอย่างสมบูรณ์ ทำให้วัตถุดิบเกิดการแตกตัวเป็นสารประกอบไฮโดรคาร์บอน (hydrocarbon) ในรูปของแข็งและแก๊ส ซึ่งประกอบด้วยแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ (carbon monoxide, CO) แก๊สไฮโดรเจน (hydrogen, H₂) แก๊สมีเทน (methane, CH₄) แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ (carbon dioxide, CO₂) แก๊สไนโตรเจน (nitrogen, N₂) และแก๊สอื่น ๆ เรียกว่า โพรดิวเซอร์แก๊ส (producer gas)

2.2.1 อุปกรณ์พื้นฐานของกระบวนการไพโรไลซิสแบบเร็ว

อุปกรณ์พื้นฐานของกระบวนการไพโรไลซิสแบบเร็วที่ใช้ในการผลิตไบโอดีเซลแบ่งออกเป็น 3 ส่วน คือ เครื่องปฏิกรณ์ ระบบกักเก็บถ่านชาร์ และชุดควบแน่น แต่ละส่วนมีหน้าที่แตกต่างกัน โดยเครื่องปฏิกรณ์เป็นบริเวณที่เกิดปฏิกิริยาแปลงสภาพชีวมวลให้กลายเป็นไพอไพโรไลซิสและของแข็ง ระบบกักเก็บถ่านชาร์มีหน้าที่แยกของแข็งออกจากไพอไพโรไลซิส ดักจับและกักเก็บผลิตภัณฑ์ที่เป็นของแข็ง ส่วนชุดควบแน่นมีทำหน้าที่แปลงสภาพไพอไพโรไลซิสให้กลายเป็นของเหลวและกักเก็บไว้ อุปกรณ์แต่ละส่วนมีรายละเอียดดังต่อไปนี้

1) เครื่องปฏิกรณ์

เครื่องปฏิกรณ์เป็นบริเวณที่มีปฏิกิริยาไพโรไลซิสเกิดขึ้น ซึ่งทำการย่อยสลายชีวมวลด้วยความร้อนภายใต้สภาวะที่จำกัดออกซิเจน เครื่องปฏิกรณ์มีหลายแบบ เช่น เครื่องปฏิกรณ์ฟลูอิดไธซ์เบดแบบฟอง (bubbling fluidized bed reactor) [93] เครื่องปฏิกรณ์ฟลูอิดไธซ์เบดแบบหมุนเวียน (circulating fluidized bed reactor) [94] เครื่องปฏิกรณ์แบบตกอิสระ (free-fall reactor) [95] เครื่องปฏิกรณ์แบบกรวยหมุน (rotating cone reactor) [96] เครื่องปฏิกรณ์แบบเสียดละลาย (ablative reactor) [97] เครื่องปฏิกรณ์แบบสุญญากาศ (vacuum reactor) [98] เครื่องปฏิกรณ์แบบสกรูลำเลียง (auger reactor) [99] และเครื่องปฏิกรณ์แบบสั่น (vibrating

reactor) [100] เครื่องปฏิกรณ์แต่ละแบบก็มีความแตกต่างและข้อจำกัดในด้านของการใช้งาน และมีทั้งใช้ตัวกลางถ่ายโอนความร้อนและไม่ใช้ตัวกลางถ่ายโอนความร้อน

2) ระบบกักเก็บถ่านชาร์

เมื่อชีวมวลสลายตัวทำให้ได้ผลิตภัณฑ์เป็น 2 ส่วน คือ ไอไฟโรซิสและถ่านชาร์ ซึ่งในระหว่างกระบวนการต้องทำการแยกถ่านชาร์ออกจากไอไฟโรซิส ดังนั้นกระบวนการไพโรไลซิสแบบเร็วจึงต้องทำการคัดแยกและกรองถ่านชาร์ด้วยชุดไซโคลนและชุดกรองไอร้อน เพื่อทำให้ไอไฟโรซิสที่ส่งต่อไปยังชุดควบแน่นเกิดการควบแน่นกลายเป็นของเหลวที่ปราศจากของแข็งเจือปน การแยกถ่านชาร์ออกนี้ส่งผลโดยตรงต่อสมบัติของของเหลว เช่น หากมีปริมาณของแข็งในไบโอออยล์มากส่งผลให้ค่าความหนืดเพิ่มขึ้น เป็นต้น ส่วนใหญ่ในกระบวนการไพโรไลซิสแบบเร็วแบ่งระบบกักเก็บถ่านชาร์ออกเป็น 2 ส่วน คือ ไซโคลนและชุดกรองไอร้อน ซึ่งมีรายละเอียดดังนี้

ไซโคลน (cyclone) เป็นระบบกักเก็บถ่านชาร์ นิยมใช้ไซโคลนที่มีลักษณะเป็นกรวยโคน ตำแหน่งทางเข้าของไอไฟโรซิสและถ่านชาร์อยู่ด้านข้างของกรวย ซึ่งเป็นท่อลักษณะทรงสี่เหลี่ยม หลังจากไอไฟโรซิสและถ่านชาร์เข้าไปยังไซโคลนแล้วทำให้เกิดแรงเหวี่ยงหนีศูนย์กลาง ทำให้เกิดการแยกอนุภาคของของแข็งออกจากไอไฟโรซิส แรงเหวี่ยงหนีศูนย์กลางเกิดจากการทำให้กระแสไอไฟโรซิสและถ่านชาร์มีการหมุน ทำให้อนุภาคของถ่านชาร์ถูกเหวี่ยงไปยังผนังของไซโคลน โดยเมื่ออนุภาคเคลื่อนที่ถึงผนังของไซโคลนแล้ว อนุภาคที่หนักได้รับแรงถ่วงทำให้อนุภาคตกลงไปยังถังเก็บด้านล่าง

ชุดกรองไอร้อน (hot filter) เป็นอุปกรณ์ที่ใช้ในการดักจับถ่านชาร์ที่มีขนาดเล็ก ถ่านชาร์เล็กที่ไซโคลนไม่สามารถดักจับได้ อนุภาคขนาดเล็กนี้สามารถดักจับด้วยชุดกรองไอร้อน ซึ่งเป็นอุปกรณ์ที่บรรจุตัวกลางไว้อย่าง ส่วนใหญ่ใช้เป็นวัสดุที่สามารถทนความร้อนได้ เช่น โยเซรามิก โยแก้ว เป็นต้น สาเหตุที่ใช้วัสดุที่สามารถทนอุณหภูมิ เนื่องจากเป็นบริเวณที่มีอุณหภูมิสูงเพื่อหลีกเลี่ยงการควบแน่นของผลิตภัณฑ์ที่เป็นไอไฟโรซิส

3. ระบบควบแน่น (condenser)

ระบบที่มีความสำคัญต่อกระบวนการไพโรไลซิสแบบเร็วการอีกอย่างหนึ่งคือ ระบบควบแน่น ซึ่งเป็นระบบที่ทำให้ผลิตภัณฑ์ที่เป็นไอไฟโรซิสที่ออกจากเครื่องปฏิกรณ์ที่มีอุณหภูมิประมาณ 420 องศาเซลเซียส ลดลงเป็นอุณหภูมิห้อง ในส่วนนี้ใช้ชุดควบแน่นด้วยน้ำ (water condenser) หลังจากไอไฟโรซิสผ่านชุดควบแน่นด้วยน้ำ ไอไฟโรซิสถูกควบแน่นด้วยเครื่องตกตะกอนไฟฟ้าสถิตย์ (electrostatic precipitator, ESP) ซึ่งทำหน้าที่ในการดักจับไอไฟโรซิสให้มีการรวมตัวกันกลายเป็นไบโอออยล์ โดยอาศัยหลักการความต่างศักย์ทางไฟฟ้า หลังจากนั้นไอไฟโรไลซิสถูกไล่เสียงสู่ชุดควบแน่นด้วยน้ำแข็งแห้ง (dry-ice condenser) โดยน้ำแข็งแห้งบรรจุในชุดควบแน่นที่เป็นแก้ว มีอุณหภูมิประมาณ -70 องศาเซลเซียส

2.2.2 สมบัติของไบโอออยล์

ผลิตภัณฑ์หลักที่ได้จากกระบวนการไพโรไลซิสแบบเร็วคือไบโอออยล์ ไบโอออยล์จากกระบวนการไพโรไลซิสมีสมบัติที่แตกต่างกัน เนื่องจากปัจจัยของกระบวนการต่าง ๆ เช่น ชนิดของชีวมวลที่ใช้ในกระบวนการ สภาพการเกิดปฏิกิริยาไพโรไลซิส การควบแน่นให้กลายเป็นของเหลว การปรับปรุงกระบวนการไพโรไลซิส เป็นต้น จึงมีมาตรฐานในการวิเคราะห์สมบัติต่าง ๆ ของไบโอออยล์เพื่อเป็นการบ่งชี้ลักษณะของไบโอออยล์ว่ามีความสามารถในการนำมาใช้ทดแทนพลังงานเชื้อเพลิงเหลวอื่นได้หรือไม่ ตลอดจนความปลอดภัยในการใช้งานของไบโอออยล์เอง สมบัติต่าง ๆ ของไบโอออยล์ควรผ่านเกณฑ์มาตรฐานของ ASTM D7544-12 (american society for testing and materials) [101] สมบัติของไบโอออยล์ ได้แก่ ปริมาณน้ำ ความหนาแน่น ค่าความหนืด ค่าพีเอช ปริมาณของแข็ง จุดวาบไฟ ปริมาณเถ้า และปริมาณซัลเฟอร์ มีค่าดังตาราง 1

ตาราง 1 สมบัติของไบโอออยล์ที่ผ่านเกณฑ์มาตรฐานของ ASTM D7544-12

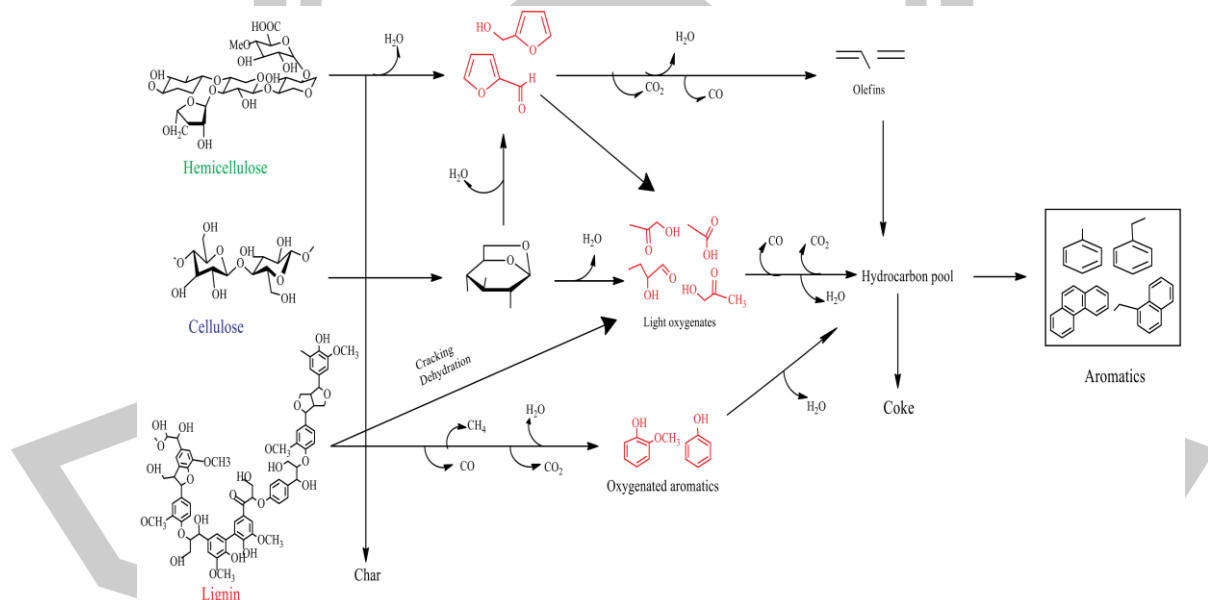
สมบัติ	มาตรฐานการวิเคราะห์	ปริมาณ	หน่วย
ค่าความร้อนสูง	D240	ไม่ต่ำกว่า 15	เมกะจูล/กิโลกรัม
ปริมาณน้ำ	E203	ไม่เกิน 30	ร้อยละโดยมวล
ปริมาณของแข็ง	D7579	ไม่เกิน 2.5	ร้อยละโดยมวล
ค่าความหนืด	D445	ไม่เกิน 125	ตารางมิลลิเมตร/วินาที
ความหนาแน่น	D4052	1.1-1.3	กิโลกรัม/ลูกบาศก์เมตร
ปริมาณซัลเฟอร์	D4294	ไม่เกิน 0.05	ร้อยละโดยมวล
ปริมาณเถ้า	D482	ไม่เกิน 0.25	ร้อยละโดยมวล
ค่าพีเอช	E70	-	-
จุดวาบไฟ	D93	ไม่ต่ำกว่า 45	องศาเซลเซียส
จุดไหลเท	D97	ไม่เกิน -9	องศาเซลเซียส

2.3 ตัวเร่งปฏิกิริยา

ตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นบริเวณที่ไอไพโรไลซิสเกิดปฏิกิริยา ทำหน้าที่เพื่อการปรับปรุงสมบัติของไอไพโรไลซิสให้มีสมบัติที่ดียิ่งขึ้น โดยเฉพาะอย่างยิ่งการกำจัดออกซิเจน ตัวเร่งปฏิกิริยามีทั้งจากอุตสาหกรรมและจากธรรมชาติ ตัวอย่างเช่น ZSM-5 โดโลไมต์ และเวอร์มิคูไลท์ ซึ่งมีรายละเอียดดังต่อไปนี้

ตัวเร่งปฏิกิริยา ZSM-5 เป็นซีโอไลต์ชนิดอะลูมิโนซิลิเกตและเพนตาซิล ซึ่งประกอบด้วย ซิลิกอน (Si^{4+}) และอะลูมิเนียมไอออน (Al^{3+}) ที่ล้อมรอบด้วยออกซิเจนไอออน (O^{2-}) 4 ตัว [102] เพนตาซิลหลายหน่วยเชื่อมต่อกันด้วยสะพาน O_2 เพื่อสร้างโซ่ Pentasil ช่องหรือรูพรุนของ ZSM-5 มีเส้นผ่านศูนย์กลางสม่ำเสมอ ซึ่งเหมาะสำหรับการเร่งปฏิกิริยาแบบเลือกรูปร่าง [103] และเหมาะสำหรับการสร้างแอโรแมติก (aromatics) และโอเลฟินส์ (olefins) รูพรุนของ ZSM-5 มีขนาดตั้งแต่ 2 ถึง 50 นาโนเมตร อีกทั้งยังมีรูพรุนระดับไมโครพอร์ (micropore) ซึ่งรูพรุนนี้ส่งผลให้ประสิทธิภาพการเร่งปฏิกิริยาเพิ่มขึ้น

ZSM-5 สำหรับการผลิตไบโอออยล์ที่มีปริมาณผลได้ของแอโรแมติกสูง แอโรแมติก (aromatic) คือสารประกอบอินทรีย์ที่มีวงแหวนเบนซิน หรืออนุพันธ์ของวงแหวนเบนซินเป็นองค์ประกอบในโมเลกุล สัดส่วนแอโรแมติกในไบโอออยล์ที่ต่ำเป็นข้อจำกัดที่สำคัญสำหรับการใช้เป็นเชื้อเพลิง โครงสร้าง microporous ของ ZSM-5 เป็นตัวสนับสนุนในการผลิตแอโรแมติก แต่โค้กที่สะสมบนพื้นผิวของ ZSM-5 ทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาหยุดการทำงานอย่างหลีกเลี่ยงไม่ได้ ดังภาพประกอบ 2 [104] อย่างไรก็ตามการฟื้นฟูตัวเร่งปฏิกิริยาของ ZSM-5 ได้รับความสนใจอย่างมาก เนื่องจากสามารถนำตัวเร่งปฏิกิริยากลับมาผลิตแอโรแมติกได้



ภาพประกอบ 2 วิธีของปฏิกิริยาสำหรับกระบวนการไพโรไลซิสแบบเร็วเชิงเร่งปฏิกิริยาโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์

โดโลไมต์ (dolomite) เป็นชื่อแร่ที่ตั้งให้เป็นเกียรติแก่นักเคมีชาวฝรั่งเศส Déodat Gratet de Dolomite (พ.ศ. 2293-2344) โดโลไมต์มีลักษณะผิวโค้ง บางครั้งโค้งเป็นรูปคล้ายอานม้า ผลึกในแบบอื่นมีพบได้บ้าง ซึ่งอาจพบเป็นเม็ดหยาบ ๆ ไปจนกระทั่งเม็ดเล็กเกาะกันแน่น วาวคล้ายแก้ว บางชนิดวาวคล้ายมุก (pearl spar) สีปกติมักมีสีออกชมพู สีเนื้อ อาจไม่มีสี หรือพบสีขาว เทา เขียว น้ำตาล หรือดำ เนื้อแร่มีทั้งโปร่งใส และโปร่งแสง แสดงดังภาพประกอบ 3 มีสูตรเคมี $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ มี CaO ร้อยละ 30.4 MgO ร้อยละ 21.7 และ CO_2 ร้อยละ 47.9 โดยปกติโดโลไมต์มีส่วนของ CaCO_3 ต่อ MgCO_3 ประมาณ 1:1 ถ้ามี Ferrous Iron เข้ามาแทนที่แมกนีเซียม และปริมาณมากกว่าแมกนีเซียมแล้วซึ่งเรียก แองเคไรต์ (ankerite) [105]

การกำเนิดโดโลไมต์เช่นเดียวกับแคลไซต์ พบในหินปูนโดโลมิติก (dolomitic limestone) หรือในหินอ่อนโดโลมิติก (dolomitic marble) โดโลไมต์ที่พบมีมวลขนาดใหญ่ ๆ นั้น เข้าใจกันว่าเป็นการกำเนิดแบบทุติยภูมิ ซึ่งเกิดจากหินปูนที่มีอยู่เดิมถูกแทนที่ด้วยธาตุแมกนีเซียม

แหล่งที่พบในประเทศไทยที่ อำเภอนาทมวัง เขาลำ อำเภอมือง วังกะโด้ง อำเภอมือง จังหวัดกาญจนบุรี เกาะสีชัง จังหวัดชลบุรี อำเภอดอนสัก อำเภอบัรบือ จังหวัดอุดรธานี อำเภอมือง จังหวัดกระบี่ และเขารักเกียรติ อำเภอรัตนบุรี จังหวัดสงขลา



ภาพประกอบ 3 โดโลไมต์

เวอร์มิคูไลท์ (vermiculite) เป็นแร่ในกลุ่ม alumino-silicate ชนิดหนึ่งที่มีลักษณะเป็นแผ่นบาง ๆ คล้ายเกล็ดปลาซ้อนกันหลาย ๆ ชั้น แสดงดังภาพประกอบ 4 แร่เวอร์มิคูไลท์ดิบยังไม่เหมาะที่จะใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ต้องนำตัวเร่งปฏิกิริยามาเผาที่อุณหภูมิ 760 องศาเซลเซียส เพื่อให้

แผ่น aluminosilicate ที่ซ้อนทับกันปริยายออก เรียกกระบวนการนี้ว่า Exfoliation แร่ที่ผ่านกระบวนการนี้แล้วมีความหนาแน่นรวมลดลงเหลือประมาณ 95-145 กิโลกรัมต่อลูกบาศก์เมตร ที่ขยายตัวเพิ่มขึ้นมาเมื่อได้รับความร้อน มีปฏิกิริยาเป็นกลางต้านทานการเปลี่ยนค่าพีเอชได้ดี ไม่ละลายน้ำแต่ดูดน้ำได้ 3-4 แกลลอนต่อลูกบาศก์ฟุต มีความสามารถแลกเปลี่ยนประจุบวกสูง และสามารถดูดซับธาตุอาหารแล้วค่อย ๆ ปลดปล่อยไว้ในภายหลัง เวอร์มิคูไลท์มีอยู่มากในรัฐมอนทานา และนอร์ทแคโรไลนา [106]



ภาพประกอบ 4 เวอร์มิคูไลท์

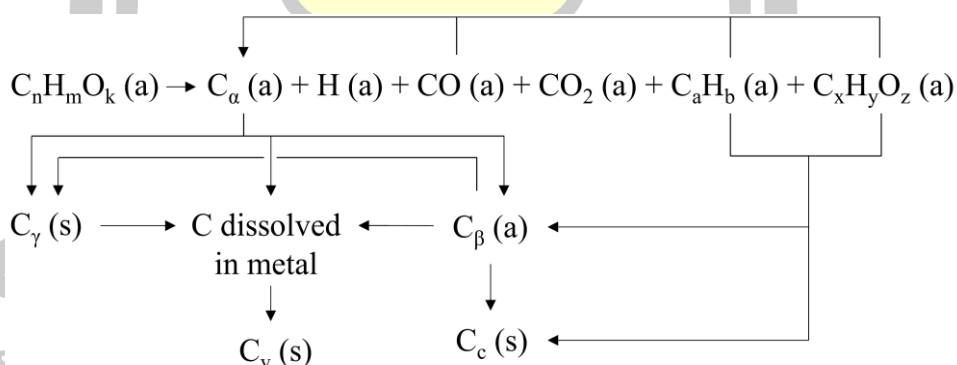
2.4 การเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา

การใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาในกระบวนการไพโรไลซิสเป็นวิธีการปรับปรุงสมบัติของไบโอออยล์ที่มีประสิทธิภาพ แต่ความท้าทายของนักวิจัยที่ผ่านมา คือ ตัวเร่งปฏิกิริยาเกิดการเสื่อมสภาพเนื่องจากสาเหตุหลักที่เกิดจากการสะสมของถ่านโค้ก ซึ่งสังเกตได้จากตัวเร่งปฏิกิริยา ZSM-5 ก่อนและหลังการใช้งานดังภาพประกอบ 5 ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ยังไม่ผ่านการใช้งานมีลักษณะเป็นสีขาว เมื่อตัวเร่งปฏิกิริยาถูกใช้งานแล้วมักเปลี่ยนเป็นสีดำเนื่องจากการสะสมของถ่านโค้ก



ภาพประกอบ 5 ลักษณะตัวเร่งปฏิกิริยา ZSM-5 ก) ก่อนการใช้งาน และ ข) หลังการใช้งาน

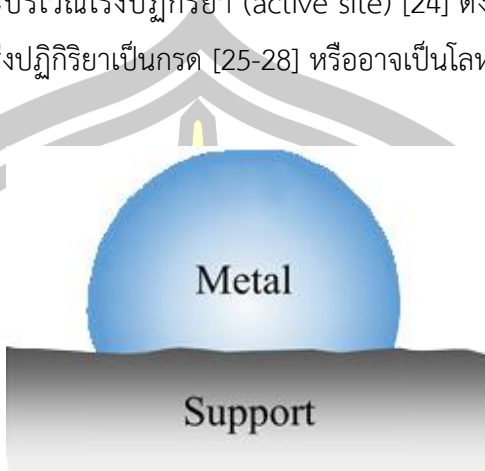
การที่ตัวเร่งปฏิกิริยาเสื่อมเนื่องจากการสะสมของถ่านโค้กซึ่งเป็นสิ่งที่หลีกเลี่ยงไม่ได้ ถ่านโค้ก (coke) คือ คาร์บอนที่เกิดจากการสลายตัวทางความร้อนของวัตถุดิบที่ผ่านกระบวนการไพโรไลซิส ดังภาพประกอบ 6 คาร์บอนจากวัตถุดิบหลังจากผ่านกระบวนการบางตัวจับกับคาร์บอนได้เป็น C_α บางตัวจับกับออกซิเจนได้เป็นคาร์บอนมอนอกไซด์ (CO) และคาร์บอนไดออกไซด์ (CO_2) บางตัวจับกับไฮโดรเจนได้เป็นไฮโดรคาร์บอน (hydrocarbon) ซึ่งเป็นสิ่งที่ต้องการของกระบวนการไพโรไลซิส และบางตัวจับกับไฮโดรเจนและออกซิเจนเกิดเป็นออกซิเจนไฮโดรคาร์บอน (oxygenated hydrocarbon) [32, 33] คาร์บอนที่เกิดจากการสลายตัวไปทำปฏิกิริยากันที่บริเวณเร่งปฏิกิริยาทำให้ได้เป็นผลิตภัณฑ์ที่ต้องการและบางส่วนทำให้เกิดเป็นถ่านโค้ก



ภาพประกอบ 6 การเกิดโค้กระหว่างการแปรรูป $C_nH_mO_k$

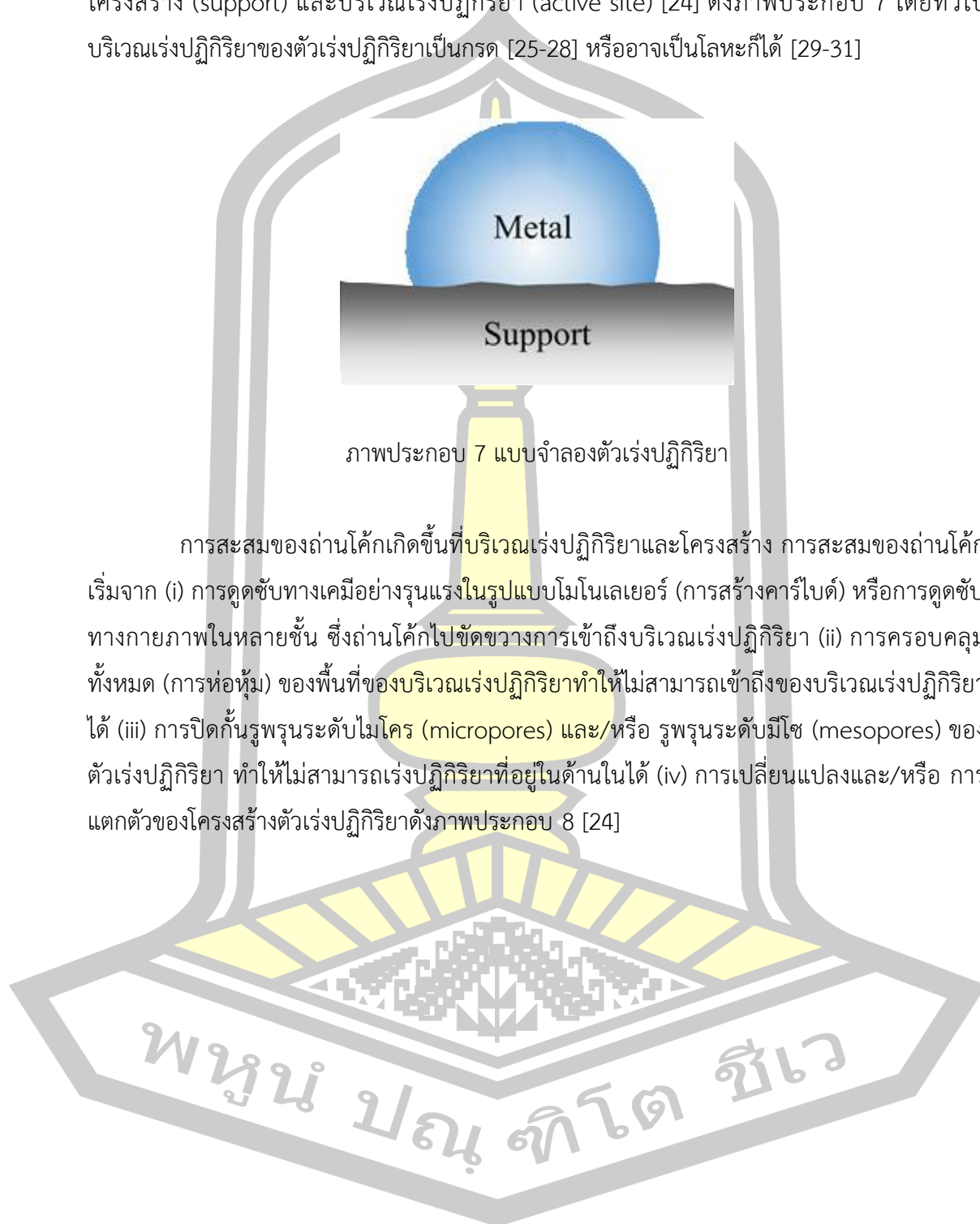
กระบวนการไพโรไลซิสแบบเร็วสามารถผลิตไบโอออยล์ได้ ซึ่งไบโอออยล์มีลักษณะเป็นสีน้ำตาล ความหนืดสูง ปริมาณน้ำสูง และปริมาณออกซิเจนสูง สมบัติเหล่านี้เป็นอุปสรรคและยากต่อการนำไปใช้งาน หากต้องการผลิตไบโอออยล์เพื่อเป็นเชื้อเพลิงเหลวที่ใช้ในภาคขนส่งจำเป็นต้องมีการพัฒนากระบวนการให้ดียิ่งขึ้น ซึ่งสามารถทำได้โดยการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา (catalyst) เข้าไปใน

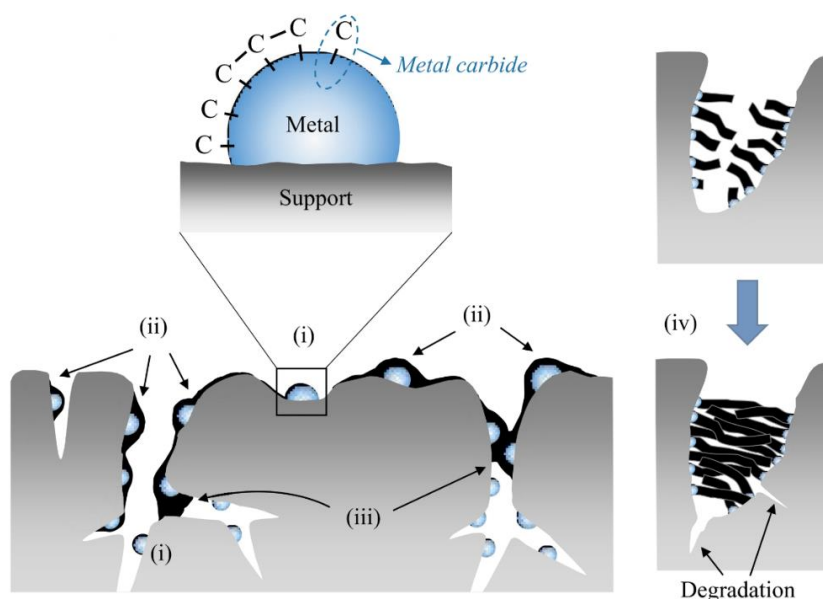
กระบวนการเพื่อเปลี่ยนโครงสร้างทางเคมีของผลิตภัณฑ์ ตัวเร่งปฏิกิริยาประกอบด้วย 2 ส่วน คือ โครงสร้าง (support) และบริเวณเร่งปฏิกิริยา (active site) [24] ดังภาพประกอบ 7 โดยทั่วไป บริเวณเร่งปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นกรด [25-28] หรืออาจเป็นโลหะก็ได้ [29-31]



ภาพประกอบ 7 แบบจำลองตัวเร่งปฏิกิริยา

การสะสมของถ่านโค้กเกิดขึ้นที่บริเวณเร่งปฏิกิริยาและโครงสร้าง การสะสมของถ่านโค้กเริ่มจาก (i) การดูดซับทางเคมีอย่างรุนแรงในรูปแบบโมโนเลเยอร์ (การสร้างคาร์ไบด์) หรือการดูดซับทางกายภาพในหลายชั้น ซึ่งถ่านโค้กไปขัดขวางการเข้าถึงบริเวณเร่งปฏิกิริยา (ii) การครอบคลุมทั้งหมด (การห่อหุ้ม) ของพื้นที่ของบริเวณเร่งปฏิกิริยาทำให้ไม่สามารถเข้าถึงของบริเวณเร่งปฏิกิริยาได้ (iii) การปิดกั้นรูพรุนระดับไมโคร (micropores) และ/หรือ รูพรุนระดับมีโซ (mesopores) ของตัวเร่งปฏิกิริยา ทำให้ไม่สามารถเร่งปฏิกิริยาที่อยู่ในด้านในได้ (iv) การเปลี่ยนแปลงและ/หรือ การแตกตัวของโครงสร้างตัวเร่งปฏิกิริยาดังภาพประกอบ 8 [24]

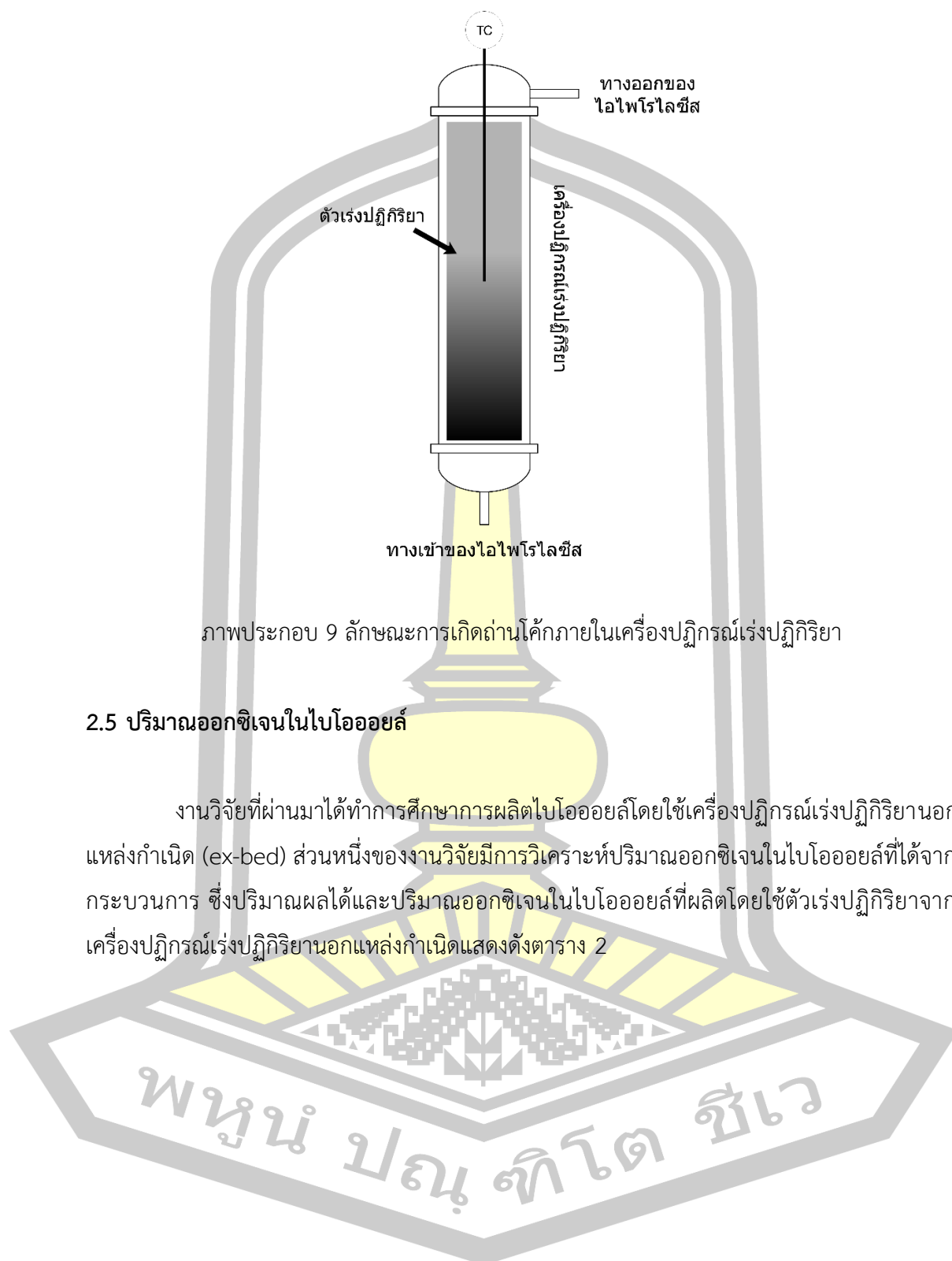




ภาพประกอบ 8 ลักษณะการสะสมของถ่านโค้กบนตัวเร่งปฏิกิริยา

หากทางเข้าของไอไฟโรไลซิสอยู่ด้านล่างของเครื่องปฏิกรณ์เร่งปฏิกิริยาแบบเบตนิ่ง ตัวเร่งปฏิกิริยาที่อยู่ทางเข้าของเครื่องปฏิกรณ์เร่งปฏิกิริยาก็จะมีการสะสมของถ่านโค้กมาก ในทางกลับกัน ตัวเร่งปฏิกิริยาที่อยู่ทางออกของเครื่องปฏิกรณ์เร่งปฏิกิริยานั้นจะมีการสะสมของถ่านโค้กน้อยกว่า ทางเข้าดังภาพประกอบ 9 [107-109] ดังนั้นเพื่อเป็นการแก้ปัญหาและใช้งานตัวเร่งปฏิกิริยาได้อย่างเต็มประสิทธิภาพ จึงจำเป็นต้องทำการศึกษาการเร่งปฏิกิริยาแบบเบตเคลื่อนที่ [107-111] โดยตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีการสะสมของถ่านโค้กมากจะมีการขับออกจากชุดเร่งปฏิกิริยาและมีการป้อนตัวเร่งปฏิกิริยาใหม่เข้ามาในชุดเร่งปฏิกิริยาอย่างต่อเนื่อง เทคนิคนี้ก็ยังมีความซับซ้อนเป็นอย่างมาก อีกทั้งตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นแท่งอาจเกิดการแตกหักเป็นขนาดเล็ก ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีขนาดเล็กอาจถูกแก๊สพาในระบบจนหลุดไปผสมกับไบโอออยล์ได้ ซึ่งไม่เป็นที่ต้องการของกระบวนการไพโรไลซิส การเร่งปฏิกิริยาแบบเบตเคลื่อนที่จึงไม่ค่อยเหมาะสมมากนัก

พูน ปณ จิต ชีเว



ตาราง 2 ปริมาณออกซิเจนในไบโอออยล์จากเครื่องปฏิกรณ์เร่งปฏิกิริยานอกแหล่งกำเนิด

ชนิดชีวมวล	ชนิดของ เครื่องปฏิกรณ์	ตัวเร่งปฏิกิริยา	ไบโอออยล์		อ้างอิง
			ปริมาณผลได้ (ร้อยละโดยน้ำหนัก)	ปริมาณ ออกซิเจน (ร้อยละ)	
Pine	Bench-scale fluidized bed reactor	SiO ₂ /ZSM-5	14.1	18.3	Lisa et al 2016 [112]
Eucalyptus woodchips	Fixed bed reactor	PI-ZSM-5	27.5	30.9	Fermoso et al 2016 [113]
		MgO/PI-ZSM-5	28.9	32.1	
		ZnO/PI-ZSM-5	24.1	26.6	
		Lamellar ZSM-5	26.6	29.6	
		MgO/Lamellar ZSM-5	30.2	33.5	
		ZnO/Lamellar ZSM-5	27.1	30.3	
Chlorella	Falling solids reactor	H-ZSM-5	50.0	19.41	Campanella & Harold 2012 [114]
		Fe-ZSM-5	43.1	23.58	
		Cu-ZSM-5	46.9	23.07	
		Ni-ZSM-5	45.1	21.39	
Hybrid poplar	Dual fluid-bed reactor	ZSM-5	11.9	13.76	Mante & Agblevor 2011 [115]
Pine wood	Dual-fluidized bed reactor	H-Beta-25 0.13	37.5	40.0	Aho et al 2011 [116]
		H-Beta-25 0.25	29.8	37.8	
		H-Beta-25 0.50	20.8	36.5	
		H-Beta-25 0.99	10.5	32.2	
Sawdust	Fluidized bed reactor	HZSM-5	46.5	32.47	Li et al 2008 [117]
Mixed wood	Fluidized bed reactor	Fresh ZSM-5	5.5	4.7	Williams & Horne 1995 [118]
		1REG ZSM-5	5.5	9.1	
		3REG ZSM-5	5.8	14.7	
		5REG ZSM-5	5.7	15.4	

ตาราง 2 ปริมาณออกซิเจนในไบโอออยล์จากเครื่องปฏิกรณ์เร่งปฏิกิริยานอกแหล่งกำเนิด (ต่อ)

ชนิดชีวมวล	ชนิดของ เครื่องปฏิกรณ์	ตัวเร่งปฏิกิริยา	ไบโอออยล์		อ้างอิง
			ปริมาณผลได้ (ร้อยละโดยน้ำหนัก)	ปริมาณ ออกซิเจน (ร้อยละ)	
Mixed wood	Fluidised bed reactor	H-ZSM-5	6.01	5.5	Williams & Horne 1995 [119]
		Na-ZSM-5	5.47	4.6	
		Y-zeolite	1.13	8.4	
		Alumina	3.12	9.2	
		Stainless steel	11.8	46.4	
		catalyst B ex situ	14.1	18.3	
Eucalyptus	Bench-scale fluidized bed reactor	H-ZSM-5	4.6	1.0	Promsarpao, N., et al. (2022) [22]
Eucalyptus	Bench-scale fluidized bed reactor	H-ZSM-5	4.6	1.1	Promsarpao, N., et al. (2022) [21]

จากข้อมูลข้างต้นแสดงให้เห็นว่าการไพโรไลซิสโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาดำเนินการด้วยเครื่องปฏิกรณ์เร่งปฏิกิริยานอกแหล่งกำเนิด สามารถทำให้ปริมาณออกซิเจนในไบโอออยล์ลดลงได้ [21, 22, 112-119] ปริมาณออกซิเจนในไบโอออยล์มีร้อยละ 1.0 - 46.6 น้อยที่สุดที่ร้อยละ 1.0 [22] ซึ่งดำเนินการโดยใช้เครื่องปฏิกรณ์ฟลูอิดไรซ์แบบเบดฟอง ดังนั้นทำให้ทราบว่าเครื่องปฏิกรณ์ชนิดนี้มีศักยภาพในการผลิต DD bio-oil ได้อย่างมีประสิทธิภาพ

2.6 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

Ma และคณะ 2012 [120] ทำการศึกษาการเชื่อมและการฟื้นฟูตัวเร่งปฏิกิริยา H-USY พบว่าการฟื้นฟูสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยาไม่สมบูรณ์ เนื่องจากการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยาในระหว่างกระบวนการ ส่งผลให้ตัวเร่งปฏิกิริยา H-USY ในระหว่างการเร่งปฏิกิริยาไพโรไลซิสสลายตัวเร็วและรุนแรง การเชื่อมส่วนใหญ่เกิดจากการสะสมของถ่านโค้กบนตัวเร่งปฏิกิริยา พบว่าการเชื่อมของตัวเร่งปฏิกิริยาอยู่ 2 ประเภท คือ รูพรุนถูกปิดการใช้งานและบริเวณที่เป็นกรดมีความเป็นกรดลดลง ถ่านโค้กสามารถกำจัดออกได้อย่างสมบูรณ์โดยการเผาตัวเร่งปฏิกิริยาที่

เสื่อมในอากาศที่อุณหภูมิสูง การเผาทำให้คืนค่าความพรุนและความเป็นกรด อย่างไรก็ตาม กระบวนการฟื้นฟูไม่สามารถย้อนกลับได้อย่างสมบูรณ์ เนื่องจากการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยาหลังจากเร่งปฏิกิริยา

Mante และคณะ 2011 [115] ทำการศึกษาการเสื่อมของตัวเร่งปฏิกิริยา ZSM-5 พบว่าอะโรมาติก (aromatic) ส่วนใหญ่มีออกซิเจนร้อยละ 9.8 เรียกว่า LBS (light bio-synchrude oil) และได้เฟสหนักเรียกว่า HBS (heavy bio-synchrude oil) มีออกซิเจนร้อยละ 17.7 ตัวเร่งปฏิกิริยามีปริมาณถ่านโค้กร้อยละ 3.8 ของชีวมวลแห้ง ซึ่งสามารถใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาซ้ำได้ 10 ครั้ง โดยการนำตัวเร่งปฏิกิริยาไปเผาที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 6 ชั่วโมง

Chireshe และคณะ 2020 [121] ทำการศึกษาโดยใช้เครื่องปฏิกรณ์แบบเตาหมุน (rotary kiln reactor) ที่มีอัตราการป้อนชีวมวล 1 กิโลกรัมต่อชั่วโมง อัตราการไหลของไนโตรเจนที่ 0.6 ลิตรต่อนาที โดยมีการป้อนสุญญากาศดูดตอนท้าย และใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแคลเซียมออกไซด์ (calcium oxide: CaO) พบว่าไบโอออยล์มีปริมาณออกซิเจนร้อยละ 10-13 และค่าความร้อน 35.5 เมกะจูลต่อกิโลกรัม ที่สภาวะที่ดีที่สุดได้ปริมาณผลได้ของไบโอออยล์ร้อยละ 9.3 แสดงให้เห็นว่าการใช้ป้อนสุญญากาศสามารถลดการใช้ไนโตรเจนได้ ซึ่งเป็นข้อดีของกระบวนการไพโรไลซิส การใช้ปริมาณไนโตรเจนน้อยทำให้สามารถควมแน่นไอไพโรไลซิสได้ง่าย เนื่องจากไอไพโรไลซิสมีความเข้มข้นสูงโดยไม่ถูกเจือจางด้วยไนโตรเจนมาก

Promsarpao, N. และคณะ (2022) [22] ทำการศึกษาการฟื้นฟูตัวเร่งปฏิกิริยา HZSM-5 เพื่อการผลิต DD bio-oil ด้วยการไพโรไลซิสเชิงเร่งปฏิกิริยาแบบนอกแหล่งกำเนิดของชีวมวลในเครื่องปฏิกรณ์ฟลูอิดเบดแบบพอง พบว่าการไพโรไลซิสเชิงเร่งปฏิกิริยานอกแหล่งกำเนิด (ex-CFP) ของชีวมวลโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา HZSM-5 เป็นวิธีที่มีประสิทธิภาพในการกำจัดออกซิเจนจากไอไพโรไลซิส จึงสามารถผลิตไบโอออยล์ที่มีออกซิเจนต่ำในขั้นตอนเดียว การทดลองดำเนินการโดยใช้ชีวมวลแห้ง 260 กรัม อัตราการป้อนชีวมวล 160 กรัมต่อชั่วโมง เป็นเวลา 100 นาที ตัวเร่งปฏิกิริยา 600 กรัม ตัวเร่งปฏิกิริยาต่อน้ำหนักชีวมวล 2.3 ความเร็วปริมาตร 0.27 ชั่วโมง⁻¹ อุณหภูมิไพโรไลซิสและตัวเร่งปฏิกิริยาที่ 500 องศาเซลเซียส ไบโอออยล์ที่ได้แบ่งเป็น 3 ส่วน คือ เฟสเบา เฟสที่เป็นน้ำ และเฟสหนัก เฟสเบาที่มีปริมาณออกซิเจนต่ำมากที่สุดที่ประมาณร้อยละ 1 โดยน้ำหนัก โดยมีส่วนประกอบหลักคือโมโนไซคลิกอะโรมาติกไฮโดรคาร์บอน โดยเฉพาะเบนซีน โทลูอีน และไซลีน เฟสหนักมีปริมาณออกซิเจนร้อยละ 5-8 โดยน้ำหนัก โดยมีอนุพันธ์เนฟทาซีนเป็นส่วนใหญ่ ตัวเร่งปฏิกิริยาหยุดทำงานหลังปฏิกิริยา แต่สามารถฟื้นฟูได้โดยใช้อุณหภูมิ 580 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 16 ชั่วโมง ตัวเร่งปฏิกิริยาสามารถฟื้นฟูได้สูงสุด 9 รอบ ผลผลิตของเฟสเบาค่อย ๆ ลดลงตามรอบของการฟื้นฟู ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านการฟื้นฟูสามารถรักษารูปร่างพื้นผิว สัณฐานวิทยา และโครงสร้างไว้ได้ในระดับที่ดี

แม้ว่ามีการเปลี่ยนแปลงเล็กน้อยที่เกิดขึ้นบนพื้นที่ผิวและปริมาตรของไมโครพอร์ ตลอดจนความเป็นผลึกและขนาดผลึกก็ตาม

Promsompao, N. และคณะ (2022) [21] ทำการศึกษาผลของการบำบัดตัวเร่งปฏิกิริยา HZSM-5 ด้วยความร้อนจากไอน้ำที่อุณหภูมิต่ำเพื่อผลิตไบโอออยล์ที่มีออกซิเจนต่ำด้วยการไพโรไลซิสเชิงเร่งปฏิกิริยาแบบนอกแหล่งกำเนิดของชีวมวล พบว่าการไพโรไลซิสเชิงเร่งปฏิกิริยาของชีวมวลมีศักยภาพสูงในการผลิตไบโอออยล์ที่ปราศจากออกซิเจนในกระบวนการเดียว ทำการเผาเพื่อกำจัดถ่านโค้กที่อุณหภูมิ 580 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 16 ชั่วโมง จากนั้นฟื้นฟูตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยความร้อนจากไอน้ำที่อุณหภูมิ 550 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 5 ชั่วโมง การบำบัดตัวเร่งปฏิกิริยาสามารถเพิ่มผลผลิตไบโอออยล์ส่วนที่ไม่ใช่น้ำได้ร้อยละ 30 ผลผลิตของสารอินทรีย์สูงสุดอยู่ที่ร้อยละ 11.4 โดยน้ำหนัก โดยที่เฟสหนักร้อยละ 6.7 โดยน้ำหนัก และเฟสเบาร้อยละ 4.7 โดยน้ำหนัก ไบโอออยล์เฟสหนักและเบามีปริมาณออกซิเจนที่ร้อยละ 4.3 และ 1.6 โดยน้ำหนัก ตามลำดับ ซึ่งเทียบเท่ากับ การกำจัดออกซิเจนได้ร้อยละ 93 เมื่อเทียบกับไบโอออยล์ที่ไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา การบำบัดด้วยความร้อนจากไอน้ำทำให้ปริมาณออกซิเจนในไบโอออยล์เพิ่มขึ้นเล็กน้อย

Chen, W.-H. และคณะ (2004) [78] ทำการศึกษาลักษณะความเป็นกรดของตัวเร่งปฏิกิริยา HZSM-5 ที่ดัดแปลงโดยการเตรียมถ่านโค้กล่วงหน้าและซิลิลชัน (silylation) ดำเนินการเตรียมถ่านโค้กล่วงหน้า โดยให้ตัวเร่งปฏิกิริยามีปริมาณคาร์บอนร้อยละ 0.3 โดยน้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยา ดำเนินการโดยการเติมเมทานอลลงไปในตัวเร่งปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส ในเครื่องปฏิกรณ์แบบเบดนิ่ง พบว่าทั้งการเตรียมถ่านโค้กล่วงหน้าและซิลิลชัน ส่งผลต่อความเป็นกรดและโครงสร้างรูพรุนของ HZSM-5 ปริมาณถ่านโค้กส่วนใหญ่สะสมบนบริเวณกรดภายนอก (stronger external acid sites)

Chia, D. A. และ D. L. Trimm (2005) [85] ศึกษาผลของการเตรียมถ่านโค้กล่วงหน้า โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาปริมาณ 0.1–0.5 กรัม อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส การเตรียมถ่านโค้กล่วงหน้า ดำเนินการโดยการแช่ตัวเร่งปฏิกิริยาในสารละลายแอมโมเนียที่ความเข้มข้นร้อยละ 25 จากนั้นเผาด้วยอุณหภูมิ 250 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง และเผาต่อที่อุณหภูมิ 650 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 5.5 ชั่วโมง ส่งผลให้ตัวเร่งปฏิกิริยามีปริมาณถ่านโค้กร้อยละ 1.4 2.5 และ 3.4 โดยน้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยา งานวิจัยก่อนหน้านี้เสนอว่าการเตรียมถ่านโค้กสามารถเพิ่มผลผลิตของไบโอออยล์เฟสเบาได้ แต่การศึกษานี้แสดงให้เห็นว่าไม่เป็นเช่นนั้น ผลของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ปรับสมดุลถ่านโค้กด้วยการเตรียมถ่านโค้กและแอมโมเนีย แสดงให้เห็นว่าการเปลี่ยนแปลง (conversion (mass%)) ลดลง ในทั้งสองกรณี ทั้ง Catalyst to oil ratio, Light cycle oil selectivity และ Olefins (C_2-C_6) น้อยกว่าการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ไม่มีการเตรียมถ่านโค้ก

Al-Khattaf, S. (2007) [79] ทำการศึกษาการเพิ่ม p-xylene ในระหว่างการแปลง m-xylene โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา ZSM-5 ที่เตรียมถ่านโค้กล่วงหน้า ดำเนินการเตรียมถ่านโค้กล่วงหน้า โดยการฉีด 1,3,5-TIPB ปริมาณ 100 มิลลิกรัม ที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 3 วินาที ปริมาณถ่านโค้กที่สะสมบนตัวเร่งปฏิกิริยาร้อยละ 0.15 โดยน้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยา จากนั้นล้าง และทำความสะอาดด้วยอาร์กอนเป็นเวลา 30 นาที เครื่องปฏิกรณ์ถูกให้ความร้อนจนถึงอุณหภูมิของ ปฏิกิริยาที่ต้องการ (400-500 องศาเซลเซียส) เมื่อเครื่องปฏิกรณ์และแก๊สโครมาโตกราฟีถึงสภาวะ การทำงานที่ต้องการแล้ว สารตั้งต้น (m-xylene) ถูกฉีดเข้าไปในเครื่องปฏิกรณ์โดยตรง พบว่าการ เตรียมถ่านโค้กล่วงหน้าทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยามีพื้นที่ผิว ความเป็นกรด และ Strong acid site ลดลง เมื่อเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาที่ไม่ผ่านการเตรียมถ่านโค้กล่วงหน้า

Bauer, F. และคณะ (2007) [80] ทำการศึกษาการไอโซเมอไรเซชันของ n-butene ด้วย HZSM-5 และ HFER ที่ผ่านการเตรียมถ่านโค้กล่วงหน้า หลังจากเติมด้วยไอเมธานอลไปที่ อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 12 ชั่วโมง การเตรียมถ่านโค้กล่วงหน้าของ HZSM-5 และ HFER ดำเนินการ ภายใต้ไนโตรเจนที่อุณหภูมิ 450 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง จากนั้นนำตัวอย่างที่ผ่านการ เตรียมถ่านโค้กล่วงหน้าไปปรับปรุงด้วยไฮโดรเจนที่อุณหภูมิ 450 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง ปริมาณถ่านโค้กของตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งสองมีประมาณร้อยละ 0.5 โดยน้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยา ตัวเร่งปฏิกิริยาทั้ง HZSM-5 และ HFER หลังเตรียมถ่านโค้กล่วงหน้าทำให้ BET surface area และ Micropore volume ลดลงเมื่อเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาที่ไม่มีการเตรียมถ่านโค้กล่วงหน้า

Wang และคณะ 2016 [82] ทำการศึกษาการไพโรไลซิสแบบเร็วเชิงเร่งปฏิกิริยาของของ เสียจากเห็ด โดยใช้ HZSM-5 ที่มีการเตรียมถ่านโค้กล่วงหน้า ตัวเร่งปฏิกิริยา HZSM-5 ปริมาณ 0.5 มิลลิกรัม ตัวเร่งปฏิกิริยาถูกทำการเตรียมถ่านโค้กล่วงหน้าที่อุณหภูมิ 450 องศาเซลเซียส โดยใช้ ปฏิกิริยาเมทานอลเป็นโอเลฟินส์ หลังจากนั้นตัวเร่งปฏิกิริยามีปริมาณถ่านโค้กร้อยละ 1.3 2.7 3.8 4.5 และ 5.4 โดยน้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยา จากนั้นดำเนินการไพโรไลซิสแบบเร็วเชิงเร่งปฏิกิริยา ของของเสียจากเห็ด โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ทำการเตรียมถ่านโค้กล่วงหน้าด้วยเครื่อง Py-GC/MS เพื่อยกระดับการผลิตเชื้อเพลิงชีวภาพ ผลการทดลองแสดงให้เห็นว่าบริเวณที่เป็นกรดภายนอกที่ รุนแรงและพื้นที่ผิวจำเพาะลดลง เมื่อปริมาณถ่านโค้กเพิ่มขึ้นจากร้อยละ 0 เป็น 5.4 โดยน้ำหนักของ ตัวเร่งปฏิกิริยา ปริมาณผลได้ของไฮโดรคาร์บอนเพิ่มขึ้นในตอนแรกจากนั้นลดลงโดยมีค่าสูงสุดที่ร้อย ละ 53.5 ในขณะที่ปริมาณออกซิเจนมีแนวโน้มตรงกันข้าม ผลิตภัณฑ์หลักของไฮโดรคาร์บอนคือ toluene ร้อยละ 34.2 และ p-xylene ร้อยละ 25.5 และแสดงให้เห็นว่าปริมาณถ่านโค้กมี ความสัมพันธ์ต่อการผลิตไบโอออยล์คือปริมาณถ่านโค้กมีช่วงที่เหมาะสมสำหรับการผลิตไบโอออยล์

ตัวแปรที่ยังไม่มีการศึกษาคืออัตราการป้อนแบบผันแปร และมีการยืนยันแล้วว่าสามารถใช้ เครื่องปฏิกรณ์ชนิดฟลูอิดไคซ์เบดแบบพองในการผลิต DD bio-oil ได้ แต่ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้นั้นก็ยัง

เกิดการเสื่อมสภาพอย่างรวดเร็ว ที่ผ่านมามีการศึกษาการฟื้นฟูตัวเร่งปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 500-850 องศาเซลเซียส ใช้เวลา 20 นาที ไปจนถึง 37 ชั่วโมง 30 นาที [21, 22, 56-77] เวลาที่ใช้ในการฟื้นฟูตัวเร่งปฏิกิริยาถือว่ายังใช้เวลานาน โดยเฉพาะกับงานวิจัยที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นปริมาณมาก เช่น งานวิจัยของ Promsarpao, N. และคณะ (2022) [21, 22] ใช้นานถึง 16 ชั่วโมง ส่วนงานวิจัยอื่นที่ใช้เวลาน้อย ส่วนใหญ่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาน้อยกว่า 10 กรัม ดังนั้นเพื่อเป็นการสานต่องานวิจัยที่ผ่านมา และเพิ่มความท้าทายในการผลิต DD bio-oil จึงศึกษาการฟื้นฟูตัวเร่งปฏิกิริยาโดยใช้เวลาน้อยกว่า 20 นาที ถึงแม้ว่าใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นปริมาณมากก็ตาม ดังนั้นจึงนำไปสู่การออกแบบแผนการทดลองดังบทที่ 3



บทที่ 3

วิธีการดำเนินการวิจัย

วิธีการดำเนินการวิจัยเริ่มจากการเตรียมวัตถุดิบ ซึ่งประกอบด้วยชีวมวลและตัวเร่งปฏิกิริยา นำชีวมวลคือไม้กระถินยักษ์สับไปลดขนาดให้เป็น 0.212-0.600 มิลลิเมตร จากนั้นนำไปวิเคราะห์สมบัติด้วย TGA วิเคราะห์แบบประมาณ และแยกธาตุ เพื่อตรวจสอบสภาพของชีวมวลว่ามีอยู่ในสภาพที่ดีหรือไม่เมื่อเทียบกับชีวมวลชนิดเดียวกันของงานวิจัยที่ผ่านมา ส่วนตัวเร่งปฏิกิริยา ZSM-5 ก่อนนำไปใช้งานต้องนำไปกระตุ้นด้วยการให้ความร้อน เพื่อกำจัดความชื้น สิ่งปนเปื้อน และเปิดแหล่งกัมมันต์ เมื่อเตรียมวัตถุดิบเสร็จก็ดำเนินการทดลองตามแผนการทดลอง ได้แก่ ผลของอัตรา การป้อนชีวมวลแบบคงที่และแบบผันแปร และผลของการไม่พ่นฟูและพ่นฟูตัวเร่งปฏิกิริยาบางส่วน หลังจากการทดลองเสร็จสิ้นจึงนำผลิตภัณฑ์มาคำนวณหาปริมาณผลได้เชิงมวลและเชิงพลังงานของผลิตภัณฑ์ และวิเคราะห์ด้วย TGA วิเคราะห์แบบแยกธาตุ วิเคราะห์ด้วยเทคนิคฟูเรียร์ทรานส์ฟอร์มอินฟราเรดสเปกโตรสโคปี วิเคราะห์องค์ประกอบแก๊ส วิเคราะห์ปริมาณน้ำ ส่วนตัวเร่งปฏิกิริยานำไป การวิเคราะห์การเปลี่ยนแปลงน้ำหนักของไบโอออยล์โดยอาศัยคุณสมบัติทางความร้อน การวิเคราะห์ โครงสร้างผลึก การวิเคราะห์พื้นที่ผิวและปริมาตรรูพรุน การวิเคราะห์ด้วยเทคนิคฟูเรียร์ทรานส์ฟอร์มอินฟราเรดสเปกโตรสโคปี การถ่ายภาพด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดและวิเคราะห์ องค์ประกอบของธาตุ ซึ่งมีรายละเอียดการดำเนินการดังต่อไปนี้

3.1 การเตรียมชีวมวล

ชีวมวลที่ใช้ในการทดลองคือไม้กระถินยักษ์สับดัดภาพประกอบ 10 ซึ่งได้รับการสนับสนุนจากโรงไฟฟ้าชีวมวล กมลาไสย ไบโอ เพาเวอร์ 2010 จำกัด อำเภอกมลาไสย จังหวัดกาฬสินธุ์



ภาพประกอบ 10 ไม้กระถินยักษ์สับ

ไม้กระถินยักษ์สับถูกนำมาผ่านการเตรียมเพื่อใช้ในการทดลอง การเตรียมชีวมวลในขั้นแรกเป็นการลดความชื้นบางส่วนโดยการตากแดด จากนั้นนำชีวมวลไปเข้าเครื่องสับดัดภาพประกอบ 11 เพื่อให้มีขนาดเล็กลง จากนั้นนำไปคัดแยกด้วยตะแกรงร่อนดัดภาพประกอบ 12 ให้มีขนาด 0.212-0.600 มิลลิเมตร ดัดภาพประกอบ 13 ชีวมวลที่ผ่านการเตรียมถูกนำไปวิเคราะห์เพื่อสมบัติ ได้แก่ วิเคราะห์ TGA วิเคราะห์แบบประมาณ และแยกธาตุ ก่อนนำไปทดลอง



ภาพประกอบ 11 เครื่องสับ



ภาพประกอบ 12 เครื่องคัดขนาดชีวมวล

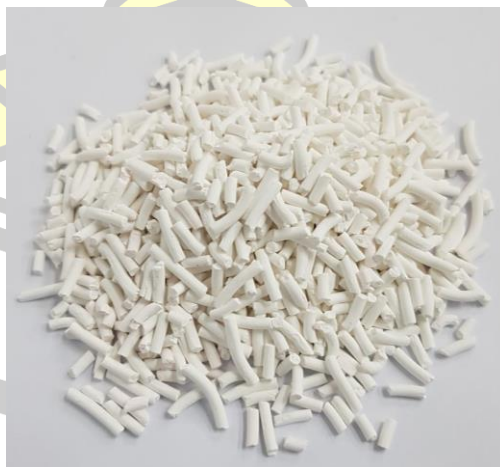
พูน ภาณุ จิตโต ชีวะ



ภาพประกอบ 13 ไม้กระถินยักษ์ขนาด 0.212-0.600 มิลลิเมตร

3.2 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา

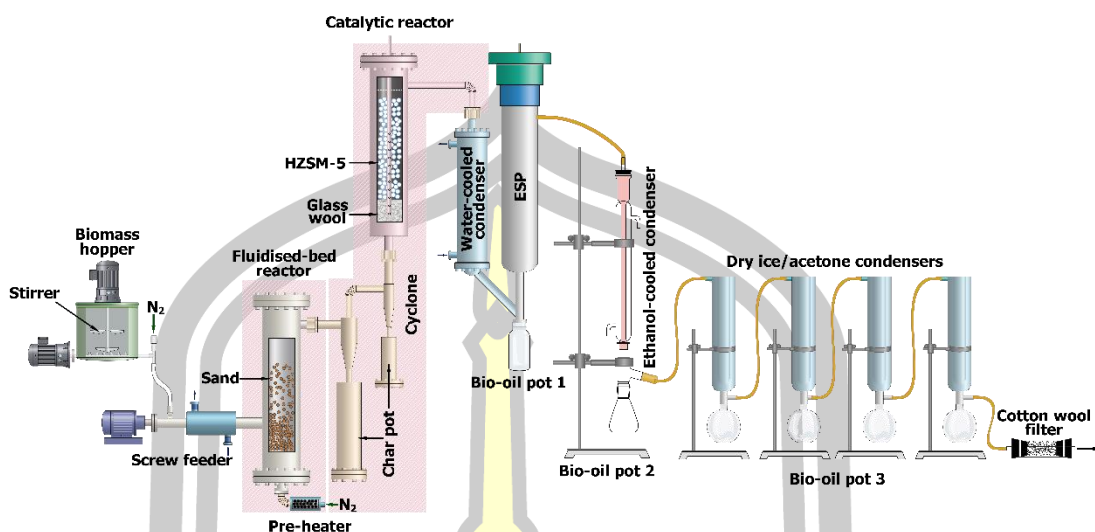
ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในการทดลองคือตัวเร่งปฏิกิริยา ZSM-5 แสดงดังภาพประกอบ 14 ซึ่งมีอนุภาคขนาดประมาณ 2-4 มิลลิเมตร ก่อนการทดลองต้องการนำตัวเร่งปฏิกิริยามาผ่านกระบวนการกระตุ้นด้วยการให้ความร้อนจากเตาเผาที่อุณหภูมิ 580 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 16 ชั่วโมง เพื่อกำจัดความชื้น สิ่งปนเปื้อน และเปิดแหล่งกัมมันต์ (activate) หลังจากนั้นจึงนำตัวเร่งปฏิกิริยามาคัดแยกสิ่งปนเปื้อนและตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นฝุ่นผงด้วยตะแกรงขนาด 0.6 มิลลิเมตร เนื่องจากสิ่งเหล่านี้ในขณะนำไปใช้งาน ซึ่งมีไนโตรเจนเป็นแก๊สพาอาจทำให้หลุดออกไปผสมกับไบโอออยล์ ซึ่งสิ่งที่ไม่ต้องการให้เกิดขึ้น



ภาพประกอบ 14 ตัวเร่งปฏิกิริยา ZSM-5

3.3 อุปกรณ์และขั้นตอนการทดลอง

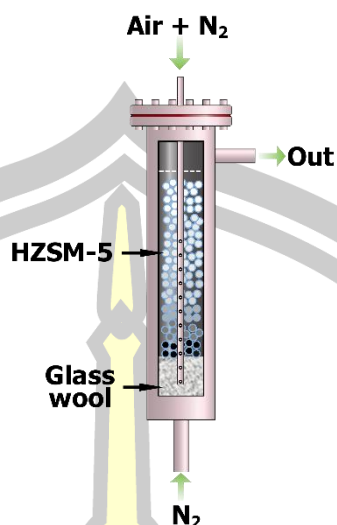
การทดลองดำเนินการโดยใช้เครื่องปฏิกรณ์ฟลูอิดไรเซดแบบฟอง (bubbling fluidised-bed: BFB) ดังภาพประกอบ 15 ชีวมวลถูกป้อนจากถังเก็บชีวมวล (biomass hopper) ด้วยสกรูลำเลียง (screw feeder) ภายในถังเก็บชีวมวลติดตั้งใบกวน (stirrer) ทำหน้าที่กวนชีวมวลเพื่อไม่ให้เกิดโพรง ซึ่งเป็นการช่วยให้อัตราการป้อนชีวมวลคงที่ ชีวมวลที่ออกจากถังเก็บชีวมวลถูกลำเลียงด้วยไนโตรเจน 4 ลิตรต่อนาที ผ่านสายลมโพลียูรีเทนใส (polyurethane, PU) ขนาด 6x8 มิลลิเมตร จากนั้นชีวมวลถูกป้อนเข้าสู่เตาปฏิกรณ์ (reactor) อย่างรวดเร็วด้วยสกรูลำเลียงและไนโตรเจน เพื่อป้องกันไม่ชีวมวลเกิดการสลายตัวก่อนเข้าเตาปฏิกรณ์ จึงต้องมีชุดหล่อเย็นด้วยน้ำ ซึ่งทำจากท่อ 2 ชั้น ชั้นในเป็นท่อสำหรับลำเลียงชีวมวล ส่วนชั้นนอกเป็นชุดหล่อเย็นด้วยน้ำ ชีวมวลเกิดการไพโรไลซิสภายในเตาปฏิกรณ์ที่มีทราย (sand) ขนาด 0.25–0.50 มิลลิเมตร ปริมาณ 300 กรัม เป็นตัวกลางในการถ่ายโอนความร้อน ที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส ด้านล่างของเตาปฏิกรณ์มีไนโตรเจนที่อัตราการไหล 7 ลิตรต่อนาที ซึ่งไหลผ่านชุดทำความร้อนล่วงหน้า (pre-heater) ที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส ไนโตรเจนทำให้ทรายขยับขึ้นลงตลอดเวลา ส่งผลให้ชีวมวลที่ถูกป้อนเข้าเตาปฏิกรณ์ได้รับความร้อนอย่างทั่วถึง จากนั้นชีวมวลเกิดการสลายตัวได้ผลิตภัณฑ์เป็นถ่านชาร์และไอไพโรไลซิส ถ่านชาร์ถูกแยกด้วยไซโคลน (cyclone) จากนั้นถ่านชาร์ถูกเก็บไว้ในถังเก็บถ่านชาร์ (char pot) ที่อุณหภูมิ 420 องศาเซลเซียส ส่วนไอไพโรไลซิสที่แยกถ่านชาร์ออกแล้วผ่านไปเร่งปฏิกิริยาที่ชุดปฏิกรณ์เร่งปฏิกิริยา (catalytic reactor) โดยมีใยแก้ว (glass wool) ประมาณ 10 กรัม อยู่ด้านล่าง ซึ่งทำหน้าที่กรองถ่านชาร์ที่มีขนาดเล็กเกินที่ไซโคลนสามารถดักจับได้ และมีตัวเร่งปฏิกิริยา HZSM-5 ปริมาณ 560 กรัม ที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส ไอไพโรไลซิสทำการเร่งปฏิกิริยาที่บริเวณผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา HZSM-5 ผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการเร่งปฏิกิริยาถูกควบแน่นด้วยชุดควบแน่นด้วยน้ำ (water-cooled condenser) ที่อุณหภูมิประมาณ 30 องศาเซลเซียส จากนั้นดักจับด้วยชุดดักจับด้วยไฟฟ้าสถิต (electrostatic precipitator: ESP) ไบโอยล์ส่วนนี้ถูกเก็บไว้ในชุดเก็บไบโอยล์ที่ 1 (bio-oil pot 1) ไอไพโรไลซิสที่ควบแน่นไม่หมดถูกควบแน่นด้วยชุดควบแน่นด้วยเอทานอล (ethanol-cooled condenser) ที่อุณหภูมิ -10 องศาเซลเซียส ไบโอยล์ส่วนนี้ถูกเก็บไว้ในชุดเก็บไบโอยล์ที่ 2 (bio-oil pot 2) ส่วนสุดท้ายของการควบแน่นคือชุดควบแน่นด้วยน้ำแข็งแห้งผสมแอซีโตน (dry-ice/acetone condenser) มีอุณหภูมิประมาณ -70 องศาเซลเซียส จำนวน 4 ชุด ไบโอยล์ส่วนนี้คือ DD bio-oil และน้ำที่เกิดจากปฏิกิริยา (reaction water) ถูกเก็บไว้ในชุดเก็บไบโอยล์ที่ 3 (bio-oil pot 3) ส่วนที่เหลือที่ไม่สามารถควบแน่นได้ถูกกรองด้วยชุดกรองสำลี (cotton wool filter) ก่อนปล่อยสู่ภายนอก



ภาพประกอบ 15 แผนภาพเครื่องปฏิกรณ์ฟลูอิดไคซ์เบดแบบพอง

3.4 วิธีการฟื้นฟูตัวเร่งปฏิกิริยาบางส่วน

การฟื้นฟูตัวเร่งปฏิกิริยาบางส่วนดำเนินการหลังจากการทดลองไปแล้วโดยใช้ชีวมวลทุก ๆ 120 กรัม (หลังจากช่วง pre coke) เริ่มจากการหยุดป้อนชีวมวล คงอุณหภูมิไว้ 500 องศาเซลเซียส ชุดการฟื้นฟูตัวเร่งปฏิกิริยาบางส่วนดังภาพประกอบ 16 ดำเนินการโดยใส่อากาศและไนโตรเจนเข้าที่ท่อสแตนเลสตรงกลางด้านบนของชุดปฏิกรณ์เร่งปฏิกิริยา โดยท่อมีขนาด 3/8 นิ้ว ความหนา 1 มิลลิเมตร ปลายด้านล่างปิด เจาะรูขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางประมาณ 1 มิลลิเมตร จำนวนหลายรูเป็นช่วง ๆ เพื่อให้อากาศเข้าไปเผาไหม้ถ่านโค้กที่อยู่บนผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาอย่างทั่วถึง อีกทั้งยังป้อนไนโตรเจนเข้าทางด้านล่างของชุดปฏิกรณ์เร่งปฏิกิริยา เพื่อไม่ให้แก๊สที่เกิดขึ้นระหว่างการฟื้นฟูตัวเร่งปฏิกิริยาบางส่วนและออกซิเจนที่เหลืย้อนกลับไปยังถังเก็บถ่านชาร์ อาจทำให้ถ่านชาร์เกิดการเผาไหม้ได้ ปริมาณอากาศ ไนโตรเจน และเวลา เป็นตัวแปรที่ทำการศึกษาเพื่อให้ตัวเร่งปฏิกิริยาหลังจากการฟื้นฟูตัวเร่งปฏิกิริยาบางส่วนมีปริมาณถ่านโค้กประมาณร้อยละ 2 โดยน้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยา



ภาพประกอบ 16 การฟื้นฟูตัวเร่งปฏิกิริยาบางส่วน

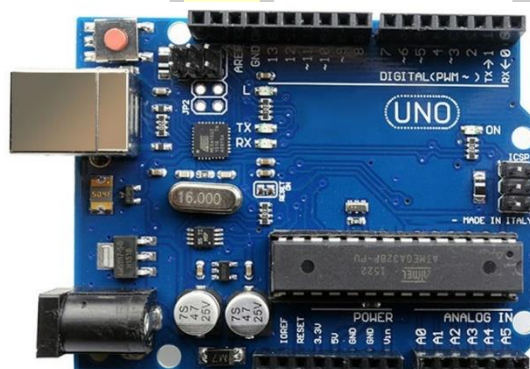
3.5 แผนการทดลอง

การศึกษาค้นคว้าของอัตราการป้อนชีวมวลแบบคงที่และแบบผันแปร จำเป็นต้องมีการควบคุมอัตราการป้อนชีวมวลที่มีความแม่นยำสูง ดังนั้นในงานวิจัยนี้จึงทำการออกแบบถังป้อนชีวมวล โดยเป็นถังป้อนที่ใช้สกรูลำเลียงและมีใบกวนเพื่อไม่ให้ชีวมวลเกิดโพรงในถังป้อนดังภาพประกอบ 17 ร่วมกับการนำระบบควบคุมอัตราการป้อนชีวมวลด้วยระบบอัตโนมัติ โดยใช้ Arduino UNO R3 ดังภาพประกอบ 18 ต่อกับเซอร์โวมอเตอร์ รุ่น servo tower pro MG995 ดังภาพประกอบ 19 ที่ต่อกับฐานเซอร์โวมอเตอร์จากเครื่องพิมพ์ 3 มิติ ดังภาพประกอบ 20 อุปกรณ์เหล่านี้นำไปควบคุมมุมของชุดควบคุมความเร็วมอเตอร์แบบกระแสตรง เมื่อนำเอาอุปกรณ์ต่าง ๆ มาต่อกันได้ดังภาพประกอบ 21

พูน ปณ จิต ชีเว



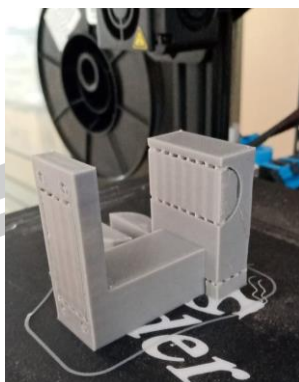
ภาพประกอบ 17 ถังป้อนชีวมวล



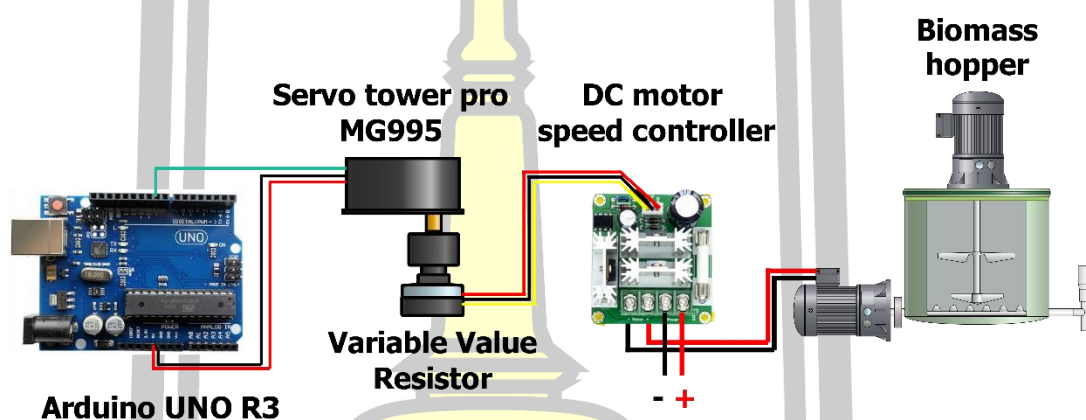
ภาพประกอบ 18 Arduino UNO R3



ภาพประกอบ 19 เซอร์โวมอเตอร์ รุ่น MG995



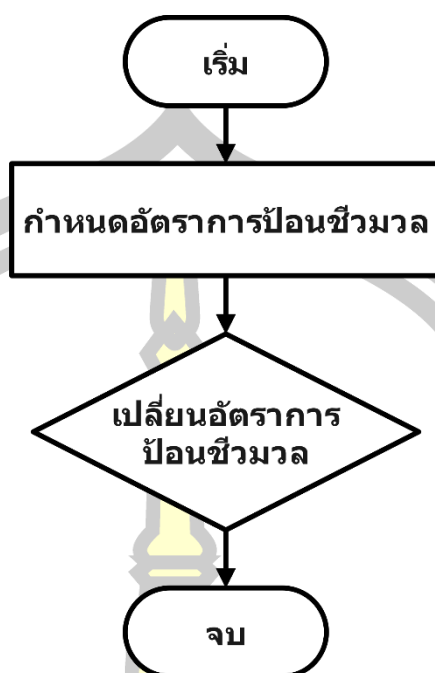
ภาพประกอบ 20 ฐานเซอร์โวมอเตอร์จากเครื่องพิมพ์ 3 มิติ



ภาพประกอบ 21 แผนภาพการควบคุมอัตราการป้อนชีวมวล

ในกรณีที่ใช้อัตราการป้อนชีวมวลแบบคงที่ มุมของเซอร์โวมอเตอร์ก็คงที่ด้วย หลักการทำงานเมื่อเริ่มทำงานก็ต้องกำหนดอัตราการป้อนชีวมวลผ่านโปรแกรม Arduino IDE จากนั้นอัตราการป้อนชีวมวลก็เปลี่ยนไปและคงอัตราการป้อนชีวมวลนั้นให้คงที่ดังภาพประกอบ 22

พหุ ประถม ๓๖



ภาพประกอบ 22 ผังงานของอัตราการป้อนข้อมูลแบบคงที่

โค้ดควบคุมอัตราการป้อนข้อมูลแบบคงที่ด้วยโปรแกรม Arduino IDE แสดงดังต่อไปนี้

```

#include <Servo.h>
Servo myservo;
////////////////////
int pos = 150; //angle servo motor เปลี่ยนมุมองศา /////
////////////////////
// 60 ==>200gph
// 50 ==>160gph
void setup() {
  myservo.attach(9);
}
void loop() {
  myservo.write(pos);
  delay(1000);
}
  
```

หลังจากเก็บข้อมูลมุมเซอร์โวมอเตอร์เพื่อทดสอบหาอัตราการป้อนชีวมวลดังภาพประกอบ 23 พบว่ามุมเซอร์โวมอเตอร์และอัตราการป้อนชีวมวลมีความสัมพันธ์ในลักษณะเป็นเส้นตรง จึงใช้การสร้างสมการด้วยการถดถอยเชิงเส้น (linear regression) ได้ดังสมการต่อไปนี้

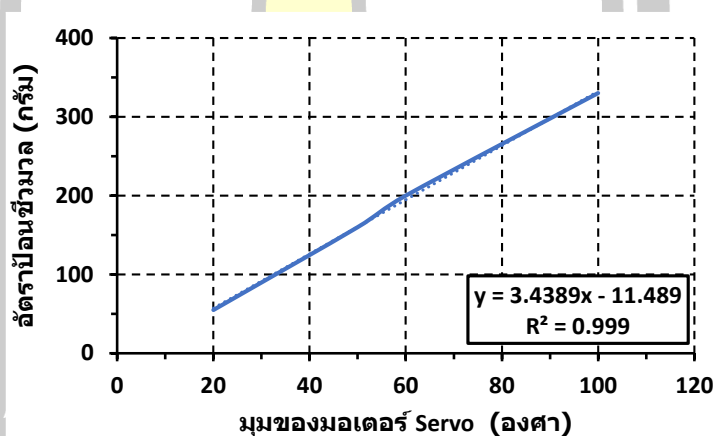
$$y = 3.4389x - 11.489, R^2 = 0.999$$

เมื่อ

y คือ มุมเซอร์โวมอเตอร์ (องศา)

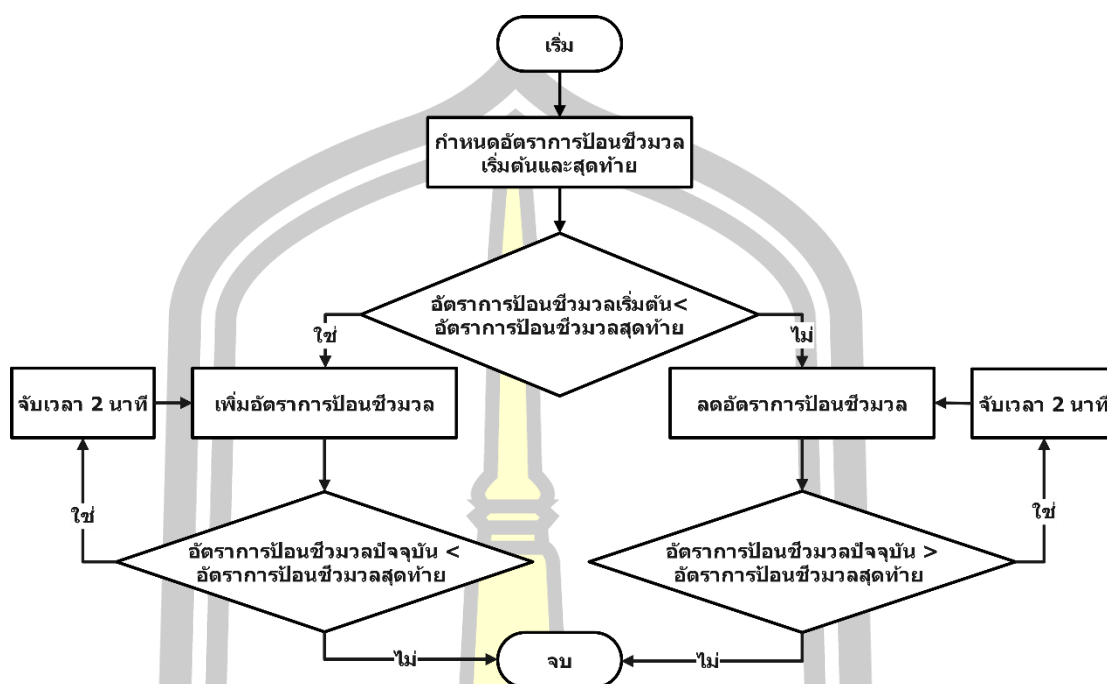
x คือ อัตราการป้อนชีวมวล (กรัม)

สมการข้างต้นใช้ได้เฉพาะชีวมวลที่เป็นไม้กระถินยักษ์ขนาด 0.212-0.600 มิลลิเมตร ที่อัตราการป้อนชีวมวลในช่วง 50-320 กรัมต่อชั่วโมง หากเปลี่ยนอุปกรณ์หรือชีวมวลก็ต้องทำการหาความสัมพันธ์ของอัตราการป้อนชีวมวลต่อมุมของเซอร์โวมอเตอร์ใหม่ คาดว่ายังอาจเป็นสมการเส้นตรงเช่นเดียวกัน



ภาพประกอบ 23 ผลของมุมเซอร์โวมอเตอร์ต่ออัตราการป้อนชีวมวล

หลังจากได้สมการในการควบคุมเซอร์โวมอเตอร์เพื่อให้ได้อัตราการป้อนชีวมวลตามที่ต้องการแล้ว จากนั้นนำสมการที่ใช้ในการควบคุมเซอร์โวมอเตอร์ก่อนหน้านี้มาควบคุมอัตราการป้อนชีวมวลแบบผันแปร โดยกำหนดอัตราการป้อนชีวมวลเริ่มต้นและสุดท้าย หากอัตราการป้อนชีวมวลเริ่มต้นน้อยกว่าสุดท้ายให้เพิ่มอัตราการป้อนชีวมวลทุก ๆ 2 นาที เป็นเวลา 96 นาที และหากอัตราการป้อนชีวมวลเริ่มต้นมากกว่าสุดท้ายให้ลดอัตราการป้อนชีวมวลทุก ๆ 2 นาที เป็นเวลา 96 นาที ดังผังงานของภาพประกอบ 24



ภาพประกอบ 24 ผังงานของอัตราการป้อนชีวมวลแบบผันแปร

โค้ดควบคุมอัตราการป้อนชีวมวลแบบผันแปรด้วยเซอร์โวมอเตอร์ดังต่อไปนี้

```

#include <Servo.h>
Servo myservo;
long time;
//ความชื้น 6%
int Start = 60; //เริ่ม
int Stop = 240; //หยุด
float x=(Start)*(1.06);
float y=(Stop)*(1.06);
int runstart = 0; //เริ่มรันที่เวลา
int rt=96; //เวลารันทั้งหมด
float rate=2*(x-y)/(rt-2);
void setup() {
  Serial.begin(9600);

```

```

myservo.attach(9);
Serial.print("run time=");Serial.print(rt);Serial.print(" min Start ");
Serial.print(Start);Serial.print(" g/h Stop ");Serial.print(Stop);Serial.println(" g/h");
x=x-(runstart*rate)/2;
}
void loop() {
  float pos = 3.4389*x - 11.489; // สมการ
  time =runstart*60000 + millis();

  if (time/60000<rt){
    Serial.print("run time=");Serial.print(time/60000);Serial.print(" min feed rate=");
    Serial.print(x);Serial.print(" g/h servo=");Serial.print(pos);Serial.println(" degree");
    myservo.write(pos);
    delay(120000); //เปลี่ยนค่าทุก 2 นาที
    x=x-rate;
  }
  else {
    pos=0;
    Serial.print("run time=");Serial.print(time/60000);Serial.print(" min feed rate=");
    Serial.print(x);Serial.print(" g/h servo=");Serial.print(pos);Serial.println(" degree");
    myservo.write(pos);
    delay(5000);
  }
}

```

ลักษณะหน้าต่างของโปรแกรม Arduino IDE ขณะทำงานเมื่อควบคุมอัตราการป้อนชีวมวลแบบผันแปร ซึ่งแสดงรายละเอียดของการตั้งค่า ได้แก่ เวลาที่ใช้ในการทดลอง อัตราการป้อนชีวมวลปัจจุบัน และมุมของเซอร์โวมอเตอร์ดังภาพประกอบ 25

```

sketch_oct8a.ino
1 #include <Servo.h>
2 Servo myservo;
3 long time;
4
5 //ความดัน 6%

Output Serial Monitor x
Message (Enter to send message to 'Arduino Mega or Mega 2560' on 'COM4')
New Line 9600 baud

run time=96 min Start 60 g/h Stop 240 g/h
run time=10 min feed rate=63.60 g/h servo=207.23 degree
run time=12 min feed rate=67.66 g/h servo=221.19 degree
run time=14 min feed rate=71.72 g/h servo=235.15 degree
run time=16 min feed rate=75.78 g/h servo=249.11 degree
run time=18 min feed rate=79.84 g/h servo=263.07 degree
run time=20 min feed rate=83.90 g/h servo=277.03 degree
run time=22 min feed rate=87.96 g/h servo=290.99 degree
run time=24 min feed rate=92.02 g/h servo=304.95 degree
run time=26 min feed rate=96.08 g/h servo=318.91 degree
run time=28 min feed rate=100.14 g/h servo=332.87 degree
run time=30 min feed rate=104.20 g/h servo=346.83 degree
run time=32 min feed rate=108.26 g/h servo=360.79 degree
run time=34 min feed rate=112.31 g/h servo=374.75 degree
run time=36 min feed rate=116.37 g/h servo=388.71 degree
run time=38 min feed rate=120.43 g/h servo=402.67 degree
run time=40 min feed rate=124.49 g/h servo=416.63 degree

```

ภาพประกอบ 25 ลักษณะหน้าต่างของโปรแกรม Arduino IDE ขณะทำงานเมื่อควบคุมอัตราการป้อนชีวมวลแบบผันแปร

3.5.1 วิธีการทดลองอัตราการป้อนชีวมวลแบบคงที่และแบบผันแปร

วิธีการทดลองอัตราการป้อนชีวมวลแบบผันแปร (variable biomass feed rate) และอัตราการป้อนคงที่ (constant biomass feed rate) อัตราการป้อนชีวมวลแบบผันแปร ได้แก่ 60 ไป 200 200 ไป 60 60 ไป 240 และ 240 ไป 60 กรัมต่อชั่วโมง ส่วนนี้ใช้รหัสแทน ได้แก่ V60-200 V200-60 V60-240 และ V240-60 ตามลำดับ ส่วนอัตราการป้อนแบบคงที่ ได้แก่ 130 และ 150 กรัมต่อชั่วโมง ส่วนนี้ใช้รหัสแทน ได้แก่ C130 และ C150 ตามลำดับ แผนการทดลองแสดงดังตาราง 3 โดยควบคุมทุกการทดลองให้มีอัตราส่วนตัวเร่งปฏิกิริยาต่อชีวมวล 2.3 ความเร็วปฏิกิริยา $0.27 \text{ ชั่วโมง}^{-1}$ และเวลาที่ใช้ในการทดลอง 96 นาที อุณหภูมิเตาปฏิกรณ์และเร่งปฏิกิริยา 500 องศาเซลเซียส อุณหภูมิของไซโคลนและถังเก็บถ่านชาร์ที่ 420 องศาเซลเซียส ซึ่งเป็นค่าเดียวกันกับงานวิจัยของ Promsompao, N. และคณะ (2022) [21, 22] ส่วนปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาและชีวมวลคำนวณโดยใช้สมการดังต่อไปนี้

$$\text{ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา (กรัม)} = \text{อัตราการป้อนชีวมวลเฉลี่ย (กรัมต่อชั่วโมง)} / \text{ความเร็วปฏิกิริยา (ชั่วโมง}^{-1}\text{)}$$

$$\text{ปริมาณชีวมวล (กรัม)} = \text{ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา (กรัม)} / \text{อัตราส่วนตัวเร่งปฏิกิริยาต่อชีวมวล}$$

อัตราการป้อนชีวมวลแบบคงที่ ได้แก่ 60 170 200 และ 240 กรัมต่อชั่วโมง ใช้รหัส C60 C170 C200 และ C240 แทน โดยควบคุมให้มีอัตราส่วนตัวเร่งปฏิกิริยาต่อชีวมวล 2.3 อุณหภูมิเตา

ปฏิกรณ์และเร่งปฏิกิริยา 500 องศาเซลเซียส อุณหภูมิของไฮโดรเจนและถังเก็บถ่านชาร์ที่ 420 องศาเซลเซียส ส่วนเวลาที่ใช้ในการทดลองคำนวณได้ดังสมการต่อไปนี้

$$\text{เวลา (นาท)} = \text{ชีวมวล (กรัม)} * 60 / \text{อัตราการป้อนชีวมวลเฉลี่ย (กรัมต่อชั่วโมง)}$$

ตาราง 3 แผนการทดลองของอัตราการป้อนชีวมวลแบบคงที่และแบบผันแปรโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา

รหัส	อัตราการป้อนชีวมวล (กรัมต่อชั่วโมง)			ชีวมวล (กรัม)	ตัวเร่ง ปฏิกิริยา (กรัม)	ความเร็วปฏิกิริยา (ชั่วโมง ⁻¹)			เวลา (นาท)
	เริ่ม	หยุด	เฉลี่ย			เริ่ม	หยุด	เฉลี่ย	
V60-200	60	200	130	209	481	0.12	0.42	0.27	96
C130	130	130				0.27	0.27		
V200-60	200	60				0.42	0.12		
V30-240	60	240	150	242	556	0.11	0.43		
C150	150	150				0.27	0.27		
V240-60	240	60				0.43	0.11		
C60	60	60	60	209	481	0.12			209
C170	170	170	170	274	630	0.27			96
C200	200	200	200	209	481	0.42			63
C240	240	240	240	242	556	0.43			60

3.5.2 ผลของการไม่ฟื้นฟูและฟื้นฟูตัวเร่งปฏิกิริยาบางส่วน

ทั่วไปแล้วสำหรับหนึ่งการทดลองใช้ชีวมวลแห่งประมาณ 240 กรัม เป็นเวลา 96 นาท เนื่องจากต้องการทราบพฤติกรรมที่เกิดขึ้นระหว่างช่วงเริ่มต้นถึงกลางของการทดลอง เรียกแทนช่วงนี้ว่า Pre-coke และช่วงกลางถึงสุดท้ายของการทดลอง เรียกแทนช่วงนี้ว่า Full run จึงแบ่งครึ่งของการทดลองโดยใช้ปริมาณชีวมวลและเวลาเป็นเกณฑ์ ผลลัพธ์ที่ได้ก็เก็บแยกเช่นเดียวกัน ดังนั้นในแต่ละช่วงจึงใช้ชีวมวลแห่งประมาณ 120 กรัม เป็นเวลา 48 นาท อัตราการป้อนชีวมวล 150 กรัมต่อชั่วโมง ทราาย 300 กรัม ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 556 กรัม ความเร็วปฏิกิริยา 0.27 ชั่วโมง⁻¹ อุณหภูมิไฟโรไลซิสและเร่งปฏิกิริยา 500 องศาเซลเซียส ไฮโดรเจนและถังเก็บถ่านชาร์ที่อุณหภูมิ 420 องศาเซลเซียส

ในกรณีที่ไม้ฟืนฟุ้งตัวเร่งปฏิกิริยา เริ่มดำเนินการทดลอง Pre-coke และ Full run หลังจากนั้นทำการทดลองต่อโดยการป้อนชีวมวลแห้งประมาณ 120 กรัม เวลา 48 นาที เรียกแทนช่วงนี้ว่า After full run ส่วนการทดลองที่ฟืนฟุ้งตัวเร่งปฏิกิริยาบางก็ดำเนินการทดลอง Pre-coke และ Full run เช่นเดียวกันกับที่ไม่ฟืนฟุ้งตัวเร่งปฏิกิริยา หลังจากเก็บผลการทดลองของ Full run ทำการหยุดป้อนชีวมวลและคงอุณหภูมิชุดเตาปฏิกรณ์เร่งปฏิกิริยาไว้ที่ 500 องศาเซลเซียส จากนั้นทำการฟืนฟุ้งตัวเร่งปฏิกิริยาบางส่วนโดยมีขั้นตอนตามข้อ 3.4 เมื่อทำการฟืนฟุ้งตัวเร่งปฏิกิริยาบางส่วนเสร็จแล้วดำเนินการทดลอง Pre-coked โดยการป้อนชีวมวลแห้งประมาณ 120 กรัม เวลา 48 นาที และทำเช่นเดียวกันอีก 1 รอบ สำหรับการฟืนฟุ้งตัวเร่งปฏิกิริยาบางส่วนจึงมี Pre-coked อยู่ 2 ครั้ง เพื่อให้ง่ายต่อการเรียกของแต่ละช่วง ดังนั้นการทดลองที่ไม้ฟืนฟุ้งตัวเร่งปฏิกิริยาบางส่วนแบ่งเป็น 3 ช่วงคือ Pre-coke, Full run, After full run ใช้แทน NonReX เมื่อ X จาก 1 ถึง 3 ส่วนการทดลองที่ทำการฟืนฟุ้งตัวเร่งปฏิกิริยาบางส่วนแบ่งเป็น 4 ช่วงคือ Pre-coked, Full run, Pre-coked 1, Pre-coked 2 ใช้แทน ReY เมื่อ Y จาก 1 ถึง 4

ตาราง 4 แผนการทดลองสำหรับผลของการไม่ฟืนฟุ้งและฟืนฟุ้งตัวเร่งปฏิกิริยาบางส่วน

เงื่อนไข	รอบที่			
	1	2	3	4
ไม้ฟืนฟุ้งตัวเร่งปฏิกิริยา	NonRe1	NonRe 2	NonRe 3	-
ฟืนฟุ้งตัวเร่งปฏิกิริยา	Re1	Re2	Re3	Re4

3.6 การคำนวณปริมาณผลได้เชิงมวลของผลิตภัณฑ์

ผลิตภัณฑ์ที่ได้จากกระบวนการไพโรไลซิสแบบเร็วแบ่งออกเป็น 3 ส่วน คือ ส่วนที่เป็นของเหลว (ไบโอออยล์ ได้แก่ เฟสหนืด เฟสติดไฟ และเฟสที่เป็นน้ำ) ส่วนที่เป็นของแข็ง (ถ่านชาร์) และส่วนที่เป็นแก๊ส (แก๊สที่ไม่สามารถควบแน่นได้) ผลิตภัณฑ์ทั้งหมดสามารถหาปริมาณผลได้เชิงมวลจากการทำสมดุลมวล (mass balance) โดยการชั่งน้ำหนักก่อนและหลังของถังเก็บชีวมวล ถังเก็บถ่านชาร์ ชุดควบแน่นด้วยน้ำและชุดตกตะกอนไฟฟ้าสถิต และชุดควบแน่นด้วยน้ำแข็งแห้ง ผลิตภัณฑ์ที่เป็นของเหลวได้จากชุดควบแน่นที่ใช้น้ำหล่อเย็นและชุดตกตะกอนไฟฟ้าสถิต และชุดควบแน่นด้วยน้ำแข็งแห้ง ผลิตภัณฑ์ที่เป็นถ่านชาร์ได้จากถังเก็บถ่านชาร์ ส่วนผลิตภัณฑ์ที่เป็นแก๊สที่ไม่สามารถ

ควบแน่นได้คำนวณจากค่าความแตกต่างของผลิตภัณฑ์ การหาปริมาณผลได้เชิงมวลผลิตภัณฑ์สามารถคำนวณได้จากสมการต่อไปนี้

น้ำหนักของชีวมวลที่ใช้ = น้ำหนักของชีวมวลก่อนการทดลอง-น้ำหนักของชีวมวลหลังการทดลอง

$$\text{ร้อยละของผลิตภัณฑ์ที่เป็นของเหลวรวม} = \frac{\text{มวลของเหลวที่ได้}}{\text{น้ำหนักของชีวมวลที่ใช้}} \times 100$$

$$\text{ร้อยละของผลิตภัณฑ์ที่เป็นของแข็ง} = \frac{\text{มวลของแข็งที่ได้}}{\text{น้ำหนักของชีวมวลที่ใช้}} \times 100$$

$$\text{ร้อยละของผลิตภัณฑ์ที่เป็นแก๊ส} = 100 - \text{ร้อยละของของเหลว} - \text{ร้อยละของของแข็ง}$$

3.7 การวิเคราะห์สมบัติของวัตถุดิบและผลิตภัณฑ์

การวิเคราะห์สมบัติของวัตถุดิบและผลิตภัณฑ์ประกอบด้วย การวิเคราะห์แบบประมาณ การวิเคราะห์แบบแยกธาตุ การวิเคราะห์ค่าความร้อน การวิเคราะห์องค์ประกอบของแก๊ส การวิเคราะห์การเปลี่ยนแปลงน้ำหนักโดยอาศัยคุณสมบัติทางความร้อน การวิเคราะห์โครงสร้างผลึก การวิเคราะห์พื้นที่ผิวและปริมาตรรูพรุน การวิเคราะห์ด้วยเทคนิคฟูเรียร์ทรานส์ฟอร์มอินฟราเรดสเปกโตรสโคปี การถ่ายภาพด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดและวิเคราะห์องค์ประกอบของธาตุ และการวิเคราะห์ปริมาณน้ำในไบโอออยล์เฟสหนักและเบาที่ได้จากการไพโรไลซิสแบบไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งมีรายละเอียดดังต่อไปนี้

3.7.1 การวิเคราะห์แบบประมาณ

การวิเคราะห์แบบประมาณเป็นการวิเคราะห์ชีวมวลเพื่อหาปริมาณความชื้น (moisture content) สารระเหย (volatile matter) คาร์บอนคงที่ (fixed carbon) และเถ้า (ash) ซึ่งเป็นองค์ประกอบพื้นฐานของชีวมวลที่แบ่งตามช่วงอุณหภูมิของการสลายหรือการแยกตัว โดยเริ่มจากการให้ความร้อนกับชีวมวลจากอุณหภูมิห้องถึงอุณหภูมิที่น้ำระเหยออกที่ประมาณ 105 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง หลังจากนั้นเพิ่มอุณหภูมิเป็น 950 ± 20 องศาเซลเซียส ในช่วงเวลาสั้น ๆ เพื่อให้ส่วนที่สามารถระเหยและติดไฟได้หลุดออก ส่วนนี้เรียกว่าสารระเหย หลังจากนั้นของแข็งที่เหลืออยู่คือปริมาณคาร์บอนคงที่และเถ้า คาร์บอนคงที่ถูกกำจัดออกจากเถ้าได้โดยการเผาต่อเนื่องจากที่อุณหภูมิ 575 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง ของแข็งที่เหลือและไม่สามารถเผาไหม้ได้คือเถ้า ซึ่งการวิเคราะห์แบบประมาณมีรายละเอียดและขั้นตอนดังต่อไปนี้

3.7.1.1 ปริมาณความชื้น

ปริมาณความชื้นในชีวมวลสามารถดำเนินการตามมาตรฐาน ASTM E1756-08 [122] ซึ่งมีขั้นตอนดังนี้

ซึ่งตัวอย่างชีวมวลประมาณ 1 กรัม ใส่ในถ้วยกระเบื้อง บันทึกค่าชีวมวลตั้งต้น ($M_{\text{wet biomass}}$) นำถ้วยกระเบื้องที่ใส่ตัวอย่างแล้วไปไว้ในเตาดังภาพประกอบ 26 ที่อุณหภูมิ 105 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 3 ชั่วโมง นำถ้วยกระเบื้องออกจากเตาไปไว้ในภาชนะทำแห้ง (desiccator) ดังภาพประกอบ 27 เป็นเวลา 1 ชั่วโมง เพื่อรอให้ถ้วยกระเบื้องเย็นตัวลง ซึ่งน้ำหนักถ้วยกระเบื้องพร้อมฝาในระดับ 0.0001 กรัม นำถ้วยกระเบื้องพร้อมฝาไปอบต่อในเตาเผาที่อุณหภูมิ 105 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง จากนั้นนำถ้วยกระเบื้องออกจากเตาเผาไปไว้ในภาชนะทำแห้งเป็นเวลา 1 ชั่วโมง เพื่อรอให้ถ้วยกระเบื้องเย็นตัวลง ซึ่งน้ำหนักถ้วยกระเบื้องพร้อมฝาปิดอีกครั้ง แล้วทำซ้ำในส่วนของการนำไปอบในเตาเผาที่อุณหภูมิ 105 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง แล้วนำถ้วยกระเบื้องออกจากเตาเผาไปไว้ในภาชนะทำแห้งเป็นเวลา 1 ชั่วโมง ทำซ้ำจนกระทั่งน้ำหนักของถ้วยกระเบื้องเปลี่ยนแปลงไปน้อยกว่า 0.3 มิลลิกรัม บันทึกน้ำหนักสุดท้ายหักน้ำหนักถ้วยกระเบื้องพร้อมฝานำได้เป็นน้ำหนักของชีวมวลที่แห้ง ($M_{\text{dried biomass}}$) จากนั้นคำนวณปริมาณความชื้นจากสมการต่อไปนี้

$$\text{ปริมาณความชื้น (ร้อยละ)} = \frac{M_{\text{wet biomass}} - M_{\text{dried biomass}}}{M_{\text{wet biomass}}} \times 100$$



ภาพประกอบ 26 เตาอบ



ภาพประกอบ 27 ภาพขณะทำแห้ง

3.7.1.2 ปริมาณสารระเหย

ปริมาณสารระเหยในชีวมวลสามารถดำเนินการตามมาตรฐาน ASTM E872-82 [123] มีขั้นตอนดังต่อไปนี้

นำถั่วกระเบื้องพร้อมฝาที่จุ่มตัวอย่างที่แห้งประมาณ 1 กรัม ไปไว้ในเตาเผา ดังภาพประกอบ 28 ที่อุณหภูมิ 950 ± 20 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 7 นาที จากนั้นนำถั่วกระเบื้องพร้อมฝาลอกจากเตา โดยไม่ให้ฝายับเขี่ยอื่น ปลดปล่อยถั่วกระเบื้องพร้อมฝาที่จุ่มตัวอย่างเย็นตัวลงในภาชนะทำแห้ง ซึ่งถั่วกระเบื้องพร้อมฝาและตัวอย่างในระดับ 0.0001 กรัม บันทึกน้ำหนักที่หักน้ำหนักของถั่วกระเบื้องพร้อมฝาลอกได้เป็นน้ำหนักของตัวอย่างหลังการระเหยสารระเหยออกไป ซึ่งก็คือคาร์บอนคงที่รวมกับเถ้า $M_{\text{solid residue}@950^{\circ}\text{C}, 7 \text{ min}}$ จากนั้นคำนวณปริมาณสารระเหยจากสมการต่อไปนี้

$$\text{ปริมาณสารระเหย (ร้อยละ)} = \frac{M_{\text{dried biomass}} - M_{\text{solid residue}@950^{\circ}\text{C}, 7 \text{ min}}}{M_{\text{wet biomass}}} \times 100$$



ภาพประกอบ 28 เตาเผา

3.7.1.3 ปริมาณเถ้า

ปริมาณเถ้าในชีวมวลสามารถดำเนินการตามมาตรฐาน ASTM E1755-01 [124] มีขั้นตอนดังนี้

นำถั่วฝักยาวที่ผ่านการหาปริมาณสารระเหยไปไว้ในเตาเผาที่อุณหภูมิ 575 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 3 ชั่วโมง จากนั้นนำถั่วฝักยาวพร้อมฝาและตัวอย่างออกจากเตาเผา ไปไว้ในภาชนะทำแห้งเป็นเวลา 1 ชั่วโมง เพื่อรอให้ถั่วฝักยาวเย็นตัวลง ซึ่งน้ำหนักถั่วฝักยาวพร้อมฝาและตัวอย่างในระดับ 0.0001 กรัม จากนั้นทำซ้ำในขั้นตอนการเผา เป็นเวลา 1 ชั่วโมง แล้ว ซึ่งน้ำหนักถั่วฝักยาวรวมทั้งน้ำหนักคงที่ในช่วง 0.0003 กรัม บันทึกน้ำหนักสุดท้ายหักน้ำหนักถั่วฝักยาวพร้อมฝาดอก ได้เป็นน้ำหนักของเถ้า M_{ash} จากนั้นคำนวณปริมาณเถ้าจากสมการต่อไปนี้

$$\text{ปริมาณเถ้า (ร้อยละ)} = \frac{M_{ash}}{M_{wet\ biomass}} \times 100$$

3.7.1.4 ปริมาณคาร์บอนคงที่

ปริมาณคาร์บอนคงที่ในชีวมวลหาได้โดยใช้ผลต่างของปริมาณความชื้น สารระเหย และเถ้า ซึ่งสามารถคำนวณปริมาณคาร์บอนคงที่ได้ดังสมการ

$$\text{ปริมาณคาร์บอนคงที่ (ร้อยละ)} = 100 - \text{ปริมาณความชื้น (ร้อยละ)} - \text{ปริมาณสารระเหย (ร้อยละ)} - \text{ปริมาณเถ้า (ร้อยละ)}$$

3.7.2 การวิเคราะห์แบบแยกธาตุ

การวิเคราะห์แบบแยกธาตุ (Ultimate analysis) ดำเนินการโดยใช้เครื่องยี่ห้อ Leco รุ่น CHNS628 ดังภาพประกอบ 29 [125] ซึ่งเป็นการวิเคราะห์เพื่อหาองค์ประกอบของธาตุพื้นฐานที่อยู่ในชีวมวลและไบโอเอทanol โดยอาศัยหลักการเผาไหม้ตัวอย่างด้วยความร้อนสูงเพื่อให้สารอยู่ในสภาพแก๊สแล้ววัดปริมาณธาตุด้วยตัวตรวจวัดชนิด Thermal conductivity detector และ IR detector องค์ประกอบของธาตุพื้นฐาน ได้แก่ คาร์บอน (C) ไฮโดรเจน (H) ไนโตรเจน (N) ออกซิเจน (O) และกำมะถัน (S) การวิเคราะห์แบบแยกธาตุดำเนินการที่ศูนย์เครื่องมือวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยอุบลราชธานี



ภาพประกอบ 29 เครื่องวิเคราะห์หาปริมาณธาตุ

3.7.3 การวิเคราะห์ค่าความร้อน

ค่าความร้อนสูง (higher heating value, HHV) ดำเนินการโดยใช้ผลของการวิเคราะห์องค์ประกอบธาตุมาคำนวณ ค่า HHV ใช้วิธีการคำนวณจากสมการ [126]:

$$\text{HHV (MJ/kg, dry basis)} = -1.3675 + 0.3137C + 0.7009H + 0.0318O^*$$

เมื่อ C และ H คือร้อยละของปริมาณคาร์บอนและไฮโดรเจนของตัวอย่าง ตามลำดับ และ $O^* = 100 - C - H - \text{Ash}$ ค่าความร้อนต่ำ (lower heating value, LHV) ใช้วิธีการคำนวณจากสมการ [127]:

$$\text{LHV (MJ/kg, dry basis)} = \text{HHV} - 2.442 \times 8.936(H/100)$$

เมื่อ HHV คือค่าความร้อนสูงของตัวอย่าง และ H คือร้อยละของปริมาณไฮโดรเจนของตัวอย่าง

3.7.4 การวิเคราะห์องค์ประกอบแก๊ส

การวิเคราะห์องค์ประกอบแก๊สดำเนินการโดยใช้เครื่อง Agilent Technologies 6890N Network GC System column Model No: Agilent 19095P-S25 HP-PLOT AL2O3 “s” ดังภาพประกอบ 30 capillary 50 เมตร x 530 ไมโครเมตร x 15 ไมโครเมตร ฉีดตัวอย่างแก๊สปริมาตร 1 มิลลิลิตร จากที่ถูกเก็บไว้ในที่เก็บตัวอย่างเลือดด้วยไซริงค์ฉีดแก๊สขนาด 2.5 มิลลิลิตร ดังภาพประกอบ 31 อุณหภูมิหัวฉีด 250 องศาเซลเซียส โดยใช้แก๊สไฮโดรเจนอัตราการไหล 40 ไมโครลิตรต่อนาที อัตราการไหลของอากาศ 400 ไมโครลิตรต่อนาที ใช้แก๊สไนโตรเจนเป็นตัว

ปรับแต่ง 15 ไมโครลิตรต่อนาที ใช้โหมดแยกที่อัตราส่วน 5:1 และใช้แก๊สพาคือแก๊สฮีเลียมที่อัตราการไหล 10 ไมโครลิตรต่อนาที ความดัน 11.85 PSI ใช้ nominal FID Detector การตั้งค่าอุณหภูมิเตาที่ 40 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 6 นาที จากนั้นเพิ่มอุณหภูมิไปจนถึง 150 องศาเซลเซียส ด้วยอัตราการให้ความร้อน 10 องศาเซลเซียสต่อนาที จากนั้นค้างอุณหภูมิไว้ 2 นาที



ภาพประกอบ 30 เครื่องวิเคราะห์ห้องประกอบแก๊ส



ภาพประกอบ 31 ไชริงค์ฉีดแก๊สขนาด 2.5 มิลลิตร

3.7.5 การวิเคราะห์การเปลี่ยนแปลงน้ำหนักโดยอาศัยคุณสมบัติทางความร้อน

การวิเคราะห์การเปลี่ยนแปลงน้ำหนักของตัวอย่างโดยอาศัยคุณสมบัติทางความร้อน (thermal gravimetric analysis, TGA) ดำเนินการโดยใช้เครื่อง Mini TGA ดังภาพประกอบ 32 เป็นเครื่องที่สร้างขึ้นเองโดยใช้ Arduino Mega 2650 ดังภาพประกอบ 33 ที่รับค่าน้ำหนักจากโหลดเซลล์ขนาด 500 กรัม ยี่ห้อ UNIPULSE รุ่น PW4M-500g ดังภาพประกอบ 34 แปลงสัญญาณด้วยโมดูล HX711 high-precision 24-bit weighing scale A/D adapter amplifier load cell weight sensor ดังภาพประกอบ 35 ความละเอียดของการอ่านค่าน้ำหนักที่ 0.01 กรัม ส่วนอุณหภูมิใช้ตัวควบคุมอุณหภูมิ West 6100+ Digital Temperature Controller ดังภาพประกอบ 36 ซึ่งเป็นอุปกรณ์ที่สามารถควบคุมอัตราการให้ความร้อนได้ จากนั้นใช้ RS485 เพื่อเชื่อมต่อกับตัวควบคุมอุณหภูมิให้สามารถอ่านและตั้งค่าอุณหภูมิตามที่ต้องการได้ ใช้ภาษา Python

ในการเขียนโปรแกรมเพื่อใช้ในการอ่านค่าและควบคุมอุณหภูมิและน้ำหนัก หน้าต่างโปรแกรมของ Mini TGA แสดงดังภาพประกอบ 37 เมื่อได้อุณหภูมิและน้ำหนักของตัวอย่างแล้วจากนั้นนำมาวิเคราะห์ดิริเวทีฟเทอร์โมกราวิเมตริก (derivative thermogravimetric, DTG)



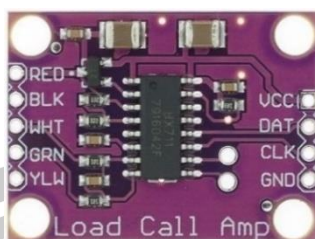
ภาพประกอบ 32 เครื่อง Mini TGA



ภาพประกอบ 33 Arduino Mega 2650



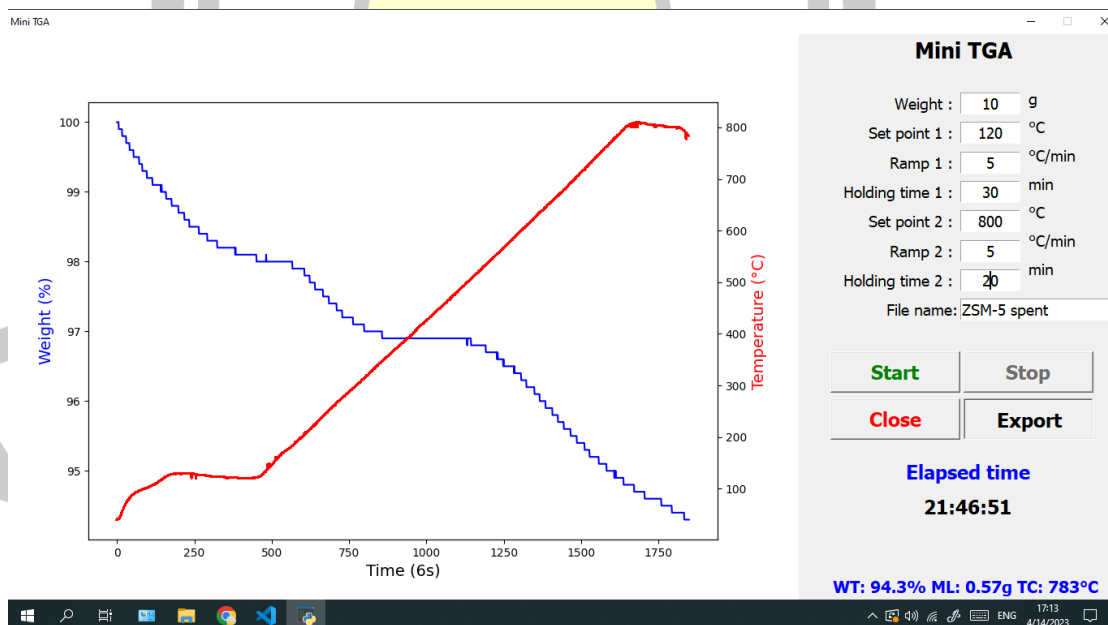
ภาพประกอบ 34 โหลดเซลล์ขนาด 500 กรัม ยี่ห้อ UNIPULSE รุ่น PW4M – 500G



ภาพประกอบ 35 โมดูล HX711 high-precision 24-bit weighing scale A/D adapter amplifier
load cell weight sensor



ภาพประกอบ 36 West 6100+ Digital Temperature Controller



ภาพประกอบ 37 หน้าต่างโปรแกรม Mini TGA

3.7.6 การวิเคราะห์โครงสร้างผลึก

โครงสร้างผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยาวิเคราะห์โดยใช้เทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (X-ray diffractometer: XRD) ซึ่งเป็นการนำเอารังสีเอ็กซ์ (X-ray) มาใช้ในการวิเคราะห์และระบุชนิดสารประกอบ เครื่องที่ใช้ในการวิเคราะห์คือ X-RAY DIFFRACTION (XRD) รุ่น D8 ADVANCE Bruker ที่หน่วยบริการวิชาการด้านเครื่องมือวิทยาศาสตร์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยมหาสารคาม ดังภาพประกอบ 38 [128] ทำการสแกนตั้งแต่มุม 5 ถึง 50° ในโหมดหักเหที่ 2 องศาต่อนาที เทคนิคเอกซเรย์ดิฟแฟรกชันสามารถรู้ผลได้ทั้งในเชิงคุณภาพ (qualitative) และเชิงปริมาณ (quantitative) เทคนิควิเคราะห์การเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์อาศัยหลักการของการยิงรังสีเอ็กซ์ไปกระทบที่ชิ้นงาน ทำให้เกิดการเลี้ยวเบน และสะท้อนออกมาที่มุมต่าง ๆ กัน โดยมีหัววัดสัญญาณ (detector) เป็นตัวรับข้อมูล องค์ประกอบและโครงสร้างของสารมีองค์ประกอบในการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ในมุมที่แตกต่างกันออกไปขึ้นกับองค์ประกอบ รูปร่าง และลักษณะผลึก ผลที่ได้จึงสามารถบ่งชี้ชนิดของสารประกอบที่มีอยู่ในตัวอย่างและสามารถนำมาใช้ใช้ศึกษารายละเอียดเกี่ยวกับโครงสร้างของผลึกของสารตัวอย่างนั้น ๆ ได้



ภาพประกอบ 38 เครื่อง X-RAY DIFFRACTION (XRD) รุ่น D8 ADVANCE Bruker

3.7.7 การวิเคราะห์พื้นที่ผิวและปริมาตรรูพรุน

การวิเคราะห์หาพื้นที่ผิวและปริมาตรรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยาโดยใช้เครื่องวิเคราะห์ Micrometrics TriStar II Plus ที่ศูนย์เครื่องมือกลาง มหาวิทยาลัยมหาสารคาม ดังภาพประกอบ 39 [129] ตัวเร่งปฏิกิริยาปริมาณ 0.2 กรัม ถูกทำให้แห้งที่อุณหภูมิ 250 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 3 ชั่วโมง จากนั้นนำไปวิเคราะห์พื้นที่ผิวและปริมาตรรูพรุน โดยใช้ความสัมพัทธ์ระหว่าง

ปริมาณแก๊สที่ดูดซับของตัวเร่งปฏิกิริยากับความดันของแก๊ส ข้อมูลนี้ถูกวิเคราะห์โดยใช้แบบจำลองทางคณิตศาสตร์เพื่อคำนวณพื้นผิวและรูพรุน



ภาพประกอบ 39 TriStar II Plus

3.7.8 การวิเคราะห์ด้วยเทคนิคฟูเรียร์ทรานส์ฟอร์มอินฟราเรดสเปกโตรสโคปี

การวิเคราะห์โดยใช้เทคนิคฟูเรียร์ทรานส์ฟอร์มอินฟราเรดสเปกโตรสโคปี (fourier transform Infrared spectroscopy: FTIR) ดำเนินการโดยใช้เครื่อง PerkinElmer Spotlight 200i/400 FT-IR ที่หน่วยบริการวิชาการด้านเครื่องมือวิทยาศาสตร์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยมหาสารคาม ดังภาพประกอบ 40 เครื่องมือ FTIR ใช้ลำแสงอินฟราเรดเดินทางผ่านตัวอย่าง จากนั้นลำแสงสะท้อนกลับไปยังเครื่องตรวจจับ (detector) เครื่องตรวจจับแปลงลำแสงอินฟราเรดให้เป็นสัญญาณไฟฟ้า จากนั้นสัญญาณไฟฟ้าถูกแปลงเป็นสเปกตรัมอินฟราเรด ซึ่งสเปกตรัมอินฟราเรดประกอบด้วยแถบดูดกลืน (absorption band) ของโมเลกุลต่าง ๆ แถบดูดกลืนแต่ละแถบสอดคล้องกับพลังงานที่โมเลกุลดูดกลืนไปใช้ในการสั่นสะเทือน ตำแหน่งและความเข้มของแถบดูดกลืน จึงสามารถระบุชนิดและปริมาณของสารประกอบในตัวอย่างได้ การวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันดำเนินการโดยใช้อินฟราเรดสเปกตรัมย่านความถี่ 400 ถึง 4,000 เซนติเมตร⁻¹



ภาพประกอบ 40 เครื่อง PerkinElmer Spotlight 200i/400 FT-IR

3.7.9 การถ่ายภาพด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดและการวิเคราะห์องค์ประกอบของธาตุ

การถ่ายภาพตัวเร่งปฏิกิริยาโดยใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (scanning electron microscope: SEM) ซึ่งเป็นกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนชนิดหนึ่งที่ถ่ายภาพชิ้นงานโดยอาศัยหลักการกราดไปบนพื้นผิวตัวอย่างด้วยอิเล็กตรอนที่มีพลังงานสูงที่ถูกปล่อยจากแหล่งกำเนิด (electron gun) เมื่ออิเล็กตรอนดังกล่าวกระทบกับผิวชิ้นงานที่ประกอบไปด้วยอะตอมต่าง ๆ จะปล่อยสัญญาณที่สามารถนำไปประมวลผลและให้ข้อมูลเป็นภาพพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา ส่วนประกอบของ SEM ประกอบไปด้วยส่วนบนสุดเป็นแหล่งกำเนิดอิเล็กตรอนที่เรียกว่าปืนอิเล็กตรอน อิเล็กตรอนจากแหล่งกำเนิดถูกเร่งและให้เคลื่อนที่ไปตามตามคอลัมน์ที่มีสภาพสุญญากาศด้วยความต่างศักย์เร่ง (accelerating voltage) ในช่วง 0-30 kV โดยทิศทางการเคลื่อนที่ที่ถูกควบคุมด้วยเลนส์แม่เหล็กไฟฟ้า (electromagnetic lens) 2 ชุด หรือมากกว่า และปริมาณของอิเล็กตรอนถูกควบคุมด้วยแอฟเพอเจอร์ (aperture) หรือช่องเปิดที่มีลักษณะต่างกันตามลักษณะการใช้งาน เครื่องที่ใช้วิเคราะห์คือ Hitachi TM4000Plus ที่ศูนย์เครื่องมือกลาง มหาวิทยาลัยมหาสารคาม ดังภาพประกอบ 41 SEM ดำเนินการที่ความต่างศักย์เร่ง 10 kV และระดับการซูม 3000 เท่า เพื่อตรวจสอบสัณฐานวิทยาพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา นอกจากนี้การวิเคราะห์ด้วยรังสีเอกซ์แบบกระจายพลังงาน (energy-dispersive X-ray spectroscopy: EDX) ดำเนินการโดยใช้เครื่องมือเดียวกัน โดยทำงานที่ความต่างศักย์เร่ง 10 kV และระดับการซูม 1,000x การวิเคราะห์ EDX มีวัตถุประสงค์เพื่อหาองค์ประกอบของพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา



ภาพประกอบ 41 เครื่อง Hitachi TM4000Plus

3.7.10 การวิเคราะห์ปริมาณน้ำ

การวิเคราะห์ปริมาณน้ำในไบโอเอทิลเฟสหนักและเฟสน้ำ เเคราะห์โดยใช้วิธีการไทเทรตของคาลฟิชเชอร์ (Karl-Fisher titration) ดำเนินการโดยใช้เครื่องมือยี่ห้อ Mettler Toledo รุ่น V20 ดังภาพประกอบ 42 การวัดปริมาณน้ำในไบโอเอทิลเฟสหนักและเฟสน้ำใช้หลักการตรวจวัดด้วยสาร hydranal composite 5 เปรียบเทียบกับสารมาตรฐาน hydranal-medium K ก่อนวัดค่าปริมาณน้ำของตัวอย่างต้องทดสอบความแม่นยำของเครื่องก่อน โดยการทดสอบกับน้ำเปล่าปริมาตร 10 มิลลิลิตร หรือน้ำหนัก 0.01 มิลลิกรัม ว่ามีวัดปริมาณน้ำร้อยละ 100 หรือไม่ และน้ำเปล่าผสมเอทานอลความเข้มข้นร้อยละ 99.99 เท่ากันโดยปริมาตร ใช้ปริมาตร 10 มิลลิลิตร หรือน้ำหนัก 0.00897 มิลลิกรัม ว่าวัดปริมาณน้ำได้ร้อยละ 50 หรือไม่ ในกรณีค่าไม่ตรงก็ทำการสอบเทียบเครื่องมือใหม่ หากที่วัดได้ตรงทำการทดสอบกับตัวอย่างไบโอเอทิลเฟสหนักและเฟสน้ำ 0.01 กรัม ลงในเครื่องวัดปริมาณน้ำเพื่อวัดปริมาณน้ำ

พหุบัณฑิต ชีวะ



ภาพประกอบ 42 เครื่องวัดปริมาณน้ำยี่ห้อ Mettler Toledo รุ่น V20



บทที่ 4

ผลและอภิปรายการทดลอง

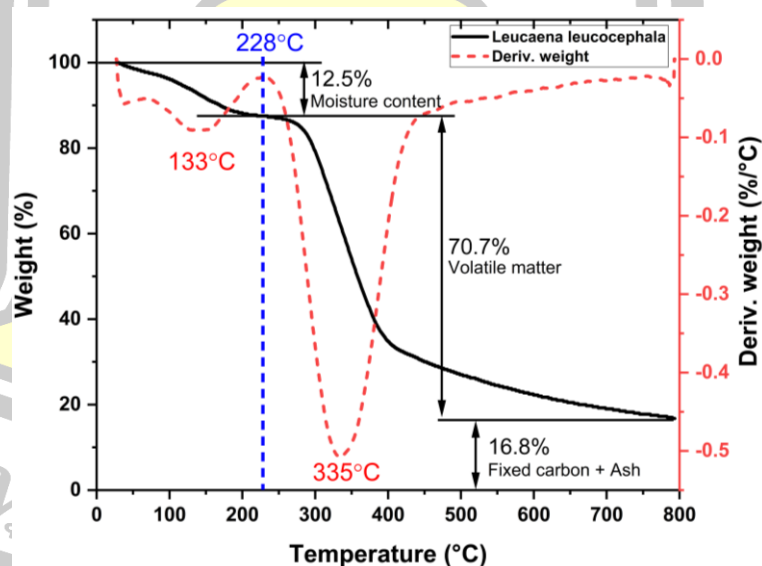
4.1 สมบัติพื้นฐานของชีวมวล

การวิเคราะห์สมบัติพื้นฐานของไม้กระถินยักษ์แบ่งออกเป็นการวิเคราะห์แบบประมาณ ได้แก่ ปริมาณความชื้น สารระเหย คาร์บอนคงที่ และเถ้า ไม้กระถินยักษ์มีปริมาณความชื้นร้อยละ 12.5 ซึ่งเป็นความชื้นของชีวมวลที่ป้อนเข้าสู่เครื่องปฏิกรณ์ การวิเคราะห์แบบแยกธาตุ ได้แก่ ปริมาณ คาร์บอน ไฮโดรเจน ไนโตรเจน และออกซิเจน ค่าความร้อนสูง และค่าความร้อนต่ำ เมื่อเทียบกับ งานวิจัยที่ผ่านมา พบว่าสมบัติพื้นฐานของไม้กระถินยักษ์ของงานวิจัยนี้อยู่ในช่วงเดียวกันกับงานวิจัยที่ผ่านแสดงดังตาราง 5

ตาราง 5 สมบัติพื้นฐานของไม้กระถินยักษ์

การวิเคราะห์	งานวิจัยนี้	งานวิจัยที่ผ่านมา [54, 130, 131]
การวิเคราะห์แบบประมาณ (ร้อยละโดยน้ำหนัก, ฐานแห้ง)		
สารระเหย	80.8	80.6-88.8
คาร์บอนคงที่ (คำนวณจากความแตกต่าง)	17.4	9.8-20.9
เถ้า	1.8	1.8-2.8
การวิเคราะห์แบบขั้นสูง (ร้อยละโดยน้ำหนัก, ฐานแห้งปราศจากเถ้า)		
คาร์บอน	51.4	47.9-51.4
ไฮโดรเจน	6.3	6.2-6.6
ไนโตรเจน	0.2	0.2-7.2
ออกซิเจน (คำนวณจากความแตกต่าง)	42.1	38.3-43.0
ค่าความร้อน (เมกะจูลต่อกิโลกรัม, ฐานแห้ง)		
ค่าความร้อนสูง	18.9	18.9-19.3
ค่าความร้อนต่ำ	17.4	17.5-17.8

นอกจากนี้ยังนำไม้กระถินยักษ์ไปการวิเคราะห์การเปลี่ยนแปลงน้ำหนักโดยอาศัยสมบัติทางความร้อนหรือ TGA ดำเนินการโดยใช้ตัวอย่าง 4 กรัม อุณหภูมิ 30-800 องศาเซลเซียส อัตราการให้ความร้อน 5 องศาเซลเซียสต่อนาที และใช้ในโตรเจน 2 ลิตรต่อนาที เป็นแก๊สพา การสลายตัวช่วงแรกเริ่มต้นที่อุณหภูมิ 30 ถึง 228 องศาเซลเซียส ช่วงนี้คือปริมาณความชื้นมีปริมาณร้อยละ 12.5 โดยน้ำหนักฐานเปียก จากนั้นมีการสลายตัวไปจนถึงอุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส ช่วงนี้คือปริมาณสารระเหยมีปริมาณร้อยละ 70.7 โดยน้ำหนักฐานเปียก น้ำหนักของตัวอย่างที่เหลือก็คือปริมาณของคาร์บอนคงที่รวมกับเถ้าร้อยละ 16.8 โดยน้ำหนักฐานเปียก เนื่องจากการวิเคราะห์แบบประมาณพบว่าไม้กระถินยักษ์มีปริมาณเถ้าร้อยละ 1.8 โดยน้ำหนักฐานแห้ง ดังนั้นจึงนำปริมาณเถ้าและความชื้นมาคำนวณกับค่าที่ได้จาก TGA ให้เป็นฐานแห้งได้ดังนี้ ปริมาณสารระเหยร้อยละ 80.8 โดยน้ำหนักฐานแห้ง และปริมาณของคาร์บอนคงที่ 17.4 โดยน้ำหนักฐานแห้ง สังเกตได้ว่าปริมาณสารระเหยและคาร์บอนคงที่จาก TGA มีความใกล้เคียงกับวิธีที่ได้จากการวิเคราะห์แบบประมาณ แต่ความยากของการวิเคราะห์หาสารระเหยแบบประมาณคือต้องใช้อุณหภูมิสูงถึง 950 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 7 นาที โดยเฉพาะอย่างยิ่งในกรณีที่นำตัวอย่างออกมาจากเตาต้องไม่ให้สัมผัสกับออกซิเจนเพื่อไม่ให้เกิดการเผาไหม้ ขั้นตอนนี้อาจทำให้การวิเคราะห์มีค่าความคลาดเคลื่อนได้ง่าย ดังนั้นการใช้การวิเคราะห์ด้วยเทคนิค TGA สามารถนำมาทดแทนในการวิเคราะห์ดังกล่าวได้เป็นอย่างดี



ภาพประกอบ 43 การวิเคราะห์การเปลี่ยนแปลงน้ำหนักของไม้กระถินยักษ์โดยอาศัยคุณสมบัติทางความร้อนและอัตราการเปลี่ยนแปลงมวลเมื่อเทียบกับอุณหภูมิ

4.2 การไพโรไลซิสแบบไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา

การไพโรไลซิสแบบไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นขั้นตอนที่สำคัญของการใช้เครื่องปฏิกรณ์แบบต่อเนื่องเป็นอย่างมาก โดยเฉพาะอย่างยิ่งเพื่อใช้ในการตรวจสอบความพร้อมของเครื่องปฏิกรณ์ ซึ่งสามารถใช้ปริมาณไบโอออยล์รวม (total bio-oil) เทียบกับงานวิจัยที่ผ่านมา โดยทั่วไปไบโอออยล์รวมมีปริมาณผลได้ร้อยละ 43-68 โดยน้ำหนักฐานแห้ง [132-134] ปริมาณผลได้ของไบโอออยล์รวมขึ้นอยู่กับชนิดของเครื่องปฏิกรณ์ ชีวมวล อัตราการป้อนชีวมวล และอุณหภูมิไพโรไลซิส ดังนั้นงานวิจัยนี้จึงดำเนินการการไพโรไลซิสแบบไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาโดยใช้อุณหภูมิไพโรไลซิส 500 องศาเซลเซียส ซึ่งเป็นอุณหภูมิที่ใช้กันอย่างแพร่หลาย อัตราการป้อนชีวมวล 150 กรัมต่อชั่วโมง [21, 22] ผลิตภัณฑ์ที่ได้คือไบโอออยล์เฟสหนัก (heavy phase) ดังภาพประกอบ 44 ก) ร้อยละ 46.8 ซึ่งอยู่ในช่วงของไบโอออยล์รวมทั่วไป แสดงว่าเครื่องปฏิกรณ์มีความพร้อมสำหรับใช้งาน และไบโอออยล์เฟสที่เป็นน้ำ (aqueous phase) ดังภาพประกอบ 44 ข) ร้อยละ 13.0 เมื่อนำไบโอออยล์เฟสหนักรวมกับเฟสที่เป็นน้ำได้เป็นไบโอออยล์รวมร้อยละ 59.8 ส่วนถ่านชาร์ร้อยละ 12.4 และแก๊สที่ไม่สามารถควบแน่นได้ร้อยละ 27.8 ดังตาราง 6 เมื่อนำไบโอออยล์เฟสหนักและเฟสที่เป็นน้ำไปวิเคราะห์ปริมาณน้ำพบว่าปริมาณน้ำร้อยละ 27.3 และ 66.2 ตามลำดับ นำปริมาณผลได้ของไบโอออยล์และปริมาณน้ำมาคำนวณเป็นปริมาณผลได้ออร์แกนิก (organic yield) ดังสมการต่อไปนี้

$$\text{ปริมาณผลได้ออร์แกนิก (ร้อยละ)} = Y_{\text{รวม}} - (Y_{\text{หนัก}} * W_{\text{หนัก}}/100) - (Y_{\text{น้ำ}} * W_{\text{น้ำ}}/100)$$

เมื่อ

$Y_{\text{รวม}}$ คือ ปริมาณผลได้ไบโอออยล์รวม (ร้อยละ)

$Y_{\text{หนัก}}$ คือ ปริมาณผลได้ไบโอออยล์เฟสหนัก (ร้อยละ)

$Y_{\text{น้ำ}}$ คือ ปริมาณผลได้ไบโอออยล์เฟสที่เป็นน้ำ (ร้อยละ)

$W_{\text{หนัก}}$ คือ ปริมาณน้ำของไบโอออยล์เฟสหนัก (ร้อยละ)

$W_{\text{น้ำ}}$ คือ ปริมาณน้ำของไบโอออยล์เฟสที่เป็นน้ำ (ร้อยละ)

ดังนั้นปริมาณผลได้ออร์แกนิกคือ

$$\begin{aligned} \text{ปริมาณผลได้ออร์แกนิก (ร้อยละ)} &= 59.8 - (46.8 * 27.3/100) - (13.0 * 66.2/100) \\ &= 38.42 \end{aligned}$$



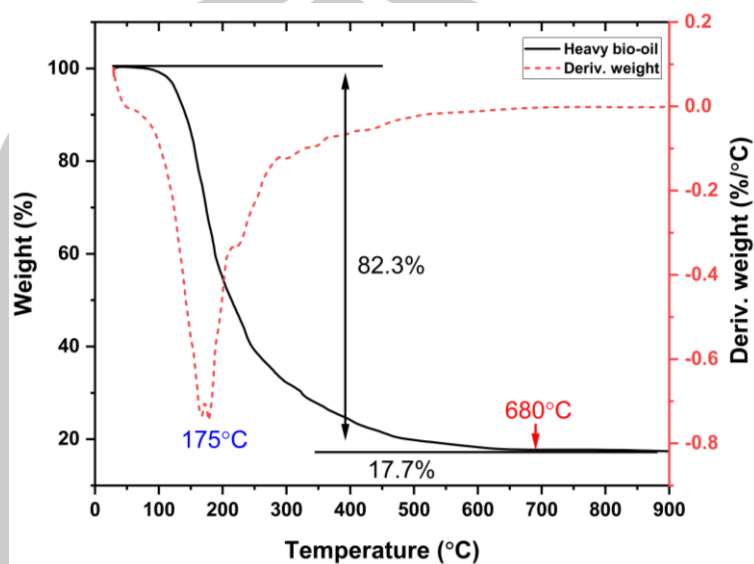
ภาพประกอบ 44 ไบโอดีเอกซ์ ก) เฟสหนัก ข) เฟสที่เป็นน้ำ

ตาราง 6 ปริมาณผลได้และปริมาณน้ำของผลิตภัณฑ์สำหรับการไพโรไลซิสแบบไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา

ผลิตภัณฑ์	ปริมาณผลได้ (ร้อยละโดยน้ำหนักฐานแห้ง)	ปริมาณน้ำ (ร้อยละโดยน้ำหนักฐานแห้ง)
ไบโอดีเอกซ์รวม	59.8	38.4
ไบโอดีเอกซ์เฟสหนัก	46.8	27.3
ไบโอดีเอกซ์เฟสที่เป็นน้ำ	13.0	66.2
น้ำที่เกิดจากปฏิกิริยา	21.4	-
ถ่านชาร์	12.4	-
แก๊สที่ไม่สามารถควบแน่นได้	27.8	-

เมื่อนำไบโอดีเอกซ์เฟสหนักมาวิเคราะห์ด้วย TGA และ DTG โดยใช้ตัวอย่าง 4 กรัม อุณหภูมิ 30-900 องศาเซลเซียส อัตราการให้ความร้อน 5 องศาเซลเซียสต่อนาที อัตราการไหลของ ไนโตรเจน 2 ลิตรต่อนาที ผลที่ได้แสดงดังภาพประกอบ 45 การสลายตัวเริ่มต้นจากอุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส ไปสิ้นสุดที่อุณหภูมิ 680 องศาเซลเซียส ตัวอย่างสลายตัวไปได้ทั้งหมดร้อยละ 82.3 อุณหภูมิที่สลายตัวได้ดีที่สุดที่ 175 องศาเซลเซียส และมีส่วนที่ไม่สลายตัวร้อยละ 17.7 มีค่าใกล้เคียงกับงานวิจัยของ Ren, X., et al. 2014 [23] ที่มีปริมาณร้อยละ 15 โดยน้ำหนักฐานแห้ง เรียกส่วนนี้ว่า กากคาร์บอน (carbonaceous residue) [23] มีลักษณะเป็นสีดำ เปราะ ไม่มีกลิ่น แสดงดังภาพประกอบ 46 หลังจากนั้นนำกากคาร์บอนไปวิเคราะห์องค์ประกอบธาตุด้วย EDX พบว่ามีปริมาณ คาร์บอน (C) ร้อยละ 88.49 ออกซิเจน (O) ร้อยละ 8.95 โพแทสเซียม (K) ร้อยละ 1.15 เซอร์โคเนียม

(Zr) ร้อยละ 0.71 และซิลิคอน (Si) ร้อยละ 0.70 ดังตาราง 7 ซึ่งมีองค์ประกอบธาตุใกล้เคียงกับ Ren, X., et al. 2014 [23] ที่มีปริมาณคาร์บอนร้อยละ 89.0 และออกซิเจน 8.2



ภาพประกอบ 45 TGA และ DTG ของไบโอออยล์เฟสหนัก



ภาพประกอบ 46 กากคาร์บอนจากไบโอออยล์เฟสหนัก

ตาราง 7 องค์ประกอบธาตุของกากคาร์บอนจากไบโอออยล์เฟสหนัก

Element	C	O	K	Zr	Si
Mass (%)	88.49	8.95	1.15	0.71	0.70

จากตาราง 7 แสดงให้เห็นว่ากากคาร์บอนไม่สลายตัวถึงแม้ใช้อุณหภูมิถึง 900 องศาเซลเซียส ภายใต้แก๊สไนโตรเจน การทดสอบเบื้องต้นโดยการเผากากคาร์บอนด้วยไฟจากหัวเผาที่อุณหภูมิประมาณ 1,200 องศาเซลเซียส พบว่ากากคาร์บอนก็ไม่ติดไฟและไม่สลายไป จากสมบัติข้อนี้อาจนำกากคาร์บอนไปเป็นวัสดุทนความร้อนได้ เนื่องจากกากคาร์บอนมีปริมาณคาร์บอนสูงถึงร้อยละ 88 จึงอาจนำกากคาร์บอนไปใช้ในการทำเป็นแท่นคาร์บอนที่ใช้กับถ่านไฟฉายได้

4.3 ผลของอัตราการป้อนชีวมวลแบบคงที่และแบบผันแปรโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา

4.3.1 ผลของอัตราการป้อนชีวมวลแบบคงที่โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา

การไพโรไลซิสโดยใช้อัตราการป้อนชีวมวลแบบคงที่ที่ 60-240 กรัมต่อชั่วโมง (C60 C130 C150 C170 C200 และ C240) ปริมาณผลได้ของผลิตภัณฑ์ที่เป็นของเหลว ได้แก่ ไบโอบอยล์รวมร้อยละ 35.3-40.9 ค่าเฉลี่ยร้อยละ 38.0 ไบโอบอยล์แบ่งเป็นเฟสน้ำร้อยละ 27.3-38.8 ค่าเฉลี่ยร้อยละ 30.7 เฟสหนักร้อยละ 0.0-6.2 ค่าเฉลี่ยร้อยละ 3.9 เฟส DD bio-oil ร้อยละ 2.1-4.0 ค่าเฉลี่ยร้อยละ 3.4 ผลิตภัณฑ์ที่เป็นของแข็งแบ่งเป็น 2 ส่วนได้แก่ ถ่านชาร์ และ ถ่านโค้กรวมกับถ่านชาร์ละเอียด ส่วนแรกมีปริมาณผลได้ร้อยละ 13.3-16.0 ค่าเฉลี่ยร้อยละ 15.4 ส่วนที่ 2 มีปริมาณผลได้ร้อยละ 1.3-6.6 มีค่าเฉลี่ยร้อยละ 4.9 และผลิตภัณฑ์ส่วนสุดท้ายก็คือแก๊สที่ไม่สามารถควบแน่นได้มีปริมาณผลได้ร้อยละ 39.8-44.6 ค่าเฉลี่ยร้อยละ 41.8 ดังตาราง 8 จากข้อมูลดังกล่าวแสดงให้เห็นว่าปริมาณผลได้ของผลิตภัณฑ์ทั้งของเหลว ของแข็ง และแก๊ส มีปริมาณผลได้ที่ไม่แตกต่างกันมากนัก แต่การทดลอง S60 ที่ใช้อัตราการป้อนชีวมวล 60 กรัมต่อชั่วโมง ให้ปริมาณผลได้ของ DD-bio-oil น้อยที่สุดที่ร้อยละ 2.1

4.3.2 ผลของอัตราการป้อนชีวมวลแบบผันแปรโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา

การไพโรไลซิสโดยใช้อัตราการป้อนชีวมวลแบบผันแปร (V60-200 V200-60 V30-240 และ V240-60) แสดงให้เห็นว่าปริมาณผลได้ของผลิตภัณฑ์ที่เป็นของเหลว ได้แก่ ไบโอบอยล์รวมร้อยละ 37.6-39.9 ค่าเฉลี่ยร้อยละ 38.9 ไบโอบอยล์แบ่งเป็นเฟสน้ำร้อยละ 29.6-32.5 ค่าเฉลี่ยร้อยละ 31.1 เฟสหนักร้อยละ 4.0-3.5 ค่าเฉลี่ยร้อยละ 4.5 เฟส DD bio-oil ร้อยละ 3.2-3.4 ค่าเฉลี่ยร้อยละ 3.4 ผลิตภัณฑ์ที่เป็นของแข็งแบ่งเป็น 2 ส่วนได้แก่ ถ่านชาร์ และ ถ่านโค้กรวมกับถ่านชาร์ละเอียด ส่วนแรกมีปริมาณผลได้ร้อยละ 14.9-17.4 ค่าเฉลี่ยร้อยละ 15.9 ส่วนที่ 2 มีปริมาณผลได้ร้อยละ 5.0-8.8 มีค่าเฉลี่ยร้อยละ 6.2 และผลิตภัณฑ์ส่วนสุดท้ายก็คือแก๊สที่ไม่สามารถควบแน่นได้มีปริมาณผลได้ร้อยละ 37.7-40.3 ค่าเฉลี่ยร้อยละ 39.0 ดังตาราง 8 จากข้อมูลดังกล่าวแสดงให้เห็นว่าปริมาณผลได้ของผลิตภัณฑ์ทั้งของเหลว ของแข็ง และแก๊ส มีปริมาณผลได้ที่ไม่แตกต่างกันมากนัก

ถึงแม้ทำการป้อนชีวมวลที่อัตราการป้อนชีวมวลจากน้อยไปมากหรือจากมากไปน้อยก็แทบไม่ส่งผลต่อปริมาณผลได้ของผลิตภัณฑ์

ตาราง 8 ผลของอัตราการป้อนชีวมวลแบบคงที่และแบบผันแปรโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา

รหัส	ไบโอดีเซล				ถ่านชาร์	โค้ก + ถ่านชาร์ ละเอียด	แก๊ส
	เฟสน้ำ	เฟสหนัก	DD bio-oil	รวม			
C60	38.8	0.1	2.1	41.0	13.3	1.3	44.5
C130	30.0	6.2	3.1	39.3	15.7	4.7	40.3
C150	27.5	3.4	3.3	34.2	14.9	5.8	45.1
C170	29.7	4.5	3.8	38.0	15.7	5.5	40.8
C200	29.6	2.3	3.4	35.3	15.8	4.8	44.0
C240	29.0	5.0	4.0	38.0	16.0	6.2	39.8
V60-200	31.3	4.1	3.2	38.6	15.2	5.9	40.3
V200-60	29.6	4.7	3.3	37.6	14.9	8.8	38.6
V60-240	30.8	5.3	3.4	39.5	16.1	5.0	39.3
V240-60	32.5	4.0	3.4	39.9	17.4	5.0	37.7

4.3.3 ความสัมพันธ์ของตัวแปรต่าง ๆ สำหรับอัตราการป้อนชีวมวลแบบคงที่และแบบผันแปรโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา

เนื่องจากตัวแปรและสมบัติของผลิตภัณฑ์มีเป็นจำนวนมากจึงต้องนำข้อมูลตัวกล่าวมาหาความสัมพันธ์ของตัวแปรต่าง ๆ ตัวแปรสำหรับอัตราการป้อนชีวมวลแบบคงที่และแบบผันแปรโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา ได้แก่ อัตราการป้อนชีวมวลเริ่มต้น สิ้นสุด และเฉลี่ย อัตราส่วนตัวเร่งปฏิกิริยาต่อชีวมวล ความเร็วปฏิกรณ์ ปริมาณผลได้ของผลิตภัณฑ์ที่เป็นของเหลว ได้แก่ ไบโอดีเซลรวมแบ่งเป็นเฟสน้ำ เฟสหนัก และ DD bio-oil ผลิตภัณฑ์ที่เป็นของแข็ง ได้แก่ ถ่านชาร์ และถ่านโค้ก รวมกับถ่านชาร์ละเอียด และส่วนสุดท้ายคือผลิตภัณฑ์ที่เป็นแก๊สที่ไม่สามารถควบแน่นได้ จากนั้นนำผลได้มาเทียบกับความสัมพันธ์ของตัวแปรจากตาราง 9 เพื่อนำไปตีความหมายของความสัมพันธ์ดังตาราง 10 [135] คือ .91 ถึง 1.00 (-.91 ถึง -1.00) การตีความหมายความสัมพันธ์เชิงบวกและลบสูงมาก

.71 ถึง .90 (-.71 ถึง -.90) การตีความหมายความสัมพันธ์เชิงบวกและลบสูง .51 ถึง .70 (-.51 ถึง -.70) การตีความหมายความสัมพันธ์เชิงบวกและลบปานกลาง .31 ถึง .50 (-.31 ถึง -.50) การตีความหมายความสัมพันธ์เชิงบวกและลบต่ำ .00 ถึง .30 (.00 ถึง -.30) การตีความหมายความสัมพันธ์เชิงบวกและลบเล็กน้อย ผลของอัตราการป้อนชีวมวลเริ่มต้นและผลของอัตราการป้อนชีวมวลสิ้นสุด ส่งผลต่อปริมาณผลได้ของผลิตภัณฑ์ที่เป็นของเหลว ของแข็ง และแก๊ส มากที่สุดแค่ปานกลาง (± 0.5) อัตราการป้อนชีวมวลเฉลี่ยส่งผลต่อไบโอออยล์เฟสน้ำมีความสัมพันธ์เชิงลบสูง มีค่าเท่ากับ -0.7 และ DD bio-oil มีความสัมพันธ์เชิงบวกสูง มีค่าเท่ากับ 0.8 ซึ่งงานวิจัยนี้มีความสนใจและมุ่งเน้นในการผลิต DD bio-oil จากข้อมูลข้างต้นทำให้ทราบว่า ไม่ว่าอัตราการป้อนของชีวมวลเริ่มต้นจากน้อยไปสิ้นสุดที่อัตราการป้อนชีวมวลมากหรืออัตราการป้อนชีวมวลจากมากไปสิ้นสุดที่อัตราการป้อนชีวมวลน้อยก็ไม่ได้ส่งผลต่อปริมาณผลได้ของผลิตภัณฑ์มากนัก ตัวแปรที่ส่งผลต่อปริมาณผลได้ของ DD bio-oil มีความสัมพันธ์เชิงบวกสูงอีกตัวแปรก็คือความเร็วปฏิกิริยา มีค่าเท่ากับ 0.7 ซึ่งก็เป็นผลจากค่าเฉลี่ยของอัตราการป้อนชีวมวล

สรุปผลของอัตราการป้อนชีวมวลแบบคงที่และแบบผันแปรโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาจากผลข้างต้นทำให้เห็นได้ว่าการไพโรไลซิสโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา ZSM-5 ที่ใช้อัตราการป้อนชีวมวลแบบคงที่ในช่วง 130-240 กรัมต่อชั่วโมง และผลของอัตราการป้อนชีวมวลแบบผันแปรที่ใช้อัตราการป้อนชีวมวลที่อยู่ในช่วง 60-240 กรัมต่อชั่วโมง ไม่ได้ส่งผลต่อปริมาณผลได้ของผลิตภัณฑ์ทั้งส่วนที่เป็นของเหลว ของแข็ง และแก๊ส มีแค่อัตราการป้อนชีวมวลเฉลี่ยและความเร็วปฏิกิริยาเท่านั้นที่ส่งผลออกปริมาณผลได้ของ DD bio-oil จากการพิจารณาปริมาณผลได้ของผลิตภัณฑ์จากอัตราการป้อนชีวมวลแบบผันแปรจึงเป็นตัวแปรที่น่าสนใจที่นำมาดำเนินการศึกษาต่อ ดังนั้นในงานวิจัยนี้จึงไม่นำผลิตภัณฑ์ในส่วนต่าง ๆ ไปวิเคราะห์สมบัติ



ตาราง 9 ความสัมพันธ์ของตัวแปรต่าง ๆ สำหรับอัตราการป้อนชีวมวลแบบผันแปรและอัตราการป้อนคงที่

อัตราการป้อนชีวมวล												
	C/B ratio		WHSV	Bio-oil			Coke		Gas			
	เริ่ม	สิ้นสุด	เฉลี่ย	total	aqueous	heavy	DD	char	+ fine char			
เริ่ม	1.0											
สิ้นสุด	-0.2	1.0										
เฉลี่ย	0.6	0.7	1.0									
C/B ratio	0.0	-0.3	-0.2	1.0								
WHSV	0.6	0.6	0.9	-0.3	1.0							
total Bio-oil	-0.4	-0.4	-0.6	0.6	-0.7	1.0						
Aqueous Bio-oil	-0.4	-0.5	-0.7	0.6	-0.7	0.7	1.0					
Heavy Bio-oil	0.2	0.3	0.4	-0.3	0.3	-0.2	-0.8	1.0				
DD bio-oil	0.5	0.5	0.8	-0.5	0.7	-0.6	-0.9	0.7	1.0			
char	0.5	0.3	0.6	-0.1	0.5	-0.2	-0.6	0.6	0.7	1.0		
Coke + fine char	0.4	0.1	0.4	-0.5	0.5	-0.5	-0.8	0.7	0.7	0.4	1.0	
Gas	-0.3	0.0	-0.2	0.0	-0.1	-0.2	0.4	-0.7	-0.5	-0.7	-0.6	
											1.0	

ตาราง 10 การตีความหมายของความสัมพันธ์

ช่วงของความสัมพันธ์	การตีความหมายความสัมพันธ์เชิงบวกและลบ
.91 ถึง 1.00 (-.91 ถึง -.1.00)	สูงมาก
.71 ถึง .90 (-.71 ถึง -.90)	สูง
.51 ถึง .70 (-.51 ถึง -.70)	ปานกลาง
.31 ถึง .50 (-.31 ถึง -.50)	ต่ำ
.00 ถึง .30 (.00 ถึง -.30)	เล็กน้อย

4.4 ความสัมพันธ์ของปริมาณถ่านโค้กกับปริมาณชีวมวลที่ใช้

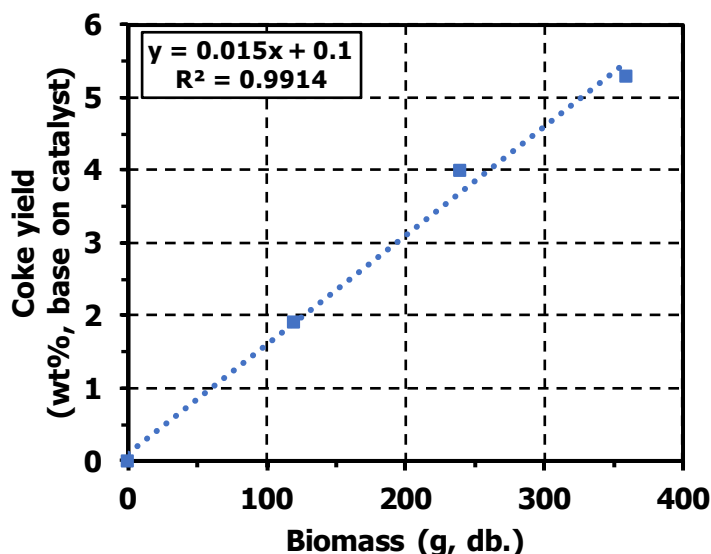
สิ่งที่หลีกเลี่ยงไม่ได้ของการไพโรไลซิสเชิงเร่งปฏิกิริยาก็คือการเกิดและการสะสมของถ่านโค้กที่บริเวณผิวและภายในของตัวเร่งปฏิกิริยา เป็นที่รู้กันอยู่แล้วว่าหากทำการป้อนชีวมวลมากขึ้นส่งผลให้ตัวเร่งปฏิกิริยามีการสะสมของถ่านโค้กมากขึ้นตามไปด้วย ดังนั้นเพื่อเป็นการศึกษาแนวโน้มของปริมาณถ่านโค้กกับปริมาณชีวมวลที่ใช้ จึงทำการป้อนชีวมวลแห้ง 120 240 และ 360 กรัม โดยใช้อุณหภูมิไพโรไลซิสและอุณหภูมิเร่งปฏิกิริยา 500 องศาเซลเซียส อัตราการป้อนชีวมวล 150 กรัมต่อชั่วโมง พบว่าปริมาณถ่านโค้กเพิ่มขึ้นเรื่อย ๆ จากร้อยละ 1.9 4.0 เป็น 5.3 โดยน้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งเกิดจากการไพโรไลซิสเชิงเร่งปฏิกิริยามีปริมาณไฮโดรเจนไม่เพียงพอ ทำให้คาร์บอนที่เกิดจากกระบวนการไม่สามารถทำปฏิกิริยากับไฮโดรเจนแล้วเปลี่ยนเป็นไฮโดรคาร์บอนได้ ด้วยสาเหตุนี้จึงเกิดเป็นถ่านโค้ก [32, 33] และมีการสะสมที่ตัวเร่งปฏิกิริยา ปริมาณถ่านโค้กมีความสัมพันธ์กับปริมาณชีวมวลที่ใช้ดังสมการต่อไปนี้ ซึ่งใช้การถดถอยเชิงเส้นในการสร้างสมการ

$$y = 0.015x + 0.1, R^2 = 0.9914$$

เมื่อ

y คือ ปริมาณถ่านโค้ก (ร้อยละโดยน้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยา)

x คือ ปริมาณชีวมวลแห้งที่ใช้ (กรัม)

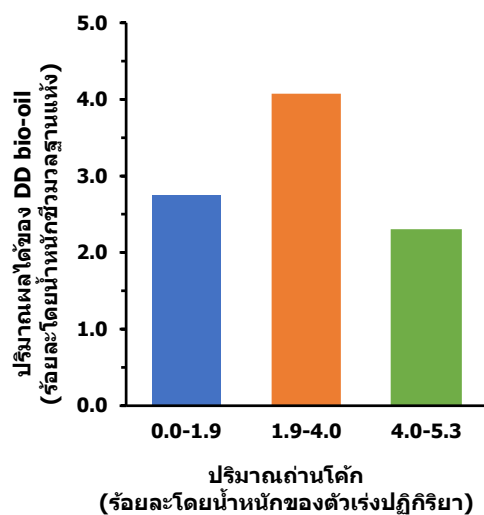


ภาพประกอบ 47 ความสัมพันธ์ของปริมาณถ่านโค้กกับปริมาณชีวมวลที่ใช้

4.5 ความสัมพันธ์ของปริมาณถ่านโค้กกับปริมาณผลได้ของ DD bio-oil

เป็นที่รู้กันอยู่แล้วว่าเมื่อดำเนินการป้อนชีวมวลในปริมาณมากขึ้น ไอไพโรไลซิสก็ทำปฏิกิริยาที่บริเวณตัวเร่งปฏิกิริยามากขึ้นตามไปด้วย ส่งผลให้ตัวเร่งปฏิกิริยาเกิดการสะสมของถ่านโค้กมีปริมาณมากขึ้น ปริมาณการสะสมของถ่านโค้กนั้นยังไม่ใช่ที่แน่ชัดว่าต้องมากกว่าเท่าไรถึงเรียกว่าเร่งปฏิกิริยาเสื่อมสภาพ ดังนั้นจึงแบ่งการทดลองออกเป็นช่วงเพื่อศึกษาพฤติกรรมของปริมาณถ่านโค้กเทียบกับปริมาณผลได้ของ DD bio-oil เริ่มดำเนินการทดลองโดยใช้ชีวมวลแห้ง 120 240 และ 360 กรัม ผลที่ได้คือปริมาณถ่านโค้กเพิ่มขึ้นจากร้อยละ 1.9 4.0 เป็น 5.3 โดยน้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยา ปริมาณผลได้ของ DD bio-oil เพิ่มขึ้นสูงสุดที่ร้อยละ 4.08 จากนั้นลดลงเหลือร้อยละ 2.29 ดังภาพประกอบ 48 ทำให้เห็นว่าตัวเร่งปฏิกิริยามีจุดที่เสื่อมสภาพ สังเกตได้ว่าช่วงตั้งแต่ที่ไม่มีถ่านโค้กไปจนถึงมีถ่านโค้กร้อยละ 1.9 โดยน้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยา มีปริมาณผลได้ของ DD bio-oil ร้อยละ 2.74 โดยน้ำหนักของชีวมวลฐานแห้ง เมื่อปริมาณถ่านโค้กเพิ่มขึ้นอยู่ในช่วงร้อยละ 1.9-4.0 โดยน้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยา มีปริมาณผลได้ของ DD bio-oil ร้อยละ 4.08 โดยน้ำหนักของชีวมวลฐานแห้ง ซึ่งช่วงนี้เป็นช่วงที่มีปริมาณผลได้ของ DD bio-oil มากที่สุด ดังนั้นจึงเป็นช่วงที่น่าสนใจเพื่อที่นำไปศึกษาต่อ คือต้องหาวิธีการควบคุมให้ในระหว่างการทดลองมีปริมาณถ่านโค้กอยู่ในช่วงร้อยละประมาณ 2-4 โดยน้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยา และเมื่อปริมาณถ่านโค้กอยู่ในช่วงร้อยละ 4.0-5.3 โดยน้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยา มีปริมาณผลได้ของ DD bio-oil ร้อยละ 2.29 โดยน้ำหนักของ

ชีวมวลฐานแห้ง ซึ่งเป็นช่วงที่มีปริมาณผลได้ของ DD bio-oil น้อยที่สุด อาจเกิดจากตัวเร่งปฏิกิริยาถูกปิดการใช้งานหรือเสื่อมสภาพมากเกินไป [73] นั้นหมายความว่าปริมาณถ่านโค้กควรไม่เกินร้อยละ 4 โดยน้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยา ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เสื่อมสภาพหลังจากการใช้งานจำเป็นต้องถูกนำไปฟื้นฟู ตัวแปรหลักที่ใช้ในการกำจัดถ่านโค้กมีอยู่ 2 อย่าง ได้แก่ อุณหภูมิและเวลาในการฟื้นฟู มีการศึกษาก่อนหน้านี้แล้วว่าใช้อุณหภูมิในการฟื้นฟูตัวเร่งปฏิกิริยาอยู่ในช่วง 500-700 องศาเซลเซียส และเวลาในการฟื้นฟูตัวเร่งปฏิกิริยาอยู่ในช่วง 20 นาที ถึง 16 ชั่วโมง ดังตาราง 11 เวลาในการฟื้นฟูตัวเร่งปฏิกิริยาน้อยกว่า 4 ชั่วโมง ส่วนใหญ่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาน้อย 25 กรัม [69-75, 77] และมีงานวิจัยที่ใช้เวลาในการฟื้นฟูตัวเร่งปฏิกิริยานานถึง 16 ชั่วโมง โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 600 กรัม [21, 22] ซึ่งเป็นปริมาณใกล้เคียงกับงานวิจัยนี้ ที่ผ่านมามักนำตัวเร่งปฏิกิริยาที่เสื่อมสภาพแล้วมาฟื้นฟูภายนอกเครื่องปฏิกรณ์ ซึ่งทำให้เกิดการสูญเสียพลังงานและการใช้ความร้อนอย่างไม่จำเป็น เช่น สูญเสียความร้อนในระหว่างรอให้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เสื่อมสภาพเย็นตัวลงหลังจากดำเนินการทดลองเสร็จ จากนั้นก็ให้ความร้อนกับตัวเร่งปฏิกิริยาเพื่อกำจัดถ่านโค้ก ในส่วนนี้ต้องใช้อุณหภูมิตั้งแต่ อุณหภูมิห้องไปจนถึงอุณหภูมิที่ใช้ในการฟื้นฟูตัวเร่งปฏิกิริยา (500-700 องศาเซลเซียส) หลังจากฟื้นฟูตัวเร่งปฏิกิริยาเสร็จแล้วก็ยังต้องสูญเสียความร้อนระหว่างให้ตัวเร่งปฏิกิริยาเย็นตัวลงหลังจากฟื้นฟูตัวเร่งปฏิกิริยา ดังนั้นการฟื้นฟูตัวเร่งปฏิกิริยาที่เสื่อมสภาพภายในเครื่องปฏิกรณ์ โดยใช้อุณหภูมิเดียวกันกับอุณหภูมิเร่งปฏิกิริยาจึงเป็นข้อดีของเทคนิคการฟื้นฟูตัวเร่งปฏิกิริยานี้



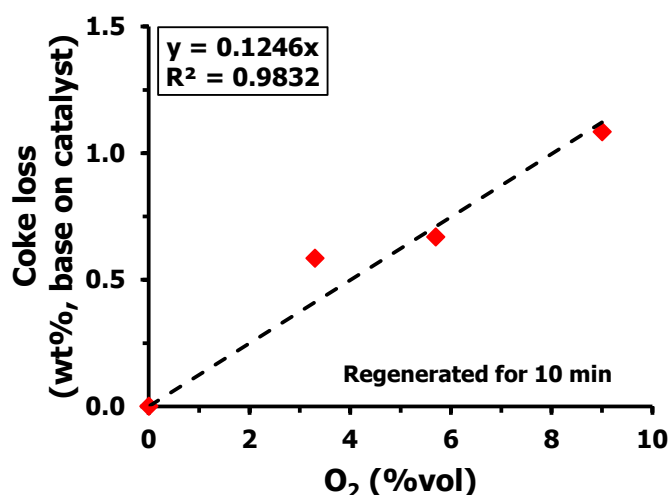
ภาพประกอบ 48 ความสัมพันธ์ของปริมาณถ่านโค้กกับปริมาณผลได้ของ DD bio-oil

ตาราง 11 สภาวะที่ใช้ในการฟื้นฟูตัวเร่งปฏิกิริยา

อุณหภูมิ (องศาเซลเซียส)	เวลา (ชั่วโมง)	ปริมาณตัวเร่ง ปฏิกิริยา (กรัม)	เครื่องปฏิกรณ์	อ้างอิง
600	0.5	0.15	fixed-bed reactor	[69]
500	12	2	fixed bed microreactor	[56]
550	0.5	1-5	semi-batch reactor	[70]
550	4	0.05-0.25	quartz tubular reactor	[71]
580	16	600	bench-scale bubbling fluidisedbed reactor	[22]
580	16	600	bench-scale bubbling fluidisedbed reactor	[21]
650	2	2	horizontal tubular reactor	[72]
500	3	25	bench scale reactor	[73]
650-700	0.33	0.25	micro-scale reactor	[74]
600	0.5	20	fixed bed reactor	[75]
550	5	ไม่ระบุ	batch reactor	[76]
550	4	10	quartz fixed bed reactor	[77]

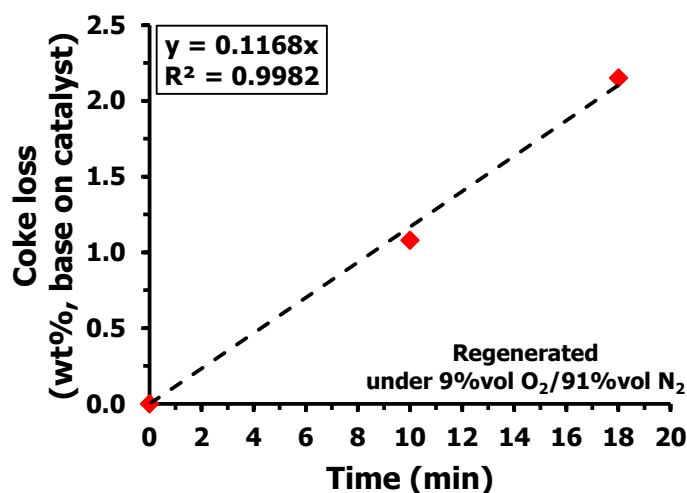
จากข้อมูลข้างต้นนั้นทำให้ทราบว่าต้องทำการฟื้นฟูตัวเร่งปฏิกิริยาที่เสื่อมสภาพที่มีปริมาณถ่านโค้กประมาณร้อยละ 5 ให้เหลือประมาณร้อยละ 2 โดยน้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยา มีความท้าทายคือต้องทราบว่าใช้เวลาและความเข้มข้นของออกซิเจน ดังนั้นจึงทำการทดลองเพื่อหาความสัมพันธ์ระหว่างใช้เวลาที่ใช้และความเข้มข้นของออกซิเจนในการการฟื้นฟูตัวเร่งปฏิกิริยาประมาณ 560 กรัม การฟื้นฟูตัวเร่งปฏิกิริยาจากการทดลองโดยใช้ชีวมวลแห้ง 240 กรัม พบว่ามีปริมาณถ่านโค้กร้อยละ 4.0 โดยน้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยา จึงทำการศึกษาเบื้องต้นโดยใช้ความเข้มข้นของออกซิเจนร้อยละ 3 6 และ 9 โดยปริมาตร เป็นเวลา 10 นาที ผลได้ที่แสดงดังภาพประกอบ 49 ที่ความเข้มข้นของออกซิเจนร้อยละ 9 โดยปริมาตร เป็นเวลา 10 นาที ถ่านโค้กถูกกำจัดไปมากที่สุดที่ร้อยละ 1 โดยน้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยา ดังนั้นเพื่อให้ปริมาณถ่านโค้กเหลือประมาณร้อยละ 2 โดยน้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยา ดังนั้นจึงทำการฟื้นฟูตัวเร่งปฏิกิริยาที่ความเข้มข้นของออกซิเจนร้อยละ 9 โดย

ปริมาตร (ไม่เกินร้อยละ 10) เป็นเวลา 18 นาที ผลที่ได้แสดงดังภาพประกอบ 50 ถ่านโค้กถูกกำจัดไปร้อยละ 2 โดยน้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งเป็นปริมาณถ่านโค้กที่ต้องการกำจัดไปพอดี สาเหตุที่ใช้การฟื้นฟูตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีความเข้มข้นของออกซิเจนไม่เกินร้อยละ 10 โดยปริมาตร เนื่องจากการศึกษาของ Y.H. Kim และคณะ 2011 [86] พบว่าการฟื้นฟูตัวเร่งปฏิกิริยาโดยใช้ความเข้มข้นของออกซิเจนไม่เกินร้อยละ 10 โดยปริมาตร ที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง ทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยามีสมบัติใกล้เคียงกับตัวเร่งปฏิกิริยาใหม่ทั้งการวิเคราะห์ด้วย XRD, ^{27}Al MAS NMR, FTIR, TPD อีกทั้งบริเวณความเป็นกรด Brønsted และ Lewis มีค่าใกล้เคียงกับตัวเร่งปฏิกิริยาใหม่ และผลิตภัณฑ์ที่ได้ ได้แก่ C1-C6, Benzene, Toluene, Ethylbenzene, m-Xylene, p-Xylene, o-Xylene, C9-C11 ก็ยังมีความใกล้เคียงกันอีกด้วย หากใช้ความเข้มข้นของออกซิเจนเกินร้อยละ 10 โดยปริมาตร ทำให้โครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยาเปลี่ยนไปทั้งความเป็นผลึกและความเป็นกรด อีกทั้งยังส่งผลให้ผลิตภัณฑ์ที่ได้ลดน้อยลง



ภาพประกอบ 49 ความสัมพันธ์ของการกำจัดถ่านโค้กกับความเข้มข้นของออกซิเจนที่เวลาในการฟื้นฟูตัวเร่งปฏิกิริยา 10 นาที

พูน ปณ ทิโต ชเว



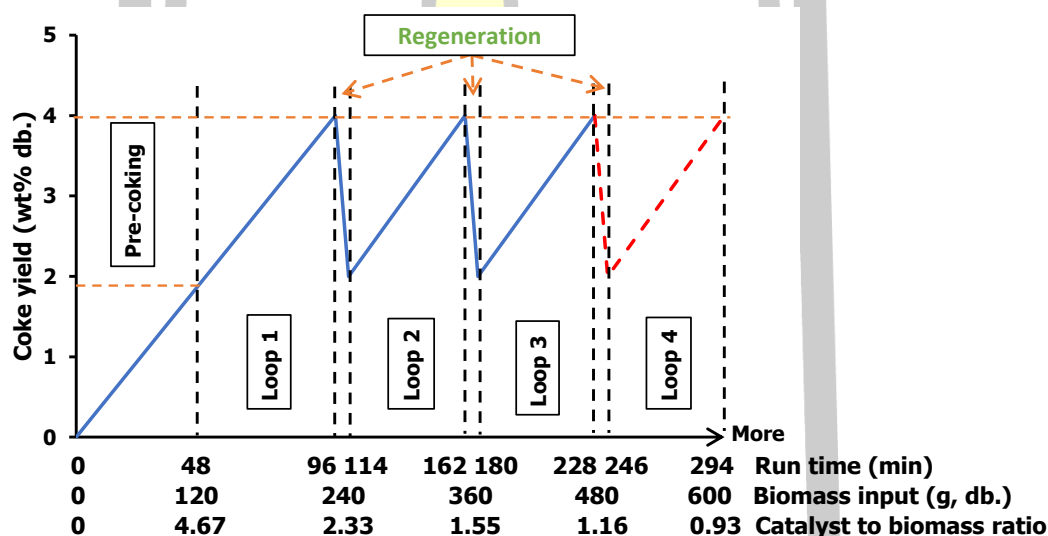
ภาพประกอบ 50 ความสัมพันธ์ของการกำจัดถ่านโค้กกับเวลาที่ใช้ในการฟื้นฟูตัวเร่งปฏิกิริยาที่ความเข้มข้นของออกซิเจนร้อยละ 9

ปริมาณถ่านโค้กที่สะสมอยู่กับตัวเร่งปฏิกิริยามีการศึกษาสะสมที่ร้อยละ 0.3 [78, 79] 0.5 [80, 81] 2.7 [82] ข้อดีของการเตรียมถ่านโค้กล่วงหน้าคือสามารถเพิ่ม p-xylene [79] ปริมาณผลได้คาร์บอนของไฮโดรคาร์บอนเพิ่มขึ้นสูงสุดที่ร้อยละ 53.47 [82] มีการศึกษาการผลของการฟื้นฟูตัวเร่งปฏิกิริยาโดยใช้อัตราส่วนของออกซิเจนต่อไนโตรเจนที่แตกต่างกัน ตั้งแต่ 10 50 และ 100 [86] พบว่าปริมาณออกซิเจนส่งผลต่อตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นอย่างมาก เมื่อฟื้นฟูตัวเร่งปฏิกิริยาโดยใช้ปริมาณออกซิเจนมากยิ่งทำลายโครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งสังเกตจาก Brønsted และ Lewis acid sites ลดลงเป็นอย่างมาก จาก 0.54 เหลือเพียง 0.19 เท่านั้น อีกทั้งยังทำให้ C1-C3 Benzene Toluene Xylene ลดลงอีกด้วย ยิ่งใช้ปริมาณออกซิเจนน้อยยิ่งดีต่อตัวเร่งปฏิกิริยานั่นเอง และทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยามีสมบัติใกล้เคียงกับตัวเร่งเป็นกิริยาใหม่ที่ยังไม่ผ่านการใช้งาน

4.6 ผลของการฟื้นฟูตัวเร่งปฏิกิริยาบางส่วน

การฟื้นฟูตัวเร่งปฏิกิริยาบางส่วน (partial regeneration) โดยช่วงแรกของการทดลองใช้ชีวมวลแห้ง 120 กรัม ซึ่งเป็นช่วงที่ตัวเร่งปฏิกิริยามีการสะสมถ่านโค้กที่ประมาณร้อยละ 2 โดยน้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยา ช่วงนี้ใช้เรียกว่าช่วง Pre-coking ดังภาพประกอบ 51 จากนั้นดำเนินการทดลองต่อโดยการป้อนชีวมวลแห้งไปอีก 120 กรัม ช่วงนี้ตัวเร่งปฏิกิริยามีปริมาณถ่านโค้กประมาณร้อยละ 4 โดยน้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยา ช่วงนี้ใช้เรียกว่า Loop 1 จากนั้นดำเนินการฟื้นฟูตัวเร่ง

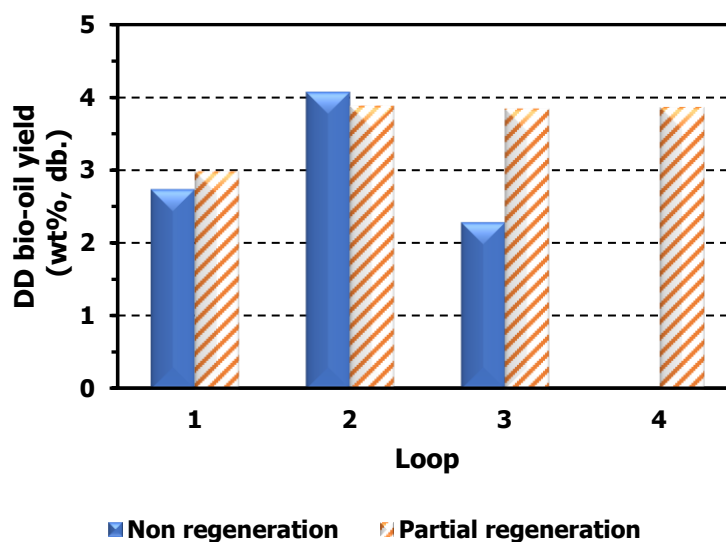
ปฏิกิริยาบางส่วนเพื่อให้ตัวเร่งปฏิกิริยามีปริมาณถ่านโค้กสะสมอยู่ไม่เกินร้อยละ 2 โดยน้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยา โดยใช้อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส ความเข้มข้นของออกซิเจนร้อยละ 9 โดยปริมาตรเป็นเวลา 18 นาที ต่อจากนั้นดำเนินการป้อนชีวมวลแห้งอีก 120 กรัม ช่วงนี้ใช้เรียกว่า Loop 2 แล้วก็ฟื้นฟูตัวเร่งปฏิกิริยาบางส่วนเช่นนี้ไปเรื่อย ๆ ดังภาพประกอบ 51 ขั้นตอนในการดำเนินการในลักษณะนี้มีข้อดีคือไม่จำเป็นต้องนำตัวเร่งปฏิกิริยาที่เสื่อมสภาพออกมาฟื้นฟูภายนอกเครื่องปฏิกรณ์ และลดระยะเวลาในการฟื้นฟูตัวเร่งปฏิกิริยาได้อีกด้วย ส่งผลให้สามารถป้อนชีวมวลแห้งเพื่อผลิต DD bio-oil ได้เรื่อย ๆ อย่างน้อย 600 กรัม อีกทั้งยังช่วยลดการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา โดยอัตราส่วนตัวเร่งปฏิกิริยาต่อชีวมวลจากเดิมที่ 2.33 เป็น 0.93 หรือน้อยกว่านี้หากดำเนินการผลิต DD bio-oil โดยทำการฟื้นฟูตัวเร่งปฏิกิริยาบางส่วนในลักษณะนี้ไปเรื่อย ๆ



ภาพประกอบ 51 ปริมาณถ่านโค้กต่อ เวลา ปริมาณชีวมวล และอัตราส่วนตัวเร่งปฏิกิริยาต่อชีวมวล สำหรับการทดลองที่มีการฟื้นฟูตัวเร่งปฏิกิริยาบางส่วน

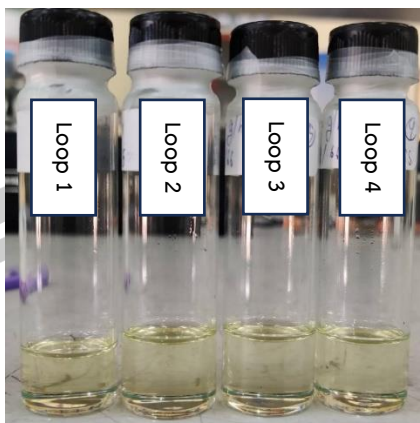
จากการใช้เทคนิคการฟื้นฟูตัวเร่งปฏิกิริยาบางส่วนข้างต้น จึงมีความจำเป็นต้องทำการเปรียบเทียบกับกรณีที่ไม่มี การฟื้นฟูตัวเร่งปฏิกิริยาด้วย ดังนั้นจึงทำการทดลองโดยการไม่ฟื้นฟูและฟื้นฟูตัวเร่งปฏิกิริยาบางส่วนต่อปริมาณผลได้เชิงมวลของ DD-bio-oil ดำเนินการไพโรไลซิสเชิงเร่งปฏิกิริยาโดยใช้อัตราการป้อนชีวมวล 150 กรัมต่อชั่วโมง อุณหภูมิไพโรไลซิสและเร่งปฏิกิริยา 500 องศาเซลเซียส ปริมาณผลได้ของ DD bio-oil กรณีที่ไม่ฟื้นฟูตัวเร่งปฏิกิริยา Loop 1 2 และ 3 คือร้อยละ 2.74 4.08 และ 2.29 โดยน้ำหนักของชีวมวลฐานแห้ง ตามลำดับ ปริมาณผลได้มีลักษณะเป็น

ระฆังคว่ำดังภาพประกอบ 52 ปริมาณผลได้ของ DD bio-oil เพิ่มขึ้นตั้งแต่เริ่มการทดลองไปจนถึง Loop 2 จากนั้นปริมาณผลได้ของ DD bio-oil ลดลงอย่างเห็นได้ชัดเมื่อถึง Loop 3 เนื่องจากตัวเร่งเสื่อมสภาพมากเกินไปจึงไม่มีความจำเป็นที่จะทำการดำเนินการทดลองรอบถัดไปอีก ช่วงที่มีปริมาณผลได้ของ DD bio-oil มากที่สุดคือ Loop 2 ซึ่งเป็นช่วงที่มีปริมาณถ่านโค้กร้อยละ 2-4 โดยน้ำหนักตัวเร่งปฏิกิริยา ในกรณีที่ทำการฟื้นฟูตัวเร่งปฏิกิริยาบางส่วน Loop 1 2 3 และ 4 ได้ปริมาณ DD bio-oil ร้อยละ 2.98 3.88 3.84 และ 3.87 โดยน้ำหนักของชีวมวลฐานแห้ง ตามลำดับ สำหรับ Loop 1 และ Loop 2 มีปริมาณผลได้ของ DD bio-oil ไม่แตกต่างกันกับในกรณีที่ไม่มีฟื้นฟูตัวเร่งปฏิกิริยา ส่วน Loop 3 ที่เป็นการฟื้นฟูตัวเร่งปฏิกิริยาบางส่วนให้มีปริมาณถ่านโค้กร้อยละ 2 โดยน้ำหนักตัวเร่งปฏิกิริยา แล้วเริ่มดำเนินการต่อ พบว่าสามารถคงปริมาณผลได้ของ DD bio-oil ไว้ใกล้เคียงกับ Loop 2 ได้ เช่นเดียวกันกับ Loop 4 ที่ดำเนินการเหมือน Loop 3 ผลที่ได้ก็ยังคงทำให้คงปริมาณผลได้ของ DD bio-oil ใกล้เคียงกับ Loop 2 และ 3 ได้ ซึ่งนั่นสามารถสรุปได้ว่าการฟื้นฟูตัวเร่งปฏิกิริยาบางส่วนนั้นสามารถทำได้เรื่อย ๆ โดยที่ปริมาณผลได้ของ DD bio-oil ยังคงมีปริมาณใกล้เคียงเดิม และสามารถดำเนินการในเครื่องปฏิกรณ์ได้โดยไม่จำเป็นต้องนำตัวเร่งปฏิกิริยาออกมาฟื้นฟูภายนอกเครื่องปฏิกรณ์



ภาพประกอบ 52 ผลของปริมาณผลได้เชิงมวลของ DD bio-oil ต่อ Loop การทดลอง

DD bio-oil ที่ผลิตจากการไพโรไลซิสเชิงเร่งปฏิกิริยาโดยการฟื้นฟูตัวเร่งปฏิกิริยาบางส่วน มีลักษณะเป็นสีใสดังภาพประกอบ 53 ทั้ง DD bio-oil ที่ผลิตจาก Loop 1 ถึง 4

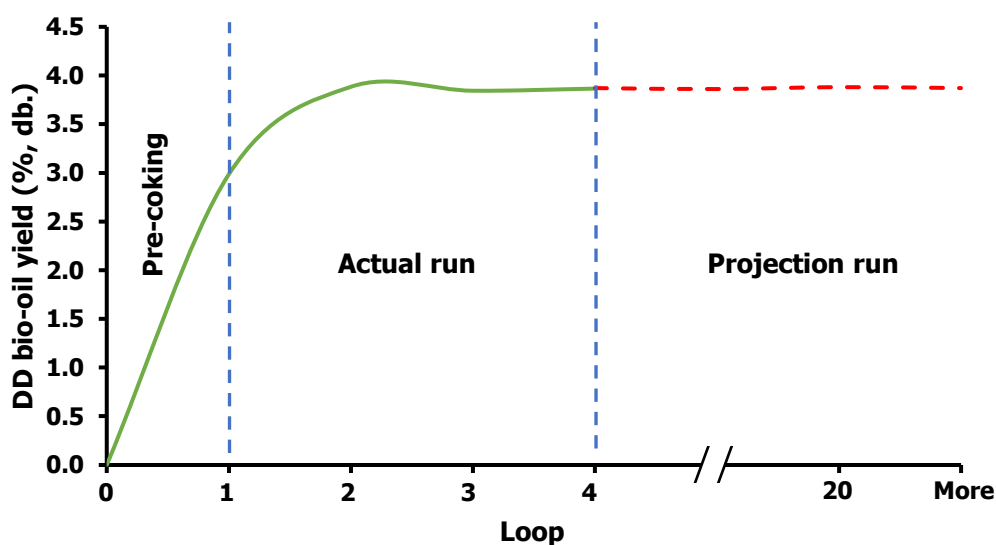


ภาพประกอบ 53 ลักษณะของ DD bio-oil ที่ผลิตจากการไพโรไลซิสเชิงเร่งปฏิกิริยาโดยการฟื้นฟูตัวเร่งปฏิกิริยาบางส่วน

จากงานวิจัยของ Promsarpao et al 2022 [22] ซึ่งเป็นงานวิจัยที่ใช้เครื่องปฏิกรณ์และตัวเร่งปฏิกิริยา ZSM-5 อุณหภูมิไพโรไลซิสและเร่งปฏิกิริยาเท่ากันที่ 500 องศาเซลเซียส เหมือนกัน ดังนั้นจึงสามารถนำผลมาเปรียบเทียบกันได้ โดยงานวิจัยดังกล่าวได้ทำการศึกษาการฟื้นฟูตัวเร่งปฏิกิริยาโดยการกำจัดถ่านโค้กที่สะสมที่ตัวเร่งปฏิกิริยาออกทั้งหมด พบว่าสามารถฟื้นฟูตัวเร่งปฏิกิริยาได้ถึง 10 ครั้ง โดยปริมาณผลได้ของ DD bio-oil ไม่แตกต่างกันมากนัก ในแต่ละครั้งใช้ชีวมวลแห้ง 260 กรัม ใกล้เคียงกับเท่ากับ 2 Loop (ชีวมวลแห้ง 240 กรัม) ของงานวิจัยนี้ ดังนั้นจึงมีความเป็นไปได้ที่สามารถรันไปได้ถึง 20 Loop หรืออาจมากกว่า หากนำข้อมูลเบื้องต้นนี้ไปใช้ในการทำนายปริมาณผลได้ของ DD bio-oil แสดงดังภาพประกอบ 54 ซึ่งนั่นหมายความว่าสามารถป้อนชีวมวลแห้งได้อย่างต่อเนื่องเป็นอย่างน้อย 2.4 กิโลกรัม และได้ DD bio-oil อย่างน้อย 83 มิลลิกรัม โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเพียง 560 กรัม คิดเป็นอัตราส่วนตัวเร่งปฏิกิริยาต่อชีวมวล 0.23:1 เท่านั้น เมื่อเทียบกับไม่มีการฟื้นฟูตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้อัตราส่วนตัวเร่งปฏิกิริยาต่อชีวมวล 2.3:1 แสดงให้เห็นว่าสามารถลดการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาได้ถึง 10 เท่า นอกจากนี้ยังมีงานวิจัยที่ศึกษาการฟื้นฟูตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยการควบคุมปริมาณออกซิเจนและไอน้ำ พบว่าสามารถฟื้นฟูตัวเร่งปฏิกิริยาได้มากถึง 30 ครั้ง [69] หากอ้างอิงจากข้อมูลนี้ก็สามารถที่จะดำเนินการทดลองโดยการใช้ชีวมวลแห้งได้เพิ่มอีกเป็นจำนวนมากอาจถึง 7.2 กิโลกรัม โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเพียง 560 กรัม

การที่สามารถดำเนินการผลิต DD bio-oil ต่อเนื่องได้โดยการใช้ที่ไม่จำเป็นต้องนำตัวเร่งปฏิกิริยาออกมาฟื้นฟูนอกเครื่องปฏิกรณ์ทุกครั้ง เทคนิคนี้มีโอกาสที่สามารถนำไปใช้ในการขยายขนาดเครื่องปฏิกรณ์ (scale-up reactor) เพื่อให้มีกำลังการผลิตเพิ่มขึ้นและสามารถนำไปใช้ในระดับอุตสาหกรรมได้ อีกทั้งยังสามารถลดระยะเวลาในการฟื้นฟูตัวเร่งปฏิกิริยาได้เป็นอย่างมากโดยใช้เวลา

เพียง 18 นาที หรือน้อยกว่านั้นหากมีการพัฒนาและการศึกษาการฟื้นฟูตัวเร่งปฏิกิริยาให้มีความเหมาะสมมากขึ้นในอนาคต



ภาพประกอบ 54 ความสัมพันธ์ของ Loop ในการฟื้นฟูตัวเร่งปฏิกิริยาบางส่วนกับปริมาณผลได้ของ DD bio-oil

4.7 การวิเคราะห์สมบัติของ DD bio-oil

4.7.1 องค์ประกอบธาตุและค่าความร้อน

เมื่อวิเคราะห์องค์ประกอบธาตุของ DD bio-oil ที่ได้จากการไพโรไลซิสเชิงเร่งปฏิกิริยาโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ไม่ฟื้นฟูและฟื้นฟูตัวเร่งปฏิกิริยาบางส่วน จากนั้นนำองค์ประกอบธาตุที่ได้มาคำนวณเป็นค่าความร้อนแสดงดังตาราง 12 การผลิต DD bio-oil โดยการไม่ฟื้นฟูตัวเร่งปฏิกิริยา ส่งผลให้ปริมาณคาร์บอนและไฮโดรเจนมีแนวโน้มลดลงจากร้อยละ 85.2 เป็น 82.6 และ 9.4 เป็น 9.0 ไนโตรเจนมีปริมาณเท่าเดิมที่ร้อยละ 0.2 และปริมาณออกซิเจนมีแนวโน้มเพิ่มขึ้นจากร้อยละ 5.3 เป็น 8.2 ส่วนการผลิต DD bio-oil โดยการฟื้นฟูตัวเร่งปฏิกิริยาบางส่วน พบว่าคาร์บอนใน DD bio-oil มีแนวโน้มเพิ่มขึ้นเล็กน้อยจากร้อยละ 86.0 เป็น 89.4 และส่งผลให้ปริมาณออกซิเจนลดลงอย่างมากจากร้อยละ 6.6 เป็น 2.1 แต่ไม่ส่งผลให้ปริมาณไฮโดรเจนและไนโตรเจนเปลี่ยนแปลง ปริมาณไฮโดรเจนใน DD bio-oil มีค่าเฉลี่ยร้อยละ 8.4 และปริมาณไนโตรเจนใน DD bio-oil มีค่าเฉลี่ยร้อยละ 0.2 เมื่อนำองค์ประกอบธาตุของ DD bio-oil มาคำนวณเป็นค่าความร้อน พบว่าการไม่ฟื้นฟู

ตัวเร่งปฏิกิริยาส่งผลให้ค่าความร้อนสูงของ DD bio-oil มีค่าประมาณ 39-40 MJ/kg และค่าความร้อนต่ำมีค่าประมาณ 37-38 MJ/kg เนื่องจาก DD bio-oil มีปริมาณคาร์บอนและไฮโดรเจนลดลงแต่ออกซิเจนเพิ่มขึ้น สำหรับการผลิต DD bio-oil ด้วยการฟื้นฟูตัวเร่งปฏิกิริยาบางส่วนก็ส่งผลให้ค่าความร้อนสูงของ DD bio-oil เพิ่มขึ้นจาก 38.3 เป็น 40.8 MJ/kg เพิ่มขึ้นถึง 2.5 MJ/kg และค่าความร้อนต่ำมีค่าเพิ่มขึ้นจาก 36.6 เป็น 39.0 MJ/kg เพิ่มขึ้นถึง 2.4 MJ/kg เนื่องจาก DD bio-oil มีปริมาณคาร์บอนและไฮโดรเจนเพิ่มขึ้นแต่ออกซิเจนลดลง

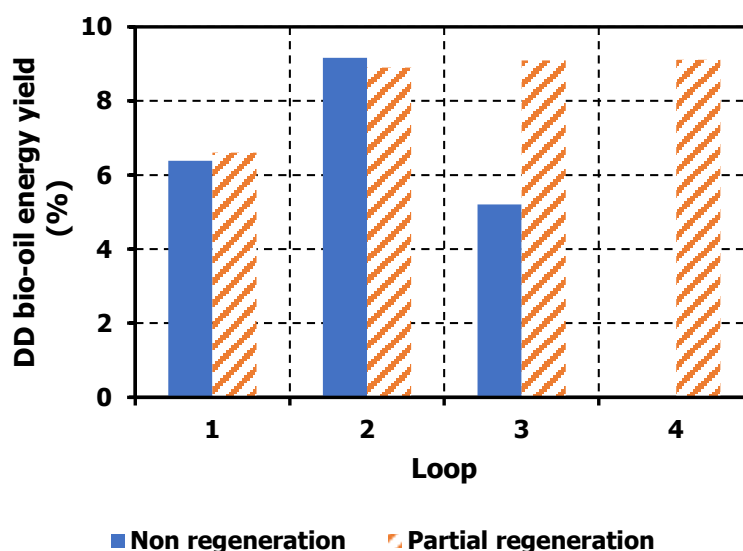
ตาราง 12 ผลของการไม่ฟื้นฟูและฟื้นฟูตัวเร่งปฏิกิริยาบางส่วนต่อองค์ประกอบของธาตุและค่าความร้อน

สมบัติ	DD bio-oil จากการไม่ฟื้นฟู				DD bio-oil จากการฟื้นฟู					[22]	[21]
	ตัวเร่งปฏิกิริยา				ตัวเร่งปฏิกิริยาบางส่วน						
	Loop 1	Loop 2	Loop 3	AVG	Loop 1	Loop 2	Loop 3	Loop 4	AVG		
องค์ประกอบธาตุ (ร้อยละโดยน้ำหนักของชีวมวลฐานแห้ง)											
คาร์บอน	85.2	84.5	82.6	84.1	86.0	85.3	89.1	89.4	87.5	89.9	89.8
ไฮโดรเจน	9.4	9.1	9.0	9.1	7.6	8.9	8.8	8.3	8.4	8.9	8.9
ไนโตรเจน	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.3	0.3	0.3	0.2	0.3	0.3
ออกซิเจน	5.3	6.2	8.2	6.6	6.3	5.5	1.8	2.1	3.9	1.0	1.1
ค่าความร้อน (เมกะจูลต่อกิโลกรัม)											
ค่าความร้อนสูง	40.2	39.4	38.9	39.5	38.3	39.7	40.9	40.8	39.9	41.7	41.7
ค่าความร้อนต่ำ	38.2	37.4	36.9	37.5	36.6	37.7	39.0	39.0	38.1	39.8	39.7

4.7.2 ปริมาณผลได้เชิงพลังงาน

เมื่อนำปริมาณผลได้เชิงมวลของ DD bio-oil ค่าความร้อนสูงของชีวมวล และค่าความร้อนสูงของ DD bio-oil มาคำนวณได้เป็นปริมาณผลได้เชิงพลังงานแสดงดังภาพประกอบ 55 ผลของการไม่ฟื้นฟูและฟื้นฟูตัวเร่งปฏิกิริยาบางส่วนต่อปริมาณผลได้เชิงพลังงานของ DD-bio-oil ดำเนินการไพโรไลซิสเชิงเร่งปฏิกิริยาโดยใช้อัตราการป้อนชีวมวล 150 กรัมต่อชั่วโมง และอุณหภูมิไพโรไลซิสและเร่งปฏิกิริยา 500 องศาเซลเซียส ปริมาณผลได้เชิงพลังงานของ DD bio-oil ในกรณีที่ ไม่ฟื้นฟูตัวเร่งปฏิกิริยาที่ Loop 1 2 และ 3 ได้ปริมาณร้อยละ 6.38 9.16 และ 5.21 ตามลำดับ ปริมาณผลได้เชิงพลังงานมีลักษณะเป็นระฆังคว่ำ ปริมาณผลได้เชิงพลังงานของ DD bio-oil เพิ่มขึ้นตั้งแต่เริ่มการทดลองไปจนถึง Loop 2 ซึ่งเป็นช่วง Pre-coke และ Full run จากนั้นปริมาณผลได้เชิง

พลังงานของ DD bio-oil ลดลงอย่างเห็นได้ชัดเมื่อถึง Loop 3 เนื่องจากตัวเร่งเสื่อมสภาพมากเกินไป ช่วงที่มีปริมาณผลได้เชิงพลังงานของ DD bio-oil มากที่สุดคือ Loop 2 ซึ่งเป็นช่วงที่มีปริมาณถ่านโค้ก ร้อยละ 2-4 โดยน้ำหนักตัวเร่งปฏิกิริยา เช่นเดียวกันกับปริมาณผลได้เชิงมวลในหัวข้อ 4.5 ส่วนกรณีที่ทำการฟื้นฟูตัวเร่งปฏิกิริยาบางส่วน ปริมาณผลได้เชิงพลังงานของ Loop 1 2 3 และ 4 ได้ปริมาณร้อยละ 6.6 8.9 9.09 และ 9.11 ตามลำดับ สำหรับ Loop 1 และ Loop 2 มีปริมาณผลได้เชิงพลังงานของ DD bio-oil ไม่แตกต่างกันกับในกรณีที่ไม่ฟื้นฟูตัวเร่งปฏิกิริยา สำหรับ Loop 3 เป็นการฟื้นฟูตัวเร่งปฏิกิริยาบางส่วนให้ตัวเร่งปฏิกิริยามีปริมาณของถ่านโค้กร้อยละ 2 โดยน้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยา จากนั้นเริ่มดำเนินการต่อ พบว่าสามารถคงปริมาณผลได้เชิงพลังงานของ DD bio-oil ไว้ใกล้เคียงกับ Loop 2 ได้ เช่นเดียวกันกับ Loop 4 ที่ดำเนินการเหมือน Loop 3 ผลที่ได้ก็ยิ่งทำให้ปริมาณผลได้เชิงพลังงานของ DD bio-oil ใกล้เคียงกับ Loop 2 และ 3 ได้ ซึ่งนั่นสามารถสรุปได้ว่าการฟื้นฟูตัวเร่งปฏิกิริยาบางส่วนสามารถทำให้ปริมาณผลได้เชิงมวลและเชิงพลังงาน และสมบัติของ DD bio-oil ใกล้เคียงเดิม



ภาพประกอบ 55 ความสัมพันธ์ของปริมาณผลได้เชิงพลังงานของ DD bio-oil กับ Loop ของการทดลอง

4.7.3 การวิเคราะห์ TGA

การกลั่นลำดับส่วนเป็นการนำน้ำมันดิบมาผ่านกระบวนการกลั่น จากนั้นแยกผลิตภัณฑ์ออกมาเป็นเชื้อเพลิงต่าง ๆ เช่น น้ำมันเบนซิน หรือน้ำมันดีเซลที่ใช้ในยานพาหนะ น้ำมันเตาที่ใช้ใน

อุตสาหกรรม ยางมะตอยที่ใช้ในการสร้างถนน เป็นต้น การกลั่นลำดับส่วน ใช้อุณหภูมิต่ำกว่า 30 - สูงกว่า 500 องศาเซลเซียส สารที่มีจำนวนอะตอมของคาร์บอนน้อยก็ถูกแยกออกมาก่อนส่วนสารที่มีจำนวนอะตอมของคาร์บอนมากถูกแยกออกมาภายหลังดังตาราง 13 [136] ไอร้อนที่เกิดจากการกลั่นถูกทำให้เย็นลงเกิดการควบแน่นเป็นของเหลวตามชั้นต่าง ๆ เกิดการควบแน่นอยู่ชั้นใดก็ขึ้นอยู่กับจุดเดือดของไฮโดรคาร์บอนนั้น ไฮโดรคาร์บอนที่มีจุดเดือดสูงถูกควบแน่นออกมาที่ส่วนล่างของหอกกลั่น ส่วนไฮโดรคาร์บอนที่มีจุดเดือดต่ำถูกควบแน่นออกมาที่ส่วนบนของหอกกลั่น การกลั่นน้ำมันดิบได้สารต่าง ๆ แบ่งเป็น 3 ประเภท ดังนี้ ส่วนที่เบาที่สุดเป็นแก๊สที่อุณหภูมิและความดันปกติ ส่วนที่หนักขึ้นเป็นของเหลวที่อุณหภูมิและความดันปกติ ได้แก่ น้ำมันเบนซินที่มีปริมาณกำมะถันต่ำเหมาะสำหรับเครื่องยนต์เบนซิน น้ำมันดีเซลที่มีปริมาณกำมะถันเจือปนอยู่นิดหน่อยแบ่งเป็น 2 ประเภท คือ น้ำมันดีเซลหมุนเร็ว (น้ำมันโซล่า) เหมาะสำหรับเครื่องยนต์ที่มีรอบหมุนเร็วสูง ได้แก่ รถกระบะ รถบรรทุก รถโดยสาร และน้ำมันดีเซลหมุนช้า (น้ำมันซีโล) เหมาะสำหรับเครื่องยนต์ที่มีรอบหมุนปานกลางหรือช้า ได้แก่ เรือประมง เครื่องผลิตไฟฟ้า น้ำมันเครื่องบินที่มีความสะอาดบริสุทธิ์ซึ่งเผาไหม้ได้ดี แบ่งเป็น 2 ประเภท คือ น้ำมันเครื่องบินพาณิชย์ และน้ำมันเครื่องบินทหาร น้ำมันก๊าด ซึ่งเหมาะสำหรับใช้จุดตะเกียงให้สว่างใช้ในอุตสาหกรรมกระเบื้องเคลือบเซรามิก ส่วนที่หนักที่สุดซึ่งไม่ระเหยเป็นไอในหอกกลั่น ได้แก่ น้ำมันเตา เป็นน้ำมันเชื้อเพลิงที่หนักและมีจุดเดือดสูงที่สุด มีความหนืด มีปริมาณกำมะถันค่อนข้างสูง สามารถนำไปใช้เป็นเชื้อเพลิงในโรงงานโรงไฟฟ้า เรือเดินสมุทร ยางมะตอยที่มีลักษณะเหนียวและความหนืดต่ำ ซึ่งนิยมมาใช้ในการก่อสร้างผิวถนน

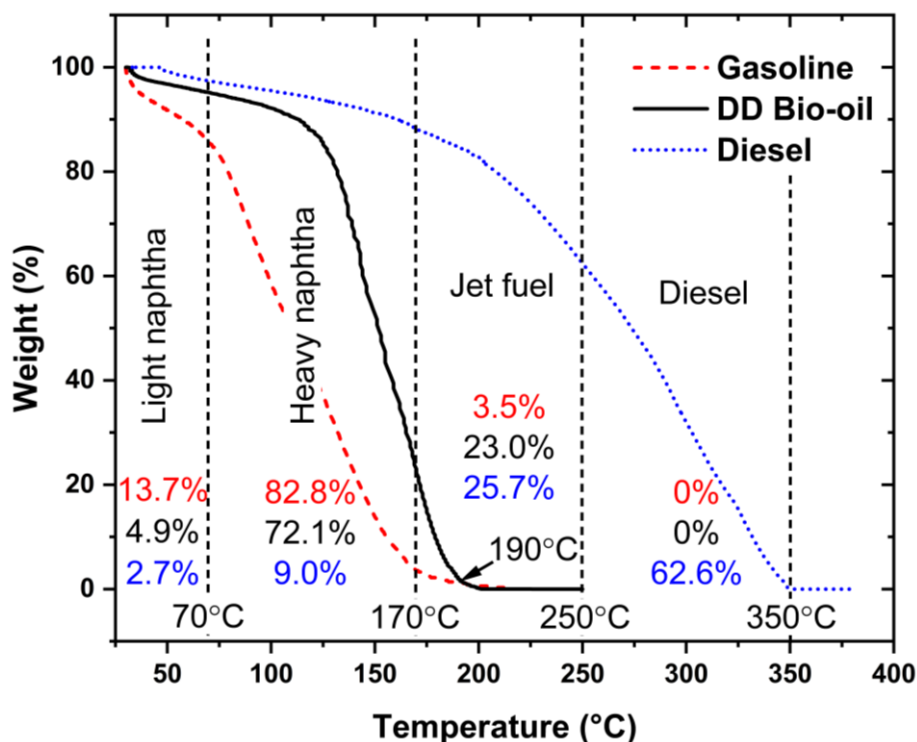
ตาราง 13 ผลลัพธ์ที่ได้จากการกลั่นลำดับส่วนของน้ำมันปิโตรเลียม

ผลิตภัณฑ์	จุดเดือด (องศาเซลเซียส)	สถานะ	จำนวน อะตอมของ คาร์บอน	ประโยชน์และการนำไปใช้
แก๊สปิโตรเลียม	ต่ำกว่า 30	แก๊ส	C1-C4	ทำสารเคมี วัสดุสังเคราะห์ และเชื้อเพลิง
แนฟทาเบา	ต่ำกว่า 70	ของเหลว	C5-C6	น้ำมันเบนซิน
แนฟทาหนัก	70-170	ของเหลว	C6-C10	สารเคมีและน้ำมันเบนซิน
น้ำมันก๊าด	170-250	ของเหลว	C10-C14	เชื้อเพลิงเครื่องบินและน้ำมันตะเกียง
น้ำมันดีเซล	250-340	ของเหลว	C14-C19	เชื้อเพลิงเครื่องยนต์ดีเซล
น้ำมันหล่อลื่น	340-500	ของเหลว	C19-C35	น้ำมันหล่อลื่น

ผลิตภัณฑ์	จุดเดือด (องศาเซลเซียส)	สถานะ	จำนวน อะตอมของ คาร์บอน	ประโยชน์และการนำไปใช้
ไฮพาราฟิน	340-500	ของแข็ง	C19-C35	เทียนไข เครื่องสำอาง ยาขัดมัน และ วัตถุดิบการผลิตผงซักฟอก
น้ำมันเตา	สูงกว่า 500	ของเหลว	มากกว่า C35	เชื้อเพลิงเครื่องจักร
บิทูเมน	สูงกว่า 500	ของแข็ง	มากกว่า C35	ยางมะตอยและวัสดุกันซึม

เพื่อที่จะนำ DD Bio-oil ไปใช้ในเชิงพาณิชย์จึงต้องทำการเปรียบเทียบสมบัติกับน้ำมันเชื้อเพลิง ได้แก่ น้ำมันเบนซินและน้ำมันดีเซล ซึ่งเป็นน้ำมันเชื้อเพลิงหลักที่ใช้ในยานพาหนะ ทำการเปรียบเทียบโดยการนำตัวอย่างมาวิเคราะห์ด้วยเทคนิค TGA ดำเนินการที่อุณหภูมิ 30-400 องศาเซลเซียส ด้วยอัตราการให้ความร้อน 5 องศาเซลเซียสต่อนาที และใช้ตัวอย่างละ 3 กรัม ภายใต้แก๊สไนโตรเจน 2 ลิตรต่อนาที ผลที่ได้ดังภาพประกอบ 56 ซึ่งแสดงให้เห็นว่า DD Bio-oil มีองค์ประกอบที่มีจุดเดือดเดียวกันกับแนฟทาเบา แนฟทาหนัก และเชื้อเพลิงเครื่องบิน ที่ปริมาณร้อยละ 13.7 82.8 และ 3.5 ตามลำดับ ซึ่งส่วนใหญ่เป็นแนฟทาหนักที่มีจำนวนอะตอมของคาร์บอน C6-C10 ในกรณีของ Gasoline มีองค์ประกอบหลักที่มีจุดเดือดเดียวกันกับแนฟทาหนักที่ปริมาณร้อยละ 72.1 ส่วนน้ำมันดีเซลมีองค์ประกอบหลักที่มีจุดเดือดเดียวกันกับน้ำมันดีเซลที่ปริมาณร้อยละ 62.6 เห็นได้ว่า DD Bio-oil มีความใกล้เคียงกับ Gasoline เป็นอย่างมาก ทั้งช่วงอุณหภูมิของการสลายตัวจากอุณหภูมิห้องถึง 190 องศาเซลเซียส และมีองค์ประกอบหลักที่มีจุดเดือดเดียวกันกับแนฟทาหนัก



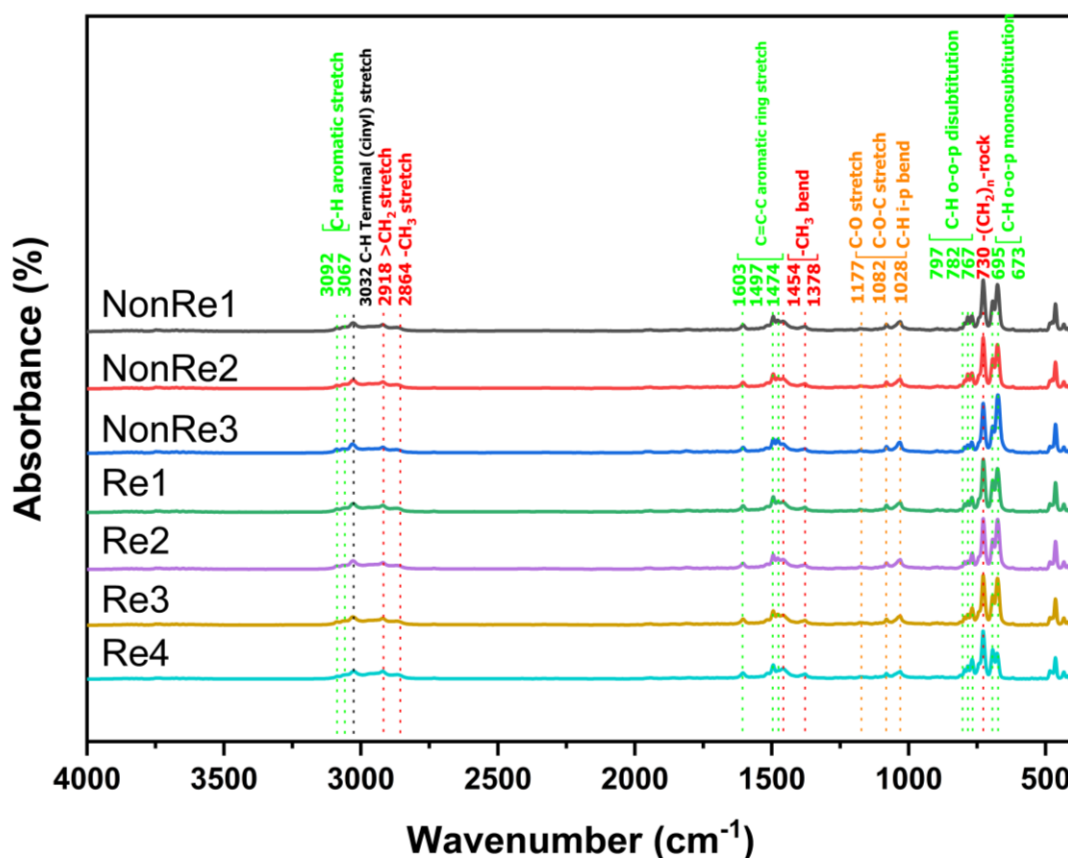


ภาพประกอบ 56 TGA ของ gasoline DD bio-oil และ diesel

4.7.4 การวิเคราะห์ FTIR

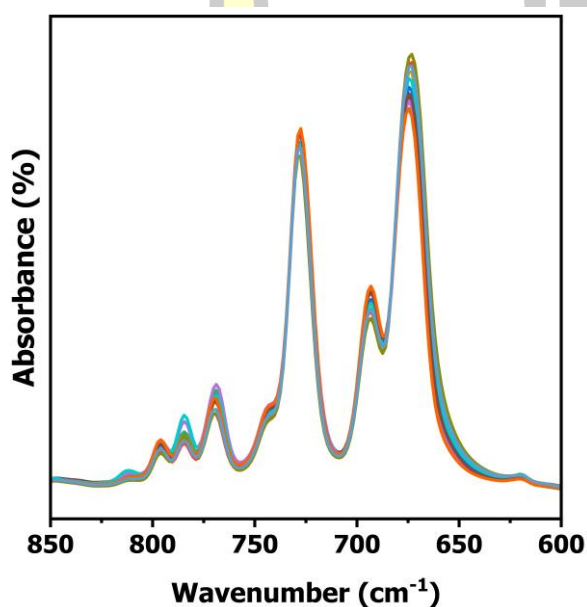
การวิเคราะห์ DD bio-oil ด้วย FTIR มีผลอินฟราเรดสเปกตรัมแสดงดังภาพประกอบ 57 DD bio-oil ที่ผลิตได้จากการไพโรไลซิสเชิงเร่งปฏิกิริยาโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบไม่พื้นฟูและพื้นฟูตัวเร่งปฏิกิริยาบางส่วนมีหมู่ฟังก์ชันของสารเคมีที่เกิดขึ้น ได้แก่ หมู่ไฮดรอกซิลที่มีการสั่นแบบยืดของพันธะ O-H โดยมีสเปกตรัมกว้างที่ความถี่ 3385 cm^{-1} การสั่นของหมู่ไฮดรอกซิลอาจเกิดจากโมเลกุลของน้ำที่มีอยู่ใน DD bio-oil [137] หรือหากเกาะกับหมู่แทนที่ R เรียกว่าแอลกอฮอล์ แต่เมื่อพิจารณาการสั่นของหมู่ฟังก์ชันแอโรแมติกแสดงถึง DD bio-oil ที่ผลิตได้อาจมีสารประกอบฟีนอลิก (phenolic compound) แอลเคนหมู่ methyl มีการสั่นแบบยืดของพันธะ -CH_3 ที่ความถี่ 2844 cm^{-1} และมีการสั่นแบบงอที่ความถี่ 1462 cm^{-1} , 1426 cm^{-1} และ 1364 cm^{-1} แอลเคนหมู่ methyne มีการสั่นแบบยืดของพันธะ $>\text{CH-}$ ที่ความถี่ 3385 cm^{-1} และมีการสั่นแบบงอที่ความถี่ 1332 cm^{-1} หมู่คาร์บอนิลมีการสั่นแบบยืดของพันธะ C=O ที่ความถี่ 1713 cm^{-1} ซึ่งมาจากสารประกอบกรดคาร์บอกซิลิก (carboxylic acids) การสั่นแบบยืดของพันธะ C=O ที่ความถี่ 1654 cm^{-1} เกิดจากสารประกอบ ketone [138] หรือเกิดจากการสั่นแบบงอของโมเลกุลน้ำที่มีอยู่ใน DD bio-oil [139] โดยหมู่ฟังก์ชันคาร์บอนิลใน DD bio-oil ที่เกิดขึ้นส่วนใหญ่มาจากโครงสร้างของ

เซลลูโลสและเฮมิเซลลูโลสในชีวมวล [140] แอโรแมติกมีการสั่นแบบยึดของพันธะ C=C-C ที่ความถี่ 1608 และ 1514 cm^{-1} และแบบงอตั้งฉากกับระนาบ (out-of-plane) ของพันธะ C-H ที่ความถี่ 880 และ 756 cm^{-1} การสั่นที่ความถี่ 1272 1217 1177 1150 1113 1092 1050 และ 1033 cm^{-1} เป็นช่วงการสั่นที่มีการทับซ้อนกันระหว่างหมู่แอลกอฮอล์และ phenol ที่มีการสั่นแบบยึดของพันธะ C-O ที่ความถี่ 1200-1050 cm^{-1} หมู่อีเทอร์ที่มีการสั่นแบบยึดของพันธะ C-O-C ที่ความถี่ 1150-1050 cm^{-1} และหมู่แอโรแมติกที่มีการสั่นแบบงอในระนาบ (in-plane) ของพันธะ C-H ที่ความถี่ 1225-950 cm^{-1} ความถี่ที่ทับซ้อนกันดังกล่าวสามารถพิจารณาพร้อมกับแถบความถี่อื่น ๆ เพื่อระบุหมู่ฟังก์ชันของสารเคมีใน DD bio-oil จากการศึกษาอินฟราเรดสเปกตรัมพบว่า DD bio-oil ประกอบด้วยสารกลุ่มฟีนอล คีโตน แอลกอฮอล์ และกรดคาร์บอกซิลิก ซึ่งสอดคล้องกับ DD bio-oil จากงานวิจัยที่ผ่านมา [21, 22]



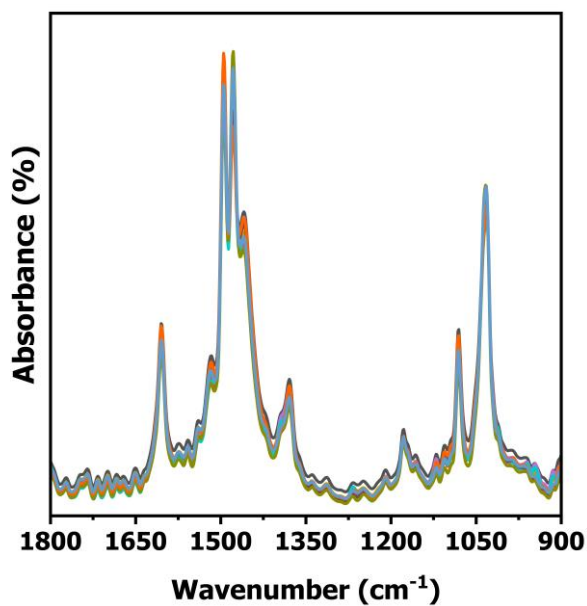
ภาพประกอบ 57 อินฟราเรดสเปกตรัมของ DD bio-oil ที่ได้จากการไพโรไลซิสเชิงเร่งปฏิกิริยา โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบไม่พื้นฟูและพื้นฟูตัวเร่งปฏิกิริยาบางส่วน

เมื่อนำผลของอินฟราเรดสเปกตรัมที่ได้จาก DD bio-oil ที่ผลิตได้จากการไพโรไลซิสเชิงเร่งปฏิกิริยาโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบไม่พ่นฟูและพ่นฟูตัวเร่งปฏิกิริยาบางส่วน นำมาทับซ้อนกันเพื่อสังเกตความสูงของการดูดกลืน (absorbance) โดยแบ่งออกเป็นช่วงที่มีการดูดกลืนรังสีอินฟราเรดที่มีปริมาณมาก สามารถแบ่งออกเป็น 3 ช่วง ได้แก่ ที่ความยาวคลื่น 600-850 900-1800 และ 2500-3200 cm^{-1} ดังภาพประกอบ 58-60 เห็นได้ว่า DD bio-oil ที่ผลิตได้จากการไพโรไลซิสเชิงเร่งปฏิกิริยาโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งแบบไม่พ่นฟูและพ่นฟูตัวเร่งปฏิกิริยาบางส่วนมีความใกล้เคียงกันเป็นอย่างมาก โดยมีตำแหน่งของความยาวคลื่นทั้ง 600-850 900-1800 และ 2500-3200 cm^{-1} จึงสรุปได้ว่าการวิเคราะห์ด้วย FTIR DD bio-oil ที่ผลิตได้ไม่มีความแตกต่างกันมากนัก

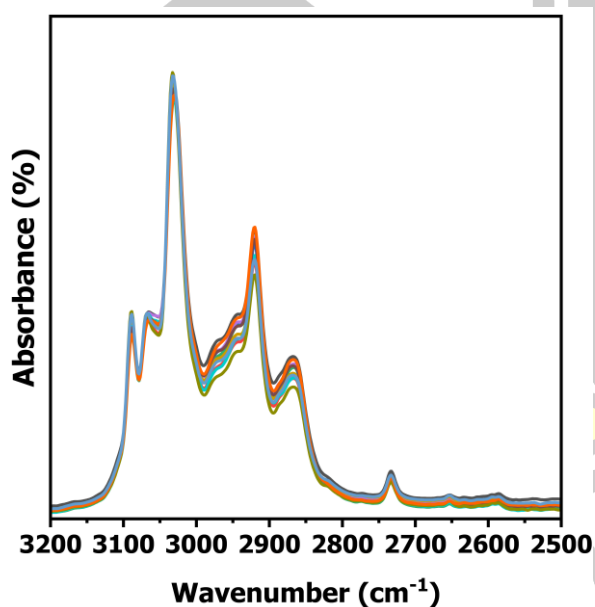


ภาพประกอบ 58 อินฟราเรดสเปกตรัมของ DD bio-oil ที่ผลิตได้จากการไพโรไลซิสเชิงเร่งปฏิกิริยาโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบไม่พ่นฟูและพ่นฟูตัวเร่งปฏิกิริยาบางส่วน ที่ความยาวคลื่น 600-850 cm^{-1}

พูน ปณ จิต ชีเว

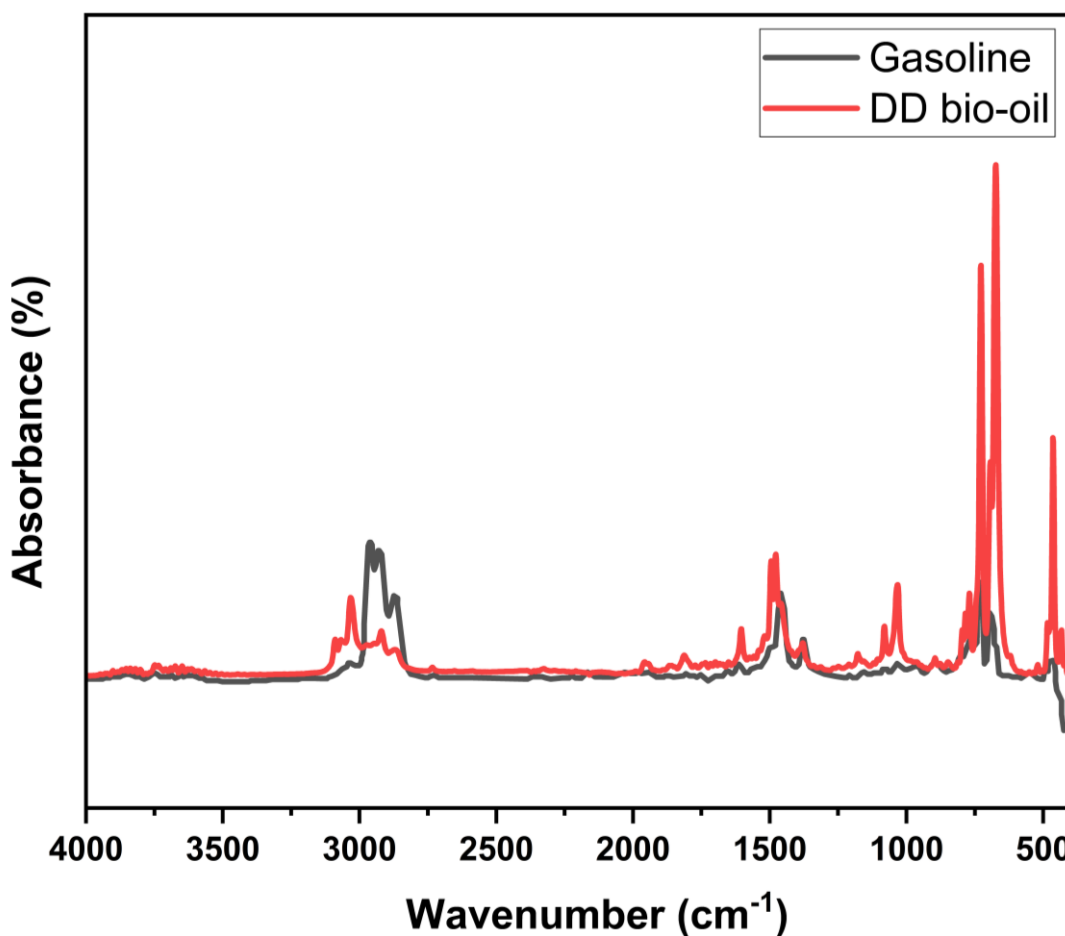


ภาพประกอบ 59 อินฟราเรดสเปกตรัมของ DD bio-oil ที่ได้จากการไพโรไลซิสเชิงเร่งปฏิกิริยาโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบไม่พ่นฟูและพ่นฟูตัวเร่งปฏิกิริยาบางส่วน ที่ความยาวคลื่น 900-1800 cm^{-1}



ภาพประกอบ 60 อินฟราเรดสเปกตรัมของ DD bio-oil ที่ได้จากการไพโรไลซิสเชิงเร่งปฏิกิริยาโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบไม่พ่นฟูและพ่นฟูตัวเร่งปฏิกิริยาบางส่วน ที่ความยาวคลื่น 2500-3200 cm^{-1}

เมื่อนำสเปกตรัมของ DD bio-oil ที่ได้จากการไพโรไลซิสเชิงเร่งปฏิกิริยาโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบพื้นฟูตัวเร่งปฏิกิริยาบางส่วนเทียบกับน้ำมัน gasoline แสดงดังภาพประกอบ 61 เห็นได้ว่าสเปกตรัมมีความใกล้เคียงกันเป็นอย่างมาก ที่ความดูดกลืน (absorbance) ของ DD bio-oil ที่ช่วงความยาวคลื่นที่ $400\text{--}1250\text{ cm}^{-1}$ มากกว่าน้ำมัน gasoline



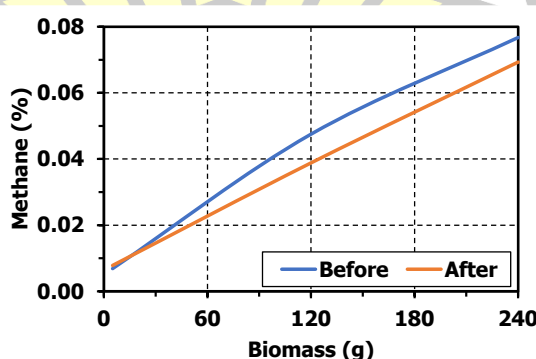
ภาพประกอบ 61 อินฟราเรดสเปกตรัมของ DD bio-oil ที่ได้จากการไพโรไลซิสเชิงเร่งปฏิกิริยาโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบพื้นฟูตัวเร่งปฏิกิริยาบางส่วนกับน้ำมัน gasoline

4.8 การวิเคราะห์องค์ประกอบแก๊สด้วยเทคนิค GC

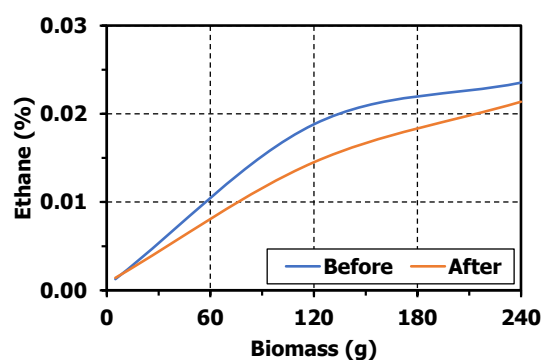
การวิเคราะห์แก๊สที่เกิดจากการไพโรไลซิสเชิงเร่งปฏิกิริยา ดำเนินการเก็บตัวอย่างหลังป้อนชีวมวลได้ประมาณ 2 นาที ช่วงนี้ประมาณว่าใช้ชีวมวลแห้งไป 5 กรัม หลังจากนั้นเก็บตัวอย่างอีกที่เมื่อป้อนชีวมวลแห้งไปแล้ว 120 และ 240 กรัม เก็บตัวอย่างแก๊สทั้งก่อนและหลังควบแน่นด้วยชุดน้ำแข็งแห้ง จากนั้นนำไปวิเคราะห์ด้วยเครื่อง (gas chromatography: GC) ที่สามารถตรวจวัดแก๊ส

มีเทน (methane) อีเทน (ethane) เอทิลีน (ethylene) โพรเพน (propane) บิวเทน (butane) และ เพนเทน (pentane) ผลที่ได้แสดงดังภาพประกอบ 62-67 แสดงให้เห็นว่าทั้งแก๊สมีเทน อีเทน เอทิลีน โพรเพน บิวเทน และเพนเทน มีปริมาณเกิดขึ้นน้อย เนื่องจากเกิดการเจือจางกับแก๊สไนโตรเจนที่ใช้เป็นแก๊สพา ซึ่งในที่นี้ไม่ได้ทำการวิเคราะห์จึงไม่สามารถคำนวณย้อนกลับไปเป็นฐานปราศจากไนโตรเจนได้ อย่างไรก็ตามยังสามารถนำค่าที่ได้เพื่อดูแนวโน้มที่เกิดขึ้นได้ในช่วงการทดลองได้สังเกตเห็นว่าแก๊สที่เกิดขึ้นก่อนควบแน่นด้วยชุดน้ำแข็งแห้งมีปริมาณมากกว่าหลังควบแน่นด้วยชุดน้ำแข็งแห้ง แสดงให้เห็นว่าแก๊สทั้งหมดนี้สามารถควบแน่นได้บางส่วนด้วยชุดควบแน่นด้วยน้ำแข็งแห้ง เมื่อป้อนชีวมวลมากขึ้นทำให้ปริมาณของแก๊สมีเทน อีเทน เอทิลีน โพรเพน บิวเทน และเพนเทน มีเทนเพิ่มขึ้นเช่นเดียวกัน ในกรณีของแก๊สมีเทนมีการเพิ่มขึ้นเรื่อย ๆ แก๊สอีเทนและบิวเทน มีการเพิ่มขึ้นและมีแนวโน้มเริ่มคงที่ แก๊สโพรเพนมีปริมาณเพิ่มขึ้นและเมื่อถึงการป้อนชีวมวลไป 120 กรัม หลังจากนั้นปริมาณเริ่มมีการลดลง ส่วนแก๊สเพนเทนไม่มีการเปลี่ยนแปลงมากนักถึงแม้ป้อนชีวมวลมากขึ้น

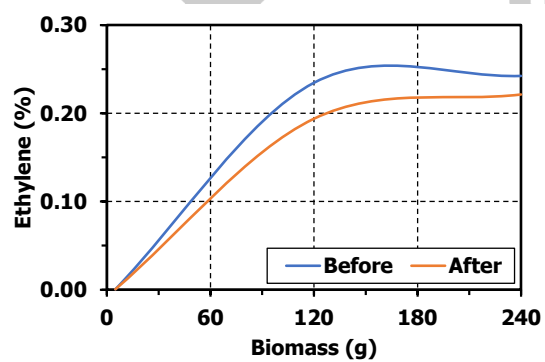
ปริมาณแก๊สที่เกิดขึ้นจากที่กล่าวมาข้างต้นสอดคล้องกับปริมาณผลได้เชิงมวลของ DD bio-oil โดยช่วงแรกไปจนถึงป้อนชีวมวลไป 120 กรัม ได้ปริมาณผลได้เชิงมวลน้อยกว่าช่วงที่ป้อนชีวมวลจาก 120 กรัม ไปจนถึง 240 กรัม จากผลของชีวมวลที่ใช้ไปต่อแก๊สทั้งก่อนและหลังควบแน่นด้วยชุดน้ำแข็งแห้งข้างต้น ซึ่งทำให้ได้ข้อสรุปว่าช่วงที่เหมาะสมสำหรับการผลิต DD bio-oil เพื่อให้ได้ปริมาณสูงสุดคือ ช่วงที่ป้อนชีวมวลหมดไปจาก 120 กรัม ไปจนถึง 240 กรัม โดยหากเมื่อพิจารณาแล้วหลังจากที่ป้อนชีวมวลหมดไปแล้ว 120 กรัม นั้นตัวเร่งปฏิกิริยามีปริมาณถ่านโค้กอยู่ประมาณร้อยละ 2 โดยน้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งเป็นผลสอดคล้องกับการที่จำเป็นต้องฟื้นฟูตัวเร่งปฏิกิริยาให้กลับมาที่ร้อยละ 2 โดยน้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งไม่มีความจำเป็นต้องใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาใหม่เสมอไป



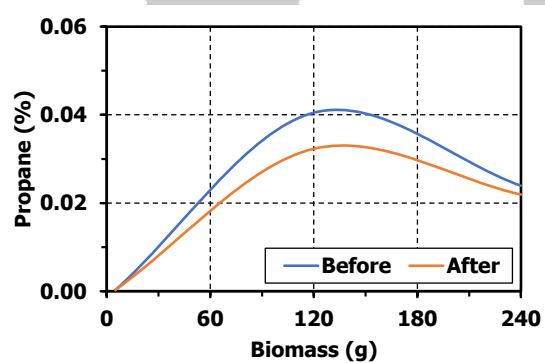
ภาพประกอบ 62 ความสัมพันธ์ของปริมาณชีวมวลที่ใช้กับแก๊สมีเทน



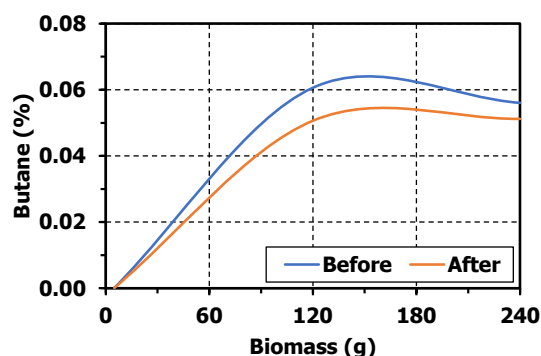
ภาพประกอบ 63 ความสัมพันธ์ของปริมาณชีวมวลที่ใช้กับแก๊สเอเทน



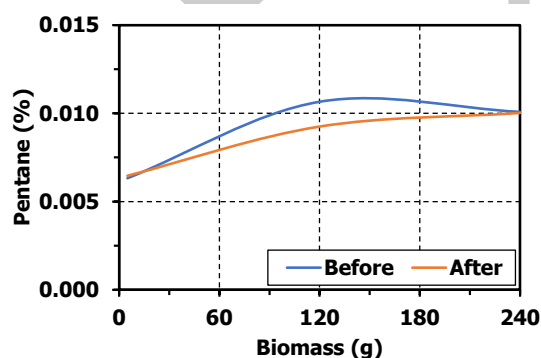
ภาพประกอบ 64 ความสัมพันธ์ของปริมาณชีวมวลที่ใช้กับแก๊สเอทิลีน



ภาพประกอบ 65 ความสัมพันธ์ของปริมาณชีวมวลที่ใช้กับแก๊สโพรเพน



ภาพประกอบ 66 ความสัมพันธ์ของปริมาณชีวมวลที่ใช้กับแก๊สบิวเทน



ภาพประกอบ 67 ความสัมพันธ์ของปริมาณชีวมวลที่ใช้กับแก๊สเพนเทน

4.9 สมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยา

ตัวเร่งปฏิกิริยาหลังจากผ่านการใช้งานทั้งที่ไม่ผ่านและผ่านการฟื้นฟูตัวเร่งปฏิกิริยาบางส่วนสามารถแบ่งออกเป็น 3 ส่วน โดยใช้ลักษณะของสีเป็นเกณฑ์ คือส่วนที่เป็นสีขาว เทา และดำ แสดงดังภาพประกอบ 68 การนิยามตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านการใช้งานโดยไม่ผ่านการฟื้นฟูที่เป็นสีขาว เทา และดำ เรียกว่า W-NonRe G-NonRe และ B-NonRe ตามลำดับ ส่วนตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านการใช้งานแล้วและผ่านการฟื้นฟูตัวเร่งปฏิกิริยาบางส่วน เรียกว่า W-Re G-Re และ B-Re ตามลำดับ ลักษณะสีของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นสีขาวส่วนใหญ่อยู่บริเวณด้านบนของชุดเร่งปฏิกิริยา ส่วนที่เป็นสีเทาอยู่บริเวณตรงกลาง และส่วนสุดท้ายคือสีดำอยู่บริเวณข้างล่างของชุดเร่งปฏิกิริยาดังภาพประกอบ 69 สาเหตุที่ตัวเร่งปฏิกิริยาที่อยู่บริเวณด้านล่างเป็นสีดำเนื่องจากตัวเร่งปฏิกิริยานี้อยู่บริเวณทางเข้าของไอไฟโรไลซิส ซึ่งมีความเข้มข้นของไอไฟโรไลซิสมากและส่วนหนึ่งเป็นถ่านชาร์ที่ละเอียด ซึ่งมีขนาด

เล็กเกินกว่าไซโคลนดักจับได้และใยแก้วไม่สามารถดักจับได้เช่นกัน ถ่านชาร์ละเอียดยี่จึงมีส่วนทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาโดนเคลือบด้วยถ่านชาร์ละเอียบบางส่วน จึงทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยานี้มีสีดำเข้มกว่าบริเวณตรงกลางและส่วนด้านบน



ภาพประกอบ 68 ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านการใช้งานแล้ว แยกเป็นสี ก) ขาว ข) เทา และค) ดำ



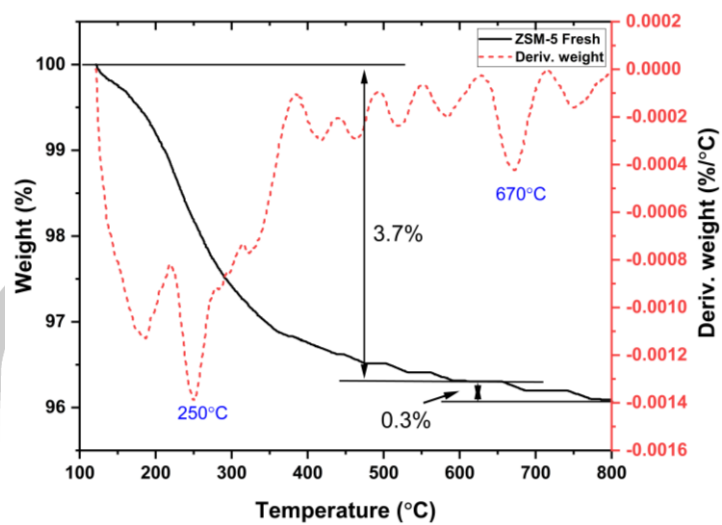
ภาพประกอบ 69 ลักษณะสีของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านการใช้งานและผ่านการฟื้นฟูบางส่วน

4.9.1 การวิเคราะห์ TGA

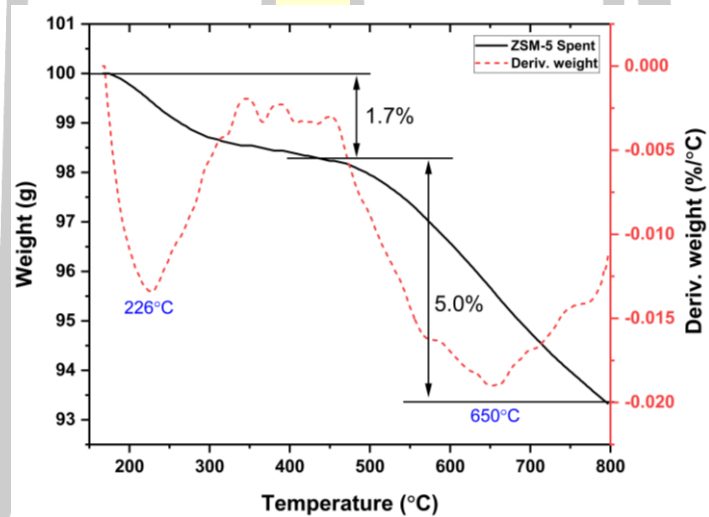
ผลที่ได้จากการวิเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิค TGA คืออุณหภูมิและน้ำหนักที่หายไป จากนั้นนำอุณหภูมิและน้ำหนักดังกล่าวมาหาอนุพันธ์ (differentiate) อันดับที่ 1 เทียบกับอุณหภูมิได้เป็น DTG ตัวเร่งปฏิกิริยาที่นำมาวิเคราะห์แบ่งเป็น 3 ส่วน ได้แก่ ตัวเร่งปฏิกิริยา

ใหม่ที่ไม่ผ่านการใช้งาน ผ่านการใช้งานแล้ว และผ่านการใช้งานแล้วและผ่านการฟื้นฟูบางส่วน ผลการวิเคราะห์ TGA และ DTG ของตัวเร่งปฏิกิริยาใหม่ที่ไม่ผ่านการใช้งานแสดงดังภาพประกอบ 70 ตัวเร่งปฏิกิริยาเริ่มการสลายตัวที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส ไปถึงอุณหภูมิ 580 องศาเซลเซียส ตาม DTG มีการสลายตัวได้ดีที่สุดที่อุณหภูมิ 250 องศาเซลเซียส ส่วนนี้เป็นความชื้นที่เกิดขึ้นหลังจากกระตุ้นตัวเร่งปฏิกิริยาไปแล้ว ซึ่งอาจเกิดจากตัวเร่งปฏิกิริยาดูดความชื้น โดยมีปริมาณความชื้นอยู่ที่ร้อยละ 3.7 โดยน้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยา และหลังจากนั้นมีการสลายตัวอีกครั้งที่อุณหภูมิ 670 องศาเซลเซียส ปริมาณร้อยละ 0.3 โดยน้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งอาจเป็นการสลายตัวของเตตราโพรพิลโมเนียมโบรไมด์ (tetrapropylammonium bromide: TPABr) [141] โดย TPABr ใช้เป็นสารควบคุมโครงสร้างในการสังเคราะห์ ZSM-5 งานวิจัยของ Pérez-Page, M., et al. ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา ZSM-5 ก็มีการสลายตัวที่อุณหภูมิ 630 องศาเซลเซียส ปริมาณร้อยละ 0.7 โดยน้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยา เช่นเดียวกันกับงานวิจัยนี้ [142] ในกรณีที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาไปแล้วและยังไม่ผ่านการฟื้นฟูดังภาพประกอบ 71 มีการสลายตัวที่อุณหภูมิ 226 องศาเซลเซียส ปริมาณร้อยละ 1.7 โดยน้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยา ส่วนนี้คือความชื้น และมีการสลายตัวที่อุณหภูมิ 650 องศาเซลเซียส ปริมาณร้อยละ 5.0 โดยน้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยา ส่วนนี้คือการสลายตัวของถ่านโค้กและถ่านชาร์ละเอียด ซึ่งมีปริมาณใกล้เคียงกันกับปริมาณผลได้ตามหัวข้อ 4.5 และส่วนสุดท้ายคือการวิเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านการใช้งานแล้วและผ่านการฟื้นฟูบางส่วนแสดงดังภาพประกอบ 72 ตัวเร่งปฏิกิริยาสลายตัวที่อุณหภูมิ 228 องศาเซลเซียส ปริมาณร้อยละ 3.2 โดยน้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยา ส่วนนี้คือความชื้น มีการสลายตัวอีกครั้งที่อุณหภูมิ 670 องศาเซลเซียส ปริมาณร้อยละ 1.7 โดยน้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยา ส่วนนี้คือการสลายตัวของถ่านโค้กและถ่านชาร์ละเอียดเช่นเดียวกันกับกรณีที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาไปแล้วและยังไม่ผ่านการฟื้นฟู และมีปริมาณใกล้เคียงกันกับปริมาณผลได้ตามหัวข้อ 4.5 ซึ่งเป็นปริมาณที่ต้องการควบคุมให้ถ่านโค้กและถ่านชาร์ละเอียดที่อยู่ในตัวเร่งปฏิกิริยามีปริมาณเริ่มต้นที่ประมาณร้อยละ 2 โดยน้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยา เพื่อเป็นการเตรียมไว้ใช้ในการทดลองในรอบถัดไป

พูน ปณ จิต ชีเว

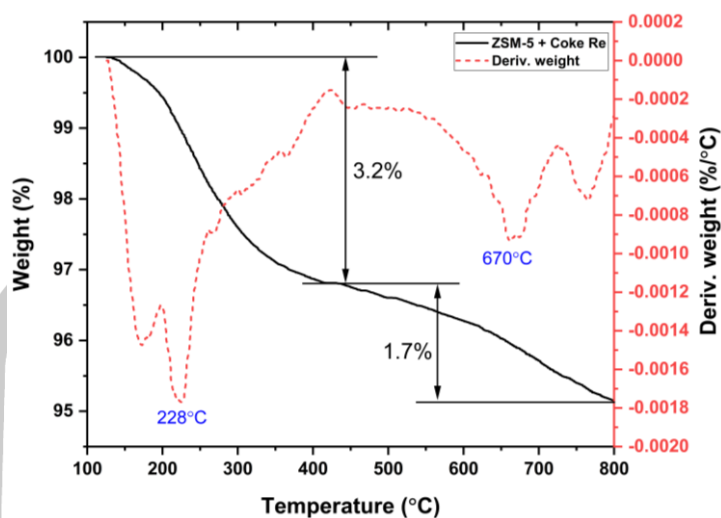


ภาพประกอบ 70 TGA และ DTG ของตัวเร่งปฏิกิริยาใหม่



ภาพประกอบ 71 TGA และ DTG ของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านการใช้งานแล้ว

พูน ปณ ทิโต ชีเว



ภาพประกอบ 72 TGA และ DTG ของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านการใช้งานแล้วและผ่านการฟื้นฟูบางส่วน

4.9.2 การวิเคราะห์ปริมาตรรูพรุนและพื้นที่ผิว

การวิเคราะห์ปริมาตรรูพรุนและพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านการใช้งานแล้ว (W-NonRe G-NonRe และ B-NonRe) และตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านการฟื้นฟูบางส่วน (W-Re G-Re และ B-Re) แสดงดังตาราง 14 ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านการใช้งานแล้ว W-NonRe G-NonRe และ B-NonRe มีพื้นที่ผิว 226-309 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ micropore area 132-160 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ external surface area 93-150 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ ปริมาตรรูพรุน micropore volume 67-82 $\text{mm}^3 \text{g}^{-1}$ และ total pore volume 144-217 $\text{mm}^3 \text{g}^{-1}$ ส่วนและตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านการฟื้นฟูบางส่วน (W-Re G-Re และ B-Re) มีพื้นที่ผิว 98-320 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ micropore area 63-181 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ external surface area 35-144 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ ปริมาตรรูพรุน micropore volume 33-91 $\text{mm}^3 \text{g}^{-1}$ และ total pore volume 67-186 $\text{mm}^3 \text{g}^{-1}$ สังเกตเห็นได้ว่าไปเร่งปฏิกิริยาที่เป็นสีขาวและสีเทาของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านการใช้งานมีพื้นที่ผิวและปริมาตรรูพรุนใกล้เคียงกัน และเร่งปฏิกิริยาที่เป็นสีขาวและสีเทาของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านการฟื้นฟูบางส่วนมีค่ามีพื้นที่ผิวและปริมาตรรูพรุนใกล้เคียงกันเช่นเดียวกัน ส่วนตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นสีดำมีพื้นที่ผิวและปริมาตรรูพรุนน้อยกว่าสีขาวและสีเทาเป็นอย่างมาก ทั้งตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านการใช้งานแล้วและตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านการฟื้นฟูบางส่วน สาเหตุอาจเกิดจากตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นสีดำมีปริมาณถ่านโค้กและถ่านชาร์ที่มีขนาดละเอียดอยู่เป็นจำนวนมากกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นสีขาวและสีเทา เมื่อมีปริมาณถ่านโค้กมากพื้นที่ผิวและปริมาตรรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านการใช้งานของงานวิจัยที่ผ่านมาก็มีค่าลดลงเช่นเดียวกัน [22, 72, 82]

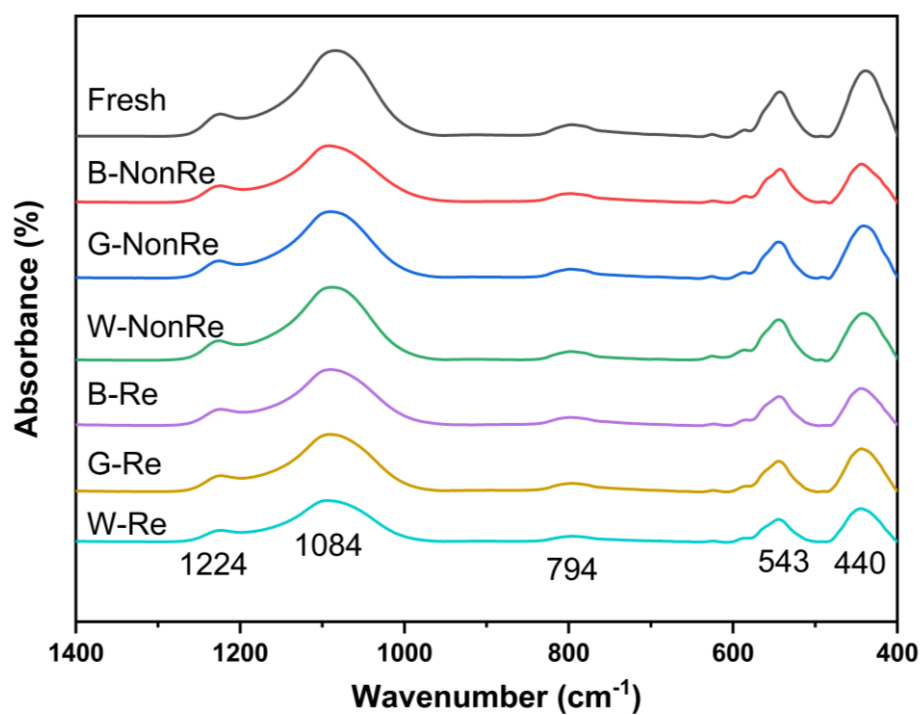
ตาราง 14 ปริมาตรรูพรุนและพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา ZSM-5

Catalyst	surface area ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)			Pore volume ($\text{mm}^3 \text{g}^{-1}$)	
	BET surface area	t-Plot micropore area	t-Plot external surface area	t-Plot micropore volume	total pore volume
W-Re	316	172	144	89	218
G-Re	320	181	139	91	216
B-Re	98	63	35	33	67
W-NonRe	309	160	150	80	217
G-NonRe	305	162	143	82	214
B-NonRe	226	132	93	67	144

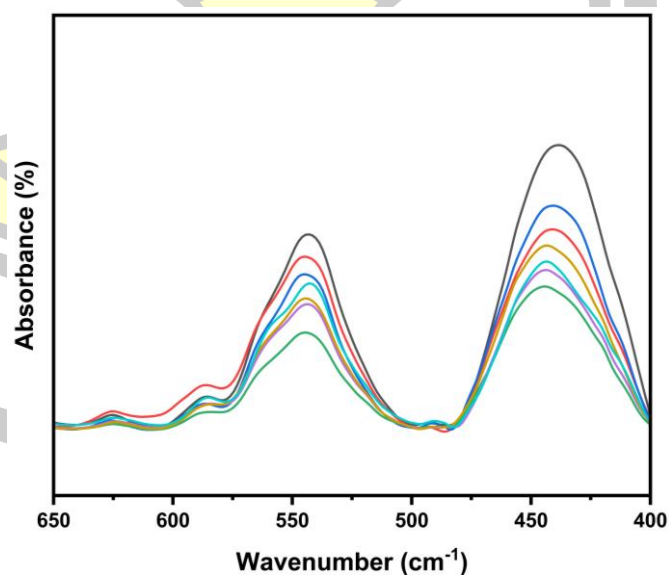
4.9.3 การวิเคราะห์ FTIR

สเปกตรัมการดูดกลืนแสง FTIR สำหรับ ZSM-5 ที่ประกอบไปด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาใหม่ (Fresh) ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านการใช้งานแล้ว (W-NonRe G-NonRe และ B-NonRe) และตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านการฟื้นฟูบางส่วน (W-Re G-Re และ B-Re) แสดงดังภาพประกอบ 73 วิเคราะห์โดยใช้ความยาวคลื่นตั้งแต่ 1400 ถึง 400 cm^{-1} ที่ความยาวคลื่นตั้งแต่ 1400 ถึง 4000 cm^{-1} แสดงสเปกตรัมการดูดกลืนแสงน้อยมากสำหรับงานวิจัยนี้จึงไม่นำมาพิจารณา ที่ 1224 และ 1084 cm^{-1} แสดงถึงการยืดออกแบบไม่สมมาตรทั้งภายนอกและภายในของกลุ่มซิลอกเซน (siloxane groups) ที่ 1084 cm^{-1} และ 543 cm^{-1} แสดงถึงลักษณะของ ZSM-5 ทั่วไป [143] ที่ 794 cm^{-1} แสดงถึงการยืดแบบสมมาตรของกลุ่มซิลอกเซน the internal flexions of the tetrahedrons correspond to the band at 543 cm^{-1} ที่ 440 cm^{-1} แสดงถึง five-membered rings [144] การดูดกลืนแสงของแต่ละความยาวคลื่น พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาใหม่สามารถดูดกลืนแสงได้มากที่สุด ซึ่งมากกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านการใช้งานแล้ว (W-NonRe G-NonRe และ B-NonRe) และตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านการฟื้นฟูบางส่วน (W-Re G-Re และ B-Re) ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เหมาะสมกับการใช้งานเพื่อผลิต DD bio-oil นั้นคือตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านการฟื้นฟูบางส่วน (W-Re G-Re และ B-Re) ซึ่งนั่นหมายความว่าไม่จำเป็นต้องมีสมบัติเหมือนกันกับตัวเร่งปฏิกิริยาใหม่แต่มีความใกล้เคียงก็สามารถผลิต DD bio-oil ได้ เมื่อนำผลของ FTIR ของทั้งตัวเร่งปฏิกิริยาใหม่ ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านการใช้งาน และตัวเร่งปฏิกิริยาที่

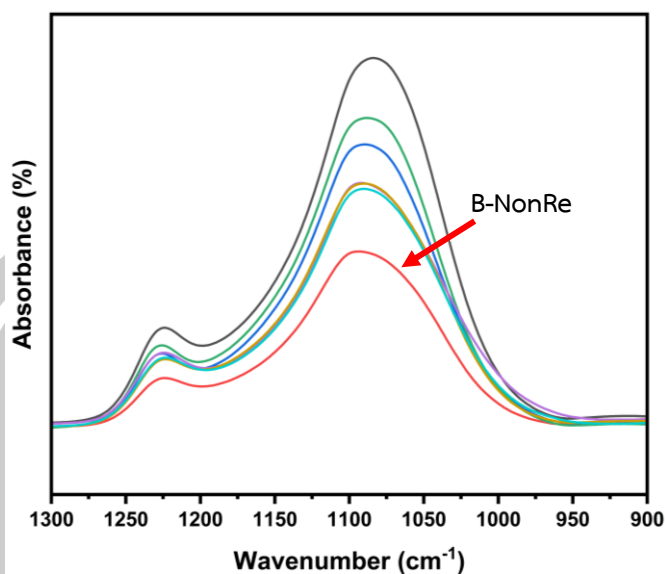
ผ่านการฟื้นฟูบางส่วน มาทับซ้อนกันแสดงดังภาพประกอบ 74 และ 75 พบว่ามีเพียง B-NonRe ที่มีสเปกตรัมการดูดกลืนแสงน้อยกว่าส่วนอื่น



ภาพประกอบ 73 สเปกตรัมของตัวเร่งปฏิกิริยา ZSM-5



ภาพประกอบ 74 สเปกตรัมของตัวเร่งปฏิกิริยา ZSM-5 ที่ความยาวคลื่น 400-650 cm^{-1}

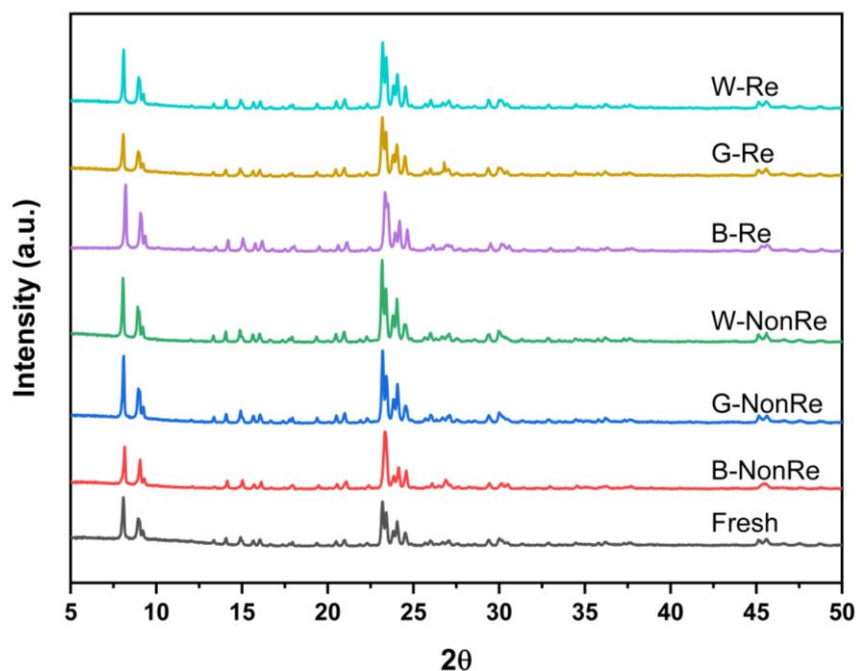


ภาพประกอบ 75 สเปกตรัมของตัวเร่งปฏิกิริยา ZSM-5 ที่ความยาวคลื่น 900-1300 cm^{-1}

4.9.4 การวิเคราะห์ XRD

การวิเคราะห์ความเป็นผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยาใหม่ ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านการใช้งาน และตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านการฟื้นฟูบางส่วน มีวัตถุประสงค์เพื่อตรวจสอบความเป็นผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เปลี่ยนแปลงไป รูปแบบของ XRD ทั้งหมดเหมือนกันในช่วง $2\theta = 7-10^\circ$, $13-16^\circ$, $22-25^\circ$, $29-31^\circ$ และ $45-46^\circ$ ซึ่งเหมือนกับรูปแบบมาตรฐานของ ZSM-5 [145] รูปแบบความเป็นผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยา ZSM-5 ของงานวิจัยนี้แสดงดังภาพประกอบ 76 ซึ่งมีจุดสูงสุดของความเข้ม (intensity) ที่ $2\theta = 8.1, 9.0, 9.3, 13.4, 14.0, 15.0, 15.7, 16.1, 17.4, 17.9, 19.4, 20.5, 21.0, 21.9, 22.3, 23.2, 23.4, 23.9, 24.1, 24.6, 25.7, 26.0, 26.7, 27.1, 27.5, 29.4, 30.0, 30.4, 31.4, 32.9, 34.5, 35.8, 36.2, 37.3, 37.5, 37.7, 45.2, 45.6, 47.5$ และ 48.7° จึงยืนยันว่าเป็นโครงสร้าง MFI ของ ZSM-5 โครงสร้างผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านการใช้งาน และตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านการฟื้นฟูบางส่วนใหญ่ไม่ถูกทำลาย ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านการใช้งานแล้ว (W-NonRe G-NonRe และ B-NonRe) และตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านการการฟื้นฟูบางส่วน (W-Re G-Re และ B-Re) แสดงจุดสูงสุดทั่วไปและรักษารูปร่างโทโพโลยี (topological shape) ของ MFI ไว้ อย่างไรก็ตาม ตัวเร่งปฏิกิริยาดังกล่าวมีค่าความเข้มขั้นน้อยกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาใหม่ที่ไม่ผ่านการใช้งาน เนื่องจากความเข้มของจุดสูงสุดบางจุดเปลี่ยนแปลง โดยเฉพาะอย่างยิ่ง ความเข้มของจุดสูงสุดที่ $2\theta = 8.1^\circ$ ซึ่งบ่งชี้ถึงการเพิ่มขึ้นของอัตราส่วน $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ [146] นอกจากนี้ได้มีการกล่าวไว้ก่อนหน้านี้ว่าการลดลงของความเข้มของจุดสูงสุดที่ $2\theta = 24^\circ$ เกี่ยวข้องกับการลดลงของอะลูมิเนียม [147-149] ส่งผลให้ความเป็นกรด (acidity) ของตัวเร่งปฏิกิริยาลดลง ซึ่งนั่นหมายความว่าความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยาก็ลดลง

เช่นเดียวกัน เมื่อรวมสิ่งเหล่านี้เข้าด้วยกันสามารถสรุปได้ว่า ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านการใช้งานแล้วทั้ง W-NonRe G-NonRe และ B-NonRe และตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านการฟื้นฟูบางส่วนทั้ง W-Re G-Re และ B-Re เกิดการเปลี่ยนแปลงเนื่องจากการสะสมของถ่านโค้กที่ตกค้างในตัวเร่งปฏิกิริยาจากการใช้งานและการฟื้นฟูบางส่วน แต่ก็ยังไม่ถึงกับทำลายโครงสร้างหลักของตัวเร่งปฏิกิริยา

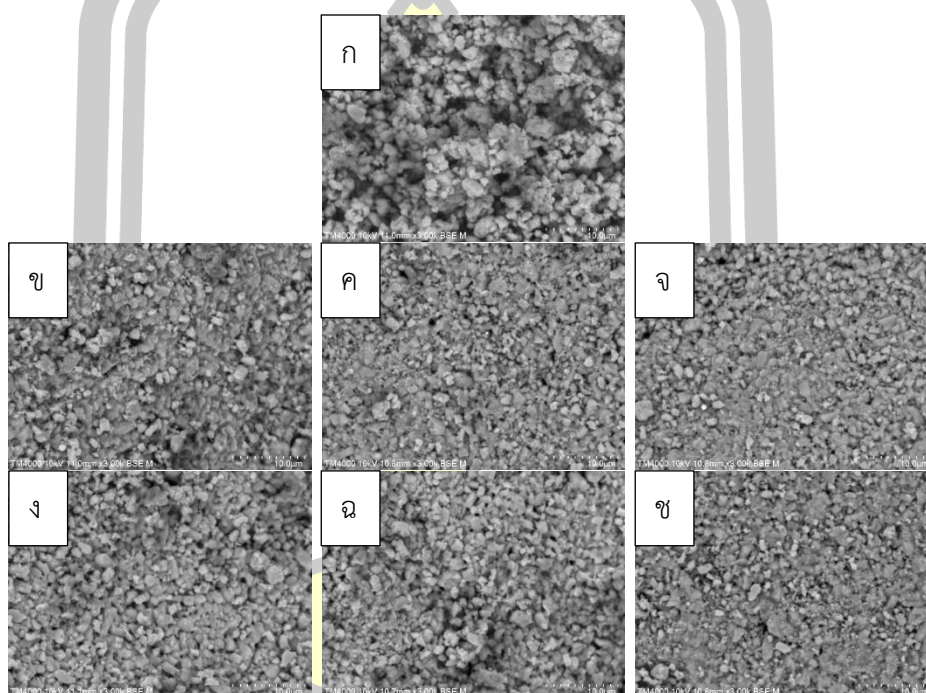


ภาพประกอบ 76 รูปแบบ XRD ของตัวเร่งปฏิกิริยา ZSM-5

4.9.5 การวิเคราะห์ SEM

การใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบสแกนสนามสัณฐานวิทยาในการถ่ายภาพของตัวอย่างตัวเร่งปฏิกิริยาใหม่ (fresh) ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านการใช้งานแล้ว (W-NonRe G-NonRe และ B-NonRe) และตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านการฟื้นฟูบางส่วน (W-Re G-Re และ B-Re) แสดงดังภาพประกอบ 77 ภาพถ่ายของตัวเร่งปฏิกิริยาใหม่แสดงให้เห็นภาพรวมของผลึก ZSM-5 เมื่อตัวเร่งปฏิกิริยาผ่านการใช้งานเพียงครั้งเดียวก็ทำให้สีเปลี่ยนจากสีขาวเป็น เทา และดำ และมีบางส่วนที่ยังเป็นสีขาวอยู่ สาเหตุเกิดจากการสะสมของถ่านโค้กของตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งภายในและภายนอก สำหรับงานวิจัยนี้ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีลักษณะเป็นแท่งสำหรับการถ่ายภาพ ดังนั้นมุมมองภาพที่เกิดขึ้นจึงเป็นเพียงบริเวณพื้นผิวภายนอกของตัวเร่งปฏิกิริยา ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านการใช้งานแล้วมีการปกคลุมของถ่านโค้กบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาเรียงจากมากไปน้อย คือ B-NonRe G-NonRe และ W-NonRe ตามลำดับ สังเกตเห็นว่า B-NonRe เกิดการปกคลุมด้วยของถ่านโค้กบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นอย่างมาก

จนกระทั่งแทบไม่เห็นลักษณะผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยาได้เลย สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นสีขาว และเทา ยังสามารถมองเห็นถึงผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยาแต่ก็ยังไม่เท่ากับตัวเร่งปฏิกิริยาใหม่ที่ยังไม่ผ่านการใช้งาน สำหรับภาพของในกรณีตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านการฟื้นฟูบางส่วน ซึ่งมีแนวโน้มเดียวกันกับตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านการใช้งานแล้ว แต่ยังคงสามารถมองเห็นลักษณะของผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยาได้ชัดเจนมากกว่า สาเหตุเนื่องจากตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านการฟื้นฟูมีปริมาณถ่านโค้กน้อยกว่า



ภาพประกอบ 77 SEM ตัวเร่งปฏิกิริยา ก) Fresh ข) W-NonRe ค) G-NonRe จ) B-NonRe
ง) W-Re ฉ) G-Re และ ช) B-Re

พหุ ประถม ชาติ ชีว

บทที่ 5

สรุปและข้อเสนอแนะ

5.1 สรุปผลการทดลอง

การทดลองกระบวนการไพโรไลซิสชีวมวลแบบเร็วโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา ZSM-5 ร่วมกับการควบคุมอัตราการป้อนชีวมวลแบบคงที่และแบบผันแปร กรณีอัตราการป้อนแบบคงที่โดยใช้อัตราการป้อนชีวมวลแห้ง ได้แก่ 60 130 150 170 200 และ 240 กรัมต่อชั่วโมง ทุกการทดลองควบคุมอัตราส่วนตัวเร่งปฏิกิริยาต่อชีวมวล 2.3 อุณหภูมิไพโรไลซิสและเร่งปฏิกิริยา 500 องศาเซลเซียส อุณหภูมิไซโคลนและถังเก็บถ่านชาร์ที่อุณหภูมิ 420 องศาเซลเซียส ในกรณีอัตราการป้อนชีวมวลแบบผันแปรโดยใช้อัตราการป้อนชีวมวลแห้งจาก 60 ไป 200 200 ไป 60 60 ไป 240 และ 240 ไป 60 กรัมต่อชั่วโมง ควบคุมการทดลองให้มีอัตราส่วนตัวเร่งปฏิกิริยาต่อชีวมวล 2.3 ความเร็วปฏิกิริยา 0.27 ชั่วโมง⁻¹ เวลาที่ใช้ในการทดลอง 96 นาที อุณหภูมิไพโรไลซิสและเร่งปฏิกิริยา 500 องศาเซลเซียส อุณหภูมิไซโคลนและถังเก็บถ่านชาร์ที่อุณหภูมิ 420 องศาเซลเซียส ส่วนปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา และชีวมวล คำนวณโดยใช้ข้อมูลจากตัวแปรที่ควบคุมข้างต้น จากการทดลองพบว่าทุกอัตราการป้อนชีวมวลสามารถผลิต DD bio-oil ได้ ซึ่งมีปริมาณผลได้ของ DD bio-oil ระหว่างร้อยละ 3.1-4.0 โดยน้ำหนักของชีวมวลฐานแห้ง มีเพียงอัตราการป้อนชีวมวลคงที่ที่ 60 กรัมต่อชั่วโมง เท่านั้นที่ผลิต DD bio-oil ที่มีปริมาณผลได้น้อยที่สุดที่ร้อยละ 2.1 โดยน้ำหนักของชีวมวลฐานแห้ง สาเหตุอาจเกิดจากอัตราการป้อนชีวมวลที่ต่ำเกินไป จากการวิเคราะห์ด้วยสถิติโดยการใช้ความสัมพันธ์ของตัวแปรพบว่าทั้งอัตราการป้อนชีวมวลเริ่มต้นจากน้อยไปมากหรืออัตราการป้อนชีวมวลเริ่มต้นจากมากไปน้อย ก็ไม่ได้ส่งผลอย่างมีนัยสำคัญต่อการผลิต DD bio-oil มีเพียงอัตราการป้อนเฉลี่ยเท่านั้นที่ส่งผลอย่างมีนัยสำคัญต่อการผลิต DD bio-oil จึงสรุปได้ว่าสามารถใช้อัตราการป้อนชีวมวลได้ตั้งแต่ 130-240 กรัมต่อชั่วโมง สำหรับงานวิจัยนี้จึงเลือกใช้อัตราการป้อนชีวมวล 150 กรัมต่อชั่วโมง ในการศึกษาในส่วนของการฟื้นฟูตัวเร่งปฏิกิริยาบางส่วน เนื่องจากอัตราการป้อนชีวมวลมีความใกล้เคียงกับงานวิจัยที่สามารถผลิต DD bio-oil ได้

การทดลองกระบวนการไพโรไลซิสชีวมวลแบบเร็วโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา ZSM-5 โดยทำการไม่ฟื้นฟูและฟื้นฟูตัวเร่งปฏิกิริยาบางส่วน ดำเนินการทดลองโดยใช้อัตราการป้อนชีวมวล 150 กรัมต่อชั่วโมง อัตราส่วนตัวเร่งปฏิกิริยาต่อชีวมวล 2.3 ความเร็วปฏิกิริยา 0.27 ชั่วโมง⁻¹ เวลาที่ใช้ในการทดลอง 96 นาที อุณหภูมิไพโรไลซิสและเร่งปฏิกิริยา 500 องศาเซลเซียส อุณหภูมิไซโคลนและถังเก็บถ่านชาร์ที่อุณหภูมิ 420 องศาเซลเซียส ช่วงแรกดำเนินการป้อนชีวมวลแห้งไปทั้งหมด 120 กรัม เพื่อเป็นการเตรียมให้ตัวเร่งปฏิกิริยามีปริมาณถ่านโค้กประมาณร้อยละ 2 โดยน้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่ง

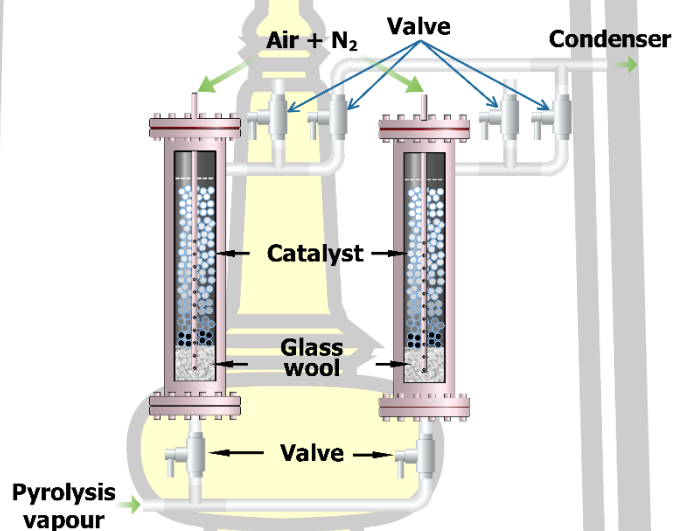
สามารถผลิต DD bio-oil ได้ปริมาณร้อยละ 2.98 โดยน้ำหนักชีวมวลฐานแห้ง หลังจากนั้นดำเนินการป้อนชีวมวลแห้งเพิ่มอีก 120 กรัม รวมเป็น 240 กรัม ช่วงนี้ตัวเร่งปฏิกิริยามีปริมาณถ่านโค้กประมาณร้อยละ 4 โดยน้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งสามารถผลิต DD bio-oil ได้ปริมาณร้อยละ 3.88 โดยน้ำหนักชีวมวลฐานแห้ง โดยช่วงนี้เป็นช่วงที่เหมาะสมสำหรับการผลิต DD bio-oil ที่มีปริมาณผลได้สูงสุด จากนั้นทำการทดลองต่อโดยการป้อนชีวมวลแห้งเพิ่มขึ้นอีก 120 กรัม รวมเป็น 360 กรัม หากไม่ทำการฟื้นฟูตัวเร่งปฏิกิริยา DD bio-oil ที่ผลิตได้มีปริมาณลดลงเป็นอย่างมากเนื่องจากตัวเร่งปฏิกิริยาเกิดการเสื่อมสภาพ สาเหตุเกิดจากการสะสมของถ่านโค้กบริเวณด้านในและบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา จึงมีการดำเนินการฟื้นฟูตัวเร่งปฏิกิริยาบางส่วนโดยใช้อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียสใช้ออกซิเจนที่ความเข้มข้นร้อยละ 9 โดยปริมาตร ผสมกับไนโตรเจนที่ความเข้มข้นร้อยละ 91 โดยปริมาตร เป็นเวลา 18 นาที เพื่อให้ตัวเร่งปฏิกิริยามีปริมาณถ่านโค้กประมาณร้อยละ 2 โดยน้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยา จากนั้นดำเนินการป้อนชีวมวลแห้งเพิ่มอีก 120 และ 240 กรัม พบว่าสามารถผลิต DD bio-oil ได้ปริมาณร้อยละ 3.84 และ 3.87 โดยน้ำหนักชีวมวลฐานแห้ง ซึ่งมีปริมาณใกล้เคียงกับการผลิต DD bio-oil ที่มีการเตรียมให้ตัวเร่งปฏิกิริยาโดยมีปริมาณถ่านโค้กประมาณร้อยละ 2 โดยน้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยา จึงเป็นข้อยืนยันว่าสามารถดำเนินการในลักษณะแบบนี้ได้ไปเรื่อย ๆ โดยไม่จำเป็นต้องนำตัวเร่งปฏิกิริยาออกมาฟื้นฟูภายนอกเครื่องปฏิกรณ์ เมื่อเทียบสมบัติของ DD bio-oil จากการไม่ฟื้นฟูและการฟื้นฟูตัวเร่งปฏิกิริยาบางส่วน พบว่าการฟื้นฟูตัวเร่งปฏิกิริยาบางส่วน ส่งผลให้ปริมาณออกซิเจนใน DD bio-oil ลดลงอย่างมากจากร้อยละ 6.6 เป็น 2.1 โดยน้ำหนักของ DD bio-oil ค่าความร้อนสูงเพิ่มขึ้นจาก 38.3 เป็น 40.8 เมกะจูลต่อกิโลกรัม เพิ่มขึ้นถึง 2.5 เมกะจูลต่อกิโลกรัม และค่าความร้อนต่ำมีค่าเพิ่มขึ้นจาก 36.6 เป็น 39.0 เมกะจูลต่อกิโลกรัม เพิ่มขึ้นถึง 2.4 เมกะจูลต่อกิโลกรัม การที่ค่าความร้อนสูงขึ้นนั้นเกิดจาก DD bio-oil มีปริมาณออกซิเจนน้อยลง จากการนำตัวอย่าง DD bio-oil มาวิเคราะห์ด้วย TGA และ FTIR พบว่า DD bio-oil มีสมบัติใกล้เคียงกันกับน้ำมันเบนซิน

5.2 ข้อเสนอแนะ

1. การควบคุมอัตราการป้อนชีวมวลแบบผันแปรทำได้ยาก เนื่องจากต้องปรับอัตราการป้อนชีวมวลทุก 2 นาที เป็นเวลา 96 นาที หรือ ปรับทั้งหมด 48 ครั้ง นั้นหมายความว่าระบบการป้อนชีวมวลต้องออกแบบเป็นอย่างดี ต้องทำความเข้าใจพฤติกรรมของอัตราการป้อนซึ่งเป็นตัวแปรที่ควบคุมได้ยาก โดยต้องหาความสัมพันธ์ให้ออกมาในรูปแบบของสมการ จากนั้นนำสมการที่ได้มาปรับใช้เพื่อให้ได้อัตราการป้อนขณะเวลานั้นตามต้องการ อัตราการป้อนแบบผันแปรโดยใช้กับเครื่องปฏิกรณ์แบบต่อเนื่องนี้เป็นตัวแปรที่ไม่แนะนำให้ศึกษาต่อหากใช้อัตราการป้อนชีวมวลในช่วง 60-240

กรัมต่อชั่วโมง แต่หากใช้ช่วงของอัตราการป้อนชีวมวลแบบผันแปรให้กว้างกว่านี้ก็อาจส่งผลต่อการผลิต DD bio-oil

2. ควรปรับปรุงเทคนิคในการฟื้นฟูตัวเร่งปฏิกิริยาบางส่วน โดยการเพิ่มชุดเร่งปฏิกิริยาให้มี 2 ชุด ดังภาพประกอบ 78 หรือมากกว่าก็ได้ เพื่อใช้สำหรับสลับกันเร่งปฏิกิริยาในระหว่างดำเนินการให้สามารถดำเนินการได้อย่างต่อเนื่อง เช่น ในระหว่างดำเนินการผลิต DD Bio-oil ที่ใช้ชุดเร่งปฏิกิริยา 1 ชุด ก็ทำการฟื้นฟูตัวเร่งปฏิกิริยาบางชุดที่เหลือไปพร้อม ๆ กัน และควรทำการศึกษาอุณหภูมิ ปริมาณออกซิเจน และความเข้มข้นของออกซิเจน เพื่อลดเวลาที่ใช้ในการฟื้นฟูตัวเร่งปฏิกิริยาบางส่วน

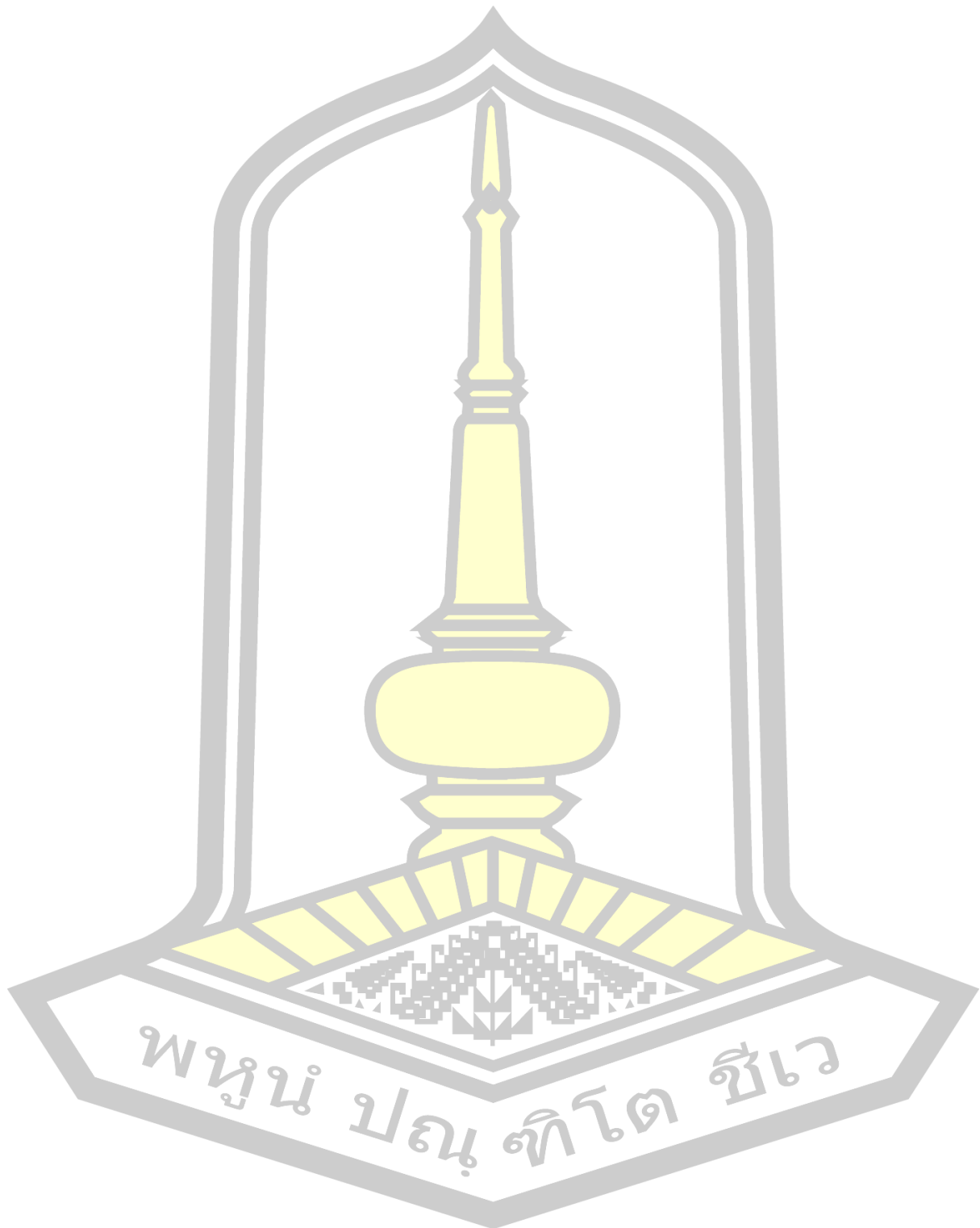


ภาพประกอบ 78 ชุดเร่งปฏิกิริยา 2 ชุด

3. ดำเนินการทดลองโดยฟื้นฟูตัวเร่งปฏิกิริยาบางส่วนไปจนกว่าตัวเร่งปฏิกิริยานั้นเสื่อมสภาพ โดยการเปรียบเทียบกับ การฟื้นฟูตัวเร่งปฏิกิริยาแบบทั้งหมด

พูน ปณ ทิโต ชีเว

บรรณานุกรม



บรรณานุกรม

1. Lu, Q., et al., *Catalytic upgrading of biomass fast pyrolysis vapors with titania and zirconia/titania based catalysts*. Fuel, 2010. 89(8): p. 2096-2103.
2. French, R. and S. Czernik, *Catalytic pyrolysis of biomass for biofuels production*. Fuel Processing Technology, 2010. 91(1): p. 25-32.
3. Kim, E., et al., *Bio-oil production from pyrolysis of waste sawdust with catalyst ZSM-5*. Journal of Material Cycles and Waste Management, 2015.
4. Zhu, J., et al., *Co-pyrolysis of petrochemical sludge and sawdust for syngas production by TG-MS and fixed bed reactor*. International Journal of Hydrogen Energy, 2020.
5. Zhang, K., et al., *High-temperature pyrolysis behavior of two different rank coals in fixed-bed and drop tube furnace reactors*. Journal of the Energy Institute, 2020.
6. Nagy, G. and Z. Dobó, *Experimental investigation of fixed-bed pyrolysis and steam gasification of food waste blended with woody biomass*. Biomass and Bioenergy, 2020. 139: p. 105580.
7. Fernandez, E., et al., *Assessment of product yields and catalyst deactivation in fixed and fluidized bed reactors in the steam reforming of biomass pyrolysis volatiles*. Process Safety and Environmental Protection, 2021. 145: p. 52-62.
8. Sirijanusorn, S., K. Sriprateep, and A. Pattiya, *Pyrolysis of cassava rhizome in a counter-rotating twin screw reactor unit*. Bioresource technology, 2013. 139C: p. 343-348.
9. Boonsombut, N. and A. Pattiya, *Effect of Natural Catalysts in Fast Pyrolysis of Cassava Rhizome in a Free - Fall Reactor*. SWU Engineering Journal, 2017. 12(2): p. 58-70.
10. Zhang, J., et al., *Effect of char on co-pyrolysis of biomass and coal in a free fall reactor*. Fuel Processing Technology, 2015. 135: p. 73-79.

11. Shoaib, A.M., et al., *Developing a free-fall reactor for rice straw fast pyrolysis to produce bio-products*. Egyptian Journal of Petroleum, 2018. 27(4): p. 1305-1311.
12. Gable, P. and R.C. Brown, *Effect of biomass heating time on bio-oil yields in a free fall fast pyrolysis reactor*. Fuel, 2016. 166: p. 361-366.
13. Duanguppama, K., N. Suwapaet, and A. Pattiya, *Fast pyrolysis of contaminated sawdust in a circulating fluidised bed reactor*. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2016. 118: p. 63-74.
14. Pattiya, A. and S. Suttibak, *Influence of a glass wool hot vapour filter on yields and properties of bio-oil derived from rapid pyrolysis of paddy residues*. Bioresour Technol, 2012. 116: p. 107-13.
15. Pattiya, A., *Bio-oil production via fast pyrolysis of biomass residues from cassava plants in a fluidised-bed reactor*. Bioresource Technology, 2011. 102(2): p. 1959-1967.
16. von Berg, L., et al., *Evaluation of heat transfer models at various fluidization velocities for biomass pyrolysis conducted in a bubbling fluidized bed*. International Journal of Heat and Mass Transfer, 2020. 160: p. 120175.
17. Verissimo, G.L., A.J.K. Leiroz, and M.E. Cruz, *Influence of the pyrolysis and heterogeneous char reactions modeling in the simulation of sugarcane bagasse gasification in a bubbling fluidized bed reactor*. Fuel, 2020. 281: p. 118750.
18. Soria-Verdugo, A., et al., *On the characteristic heating and pyrolysis time of thermally small biomass particles in a bubbling fluidized bed reactor*. Renewable Energy, 2020. 160: p. 312-322.
19. Ly, H.V., et al., *Catalytic pyrolysis of bamboo in a bubbling fluidized-bed reactor with two different catalysts: HZSM-5 and red mud for upgrading bio-oil*. Renewable Energy, 2020. 149: p. 1434-1445.
20. Chen, B., et al., *Studies of fast co-pyrolysis of oil shale and wood in a bubbling fluidized bed*. Energy Conversion and Management, 2020. 205: p. 112356.

21. Promsompao, N., N. Chollacoop, and A. Pattiya, *Effect of low-temperature hydrothermal treatment of HZSM-5 extrudates on the production of deeply-deoxygenated bio-oil via ex-situ catalytic fast pyrolysis of biomass*. Fuel, 2022. 324: p. 124627.
22. Promsompao, N., N. Chollacoop, and A. Pattiya, *Regeneration of pristine HZSM-5 extrudates during the production of deeply deoxygenated bio-oil from ex situ catalytic fast pyrolysis of biomass in a bench-scale fluidised-bed reactor*. Reaction Chemistry & Engineering, 2022. 7(2): p. 398-415.
23. Ren, X., et al., *Thermogravimetric investigation on the degradation properties and combustion performance of bio-oils*. Bioresource Technology, 2014. 152: p. 267-274.
24. Ochoa, A., et al., *Coke formation and deactivation during catalytic reforming of biomass and waste pyrolysis products: A review*. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2020. 119: p. 109600.
25. Engtrakul, C., et al., *Effect of ZSM-5 acidity on aromatic product selectivity during upgrading of pine pyrolysis vapors*. Catalysis Today, 2016. 269: p. 175-181.
26. Socci, J., et al., *The role of catalyst acidity and shape selectivity on products from the catalytic fast pyrolysis of beech wood*. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2019: p. 104710.
27. Hernando, H., et al., *Engineering the acidity and accessibility of the zeolite ZSM-5 for efficient bio-oil upgrading in catalytic pyrolysis of lignocellulose*. GREEN CHEMISTRY, 2018. 20(15): p. 3499-3511.
28. Zheng, Y., et al., *Effect of acidity and manner of addition of HZSM-5 catalyst on the aromatic products during catalytic upgrading of biomass pyrolysis*. BioResources, 2017. 12(4): p. 8286-8305.
29. Liu, R., et al., *Growth and properties of fluorine-doped tin oxide films deposited by ultrasonic spray pyrolysis*. Journal of Plastic Film & Sheeting, 2019. 36(1): p. 76-93.

30. Xu, L., et al., *Integrated Production of Aromatic Amines and N-Doped Carbon from Lignin via ex Situ Catalytic Fast Pyrolysis in the Presence of Ammonia over Zeolites*. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2017. 5(4): p. 2960-2969.
31. Li, D., et al., *Facile synthesis of nitrogen-doped graphene via low-temperature pyrolysis: The effects of precursors and annealing ambience on metal-free catalytic oxidation*. Carbon, 2017. 115: p. 649-658.
32. Bartholomew, C.H., *Carbon Deposition in Steam Reforming and Methanation*. Catalysis Reviews, 1982. 24(1): p. 67-112.
33. Trimm, D.L., *Coke formation and minimisation during steam reforming reactions*. Catalysis Today, 1997. 37(3): p. 233-238.
34. Miyake, K., et al., *Direct and selective conversion of methanol to para-xylene over Zn ion doped ZSM-5/silicalite-1 core-shell zeolite catalyst*. Journal of Catalysis, 2016. 342: p. 63-66.
35. Xu, H., et al., *Doping of K and Zn elements in FeZr-Ni/ZSM-5: Highly selective catalyst for syngas to aromatics*. Catalysis Communications, 2019. 121: p. 95-99.
36. Sumi, T., et al., *Mg and Zn co-doped mesoporous ZSM-5 as an ideal catalyst for ethane dehydroaromatization reaction*. Catalysis Science & Technology, 2022. 12(23): p. 7010-7017.
37. Sarkar, B., et al., *Highly nanodispersed Gd-doped Ni/ZSM-5 catalyst for enhanced carbon-resistant dry reforming of methane*. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2016. 424: p. 17-26.
38. Rahmani, F., M. Haghighi, and B. Mohammadkhani, *Enhanced dispersion of Cr nanoparticles over nanostructured ZrO₂-doped ZSM-5 used in CO₂-oxydehydrogenation of ethane*. Microporous and Mesoporous Materials, 2017. 242: p. 34-49.
39. Rostami, S., S.N. Azizi, and S. Ghasemi, *Preparation of an efficient electrocatalyst for oxalic acid oxidation based on Ag-doped ZSM-5 nanozeolites synthesized from bagasse*. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2017. 788: p. 235-245.

40. Gurdeep Singh, H.K., et al., *Biogasoline production from linoleic acid via catalytic cracking over nickel and copper-doped ZSM-5 catalysts*. Environmental Research, 2020. 186: p. 109616.
41. Qiao, Y., et al., *Promoting effect of Cu and Mn doping on the Fe/ZSM-5 catalyst for selective catalytic reduction of NO with NH₃*. Fuel, 2024. 357: p. 129947.
42. Li, J., et al., *Active oxygen species and oxidation mechanism over Ce-doped LaMn_{0.8}Ni_{0.2}O₃/hierarchical ZSM-5 in pentanal oxidation*. Journal of Rare Earths, 2021. 39(9): p. 1062-1072.
43. Rao, W., et al., *Iron-doped hierarchically porous Fe-ZSM-5 zeolite with 3D continuous pore architecture for catalytical degradations*. Materials Chemistry and Physics, 2021. 271: p. 124704.
44. Luo, J., et al., *Soot oxidation over V/ZSM-5 catalysts in a dielectric barrier discharge (DBD) reactor: Performance enhancement by transition metal (Mn, Co and Fe) doping*. Catalysis Today, 2023. 419: p. 114139.
45. Zuo, X., et al., *Nanometer CeO₂ doped high silica ZSM-5 heterogeneous catalytic ozonation of sulfamethoxazole in water*. Journal of Hazardous Materials, 2021. 411: p. 125072.
46. Feng, S., et al., *Mechanistic investigation of Sm doping effects on SO₂ resistance of W-Zr-ZSM-5 catalyst for NH₃-SCR*. Fuel, 2023. 353: p. 129139.
47. Groen, J.C., et al., *Direct Demonstration of Enhanced Diffusion in Mesoporous ZSM-5 Zeolite Obtained via Controlled Desilication*. Journal of the American Chemical Society, 2007. 129(2): p. 355-360.
48. Ren, X.-Y., et al., *Enhancement of Aromatic Products from Catalytic Fast Pyrolysis of Lignite over Hierarchical HZSM-5 by Piperidine-Assisted Desilication*. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2018. 6(2): p. 1792-1802.
49. Hoff, T.C., et al., *Elucidating the effect of desilication on aluminum-rich ZSM-5 zeolite and its consequences on biomass catalytic fast pyrolysis*. Applied Catalysis A: General, 2017. 529: p. 68-78.

50. Li, J., et al., *Catalytic fast pyrolysis of biomass with mesoporous ZSM-5 zeolites prepared by desilication with NaOH solutions*. Applied Catalysis A: General, 2014. 470: p. 115-122.
51. Namchot, W. and S. Jitkarnka, *Catalytic pyrolysis of waste tire using HY/MCM-41 core-shell composite*. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2016. 121: p. 297-306.
52. Huo, Y., et al., *Preparation of Mn₂O₃ catalyst with core-shell structure via spray pyrolysis assisted with glucose*. Research on Chemical Intermediates, 2009. 35(6): p. 791.
53. Qureshi, K.M., et al., *Effect of temperature and feed rate on pyrolysis oil produced via helical screw fluidized bed reactor*. Korean Journal of Chemical Engineering, 2021. 38(9): p. 1797-1809.
54. Srisurat, F. and A. Pattiya, *Catalytic Pyrolysis of Biomass in a Vibrating Reactor*. 2021, Mahasarakham University.
55. Promsompao, N. and A. Pattiya, *Production and Characterisation of Bio-oil from Eucalyptus Wood by Bubbling Fluidised-Bed Fast Pyrolysis Reactor Incorporated with a ZSM-5 Fixed-Bed Reactor*. 2020, Mahasarakham University.
56. Vitolo, S., et al., *Catalytic upgrading of pyrolytic oils over HZSM-5 zeolite: behaviour of the catalyst when used in repeated upgrading-regenerating cycles*. Fuel, 2001. 80(1): p. 17-26.
57. Zhang, B., et al., *Catalytic Upgrading of Corn Stalk Fast Pyrolysis Vapors with Fresh and Hydrothermally Treated HZSM-5 Catalysts Using Py-GC/MS*. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2014. 53(24): p. 9979-9984.
58. Ong, L.H., et al., *Dealumination of HZSM-5 via steam-treatment*. Microporous and Mesoporous Materials, 2012. 164: p. 9-20.
59. Eschenbacher, A., et al., *Performance-screening of metal-impregnated industrial HZSM-5/ γ -Al₂O₃ extrudates for deoxygenation and hydrodeoxygenation of fast pyrolysis vapors*. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2020. 150: p. 104892.

60. de Lucas, A., et al., *Dealumination of HZSM-5 zeolites: Effect of steaming on acidity and aromatization activity*. Applied Catalysis A: General, 1997. 154(1): p. 221-240.
61. Campbell, S.M., et al., *Dealumination of HZSM-5 Zeolites: I. Calcination and Hydrothermal Treatment*. Journal of Catalysis, 1996. 161(1): p. 338-349.
62. Aramburo, L.R., et al., *Interplay between nanoscale reactivity and bulk performance of H-ZSM-5 catalysts during the methanol-to-hydrocarbons reaction*. Journal of Catalysis, 2013. 307: p. 185-193.
63. Mendes, F.L., et al., *Catalytic pyrolysis of sugarcane bagasse and pinewood in a pilot scale unit*. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2016. 122: p. 395-404.
64. Mante, O.D., et al., *Catalytic pyrolysis with ZSM-5 based additive as co-catalyst to Y-zeolite in two reactor configurations*. Fuel, 2014. 117: p. 649-659.
65. Mante, O.D., et al., *The effect of hydrothermal treatment of FCC catalysts and ZSM-5 additives in catalytic conversion of biomass*. Applied Catalysis A: General, 2012. 445-446: p. 312-320.
66. Kalogiannis, K.G., S.D. Stefanidis, and A.A. Lappas, *Catalyst deactivation, ash accumulation and bio-oil deoxygenation during ex situ catalytic fast pyrolysis of biomass in a cascade thermal-catalytic reactor system*. Fuel Processing Technology, 2019. 186: p. 99-109.
67. Gusev, A.A., et al. *Effect of Steam Deactivation Severity of ZSM-5 Additives on LPG Olefins Production in the FCC Process*. Molecules, 2017. 22, DOI: 10.3390/molecules22101784.
68. den Hollander, M.A., et al., *Gasoline conversion: reactivity towards cracking with equilibrated FCC and ZSM-5 catalysts*. Applied Catalysis A: General, 2002. 223(1): p. 85-102.
69. Shao, S., et al., *Controlled regeneration of ZSM-5 catalysts in the combined oxygen and steam atmosphere used for catalytic pyrolysis of biomass-derivates*. Energy Conversion and Management, 2018. 155: p. 175-181.

70. López, A., et al., *Deactivation and regeneration of ZSM-5 zeolite in catalytic pyrolysis of plastic wastes*. Waste Management, 2011. 31(8): p. 1852-1858.
71. Hou, X., et al., *Effects of regeneration of ZSM-5 based catalysts on light olefins production in n-pentane catalytic cracking*. Chemical Engineering Journal, 2017. 321: p. 572-583.
72. Zhang, B., et al., *Catalytic upgrading of fast pyrolysis biomass vapors over fresh, spent and regenerated ZSM-5 zeolites*. Fuel Processing Technology, 2015. 138: p. 430-434.
73. Heracleous, E., et al., *Characterization of deactivated and regenerated zeolite ZSM-5-based catalyst extrudates used in catalytic pyrolysis of biomass*. Journal of Catalysis, 2019. 380: p. 108-122.
74. Yung, M.M., et al., *Restoring ZSM-5 performance for catalytic fast pyrolysis of biomass: Effect of regeneration temperature*. Catalysis Today, 2019. 323: p. 76-85.
75. Li, Y., et al., *Deactivation mechanism and regeneration effect of bi-metallic Fe-Ni/ZSM-5 catalyst during biomass catalytic pyrolysis*. Fuel, 2022. 312: p. 122924.
76. Serrano, D.P., et al., *Catalytic cracking of polyethylene over nanocrystalline HZSM-5: Catalyst deactivation and regeneration study*. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2007. 79(1): p. 456-464.
77. Wang, J., et al., *Modification and regeneration of HZSM-5 catalyst in microwave assisted catalytic fast pyrolysis of mushroom waste*. Energy Conversion and Management, 2016. 123: p. 29-34.
78. Chen, W.-H., et al., *Acidity characterization of H-ZSM-5 catalysts modified by pre-coking and silylation*, in *Studies in Surface Science and Catalysis*, E. van Steen, M. Claeys, and L.H. Callanan, Editors. 2004, Elsevier. p. 2269-2274.
79. Al-Khattaf, S., *Enhancing p-xylene selectivity during m-xylene transformation using mildly pre-coked ZSM-5 catalyst*. Chemical Engineering and Processing - Process Intensification, 2007. 46(10): p. 964-974.

80. Bauer, F., et al., *Isomerization of n-butene over pre-coked HZSM-5 and HFER*, in *Studies in Surface Science and Catalysis*, R. Xu, et al., Editors. 2007, Elsevier. p. 1096-1103.
81. Bauer, F., et al., *Surface modification of nano-sized HZSM-5 and HFER by pre-coking and silanization*. *Journal of Catalysis*, 2007. 251(2): p. 258-270.
82. Wang, J., et al., *Catalytic fast pyrolysis of mushroom waste to upgraded bio-oil products via pre-coked modified HZSM-5 catalyst*. *Bioresource Technology*, 2016. 212: p. 6-10.
83. Vitolo, S., et al., *Catalytic Upgrading of Pyrolytic Oils over HZSM-5 Zeolite: Behaviour of the Catalyst When Used in Repeated Upgrading-Regenerating Cycles*. *Fuel*, 2001. 80: p. 17-26.
84. Wang, Z., et al., *Experimental investigation on the evolution characteristics of anthracite-N and semi-coke reactivity under various O₂/H₂O pre-oxidation atmospheres*. *Fuel Processing Technology*, 2021. 216: p. 106725.
85. Chia, D.A. and D.L. Trimm, *The effect of pre-coking on the activity and selectivity of the catalytic cracking of squalane*. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 2005. 80(3): p. 353-355.
86. Kim, Y.H., K.H. Lee, and J.S. Lee, *The effect of pre-coking and regeneration on the activity and stability of Zn/ZSM-5 in aromatization of 2-methyl-2-butene*. *Catalysis Today*, 2011. 178(1): p. 72-78.
87. Zuo, Y., et al., *A strategy combining the catalytic cracking of C₆-C₈ olefins and methanol to olefins (MTO) reaction through SAPO-34 pre-coking*. *Catalysis Communications*, 2022. 168: p. 106461.
88. Green Country Project. *Leucaena leucocephala*. 2008 [12 September 2018]; Available from: www.greencoun.com/Leucaena1.php.
89. มะลิวัลย์ หฤทัยนาสนดี และคณะ, ศักยภาพของกระถินยักษ์ ยูคาลิปตัส กระถินเทพา และ กระถินเทพณรงค์ในการปลูกเป็นสวนป่าพืชพลังงาน. 2010, กรุงเทพฯ: มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์.
90. Morgan, T.J., et al., *Fast Pyrolysis of Tropical Biomass Species and Influence of Water Pretreatment on Product Distributions*. *PLOS ONE*, 2016. 11(3): p. e0151368.

91. Huang, Y.-F., et al., *Leucaena biochar produced by microwave torrefaction: Fuel properties and energy efficiency*. Applied Energy, 2017. 204: p. 1018-1025.
92. Kebelmann, K., et al., *Thermo-chemical behaviour and chemical product formation from Polar seaweeds during intermediate pyrolysis*. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2013(0).
93. Mullen, C.A., et al., *Catalytic Fast Pyrolysis of White Oak Wood in a Bubbling Fluidized Bed*. Energy & Fuels, 2011. 25(11): p. 5444-5451.
94. Rodjeen, S., et al., *Parametric studies on catalytic pyrolysis of coal-biomass mixture in a circulating fluidized bed*. Korean Journal of Chemical Engineering, 2006. 23: p. 216-223.
95. Ellens, C.J. and R.C. Brown, *Optimization of a free-fall reactor for the production of fast pyrolysis bio-oil*. Bioresource Technology, 2012. 103(1): p. 374-380.
96. Guoxin, H., et al., *Experimental studies on flow and pyrolysis of coal with solid heat carrier in a modified rotating cone reactor*. Chemical Engineering and Processing: Process Intensification, 2008. 47(9-10): p. 1777-1785.
97. Bridgwater, A.V. and G.V.C. Peacocke, *Fast pyrolysis processes for biomass*. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2000. 4(1): p. 1-73.
98. de Jongh, W.A., M. Carrier, and J.H. Knoetze, *Vacuum pyrolysis of intruder plant biomasses*. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2011. 92(1): p. 184-193.
99. Isahak, W.N.R.W., et al., *A review on bio-oil production from biomass by using pyrolysis method*. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2012. 16(8): p. 5910-5923.
100. Pattiya, A. and S. Sonsupap, *Improvement of Sugarcane Leaves Property by Torrefaction in a Continuous Flow Reactor*. Srinakharinwirot Engineering Journal, 2019. 14(1): p. 106-115.
101. ASTM D7544-12. *Standard specification for pyrolysis liquid biofuel*. 2012. American Society for Testing and Materials Easton, MD.

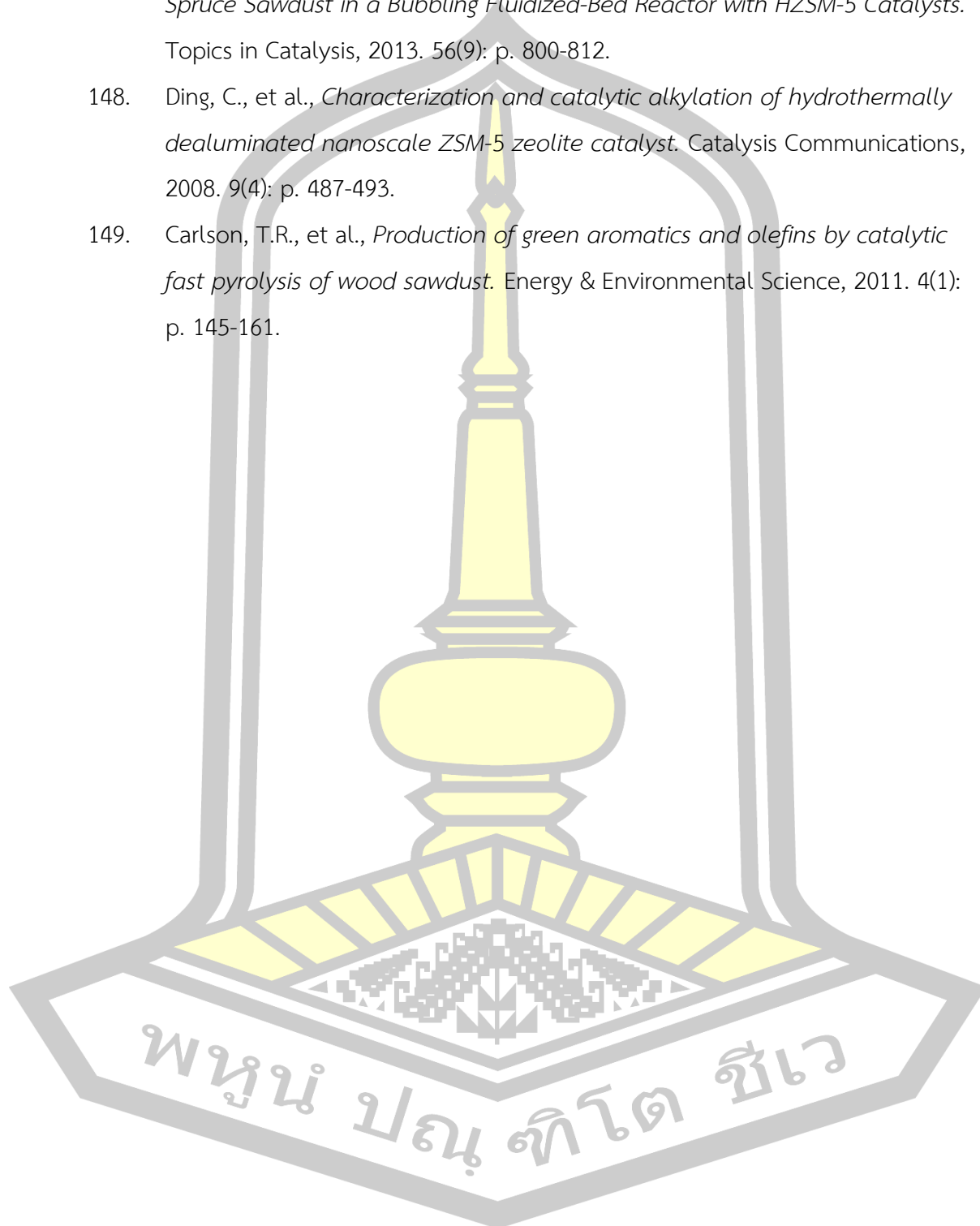
102. Berggaut, V. and A. Singer, *High capacity cation exchanger by hydrothermal zeolitization of coal fly ash*. Applied Clay Science, 1996. 10(5): p. 369-378.
103. Weitkamp, J., *Zeolites and catalysis*. Solid State Ionics, 2000. 131(1): p. 175-188.
104. Fau, G., N. Gascoin, and J. Steelant, *Hydrocarbon pyrolysis with a methane focus: A review on the catalytic effect and the coke production*. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2014. 108: p. 1-11.
105. Deer, W.A., R.A. Howie, and J. Zussman, *An introduction to the rock-forming minerals*. 2013: Mineralogical Society of Great Britain and Ireland.
106. อธิษฐาน ชมเพ็ญ. เวอร์มิกูไลต์. 2566; Available from: <https://tabinnovation.co.th/>.
107. Nekhamkina, O. and M. Sheintuch, *Approximate characteristics of a moving temperature front in a fixed-bed catalytic reactor: Effect of mass dispersion*. Chemical Engineering Journal, 2009. 154(1): p. 115-119.
108. Luo, S., Y. Zhou, and C. Yi, *Hydrogen-rich gas production from biomass catalytic gasification using hot blast furnace slag as heat carrier and catalyst in moving-bed reactor*. International Journal of Hydrogen Energy, 2012. 37(20): p. 15081-15085.
109. Gyngazova, M.S., et al., *Reactor modeling and simulation of moving-bed catalytic reforming process*. Chemical Engineering Journal, 2011. 176-177: p. 134-143.
110. Altshuller, D., *Problems in the Design of the Countercurrent Moving-Bed Catalytic Reactor*, in *Chemical and Catalytic Reactor Modeling*. 1984. p. 271-303.
111. Xiao, F.-Z., H. Chen, and Z.-H. Luo, *Numerical evaluation and improvement efficiency of radial flow moving-bed reactors for catalytic pyrolysis of light hydrocarbons to low carbon olefins*. The Canadian Journal of Chemical Engineering, 2015. 93(6): p. 1033-1043.
112. Iisa, K., et al., *In Situ and ex Situ Catalytic Pyrolysis of Pine in a Bench-Scale Fluidized Bed Reactor System*. Energy & Fuels, 2016. 30(3): p. 2144-2157.

113. Fermoso, J., et al., *Lamellar and pillared ZSM-5 zeolites modified with MgO and ZnO for catalytic fast-pyrolysis of eucalyptus woodchips*. Catalysis Today, 2016. 277: p. 171-181.
114. Campanella, A. and M.P. Harold, *Fast pyrolysis of microalgae in a falling solids reactor: Effects of process variables and zeolite catalysts*. Biomass and Bioenergy, 2012. 46: p. 218-232.
115. Mante, O.D. and F.A. Agblevor, *Catalytic conversion of biomass to bio-syn crude oil*. Biomass Conversion and Biorefinery, 2011. 1(4): p. 203-215.
116. Aho, A., et al., *Catalytic Pyrolysis of Pine Biomass Over H-Beta Zeolite in a Dual-Fluidized Bed Reactor: Effect of Space Velocity on the Yield and Composition of Pyrolysis Products*. Topics in Catalysis, 2011. 54(13): p. 941.
117. Li, H.-y., Y.-j. Yan, and Z.-w. Ren, *Online upgrading of organic vapors from the fast pyrolysis of biomass*. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2008. 36(6): p. 666-671.
118. Williams, P.T. and P.A. Horne, *The influence of catalyst regeneration on the composition of zeolite-upgraded biomass pyrolysis oils*. Fuel, 1995. 74(12): p. 1839-1851.
119. Williams, P.T. and P.A. Horne, *The influence of catalyst type on the composition of upgraded biomass pyrolysis oils*. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 1995. 31: p. 39-61.
120. Ma, Z. and J.A. van Bokhoven, *Deactivation and Regeneration of H-USY Zeolite during Lignin Catalytic Fast Pyrolysis*. ChemCatChem, 2012. 4(12): p. 2036-2044.
121. Chireshe, F., F.-X. Collard, and J.F. Görgens, *Production of low oxygen bio-oil via catalytic pyrolysis of forest residues in a kilogram-scale rotary kiln reactor*. Journal of Cleaner Production, 2020. 260: p. 120987.
122. ASTM E1756-08, *Standard Test Method for Determination of Total Solids in Biomass*. 2015, American Society for Testing and Materials: West Conshohocken, PA.

123. ASTM E872-82, *Standard Test Method for Volatile Matter in the Analysis of Particulate Wood Fuels*. 2013, American Society for Testing and Materials: West Conshohocken, PA.
124. ASTM-E1755-01, *Standard Test Method for Ash in Biomass*. American Society for Testing and Materials.
125. LECO. *628 Series Elemental Analysis by Combustion*. 2021; Available from: <https://www.leco.com/elemental-analysis>.
126. Sheng, C. and J.L.T. Azevedo, *Estimating the higher heating value of biomass fuels from basic analysis data*. Biomass and Bioenergy, 2005. 28(5): p. 499-507.
127. Phyllis2. *Database for biomass and waste*. 2023; Energy research Centre of the Netherlands:[Available from: <https://phyllis.nl/Home/Help>.
128. Bruker. *X-RAY DIFFRACTION (XRD) D8 ADVANCE*. 2023; Available from: <https://www.bruker.com/>.
129. Micromeritics Instrument Corporation. *TriStar II Plus*. 2023; Available from: <https://www.micromeritics.com/tristar-ii-plus/>.
130. Huang, Y.-F., et al., *Microwave torrefaction of sewage sludge and leucaena*. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, 2017. 70: p. 236-243.
131. Klaigaew, K., et al., *Liquid Phase Pyrolysis of Giant Leucaena Wood to Bio-Oil over NiMo/Al₂O₃ Catalyst*. Energy Procedia, 2015. 79: p. 492-499.
132. ณัฐพันธ์ พรหมสำเภา, การผลิตและการศึกษาสมบัติของไบโอออยล์จากไม้ยูคาลิปตัสด้วยเครื่องปฏิกรณ์ไพโรไลซิสแบบเร็วชนิดฟลูอิดซ์เบดแบบพองที่ติดตั้งร่วมกับเครื่องปฏิกรณ์ที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา ZSM-5 แบบเบดนิ่ง, ปริญญาปรัชญาดุษฎีบัณฑิต สาขาวิชาวิศวกรรมเครื่องกล. 2563, มหาวิทยาลัยมหาสารคาม.
133. ศราวุธ สังฆะทิพย์ และ สถาพร สอนสุภาพ, ผลของการเร่งปฏิกิริยาแบบสองขั้นตอนในกระบวนการไพโรไลซิสแบบเร็วของชีวมวลต่อปริมาณผลที่ได้และสมบัติของน้ำมันชีวภาพ, วิศวกรรมศาสตรบัณฑิต สาขาวิชาวิศวกรรมเครื่องกล. 2558, มหาวิทยาลัยมหาสารคาม.
134. นิกรศิลป์ บุญสมบัติ, ผลของตัวเร่งปฏิกิริยาในกระบวนการไพโรไลซิสแบบเร็วของเห้งม้นสำหรับใช้ในเครื่องปฏิกรณ์แบบตกอิสระต่อปริมาณผลได้และสมบัติของผลิตภัณฑ์, ปริญญาวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิชาวิศวกรรมเครื่องกล. 2560, มหาวิทยาลัยมหาสารคาม.

135. Hinkle, D.E., W. Wiersma, and S.G. Jurs, *Applied statistics for the behavioral sciences*. 2003, Houghton Mifflin ; [Hi Marketing] (distributor) Boston, Mass., [London]: Boston, Mass., [London].
136. Fahim, M.A., T.A. Al-Sahhaf, and A. Elkilani, *Fundamentals of petroleum refining*. 2009: Elsevier.
137. Nurul Islam, M., R. Zailani, and F. Nasir Ani, *Pyrolytic oil from fluidised bed pyrolysis of oil palm shell and its characterisation*. *Renewable Energy*, 1999. 17(1): p. 73-84.
138. Lievens, C., et al., *An FT-IR spectroscopic study of carbonyl functionalities in bio-oils*. *Fuel*, 2011. 90(11): p. 3417-3423.
139. Lievens, C., et al., *FT-IR carbonyl bands of bio-oils: Importance of water*. *Fuel*, 2013. 112: p. 596-598.
140. He, M., et al., *Yield and properties of bio-oil from the pyrolysis of mallee leaves in a fluidised-bed reactor*. *Fuel*, 2012. 102: p. 506-513.
141. Zhang, C., S. Li, and S. Bao, *Sustainable Synthesis of ZSM-5 Zeolite from Rice Husk Ash Without Addition of Solvents*. *Waste and Biomass Valorization*, 2019. 10(10): p. 2825-2835.
142. Pérez-Page, M., et al., *Gas adsorption properties of ZSM-5 zeolites heated to extreme temperatures*. *Ceramics International*, 2016. 42(14): p. 15423-15431.
143. Ali, I., et al., *Synthesis and characterization of composite catalysts Cr/ZSM-5 and their effects toward photocatalytic degradation of p-nitrophenol*. *Arabian Journal of Chemistry*, 2017. 10: p. S2106-S2114.
144. Caldeira, V.P.S., et al., *USE OF A LOW-COST TEMPLATE-FREE ZSM-5 FOR ATMOSPHERIC PETROLEUM RESIDUE PYROLYSIS*. *Química Nova*, 2016. 39.
145. van Koningsveld, H., J.C. Jansen, and H. van Bekkum, *The monoclinic framework structure of zeolite H-ZSM-5. Comparison with the orthorhombic framework of as-synthesized ZSM-5*. *Zeolites*, 1990. 10(4): p. 235-242.
146. Kim, Y.T., K.-D. Jung, and E.D. Park, *Gas-phase dehydration of glycerol over ZSM-5 catalysts*. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2010. 131(1): p. 28-36.

147. Paasikallio, V., et al., *Short Vapour Residence Time Catalytic Pyrolysis of Spruce Sawdust in a Bubbling Fluidized-Bed Reactor with HZSM-5 Catalysts*. Topics in Catalysis, 2013. 56(9): p. 800-812.
148. Ding, C., et al., *Characterization and catalytic alkylation of hydrothermally dealuminated nanoscale ZSM-5 zeolite catalyst*. Catalysis Communications, 2008. 9(4): p. 487-493.
149. Carlson, T.R., et al., *Production of green aromatics and olefins by catalytic fast pyrolysis of wood sawdust*. Energy & Environmental Science, 2011. 4(1): p. 145-161.



ประวัติผู้เขียน

ชื่อ	นายสถาพร สอนสุภาพ
วันเกิด	วันที่ 20 เดือนกรกฎาคม พ.ศ. 2536
สถานที่เกิด	อำเภอเอราวัณ จังหวัดเลย
สถานที่อยู่ปัจจุบัน	บ้านเลขที่ 12 หมู่ 13 บ้านโนนถาวร ตำบลเอราวัณ อำเภอเอราวัณ จังหวัดเลย รหัสไปรษณีย์ 42220
ประวัติการศึกษา	พ.ศ. 2555 มัธยมศึกษาปีที่ 6 โรงเรียนเอราวัณวิทยาคม ตำบลเอราวัณ อำเภอเอราวัณ จังหวัดเลย พ.ศ. 2559 ปริญญาวิศวกรรมศาสตรบัณฑิต (วศ.บ.) สาขา วิศวกรรมเครื่องกล มหาวิทยาลัยมหาสารคาม พ.ศ. 2561 ปริญญาวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต (วศ.ม.) สาขา วิศวกรรมเครื่องกล มหาวิทยาลัยมหาสารคาม พ.ศ. 2566 ปริญญาปรัชญาดุษฎีบัณฑิต (ปร.ด.) สาขาวิศวกรรมเครื่องกล มหาวิทยาลัยมหาสารคาม

พูน ปณ ภัโต ชีเว