

การปรับปรุงคุณภาพน้ำมันไพโรไลซิสจากถั่วเหลืองโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา
โลหะบนแกมมาอะลูมินา

UPGRADING OF PYROLYSIS OIL FROM SOYBEAN USING
 γ -ALUMINA-SUPPORTED METAL CATALYSTS



ณัฐวุฒิ รอดทุกข์

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตร
ปริญญาวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิชาวิศวกรรมเคมี
คณะวิศวกรรมศาสตร์
มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลธัญบุรี
ปีการศึกษา 2563
ลิขสิทธิ์ของมหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลธัญบุรี

การปรับปรุงคุณภาพน้ำมันไฟโรไลซิสจากถั่วเหลืองโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา
โลหะบนแกมมาอะลูมินา

ณัฐวุฒิ รอดทุกข์

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตร
ปริญญาวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิชาวิศวกรรมเคมี
คณะวิศวกรรมศาสตร์
มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลธัญบุรี
ปีการศึกษา 2563
ลิขสิทธิ์ของมหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลธัญบุรี

วิทยานิพนธ์ฉบับนี้เป็นงานวิจัยที่เกิดจากการค้นคว้าและวิจัย ขณะที่ข้าพเจ้าศึกษาอยู่ในคณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลธัญบุรี ดังนั้นงานวิจัยในวิทยานิพนธ์ฉบับนี้ถือเป็นลิขสิทธิ์ของมหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลธัญบุรี และข้อความต่าง ๆ ในวิทยานิพนธ์ฉบับนี้ข้าพเจ้าขอรับรองว่าไม่มีการคัดลอกหรือนำงานวิจัยของผู้อื่นมานำเสนอในชื่อของข้าพเจ้า


This thesis consists of research materials conducted at the Faculty of Engineering, Rajamangala University of Technology Thanyaburi and hence the copyright owner. I hereby certify that the thesis does not contain any forms of plagiarism.





.....อภิรักษ์ รอดทุกข์.....
(นายณัฐวุฒิ รอดทุกข์)


หัวข้อวิทยานิพนธ์ การปรับปรุงคุณภาพน้ำมันไพโรไลซิสจากถั่วเหลืองโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา
โลหะบนแกมมาอะลูมินา
Upgrading of Pyrolysis Oil from Soybean using γ -Alumina-Supported
Metal Catalysts
ชื่อ - นามสกุล นายณัฐวุฒิ รอดทุกข์
สาขาวิชา วิศวกรรมเคมี
อาจารย์ที่ปรึกษา ผู้ช่วยศาสตราจารย์ศศิริดี จันทลี, วศ.ด.
ปีการศึกษา 2563

คณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์


..... ประธานกรรมการ
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ชัยภพ ศิระวรกุล, วศ.ด.)


..... กรรมการ
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์เอกราชชัย ไชยชนะ, วศ.ด.)


..... กรรมการ
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์วีรินทร์ดา อ่วมานะ, วศ.ด.)


..... กรรมการ
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ศศิริดี จันทลี, วศ.ด.)

คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลธัญบุรี อนุมัติวิทยานิพนธ์ฉบับนี้เป็น
ส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรบัณฑิต

..... คณบดีคณะวิศวกรรมศาสตร์
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ศิวกร อ่างทอง, Ph.D.)
วันที่ 21 เดือน พฤษภาคม พ.ศ. 2564

| | |
|-------------------|--|
| หัวข้อวิทยานิพนธ์ | การปรับปรุงคุณภาพน้ำมันไพโรไลซิสจากถั่วเหลือง โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะบนแกมมาอะลูมินา |
| ชื่อ - นามสกุล | นายณัฐภูมิ รอดทุกข์ |
| สาขาวิชา | วิศวกรรมเคมี |
| อาจารย์ที่ปรึกษา | ผู้ช่วยศาสตราจารย์ศศิธรดี จันทสี, วศ.ด. |
| ปีการศึกษา | 2563 |

บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้มีวัตถุประสงค์เพื่อศึกษาการปรับปรุงคุณภาพน้ำมันไพโรไลซิสจากถั่วเหลืองผ่านปฏิกิริยาไฮโดรดีออกซิเจนชันโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะบนแกมมาอะลูมินา

น้ำมันไพโรไลซิสถูกผลิตจากการคาร์บอนไนเซชันถั่วเหลืองที่อุณหภูมิ 450 องศาเซลเซียส น้ำมันที่ได้ประกอบไปด้วยสองวัฏภาค ได้แก่ วัฏภาคน้ำ และวัฏภาคอินทรีย์ เฉพาะน้ำมันไพโรไลซิสวัฏภาคอินทรีย์ที่ถูกเลือกนำมาใช้ในงานวิจัยนี้ เนื่องจากมีร้อยละผลได้ที่สูงกว่าและมีคุณสมบัติที่ดีกว่าวัฏภาคน้ำ แต่อย่างไรก็ตามน้ำมันไพโรไลซิสวัฏภาคอินทรีย์ยังคงมีค่าความร้อนสูงที่ค่อนข้างต่ำเพราะมีปริมาณออกซิเจนในน้ำมันเป็นจำนวนมาก ดังนั้นการกำจัดสารที่มีออกซิเจนเป็นองค์ประกอบในน้ำมันไพโรไลซิสจากชีวมวลก่อนนำไปใช้เป็นเชื้อเพลิงจึงเป็นสิ่งจำเป็น ปฏิกิริยาไฮโดรดีออกซิเจนชันเป็นเทคนิคหนึ่งที่น่าสนใจสำหรับใช้กำจัดออกซิเจนในน้ำมันไพโรไลซิส ในงานวิจัยนี้ปฏิกิริยาไฮโดรดีออกซิเจนชันถูกดำเนินการในเครื่องปฏิกรณ์ความดันสูงภายใต้ความดันไฮโดรเจนที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้สำหรับปฏิกิริยานี้ คือ $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$ และ $\text{Ni-Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ซึ่งเตรียมด้วยวิธีเอ็บซูป ศึกษาปัจจัยต่าง ๆ ที่มีผลต่อการปรับปรุงคุณภาพน้ำมันไพโรไลซิส ได้แก่ ชนิดและปริมาณของโลหะที่เติมลงบนอะลูมินา อัตราส่วนโลหะนิกเกิลต่อโคบอลต์ ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา และเวลาในการทำปฏิกิริยา เครื่องวิเคราะห์ CNHS/O ถูกนำมาใช้สำหรับวัดปริมาณคาร์บอน ไฮโดรเจน และออกซิเจนในน้ำมันไพโรไลซิส ซึ่งเป็นปัจจัยสำคัญที่มีผลต่อค่าความร้อนสูงของน้ำมัน เมื่อเปรียบเทียบกับน้ำมันไพโรไลซิสก่อนการปรับปรุงพบว่าน้ำมันไพโรไลซิสหลังผ่านปฏิกิริยาไฮโดรดีออกซิเจนชันโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาทุกชนิดมีคุณภาพดีขึ้นโดยมีปริมาณออกซิเจนลดลงและมีปริมาณคาร์บอนเพิ่มขึ้น ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลบนแกมมาอะลูมินามีประสิทธิภาพที่ดีกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์บนแกมมาอะลูมินา สำหรับการปรับปรุงค่าความร้อนสูงของน้ำมันไพโรไลซิส ตัวเร่งปฏิกิริยาหนึ่งเปอร์เซ็นต์นิกเกิลบนอะลูมินาผลิตน้ำมันไพโรไลซิสที่มีปริมาณออกซิเจนต่ำที่สุดส่งผลให้มีค่าความร้อนสูงของน้ำมันมากที่สุด

ถึง 37.27 เมกะจูล/กิโลกรัม นอกจากนี้การเพิ่มปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาสามารถลดปริมาณของออกซิเจนในน้ำมันไพโรไลซิสได้มากขึ้น

ดังนั้น งานวิจัยนี้ได้นำเสนอผลการทดลองที่น่าสนใจเกี่ยวกับการลดปริมาณออกซิเจนและการเพิ่มปริมาณคาร์บอนในน้ำมันไพโรไลซิสจากถั่วเหลืองผ่านปฏิกิริยาไฮโดรต็อกซิเจนชันโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะบนแกมมาอะลูมินา ซึ่งสามารถใช้เป็นแนวทางในการพัฒนาการผลิตน้ำมันไพโรไลซิสจากชีวมวลที่มีคุณภาพสูงต่อไป

คำสำคัญ: ไฮโดรต็อกซิเจนชัน น้ำมันไพโรไลซิส ถั่วเหลือง ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะ แกมมาอะลูมินา



| | |
|-----------------------|--|
| Thesis Title | Upgrading of Pyrolysis Oil from Soybean using γ -Alumina-Supported Metal Catalysts |
| Name – Surname | Mr. Nattawut Rodtuk |
| Program | Chemical Engineering |
| Thesis Advisor | Assistant Professor Sasiradee Jantasee, D.Eng |
| Academic Year | 2020 |

ABSTRACT

This research aims to upgrade the pyrolysis oil from the soybean through the hydrodeoxygenation using γ -alumina-supported metal catalysts.

The pyrolysis oil was produced by the carbonization of soybean at 450 °C. The obtained oil consisted of two liquid phases: aqueous phase and organic phase. Only the organic phase of the pyrolysis oil was selected in this study because it had a higher yield and better properties. However, its higher heating value was still low as it contained plenty of oxygen content. Thus, the removal of oxygenated compounds in biomass-derived pyrolysis oil before using as fuel was necessary. The hydrodeoxygenation is one of the attractive upgrading techniques to remove oxygen presenting in the pyrolysis oil. In this study, the hydrodeoxygenation was carried out in an autoclave under pressure of hydrogen at 300 °C. The catalysts used in this reaction were Ni/Al₂O₃, Co/Al₂O₃ and Ni-Co/Al₂O₃ prepared by an incipient wetness impregnation method. Various factors affecting the pyrolysis oil upgrading were investigated, e.g. type and quantity of metal doping on alumina, ratio of nickel and cobalt metal, amount of catalyst, and reaction time. The CNHS/O analyzer was used to characterize carbon, hydrogen, and oxygen content in pyrolysis oil, which strongly influenced its higher heating value. The pyrolysis oil after hydrodeoxygenation with all catalysts had a high quality with lower oxygen and higher carbon contents when compared to the oil before upgrading. The γ -alumina-supported nickel catalyst showed greater efficiency than the γ -alumina-supported cobalt catalyst for the improvement of high heating value of the pyrolysis oil. The catalyst having one percent of nickel on alumina produced the pyrolysis oil with the

lowest oxygen content resulting in the highest heating value of 37.27 MJ/kg. Moreover, increasing the amount of catalyst could reduce more oxygen content in the pyrolysis oil.

Therefore, this study presents interesting results involving the reduction of oxygen content and the enhancement of carbon content in the pyrolysis oil from soybean through the hydrodeoxygenation using γ -alumina-supported metal catalysts, which can be a further development guideline for producing high quality of biomass-derived pyrolysis oil.

Keywords: hydrodeoxygenation, pyrolysis oil, soybean, metal catalyst, γ -Alumina



กิตติกรรมประกาศ

วิทยานิพนธ์ฉบับนี้สำเร็จได้ด้วยความเมตตากรุณาอย่างสูงจาก ผศ.ดร.ศศิธรดี จันทสี อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ ผศ.ดร.ชัยภพ ศิระวรกุล ประธานกรรมการสอบ ผศ.ดร.เอกราชชัย ไชยชนะ และ ผศ.ดร.วีรินทร์ดา อัมมานะ กรรมการสอบ ที่กรุณาให้คำแนะนำและคำปรึกษาตลอดจนให้ความช่วยเหลือแก้ไขข้อบกพร่องต่าง ๆ เพื่อให้วิทยานิพนธ์ฉบับนี้สมบูรณ์ ซึ่งผู้วิจัย ขอกราบขอบพระคุณเป็นอย่างสูงไว้ ณ โอกาสนี้

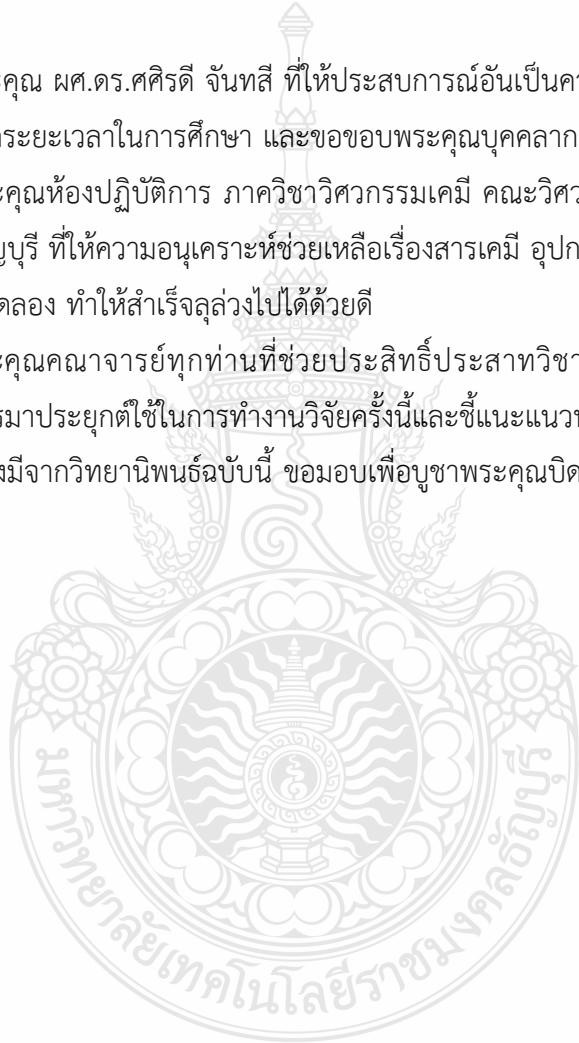
ขอขอบพระคุณ ผศ.ดร.ศศิธรดี จันทสี ที่ให้ประสบการณ์อันเป็นความรู้ที่ยิ่งใหญ่ ให้คำแนะนำรวมทั้งคำปรึกษาตลอดระยะเวลาในการศึกษา และขอขอบพระคุณบุคคลากรและหน่วยงานดังต่อไปนี้

ขอขอบพระคุณห้องปฏิบัติการ ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลธัญบุรี ที่ให้ความอนุเคราะห์ช่วยเหลือเรื่องสารเคมี อุปกรณ์ต่าง ๆ และอำนวยความสะดวกในการทำทดลอง ทำให้สำเร็จลุล่วงไปได้ด้วยดี

ขอขอบพระคุณคณาจารย์ทุกท่านที่ช่วยประสิทธิ์ประสาทวิชาความรู้ ปมเพาะจนผู้วิจัยสามารถนำเอาหลักการมาประยุกต์ใช้ในการทำงานวิจัยครั้งนี้และชี้แนะแนวทางในการทำงานวิจัย

คุณค่าอันพึงมีจากวิทยานิพนธ์ฉบับนี้ ขอมอบเพื่อบูชาพระคุณบิดา มารดา ครู อาจารย์และผู้มีพระคุณทุกท่าน

ณัฐวุฒิ รอดทุกข์



สารบัญ

| | หน้า |
|--|------|
| บทคัดย่อภาษาไทย..... | (3) |
| บทคัดย่อภาษาอังกฤษ..... | (5) |
| กิตติกรรมประกาศ..... | (7) |
| สารบัญ..... | (8) |
| สารบัญตาราง..... | (10) |
| สารบัญรูป..... | (12) |
| บทที่ 1 บทนำ..... | 13 |
| 1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา..... | 13 |
| 1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย..... | 15 |
| 1.3 ขอบเขตของการวิจัย..... | 16 |
| 1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ..... | 16 |
| 1.5 วิธีการวิจัย..... | 17 |
| บทที่ 2 ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง..... | 21 |
| 2.1 กระบวนการไฟโรไลซิส..... | 21 |
| 2.1.1 ประเภทของกระบวนการไฟโรไลซิส..... | 21 |
| 2.1.2 ผลิตภัณฑ์และการนำไปใช้ประโยชน์..... | 24 |
| 2.2 ชีวมวล..... | 26 |
| 2.2.1 ความหมายของชีวมวล..... | 26 |
| 2.2.2 องค์ประกอบของชีวมวล..... | 27 |
| 2.2.3 การเปลี่ยนรูปชีวมวลเป็นพลังงาน..... | 28 |
| 2.3 ไบโอบอยล์..... | 29 |
| 2.3.1 ลักษณะทางกายภาพของไบโอบอยล์..... | 29 |
| 2.3.2 องค์ประกอบของไบโอบอยล์..... | 31 |
| 2.3.3 การปรับปรุงคุณภาพไบโอบอยล์..... | 32 |
| 2.4 ตัวเร่งปฏิกิริยา..... | 34 |
| 2.4.1 อะลูมิเนียม ออกไซด์..... | 34 |
| 2.4.2 ซีโอไลต์..... | 35 |

สารบัญ (ต่อ)

| | หน้า |
|---|------|
| 2.5 น้ำมันดีเซล..... | 37 |
| 2.5.1 คุณสมบัติ..... | 37 |
| 2.6 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง..... | 39 |
| บทที่ 3 วิธีดำเนินการวิจัย..... | 42 |
| 3.1 วัตถุประสงค์และสารเคมี..... | 42 |
| 3.2 อุปกรณ์และเครื่องมือ..... | 43 |
| 3.3 ขั้นตอนการดำเนินการวิจัย..... | 43 |
| 3.3.1 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา..... | 43 |
| 3.3.2 วิธีการทดลองกระบวนการไพโรไลซิส..... | 43 |
| 3.3.3 การปรับปรุงคุณภาพน้ำมันไพโรไลซิส..... | 44 |
| 3.3.4 การทดสอบคุณสมบัติต่าง ๆ ของตัวเร่งปฏิกิริยาและน้ำมันไพโรไลซิส..... | 44 |
| บทที่ 4 ผลการวิจัยและอภิปรายผล..... | 46 |
| 4.1 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา..... | 46 |
| 4.2 กระบวนการไพโรไลซิส..... | 49 |
| 4.3 การปรับปรุงคุณภาพน้ำมันไพโรไลซิส..... | 51 |
| 4.3.1 ผลของปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา..... | 51 |
| 4.3.2 ผลของปริมาณและชนิดของโลหะ..... | 55 |
| 4.3.3 ผลของไบเมทลลิก..... | 58 |
| 4.3.4 ผลของเวลาในการเกิดปฏิกิริยา..... | 62 |
| บทที่ 5 สรุปผลการทดลองและข้อเสนอแนะ..... | 66 |
| บรรณานุกรม..... | 68 |
| ภาคผนวก..... | 74 |
| ภาคผนวก ก ผลการวิเคราะห์ธาตุคาร์บอน ไฮโดรเจน ไนโตรเจน และออกซิเจนใน น้ำมันไพโรไลซิส..... | 75 |
| ภาคผนวก ข การเผยแพร่ผลงาน..... | 97 |
| ประวัติผู้เขียน..... | 105 |

สารบัญตาราง

| | หน้า |
|---------------|---|
| ตารางที่ 2.1 | สารเคมีบางชนิดที่พบในน้ำมันชีวภาพ..... 23 |
| ตารางที่ 2.2 | สมบัติทั่วไปของไบโอดีเซล..... 30 |
| ตารางที่ 2.3 | สมบัติของน้ำมันดีเซล..... 38 |
| ตารางที่ 4.1 | ร้อยละผลได้จากกระบวนการไพโรไลซิสที่ได้จากถั่วเหลือง..... 50 |
| ตารางที่ 4.2 | ร้อยละผลได้ของน้ำมันไพโรไลซิสทั้งสองวิธภาคที่ได้จากถั่วเหลือง..... 50 |
| ตารางที่ 4.3 | องค์ประกอบธาตุต่าง ๆ ของน้ำมันไพโรไลซิสที่ได้จากถั่วเหลือง ก่อนการปรับปรุงด้วยปฏิกิริยาไฮโดรดีออกซิจีเนชัน..... 51 |
| ตารางที่ 4.4 | องค์ประกอบธาตุต่าง ๆ ของน้ำมันไพโรไลซิสหลังการปรับปรุงด้วยปฏิกิริยาไฮโดรดีออกซิจีเนชันโดยการศึกษาชนิดและปริมาณของโลหะ..... 52 |
| ตารางที่ 4.5 | การวิเคราะห์เชิงปริมาณของสารประกอบในน้ำมันไพโรไลซิสโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีปริมาณและชนิดของโลหะต่างกันด้วยเครื่อง GC-MS..... 54 |
| ตารางที่ 4.6 | การวิเคราะห์กลุ่มสารประกอบไฮโดรคาร์บอนในน้ำมันไพโรไลซิสโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีปริมาณและชนิดของโลหะต่างกัน..... 55 |
| ตารางที่ 4.7 | องค์ประกอบธาตุต่าง ๆ ของน้ำมันไพโรไลซิสหลังการปรับปรุงด้วยปฏิกิริยาไฮโดรดีออกซิจีเนชัน โดยการศึกษาอัตราส่วนโลหะนิกเกิลต่อโคบอลต์..... 56 |
| ตารางที่ 4.8 | การวิเคราะห์เชิงปริมาณของสารประกอบในน้ำมันไพโรไลซิสโดยการศึกษาอัตราส่วนโลหะนิกเกิลต่อโคบอลต์ ด้วยเครื่อง GC-MS..... 57 |
| ตารางที่ 4.9 | การวิเคราะห์กลุ่มสารประกอบไฮโดรคาร์บอนในน้ำมันไพโรไลซิสโดยการศึกษาอัตราส่วนโลหะนิกเกิลต่อโคบอลต์..... 58 |
| ตารางที่ 4.10 | องค์ประกอบธาตุต่าง ๆ ของน้ำมันไพโรไลซิสหลังการปรับปรุงด้วยปฏิกิริยาไฮโดรดีออกซิจีเนชัน โดยการศึกษาตัวเร่งปฏิกิริยาที่ปริมาณต่าง ๆ..... 60 |
| ตารางที่ 4.11 | การวิเคราะห์เชิงปริมาณของสารประกอบในน้ำมันไพโรไลซิสก่อนและหลังผ่านปฏิกิริยาไฮโดรดีออกซิจีเนชันโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิด Ni/Al ₂ O ₃ ที่ปริมาณร้อยละ 2.5 โดยน้ำหนัก ด้วยเครื่อง GC-MS..... 61 |

สารบัญตาราง (ต่อ)

| | หน้า |
|---|------|
| ตารางที่ 4.12 การวิเคราะห์กลุ่มสารประกอบไฮโดรคาร์บอนในน้ำมันไพโรไลซิสก่อนและ หลังผ่านปฏิกิริยาไฮโดรดีออกซิเจนชั้นโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิด $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ที่ปริมาณร้อยละ 2.5 โดยน้ำหนัก..... | 62 |
| ตารางที่ 4.13 องค์ประกอบธาตุต่าง ๆ ของน้ำมันไพโรไลซิสหลังการปรับปรุงด้วยปฏิกิริยา ไฮโดรดีออกซิเจนชั้น โดยการศึกษาเวลาในการเกิดปฏิกิริยา..... | 63 |
| ตารางที่ 4.14 การวิเคราะห์เชิงปริมาณของสารประกอบในน้ำมันไพโรไลซิสที่เวลาในการ เกิดปฏิกิริยาต่าง ๆ ด้วยเครื่อง GC-MS..... | 64 |
| ตารางที่ 4.15 การวิเคราะห์กลุ่มสารประกอบไฮโดรคาร์บอนในน้ำมันไพโรไลซิสที่เวลาใน การเกิดปฏิกิริยาต่าง ๆ..... | 65 |



สารบัญรูป

| | | หน้า |
|------------|---|------|
| รูปที่ 2.1 | กระบวนการไฟโรไลซิสแบบเร็ว..... | 24 |
| รูปที่ 2.2 | ผลิตภัณฑ์จากกระบวนการไฟโรไลซิสและการนำไปใช้ประโยชน์..... | 24 |
| รูปที่ 2.3 | ตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมินา..... | 34 |
| รูปที่ 2.4 | โครงสร้างผลึกของซีโอไลต์ที่มีสมบัติในการแลกเปลี่ยนไอออน..... | 36 |
| รูปที่ 3.1 | ถั่วเหลือง..... | 42 |
| รูปที่ 3.2 | ชุดอุปกรณ์ไฟโรไลซิส..... | 44 |
| รูปที่ 4.1 | รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของตัวเร่งปฏิกิริยาชนิด $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ที่ปริมาณโลหะร้อยละ 1 5 และ 10 โดยน้ำหนัก..... | 47 |
| รูปที่ 4.2 | กรรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของตัวเร่งปฏิกิริยาชนิด $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ที่ปริมาณโลหะร้อยละ 1 5 และ 10 โดยน้ำหนัก..... | 48 |
| รูปที่ 4.3 | รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของตัวเร่งปฏิกิริยาชนิด $\text{Ni-Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ที่อัตราส่วน 2:1 1:1 และ 1:2..... | 49 |
| รูปที่ 4.4 | กลไกการเกิดปฏิกิริยาไฮโดรต็อกซิเจนชันของแอลกอฮอล์และฟินอล..... | 59 |



บทที่ 1

บทนำ

1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา

ปัญหาสิ่งแวดล้อมและการขาดแคลนพลังงานที่ได้จากฟอสซิลในอนาคตที่อาจเกิดขึ้น อีกทั้งกระบวนการการเปลี่ยนรูปเชื้อเพลิงฟอสซิลเป็นพลังงานยังเป็นการปลดปล่อยแก๊สเรือนกระจก ประกอบด้วยแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์เป็นแก๊สหลัก [1] ดังนั้นทั่วโลกจึงมีความพยายามในการค้นคว้าหาแหล่งพลังงานทางเลือกใหม่ เช่น พลังงานลม พลังงานแสงอาทิตย์ และพลังงานจากชีวมวล เป็นต้น เพื่อใช้เป็นแหล่งพลังงานในอนาคต ชีวมวลถือว่าเป็นทางเลือกหนึ่งที่น่าสนใจ เนื่องจากมีปริมาณมากมายทั่วโลกและถือว่าเป็นแหล่งพลังงานทดแทน ถึงแม้ว่ามีความซับซ้อนที่เกี่ยวข้องกับชีวมวลเป็นการนำไปผลิตเป็นเชื้อเพลิงชีวภาพ แต่การใช้ชีวมวลก็เพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็ว อุตสาหกรรมหลายแห่งทำการผลิตเชื้อเพลิงชีวภาพครั้งแรกจากน้ำตาลและแป้ง ซึ่งเชื้อเพลิงที่ได้เรียกว่าไบโอเอทานอลและรวมไปถึงการผลิตเชื้อเพลิงไบโอดีเซลโดยผลิตได้จากจากเมล็ดเรพชิตและทานตะวัน ฯลฯ [2] ต่อมาการวิจัยจึงมุ่งเน้นไปที่เชื้อเพลิงชีวภาพรุ่นที่สอง โดยเฉพาะอย่างยิ่งเชื้อเพลิงที่ได้มาจากทรัพยากรชีวมวลที่ (เป็นวัตถุดิบเหลือทิ้ง) เช่น ไม้ รวมถึงเศษไม้ฟาง ชีวมวลสัตว์น้ำ กากอุตสาหกรรม เช่น ชานอ้อย กากกาแฟ หรือกากถั่วเหลือง เป็นต้น [3] สำหรับในประเทศที่ประชาชนมีอาชีพหลักเป็นเกษตรกรพบว่าพลังงานจากชีวมวลเป็นแหล่งพลังงานทางเลือกที่น่าสนใจ เนื่องจากชีวมวลสามารถปลูกขึ้นได้ในปริมาณมาก ราคาถูก เป็นกากเหลือใช้จากการเกษตร นอกจากนี้การเลือกใช้ชีวมวลเป็นแหล่งพลังงานทางเลือกนั้นยังทำให้การปลดปล่อยคาร์บอนไดออกไซด์ลดลง ซึ่งช่วยลดปัจจัยของการเกิดภาวะโลกร้อน อีกทั้งสามารถแปรรูปเป็นพลังงานเชื้อเพลิงได้ด้วยกระบวนการต่าง ๆ ได้แก่ กระบวนการหมักเพื่อให้ได้แอลกอฮอล์ กระบวนการเผาไหม้ เพื่อผลิตกระแสไฟฟ้า กระบวนการผลิตไบโอดีเซลและกระบวนการไพโรไลซิส ซึ่งเป็นกระบวนการแปรรูปชีวมวลให้เป็นเชื้อเพลิงเหลวที่กำลังเป็นที่ได้รับความสนใจเป็นอย่างมากในขณะนี้ [4] กระบวนการไพโรไลซิสเป็นเทคโนโลยีชนิดหนึ่งที่จัดอยู่ในกระบวนการทางเคมีความร้อน โดยเปลี่ยนวัตถุดิบที่อยู่ในสถานะของแข็งให้กลายเป็นเชื้อเพลิงที่มีค่าความร้อนสูงขึ้น กระบวนการไพโรไลซิสมีจุดเด่นคือ สามารถเปลี่ยนของเหลือทิ้งหรือขยะชนิดที่มีคาร์บอนและไฮโดรเจนเป็นองค์ประกอบในสถานะของแข็งให้อยู่ในรูปเชื้อเพลิงในสถานะของเหลวได้ [5] โดยผลิตภัณฑ์เหลวที่ได้จากไพโรไลซิสของชีวมวลสามารถเรียกอีกชื่อได้ว่า “ไบโอออยล์ (Bio-oil)” [6]

การนำไบโอออยล์ที่ได้จากไพโรไลซิสชีวมวลมาใช้เป็นเชื้อเพลิงโดยตรงกับเครื่องยนต์ยังคงมีข้อจำกัด เนื่องจากสารประกอบออกซิเจน (oxygenated compounds) ที่อยู่ในไบโอออยล์ ซึ่งเกิดขึ้นจากการสลายตัวของสายโซ่พอลิเมอร์ และการแตกหักของโมเลกุลของเซลลูโลส (cellulose) เฮมิเซลลูโลส (hemicelluloses) และลิกนิน (lignin) ในชีวมวลระหว่างการไพโรไลซิส โดยทั่วไปสามารถพบสารประกอบออกซิเจนร้อยละ 35-40 โดยน้ำหนักในไบโอออยล์ในหลายรูปแบบ เช่น คีโตน อัลดีไฮด์ แอลกอฮอล์ กรดอินทรีย์ และฟีนอล [7] สารประกอบออกซิเจนเหล่านี้ส่งผลให้ไบโอออยล์มีค่าความร้อนต่ำ มีฤทธิ์กัดกร่อน ไม่มีเสถียรภาพ จึงส่งผลให้ไบโอออยล์มีความหนืดสูงระหว่างการจัดเก็บ มีนักวิจัยต้องการแก้ไขปัญหานี้โดยทำการศึกษาระบวนการไพโรไลซิสร่วมระหว่างชีวมวลกับพลาสติก [8, 9] แต่คุณสมบัติต่าง ๆ ก็ยังไม่ดีเท่าที่ควร ปริมาณของสารประกอบอินทรีย์ที่หลากหลายของน้ำมันจากกระบวนการไพโรไลซิส ส่งผลให้มีการนำน้ำมันที่ผลิตได้ไปใช้เป็นเชื้อเพลิงในรถยนต์ทดแทนเชื้อเพลิงจากปิโตรเลียม โดยผ่านการปรับปรุงคุณภาพของน้ำมันให้มีคุณสมบัติที่เหมาะสมกับการใช้งานในแต่ละประเภท การปรับปรุงคุณภาพน้ำมันเป็นการทำให้น้ำมันกลายเป็นผลิตภัณฑ์ที่มีมูลค่ามากขึ้น โดยการเปลี่ยนคุณสมบัติบางประการของน้ำมันให้มีคุณสมบัติใกล้เคียงกับน้ำมันจากเชื้อเพลิงปิโตรเลียม เช่น ลดความหนืด ปรับปรุงคุณสมบัติด้านความเป็นกรด ลดปริมาณออกซิเจน เป็นต้น วิธีการปรับปรุงคุณภาพของน้ำมันมี 6 วิธี [10] ได้แก่ Dilution and solubilization, Stabilizing oil, Hot gas filtration, Catalytic hydrodeoxygenation, Catalytic pyrolysis และ Aqueous phase fermentation ในงานวิจัยนี้สนใจศึกษาการปรับปรุงคุณภาพน้ำมันไพโรไลซิสโดยวิธีไฮโดรดีออกซิเจนชันเชิงเร่งปฏิกิริยา (Catalytic hydrodeoxygenation, HDO) เพื่อลดปริมาณสารประกอบออกซิเจนออกจากน้ำมันไพโรไลซิส โดยทั่วไปตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้สำหรับปฏิกิริยานี้ ได้แก่ ตัวเร่งปฏิกิริยาตระกูลโลหะ เช่น นิกเกิล (Nickel, Ni) นิกเกิล-โม ลิบดีนัม (Nickel-molybdenum, NiMo) [11] แพลเลเดียม (Palladium, Pd) [12] โคบอลต์-โมลิบดีนัมซัลไฟด์ (Cobalt molybdenum sulphide, CoMoS) [13] และแพลทินัม (Platinum, Pt) [6] เป็นต้น สำหรับงานวิจัยก่อนหน้านี้ [6] ได้ศึกษาดีออกซิเจนชันเชิงเร่งปฏิกิริยาด้วยโลหะแพลทินัมและนิกเกิล พบว่าสามารถกำจัดออกซิเจนออกจากน้ำมันไพโรไลซิสสังเคราะห์ผ่านกระบวนการรีฟอร์มมิงในส่วนที่เกี่ยวข้องกับน้ำ ซึ่งสามารถกำจัดโมเลกุลของสารประกอบออกซิเจนในรูปของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์และน้ำ โดยการสลายพันธะระหว่างคาร์บอนกับคาร์บอน (C-C) คาร์บอนกับไฮโดรเจน (C-H) และออกซิเจนกับไฮโดรเจน (O-H) เพื่อลดความซับซ้อนในการศึกษาเมื่อเปรียบเทียบกับโมเลกุลสารประกอบออกซิเจนในไบโอออยล์จริงที่ได้จากการไพโรไลซิสของชีวมวล ในงานวิจัยนี้ได้ใช้ไบโอออยล์สังเคราะห์ที่ประกอบไปด้วยสารประกอบออกซิเจนที่พบได้ในไบโอออยล์ที่ยังไม่ได้ผ่านกระบวนการปรับปรุงคุณภาพ นอกจากนี้ งานวิจัยก่อนหน้านี้ [14] ได้ทำการศึกษากิจกรรมผลทางเศรษฐศาสตร์ของการผลิตน้ำมันสังเคราะห์จากชีวมวลแบ่งได้เป็น 3 แนวทางหลัก ๆ ซึ่งได้แก่ กระบวนการไพโรไลซิสแบบเร็ว (Fast pyrolysis)

กระบวนการไพโรไลซิสแบบเร็วเชิงเร่งปฏิกิริยา (Catalytic fast pyrolysis) และกระบวนการไพโรไลซิสแบบเร็วตามด้วยกระบวนการปรับปรุงคุณสมบัติของน้ำมันที่ได้ (Upgrading) พบว่ากระบวนการไพโรไลซิสแบบเร็วตามด้วยกระบวนการ Upgrading มีต้นทุนการลงทุนที่ต่ำที่สุด โดยโครงการคุ้มค่าต่อการลงทุนเนื่องจากให้อัตราผลตอบแทนภายในร้อยละ 10.5 แต่ระยะเวลาคืนทุนของโครงการคือ 13 ปี ซึ่งค่อนข้างยาวนาน เนื่องจากต้นทุนการลงทุนที่สูงในส่วนของกระบวนการ Upgrading แต่ถึงกระนั้นก็ดี เพราะราคาน้ำมันเชื้อเพลิงสังเคราะห์ที่ผลิตได้คือ 28 บาท/ลิตร ซึ่งมีค่าต่ำกว่าราคาน้ำมันเบนซินในท้องตลาดปัจจุบัน

ดังนั้น ในงานวิจัยนี้จึงมุ่งเน้นที่จะปรับปรุงคุณสมบัติน้ำมันไพโรไลซิสจากชีวมวล ผ่านปฏิกิริยาไฮโดรตีด็อกซิเจนชั้นเชิงเร่งปฏิกิริยา โดยได้ศึกษาปัจจัยต่าง ๆ ที่ส่งผลต่อประสิทธิภาพในการปรับปรุงคุณสมบัติน้ำมันไพโรไลซิส อาทิเช่น ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา ชนิดและปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะ อัตราส่วนของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะสองชนิด และเวลาในการทำปฏิกิริยาไฮโดรตีด็อกซิเจนชั้น

1.2 วัตถุประสงค์ของการวิจัย

1.2.1 เพื่อศึกษาผลของชนิดและปริมาณโลหะที่เติมลงบนตัวรองรับแกมมาอะลูมินาในการเร่งปฏิกิริยาไฮโดรตีด็อกซิเจนชั้นสำหรับการปรับปรุงคุณภาพน้ำมันไพโรไลซิสจากถั่วเหลือง

1.2.2 เพื่อศึกษาผลของอัตราส่วนโลหะนิกเกิลต่อโคบอลต์ที่เติมลงบนตัวรองรับแกมมาอะลูมินาในการเร่งปฏิกิริยาไฮโดรตีด็อกซิเจนชั้นของน้ำมันไพโรไลซิสจากถั่วเหลือง

1.2.3 เพื่อศึกษาผลของปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาและเวลาในการทำปฏิกิริยาไฮโดรตีด็อกซิเจนชั้นของน้ำมันไพโรไลซิสจากถั่วเหลือง

1.3 ขอบเขตของการวิจัย

1.3.1 น้ำมันไพโรไลซิสได้จากการไพโรไลซิสถั่วเหลืองแบบ Fast pyrolysis ในเครื่องปฏิกรณ์แบบกะขนาด 1 ลิตร ที่อุณหภูมิ 450 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 3 ชั่วโมง

1.3.2 น้ำมันไพโรไลซิสที่นำมาปรับปรุงคุณสมบัติเป็นน้ำมันไพโรไลซิสในวัฏภาคสารอินทรีย์

1.3.3 ศึกษาการปรับปรุงคุณสมบัติของน้ำมันไพโรไลซิสโดยการนำน้ำมันมาผ่านปฏิกิริยาไฮโดรดีออกซิเจนชันเชิงเร่งปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส ภายใต้ความดันของแก๊สไฮโดรเจน 1 บาร์

1.3.4 ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะที่ศึกษา ได้แก่ นิกเกิล และโคบอลต์ ซึ่งตัวเร่งปฏิกิริยาถูกเตรียมด้วยวิธีชุบเอ็บ (Incipient wetness impregnation) ลงบนตัวรองรับแกมมาอะลูมินา ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้จะใช้ชื่อเรียกดังนี้ Ni/Al₂O₃ Co/Al₂O₃ และ Ni-Co/Al₂O₃

1.3.5 ศึกษาปัจจัยที่มีผลต่อการปรับปรุงคุณภาพน้ำมันไพโรไลซิสดังต่อไปนี้

- 1) ศึกษาปริมาณโลหะ ได้แก่ ร้อยละ 1 5 และ 10 โดยน้ำหนัก
- 2) ศึกษาอัตราส่วนของโลหะนิกเกิลต่อโคบอลต์ ได้แก่ 2:1 1:1 และ 1:2
- 3) ศึกษาปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยา ได้แก่ ร้อยละ 0 0.5 1 2.5 และ 5 โดยน้ำหนัก
- 4) ศึกษาเวลาที่ใช้ในการปรับปรุงคุณภาพน้ำมันไพโรไลซิส ได้แก่ 0.5 1 และ 3 ชั่วโมง

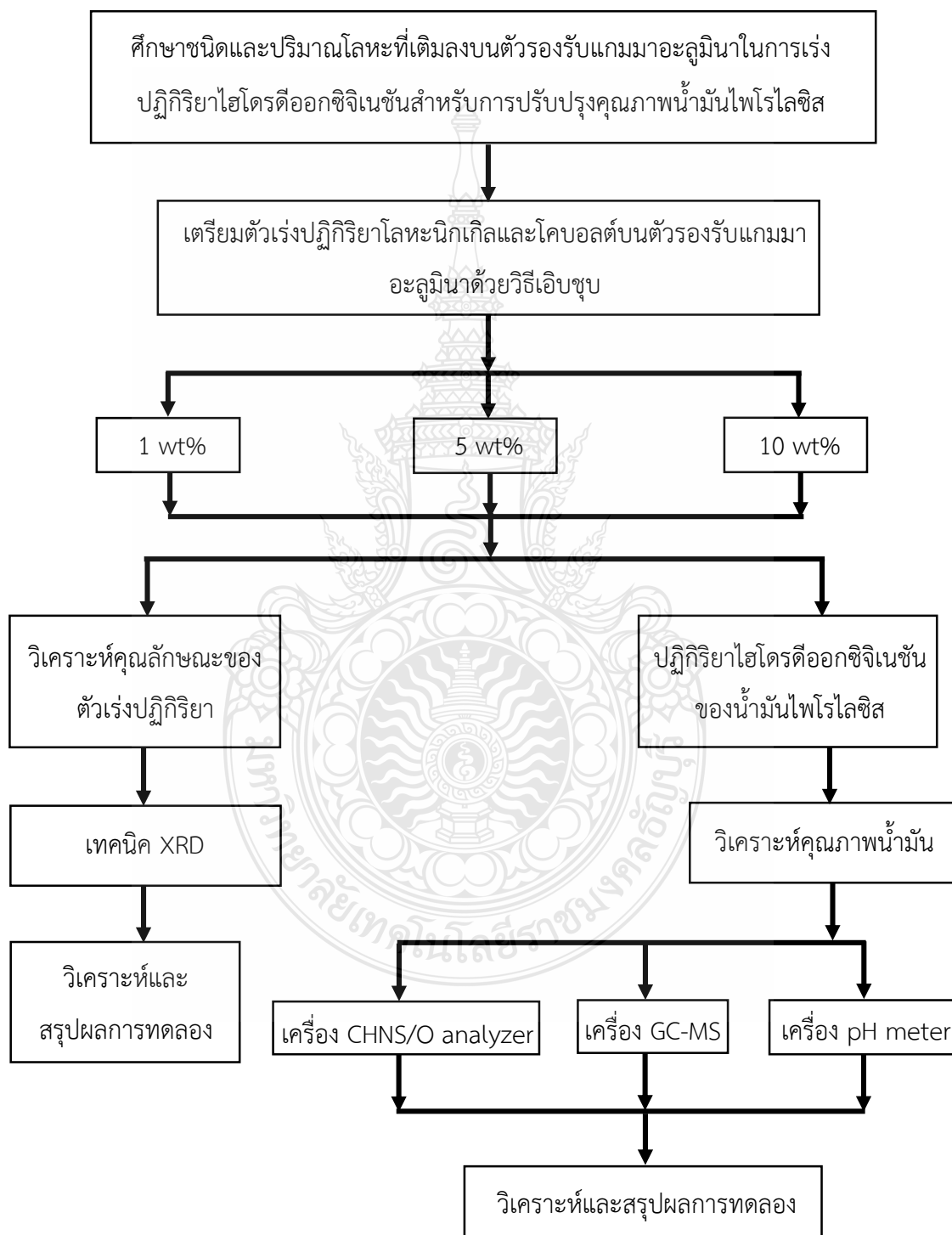
1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

1.4.1 เพิ่มมูลค่าให้กับกากชีวมวล โดยการเปลี่ยนเป็นน้ำมันเชื้อเพลิง

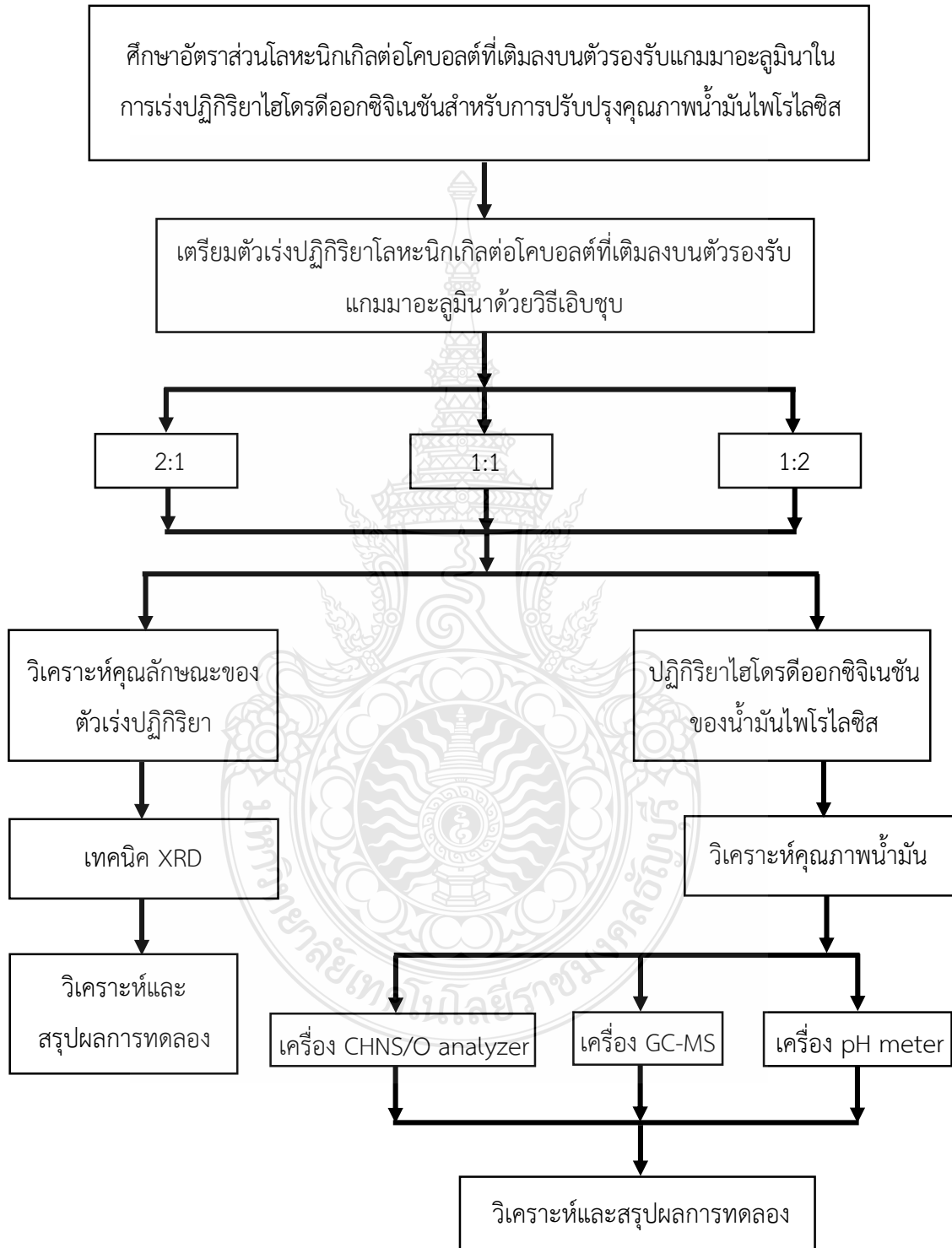
1.4.2 ได้น้ำมันเชื้อเพลิงจากกระบวนการไพโรไลซิสที่มีคุณภาพดีขึ้น

1.5 วิธีการวิจัย

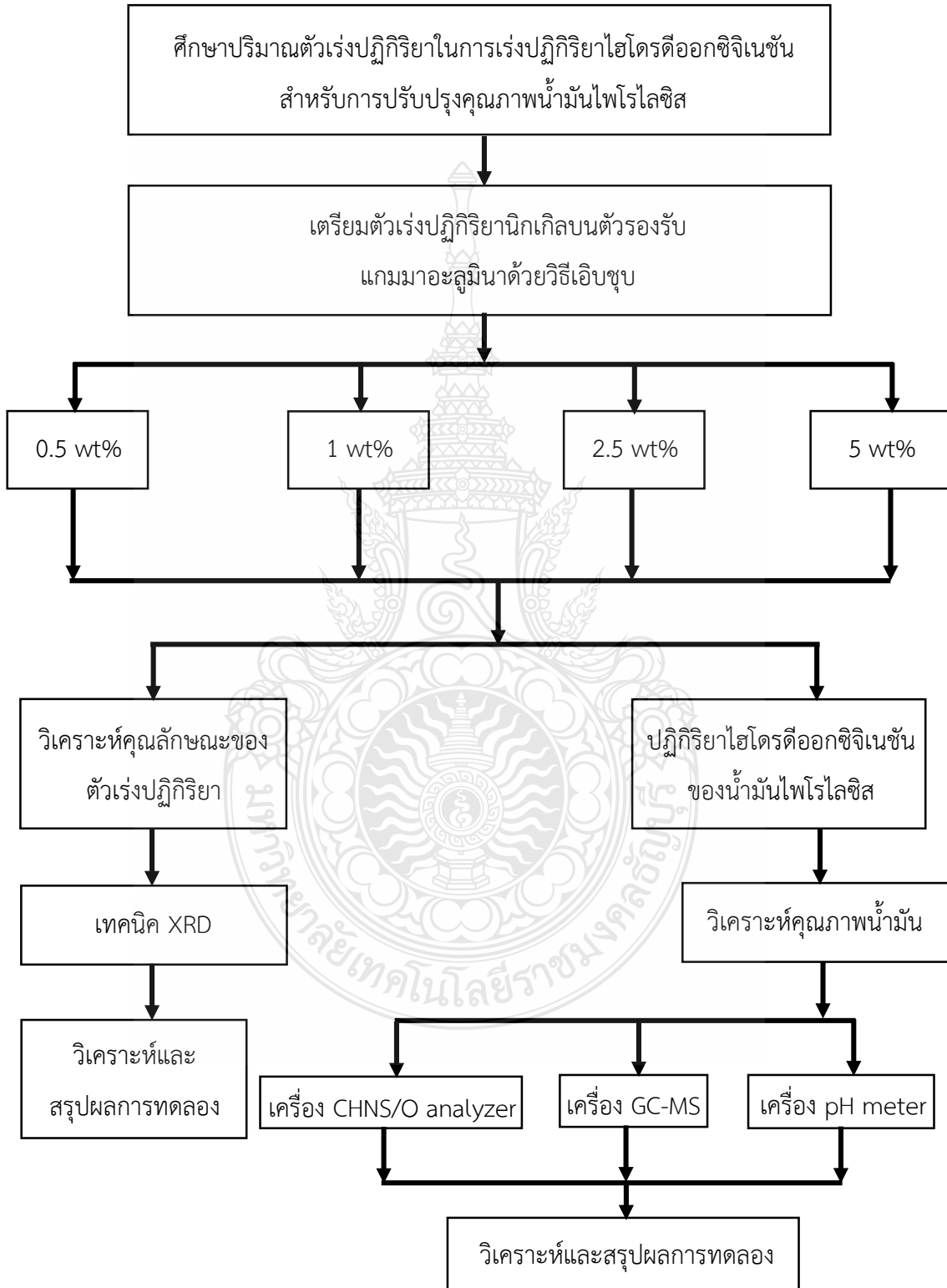
ส่วนที่ 1 ศึกษาผลของชนิดและปริมาณโลหะที่เติมลงบนตัวรองรับแกมมาอะลูมินาในการเร่งปฏิกิริยาไฮโดรดีออกซิจีเนชันสำหรับการปรับปรุงคุณภาพน้ำมันไพโรไลซิส



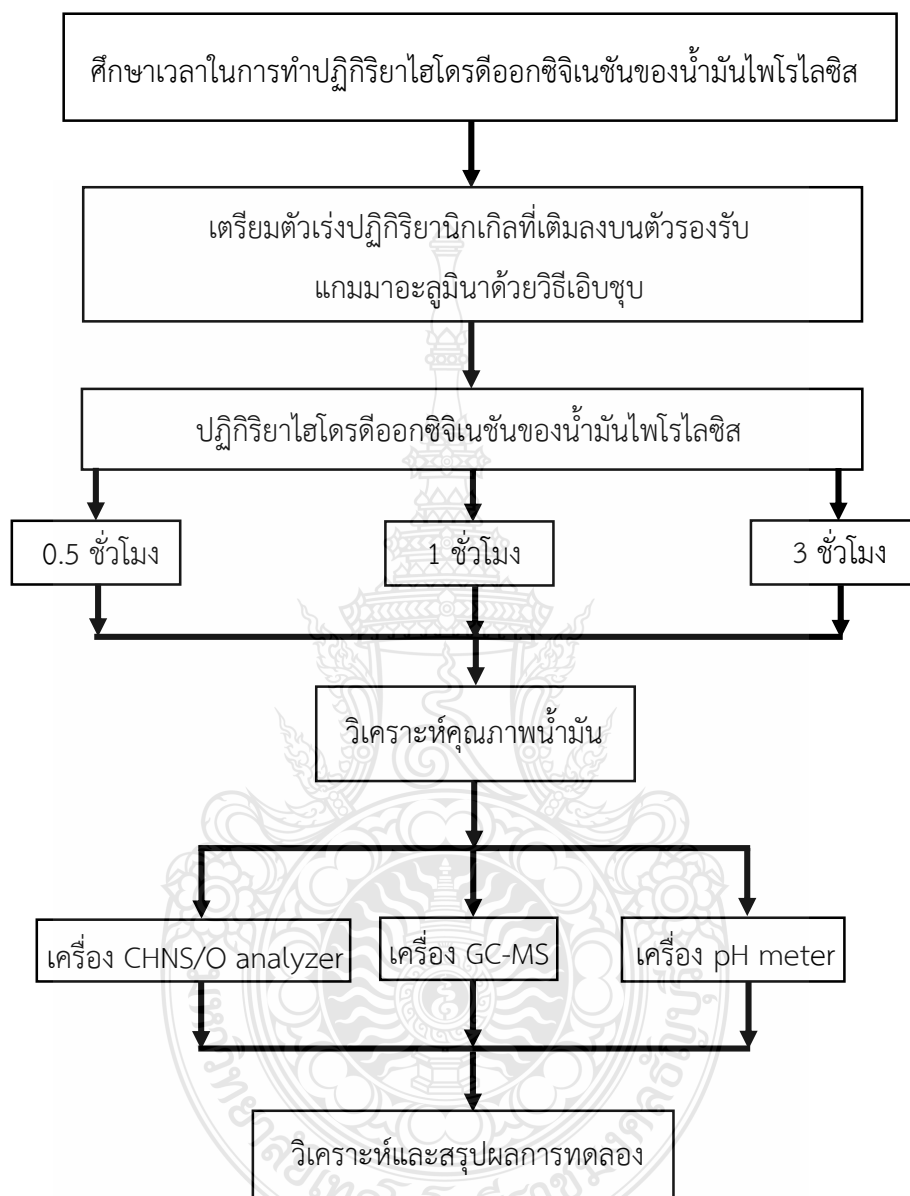
ส่วนที่ 2 ศึกษาผลของอัตราส่วนโลหะนิกเกิลต่อโคบอลต์ที่เติมลงบนตัวรองรับแกมมาอะลูมินาในการเร่งปฏิกิริยาไฮโดรดีออกซิจีเนชันสำหรับการปรับปรุงคุณภาพน้ำมันไพโรไลซิส



ส่วนที่ 3 ศึกษาผลของปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาในการเร่งปฏิกิริยาไฮโดรดีออกซิเจนชั้นสำหรับการปรับปรุงคุณภาพน้ำมันไพโรไลซิส



ส่วนที่ 4 ศึกษาผลของเวลาในการทำปฏิกิริยาไฮโดรต็อกซิเจนชันของน้ำมันไพโรไลซิส



บทที่ 2

วรรณกรรมและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

ปัจจุบันขยะพลาสติกในประเทศไทยมีแนวโน้มที่จะเพิ่มมากขึ้น ส่งผลให้เกิดปัญหาขยะพลาสติกไม่มีที่ถ่ายเทหรือกำจัด ทำให้ต้องมีการคิดค้นวิธีในการนำขยะพลาสติกที่ทิ้งอย่างไร้ประโยชน์ นำกลับมาใช้เพื่อทำให้เกิดประโยชน์สูงสุด วิธีการที่ดีที่สุดในการนำขยะพลาสติกมาใช้ให้เกิดประโยชน์ก็คือ การนำมาทำเป็นพลังงานแปรรูป ซึ่งหมายถึงการทำเป็นน้ำมันเชื้อเพลิง [15] และชีวมวลนับว่าเป็นอีกหนึ่งแหล่งของพลังงานทางเลือกที่กำลังได้รับความสนใจเนื่องจากมีราคาต่ำ ให้ความสามารถสูงในการผลิตเป็นเชื้อเพลิงและเคมีภัณฑ์ และยังสามารถลดการปลดปล่อยคาร์บอนไดออกไซด์ เนื่องจากพืชสามารถนำแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ที่เกิดขึ้นจากการเผาไหม้ชีวมวลกลับมาใช้ใหม่ได้ในกระบวนการสังเคราะห์ด้วยแสง (Photosynthesis) เพื่อใช้ในการเจริญเติบโต [7] ซึ่งกระบวนการไพโรไลซิสเป็นวิธีที่น่าสนใจกับการแก้ไขปัญหาเหล่านี้

2.1 กระบวนการไพโรไลซิส

กระบวนการไพโรไลซิส เป็นกระบวนการแตกตัวหรือสลายโมเลกุลของสารประกอบหรือวัสดุต่างๆ ในสภาวะปราศจากออกซิเจน ภายใต้อุณหภูมิสูงประมาณ 400–800 องศาเซลเซียส ผลิตภัณฑ์หลักที่เกิดขึ้นจะประกอบด้วย 3 ส่วน ได้แก่ 1) ของแข็งหรือถ่าน (Char) 2) ของเหลวซึ่งมีลักษณะและสมบัติคล้ายน้ำมัน และ 3) แก๊ส โดยถ่านสามารถนำไปใช้เป็นเชื้อเพลิงได้หรือสามารถนำไปกระตุ้นต่อเพื่อเป็นถ่านกัมมันต์ (Activated carbon) ซึ่งนำไปใช้งานได้หลากหลาย เช่น ใช้ในการดูดซับสารอันตรายต่าง ๆ สำหรับน้ำมัน อาจนำไปใช้งานเป็นเชื้อเพลิงได้ทันที หรือปรับปรุงสมบัติก่อนเพื่อการใช้งานที่เหมาะสมแก่เครื่องยนต์แต่ละชนิด และสำหรับแก๊สสามารถนำมาเป็นเชื้อเพลิงได้เช่นเดียวกับน้ำมันและถ่าน สำหรับสัดส่วนและคุณภาพ ของผลิตภัณฑ์ที่ได้แต่ละชนิดไม่แน่นอน ทั้งนี้ขึ้นอยู่กับปัจจัยต่าง ๆ เช่น องค์ประกอบของวัตถุดิบเริ่มต้น อัตราเร็วในการให้ความร้อน อุณหภูมิ ความดัน เป็นต้น [16] กระบวนการไพโรไลซิสขยะพลาสติกมีการศึกษาในหลากหลายรูปแบบทั้งภายในและภายนอกประเทศ โดยเฉพาะในประเทศที่เกิดปัญหาผลกระทบจากขยะพลาสติก

2.1.1 ประเภทของกระบวนการไพโรไลซิส

2.1.1.1 กระบวนการไพโรไลซิสแบบช้า (Slow pyrolysis) เป็นกระบวนการที่มีการทำปฏิกิริยาในอุณหภูมิระหว่าง 400-600 องศาเซลเซียส มีอัตราการให้ความร้อนต่ำ (น้อยกว่า 10 องศาเซลเซียสต่อนาที) ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของวัตถุดิบที่ใช้ในการทำปฏิกิริยามีขนาดใหญ่กว่า 2 มิลลิเมตร ผลิตภัณฑ์จากไพโรไลซิสแบบช้ามีสัดส่วนเป็นของเหลว 30-50 เปอร์เซ็นต์

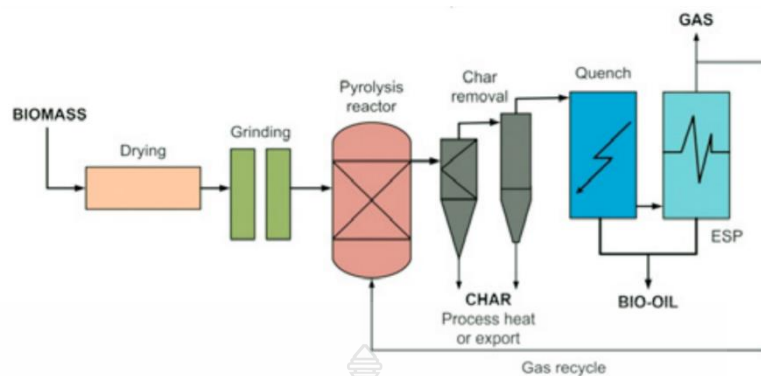
และถ่าน 25-35 เปอร์เซ็นต์ ไพโรไลซิสแบบช้ายังสามารถแบ่งออกเป็น 2 กระบวนการย่อย คือ คาร์บอนไนเซชันไพโรไลซิส (Carbonization pyrolysis) และไพโรไลซิสแบบดั้งเดิม (Conventional pyrolysis) คาร์บอนไนเซชัน ไพโรไลซิสเป็นกระบวนการที่ให้ความร้อนในระยะเวลานาน โดยใช้เวลาประมาณหนึ่งวัน ได้ผลิตภัณฑ์เป็นถ่านสำหรับใช้เป็นเชื้อเพลิงในการทำอาหาร ส่วนผลิตภัณฑ์ในสถานะก๊าซจะถูกปลดปล่อยออกสู่บรรยากาศ กระบวนการไพโรไลซิสแบบดั้งเดิมเป็นกระบวนการที่ใช้เวลาให้ความร้อนน้อยกว่า คือ 15-30 นาที ได้ผลิตภัณฑ์ครบทั้ง สามสถานะ คือ ถ่าน น้ำมัน และก๊าซไม่กลั่นตัว เนื่องจากกระบวนการไพโรไลซิสแบบช้าได้ผลิตภัณฑ์ในส่วน ของน้ำมันในปริมาณน้อย ดังนั้นน้ำมันส่วนใหญ่มักถูกใช้เป็นเชื้อเพลิงในกระบวนการเผาไหม้ อย่างไรก็ตาม เราสามารถแยกสารเคมีบางชนิดออกจากส่วนมีซัว หรือส่วนที่ละลายน้ำของน้ำมันได้ โดยสารเคมีที่สามารถสกัดได้จากน้ำมันในส่วนนี้ ได้แก่ อะซิโตน คีโตน เมทานอล กรดฟอร์มิก และกรดอะซิติก เป็นต้น

2.1.1.2 กระบวนการไพโรไลซิสแบบเร็ว (Fast pyrolysis) เป็นกระบวนการที่ได้น้ำมันเป็นผลิตภัณฑ์หลัก โดยทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิปานกลาง 400 - 650 องศาเซลเซียส มีอัตราการให้ความร้อนสูง (มากกว่า 1,000 องศาเซลเซียสต่อวินาที) เส้นผ่านศูนย์กลางของวัตถุดิบมีขนาดต่ำกว่า 2 มิลลิเมตร มีระยะเวลาของไอที่อยู่ในเครื่องปฏิกรณ์สั้นมาก (น้อยกว่า 2 วินาที) เมื่อใช้วัตถุดิบประเภทชีวมวลจะได้สัดส่วนของผลิตภัณฑ์ในสถานะของเหลว เรียกว่า น้ำมันชีวภาพ ประมาณ 60-75 เปอร์เซ็นต์ ของแข็ง 15-25 เปอร์เซ็นต์ และก๊าซไม่กลั่นตัว 10-15 เปอร์เซ็นต์ และมีองค์ประกอบของน้ำในน้ำมันชีวภาพ 10-30 เปอร์เซ็นต์ ขึ้นอยู่กับปริมาณความชื้นที่มีในชีวมวลเริ่มต้น นอกจากนี้ น้ำมันชีวภาพยังประกอบด้วยสารประกอบอื่น ๆ ซึ่งเป็นสารเคมีที่ได้จากการสลายตัวทางความร้อนและการทำปฏิกิริยาของเซลลูโลส เฮมิเซลลูโลส และลิกนินในชีวมวล องค์ประกอบของสารเคมีส่วนใหญ่ในน้ำมันชีวภาพจากวัตถุดิบประเภทชีวมวล แสดงดังตารางที่ 1 อย่างไรก็ตาม เนื่องจากองค์ประกอบส่วนใหญ่ในน้ำมันชีวภาพเป็นสารประกอบอินทรีย์ ดังนั้นน้ำมันชีวภาพที่ได้จากกระบวนการไพโรไลซิสแบบเร็วจึงสามารถปรับปรุงคุณภาพเป็นเชื้อเพลิงและสารเคมีได้หลายประเภท โดยสารประกอบที่พบในน้ำมันชีวภาพมีมากกว่า 3,000 ชนิด

ตารางที่ 2.1 สารเคมีบางชนิดที่พบในน้ำมันชีวภาพ [10]

| Cellulose/Hemicellulose derived Compound | Lignin-derived Compound | Common derivatives |
|--|-------------------------|---|
| Levoglucosan | Isoeugenol | Char |
| Hydroxyacetaldehyde | 2,6-dimethoxyphenol | Water |
| Acetic acid | Phenol | CO, CO ₂ , CH ₄ , C ₂ H ₆ |
| Acetol | 4-ethyl phenol | |
| Furfural | 2-ethyl phenol | |
| Furfuryl alcohol | p-cresol | |
| Cellobiosan | o-cresol | |
| 2-methyl-2-cyclopenten-1-one | m-cresol | |
| 3-methyl-2-cyclopenten-1-one | | |

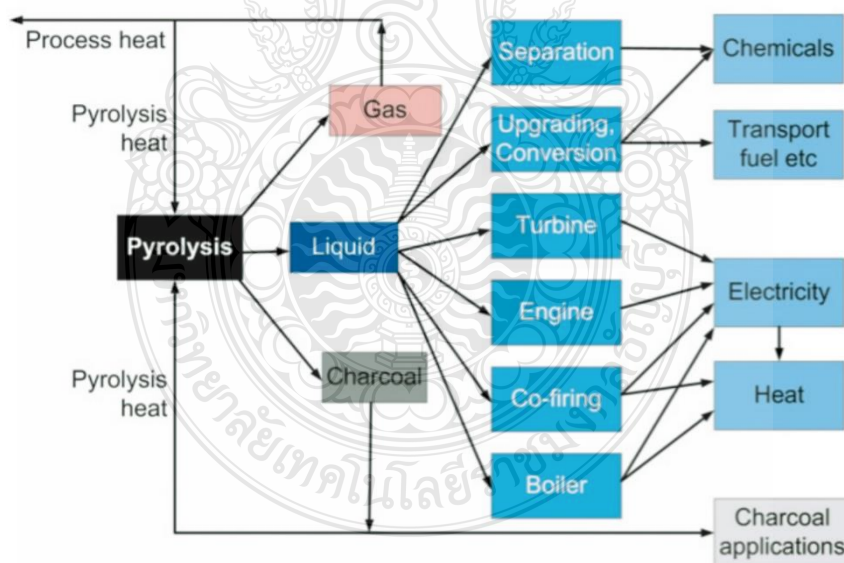
สิ่งที่สำคัญที่สุดของกระบวนการไพโรไลซิสแบบเร็ว คือ การออกแบบเครื่องปฏิกรณ์ให้มีอัตราการถ่ายโอนความร้อนสูง และออกแบบให้ไอลันตัวเป็นของเหลวโดยเร็วที่สุดเพื่อให้ได้ปริมาณน้ำมัน 70-80 เปอร์เซ็นต์ นอกจากนี้ยังต้องออกแบบให้มีการกำจัดถ่านและเถ้าออกจากผลิตภัณฑ์ให้มากที่สุด เพื่อได้ผลิตภัณฑ์ที่สะอาด ไม่มีเถ้าเจือปนซึ่งเป็นอุปสรรคต่อการนำไปใช้ประโยชน์ กระบวนการผลิตน้ำมันจากกระบวนการไพโรไลซิสแบบเร็ว ประกอบด้วยหน่วยต่าง ๆ ได้แก่ หน่วยลดความชื้นและย่อยขนาดชีวมวล (Biomass drying and grinding) หน่วยทำปฏิกิริยา (Fast pyrolysis reactor) หน่วยกำจัดถ่านและเถ้า (Char removal) หน่วยควบแน่น และเก็บผลิตภัณฑ์น้ำมัน (Product collection) ตัวอย่างของกระบวนการไพโรไลซิสแบบเร็วจากวัตถุดิบประเภทชีวมวลแสดง ดังรูปที่ 1 [10]



รูปที่ 2.1 กระบวนการไพโรไลซิสแบบเร็ว [10]

2.1.2 ผลผลิตภัณฑ์และการนำไปใช้ประโยชน์

ผลิตภัณฑ์ที่เกิดจากกระบวนการไพโรไลซิส ได้แก่ ถ่าน น้ำมัน และแก๊สไม่กลั่นตัว สามารถนำไปใช้ประโยชน์ได้หลากหลาย ผลิตภัณฑ์ในส่วนของน้ำมันสามารถนำไปใช้ประโยชน์ได้หลายรูปแบบ เนื่องจากอยู่ในสถานะของเหลวที่มีข้อดีในด้านการจัดเก็บและการขนส่ง รูปที่ 2 แสดงแผนภาพการใช้ประโยชน์จากผลิตภัณฑ์ ที่ได้จากกระบวนการไพโรไลซิส



รูปที่ 2.2 ผลผลิตภัณฑ์จากกระบวนการไพโรไลซิสและการนำไปใช้ประโยชน์ [10]

ถ่าน มักถูกใช้เป็นเชื้อเพลิงในกระบวนการเผาไหม้สำหรับผลิตความร้อน ไอน้ำและไฟฟ้า ถ่านที่ผลิตได้จากกระบวนการไพโรไลซิสจะถูกใช้เป็นเชื้อเพลิงให้กับเครื่องปฏิกรณ์ภายในกระบวนการ โดย ค่าความร้อนของถ่านมีค่า 15-30 เมกะจูลต่อกิโลกรัม ถ่านที่เกิดจากการเผาไหม้ถ่าน

สามารถนำไปใช้ประโยชน์ได้เช่นกัน โดยนำไปใช้ในกระบวนการผลิตซีเมนต์ นอกจากนี้ถ่านยังมีคุณสมบัติที่ดีเกี่ยวกับการปรับปรุงคุณสมบัติของดิน ดังนั้นจึงมีความพยายามในการพัฒนา ถ่านจากกระบวนการไพโรไลซิสเพื่อใช้เป็นสารปรับปรุงดินสำหรับเกษตรกร

น้ำมัน จากกระบวนการไพโรไลซิสมีคุณสมบัติที่สำคัญหลายประการ มีความหนาแน่น 1.2 กิโลกรัมต่อลิตร มีความหนืดสูง มีความเป็นกรดทำให้มีคุณสมบัติกัดกร่อน อุณหภูมิจุดติดสูง มีค่าความร้อน 15-18 เมกะจูลต่อกิโลกรัม (MJ/kg) มีคุณสมบัติไม่รวมเป็นเนื้อเดียวกันกับน้ำมันจากปิโตรเลียม นอกจากนี้หากเติมน้ำลงไปน้ำมันจะแยกออกเป็นสองส่วน คือ ส่วนที่ละลายน้ำ (Aqueous phase) และส่วนที่ไม่ละลายน้ำหรือละลายในสารอินทรีย์ (Organic phase) น้ำมันสามารถนำไปใช้ประโยชน์ได้หลากหลาย วิธีการที่ง่ายที่สุดคือ ใช้เป็นเชื้อเพลิงในหม้อต้มไอน้ำ (Boiler) หรือกังหันแก๊ส (Gas turbine) สำหรับเผาไหม้เพื่อผลิตความร้อนและไฟฟ้า นอกจากนี้ยังสามารถใช้เป็นเชื้อเพลิงให้กับเครื่องยนต์

อย่างไรก็ดี การใช้น้ำมันที่ได้จากกระบวนการไพโรไลซิสโดยตรง ไม่ผ่านการปรับปรุงคุณภาพ จะทำให้เกิดปัญหาหลายประการ เช่น ปัญหาคาร์กัดกร่อนเนื่องจากคุณสมบัติด้านความเป็นกรด การจุดติดยากเนื่องจากปริมาณน้ำที่มีมากเกินไป นอกจากนี้ยังมีปริมาณเถ้าสูง ซึ่งทำให้เกิดการอุดตันในเครื่องยนต์ ดังนั้นจึงจำเป็นต้องมีการปรับปรุงคุณภาพน้ำมันด้านความเป็นกรด ลดความหนืด เป็นต้น วิธีการปรับปรุงคุณภาพของน้ำมันมี 6 วิธี ดังนี้

1. Dilution and solubilization เป็นวิธีปรับปรุงคุณสมบัติของน้ำมันด้านความหนืดและอายุการกักเก็บ โดยการเติมเมทานอลหรือ แอลกอฮอล์
2. Stabilizing oil คือ การทำให้น้ำมันมีความเสถียรมากขึ้น เนื่องจากเมื่อเก็บน้ำมันเป็นระยะเวลานาน ทำให้น้ำมันมีความหนืดมากขึ้น ปัญหาดังกล่าวสามารถแก้โดยการกำจัดกรดและหมู่คาร์บอนิลโดยทำปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชัน (Esterification) และปฏิกิริยา อะซิทิไลเซชัน (Acetilization)
3. Hot gas filtration คือ การกรองด้วยแก๊สร้อน เป็นวิธีการปรับปรุงคุณภาพโดยลดปริมาณเถ้าที่ปนอยู่ในน้ำมัน
4. Catalytic hydrodeoxygenation (HDO) คือ การลดปริมาณออกซิเจนในน้ำมัน โดยทำปฏิกิริยากับไฮโดรเจนในสถานะที่มีตัวเร่งปฏิกิริยา
5. Catalytic pyrolysis วิธีนี้เป็น การปรับปรุงคุณภาพน้ำมันพร้อมกับการเกิดปฏิกิริยาไพโรไลซิสโดยการเติมตัวเร่งปฏิกิริยาในกระบวนการไพโรไลซิส

6. Aqueous phase fermentation เนื่องจากน้ำตาลที่พบในน้ำมันเป็นปัญหาหนึ่งของการเกิดปฏิกิริยา การลดปริมาณน้ำตาลสามารถทำได้โดยใช้กระบวนการกลั่นแยกและการหมัก (Fractional condensation and fermentation) เพื่อเปลี่ยนน้ำตาลเป็นเอทานอลและลิกพิด

นอกจากนี้ น้ำมันจากกระบวนการไพโรไลซิสสามารถนำไปผลิตสารเคมีต่าง ๆ โดยผ่านกระบวนการแยก เช่น กลีโกลเซียมเพื่อใช้ตัดกัจับซัลเฟอร์ออกไซด์ (SO_x) ปุ๋ยจากการทำปฏิกิริยาระหว่าง คาร์บอนิลกับแอมโมเนีย ผลิตแอลดีไฮด์ เรซินและพลาสติก รวมถึง เมทานอล กรดอะซิติก และอะซิโตน

แก๊สไม่กลั่นตัว แก๊สส่วนใหญ่จากกระบวนการไพโรไลซิสประกอบด้วย CH_4 , CO_2 , CO และ H_2 โดยทั่วไปจะนำกลับมาเผาไหม้เพื่อให้ความร้อนภายในกระบวนการ หรือส่งไปยังกระบวนการอื่นเพื่อผลิตความร้อนและไฟฟ้า [10]

2.2 ชีวมวล

2.2.1 ความหมายของชีวมวล

ชีวมวล หมายถึง สิ่งมีชีวิตทุกชนิดที่ธรรมชาติและมนุษย์สร้างขึ้น และสามารถใช้เป็นแหล่งพลังงานหมุนเวียนที่สำคัญ โดยชีวมวลถูกจัดเป็นหนึ่งในพลังงานทางเลือกเพื่อใช้เป็นพลังงานทดแทนจากฟอสซิลซึ่งมีอยู่อย่างจำกัด ชีวมวลเป็นแหล่งพลังงานที่จัดอยู่ในประเภทพลังงานทางเคมีที่ประกอบด้วยอะตอมของธาตุออกซิเจน คาร์บอน และไฮโดรเจน อยู่ในโครงสร้างโมเลกุลของสารอินทรีย์ แหล่งกำเนิดของธาตุเหล่านี้มาจากน้ำและแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ โดยอาศัยกระบวนการสังเคราะห์แสงภายในชีวมวลเปลี่ยนน้ำและแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ ให้เป็นสารอินทรีย์ชนิดต่าง ๆ ซึ่งกระบวนการนี้จะต้องใช้แสงอาทิตย์และคลอโรฟิลล์ (Chlorophyll) ที่องค์ประกอบหลักซึ่งสามารถพบได้ในพืช โดยคลอโรฟิลล์ที่อยู่ในพืชจะรับพลังงานแสงอาทิตย์และทำให้เกิดปฏิกิริยาการสังเคราะห์ด้วยแสงขึ้น โดยชีวมวลสามารถแบ่งประเภทตามแหล่งที่มา ได้แก่

2.2.1.1 พืชผลทางการเกษตร เช่น มันสำปะหลัง อ้อย ถั่วเหลือง ปาล์มน้ำมัน ข้าวโพด สบู่ดำ และเมล็ดทานตะวัน

2.2.1.2 วัสดุเหลือทิ้งทางการเกษตร เช่น ต้นฝ้าย เปลือกถั่ว ชังข้าวโพด ฟางข้าว เหม่งน้ำมันสำปะหลัง กะลามะพร้าว แกลบ และทลายปาล์ม

2.2.1.3 ไม้และเศษไม้ รวมทั้งเปลือกไม้ เช่น กระถินณรงค์ ไม้ยางพารา ยูคาลิปตัส

2.2.1.4 ของเหลือจากภาคอุตสาหกรรม เช่น กากกาแฟ กากถั่วเหลือง ชานอ้อย กากน้ำตาล และซีลี้อย

พลังงานจากชีวมวลจึงนับว่าเป็นอีกหนึ่งแหล่งของพลังงานทางเลือกที่มีศักยภาพ โดยข้อดีสำหรับการใช้ชีวมวลเพื่อทดแทนพลังงานจากปิโตรเลียมและเชื้อเพลิงฟอสซิล ได้แก่ ราคาถูก มีการเจริญเติบโตรวดเร็ว มีปริมาณเพียงพอต่อการใช้งาน ให้ความสามารถสูงในการแปรรูปเป็นเชื้อเพลิง และเคมีภัณฑ์ และยังลดการปลดปล่อยแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ โดยพืชสามารถนำกลับมาใช้ใหม่ได้โดยผ่านกระบวนการสังเคราะห์แสงเพื่อใช้ในการเจริญเติบโต ดังนั้น พลังงานที่มาจากชีวมวลจึงเป็นพลังงานสะอาด [7, 17]

2.2.2 องค์ประกอบของชีวมวล

ชีวมวลจะมีองค์ประกอบทางเคมีที่ความแตกต่างจากถ่านหิน เนื่องจากมีปริมาณของสารประกอบออกซิเจนสูง ซึ่งอยู่ในโครงสร้างของพอลิเมอร์ในพืชหรือคาร์โบไฮเดรต ซึ่งประกอบด้วยสารที่มีมวลโมเลกุลสูง จำพวกไฮโดรคาร์บอนซึ่งเป็นสายโซ่พอลิเมอร์และโอลิโกเมอร์ (Oligomer) ร้อยละ 65-75 และลิกนินร้อยละ 18-35 นอกจากนี้ยังพบสารที่มีมวลโมเลกุลต่ำในปริมาณไม่มาก ซึ่งเป็นสารที่ไม่เกี่ยวข้องกับการใช้เป็นเชื้อเพลิง โดยมากเป็นสารสกัดอินทรีย์ และแร่ธาตุ ซึ่งพบได้ในไม้ (ร้อยละ 4-10) ส่วนประกอบหลักที่พบประกอบด้วยสารสกัดอินทรีย์ เซลลูโลส ลิกนิน เฮมิเซลลูโลส และแร่ธาตุที่เป็นสารอนินทรีย์ร้อยละโดยน้ำหนักของเฮมิเซลลูโลส ลิกนิน และเซลลูโลสแตกต่างกันออกไปตามชนิดของชีวมวลซึ่งองค์ประกอบของชีวมวลสามารถอธิบายได้ดังลักษณะ [17] ต่อไปนี้

2.2.2.1 สารสกัดอินทรีย์ ซึ่งสามารถสกัดออกจากชีวมวลได้ด้วยตัวทำละลายที่มีขี้ผึ้งหรือตัวทำละลายไม่มีขี้ผึ้งเฮกเซน (Hexane) หรือโทลูอีน (Toluene) ตัวอย่างของสารสกัดอินทรีย์ที่พบในชีวมวล เช่น แป้ง ยาง ขี้ผึ้ง (wax) น้ำตาล และเรซิน เป็นต้น

2.2.2.2 เซลลูโลส : เส้นใยเซลลูโลสที่พบได้ในชีวมวลทำให้ไม่มีความแข็งแรง มีปริมาณร้อยละ 40-50 โดยน้ำหนักของไม้แห้ง เซลลูโลสสามารถสลายตัวอยู่ในช่วงอุณหภูมิระหว่าง 240-350 องศาเซลเซียส และเปลี่ยนเป็นลิโวกลูโคแซน (Levoglucon) และแอนไฮโดรเซลลูโลส (Anhydrocellulose)

2.2.2.3 ลิกนิน เป็นองค์ประกอบที่พบได้ในเนื้อไม้ร้อยละ 23-33 โดยมีมวลของไม้เนื้ออ่อน และร้อยละ 16-25 โดยมีมวลของไม้เนื้อแข็ง ลิกนินมีลักษณะเป็นสามมิติ เมื่อพิจารณาอุณหภูมิในการสลายตัว พบว่ามีค่าอยู่ในช่วง 280-500 องศาเซลเซียส ซึ่งเป็นอุณหภูมิที่สูงกว่าการสลายตัวของเซลลูโลสและเฮมิเซลลูโลส

2.2.2.4 เฮมิเซลลูโลส เป็นองค์ประกอบที่มีปริมาณร้อยละ 28 ในไม้เนื้ออ่อน และร้อยละ 35 ในไม้เนื้อแข็ง เฮมิเซลลูโลสสามารถสลายตัวได้ที่ 200-250 องศาเซลเซียส และให้ปริมาณของไอระเหยสูง แต่ให้ปริมาณของผลิตภัณฑ์ของเหลวและแก๊สในปริมาณต่ำกว่าเซลลูโลส

2.2.2.5 แร่ธาตุอนินทรีย์ เป็นองค์ประกอบที่สามารถพบได้ปริมาณน้อยมากในชีวมวล ซึ่งหลังจากผ่านกระบวนการไพโรไลซิสสารเหล่านี้จะถูกเปลี่ยนเป็นขี้เถ้า

2.2.3 การเปลี่ยนรูปชีวมวลเป็นพลังงาน

พลังงานจากชีวมวลสามารถเปลี่ยนเป็นพลังงานโดยกระบวนการแปรรูปต่าง ๆ [3, 17, 18] ดังนี้

2.2.3.1 การหมัก (Fermentation) เป็นกระบวนการที่นำชีวมวลมาหมักโดยใช้แบคทีเรียในภาวะไร้อากาศชีวมวลจะถูกย่อยสลายและแตกตัวเกิดแก๊สชีวภาพ (Biogas) ที่มีองค์ประกอบของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ และแก๊สมีเทน แก๊สมีเทนจะถูกใช้เป็นเชื้อเพลิงในเครื่องยนต์สำหรับผลิตไฟฟ้า นอกจากนี้ชีวมวลที่มีน้ำตาลและแป้งปริมาณมากอาจใช้ในกระบวนการหมักเพื่อผลิตเชื้อเพลิงเอทานอลได้

2.2.3.2 การผลิตเชื้อเพลิงเหลวจากชีวมวลหรือไบโอออยล์ (Bio-oil) มีกระบวนการที่ใช้ผลิต ดังต่อไปนี้

1) กระบวนการไพโรไลซิส เป็นกระบวนการให้ความร้อนสูงในภาวะไร้ออกซิเจน ชีวมวลจะเกิดการสลายตัวทำให้ได้ผลิตภัณฑ์ คือ ของแข็ง ของเหลว และแก๊ส

2) กระบวนการทางชีวภาพ โดยการย่อยสลายแป้ง และเซลลูโลส จากพืชทาง
การเกษตร เช่น มันสำปะหลัง อ้อย ข้าวโพด กากกาแฟ กากถั่วเหลือง กากน้ำตาล ให้เป็นน้ำตาลโมเลกุลเดี่ยวด้วยเอนไซม์ และอาศัยการหมักของแบคทีเรียให้เป็นเอทานอลเพื่อใช้เป็นเชื้อเพลิงเหลวในเครื่องยนต์เบนซิน

3) กระบวนการทางฟิสิกส์และเคมี โดยใช้แรงทางกลสกัดน้ำมันออกจากพืชน้ำมัน จากนั้น นำน้ำมันที่ได้ไปผ่านกระบวนการทางเคมี เช่น ทรานส์เอสเตอร์ริฟิเคชัน เพื่อผลิตเป็นน้ำมัน ไบโอดีเซล (Biodiesel)

2.2.3.3 แก๊ซิฟิเคชัน (Gasification) เป็นกระบวนการเปลี่ยนเชื้อเพลิงแข็งหรือชีวมวลให้เป็นแก๊สเชื้อเพลิงที่เรียกว่า แก๊สสังเคราะห์ (Syngas) มีองค์ประกอบของแก๊สไฮโดรเจน แก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ และแก๊สมีเทน

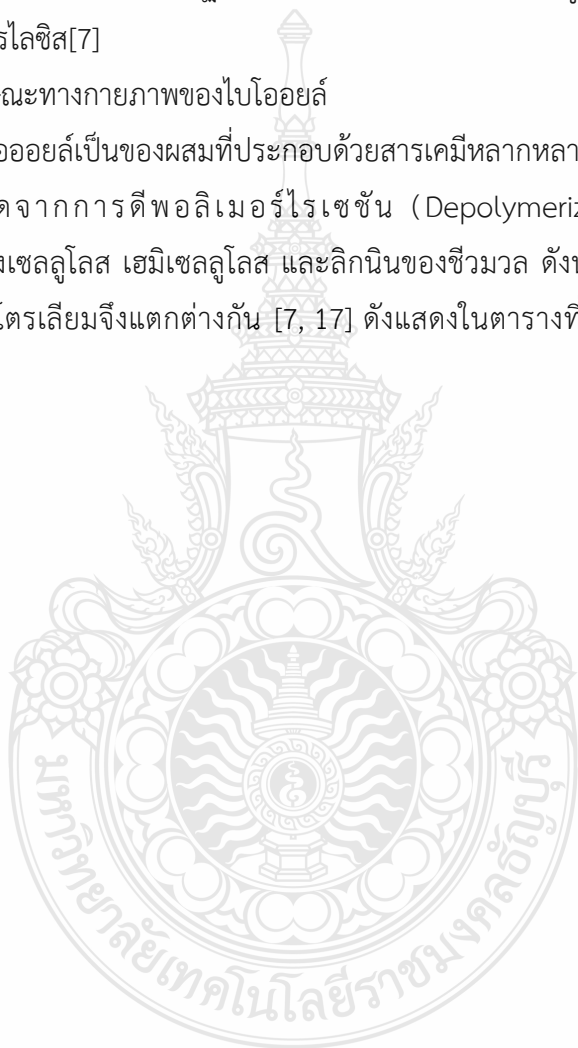
2.2.3.4 การเผาไหม้โดยตรง (Combustion) เมื่อชีวมวลถูกเผาไหม้จะมีการให้ความร้อนออกมา ซึ่งความร้อนที่ได้จากการเผาไหม้สามารถนำไปใช้ในการผลิตไอน้ำที่มีอุณหภูมิและความดันสูง เพื่อนำไปขับเคลื่อนกังหันไอน้ำในการผลิตกระแสไฟฟ้า

2.3 ไบโอดีล (Bio-oil)

ผลิตภัณฑ์เหลวที่ได้จากการไพโรไลซิสชีวมวล หรือเรียกกันว่า ไบโอดีล น้ำมันไพโรไลซิส หรือน้ำมันชีวภาพ เป็นต้น ไบโอดีลเป็นผลิตภัณฑ์เหลว มีลักษณะเป็นของเหลวน้ำตาลเข้มถึงสีดำ ขึ้นอยู่กับวิธีการให้ความร้อน และชนิดของวัตถุดิบ น้ำมันชนิดนี้จะไม่ละลายน้ำ มีสภาพเป็นกรด และมีความหนืดสูง เนื่องจากไบโอดีลไม่ใช่ผลิตภัณฑ์ที่เกิดจากปฏิกิริยาไพโรไลซิสที่สมดุลทางอุณหพลศาสตร์ แต่เกิดขึ้นภายในเครื่องปฏิกรณ์ภายในระยะเวลาที่สั้นและถูกควบแน่นจากกระบวนการหล่อเย็นของเครื่องไพโรไลซิส[7]

2.3.1 ลักษณะทางกายภาพของไบโอดีล

ไบโอดีลเป็นของผสมที่ประกอบด้วยสารเคมีหลากหลายชนิดและมีขนาดโมเลกุลที่แตกต่างกัน ซึ่งเกิดจากการดีพอลิเมอร์ไรเซชัน (Depolymerization) และการแตกตัว (Fragmentation) ของเซลลูโลส เฮมิเซลลูโลส และลิกนินของชีวมวล ดังนั้น ธาตุที่เป็นองค์ประกอบของไบโอดีลและปิโตรเลียมจึงแตกต่างกัน [7, 17] ดังแสดงในตารางที่ 2.2 สมบัติโดยทั่วไปไบโอดีลมีดังต่อไปนี้



ตารางที่ 2.2 สมบัติทั่วไปของไบโอออยล์ [7]

| สมบัติทางกายภาพ | ไบโอออยล์ | เชื้อเพลิงปิโตรเลียม |
|--------------------------------------|------------|----------------------|
| ร้อยละปริมาณความชื้น | 15-30 | 0.1 |
| ค่าความเป็นกรดต่าง | 2.5 | - |
| ค่าความถ่วงจำเพาะ | 1.2 | 0.94 |
| ร้อยละของธาตุองค์ประกอบ | | |
| คาร์บอน | 54-58 | 85 |
| ไฮโดรเจน | 5.5-7.0 | 11 |
| ออกซิเจน | 35-40 | 1.0 |
| ไนโตรเจน | 0-0.2 | 0.3 |
| เถ้า | 0-0.2 | 0.1 |
| ค่าความร้อน (เมกะจูลต่อกิโลกรัม) | 16-19 | 40 |
| ค่าความหนืด (ที่ 50 °C) (เซนติพอยซ์) | 40-100 | 180 |
| ร้อยละของแข็ง | 0.2-1 | 1 |
| ร้อยละกากของเสียหลังการกลั่น | มากกว่า 50 | 1 |

2.3.1.1 น้ำ (Water)

น้ำเป็นองค์ประกอบที่พบในไบโอออยล์สูงถึงร้อยละ 15-30 โดยน้ำหนัก เนื่องจากความชื้นภายในชีวมวลและมีการเกิดดีไฮเดรชันของผลิตภัณฑ์ระหว่างปฏิกิริยาไพโรไลซิสและระหว่างการจัดเก็บ น้ำเป็นสาเหตุที่ทำให้อุณหภูมิในการตีไฟต่ำและมีความร้อนต่ำ แต่ในขณะเดียวกัน น้ำสามารถลดค่าความหนืดในไบโอออยล์ และช่วยให้ไบโอออยล์มีค่าการไหลดีขึ้น ซึ่งเป็นผลดีต่อการทำให้เกิดเป็นละอองและการเผาไหม้ในเครื่องยนต์

2.3.1.2 ออกซิเจน (Oxygen)

สารประกอบออกซิเจนในไบโอเออยล์มีค่าประมาณร้อยละ 35–40 โดยน้ำหนัก [5] หรือมีมากกว่า 300 ชนิด ขึ้นกับชนิดของชีวมวลและภาวะในการไพโรไลซิส โดยปริมาณของสารประกอบออกซิเจนเป็นเหตุผลหลักที่ทำให้เกิดความแตกต่างระหว่างไบโอเออยล์และเชื้อเพลิงปิโตรเลียม ปริมาณของสารประกอบออกซิเจนที่สูงทำให้ไบโอเออยล์มีความหนาแน่นทางความร้อนต่ำกว่าเชื้อเพลิงฟอสซิลร้อยละ 50 โดยน้ำหนักและไม่สามารถผสมเป็นเนื้อเดียวกับเชื้อเพลิงปิโตรเลียม นอกจากนี้ ไบโอเออยล์ยังมีสภาพกรดที่สูงและไบโอเออยล์ไม่มีเสถียรภาพ เนื่องจากองค์ประกอบที่ซับซ้อนในไบโอเออยล์ทำให้ไบโอเออยล์มีจุดเดือดช่วงที่กว้างและอาจเกิดการพอลิเมอร์ไรเซชันขององค์ประกอบบางชนิดระหว่างกระบวนการกลั่นที่อัตราการให้ความร้อนต่ำ จุดเดือดของไบโอเออยล์มีอุณหภูมิต่ำกว่า 100 องศาเซลเซียส และจะสิ้นสุดที่ประมาณ 250-280 องศาเซลเซียส

2.3.1.3 ความหนืด (Viscosity)

ความหนืดในไบโอเออยล์ที่ได้จากการไพโรไลซิสชีวมวลประเภทไม้เนื้อแข็ง ไม้เนื้ออ่อน และฟางจะให้ความหนืดที่แตกต่างกัน [19] โดยความหนืดในไบโอเออยล์มีค่าลดลงเมื่อมีปริมาณน้ำมากขึ้น

2.3.1.4 ความเป็นกรด (Acidity)

เนื่องจากไบโอเออยล์มีองค์ประกอบของกรดคาร์บอกซิลิก เช่น กรดฟอร์มิก และกรดอะซีติก จึงเป็นสาเหตุทำให้ไบโอเออยล์มีสภาพเป็นกรด โดยมีค่าความเป็นกรดต่างประมาณ 2-3 และจะเพิ่มความรุนแรงมากขึ้น เมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น

2.3.1.5 ค่าความร้อน (Heating value)

โดยทั่วไป ไบโอเออยล์มีค่าทางความร้อนสูง จากการศึกษาของ Beis, Onay และ Kockar (2002) [20] พบว่าการไพโรไลซิสของเมล็ดดอกคำฝอยได้ไบโอเออยล์ที่มีค่าความร้อนถึง 41.0 เมกะจูลต่อกิโลกรัม และเศษวัสดุเหลือทิ้งทางการเกษตรมาผ่านกระบวนการไพโรไลซิส จะให้ไบโอเออยล์ที่ได้จะมีค่าความร้อนเพียง 20 เมกะจูลต่อกิโลกรัม แต่มีร้อยละผลได้ของไบโอเออยล์ที่สูง

2.3.2 องค์ประกอบของไบโอเออยล์

ร้อยละ 99.7 ของไบโอเออยล์ประกอบด้วยสารประกอบที่ซับซ้อนของออกซิเจนในรูปแบบของกรด ไฮโดรเจน และคาร์บอน คีโตน เอสเตอร์ อัลดีไฮด์ น้ำตาลฟีนอล กวายอะคอล แอลกอฮอล์ ฟิวแรน และไซริงกอล อนุพันธ์ของฟีนอลที่มีหมู่ฟังก์ชันที่หลากหลายจากกลินิน การวิเคราะห์องค์ประกอบของไบโอเออยล์สามารถทำได้ด้วยเทคนิคแก๊สโครมาโทกราฟี-แมสสเปกโทรสโกปี จากการวิเคราะห์องค์ประกอบในไบโอเออยล์พบว่า มีฟีนอลซึ่งมีการยึดเกาะของหมู่อัลดีไฮด์และคีโตน

ซึ่งหมู่ฟังก์ชันเหล่านี้พบว่ามีออกซิเจนเป็นองค์ประกอบ ทำให้ไบโอออยล์มีลักษณะที่ชอบน้ำจึงสามารถผสมกับน้ำได้ และทำให้ยากต่อการกำจัดน้ำออก [7, 17]

2.3.3 การปรับปรุงคุณภาพไบโอออยล์

จากสมบัติที่ไม่เหมาะสมของไบโอออยล์ เช่น ความสามารถในการกัดกร่อน เครื่องยนต์ ขาดเสถียรภาพทางความร้อน และความหนืดสูง ซึ่งเป็นอุปสรรคในการนำไบโอออยล์มาใช้ทดแทนเชื้อเพลิงปิโตรเลียม ดังนั้น กระบวนการปรับปรุงคุณภาพของไบโอออยล์ด้วยการลดปริมาณออกซิเจนจึงเป็นสิ่งที่จำเป็นก่อนนำไบโอออยล์ไปใช้งาน การปรับปรุงไบโอออยล์เชิงเร่งเป็นปฏิกิริยาที่ซับซ้อน เนื่องจากไบโอออยล์มีความหลากหลายขององค์ประกอบทางเคมี จากการศึกษาการแตกตัวโดยใช้ซีโอไลต์ในปฏิกิริยาไฮโดรต็อกซิเจนเนชันพบว่าสามารถเกิดปฏิกิริยาได้หลากหลาย เช่น ดีคาร์บอกซิลเลชัน (Decarboxylation) ไฮโดรทรีตติ้ง (Hydrotreating) พอลิเมอไรเซชัน (Polymerization) ดีคาร์บอนิลเลชัน (Decarbonylation) ไฮโดรแครกกิง (Hydrocracking) ไฮโดรจิเนชัน (Hydrogenation) ไฮโดรต็อกซิเจเนชัน (Hydrodeoxygenation, HDO) และการแตกตัว (Cracking) นอกจากนี้ยังมีคาร์บอนเกิดขึ้นจากกระบวนการดังกล่าวอีกด้วย เนื่องจากความหลากหลายขององค์ประกอบในไบโอออยล์ทำให้ประเมินปฏิกิริยาที่เกิดขึ้น ระหว่างการปรับปรุงคุณภาพเป็นไปได้ยาก [5, 7, 17, 21]

จากงานวิจัยที่ผ่านมาได้ศึกษากระบวนการต่าง ๆ เพื่อปรับปรุงคุณภาพของไบโอออยล์ให้เหมาะสมกับการใช้งาน ซึ่งมีวิธีการดังต่อไปนี้

2.3.3.1 ไฮโดรต็อกซิเจเนชัน (Hydrodeoxygenation)

ไฮโดรต็อกซิเจเนชันมีความสัมพันธ์กับกระบวนการไฮโดรดีซัลเฟอร์ไรเซชัน (Hydrodesulphurization; HDS) ในอุตสาหกรรมกลั่นเพื่อใช้ในการกำจัดสารประกอบซัลเฟอร์ออกจากปิโตรเลียม ทั้งกระบวนการไฮโดรดีซัลเฟอร์ไรเซชันและไฮโดรต็อกซิเจเนชันใช้ไฮโดรเจนสำหรับกำจัดอะตอมที่แตกต่างกัน ทำให้เกิดแก๊สซัลเฟอร์ไดซัลไฟด์และน้ำเป็นผลิตภัณฑ์ ภาวะที่ดำเนินการที่เกี่ยวข้องกับกระบวนการไฮโดรต็อกซิเจเนชันกระทำภายใต้ภาวะความดันสูงตั้งแต่ 10-300 บาร์ เพื่อเป็นการเพิ่มความสามารถในการละลายของไฮโดรเจนในน้ำมัน และเป็นการลดปริมาณการเกิดโค้กในเครื่องปฏิกรณ์ได้

เนื่องจากกระบวนการบำบัดด้วยไฮโดรเจนต้องการเครื่องมือและอุปกรณ์ที่ยุ่งยากและมีค่าใช้จ่ายสูง นอกจากนี้ยังเกิดการอุดตันของเครื่องปฏิกรณ์และการเสียหายของตัวเร่งปฏิกิริยา สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในกระบวนการไฮโดรต็อกซิเจเนชันมีอยู่หลากหลายชนิด ทั้งชนิดที่เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดซัลไฟด์/ออกไซด์ และตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะทรานซิชัน ซึ่งกลไกการเร่ง

ปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาเหล่านี้จะมีความแตกต่างกันตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้สำหรับกระบวนการไดออกซิเจน เช่น

1) ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะทรานซิชัน

กระบวนการไฮโดรจิเนชันเชิงเร่งปฏิกิริยานี้สามารถดำเนินการโดยใช้โลหะทรานซิชันเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา กลไกทางกลศาสตร์ของระบบเหล่านี้ ชี้ให้เห็นว่าตัวเร่งปฏิกิริยาจะมี 2 หน้าที่คือ หน้าที่แรกเป็นการไปกระตุ้นสารประกอบออกซิเจน ซึ่งสามารถเกิดผ่านเวเลนซ์ของออกไซด์ที่เกิดจากโลหะทรานซิชัน และหน้าที่ที่ 2 คือ การแสดงออกของอะตอมประจุบวกซึ่งจะสัมพันธ์กับตัวรองรับของตัวเร่งปฏิกิริยา สิ่งนี้จะสัมพันธ์กับความสามารถในการให้อะตอมไฮโดรเจนไปยังสารประกอบออกซิเจน โดยจะเกิดขึ้นบนโลหะทรานซิชัน เนื่องจากโลหะดังกล่าวมีศักยภาพในการกระตุ้นไฮโดรเจน บริเวณที่เกิดการดูดซับและกระตุ้นของสารประกอบออกซิเจนจะเกิดขึ้นบนตัวรองรับโดยทั่วไปตำแหน่งของโลหะถือว่าเป็นตำแหน่งที่มีการให้ไฮโดรเจน แต่การกระตุ้นของสารประกอบออกซิเจนถูกเสนอว่ามีการส่งเสริมทั้งตำแหน่งของโลหะหรือรอยต่อระหว่างโลหะและตัวรองรับ สิ่งนี้ชี้ให้เห็นว่าเป็นระบบการเร่งปฏิกิริยาที่มีศักยภาพให้ความสัมพันธ์ของปฏิกิริยา 2 ส่วนที่แตกต่างกัน ดังนั้น ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะมีตระกูลหลายชนิดจึงถูกนำมาใช้ในกระบวนการไฮโดรไดออกซิเจน [7, 21]

2) ตัวเร่งปฏิกิริยาซัลไฟด์/ออกไซด์

โคบอลต์-โมลิบดีนัมซัลไฟด์ (Co-MoS₂) และนิกเกิล-โมลิบดีนัมซัลไฟด์ (Ni-MoS₂) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่นิยมใช้ในปฏิกิริยาไฮโดรไดออกซิเจน ซึ่งใช้ในกระบวนการไฮโดรทรีตติ้งแบบดั้งเดิม (Conventional hydrotreating) โดยที่โคบอลต์หรือนิกเกิลจะทำหน้าที่เป็นตัวสนับสนุน และให้อิเล็กตรอนกับอะตอมของโมลิบดีนัม พันธะที่จับกันแบบอ่อนระหว่างโมลิบดีนัมและซัลเฟอร์และบริเวณที่ว่างของซัลเฟอร์ จะเป็นตำแหน่งกระตุ้นทั้งปฏิกิริยาไฮโดรดีซัลเฟอร์ไรเซชันและปฏิกิริยาไฮโดรไดออกซิเจน [21]

2.3.3.2 การแตกตัวเชิงเร่งปฏิกิริยาของไบโอดีเซล (Catalytic cracking of bio-oils)

สารประกอบออกซิเจนในไบโอดีเซลสามารถสลายตัวด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นสารประกอบไฮโดรคาร์บอน โดยมีการกำจัดสารประกอบออกซิเจนในรูปของน้ำ คาร์บอนมอนอกไซด์ หรือคาร์บอนไดออกไซด์ เช่น Nokkosmaki และคณะ (2000) ได้ทำการศึกษาองค์ประกอบและความเสถียรของไบโอดีเซลโดยใช้ซิงค์ออกไซด์ เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ไม่รุนแรง หลังจากให้ความร้อนที่ 80 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 24 ชั่วโมง พบว่าความหนืดเพิ่มขึ้นร้อยละ 55 จากการใช้ซิงค์ออกไซด์เปรียบเทียบกับความหนืดที่เพิ่มขึ้นของน้ำมันที่ไม่มีการใช้ซิงค์ออกไซด์ (ร้อยละ 129) [5, 7]

2.4 ตัวเร่งปฏิกิริยา

ในปัจจุบัน ตัวเร่งปฏิกิริยามีบทบาทสำคัญมากขึ้นต่อการพัฒนาประเทศ เช่น ทางด้าน เศรษฐกิจ และสังคม เนื่องจากสามารถทำให้เกิดปฏิกิริยาได้รวดเร็วขึ้น ใช้พลังงานที่ต่ำลงใน กระบวนการผลิตทำให้มีค่าใช้จ่ายลดลง เพิ่มประสิทธิภาพและลดปริมาณของเสียในกระบวนการผลิต ในแต่ละปีประเทศไทยต้องนำเข้าตัวเร่งปฏิกิริยาเพื่อใช้ในภาคอุตสาหกรรมต่าง ๆ เป็นเงินจำนวนมาก หากมีการศึกษาเพื่อพัฒนาความรู้ในด้านตัวเร่งปฏิกิริยา จะช่วยส่งเสริมการพัฒนาในเชิงอุตสาหกรรม และการพัฒนาประเทศ [28]

โดยส่วนใหญ่ตัวเร่งปฏิกิริยาที่นำมาใช้ในกระบวนการโพลีไลซิสได้แก่ อะลูมินาและซีโอไลต์ โดยมีรายละเอียดดังต่อไปนี้

2.4.1 อะลูมิเนียมออกไซด์



รูปที่ 2.3 อะลูมินาออกไซด์ [29]

ตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมินาหรือชื่อทางเคมีคือ อะลูมิเนียม ออกไซด์ (Aluminium oxide, Al_2O_3) มีลักษณะเป็นสีขาว เป็นวัสดุทรงกลมที่มีขนาดของรูพรุนหลากหลายแบบ ไม่มีกลิ่น ปลอดภัย ไม่ละลายในน้ำและแอลกอฮอล์ สมบัติเชิงกลที่ดีและเสถียรภาพที่ดี เหมาะสำหรับเป็นตัวรองรับสำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาที่ดี อะลูมินาในธรรมชาติจัดเป็นแร่ธาตุที่พบในรูปของแร่ Corundum (Al_2O_3) Diaspore ($Al_2O_3 \cdot H_2O$) Gibbsite ($Al_2O_3 \cdot 3H_2O$) และ Bauxite ($Al_2O_3 \cdot 2H_2O$) โดยแร่ Corundum ที่พบจะเป็นรัตนชาติ เช่น ไพลิน (Sapphire) บุษราคัม (Yellow Sapphire) และ ทับทิม (Ruby) เป็นรูปแบบของแร่ Corundum ที่มีมลทิน ในขณะที่แร่ Corundum ที่ไม่มีมลทินจะไม่มีสีอะลูมินาบริสุทธิ์ และไฮดรอกไซด์อะลูมินาสามารถสกัดได้จากแร่บอกไซต์และดินลูกรังโดยวิธีของ Bayer (Bayer Process) คือนำแร่มาทำการบด แล้วหลอมด้วยโซดาไฟ จากนั้นทำการแยกตะกอนที่ได้ออกมา แล้วเผาอะลูมินา

จะพบในรูปอัลฟา แกมมา และเบต้า โดยส่วนใหญ่จะอยู่ในรูปของอัลฟาอะลูมินาและแกมมาอะลูมินา ในอุณหภูมิที่ต่ำกว่า 500 องศาเซลเซียส อะลูมินาจะอยู่ในรูปแกมมา หากนำไปเผาให้อุณหภูมิสูงขึ้นที่ 1150-1200 องศาเซลเซียส จะเปลี่ยนอยู่ในรูปของอัลฟา แต่เบต้าอะลูมินาจะอยู่ในรูปของสารประกอบ โซเดียมคือ Sodium Aluminate ($\text{Na}_2\text{O}\cdot 11\text{Al}_2\text{O}_3$) ซึ่งอัลฟาอะลูมินาจะเป็นชนิดที่มีความเสถียรมากที่สุด ซึ่งมีโครงสร้างเป็นเฮกซาโกนอล (Hexagonal) โดยมีออกซิเจนเรียงตัวกันแบบเฮกซาโกนอล และมีอะลูมิเนียมที่มีขนาดเล็กกว่าแทรกอยู่ในช่องออกตะฮีดรอล 2 ใน 3 ส่วนของช่องทั้งหมด

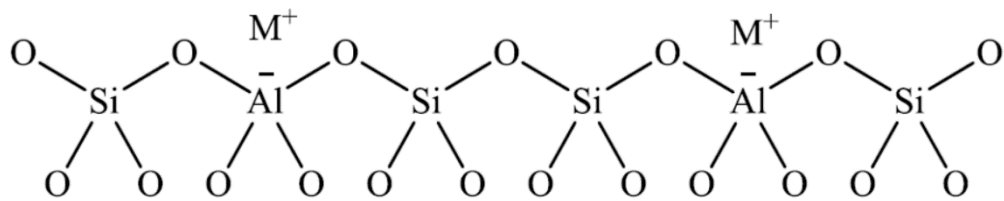
อะลูมินาที่มีอยู่ตอนนี้มีอย่างน้อย 8 รูปแบบ โดยแบ่งตามคุณสมบัติและโครงสร้างของพวกมัน นอกจากนี้ยังมีความแตกต่างกันของแกมมาอะลูมินาที่มีลักษณะผลึกเป็นแบบลูกบาศก์ที่ไม่ละลายในน้ำ แต่ละลายได้ในกรดและเบส สำหรับตัวสนับสนุนแกมมาอะลูมินามีความเป็นกรดอ่อน และมีจุดหลอมเหลวที่สูงคือ 2,050 องศาเซลเซียส เจลอะลูมินาในรูปแบบไฮเดรตสามารถทำให้เป็นออกไซด์ที่มีความเป็นรูพรุนและพื้นที่ผิวสูง แต่ก็มีขั้นตอนการเปลี่ยนแปลงในช่วงอุณหภูมิกว้างที่อุณหภูมิสูง เนื่องจากการคายน้ำและ Dehydroxylation ฝิวอะลูมินาจะรวมตัวกับออกซิเจนที่ไม่เสถียรและอะลูมิเนียม ในการเร่งปฏิกิริยา ดังนั้นอะลูมินาจึงสามารถใช้เป็นตัวสนับสนุน หรือตัวเร่งปฏิกิริยาและตัวเร่งปฏิกิริยาร่วมได้ [29]

2.4.2 ซีโอไลต์

ซีโอไลต์ (Zeolite) เป็นหนึ่งในตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้รับความนิยมอย่างกว้างขวางในอุตสาหกรรมเคมี เนื่องจากมีสมบัติที่เหมาะสมหลายประการ นอกจากนี้ยังมีงานวิจัยนำตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ไปใช้ในอุตสาหกรรมมากยิ่งขึ้น

2.4.2.1 สมบัติทั่วไปของซีโอไลต์

ซีโอไลต์เป็นสารอะลูมิโนซิลิเกต (Aluminosilicate) ซึ่งมีโครงสร้างแบบสามมิติ (Three dimensional network) เกิดจากซิลิเกต ($[\text{SiO}_4]^{4-}$) และอะลูมิเนต ($[\text{AlO}_4]^{4-}$) มาเชื่อมต่อกันโดยผ่านมุมของออกซิเจนทั้งสี่อะตอม เพื่อจัดเรียงตัวเป็นโครงร่างผลึกของซีโอไลต์ (Zeolite framework) [30]



M^+ = Charge balancing cations

รูปที่ 2.4 โครงร่างผลึกของซีโอไลต์ที่มีสมบัติในการแลกเปลี่ยนไอออน [30]

ซีโอไลต์มีการดูดซับได้ดี เนื่องจากมีโครงสร้างที่เป็นรูพรุนขนาดนาโนเมตร นอกจากนี้ยังมีพื้นที่ผิวสูงทำให้สามารถนำซีโอไลต์มาใช้เป็นวัสดุรองรับสำหรับการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา นอกจากนี้ขนาดรูพรุนที่แตกต่างกัน (ขึ้นอยู่กับชนิดของซีโอไลต์) ส่งผลทำให้ซีโอไลต์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีการเลือกสรรสูง (Shape selective catalyst) โดยสามารถเลือกสารตั้งต้นที่มีขนาดเหมาะสมเข้าไปทำปฏิกิริยา เลือกสารมัธยันต์ (Intermediate) ที่มีกลไกเหมาะสมโดยขนาดของสารมัธยันต์ไม่ใหญ่กว่าขนาดรูพรุนทำให้ผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นมีการเลือกสรร [30]

ซีโอไลต์นั้นอาจเกิดขึ้นตามธรรมชาติในรูปของแร่ธาตุ มีการทำเป็นเหมืองซีโอไลต์ในพื้นที่หลายแห่งของโลก หรืออาจสังเคราะห์ขึ้นได้โดยกระบวนการทางเคมี เพื่อประโยชน์ทางการค้า ซึ่งจะทำให้ได้ซีโอไลต์ที่มีสมบัติเฉพาะเจาะจง รวมทั้งอาจมีการสังเคราะห์ซีโอไลต์ในห้องปฏิบัติการเพื่อประโยชน์ในการศึกษาลักษณะทางเคมีของซีโอไลต์ ซึ่งซีโอไลต์นั้นมีมากกว่า 600 ชนิด แต่สามารถแบ่งกลุ่มตามชนิดของโครงสร้างได้ประมาณ 40 ชนิด ซึ่งความแตกต่างในโครงสร้างที่มีผลต่อสมบัติต่าง ๆ ของซีโอไลต์ เช่น โครงสร้างผลึก ความหนาแน่น ขนาดของโพรง ความแข็งแรงของพันธะ เป็นต้น การจำแนกชนิดของซีโอไลต์นั้นอาศัยขนาดและรูปร่างของโพรงซีโอไลต์เป็นหลัก ซึ่งจะทำให้หน้าซีโอไลต์ไปใช้ประโยชน์ในงานที่แตกต่างกันไป [31]

2.5 น้ำมันดีเซล

น้ำมันดีเซล (Diesel fuel) คือ น้ำมันเชื้อเพลิงสำหรับเครื่องยนต์ดีเซล เป็นส่วนหนึ่งของผลิตภัณฑ์น้ำมันดิบที่ได้จากโรงกลั่นน้ำมันดิบเช่นเดียวกับน้ำมันเบนซิน ซึ่งเป็นน้ำมันที่เรียกว่า น้ำมันใส (Distillate Fuel) ซึ่งมีช่วงจุดเดือดเท่ากับ 726 ถึง 916 เคลวิน น้ำมันเชื้อเพลิงสำหรับเครื่องยนต์ดีเซล เป็นเครื่องยนต์ที่มีแรงอัดสูง (High compression) และจุดระเบิดเอง (Self ignition engine) ซึ่งการจุดระเบิดของเชื้อเพลิงเกิดขึ้นจากความร้อนจากแรงอัดสูงของอากาศในกระบอกสูบโดยไม่ต้องใช้หัวเทียนที่มีจำหน่ายในปัจจุบันนี้แบ่งออกได้เป็น 2 ประเภท คือ 1) น้ำมันดีเซลสำหรับเครื่องยนต์ดีเซลรอบหมุนเร็วที่ใช้กับยานยนต์ เช่น รถยนต์รถบรรทุกเรือประมงเรือโดยสารรถแทรกเตอร์และเครื่องจักรกลหนักทุกชนิดที่มีรอบหมุนเร็วมากกว่า 1,000 รอบต่อนาทีขึ้นไป และ 2) น้ำมันดีเซลสำหรับเครื่องยนต์ดีเซลรอบหมุนปานกลางหรือหมุนช้า เช่น เครื่องยนต์ดีเซลขับเคลื่อนขั้วกำลัง ติดตั้งอยู่กับที่ตามโรงงานต่าง ๆ เป็นต้น ซึ่งมีรอบการทำงานต่ำ ประมาณ 500 ถึง 1,000 รอบต่อนาที [27]

2.5.1 คุณสมบัติ

คุณสมบัติที่สำคัญของน้ำมันดีเซล [27] ประกอบด้วย

2.5.1.1 ความถ่วงจำเพาะ (Specific gravity) เป็นการวัดความหนักเบาของน้ำมัน ถ้าน้ำมันหนักมากค่าความร้อนของน้ำมันต่อหน่วยน้ำหนักจะลดลง ค่าซีเทนจะมีค่าน้อยลง จะก่อให้เกิดการเผาไหม้ไม่สมบูรณ์เกิดคราบเขม่าคาร์บอนสะสมได้มาก

2.5.1.2 ค่าซีเทน (Cetane number) หรือ ดัชนีซีเทน (Cetane index) แสดงคุณภาพการจุดติดไฟ (Ignition quality) ตั้งแต่ น้ำมันเริ่มถูกฉีดเข้าสู่ห้องเผาไหม้ จนกระทั่งน้ำมันเกิดติดไฟขึ้นช่วงระยะเวลาเรียกว่า ความล่าช้าในการจุดติดไฟ (Ignition lag) น้ำมันที่มีช่วงระยะเวลานี้สั้นก็จะมีค่าซีเทนสูง เกิดการจุดติดไฟได้ง่าย เครื่องยนต์สตาร์ทติดง่าย ในช่วงอากาศเย็น เครื่องยนต์ร้อนขึ้นได้เร็วโดยไม่เกิดควันขาว น้ำมันดีเซลที่ได้จากกระบวนการกลั่นโดยตรง จะมีค่าซีเทนสูงโดยมีค่าใกล้เคียงที่ค่า 60 แต่ถ้ามีส่วนผสมของน้ำมันจากกระบวนการแครกกิง (Cracking) จะมีค่าซีเทนในช่วง 50 ถึง 55 อย่างไรก็ตาม ค่าซีเทนสูงมากเกินไปก็ไม่เหมาะต่อการใช้งาน

2.5.1.3 ความหนืด หรือ ความข้นใส (Viscosity) คือ แรงต้านทานภายในของน้ำมันดีเซลต่อการไหล น้ำมันที่มีความใสจะสามารถไหลได้ง่าย น้ำมันข้นจะสามารถไหลได้ช้า ความหนืดต่อค่าความหนืดวัดเป็นความหนืดไคเนมาติก (Kinematic viscosity)

2.5.1.4 ปริมาณกำมะถัน (Sulfur content) กำมะถันในน้ำมันดีเซลเมื่อเผาไหม้กับอากาศจะกลายเป็นซัลเฟอร์ไดออกไซด์ (SO_2) และซัลเฟอร์ไตรออกไซด์ (SO_3) เป็นไอเสียที่ถูกปล่อยทิ้งออกสู่อากาศภายนอก เป็นผลให้เกิดเป็นมลพิษต่อสิ่งแวดล้อม บางส่วนของซัลเฟอร์ไตรออกไซด์จะรวมตัวกับน้ำหรือความชื้นกลายเป็นกรดกำมะถัน กัดกร่อนชิ้นส่วนเครื่องยนต์เกิดการสึกหรอ

2.5.1.5 จุดวาบไฟ (Flash point) เป็นอุณหภูมิที่ไอระเหยน้ำมันดีเซลเกิดจุดติดไฟขึ้นเมื่อมีประกายไฟเกิดขึ้น คุณสมบัติข้อนี้จะเกี่ยวข้องกับความปลอดภัยในการเก็บสำรองน้ำมัน น้ำมันดีเซลหมุนเร็วถือเป็นน้ำมันไม่อันตราย สามารถเก็บในถังบนดินได้โดยปลอดภัย

2.5.1.6 การกลั่น อุณหภูมิของส่วนที่กลั่นได้ร้อยละ 90 (90 เปอร์เซนต์ Recovered, °C) แต่เดิมกระทรวงพาณิชย์กำหนดไว้ไม่เกิน 643 เคลวิน ปรากฏว่าส่วนหนัก ๆ ในน้ำมันดีเซลเผาไหม้ไม่หมดทำให้เกิดเป็นควันที่มีดำ โดยเฉพาะรถที่บรรทุกหนักเกินพิกัดและการเร่งเครื่องกระทันหัน เมื่อ พ.ศ. 2535 รัฐบาลโดยกระทรวงพาณิชย์จึงออกข้อกำหนดใหม่ ไม่ให้เกิน 630 เคลวิน ซึ่งหมายถึงส่วนหนักๆ ในน้ำมันดีเซลหมุนเร็วถูกตัดออกไป เป็นผลให้น้ำมันเผาไหม้หมดจดขึ้น ช่วยลดปริมาณของควันที่มีดำลงไปได้มาก

2.5.1.7 สี ASTM เพื่อควบคุมการปะปนกับน้ำมันเตา

ตารางที่ 2.3 สมบัติของน้ำมันดีเซล [27]

| รายการ | ข้อกำหนดกรมธุรกิจพลังงาน | วิธีการทดสอบ |
|---|--------------------------|-------------------|
| ความถ่วงจำเพาะ ที่ 15.6 °C | 0.81-0.87 | ASTM D 1298 |
| เลขซีเทน | มากกว่า 47 | ASTM D 976 |
| ความหนืด ที่ 40 °C (cSt) | 1.8 - 4.1 | ASTM D 445 |
| ปริมาณกำมะถัน | น้อยกว่า 0.035 | ASTM D 5453, 4294 |
| จุดวาบไฟ (°C) | มากกว่า 52 | ASTM D 93 |
| การกลั่น (อุณหภูมิของส่วนที่กลั่นได้ร้อยละ 90) (°C) | น้อยกว่า 357 | ASTM D 86 |
| สี | น้อยกว่า 4 | ASTM D 1500 |

2.6 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

ในหลายปีที่ผ่านมา มีนักวิจัยจำนวนมากได้ทำการศึกษาเกี่ยวกับกระบวนการไพโรไลซิส โดยในช่วงปี ค.ศ. 1996-2001 นักวิจัยส่วนใหญ่จะศึกษาเกี่ยวกับการไพโรไลซิสชีวมวล ยกตัวอย่างเช่น F. Karaosmanoglu และคณะ (1999) [28] ได้ศึกษากระบวนการไพโรไลซิสของฟางและผักกาดก้านขาว แบบไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 650 องศาเซลเซียส ที่อัตราการให้ความร้อน 30 องศาเซลเซียส ต่อนาที ผลการทดลองแสดงให้เห็นว่า วัสดุตั้งทั้งสองชนิดเป็นแหล่งเชื้อเพลิงที่สำคัญเนื่องจากการให้ผลิตภัณฑ์ที่เป็นของเหลวจำนวนมาก และในปี 2001 Z. Zhao และคณะ [29] ได้ทำการไพโรไลซิสไม้และแกลบ โดยผลิตภัณฑ์หลักของการวิจัยคือแก๊ส พบว่าชีวมวลไม้และแกลบเป็นวัสดุตั้งที่ให้ผลิตภัณฑ์ที่เป็นแก๊สได้สูงถึงร้อยละ 80 โดยน้ำหนักและเมื่อนำไปโอออยล์ไปทดสอบคุณภาพพบว่า มีสารประกอบออกซิเจนร้อยละ 34.3 โดยน้ำหนัก

ต่อมาในช่วงปี ค.ศ. 2002-2010 นักวิจัยได้ให้ความสนใจและมีการนำขยะพลาสติกต่าง ๆ มาทำการศึกษาในกระบวนการไพโรไลซิสมากขึ้น เช่น พอลิเอทิลีนชนิดความหนาแน่นสูง (HDPE), พอลิเอทิลีนชนิดความหนาแน่นต่ำ (LDPE), พอลิสไตรีน (PS) และพอลิโพรพิลีน (PP) เป็นต้น สาเหตุมาจากขยะพลาสติกเริ่มกลายเป็นปัญหาหลักของประชากรโลก ซึ่งในปี 2007 Lee และคณะ [30] ได้ศึกษาการแตกตัวของพลาสติกชนิดพอลิโพรพิลีนและชนิดพอลิเอทิลีน ซึ่งพบว่าพลาสติกชนิดพอลิเอทิลีนและพลาสติกชนิดพอลิโพรพิลีนแตกตัวในช่วงอุณหภูมิ 380 - 480 และ 400 - 500 องศาเซลเซียส ตามลำดับ กระบวนการไพโรไลซิสของขยะพลาสติกชนิดพอลิเอทิลีนและชนิดพอลิโพรพิลีนให้ผลิตภัณฑ์เป็นพาราฟินและโอเลฟินที่ร้อยละ 44.20 และ 44.70 โดยน้ำหนัก ตามลำดับ นอกจากนี้ยังพบว่าเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น ผลิตภัณฑ์ที่เป็นของเหลวที่ได้มีปริมาณลดลง ขณะที่ผลิตภัณฑ์แก๊สจะมีปริมาณเพิ่มขึ้น และในงานวิจัยของ Achilias และคณะ (2008) [31] ได้ทำการศึกษากระบวนการไพโรไลซิสขยะพลาสติกชนิดพอลิเอทิลีนความหนาแน่นต่ำและความหนาแน่นสูง และขยะพลาสติกชนิดพอลิโพรพิลีนพบว่าผลิตภัณฑ์ส่วนใหญ่ที่ได้จากขยะพลาสติกชนิดพอลิโพรพิลีนจะเป็นของเหลว ในขณะที่ขยะพลาสติกชนิดพอลิเอทิลีนได้ผลิตภัณฑ์ของแข็งเป็นหลัก อาจเกิดจากขยะพลาสติกชนิดพอลิโพรพิลีนสามารถแตกตัวได้ดีกว่าขยะพลาสติกชนิดพอลิเอทิลีน นอกจากนี้งานวิจัยของ Onwudili และคณะ (2009) [32] ได้ศึกษาผลกระทบของอุณหภูมิต่อกระบวนการไพโรไลซิสของขยะพลาสติกพอลิสไตรีนพบว่าที่อุณหภูมิ 425 องศาเซลเซียส จะได้ผลิตภัณฑ์ของเหลวมากที่สุด คิดเป็นร้อยละ 97 โดยน้ำหนัก หากเพิ่มอุณหภูมิขึ้นจะทำให้ผลิตภัณฑ์ของเหลวมีปริมาณลดลงน้อยกว่าร้อยละ 80 และ 67 โดยน้ำหนัก ที่อุณหภูมิ 450 และ 500 องศาเซลเซียส ตามลำดับ ในขณะเดียวกัน เมื่อเพิ่มอุณหภูมิขึ้นปริมาณของเบนซีนในของเหลวจะมีปริมาณเพิ่มสูงขึ้น คิดเป็นร้อยละ 0.38 - 1.63 โดยน้ำหนัก จึงสามารถสรุปได้ว่า อุณหภูมิจะมีผลต่อปริมาณของเหลวและถ่าน เนื่องจากผลิตภัณฑ์ที่ได้จะมีองค์ประกอบที่เป็น

กลุ่มอะโรมาติกเป็นหลัก และปริมาณของกลุ่มอะโรมาติกในของเหลวจะมีความสัมพันธ์กับการเกิดถ่านในกระบวนการ ส่วนในงานวิจัยของ Van Kasteren J.M.N. และคณะ (2009) [33] ได้มีการเติมตัวเร่งปฏิกิริยาชนิด $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ลงไปในกระบวนการไพโรไลซิสของขยะพลาสติกประเภท HDPE เมื่อเทียบกับผลการทดลองที่ไม่เติมตัวเร่งปฏิกิริยาชนิด $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ พบว่าปริมาณน้ำมันที่ได้จากการเติมชนิด $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ มีค่าเพิ่มขึ้นและสามารถช่วยลดปริมาณกากคาร์บอน อีกทั้งยังทำให้น้ำมันที่ได้มีความใสมากขึ้น โดยมีจำนวนคาร์บอนอยู่ในช่วง $\text{C}_5 - \text{C}_{16}$

นอกจากนี้วัตถุดิบอีกชนิดหนึ่งที่ได้รับนิยมนำมาใช้ในกระบวนการไพโรไลซิสในช่วง ค.ศ. 2002-2010 คือ น้ำมันหล่อลื่น เช่น ในงานวิจัยของ Geum-Ju Song และคณะ (2010) [34] ศึกษาปฏิกิริยาไพโรไลซิสของน้ำมันหล่อลื่นใช้แล้ว จากการศึกษาพบว่า เมื่อทำการทดลองที่อุณหภูมิ 1,000 องศาเซลเซียส ผลิตภัณฑ์ที่อยู่ในสถานะแก๊สองค์ประกอบหลักที่ได้ประกอบไปด้วยแก๊สไฮโดรเจนและแก๊สอะซิทีลีน (Acetylene, C_2H_2) และพาราฟินไฮโดรคาร์บอน (Paraffin hydrocarbon) ถูกเปลี่ยนให้เป็นแนฟทา (Naphtha) ที่สถานะที่มีอุณหภูมิสูงกว่า 1,000 องศาเซลเซียส

ส่วนในช่วงปี ค.ศ. 2011-ปัจจุบัน นักวิจัยเริ่มศึกษาตัวเร่งปฏิกิริยาในกระบวนการไพโรไลซิสมากขึ้น ยกตัวอย่างเช่น จากการศึกษาของ Sonawane YB et al (2015) [35] ได้ทำการศึกษาเกี่ยวกับกระบวนการไพโรไลซิสของขยะพลาสติกประเภทพอลิโพรพิลีนที่อุณหภูมิ 450 องศาเซลเซียส ด้วยการเติมตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์เบต้า (Zeolite beta) พบว่าได้ ปริมาณของของเหลวมากที่สุดถึงร้อยละ 86.40 ที่น้ำหนักตัวเร่งปฏิกิริยาร้อยละ 10 โดยน้ำหนัก น้ำมันมีความใสมากขึ้นและมีจำนวนคาร์บอนอยู่ในช่วง $\text{C}_5 - \text{C}_{20}$ และในงานวิจัยของ N. Phetyim (2015) [3] กระบวนการไพโรไลสิสร่วมระหว่างน้ำมันเครื่องใช้แล้วกับพอลิเอทิลีนความหนาแน่นสูง เพื่อให้ได้น้ำมันดีเซล โดยใช้อุณหภูมิในการไพโรไลซิสที่ 400-430 องศาเซลเซียส โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นซีโอไลต์ปริมาณร้อยละ 0.5 โดยน้ำหนักของวัตถุดิบ เมื่อนำน้ำมันเครื่องใช้แล้วมาทำการไพโรไลซิส และใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เผากระตุ้นที่อุณหภูมิ 200 300 และ 400 องศาเซลเซียส ผลการทดลองพบว่าที่อุณหภูมิเผากระตุ้น 400 องศาเซลเซียส ให้ผลผลิตน้ำมันสูงที่สุดคือร้อยละ 73.80 โดยน้ำหนัก

อย่างไรก็ตาม น้ำมันไพโรไลซิสที่ได้ยังมีคุณภาพไม่เพียงพอที่จะนำไปใช้ในเครื่องยนต์ เนื่องจากมีปัญหาต่าง ๆ เช่น มีสารประกอบออกซิเจน มีความหนืด จุดไหลเท และความเป็นกรด เป็นต้น ในปี 2017 Yeon Seok Choi และคณะ [36] ได้ศึกษากระบวนการไพโรไลซิสของกากกาแฟ โดยใช้กระบวนการแบบ fast pyrolysis ที่อุณหภูมิ 550 องศาเซลเซียส พบว่าได้ผลิตภัณฑ์ที่เป็นน้ำมันไพโรไลซิสประมาณร้อยละ 59 โดยน้ำหนัก และเมื่อเก็บน้ำมันไพโรไลซิสไว้ที่อุณหภูมิห้องพบว่าน้ำมันไพโรไลซิสมีความหนืดสูง แต่ในงานวิจัย Monique Kort-Kamp Figueiredo และคณะ [37] ใช้กากกาแฟที่ 400 องศาเซลเซียส และมีอัตราการให้ความร้อนเท่ากับ 15 องศาเซลเซียสต่อนาที พบว่า

ส่วนใหญ่ผลิตภัณฑ์หลักจะเป็น biochar โดยจะมีน้ำมันไพโรไลซิสประมาณร้อยละ 20 โดยน้ำหนัก และเมื่อนำน้ำมันไปทดสอบจุดไหลเท พบว่าต่ำกว่ามาตรฐาน และในปีเดียวกันนี้ Chen และคณะ [38] ดำเนินการไพโรไลซิสกากกาแฟ ที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส และมี heating rate เท่ากับ 10 องศาเซลเซียสต่อนาที น้ำมันไพโรไลซิสที่ได้มีปริมาณร้อยละ 42 โดยน้ำหนัก แต่เมื่อนำน้ำมันไพโรไลซิสไปทดสอบคุณสมบัติ พบว่าจะมีปริมาณของกรดที่สูงมาก

โดยปัญหาเหล่านี้ มีมาตั้งแต่อดีตจนถึงปัจจุบัน ทำให้นักวิจัยจึงให้ความสนใจในการปรับปรุงคุณภาพน้ำมันที่ได้จากกระบวนการไพโรไลซิส ด้วยวิธีต่าง ๆ ซึ่งหนึ่งในนั้นคือ วิธีไฮโดรดีออกซิเจนชัน (Hydrodeoxygenation; HDO) ในปี 2010 Ahmad และคณะ [39] ได้ใช้กะลาปาล์มเป็นสารตั้งต้นในกระบวนการไพโรไลซิส แล้วนำน้ำมันที่ได้ไปผ่านการปรับปรุงคุณภาพด้วยวิธี HDO พบว่า เมื่อนำน้ำมันไพโรไลซิสผ่านปรับปรุงคุณสมบัติ พบว่ามีความหนืดลดลง ปริมาณออกซิเจนลดลงเหลือเพียงร้อยละ 0.7 โดยน้ำหนัก เมื่อเปรียบเทียบกับก่อนการปรับปรุง (ร้อยละ 49.2 โดยน้ำหนัก) ถือว่าลดลงอย่างมาก ต่อมาในปี 2015 Huynh และคณะ [40] ได้ดำเนินการไพโรไลซิสไม้ แล้วปรับปรุงคุณภาพน้ำมันด้วยวิธี HDO ผลการทดลองแสดงให้เห็นว่า น้ำมันไพโรไลซิสก่อนปรับปรุงจะมีปริมาณ O สูงถึงร้อยละ 37 โดยน้ำหนัก แต่เมื่อมีการปรับปรุงด้วยวิธี HDO พบว่า ปริมาณ O ลดลง โดยในกระบวนการที่ใช้ตัวเร่ง Ni-Co/Zeolite สามารถลดปริมาณ O ได้มากกว่า ตัวเร่ง Ni/Zeolite ซึ่งมีปริมาณ O เพียงร้อยละ 22.8 และ 28.2 โดยน้ำหนัก ตามลำดับ และในปี 2017 Shinyoung Oh และคณะ [41] ได้ศึกษาวิธี HDO ในการปรับปรุงคุณภาพน้ำมันด้วยเช่นกัน โดยได้ใช้ตัวเร่งสามชนิด ผลการทดลองพบว่า ก่อนการปรับปรุงมีปริมาณ O สูงถึงร้อยละ 52.2 โดยน้ำหนัก แต่หลังจากการปรับปรุงคุณภาพน้ำมัน ตัวเร่งทั้งสามชนิดให้ผลที่ไม่แตกต่างกัน โดยจะมีปริมาณ O เหลือเพียงร้อยละ 34 โดยน้ำหนัก อีกทั้งยังมีความหนืดและปริมาณน้ำลดลงและมีค่าปริมาณความร้อนที่สูงขึ้น

บทที่ 3

วิธีดำเนินการวิจัย

ในบทนี้จะกล่าวถึงเนื้อหาในส่วนของวัตถุดิบ สารเคมี และอุปกรณ์ที่ใช้ รวมไปถึงวิธีการดำเนินการวิจัย โดยงานวิจัยจะมุ่งเน้นไปที่การปรับปรุงคุณภาพน้ำมันไพโรไลซิสที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งจะถูกนำไปวิเคราะห์คุณสมบัติผ่านเครื่องมือต่าง ๆ โดยมีรายละเอียดดังต่อไปนี้

3.1 วัตถุดิบและสารเคมี

3.1.1 ถั่วเหลือง แสดงดังรูปที่ 3.1



รูปที่ 3.1 ถั่วเหลือง [42]

- 3.1.2 อะลูมิเนียมออกไซด์ (Al_2O_3)
- 3.1.3 นิกเกิล (II) ไนเตรตเฮกซะไฮเดรต ($Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$)
- 3.1.4 โคบอลต์ (II) ไนเตรตเฮกซะไฮเดรต ($Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$)
- 3.1.5 น้ำกลั่นปราศจากไอออน (DI water)

3.2 อุปกรณ์และเครื่องมือ

3.3.1 เครื่องปฏิกรณ์ความดันสูง (Autoclave)

3.3.2 เครื่องวิเคราะห์ธาตุ CHNS/O รุ่น 628 series

3.3.3 เครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี-แมสสเปกโทรโฟโตมิเตอร์ (GC-MS) รุ่น 7890B (GC)

และรุ่น 5977A MSD (MS) โดยใช้คอลัมน์แบบ HP-5MS

3.3.4 เครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ รุ่น D8 Advance

3.3.5 เครื่อง pH meter

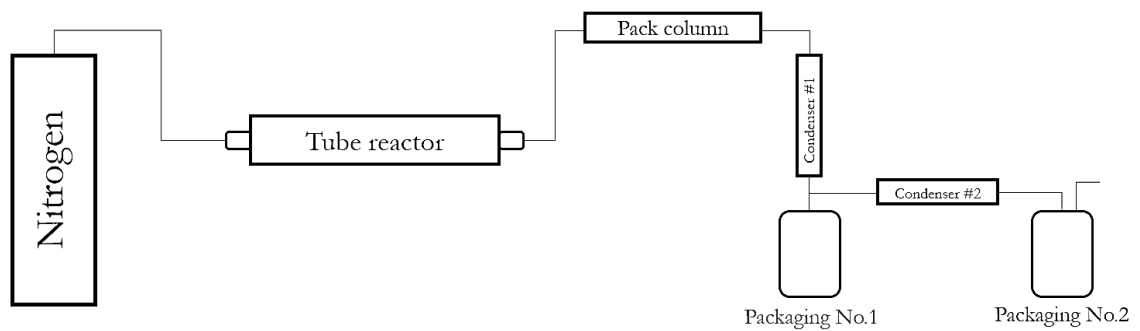
3.3 ขั้นตอนการดำเนินงานวิจัย

3.3.1 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา

ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลบนอะลูมินา ($\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$) ถูกเตรียมโดยวิธีเอ็บซูป มีรายละเอียดดังนี้ เริ่มต้นจากละลายนิกเกิล (II) ไนเตรตเฮกซะไฮเดรต ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) ตามปริมาณที่ต้องการในน้ำกลั่นปราศจากไอออน หยอดสารละลายที่เตรียมได้ลงบนอะลูมินา จากนั้นนำตัวอย่างที่เตรียมได้ไปอบแห้งที่อุณหภูมิ 110 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง นำตัวอย่างที่ได้ไปเผาที่อุณหภูมิ 450 องศาเซลเซียส นาน 4 ชั่วโมง สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$ และตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{Ni-Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ใช้วิธีเดียวกับการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ แต่เปลี่ยนจากนิกเกิล (II) ไนเตรตเฮกซะไฮเดรตเป็นโคบอลต์ (II) ไนเตรตเฮกซะไฮเดรต และสารผสมระหว่างนิกเกิล (II) ไนเตรตเฮกซะไฮเดรตกับโคบอลต์ (II) ไนเตรตเฮกซะไฮเดรต ตามลำดับ

3.3.2 วิธีการทดลองกระบวนการไพโรไลซิส

ซังถั่วเหลืองปริมาณ 300 กรัม จากนั้นใส่ลงในเครื่องปฏิกรณ์แบบท่อ (Tubular reactor) กระบวนการไพโรไลซิสดำเนินการภายใต้บรรยากาศแบบไร้ออกซิเจนโดยการป้อนแก๊สไนโตรเจนเข้าเครื่องปฏิกรณ์แบบท่อตลอดเวลา จากนั้นตั้งอุณหภูมิที่ชุดควบคุมไว้ที่ 450 องศาเซลเซียส (อัตราการให้ความร้อน 10 องศาเซลเซียสต่อนาที) เป็นเวลา 3 ชั่วโมง บันทึกน้ำหนักของน้ำมันไพโรไลซิสที่ได้จากการทดลองนำไปคำนวณเป็นร้อยละผลได้ และนำน้ำมันไพโรไลซิสที่ได้ไปปรับปรุงคุณภาพโดยใช้ปฏิกิริยาไฮโดรดีออกซิเจนชันเชิงเร่งปฏิกิริยา



รูปที่ 3.2 กระบวนการไฟโรไลซิส

3.3.3 การปรับปรุงคุณภาพน้ำมันไฟโรไลซิสด้วยปฏิกิริยาไฮโดรต็อกซิเจน

ซึ่งน้ำมันไฟโรไลซิสที่เตรียมได้จากการไฟโรไลซิสของถั่วเหลืองจำนวน 30 กรัม บรรจุลงในเครื่องปฏิกรณ์ความดันสูง (Autoclave) จากนั้นเติมตัวเร่งปฏิกิริยาลงในเครื่องปฏิกรณ์ความดันสูงไล่อากาศภายในเครื่องปฏิกรณ์ด้วยการป้อนแก๊สไนโตรเจนจำนวน 3 ครั้ง แล้วอัดความดันด้วยแก๊สไฮโดรเจนเพื่อใช้ในการทำปฏิกิริยาที่ 1 บาร์ เพิ่มอุณหภูมิในเครื่องปฏิกรณ์จนถึง 300 องศาเซลเซียส และทิ้งไว้ให้เกิดปฏิกิริยาที่อุณหภูมินี้ตามเวลาที่ต้องการ เมื่อครบเวลาให้ลดอุณหภูมิลงมาที่ 35 องศาเซลเซียส กรองแยกน้ำมันไฟโรไลซิสด้วยชุดอุปกรณ์การกรองสุญญากาศ จากนั้นผลิตภัณฑ์ที่เป็นน้ำมันไฟโรไลซิสจะถูกเก็บในภาชนะที่มีฝาปิดมิดชิด เพื่อนำไปทดสอบคุณสมบัติต่าง ๆ ในงานวิจัยนี้จะทำการศึกษาปัจจัยต่าง ๆ ที่มีผลต่อคุณสมบัติน้ำมันไฟโรไลซิส ดังต่อไปนี้

- 1) ปริมาณโลหะที่ศึกษา ได้แก่ ร้อยละ 1 5 และ 10 โดยน้ำหนัก
- 2) อัตราส่วนของโลหะนิกเกิลต่อโคบอลต์ที่ศึกษา ได้แก่ 2:1 1:1 และ 1:2
- 3) ปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ศึกษา ได้แก่ ร้อยละ 0 0.5 1 2.5 และ 5 โดยน้ำหนัก
- 4) เวลาที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยาที่ศึกษา ได้แก่ 0.5 1 และ 3 ชั่วโมง

3.3.4 การทดสอบคุณสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยาและน้ำมันไฟโรไลซิส

โดยการทดสอบคุณสมบัติต่าง ๆ ของน้ำมันไฟโรไลซิส ประกอบด้วย

3.3.4.1 การวิเคราะห์โครงสร้างผลึกของสารประกอบที่มีอยู่ในตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (X-ray Diffractometer, XRD) รุ่น D8 Advance

3.3.4.2 การวิเคราะห์ธาตุคาร์บอน ไฮโดรเจน ไนโตรเจน และออกซิเจน ในน้ำมันไฟโรไลซิส ก่อนและหลังผ่านปฏิกิริยาไฮโดรต็อกซิเจนด้วยเครื่องวิเคราะห์ธาตุ CHNS/O (CHNS/O analyzer) รุ่น 628 series

3.3.4.3 การวิเคราะห์หาสารประกอบอินทรีย์ประเภทต่าง ๆ ด้วยเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี-แมสสเปกโตรโฟโตมิเตอร์ (Gas Chromatograph-Mass Spectrometer, GC-MS) รุ่น 7890B (GC) และรุ่น 5977A MSD (MS) โดยใช้คอลัมน์แบบ HP-5MS

3.3.4.4 การวิเคราะห์ค่า pH ด้วยเครื่อง pH meter

3.3.4.5 การคำนวณหาค่าปริมาณความร้อนสูงที่เกิดขึ้นต่อน้ำหนักเชื้อเพลิง (Higher heating value, HHV) โดยใช้สมการของ Dulong equation [43] ตามสมการที่ 3.1

$$\text{HHV} = 0.3383C + 1.442(H - O/8) \quad 3.1$$

โดยที่ HHV คือ ค่าปริมาณความร้อนที่เกิดขึ้นต่อน้ำหนักเชื้อเพลิง (MJ/kg) C คือ องค์ประกอบของธาตุคาร์บอนในน้ำมันไพโรไลซิส H คือ องค์ประกอบของธาตุไฮโดรเจนในน้ำมันไพโรไลซิสและ O คือ องค์ประกอบของธาตุออกซิเจนในน้ำมันไพโรไลซิส



บทที่ 4

ผลการวิจัยและอภิปรายผล

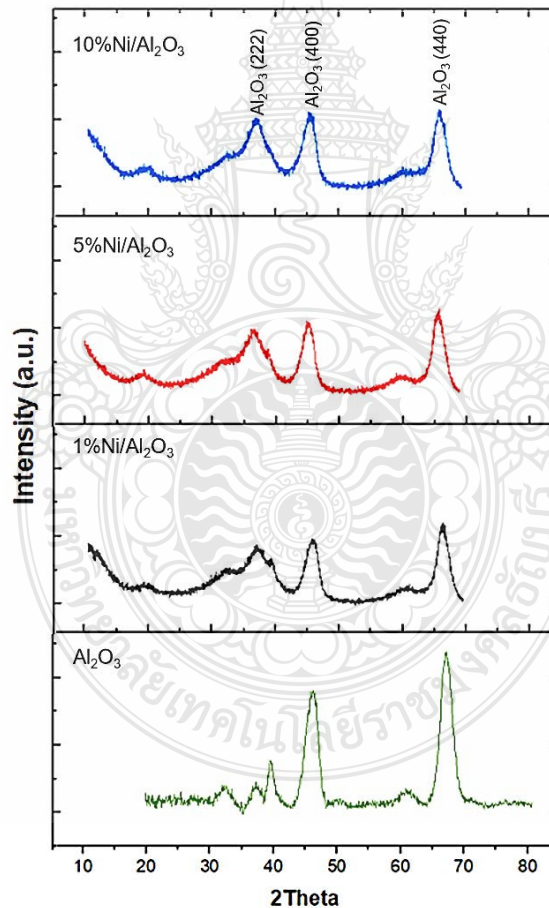
ในงานวิจัยนี้มุ่งเน้นการปรับปรุงคุณภาพน้ำมันไฟโรไลซิสด้วยกระบวนการไฮโดรต็อกซิเจนชันเชิงเร่งปฏิกิริยา เริ่มต้นจากการเตรียมน้ำมันไฟโรไลซิสโดยกระบวนการคาร์บอนเซชันแล้วเสีองภายใต้บรรยากาศไนโตรเจนที่อุณหภูมิ 450 องศาเซลเซียส ก่อนนำน้ำมันไฟโรไลซิสที่ได้ไปปรับปรุงคุณภาพผ่านปฏิกิริยาไฮโดรต็อกซิเจนชัน โดยตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในปฏิกิริยานี้ได้แก่ ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลบนแกมมาอะลูมินา ($\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$) ตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์บนแกมมาอะลูมินา ($\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$) และตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิล-โคบอลต์บนแกมมาอะลูมินา ($\text{Ni-Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$) จากนั้นทำการวิเคราะห์คุณสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้และวิเคราะห์น้ำมันไฟโรไลซิสก่อนและหลังผ่านปฏิกิริยาไฮโดรต็อกซิเจนชัน ซึ่งผลการวิจัยและการอภิปรายผลมีรายละเอียดดังต่อไปนี้

4.1 การวิเคราะห์คุณลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยา

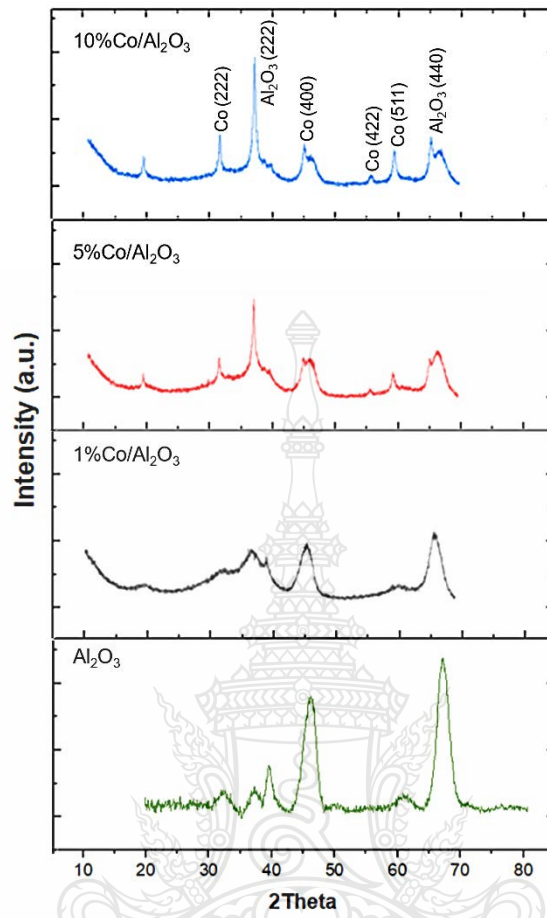
ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะนิกเกิล โลหะโคบอลต์ และโลหะนิกเกิล-โคบอลต์บนตัวรองรับแกมมาอะลูมินาที่เตรียมโดยวิธีเอ็บซูป ถูกนำไปวิเคราะห์โครงสร้างผลึกของสารประกอบและวิเคราะห์เฟสของผลึกในตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์หรือ XRD พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ที่เติมโลหะนิกเกิลปริมาณร้อยละ 1 โดยน้ำหนัก มีพีคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์เกิดขึ้นที่ตำแหน่ง 37.6 46.3 และ 67.1 องศา ดังรูปที่ 4.1 ซึ่งสอดคล้องกับโครงสร้างผลึกของ Al_2O_3 ระนาบ (222) Al_2O_3 ระนาบ (400) และ Al_2O_3 ระนาบ (440) ตามลำดับ (สอดคล้องกับรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดแกมมาอะลูมินาบริสุทธิ์) อย่างไรก็ตาม ตำแหน่งพีคของนิกเกิลไม่ปรากฏขึ้น อาจเกิดขนาดผลึกของนิกเกิลเล็กเกินไป ส่งผลทำให้ไม่สามารถตรวจพบได้ด้วยเทคนิค XRD ซึ่งอาจจะต้องใช้เทคนิคอื่นเพื่อทำการยืนยันว่ามีนิกเกิลบนตัวรองรับแกมมาอะลูมินา

รูปที่ 4.2 เป็นรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ที่มีปริมาณโลหะร้อยละ 1 5 และ 10 โดยน้ำหนัก พบว่ามีพีคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์เกิดขึ้นที่ตำแหน่ง 32.8 37.4 47.3 56.8 61.5 และ 67.6 องศา ซึ่งสอดคล้องกับโครงสร้างผลึกของ Co ระนาบ (220) Al_2O_3 ระนาบ (222) Co ระนาบ (400) Co ระนาบ (422) Co ระนาบ (511) และ Al_2O_3 ระนาบ (440) ตามลำดับ ซึ่งเห็นได้ว่าพีคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ที่ตำแหน่ง 32.8 56.8 และ 61.5 องศา มีขนาดเพิ่มขึ้นตามปริมาณโลหะโคบอลต์ที่เพิ่มขึ้น ซึ่งผลที่ได้ช่วยยืนยันได้ว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้มีโลหะโคบอลต์ปรากฏอยู่บนตัวรองรับแกมมาอะลูมินา

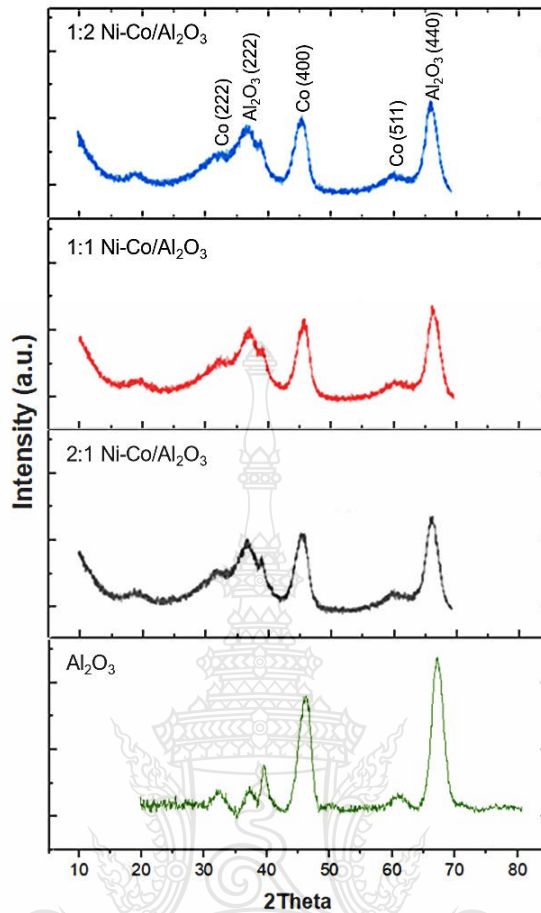
ในส่วนของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะร่วม Ni-Co/Al₂O₃ ที่มีอัตราส่วนนิกเกิลต่อโคบอลต์เท่ากับ 2:1 1:1 และ 1:2 โดยมีปริมาณรวมของโลหะร่วมบนตัวรองรับแกมมาอะลูมินาเท่ากับร้อยละ 1 โดยน้ำหนัก มีรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ดังแสดงในรูปที่ 4.3 มีพีคปรากฏขึ้นที่ตำแหน่ง 33.4 37.6 46.4 61.4 และ 67.5 องศา ซึ่งสอดคล้องกับโครงสร้างผลึกของ Co ระนาบ (220) Al₂O₃ ระนาบ (222) Co ระนาบ (400) Co ระนาบ (511) และ Al₂O₃ ระนาบ (440) ตามลำดับ แต่อย่างไรก็ตามไม่เห็นความแตกต่างของขนาดพีคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีอัตราส่วนของโลหะนิกเกิลกับโคบอลต์ที่แตกต่างกัน อาจเป็นเพราะว่าปริมาณโลหะรวมทั้งหมดที่เติมลงบนตัวรองรับแกมมาอะลูมินามีค่าค่อนข้างน้อยเพียงร้อยละ 1 โดยน้ำหนัก จากผลการวิเคราะห์คุณลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์นี้สามารถยืนยันได้ว่าประสบความสำเร็จในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะนิกเกิล โลหะโคบอลต์ และโลหะนิกเกิล-โคบอลต์บนตัวรองรับแกมมาอะลูมินา



รูปที่ 4.1 รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของตัวเร่งปฏิกิริยาชนิด Ni/Al₂O₃ ที่ปริมาณโลหะร้อยละ 1 5 และ 10 โดยน้ำหนัก



รูปที่ 4.2 รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของตัวเร่งปฏิกิริยาชนิด Co/Al₂O₃ ที่ปริมาณโลหะร้อยละ 1 5 และ 10 โดยน้ำหนัก



รูปที่ 4.3 รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของตัวเร่งปฏิกิริยาชนิด Ni-Co/Al₂O₃ ที่อัตราส่วน 2:1 1:1 และ 1:2

4.2 กระบวนการไพโรไลซิส

กระบวนการไพโรไลซิสถั่วเหลืองดำเนินการในเครื่องปฏิกรณ์แบบท่อภายใต้บรรยากาศแก๊สไนโตรเจนที่อุณหภูมิที่ 450 องศาเซลเซียส อัตราการให้ความร้อนเท่ากับ 10 องศาเซลเซียส ต่อนาที เป็นเวลา 3 ชั่วโมง ผลการทดลองแสดงดังตารางที่ 4.1 พบว่าผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นจากกระบวนการไพโรไลซิสประกอบด้วย 3 สถานะ ได้แก่ ของเหลว ของแข็งและแก๊ส การไพโรไลซิสถั่วเหลืองมีร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์ของเหลวเท่ากับ 31.4 ในส่วนของของแข็งพบว่า มีร้อยละผลได้เท่ากับ 30.5 ซึ่งการไพโรไลซิสถั่วเหลืองเกิดผลิตภัณฑ์เป็นแก๊สมากที่สุดมีค่าร้อยละ 47.0

ตารางที่ 4.1 ร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์ที่ได้จากกระบวนการไพโรไลซิสถั่วเหลือง

| ชีวมวล | ร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์ | | |
|------------|-------------------------|---------|------|
| | ของเหลว | ของแข็ง | แก๊ส |
| ถั่วเหลือง | 31.4 | 21.6 | 47.0 |

เมื่อนำของเหลวที่ได้จากกระบวนการไพโรไลซิสถั่วเหลืองมาตั้งทิ้งไว้จะแยกออกเป็น 2 วัฏภาค ได้แก่ วัฏภาคอินทรีย์และวัฏภาคน้ำ โดยวัฏภาคอินทรีย์จะอยู่ด้านบนส่วนวัฏภาคน้ำจะอยู่ด้านล่าง หากพิจารณาที่ร้อยละผลได้ของของเหลวในแต่ละวัฏภาคพบว่าปริมาณของของเหลววัฏภาคอินทรีย์ร้อยละ 65.6 และมีปริมาณของเหลววัฏภาคน้ำร้อยละ 34.4 ดังแสดงในตารางที่ 4.2 ซึ่งจากการทดสอบการจุดติดไฟพบว่าของเหลวในวัฏภาคอินทรีย์มีเปลวไฟลุกบริเวณผิวหน้าของของเหลว ในขณะที่ของเหลววัฏภาคน้ำไม่สามารถจุดติดไฟได้ ดังนั้นในงานวิจัยนี้จึงใช้เฉพาะของเหลวในวัฏภาคอินทรีย์ซึ่งในที่นี้จะเรียกว่าน้ำมันไพโรไลซิส สำหรับการศึกษาในส่วนของ การปรับปรุงคุณภาพน้ำมัน

ตารางที่ 4.2 ร้อยละผลได้ของน้ำมันไพโรไลซิสจากถั่วเหลืองในแต่ละวัฏภาค

| ชีวมวล | ร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์ | |
|------------|-------------------------|-----------|
| | วัฏภาคอินทรีย์ | วัฏภาคน้ำ |
| ถั่วเหลือง | 65.6 | 34.4 |

จากการวิเคราะห์องค์ประกอบของธาตุคาร์บอน ไฮโดรเจน ไนโตรเจน และออกซิเจนที่มีอยู่ในของเหลวแต่ละวัฏภาคที่ได้จากการไพโรไลซิสถั่วเหลือง พบว่าของเหลววัฏภาคน้ำมีปริมาณออกซิเจนสูงถึงร้อยละ 50 โดยน้ำหนัก ซึ่งมีปริมาณออกซิเจนสูงกว่าของเหลววัฏภาคอินทรีย์ประมาณ 4 เท่า จึงเป็นสาเหตุให้ของเหลวในวัฏภาคน้ำนี้ไม่สามารถจุดไฟติดได้ แสดงให้เห็นว่าเหลวไพโรไลซิสที่อยู่ในวัฏภาคน้ำไม่มีคุณสมบัติที่เหมาะสมสำหรับถูกใช้เป็นเชื้อเพลิงเหลว [5] ส่วนของเหลววัฏภาคอินทรีย์มีปริมาณของออกซิเจนเท่ากับร้อยละ 22.62 โดยน้ำหนัก จึงมีความเป็นไปได้ในการนำน้ำมันไพโรไลซิสที่ได้จากถั่วเหลืองมาใช้ในการปรับปรุงให้มีคุณสมบัติที่ดีขึ้น เพื่อใช้เป็นเชื้อเพลิงเหลว ดังนั้นในการปรับปรุงคุณภาพน้ำมันไพโรไลซิสจึงใช้น้ำมันที่ได้จากการถั่วเหลืองเป็นวัตถุดิบ เพื่อศึกษาปัจจัยต่าง ๆ ที่มีผลต่อคุณภาพน้ำมันในขั้นตอนต่อไป

ตารางที่ 4.3 องค์ประกอบธาตุต่าง ๆ ของน้ำมันไพโรไลซิสที่ได้จากถั่วเหลือง ก่อนการปรับปรุงด้วยปฏิกิริยาไฮโดรต็อกซิเจน

| ชนิดของ ชีวมวล | ร้อยละองค์ประกอบของธาตุ | | | | | | | ค่าความ ร้อนสูง (MJ/kg) | ค่า pH |
|------------------------------------|-------------------------|-------|-------|-------|------|------|------|-------------------------------|-----------|
| | C | H | N | O | H/C | H/O | O/C | | |
| ถั่วเหลือง (วัฏภาคน้ำ) | 15.68 | 18.40 | 15.89 | 50.04 | 1.17 | 0.37 | 3.19 | 22.82 | 6.8 |
| ถั่วเหลือง (วัฏภาค อินทรีย์) | 56.29 | 11.89 | 9.19 | 22.62 | 0.21 | 0.53 | 0.40 | 32.11 | 6.9 |

เมื่อพิจารณาที่อัตราส่วนระหว่างไฮโดรเจนต่อคาร์บอน (H/C) ซึ่งบ่งบอกถึงระดับความอิ่มตัวของพันธะคาร์บอน-คาร์บอน จะเห็นได้ว่าน้ำมันไพโรไลซิสในวัฏภาคอินทรีย์มีอัตราส่วน H/C ต่ำกว่าวัฏภาคน้ำ แสดงให้เห็นว่ามีการเกิดปฏิกิริยาดีไฮเดรชันและปฏิกิริยาอะโรมาไทเซชันเพื่อสร้างสารประกอบที่มีพันธะคู่คาร์บอน-คาร์บอน [44] อัตราส่วนระหว่างไฮโดรเจนต่อออกซิเจน (H/O) ของวัฏภาคอินทรีย์มีค่าสูงกว่าวัฏภาคน้ำ นอกจากนี้อัตราส่วนระหว่างออกซิเจนต่อคาร์บอน (O/C) ในวัฏภาคอินทรีย์มีค่าสูงกว่าวัฏภาคน้ำ ซึ่งชี้ให้เห็นว่าน้ำมันไพโรไลซิสในวัฏภาคอินทรีย์มีความเป็นกรดมากกว่าวัฏภาคน้ำ

4.3 การปรับปรุงคุณภาพน้ำมันไพโรไลซิสด้วยปฏิกิริยาไฮโดรต็อกซิเจน

การปรับปรุงคุณภาพน้ำมันไพโรไลซิสที่เตรียมได้ถูกดำเนินการผ่านปฏิกิริยาไฮโดรต็อกซิเจนโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/Al₂O₃ Co/Al₂O₃ และ Ni-Co/Al₂O₃ ที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส ภายใต้ความดันไฮโดรเจนที่ 1 บาร์ ผลการทดลองที่ได้มีดังต่อไปนี้

4.3.1 ผลของชนิดและปริมาณของโลหะที่เติมลงบนตัวรองรับแกมมาอะลูมินา

การศึกษาปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะนิกเกิลและโคบอลต์ที่เติมลงบนตัวรองรับแกมมาอะลูมินาสำหรับใช้ในปฏิกิริยาไฮโดรต็อกซิเจนของน้ำมันไพโรไลซิส ใช้ปริมาณโลหะชนิดร้อยละ 1 5 และ 10 โดยน้ำหนัก จากตารางที่ 4.4 จะเห็นว่าน้ำมันไพโรไลซิสที่ผ่านปฏิกิริยาไฮโดรต็อกซิเจนโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะนิกเกิลร้อยละ 1 โดยน้ำหนัก บนตัวรองรับแกมมาอะลูมินามีปริมาณของออกซิเจนต่ำที่สุด ส่งผลให้มีค่าความร้อนสูงที่สุดถึง 37.27 MJ/kg และ

น้ำมันที่ได้มีค่า pH ต่ำที่สุดเท่ากับ 6.2 นอกจากนี้ เมื่อปริมาณของโลหะโคบอลต์เพิ่มขึ้นปริมาณออกซิเจนมีค่าลดลง ในทางกลับกัน ปริมาณของออกซิเจนเพิ่มขึ้นตามปริมาณของโลหะนิกเกิล อาจเนื่องมาจากการเพิ่มขึ้นของโลหะนิกเกิลในปริมาณที่มากขึ้นทำให้เกิดการรวมตัวกันของนิกเกิลบนพื้นผิวของตัวรองรับแกมมาอะลูมินา เป็นผลทำให้สูญเสียพื้นที่ในการเกิดปฏิกิริยา (Active site) ในตัวเร่งปฏิกิริยาตามงานวิจัยของ Safaghat [43] ที่อธิบายเกี่ยวกับนิกเกิลบนตัวรองรับซีโอไลต์ และจากการศึกษาชนิดของโลหะที่มีผลต่อการปรับปรุงคุณภาพน้ำมันไพโรไลซิส โดยจะศึกษาชนิดโลหะนิกเกิลและโคบอลต์ (แสดงดังตารางที่ 4.4) พบว่า ปฏิกิริยาดีไฮโดรต็อกซิเจนชันโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีโลหะนิกเกิลมีปริมาณออกซิเจนในน้ำมันไพโรไลซิสต่ำกว่าการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีโลหะโคบอลต์ เนื่องจากโลหะนิกเกิลมีความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาดีไฮโดรต็อกซิเจนชันกว่าโลหะโคบอลต์ ซึ่งแสดงให้เห็นว่าตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะนิกเกิลมีแนวโน้มสำหรับการแปรรูปน้ำมันไพโรไลซิสเป็นเชื้อเพลิงที่มีคุณภาพสูง [45] นอกจากนี้ เมื่อเปรียบเทียบน้ำมันไพโรไลซิสที่ได้จากการทดลอง (1%Ni) กับเชื้อเพลิงเหลวที่ใช้ทั่วไป พบว่าค่าความร้อนสูงที่สุดของน้ำมันไพโรไลซิสเท่ากับ 37 MJ/kg ซึ่งมีค่าใกล้เคียงกับค่าความร้อนสูงของเชื้อเพลิงเหลวโดยมีค่าเท่ากับ 40 MJ/kg [46]

ตารางที่ 4.4 องค์ประกอบธาตุต่าง ๆ ของน้ำมันไพโรไลซิสหลังการปรับปรุงด้วยปฏิกิริยาดีไฮโดรต็อกซิเจนชัน โดยการศึกษาชนิดและปริมาณของโลหะ

| โลหะ | ร้อยละองค์ประกอบของธาตุ | | | | | | | ค่าความร้อนสูง (MJ/kg) | ค่า pH |
|-------|-------------------------|-------|------|-------|------|------|------|------------------------|--------|
| | C | H | N | O | H/C | H/O | O/C | | |
| 1%Ni | 72.17 | 10.13 | 7.89 | 9.80 | 0.14 | 1.03 | 0.14 | 37.27 | 6.2 |
| 5%Ni | 68.69 | 10.17 | 7.39 | 13.75 | 0.15 | 0.74 | 0.20 | 35.42 | 6.4 |
| 10%Ni | 69.50 | 10.19 | 7.82 | 12.50 | 0.15 | 0.82 | 0.18 | 35.95 | 6.5 |
| 1%Co | 64.27 | 10.07 | 8.01 | 17.65 | 0.16 | 0.57 | 0.27 | 33.07 | 6.5 |
| 5%Co | 65.86 | 10.09 | 7.55 | 16.49 | 0.15 | 0.61 | 0.25 | 33.86 | 6.4 |
| 10%Co | 66.90 | 10.05 | 7.41 | 15.63 | 0.15 | 0.64 | 0.23 | 34.31 | 6.4 |

เพื่อเป็นการยืนยันผลการทดลอง จึงได้มีการศึกษาสารประกอบในน้ำมันไพโรไลซิสโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีปริมาณและชนิดของโลหะต่างกันด้วยเทคนิค GC-MS แสดงดังตารางที่ 4.5 พบว่าที่ปริมาณของโลหะนิกเกิลร้อยละ 1 โดยน้ำหนัก มีสารประกอบโดยส่วนใหญ่เป็นออกเทน (C_8H_{18}) และมีสารประกอบที่มีออกซิเจนเป็นองค์ประกอบน้อย ในทางกลับกัน ที่ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะนิกเกิลร้อยละ 10 โดยน้ำหนัก และตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะโคบอลต์ร้อยละ 1 โดยน้ำหนัก มีสารประกอบที่มีออกซิเจนเป็นองค์ประกอบมากกว่าที่ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะนิกเกิลร้อยละ 1 โดยน้ำหนัก ซึ่งอยู่ในรูปของ Hexanoic acid, 2-phenylethyl ester ($C_{14}H_{20}O_2$) 9-Hexadecenoic acid ($C_{16}H_{30}O_2$) และ Oleic Acid ($C_{18}H_{34}O_2$) ดังนั้น การทดลองในขั้นตอนต่อไป จึงใช้เลือกตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะนิกเกิลร้อยละ 1 โดยน้ำหนัก บนตัวรองรับแอมมาอะลูมินาในการเร่งปฏิกิริยาไฮโดรดีออกซิจีเนชัน



ตารางที่ 4.5 การวิเคราะห์เชิงปริมาณของสารประกอบในน้ำมันไพโรไลซิสโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีปริมาณและชนิดของโลหะต่างกันด้วยเครื่อง GC-MS

| สารประกอบ | สูตร โครงสร้าง | ร้อยละปริมาณสารประกอบ | | |
|---|--|-----------------------|-------|-------|
| | | 1%Ni | 10%Ni | 1%Co |
| Benzene | C ₆ H ₆ | - | 1.84 | 79.03 |
| (1H)-pyrrole | C ₄ H ₅ N | 3.54 | 1.77 | 5.94 |
| Toluene | C ₇ H ₈ | 4.13 | 11.53 | - |
| 1-Octene | C ₈ H ₁₆ | - | 1.05 | - |
| Octane | C ₈ H ₁₈ | 50.83 | 1.07 | - |
| Benzene, ethyl- | C ₈ H ₁₀ | - | 5.11 | 0.49 |
| Benzene, 1,2-dimethyl- | C ₈ H ₁₀ | 4.36 | 1.39 | 2.69 |
| Hexanoic acid, 2-phenylethyl ester | C ₁₄ H ₂₀ O ₂ | - | 4.61 | 3.67 |
| Nonane | C ₉ H ₂₀ | - | 1.88 | - |
| 1-Decene | C ₁₀ H ₂₀ | 8.96 | 2.06 | - |
| Benzenesulfonic acid, 4-hydroxy- | C ₆ H ₆ O ₄ S | - | 0.38 | 1.69 |
| o-Cresol | C ₇ H ₈ O | - | 0.29 | 0.45 |
| 2-Tridecenal, (E)- | C ₁₃ H ₂₄ O | - | 1.68 | 0.52 |
| Naphthalene | C ₁₀ H ₈ | 3.07 | 3.49 | - |
| 5,8-Decadien-2-one, 5,9-dimethyl-, (E)- | C ₁₂ H ₂₀ O | - | 1.68 | - |
| Indole | C ₈ H ₇ N | - | 0.25 | 0.52 |
| Tetradecane | C ₁₄ H ₃₀ | 4.25 | 2.69 | 0.62 |
| Pentadecane | C ₁₅ H ₃₂ | - | 6.99 | 1.17 |
| 9-Hexadecenoic acid | C ₁₆ H ₃₀ O ₂ | - | 3.56 | 0.55 |
| 7-Heptadecene, 17-chloro- | C ₁₇ H ₃₃ Cl | 4.01 | 4.57 | - |
| 1,3,5-Triazine-2,4-diamine, 6-chloro-N-ethyl- | C ₅ H ₈ ClN ₅ | 4.01 | 4.86 | 1.85 |
| Heptadecanenitrile | C ₁₇ H ₃₃ N | 3.54 | 15.41 | - |
| Oleanitrile | C ₁₈ H ₃₃ N | 4.72 | 10.43 | - |
| Oleic Acid | C ₁₈ H ₃₄ O ₂ | - | 9.70 | 0.81 |
| Phorbol | C ₂₀ H ₂₈ O ₆ | 4.60 | 1.72 | - |

ตารางที่ 4.6 การวิเคราะห์กลุ่มสารประกอบไฮโดรคาร์บอนในน้ำมันไพโรไลซิสโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีปริมาณและชนิดของโลหะต่างกัน

| กลุ่มสารประกอบ | ร้อยละปริมาณสารประกอบ | | |
|----------------|-----------------------|-------|-------|
| | 1%Ni | 10%Ni | 1%Co |
| พาราฟิน | 55.07 | 12.63 | 1.79 |
| โอเลฟิน | 21.23 | 50.13 | 1.88 |
| ไซคลิก | 8.14 | 3.49 | 5.94 |
| อะโรมาติก | 15.57 | 33.74 | 90.39 |

4.3.2 ผลของอัตราส่วนโลหะนิกเกิลต่อโคบอลต์

ในการศึกษาผลของอัตราส่วนโลหะนิกเกิลต่อโคบอลต์ที่เติมลงบนตัวรองรับแกมมาอะลูมินาสำหรับใช้ในปฏิกิริยาไฮโดรดีออกซิเจนชั้นของน้ำมันไพโรไลซิสจะศึกษาที่อัตราส่วนระหว่างนิกเกิล-โคบอลต์เท่ากับ 2:1 1:1 และ 1:2 จากการพบว่าน้ำมันไพโรไลซิสที่ผ่านปฏิกิริยาไฮโดรดีออกซิเจนชั้นโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลต่อโคบอลต์อัตราส่วน 2:1 บนแกมมาอะลูมินามีปริมาณออกซิเจนเท่ากับร้อยละ 12.77 โดยน้ำหนัก ซึ่งเป็นปริมาณที่ต่ำที่สุด เมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีอัตราส่วนโลหะนิกเกิลต่อโคบอลต์เป็น 1:2 น้ำมันไพโรไลซิสที่ได้มีปริมาณออกซิเจนเท่ากับร้อยละ 16.22 โดยน้ำหนัก ซึ่งสูงกว่าการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลต่อโคบอลต์อัตราส่วน 2:1 ดังแสดงในตารางที่ 4.7 เมื่อพิจารณาค่าความร้อนสูงของน้ำมันไพโรไลซิสจะเห็นได้ว่าการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาทั้ง 3 อัตราส่วนมีค่าความร้อนสูงที่ใกล้เคียงกัน โดยค่าอยู่ในช่วง 32.4-33.6 MJ/kg อย่างไรก็ตาม หากพิจารณาที่อัตราส่วนระหว่าง O/C ซึ่งบ่งบอกถึงความเป็นกรดจะเห็นได้ว่าเมื่ออัตราส่วนของโคบอลต์ที่เพิ่มขึ้น ส่งผลให้อัตราส่วนระหว่าง O/C มีค่าเพิ่มขึ้น สอดคล้องกับงานวิจัยของ Thuan Minh Huynh (2015) [40] ซึ่งได้อธิบายไว้เกี่ยวกับตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะนิกเกิล-โคบอลต์บนตัวรองรับเซอร์โคเนีย เป็นผลทำให้ปฏิกิริยาไฮโดรดีออกซิเจนชั้นมีประสิทธิภาพที่ดีขึ้น

ตารางที่ 4.7 องค์ประกอบธาตุต่าง ๆ ของน้ำมันไพโรไลซิสหลังการปรับปรุงด้วยปฏิกิริยาไฮโดรดีออกซิเจนชั้น โดยการศึกษาอัตราส่วนโลหะนิกเกิลต่อโคบอลต์

| โลหะ | ร้อยละองค์ประกอบของธาตุ | | | | | | | ค่าความร้อนสูง (MJ/kg) | ค่า pH |
|---------|-------------------------|------|-------|-------|------|------|------|------------------------|--------|
| | C | H | N | O | H/C | H/O | O/C | | |
| 2Ni:1Co | 67.51 | 8.22 | 11.50 | 12.77 | 0.12 | 0.64 | 0.19 | 32.40 | 6.4 |
| 1Ni:1Co | 66.44 | 9.52 | 9.87 | 14.17 | 0.14 | 0.67 | 0.21 | 33.65 | 6.5 |
| 1Ni:2Co | 64.28 | 9.36 | 10.14 | 16.22 | 0.15 | 0.58 | 0.25 | 32.31 | 6.5 |

จากตารางที่ 4.8 เป็นการศึกษาสารประกอบในน้ำมันไพโรไลซิสด้วยเทคนิค GC-MS พบว่าน้ำมันไพโรไลซิสที่ผ่านปฏิกิริยาไฮโดรดีออกซิเจนชั้นโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลต่อโคบอลต์อัตราส่วน 2:1 มีสารประกอบที่มีออกซิเจนเป็นองค์ประกอบน้อยกว่าเมื่อเปรียบเทียบกับอีก 2 อัตราส่วน ซึ่งสารประกอบส่วนใหญ่ที่พบได้แก่ Toluene (C_7H_8) และ Heptadecanenitrile ($C_{17}H_{33}N$) อย่างไรก็ตาม สารประกอบโดยส่วนใหญ่ที่มีออกซิเจนเป็นองค์ประกอบในน้ำมันไพโรไลซิสที่ผ่านปฏิกิริยาไฮโดรดีออกซิเจนชั้นโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลต่อโคบอลต์อัตราส่วน 1:1 และ 1:2 ประกอบด้วย o-Cresol (C_7H_8O) Oleic Acid ($C_{18}H_{34}O_2$) และ 9-Hexadecenoic acid ($C_{16}H_{30}O_2$) นอกจากนี้ น้ำมันไพโรไลซิสที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 2:1 Ni-Co/ Al_2O_3 มีสารประกอบกลุ่มพาราฟินและโอเลฟินที่สูงกว่าการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 1:1 และ 1:2 Ni-Co/ Al_2O_3 แสดงดังตารางที่ 4.9

ตารางที่ 4.8 การวิเคราะห์เชิงปริมาณของสารประกอบในน้ำมันไพโรไลซิสโดยการศึกษาอัตราส่วนโลหะนิกเกิลต่อโคบอลต์ ด้วยเครื่อง GC-MS

| สารประกอบ | สูตร โครงสร้าง | ร้อยละปริมาณสารประกอบ | | |
|---|--|-----------------------|-----------|-----------|
| | | 2:1 Ni-Co | 1:1 Ni-Co | 1:2 Ni-Co |
| Benzene | C ₆ H ₆ | 2.63 | 2.27 | 2.49 |
| (1H)-pyrrole | C ₄ H ₅ N | 1.59 | 1.36 | 2.05 |
| Toluene | C ₇ H ₈ | 16.52 | 16.02 | 14.53 |
| 1-Octene | C ₈ H ₁₆ | 2.00 | 1.79 | 1.68 |
| Octane | C ₈ H ₁₈ | 2.12 | 1.67 | 1.51 |
| Benzene, ethyl- | C ₈ H ₁₀ | 0.88 | 6.96 | 6.01 |
| Benzene, 1,2-dimethyl- | C ₈ H ₁₀ | 2.00 | 1.79 | 1.40 |
| Hexanoic acid, 2-phenylethyl ester | C ₁₄ H ₂₀ O ₂ | 7.07 | 6.78 | 5.91 |
| Nonane | C ₉ H ₂₀ | 2.25 | 1.97 | 1.65 |
| 1-Decene | C ₁₀ H ₂₀ | 3.13 | 3.24 | 0.12 |
| Benzenesulfonic acid, 4-hydroxy- | C ₆ H ₆ O ₄ S | 0.66 | 1.12 | 1.35 |
| o-Cresol | C ₇ H ₈ O | 0.20 | 0.30 | 2.96 |
| 2-Tridecenal, (E)- | C ₁₃ H ₂₄ O | 3.38 | 7.48 | 2.96 |
| Naphthalene | C ₁₀ H ₈ | 2.75 | 4.30 | 3.61 |
| 5,8-Decadien-2-one, 5,9-dimethyl-, (E)- | C ₁₂ H ₂₀ O | 1.64 | 1.51 | 1.21 |
| Indole | C ₈ H ₇ N | 0.20 | 0.24 | - |
| Tetradecane | C ₁₄ H ₃₀ | 2.63 | 2.69 | 2.49 |
| Pentadecane | C ₁₅ H ₃₂ | 7.10 | 0.36 | 3.42 |
| 9-Hexadecenoic acid | C ₁₆ H ₃₀ O ₂ | 4.07 | 4.48 | 6.49 |
| 7-Heptadecene, 17-chloro- | C ₁₇ H ₃₃ Cl | 5.43 | 5.03 | 4.10 |
| 1,3,5-Triazine-2,4-diamine, 6-chloro-N-ethyl- | C ₅ H ₈ ClN ₅ | 4.55 | 5.51 | 4.33 |
| Heptadecanenitrile | C ₁₇ H ₃₃ N | 10.33 | 12.38 | 12.83 |
| Oleanitrile | C ₁₈ H ₃₃ N | 8.28 | - | 9.05 |
| Oleic Acid | C ₁₈ H ₃₄ O ₂ | 6.87 | 8.63 | 7.87 |
| Phorbol | C ₂₀ H ₂₈ O ₆ | 1.72 | 2.12 | - |

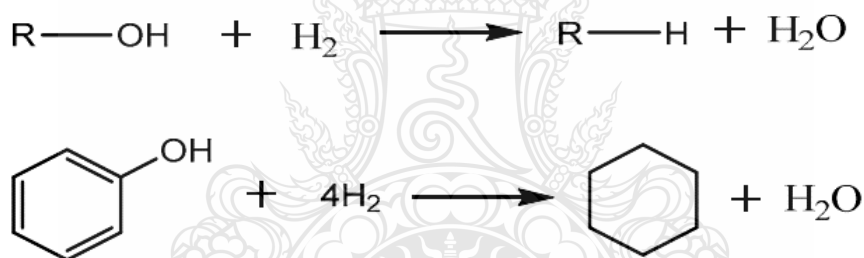
ตารางที่ 4.9 การวิเคราะห์กลุ่มสารประกอบไฮโดรคาร์บอนในน้ำมันไพโรไลซิสโดยการศึกษาอัตราส่วนโลหะนิกเกิลต่อโคบอลต์

| กลุ่มสารประกอบ | ร้อยละปริมาณสารประกอบ | | |
|----------------|-----------------------|-----------|-----------|
| | 2:1 Ni-Co | 1:1 Ni-Co | 1:2 Ni-Co |
| พาราฟิน | 14.09 | 6.69 | 12.15 |
| โอเลฟิน | 45.14 | 44.54 | 44.46 |
| ไซคลิก | 3.31 | 3.48 | 2.05 |
| อะโรมาติก | 37.46 | 45.29 | 41.34 |

4.3.3 ผลของปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา

ในงานวิจัยนี้ได้ทำการศึกษาผลของปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในปฏิกิริยาไฮโดรดีออกซิเจนเนชันต่อการปรับปรุงคุณภาพน้ำมันไพโรไลซิส โดยจะศึกษาที่ปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะนิกเกิลร้อยละ 1 โดยน้ำหนัก บนตัวรองรับแกมมาอะลูมินาปริมาณร้อยละ 0 0.5 1 2.5 และ 5 โดยน้ำหนัก แสดงดังตารางที่ 4.10 เมื่อเพิ่มปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาที่เติมลงในปฏิกิริยาไฮโดรดีออกซิเจนเนชันส่งผลให้ปริมาณของออกซิเจนในน้ำมันไพโรไลซิสมีค่าลดลง โดยที่น้ำมันที่ได้จากการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/Al₂O₃ ปริมาณร้อยละ 2.5 และ 5 โดยน้ำหนัก จะมีปริมาณของออกซิเจนที่ใกล้เคียงกัน เท่ากับร้อยละ 10.83 และ 10.99 โดยน้ำหนัก ตามลำดับ อีกทั้งเมื่อเพิ่มปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยาส่งผลให้ปริมาณของคาร์บอนในน้ำมันไพโรไลซิสเพิ่มขึ้น เมื่อพิจารณาระหว่างปฏิกิริยาไฮโดรดีออกซิเจนเนชันที่ใช้และไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา พบว่าการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาส่งผลให้ปริมาณของออกซิเจนในน้ำมันไพโรไลซิสมีค่าลดลงอย่างมีนัยสำคัญ เนื่องจากการใช้ตัวเร่งในปฏิกิริยาไฮโดรดีออกซิเจนเนชันช่วยในการเข้าไปกระตุ้นสารประกอบออกซิเจนโดยจะสามารถเกิดผ่านเวเลนซ์ของออกไซด์ที่เกิดจากโลหะทรานซิชันและช่วยในการแสดงออกของอะตอมประจุบวกซึ่งจะสัมพันธ์กับตัวรองรับของตัวเร่งปฏิกิริยา สิ่งนี้จะสัมพันธ์กับความสามารถในการให้อะตอมไฮโดรเจนไปยังสารประกอบออกซิเจน โดยจะเกิดขึ้นบนโลหะทรานซิชัน [7, 21] ส่งผลทำให้ปริมาณของออกซิเจนในน้ำมันไพโรไลซิสลดลง นอกจากนี้ น้ำมันไพโรไลซิสที่ได้มีค่าความร้อนสูงเพิ่มขึ้น ในส่วนของค่า pH จะเห็นได้ว่าเมื่อปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยาเพิ่มขึ้น ส่งผลทำให้น้ำมันไพโรไลซิสหลังผ่านปฏิกิริยาไฮโดรดีออกซิเจนเนชันมีค่า pH ลดลงเล็กน้อย และหากพิจารณาที่ค่า pH ของน้ำมันไพโรไลซิสก่อนและหลังปรับปรุงคุณภาพ พบว่าน้ำมันไพโรไลซิสหลังการปรับปรุงคุณภาพน้ำมันมีค่า pH ต่ำกว่าก่อนปรับปรุง อาจเกิดจากหลังการปรับปรุงคุณภาพ น้ำมันเกิดปฏิกิริยาไฮโดรดีออกซิเจนเนชันผ่านการคายน้ำ (Dehydration) ของหมู่ C-OH (ดังรูปที่ 4.5) ทำให้มีการกำจัดออกซิเจนออกจากน้ำมันในรูปแบบของน้ำ จึงเป็นผลทำให้ค่า pH ของน้ำมันมีค่าลดลงหลังจากการปรับปรุงน้ำมันไพโรไลซิสผ่านปฏิกิริยาไฮโดรดีออกซิเจนเนชัน [46-47]

จากการศึกษาสารประกอบในน้ำมันไพโรไลซิสก่อนและหลังผ่านปฏิกิริยาไฮโดรดีออกซิจีเนชัน โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/Al₂O₃ ที่ปริมาณร้อยละ 2.5 โดยน้ำหนัก ด้วยเทคนิค GC-MS แสดงดังตารางที่ 4.4 พบว่า หลังผ่านปฏิกิริยาไฮโดรดีออกซิจีเนชัน สารประกอบ Hexanoic acid, 2-phenylethyl ester (C₁₄H₂₀O₂) Benzenesulfonic acid, 4-hydroxy- (C₆H₆O₄S) o-Cresol (C₇H₈O) 2-Tridecenal, (E)- (C₁₃H₂₄O) 5,8-Decadien-2-one, 5,9-dimethyl-, (E)- (C₁₂H₂₀O) 9-Hexadecenoic acid (C₁₆H₃₀O₂) Oleic Acid (C₁₈H₃₄O₂) Phorbol (C₂₀H₂₈O₂) มีปริมาณลดลง เมื่อเทียบกับก่อนผ่านปฏิกิริยาไฮโดรดีออกซิจีเนชัน ซึ่งสารประกอบเหล่านี้มีออกซิเจนเป็นส่วนประกอบ โดยตัวอย่างกลไกการเกิดปฏิกิริยาไฮโดรดีออกซิจีเนชันของแอลกอฮอล์และฟีนอลแสดงดังรูปที่ 4.5 ซึ่งปฏิกิริยาหลักที่เกิดขึ้นในปฏิกิริยาไฮโดรดีออกซิจีเนชันเกี่ยวข้องกับการแยกน้ำที่อยู่ในน้ำมันไพโรไลซิส จากนั้นน้ำมันจะเกิดการคายน้ำอันเป็นผลมาจากปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันแบบควบแน่นตามด้วยปฏิกิริยาคาร์บอกซิเลชันที่ออกซิเจนจะถูกกำจัดในรูปแบบของ H₂O จากนั้นน้ำมันจะเกิดปฏิกิริยาไฮโดรจีเนชันเพื่อถ่ายโอนพันธะที่ไม่อิ่มตัวที่เกิดขึ้นระหว่างปฏิกิริยากลายเป็นพันธะอิ่มตัวและเกิดปฏิกิริยาไฮโดรจีโนไลซิสซึ่งเป็นการสลายพันธะ C-O และปลดปล่อยออกซิเจนออกมาในรูปแบบของ H₂O [48]



รูปที่ 4.4 กลไกการเกิดปฏิกิริยาไฮโดรดีออกซิจีเนชันของแอลกอฮอล์และฟีนอล [49]

ตารางที่ 4.10 องค์ประกอบธาตุต่าง ๆ ของน้ำมันไพโรไลซิสหลังการปรับปรุงด้วยปฏิกิริยาไฮโดรดีออกซิเจนชั้น โดยการศึกษาตัวเร่งปฏิกิริยาที่ปริมาณต่าง ๆ

| ตัวเร่ง ปฏิกิริยา | ร้อยละองค์ประกอบของธาตุ | | | | | | | ค่าความ ร้อนสูง (MJ/kg) | ค่า pH |
|---|-------------------------|------|------|-------|------|------|------|-------------------------------|-----------|
| | C | H | N | O | H/C | H/O | O/C | | |
| No catalyst | 64.42 | 9.68 | 6.95 | 18.95 | 0.15 | 0.51 | 0.29 | 32.34 | 6.5 |
| Al ₂ O ₃ | 64.52 | 9.85 | 7.75 | 17.87 | 0.15 | 0.55 | 0.28 | 32.82 | 6.5 |
| 0.5 wt% of Ni/Al ₂ O ₃ | 63.18 | 9.53 | 7.47 | 19.82 | 0.15 | 0.48 | 0.31 | 31.54 | 6.5 |
| 1 wt% of Ni/Al ₂ O ₃ | 65.76 | 9.67 | 7.36 | 17.21 | 0.15 | 0.56 | 0.26 | 33.09 | 6.4 |
| 2.5 wt% of Ni/Al ₂ O ₃ | 71.71 | 9.80 | 7.66 | 10.83 | 0.14 | 0.90 | 0.15 | 36.43 | 6.3 |
| 5 wt% of Ni/Al ₂ O ₃ | 71.61 | 9.76 | 7.64 | 10.99 | 0.14 | 0.89 | 0.15 | 36.32 | 6.3 |

เมื่อพิจารณาที่กลุ่มสารประกอบไฮโดรคาร์บอน แสดงดังตารางที่ 4.11 พบว่า น้ำมันไพโรไลซิสก่อนผ่านปฏิกิริยาไฮโดรดีออกซิเจนชั้นมีสารประกอบกลุ่มอะโรมาติกสูงที่สุด อย่างไรก็ตาม หลังผ่านปฏิกิริยาไฮโดรดีออกซิเจนชั้น สารประกอบกลุ่มอะโรมาติกมีค่าลดลง ในทางกลับกัน สารประกอบพาราฟินมีค่าเพิ่มขึ้นและมีค่าสูงสุด จากการทดลองเหล่านี้เป็นการยืนยันได้ว่าน้ำมันไพโรไลซิสที่ผ่านปฏิกิริยาไฮโดรดีออกซิเจนชั้นโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิด Ni/Al₂O₃ ที่ปริมาณร้อยละ 2.5 โดยน้ำหนัก มีการลดลงของปริมาณออกซิเจน ดังนั้นจึงใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาปริมาณร้อยละ 2.5 โดยน้ำหนัก ทำการทดลองในขั้นต่อไป

ตารางที่ 4.11 การวิเคราะห์เชิงปริมาณของสารประกอบในน้ำมันไพโรไลซิสก่อนและหลังผ่านปฏิกิริยาไฮโดรดีออกซิจีเนชันโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิด Ni/Al₂O₃ ที่ 2.5 โดยน้ำหนัก ด้วยเครื่อง GC-MS

| สารประกอบ | สูตรโครงสร้าง | ร้อยละปริมาณสารประกอบ | |
|---|--|-----------------------|-------------|
| | | ก่อนการปรับปรุง | หลัง (1%Ni) |
| Benzene | C ₆ H ₆ | 3.27 | - |
| (1H)-pyrrole | C ₄ H ₅ N | 2.97 | 3.54 |
| Toluene | C ₇ H ₈ | 16.08 | 4.13 |
| 1-Octene | C ₈ H ₁₆ | 2.14 | - |
| Octane | C ₈ H ₁₈ | 2.09 | 50.83 |
| Benzene, ethyl- | C ₈ H ₁₀ | 3.73 | - |
| Benzene, 1,2-dimethyl- | C ₈ H ₁₀ | 4.07 | 4.36 |
| Hexanoic acid, 2-phenylethyl ester | C ₁₄ H ₂₀ O ₂ | 7.49 | - |
| Nonane | C ₉ H ₂₀ | 2.17 | - |
| 1-Decene | C ₁₀ H ₂₀ | 2.51 | 8.96 |
| Benzenesulfonic acid, 4-hydroxy- | C ₆ H ₆ O ₄ S | 4.42 | - |
| o-Cresol | C ₇ H ₈ O | 1.77 | - |
| 2-Tridecenal, (E)- | C ₁₃ H ₂₄ O | 2.65 | - |
| Naphthalene | C ₁₀ H ₈ | 2.16 | 3.07 |
| 5,8-Decadien-2-one, 5,9-dimethyl-, (E)- | C ₁₂ H ₂₀ O | 3.04 | - |
| Indole | C ₈ H ₇ N | 2.67 | - |
| Tetradecane | C ₁₄ H ₃₀ | 1.89 | 4.25 |
| Pentadecane | C ₁₅ H ₃₂ | 5.16 | - |
| 9-Hexadecenoic acid | C ₁₆ H ₃₀ O ₂ | 2.93 | - |
| 7-Heptadecene, 17-chloro- | C ₁₇ H ₃₃ Cl | 3.11 | 4.01 |
| 1,3,5-Triazine-2,4-diamine, 6-chloro-N-ethyl- | C ₅ H ₈ ClN ₅ | 3.06 | 4.01 |
| Heptadecanenitrile | C ₁₇ H ₃₃ N | 6.20 | 3.54 |
| Oleanitrile | C ₁₈ H ₃₃ N | 6.08 | 4.72 |
| Oleic Acid | C ₁₈ H ₃₄ O ₂ | 3.69 | - |
| Phorbol | C ₂₀ H ₂₈ O ₆ | 4.65 | 4.60 |

ตารางที่ 4.12 การวิเคราะห์กลุ่มสารประกอบไฮโดรคาร์บอนในน้ำมันไพโรไลซิสก่อนและหลังผ่านปฏิกิริยาไฮโดรดีออกซิเจนชั้นโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิด Ni/Al₂O₃ ที่ปริมาณร้อยละ 2.5 โดยน้ำหนัก

| กลุ่มสารประกอบ | ร้อยละปริมาณสารประกอบ | |
|----------------|-----------------------|-------|
| | ก่อน | หลัง |
| พาราฟิน | 11.31 | 55.07 |
| โอเลฟิน | 32.36 | 21.23 |
| ไซคลิก | 7.62 | 8.14 |
| อะโรมาติก | 48.71 | 15.57 |

4.3.4 ผลของเวลาในการเกิดปฏิกิริยา

จากการศึกษาเวลาในการเกิดปฏิกิริยาที่มีผลต่อการปรับปรุงคุณภาพน้ำมัน โดยจะศึกษาที่เวลา 0.5 1 และ 3 ชั่วโมง แสดงดังตารางที่ 4.13 พบว่า เมื่อเพิ่มเวลาในการเกิดปฏิกิริยาจาก 0.5 ชั่วโมง เป็น 1 ชั่วโมง ปริมาณของออกซิเจนจะมีค่าลดลงจากร้อยละ 17.23 เป็น 13.82 โดยน้ำหนัก แต่เมื่อเพิ่มเวลาในการทำปฏิกิริยาจาก 1 ชั่วโมง เป็น 3 ชั่วโมง น้ำมันไพโรไลซิสที่ได้มีปริมาณออกซิเจนและไฮโดรเจนเพิ่มขึ้นเล็กน้อยแต่มีปริมาณคาร์บอนลดลง โดยน้ำมันไพโรไลซิสที่ผ่านกระบวนการไฮโดรดีออกซิเจนชั้นเป็นเวลา 1 ชั่วโมง มีค่าความร้อนสูงที่สุดเท่ากับ 33.82 MJ/kg เมื่อพิจารณาว่าการวิเคราะห์สารประกอบในน้ำมันไพโรไลซิสที่เวลาในการเกิดปฏิกิริยาต่าง ๆ ด้วยเทคนิค GC-MS แสดงดังตารางที่ 4.14 จะเห็นว่าที่เวลา 1 ชั่วโมง น้ำมันไพโรไลซิสมีสารประกอบที่มีออกซิเจนเป็นองค์ประกอบ เช่น Hexanoic acid, 2-phenylethyl ester 2-Tridecenal, (E)- และ 5,8-Decadien-2-one, 5,9-dimethyl-, (E)- เป็นต้น น้อยกว่าที่เวลา 3 ชั่วโมง อีกทั้งยังมีสารประกอบกลุ่มพาราฟินสูงกว่า (แสดงดังตารางที่ 4.15) การทดลองนี้แสดงให้เห็นว่าน้ำมันไพโรไลซิสที่ผ่านปฏิกิริยาไฮโดรดีออกซิเจนชั้นที่เวลา 1 ชั่วโมง มีคุณภาพน้ำมันที่ดีที่สุดในการศึกษา

ตารางที่ 4.13 องค์ประกอบธาตุต่าง ๆ ของน้ำมันไพโรไลซิสหลังการปรับปรุงด้วยปฏิกิริยาไฮโดรตีออกซิเจนชั้น โดยการศึกษาเวลาในการเกิดปฏิกิริยา

| เวลาในการ เกิดปฏิกิริยา | ร้อยละองค์ประกอบของธาตุ | | | | | | | ค่าความ ร้อนสูง (MJ/kg) | ค่า pH |
|----------------------------|-------------------------|------|-------|-------|------|------|------|-------------------------------|-----------|
| | C | H | N | O | H/C | H/O | O/C | | |
| 0.5 h | 62.67 | 9.61 | 10.48 | 17.23 | 0.15 | 0.56 | 0.27 | 31.96 | 6.4 |
| 1 h | 67.60 | 9.32 | 9.25 | 13.82 | 0.14 | 0.67 | 0.20 | 33.82 | 6.3 |
| 3 h | 65.36 | 9.62 | 10.13 | 14.89 | 0.15 | 0.65 | 0.23 | 33.30 | 6.3 |



ตารางที่ 4.14 การวิเคราะห์เชิงปริมาณของสารประกอบในน้ำมันไพโรไลซิสที่เวลาในการเกิดปฏิกิริยาต่าง ๆ ด้วยเครื่อง GC-MS

| สารประกอบ | สูตร โครงสร้าง | ร้อยละปริมาณสารประกอบ | |
|---|--|-----------------------|-----------|
| | | 1 ชั่วโมง | 3 ชั่วโมง |
| Benzene | C ₆ H ₆ | - | 2.93 |
| (1H)-pyrrole | C ₄ H ₅ N | 3.54 | 2.36 |
| Toluene | C ₇ H ₈ | 4.13 | 17.63 |
| 1-Octene | C ₈ H ₁₆ | - | 2.26 |
| Octane | C ₈ H ₁₈ | 50.83 | 3.03 |
| Benzene, ethyl- | C ₈ H ₁₀ | - | 1.18 |
| Benzene, 1,2-dimethyl- | C ₈ H ₁₀ | 4.36 | 2.36 |
| Hexanoic acid, 2-phenylethyl ester | C ₁₄ H ₂₀ O ₂ | - | 8.32 |
| Nonane | C ₉ H ₂₀ | - | 2.55 |
| 1-Decene | C ₁₀ H ₂₀ | 8.96 | 3.64 |
| Benzenesulfonic acid, 4-hydroxy- | C ₆ H ₆ O ₄ S | - | - |
| o-Cresol | C ₇ H ₈ O | - | - |
| 2-Tridecenal, (E)- | C ₁₃ H ₂₄ O | - | 3.99 |
| Naphthalene | C ₁₀ H ₈ | 3.07 | 3.41 |
| 5,8-Decadien-2-one, 5,9-dimethyl-, (E)- | C ₁₂ H ₂₀ O | - | 1.98 |
| Indole | C ₈ H ₇ N | - | 0.19 |
| Tetradecane | C ₁₄ H ₃₀ | 4.25 | 3.13 |
| Pentadecane | C ₁₅ H ₃₂ | - | 7.46 |
| 9-Hexadecenoic acid | C ₁₆ H ₃₀ O ₂ | - | 4.50 |
| 7-Heptadecene, 17-chloro- | C ₁₇ H ₃₃ Cl | 4.01 | 4.72 |
| 1,3,5-Triazine-2,4-diamine, 6-chloro-N-ethyl- | C ₅ H ₈ ClN ₅ | 4.01 | 5.04 |
| Heptadecanenitrile | C ₁₇ H ₃₃ N | 3.54 | 11.35 |
| Oleanitrile | C ₁₈ H ₃₃ N | 4.72 | 7.97 |
| Oleic Acid | C ₁₈ H ₃₄ O ₂ | - | - |
| Phorbol | C ₂₀ H ₂₈ O ₆ | 4.60 | - |

ตารางที่ 4.15 การวิเคราะห์กลุ่มสารประกอบไฮโดรคาร์บอนในน้ำมันไพโรไลซิสที่เวลาในการเกิดปฏิกิริยาต่าง ๆ

| กลุ่มสารประกอบ | ร้อยละปริมาณสารประกอบ | |
|----------------|-----------------------|-----------|
| | 1 ชั่วโมง | 3 ชั่วโมง |
| พาราฟิน | 55.07 | 16.17 |
| โอเลฟิน | 21.23 | 40.40 |
| ไซคลิก | 8.14 | 2.36 |
| อะโรมาติก | 15.57 | 41.07 |



บทที่ 5

สรุปผลการทดลองและข้อเสนอแนะ

5.1 สรุปผลการทดลอง

ในงานวิจัยนี้ได้ทำการศึกษาการปรับปรุงคุณภาพน้ำมันไพโรไลซิสที่ได้จากถั่วเหลืองโดยใช้กระบวนการไฮโดรต็อกซิเจนเนชันเชิงเร่งปฏิกิริยา ได้ทำการเปรียบเทียบประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาหลายชนิดและหาสภาวะที่เหมาะสมในการปรับปรุงคุณภาพน้ำมันไพโรไลซิส

ในงานวิจัยนี้ได้ทำการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโดยวิธีเอ็บซุบและทำการวิเคราะห์โครงสร้างผลึกของสารประกอบที่มีอยู่ในตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ จากผลการทดลองสามารถยืนยันได้ว่าประสบความสำเร็จในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิล โคบอลต์ และนิกเกิล-โคบอลต์บนตัวรองรับแกมมาอะลูมินา จากนั้นทำการไพโรไลซิสน้ำมันจากถั่วเหลือง น้ำมันไพโรไลซิสที่ได้จากถั่วเหลืองมีปริมาณของวัฏภาคสารอินทรีย์ที่สูงกว่าวัฏภาคน้ำ ซึ่งเหมาะที่จะพัฒนาเป็นเชื้อเพลิงเหลว เมื่อทำการวิเคราะห์องค์ประกอบในน้ำมันไพโรไลซิสพบว่า น้ำมันไพโรไลซิสที่ได้จากถั่วเหลืองจะมีปริมาณของออกซิเจนเท่ากับร้อยละ 22.62 โดยน้ำหนัก จึงมีความเป็นไปได้ในการนำน้ำมันไพโรไลซิสที่ได้จากถั่วเหลืองมาใช้ในการปรับปรุงให้มีคุณสมบัติที่ดีขึ้น จากการศึกษาปัจจัยที่มีผลต่อคุณสมบัติน้ำมันไพโรไลซิสประกอบด้วย ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา ชนิดและปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะ อัตราส่วนของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะสองชนิดและเวลาในการทำปฏิกิริยา ผลการทดลองพบว่า สภาวะที่ดีที่สุดในการปรับปรุงน้ำมันไพโรไลซิสผ่านกระบวนการไฮโดรต็อกซิเจนเนชันเชิงเร่งปฏิกิริยา ได้แก่ การใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะนิกเกิล (ปริมาณร้อยละ 1 โดยน้ำหนัก) บนตัวรองรับแกมมาอะลูมินาปริมาณร้อยละ 2.5 โดยน้ำหนัก ที่เวลาในการทำปฏิกิริยา 1 ชั่วโมง และเมื่อทำการศึกษาอัตราส่วนของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะสองชนิด พบว่าที่อัตราส่วนระหว่างนิกเกิลต่อโคบอลต์เท่ากับ 2:1 จะมีคุณภาพน้ำมันที่ดีที่สุด ซึ่งสภาวะที่เหมาะสมเหล่านี้ถูกพิจารณาจากปริมาณของออกซิเจนและสารประกอบที่มีออกซิเจนเป็นองค์ประกอบ ผ่านการวิเคราะห์ด้วยเครื่องวิเคราะห์ธาตุ CHNS/O และเครื่อง GC-MS ตามลำดับ

จากผลการทดลองทั้งหมดที่กล่าวมาแสดงให้เห็นว่า ในงานวิจัยนี้ประสบความสำเร็จในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาและสามารถหาสภาวะที่เหมาะสมในการปรับปรุงคุณภาพน้ำมันไพโรไลซิสผ่านปฏิกิริยาไฮโดรต็อกซิเจนเนชัน ซึ่งมีแนวโน้มที่จะนำสภาวะเหล่านี้ไปใช้ในการพัฒนาสำหรับผลิตเชื้อเพลิงจากน้ำมันไพโรไลซิสต่อไปในอนาคต

5.2 ข้อเสนอแนะ

5.2.1 วิเคราะห์คุณลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยาเพิ่มเติม เช่น พื้นที่ของตัวเร่งปฏิกิริยาและความเป็นกรดของตัวเร่งปฏิกิริยา เป็นต้น เพื่อนำมาอธิบายผลการเร่งปฏิกิริยาไฮโดรดีออกซิเจนชั้นได้ดียิ่งขึ้น

5.2.2 ศึกษาปัจจัยที่มีผลต่อการปรับปรุงคุณภาพน้ำมันไพโรไลซิสเพิ่มเติม เช่น อุณหภูมิในการเกิดปฏิกิริยาไฮโดรดีออกซิเจนชั้น และความดันไฮโดรเจน เป็นต้น

5.2.3 วิเคราะห์คุณสมบัติของน้ำมันไพโรไลซิสเพิ่มเติม เช่น ปริมาณน้ำในน้ำมันไพโรไลซิส จุกวบน้ำ ความหนืด และความหนาแน่น เป็นต้น



บรรณานุกรม

- [1] D.A. Bulusheva and J.R.H. Rossa, "Catalysis for conversion of biomass to fuels via pyrolysis and gasification: A review," *Catalysis Today*, vol. 171, pp. 1– 13, 2011.
- [2] A. Demirbas, "Progress and Recent Trends in Biofuels," *Prog. Energy Combust.*, vol. 33(1), 1, 2007.
- [3] A. Bridgwater, S. Czernik, J. Diebold, D. Meier, A. Oasmaa, C. Peacocke, "Fast Pyrolysis of Biomass: A handbook," *CPL Press: Berkshire*, vol. 1, 1999.
- [4] J. Dama, M. Junginger, A. Faaija, I. Jürgens, G. Best, and U. Fritschec, "Overview of recent developments in sustainable biomass certification," *Biomass and Bioenergy*, vol. 32, pp. 749-780, 2008.
- [5] A. Oasmaa, D. Meier, "Norms and Standards for Fast Pyrolysis Liquids - 1. Round Robin Test," *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, vol. 73(2), pp. 323, 2005.
- [6] C.A. Fisk, T. Morgan, Y. Ji, M. Crocker, C. Crofcheck, and S.A. Lewis, "Bio-oil upgrading over platinum catalysts using in situ generated hydrogen," *Applied Catalysis A: General*, vol. 358, pp. 150–156, 2009.
- [7] Z. Qi, C. Jie, W. Tiejun, and X. Ying, "Review of biomass pyrolysis oil properties and upgrading research," *Energy Conversion and Management*, vol. 48, pp. 87–92, 2007.
- [8] F. Paradela, F. Pinto, I. Gulyurtlu, I. Cabrita, N. Lapa, "Study of the co-pyrolysis of biomass and plastic wastes," *Clean Technol. Environ. Policy*, vol. 11, pp. 115–122, 2009.
- [9] J. Chattopadhyay, C. Kim, R. Kim, D. Pak, "Thermogravimetric characteristics and kinetic study of biomass co-pyrolysis with plastics," *Korean J. Chem. Eng.*, vol. 25, pp. 1047, 2009.
- [10] กุลนันทน์ วีรณรงค์กร และ อมรชัย อภรณ์วิชานพ, "ไพโรไลซิส," vol. 42, No. 241, June-July 2015.
- [11] X. Ying, W. Tiejun, M. Longlong, Z. Qi, and W. Lu, "Upgrading of liquid fuel from the vacuum pyrolysis of biomass over the Mo–Ni/g-Al₂O₃ catalysts," *biomass and bioenergy*, vol. 33, pp. 1030 -1036, 2009.

บรรณานุกรม (ต่อ)

- [12] I. Simakova, O. Simakova, P. Mäki-Arvela, A. Simakov, M. Estrada, and Y.D. Murzin, “Deoxygenation of palmitic and stearic acid over supported Pd catalysts: Effect of metal dispersion,” *Applied Catalysis A: General*, vol. 355, pp. 100–108, 2009.
- [13] A. Centeno, E. Laurent, and B. Delmon, “Influence of Support of CoMo Sulfide Catalysts and of the Addition of Potassium and Platinum on the Catalytic Performances for the Hydrodeoxygenation of Carbonyl, Carboxyl and Guaiacol-Type Molecules,” *Journal of Catalysis*, vol. 154, pp. 288–298, 1995.
- [14] “โครงการศึกษาความเป็นไปได้และความเหมาะสมของการผลิตน้ำมันเชื้อเพลิงสังเคราะห์จากชีวมวลด้วยกระบวนการ Fast Pyrolysis,” ม.ป.ป., *กรมพัฒนาพลังงานทดแทนและอนุรักษ์พลังงาน*.
- [15] นิชชา บุรณสิงห์, *ขยะพลาสติก ปัญหาระดับโลกที่ต้องเร่งจัดการ (online)*, 2562, Available: www.parliament.go.th/library (26 สิงหาคม 2562).
- [16] อรทัย วงษาเวียง, มาลีวรรณ อุนพิพัฒน์, ชลธิชา เจริญเนตร และ เอกราชนัย ไชยชนะ, “ไพโรไลซิสของวัสดุเหลือทิ้งทางการเกษตรในท้องถิ่นจังหวัดนครปฐม,” หน่วยวิจัยวัสดุเหลือทิ้งทางการเกษตรและวัสดุชีวภาพ สาขาวิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยราชภัฏนครปฐม, ม.ป.ป.
- [17] D. Mohan, C.U. Pittman, Jr. and P.H. Steele, “Pyrolysis of Wood/Biomass for Bio-oil: A Critical Review,” *Energy & Fuels*, vol. 20, pp. 848–889, 2006.
- [18] W.H. George, and A.D. James, “An overview of aqueous-phase catalytic processes for production of hydrogen and alkanes in a biorefinery,” *Catalysis Today*, vol. 111, pp. 119 –132, 2006.
- [19] K. Sipilä, E. Kuoppala, L. Fagernäs, and A. Oasmaa, “Characterization of biomass-based flash pyrolysis oils,” *Biomass Bioenergy*, vol. 14(2), pp. 103–113, 1998.
- [20] S.H. Beis, O. Onay, and O.M. Kockar, “Fixed-bed pyrolysis of safflower seed: influence of pyrolysis parameters on product yields and compositions,” *Renew Energy*, vol. 26, pp. 21–32, 2002.

บรรณานุกรม (ต่อ)

- [21] P.M. Mortensen, J.D. Grunwaldt, P.A. Jensen, K.G. Knudsen, and A.D. Jensen, “A review of catalytic upgrading of bio-oil to engine fuels,” *Applied Catalysis A: General*, vol. 407, pp. 1– 19, 2011.
- [22] ชลธิชา นุ่มหอม, 2538. พอลิเมอร์. พิมพ์ครั้งที่ 1. กรุงเทพฯ : พรศิวกการพิมพ์.
- [23] วณิดา สิงง, “การศึกษาสมบัติทางกลของวัสดุคอมโพสิตพอลิโพรพิลีนเสริมแรงด้วยขนเป็ด ขนไก่ และขนสุนัข, สาขาวิศวกรรมวัสดุ คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลธัญบุรี, 2560.
- [24] Freedom Bellejoes, พอลิโพรพิลีน (online), 2555, Available: <http://arceehechan-freedom.blogspot.com/2012/10/polypropylene.html> (22 สิงหาคม 2562).
- [25] วลัยพร มุขสุวรรณ, การใช้งานของพอลิโพรพิลีน (online), 2546, Available: <http://www.chemtrack.org/News-Detail.asp?TID=4&ID=17> (28 สิงหาคม 2562).
- [26] มูณิธิสีบนาคะเสถียร, ปัญหาขยะพลาสติก (online), 2018, Available: <https://www.seub.or.th/blogging/สถานการณ์/แคมเปญงดใช้ถุงพลาสติก-ช/> (24 สิงหาคม 2562).
- [27] นีรา วงศ์ยานุวัตร, “การสังเคราะห์เชื้อเพลิงจากน้ำมันหล่อลื่นใช้แล้วในกระบวนการไพโรไลซิส,” ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยธรรมศาสตร์, 2559.
- [28] F. Karaosmanoglu, E.Tetik, “Fuel properties of pyrolytic oil of the straw and stalk of rape plant,” *Renewable Energy*, vol 16, Issues 1–4, pp. 1090-1093, January–April 1999.
- [29] Z. Zhao H. Huang C. Wu H. Li Y. Chen, “Biomass Pyrolysis in an Argon/Hydrogen Plasma Reactor,” *Engineering in life sciences*, 2001.
- [30] K.-H. Lee and D.-H. Shin, “Characteristics of liquid product from the pyrolysis of waste plastic mixture at low and high temperatures: Influence of lapse time of reaction,” *Waste Management*, vol. 27, pp. 168-176, 2007.

บรรณานุกรม (ต่อ)

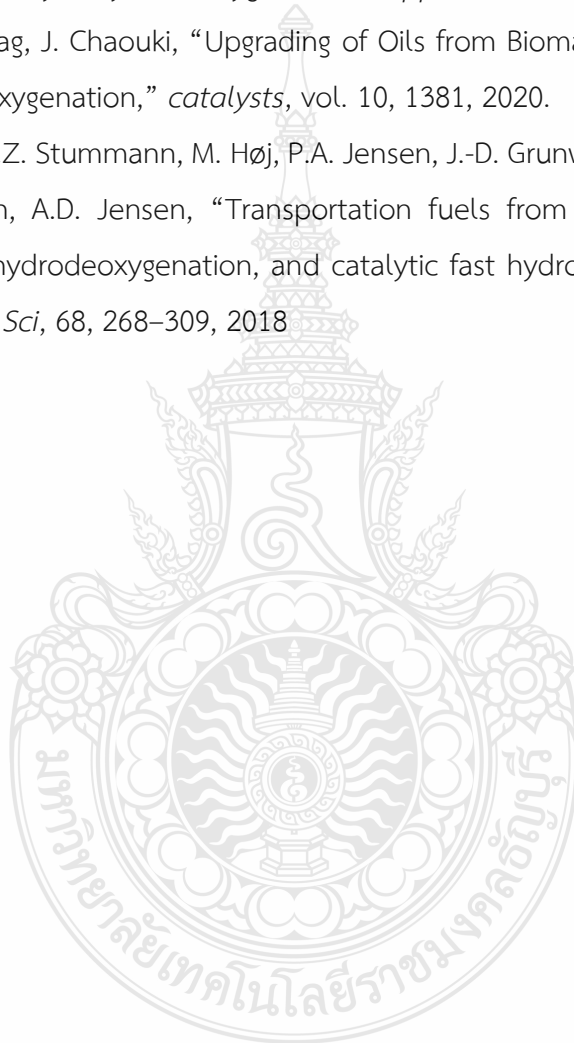
- [31] D.S. Achilias, E. Antonakou, C. Roupakias, P. Megalokonomos and A. Lappas, "Recycling techniques of polyolefins from plastic wastes," *Global Nest Journal*, vol. 10, pp. 114-122, 2008.
- [32] J. A. Onwudili, N. Insura, P. T. Williams. Composition of products from the pyrolysis of polyethylene and polystyrene in a closed batch reactor: Effects of temperature and residence time," *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, vol. 86(2), pp. 293 -303, 2009.
- [33] Van Kasteren, J.M.N., Zhou Q. and Verberne A.H.A., "Comparing pyrolysis behavior of virgin and waste plastics," *The 5th International Symposium on Feedstock Recycling (ISFR)*, pp. 11-14 October 2009.
- [34] Geum-Ju Song, Y.-C. S.-T., "Characteristics of gas and residues produced from electric arc pyrolysis," *Waste Management*, vol. 30, pp. 1230-1237, 2010.
- [35] Y.B. Sonawane, M.R. Shindikar and M.Y. Khaladkar, "Use of catalyst in pyrolysis of polypropylene waste into liquid fuel," *International Research Journal of Environment Sciences*, vol. 4(7), pp. 24-28, 2015.
- [36] Yeon Seok Choi, Sang Kyu Choi, Seock Joon Kim, Yeon Woo Jeong, Ramesh Soysa and Tawsif Rahman, "Fast Pyrolysis of Coffee Ground in a Tilted-Slide Reactor and Characteristics of Biocrude Oil," *Environmental Progress & Sustainable Energy*, 2017.
- [37] Monique Kort-Kamp Figueiredo, Karolyne Nogueira de Castro Caldas, Beatriz Pereira do Nascimento, Priscila Schroeder, Gilberto Alves Romeiro, "Evaluation of the performance of bio-oil obtained through pyrolysis of coffee waste," *Revista Eletrônica em Gestão, Educação e Tecnologia Ambiental Santa Maria*, vol. 21, pp. 85-91, 2017.

บรรณานุกรม (ต่อ)

- [38] Nanwei Chen, Jie Ren, Ziwei Ye, Qizhi Xu, Jingyong Liu, Shuiyu Sun, “Study on vacuum pyrolysis of coffee industrial residue for bio-oil production,” *Earth and Environmental Science*, vol. 59, 2017.
- [39] Murni M. Ahmad, M. Fitri R. Nordin and M. Tazli Azizan, “Upgrading of Bio-Oil into High-Value Hydrocarbons via Hydrodeoxygenation,” *American Journal of Applied Sciences*, vol. 7 (6), pp. 746-755, 2010.
- [40] Thuan Minh Huynh, Udo Armbruster, Luong Huu Nguyen, Duc Anh Nguyen, Andreas Martin, “Hydrodeoxygenation of Bio-Oil on Bimetallic Catalysts: From Model Compound to Real Feed,” *Journal of Sustainable Bioenergy Systems*, vol. 5, pp. 151-160, 2015.
- [41] Shinyoung Oh,^a Hang Seok Choi,^b In-Gyu Choia and Joon Weon Choi, “Evaluation of hydrodeoxygenation reactivity of pyrolysis bio-oil with various Ni-based catalysts for improvement of fuel properties,” *RSC Adv.*, vol. 7, pp. 15116-15126, 2017.
- [42] ถั่วเหลือง (online), 2018, Available: <http://hsst.or.th/articles-general-th/soy/> (21 กุมภาพันธ์ 2563).
- [43] Hoda Shafaghat, Ji Man Kim, In-Gu Lee, Jungho Jae, Sang-Chul Jung, Young-Kwon Park, “Catalytic hydrodeoxygenation of crude bio-oil in supercritical methanol using supported nickel catalysts,” *Renewable Energy*, vol. 144, pp. 159-166, 2019.
- [44] P. Das, and P. Tiwari, “The effect of slow pyrolysis on the conversion of packaging waste plastics (PE and PP) into fuel,” *Waste Manag.*, vol. 79, pp. 615–624, 2018.
- [45] T.M. Sankaranarayanan, A. Berenguer, C. Ochoa-Hernández, I. Moreno, P. Jana, J.M. Coronado, P. Pizarro, “Hydrodeoxygenation of anisole as bio-oil model compound over supported Ni and Co catalysts: Effect of metal and support properties,” *Catalysis Today*, vol. 243, pp. 163–172, 2015.

บรรณานุกรม (ต่อ)

- [46] N. Li, G.A. Tompsett, G. Huber, “Renewable High-Octane Gasoline by Aqueous-Phase Hydrodeoxygenation of C₅ and C₆ Carbohydrates over Pt/Zirconium Phosphate Catalysts,” *ChemSusChem*, 3, 1154–1157, 2010.
- [47] E. Furimsky, “Catalytic hydrodeoxygenation,” *Appl. Catal. A Gen*, 199, 147–190, 2000.
- [48] M. Attia, S. Farag, J. Chaouki, “Upgrading of Oils from Biomass and Waste: Catalytic Hydrodeoxygenation,” *catalysts*, vol. 10, 1381, 2020.
- [49] T.M. Dabros, M.Z. Stummann, M. Høj, P.A. Jensen, J.-D. Grunwaldt, J. Gabrielsen, P.M. Mortensen, A.D. Jensen, “Transportation fuels from biomass fast pyrolysis, catalytic hydrodeoxygenation, and catalytic fast hydrolysis,” *Prog. Energy Combust. Sci*, 68, 268–309, 2018



ภาคผนวก



ภาคผนวก ก

ผลการวิเคราะห์ธาตุคาร์บอน ไฮโดรเจน ไนโตรเจน และออกซิเจนใน
น้ำมันไพโรไลซิส





ศูนย์เครื่องมือวิทยาศาสตร์เพื่อการวิจัยขั้นสูง มหาวิทยาลัยธรรมศาสตร์
99 หมู่ 18 ถนนพหลโยธิน ตำบลคลองหนึ่ง อำเภอคลองหลวง จังหวัดปทุมธานี 12120
โทรศัพท์ 0-2564-4568, โทรสาร 0-2564-4568, E-mail: tucsear@tu.ac.th

ใบรายงานผลเลขที่: -
วันที่รายงานผล: 5 มีนาคม 2563

อ้างอิงใบเสนอราคาเลขที่: -
เลขที่คำขอ: S3-630112

ใบรายงานผลการวิเคราะห์/ทดสอบ

ค้นฉบับ

รายละเอียดผู้ขอรับบริการ

| | |
|--------------------|---|
| ชื่อผู้ขอรับบริการ | คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลธัญบุรี |
| ที่อยู่ | 39 หมู่ 1 ถนนรังสิต-นครนายก ต.คลองหก อ.ธัญบุรี จ.ปทุมธานี 12110 |

รายละเอียดตัวอย่าง

| | | |
|----------------------------|--|--|
| ชื่อตัวอย่าง | 1) กากกานฟ (aqueous phase) 2) กากกานฟ (organic phase) 3) กากถั่วเหลือง (aqueous phase) 4) กากถั่วเหลือง (organic phase) 5) ทลายปาล์ม (aqueous phase) 6) ทลายปาล์ม (organic phase) 7) ถั่วเหลือง (aqueous phase) 8) ถั่วเหลือง (organic phase) 9) ผง Al_2O_3 7/2/63 off 10) เม็ด Al_2O_3 14/2/63 off | เจ้าหน้าที่รับตัวอย่าง: 302 เจ้าหน้าที่วิเคราะห์/ทดสอบ: SS21 ตัวอย่างหลังการทดสอบ: <input type="checkbox"/> หมด <input checked="" type="checkbox"/> รับคืน <input type="checkbox"/> ไม่รับคืน |
| จุดประสงค์การทดสอบ | วิเคราะห์/ทดสอบเชิงปริมาณ - คาร์บอน (C) - ไฮโดรเจน (H) - ไนโตรเจน (N) - ออกซิเจน (O) | การจัดเก็บข้อมูลการวิเคราะห์/ทดสอบ: <input type="checkbox"/> จัดเก็บ <input checked="" type="checkbox"/> ไม่จัดเก็บ ระยะเวลาในการจัดเก็บ.....ปี |
| ลักษณะตัวอย่าง | ของเหลว | การรายงานผล: <input type="checkbox"/> CD <input type="checkbox"/> DVD <input checked="" type="checkbox"/> ใบรายงานผล <input type="checkbox"/> อื่นๆ.... จำนวน.....1.....ชุด |
| วันที่รับตัวอย่าง | 20 กุมภาพันธ์ 2563 | |
| วันที่ทำการวิเคราะห์/ทดสอบ | CHN: 2 มีนาคม 2563 O: 4 มีนาคม 2563 | |



ศูนย์เครื่องมือวิทยาศาสตร์เพื่อการวิจัยขั้นสูง มหาวิทยาลัยธรรมศาสตร์
99 หมู่ 18 ถนนพหลโยธิน ตำบลคลองหนึ่ง อำเภอคลองหลวง จังหวัดปทุมธานี 12120
โทรศัพท์ 0-2564-4568, โทรสาร 0-2564-4568, E-mail: tucsear@tu.ac.th

ใบรายงานผลเลขที่: -
วันที่รายงานผล: 5 มีนาคม 2563

อ้างอิงใบเสนอราคาเลขที่: -
เลขที่คำขอ: S3-630112

รายละเอียดการวิเคราะห์/ทดสอบ

ค้นฉบับ

| | |
|---------------------------------|--|
| เครื่องมือ/รายละเอียดเครื่องมือ | CHNS/O Analyzer Model: 628 series, Leco Corporation, USA |
| สภาวะ/รายละเอียดการทดสอบ | %CHN: Furnace Temperature 950°C and Afterburner Temperature 850°C %O: Furnace Temperature 1300°C |
| สามารถฐาน | %CHN: EDTA, Reference Material (Leco Corporation, USA) %O: Benzoic acid, Calibration Material (Leco Corporation, USA) |
| สามารถฐานภายใน | - |
| การเตรียมตัวอย่าง | %CHN: เติม Com-Aid for Liquids (Leco Corporation, USA) ในตัวอย่างก่อนวิเคราะห์ |
| หมายเหตุ | - |

ผลการทดสอบ: ปริมาณคาร์บอน (C)

| ธาตุ: คาร์บอน (C) | ลักษณะตัวอย่าง: ของเหลว | วิธีทดสอบ: CHNS/O Analyzer |
|---|-------------------------|----------------------------|
| ชื่อตัวอย่าง | ปริมาณ | หน่วย |
| กากกาแฟ (aqueous phase) | 7.3397 | %w/w |
| กากกาแฟ (organic phase) | 74.798 | %w/w |
| กากถั่วเหลือง (aqueous phase) | 9.5452 | %w/w |
| กากถั่วเหลือง (organic phase) | 66.606 | %w/w |
| ทลายปาล์ม (aqueous phase) | 13.450 | %w/w |
| ทลายปาล์ม (organic phase) | 69.762 | %w/w |
| ถั่วเหลือง (aqueous phase) | 8.8690 | %w/w |
| ถั่วเหลือง (organic phase) | 70.120 | %w/w |
| ผง Al ₂ O ₃ 7/2/63 off | 72.337 | %w/w |
| เม็ด Al ₂ O ₃ 14/2/63 off | 73.974 | %w/w |

หมายเหตุ:

เนื่องจากรายการที่ 9-10 ไม่มีชื่อสารตัวอย่าง Upgrading 1 และ Upgrading 2 จึงรายงานผลตามชื่อตัวอย่างที่ระบุข้างขวด.....



ศูนย์เครื่องมือวิทยาศาสตร์เพื่อการวิจัยขั้นสูง มหาวิทยาลัยธรรมศาสตร์
99 หมู่ 18 ถนนพหลโยธิน ตำบลคลองหนึ่ง อำเภอคลองหลวง จังหวัดปทุมธานี 12120
โทรศัพท์ 0-2564-4568, โทรสาร 0-2564-4568, E-mail: tucsear@tu.ac.th

ใบรายงานผลเลขที่: -
วันที่รายงานผล: 5 มีนาคม 2563

อ้างอิงใบเสนอราคาเลขที่: -
เลขที่คำขอ: S3-630112

ค้นฉบับ

ผลการทดสอบ: ปริมาณไฮโดรเจน (H)

| ธาตุ: ไฮโดรเจน (H) | ลักษณะตัวอย่าง: ของเหลว | วิธีทดสอบ: CHNS/O Analyzer |
|---|-------------------------|----------------------------|
| ชื่อตัวอย่าง | ปริมาณ | หน่วย |
| กากกาแฟ (aqueous phase) | 10.405 | %w/w |
| กากกาแฟ (organic phase) | 9.8158 | %w/w |
| กากถั่วเหลือง (aqueous phase) | 10.433 | %w/w |
| กากถั่วเหลือง (organic phase) | 10.259 | %w/w |
| ทลายปาล์ม (aqueous phase) | 10.217 | %w/w |
| ทลายปาล์ม (organic phase) | 9.5665 | %w/w |
| ถั่วเหลือง (aqueous phase) | 10.411 | %w/w |
| ถั่วเหลือง (organic phase) | 10.322 | %w/w |
| ผง Al ₂ O ₃ 7/2/63 off | 10.125 | %w/w |
| เม็ด Al ₂ O ₃ 14/2/63 off | 10.325 | %w/w |

หมายเหตุ:

เนื่องจากรายการที่ 9-10 ไม่มีชื่อสารตัวอย่าง Upgrading 1 และ Upgrading 2 จึงรายงานผลตามชื่อตัวอย่างที่ระบุข้างขวด.....

ผลการทดสอบ: ปริมาณไนโตรเจน (N)

| ธาตุ: ไนโตรเจน (N) | ลักษณะตัวอย่าง: ของเหลว | วิธีทดสอบ: CHNS/O Analyzer |
|-------------------------------|-------------------------|----------------------------|
| ชื่อตัวอย่าง | ปริมาณ | หน่วย |
| กากกาแฟ (aqueous phase) | 5.7031 | %w/w |
| กากกาแฟ (organic phase) | 6.4923 | %w/w |
| กากถั่วเหลือง (aqueous phase) | 9.9453 | %w/w |
| กากถั่วเหลือง (organic phase) | 9.4029 | %w/w |
| ทลายปาล์ม (aqueous phase) | 4.4387 | %w/w |
| ทลายปาล์ม (organic phase) | 5.2410 | %w/w |



ศูนย์เครื่องมือวิทยาศาสตร์เพื่อการวิจัยขั้นสูง มหาวิทยาลัยธรรมศาสตร์
99 หมู่ 18 ถนนพหลโยธิน ตำบลคลองหนึ่ง อำเภอคลองหลวง จังหวัดปทุมธานี 12120
โทรศัพท์ 0-2564-4568, โทรสาร 0-2564-4568, E-mail: tucsear@tu.ac.th

ใบรายงานผลเลขที่: -
วันที่รายงานผล: 5 มีนาคม 2563

อ้างอิงใบเสนอราคาเลขที่: -
เลขที่คำขอ: S3-630112

ค้นฉบับ

ผลการทดสอบ: ปริมาณไนโตรเจน (N) (ต่อ)

| ธาตุ: ไนโตรเจน (N) | ลักษณะตัวอย่าง: ของเหลว | วิธีทดสอบ: CHNS/O Analyzer |
|---|-------------------------|----------------------------|
| แก้วเหลือง (aqueous phase) | 8.9894 | %w/w |
| แก้วเหลือง (organic phase) | 10.120 | %w/w |
| ผง Al ₂ O ₃ 7/2/63 off | 8.8487 | %w/w |
| เม็ด Al ₂ O ₃ 14/2/63 off | 8.7693 | %w/w |

หมายเหตุ:

เนื่องจากรายการที่ 9-10 ไม่มีชื่อสารตัวอย่าง Upgrading 1 และ Upgrading 2 จึงรายงานผลตามชื่อตัวอย่างที่ระบุข้างขวด.....

ผลการทดสอบ: ปริมาณออกซิเจน (O)

| ธาตุ: ออกซิเจน (O) | ลักษณะตัวอย่าง: ของเหลว | วิธีทดสอบ: CHNS/O Analyzer |
|---|-------------------------|----------------------------|
| ชื่อตัวอย่าง | ปริมาณ | หน่วย |
| กากกาแฟ (aqueous phase) | 61.936 | %w/w |
| กากกาแฟ (organic phase) | 14.984 | %w/w |
| กากแก้วเหลือง (aqueous phase) | 31.009 | %w/w |
| กากแก้วเหลือง (organic phase) | 21.072 | %w/w |
| ทลายปาล์ม (aqueous phase) | 55.927 | %w/w |
| ทลายปาล์ม (organic phase) | 23.878 | %w/w |
| แก้วเหลือง (aqueous phase) | 28.309 | %w/w |
| แก้วเหลือง (organic phase) | 14.632 | %w/w |
| ผง Al ₂ O ₃ 7/2/63 off | 15.312 | %w/w |
| เม็ด Al ₂ O ₃ 14/2/63 off | 11.990 | %w/w |

หมายเหตุ:

เนื่องจากรายการที่ 9-10 ไม่มีชื่อสารตัวอย่าง Upgrading 1 และ Upgrading 2 จึงรายงานผลตามชื่อตัวอย่างที่ระบุข้างขวด.....

ติดต่อสอบถามข้อมูลเพิ่มเติม โทร. 0-2564-4568, E-mail: tucsear@tu.ac.th

จบการรายงาน

| | |
|---|---|
|  | <p>ศูนย์เครื่องมือวิทยาศาสตร์เพื่อการวิจัยชั้นสูง มหาวิทยาลัยธรรมศาสตร์ 99 หมู่ 18 ถนนพหลโยธิน ตำบลคลองหนึ่ง อำเภอคลองหลวง จังหวัดปทุมธานี 12120 โทรศัพท์ 0-2564-4568, โทรสาร 0-2564-4568, E-mail: tucsear@tu.ac.th</p> |
|---|---|

ใบรายงานผลเลขที่: _____ อ้างอิงใบเสนอราคาเลขที่: _____
 วันที่รายงานผล: 10 มิถุนายน 2563 เลขที่คำขอ: S3-630204

ใบรายงานผลการวิเคราะห์/ทดสอบ

รายละเอียดผู้ขอรับบริการ

| | |
|--------------------|---|
| ชื่อผู้ขอรับบริการ | ภาควิชาวิศวกรรมเคมีและวัสดุ คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลธัญบุรี |
| ที่อยู่ | 39 หมู่ 1 ถนนรังสิต-นครนายก (คลองหก) อำเภอธัญบุรี จังหวัดปทุมธานี 12110 |

รายละเอียดตัวอย่าง

| | | |
|----------------------------|---|---|
| ชื่อตัวอย่าง | 1) ไม่ใช่ตัวเร่ง 2) Al ₂ O ₃ 3) Ni/Al ₂ O ₃ 0.5 4) Ni/Al ₂ O ₃ 1 5) Ni/Al ₂ O ₃ 2.5 6) Ni/Al ₂ O ₃ 5 | เจ้าหน้าที่รับตัวอย่าง: SS14 เจ้าหน้าที่วิเคราะห์/ทดสอบ: SS21 ตัวอย่างหลังการทดสอบ: <input type="checkbox"/> หมด <input checked="" type="checkbox"/> รับคืน <input type="checkbox"/> ไม่รับคืน |
| จุดประสงค์การทดสอบ | วิเคราะห์/ทดสอบเชิงปริมาณ - คาร์บอน (C) - ไฮโดรเจน (H) - ไนโตรเจน (N) - ออกซิเจน (O) | การจัดเก็บข้อมูลการวิเคราะห์/ทดสอบ: <input type="checkbox"/> จัดเก็บ <input checked="" type="checkbox"/> ไม่จัดเก็บ ระยะเวลาในการจัดเก็บ.....ปี |
| ลักษณะตัวอย่าง | ของเหลว | การรายงานผล: <input type="checkbox"/> CD <input type="checkbox"/> DVD <input checked="" type="checkbox"/> ใบรายงานผล <input type="checkbox"/> อื่นๆ..... จำนวน.....ชุด |
| วันที่รับตัวอย่าง | 28 พฤษภาคม 2563 | |
| วันที่ทำการวิเคราะห์/ทดสอบ | 8 มิถุนายน 2563 (CHN) 10 มิถุนายน 2563 (O) | |

ต้นฉบับ



ศูนย์เครื่องมือวิทยาศาสตร์เพื่อการวิจัยขั้นสูง มหาวิทยาลัยธรรมศาสตร์
99 หมู่ 18 ถนนพหลโยธิน ตำบลคลองหนึ่ง อำเภอคลองหลวง จังหวัดปทุมธานี 12120
โทรศัพท์ 0-2564-4568, โทรสาร 0-2564-4568, E-mail: tucsear@tu.ac.th

ใบรายงานผลเลขที่: - อ้างอิงใบเสนอราคาเลขที่: -
วันที่รายงานผล: 10 มิถุนายน 2563 เลขที่คำขอ: S3-630204

รายละเอียดการวิเคราะห์ทดสอบ

| | |
|---------------------------------|--|
| เครื่องมือ/รายละเอียดเครื่องมือ | CHNS/O Analyzer Model: 628 series, Leco Corporation, USA |
| สภาวะ/รายละเอียดการทดสอบ | CHN: Furnace Temperature 950°C and Afterburner Temperature 850°C O: Furnace Temperature 1300°C |
| สารมาตรฐาน | CHN: EDTA, Reference Material (Leco Corporation, USA) O: Benzoic acid, Calibration Material (Leco Corporation, USA) |
| สารมาตรฐานภายใน | - |
| การเตรียมตัวอย่าง | มีการเติม Com-Aid for Liquids (Leco Corporation, USA) ในตัวอย่างก่อนวิเคราะห์ |
| หมายเหตุ | - |

ผลการทดสอบ: ปริมาณคาร์บอน (C) ไฮโดรเจน (H) ไนโตรเจน (N) และออกซิเจน (O)

| ชื่อตัวอย่าง: ไม้ใช้ตัวเร่ง | ลักษณะตัวอย่าง: ของเหลว | วิธีทดสอบ: CHNS/O Analyzer |
|-----------------------------|-------------------------|----------------------------|
| ธาตุ | ปริมาณ | หน่วย |
| C | 66.072 | %w/w |
| H | 9.9253 | %w/w |
| N | 7.1260 | %w/w |
| O | 19.431 | %w/w |

หมายเหตุ:

.....
.....

ต้นฉบับ

หน้า 2 / 5



ศูนย์เครื่องมือวิทยาศาสตร์เพื่อการวิจัยขั้นสูง มหาวิทยาลัยธรรมศาสตร์
99 หมู่ 18 ถนนพหลโยธิน ตำบลคลองหนึ่ง อำเภอคลองหลวง จังหวัดปทุมธานี 12120
โทรศัพท์ 0-2564-4568, โทรสาร 0-2564-4568, E-mail: tucsear@tu.ac.th

ใบรายงานผลเลขที่: - อ้างอิงใบเสนอราคาเลขที่: -
วันที่รายงานผล: 10 มิถุนายน 2563 เลขที่คำขอ: S3-630204

ผลการทดสอบ: ปริมาณคาร์บอน (C) ไฮโดรเจน (H) ไนโตรเจน (N) และออกซิเจน (O)

| ชื่อตัวอย่าง: Al_2O_3 | ลักษณะตัวอย่าง: ของเหลว | วิธีทดสอบ: CHNS/O Analyzer |
|-------------------------|-------------------------|----------------------------|
| ธาตุ | ปริมาณ | หน่วย |
| C | 67.509 | %w/w |
| H | 10.305 | %w/w |
| N | 8.1093 | %w/w |
| O | 18.701 | %w/w |

หมายเหตุ:

ผลการทดสอบ: ปริมาณคาร์บอน (C) ไฮโดรเจน (H) ไนโตรเจน (N) และออกซิเจน (O)

| ชื่อตัวอย่าง: Ni/Al_2O_3 0.5 | ลักษณะตัวอย่าง: ของเหลว | วิธีทดสอบ: CHNS/O Analyzer |
|--------------------------------|-------------------------|----------------------------|
| ธาตุ | ปริมาณ | หน่วย |
| C | 66.390 | %w/w |
| H | 10.012 | %w/w |
| N | 7.8542 | %w/w |
| O | 20.827 | %w/w |

หมายเหตุ:

ต้นฉบับ

หน้า 3 / 5



ศูนย์เครื่องมือวิทยาศาสตร์เพื่อการวิจัยขั้นสูง มหาวิทยาลัยราชภัฏสุรินทร์
99 หมู่ 18 ถนนพหลโยธิน ตำบลคลองหนึ่ง อำเภอคลองหลวง จังหวัดปทุมธานี 12120
โทรศัพท์ 0-2564-4568, โทรสาร 0-2564-4568, E-mail: tucsear@tu.ac.th

ใบรายงานผลเลขที่: - อ้างอิงใบเสนอราคาเลขที่: -
วันที่รายงานผล: 10 มิถุนายน 2563 เลขที่คำขอ: S3-630204

ผลการทดสอบ: ปริมาณคาร์บอน (C) ไฮโดรเจน (H) ไนโตรเจน (N) และออกซิเจน (O)

| ชื่อตัวอย่าง: Ni/Al ₂ O ₃ 1 | ลักษณะตัวอย่าง: ของเหลว | วิธีทดสอบ: CHNS/O Analyzer |
|---|-------------------------|----------------------------|
| ธาตุ | ปริมาณ | หน่วย |
| C | 69.000 | %w/w |
| H | 10.146 | %w/w |
| N | 7.7153 | %w/w |
| O | 18.064 | %w/w |

หมายเหตุ:

ผลการทดสอบ: ปริมาณคาร์บอน (C) ไฮโดรเจน (H) ไนโตรเจน (N) และออกซิเจน (O)

| ชื่อตัวอย่าง: Ni/Al ₂ O ₃ 2.5 | ลักษณะตัวอย่าง: ของเหลว | วิธีทดสอบ: CHNS/O Analyzer |
|---|-------------------------|----------------------------|
| ธาตุ | ปริมาณ | หน่วย |
| C | 74.214 | %w/w |
| H | 10.138 | %w/w |
| N | 7.9330 | %w/w |
| O | 11.241 | %w/w |

หมายเหตุ:

ต้นฉบับ

หน้า 4 / 5



ศูนย์เครื่องมือวิทยาศาสตร์เพื่อการวิจัยขั้นสูง มหาวิทยาลัยธรรมศาสตร์
99 หมู่ 18 ถนนพหลโยธิน ตำบลคลองหนึ่ง อำเภอคลองหลวง จังหวัดปทุมธานี 12120
โทรศัพท์ 0-2564-4568, โทรสาร 0-2564-4568, E-mail: tucsear@tu.ac.th

ใบรายงานผลเลขที่: -
วันที่รายงานผล: 10 มิถุนายน 2563
อ้างอิงใบเสนอราคาเลขที่: -
เลขที่คำขอ: S3-630204

ผลการทดสอบ: ปริมาณคาร์บอน (C) ไฮโดรเจน (H) ไนโตรเจน (N) และออกซิเจน (O)

| ชื่อตัวอย่าง: Ni/Al ₂ O ₃ 5 | ลักษณะตัวอย่าง: ของเหลว | วิธีทดสอบ: CHNS/O Analyzer |
|---|-------------------------|----------------------------|
| ธาตุ | ปริมาณ | หน่วย |
| C | 74.412 | %w/w |
| H | 10.136 | %w/w |
| N | 7.9424 | %w/w |
| O | 11.423 | %w/w |

หมายเหตุ:

ติดต่อสอบถามข้อมูลเพิ่มเติม โทร. 0-2564-4568, E-mail: tucsear@tu.ac.th

จบการรายงาน

ต้นฉบับ

หน้า 5 / 5



ศูนย์เครื่องมือวิทยาศาสตร์เพื่อการวิจัยขั้นสูง มหาวิทยาลัยธรรมศาสตร์
99 หมู่ 18 ถนนพหลโยธิน ตำบลคลองหนึ่ง อำเภอคลองหลวง จังหวัดปทุมธานี 12120
โทรศัพท์ 0-2564-4568, โทรสาร 0-2564-4568, E-mail: tucsear@tu.ac.th

ใบรายงานผลเลขที่: -
วันที่รายงานผล: 16 กันยายน 2563

อ้างอิงใบเสนอราคาเลขที่: -
เลขที่คำขอ: 53-630283

รายละเอียดการวิเคราะห์ทดสอบ

| | |
|---------------------------------|--|
| เครื่องมือ/รายละเอียดเครื่องมือ | CHNS/O Analyzer Model: 628 series, Leco Corporation, USA |
| สภาวะ/รายละเอียดการทดสอบ | CHN: Furnace Temperature 950°C and Afterburner Temperature 850°C O: Furnace Temperature 1300°C |
| สารมาตรฐาน | CHN: EDTA, Reference Material (Leco Corporation, USA) O: Benzoic acid, Calibration Material (Leco Corporation, USA) |
| สารมาตรฐานภายใน | - |
| การเตรียมตัวอย่าง | เติม Com-Aid for Liquids (Leco Corporation, USA) ในตัวอย่างก่อนทดสอบ |
| หมายเหตุ | - |

ต้นฉบับ

หน้า 2 / 6



ศูนย์เครื่องมือวิทยาศาสตร์เพื่อการวิจัยขั้นสูง มหาวิทยาลัยธรรมศาสตร์
99 หมู่ 18 ถนนพหลโยธิน ตำบลคลองหนึ่ง อำเภอคลองหลวง จังหวัดปทุมธานี 12120
โทรศัพท์ 0-2564-4568, โทรสาร 0-2564-4568, E-mail: tucsear@tu.ac.th

ใบรายงานผลเลขที่: -
วันที่รายงานผล: 16 กันยายน 2563

อ้างอิงใบเสนอราคาเลขที่: -
เลขที่คำขอ: S3-630283

ผลการทดสอบ: ปริมาณธาตุ

| ชื่อตัวอย่าง: ก้อน HDO | ลักษณะตัวอย่าง: ของเหลว | วิธีทดสอบ: CHNS/O Analyzer |
|------------------------|-------------------------|----------------------------|
| ธาตุ | ปริมาณ | หน่วย |
| C | 49.239 | %w/w |
| H | 10.404 | %w/w |
| N | 8.0435 | %w/w |
| O | 19.788 | %w/w |

หมายเหตุ:

ผลการทดสอบ: ปริมาณธาตุ

| ชื่อตัวอย่าง: 1% Ni/Al ₂ O ₃ | ลักษณะตัวอย่าง: ของเหลว | วิธีทดสอบ: CHNS/O Analyzer |
|--|-------------------------|----------------------------|
| ธาตุ | ปริมาณ | หน่วย |
| C | 73.708 | %w/w |
| H | 10.351 | %w/w |
| N | 8.0575 | %w/w |
| O | 10.011 | %w/w |

หมายเหตุ:

ต้นฉบับ

หน้า 3 / 6



ศูนย์เครื่องมือวิทยาศาสตร์เพื่อการวิจัยขั้นสูง มหาวิทยาลัยธรรมศาสตร์
99 หมู่ 18 ถนนพหลโยธิน ตำบลคลองหนึ่ง อำเภอคลองหลวง จังหวัดปทุมธานี 12120
โทรศัพท์ 0-2564-4568, โทรสาร 0-2564-4568, E-mail: tucsear@tu.ac.th

ใบรายงานผลเลขที่: -
วันที่รายงานผล: 16 กันยายน 2563

อ้างอิงใบเสนอราคาเลขที่: -
เลขที่คำขอ: S3-630283

ผลการทดสอบ: ปริมาณธาตุ

| ชื่อตัวอย่าง: 5% Ni/Al ₂ O ₃ | | ลักษณะตัวอย่าง: ของเหลว | | วิธีทดสอบ: CHNS/O Analyzer | |
|--|--------|-------------------------|--|----------------------------|--|
| ธาตุ | ปริมาณ | หน่วย | | | |
| C | 70.125 | %w/w | | | |
| H | 10.377 | %w/w | | | |
| N | 7.5438 | %w/w | | | |
| O | 14.037 | %w/w | | | |

หมายเหตุ:

ผลการทดสอบ: ปริมาณธาตุ

| ชื่อตัวอย่าง: 10% Ni/Al ₂ O ₃ | | ลักษณะตัวอย่าง: ของเหลว | | วิธีทดสอบ: CHNS/O Analyzer | |
|---|--------|-------------------------|--|----------------------------|--|
| ธาตุ | ปริมาณ | หน่วย | | | |
| C | 71.565 | %w/w | | | |
| H | 10.488 | %w/w | | | |
| N | 8.0485 | %w/w | | | |
| O | 12.874 | %w/w | | | |

หมายเหตุ:

ต้นฉบับ

หน้า 4 / 6



ศูนย์เครื่องมือวิทยาศาสตร์เพื่อการวิจัยขั้นสูง มหาวิทยาลัยธรรมศาสตร์
99 หมู่ 18 ถนนพหลโยธิน ตำบลคลองหนึ่ง อำเภอคลองหลวง จังหวัดปทุมธานี 12120
โทรศัพท์ 0-2564-4568, โทรสาร 0-2564-4568, E-mail: tucsear@tu.ac.th

ใบรายงานผลเลขที่: -
วันที่รายงานผล: 16 กันยายน 2563

อ้างอิงใบเสนอราคาเลขที่: -
เลขที่คำขอ: S3-630283

ผลการทดสอบ: ปริมาณธาตุ

| ชื่อตัวอย่าง: 1% CO/Al ₂ O ₃ | ลักษณะตัวอย่าง: ของเหลว | วิธีทดสอบ: CHNS/O Analyzer |
|--|-------------------------|----------------------------|
| ธาตุ | ปริมาณ | หน่วย |
| C | 66.399 | %w/w |
| H | 10.396 | %w/w |
| N | 8.2757 | %w/w |
| O | 18.235 | %w/w |

หมายเหตุ:

.....
.....

ผลการทดสอบ: ปริมาณธาตุ

| ชื่อตัวอย่าง: 5% CO/Al ₂ O ₃ | ลักษณะตัวอย่าง: ของเหลว | วิธีทดสอบ: CHNS/O Analyzer |
|--|-------------------------|----------------------------|
| ธาตุ | ปริมาณ | หน่วย |
| C | 68.011 | %w/w |
| H | 10.416 | %w/w |
| N | 7.8011 | %w/w |
| O | 17.027 | %w/w |

หมายเหตุ:

.....
.....

ต้นฉบับ

หน้า 5 / 6



ศูนย์เครื่องมือวิทยาศาสตร์เพื่อการวิจัยขั้นสูง มหาวิทยาลัยธรรมศาสตร์
99 หมู่ 18 ถนนพหลโยธิน ตำบลคลองหนึ่ง อำเภอคลองหลวง จังหวัดปทุมธานี 12120
โทรศัพท์ 0-2564-4568, โทรสาร 0-2564-4568, E-mail: tucsear@tu.ac.th

ใบรายงานผลเลขที่: -
วันที่รายงานผล: 25 มกราคม 2564
อ้างอิงใบเสนอราคาเลขที่: -
เลขที่คำขอ: S3-640088

ใบรายงานผลการวิเคราะห์/ทดสอบ

รายละเอียดผู้ขอรับบริการ

| | |
|--------------------|---|
| ชื่อผู้ขอรับบริการ | ภาควิชาวิศวกรรมเคมีและวัสดุ คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลธัญบุรี |
| ที่อยู่ | 39 หมู่ 1 ถ.รังสิต-นครนายก (คลองหก) อ.ธัญบุรี จ.ปทุมธานี 12110 |

รายละเอียดตัวอย่าง

| | | |
|----------------------------|--|--|
| ชื่อตัวอย่าง | 1) Ni: Co = 0.67: 0.33 2) Ni: Co = 0.5: 0.5 3) Ni: Co = 0.33: 0.67 4) 0.5 h 5) 1 h 6) 3 h | เจ้าหน้าที่รับตัวอย่าง: 304 เจ้าหน้าที่วิเคราะห์/ทดสอบ: SS21 ตัวอย่างหลังการทดสอบ: <input type="checkbox"/> หมด <input checked="" type="checkbox"/> รับคืน <input type="checkbox"/> ไม่รับคืน |
| จุดประสงค์การทดสอบ | วิเคราะห์/ทดสอบเชิงปริมาณ - คาร์บอน (C) - ไฮโดรเจน (H) - ไนโตรเจน (N) - ออกซิเจน (O) | การจัดเก็บข้อมูลการวิเคราะห์/ทดสอบ: <input type="checkbox"/> จัดเก็บ <input checked="" type="checkbox"/> ไม่จัดเก็บ ระยะเวลาในการจัดเก็บ.....ปี |
| ลักษณะตัวอย่าง | ของเหลว | การรายงานผล: <input type="checkbox"/> CD <input type="checkbox"/> DVD <input checked="" type="checkbox"/> ใบรายงานผล <input type="checkbox"/> อื่นๆ.... จำนวน.....1.....ชุด |
| วันที่รับตัวอย่าง | 13 มกราคม 2564 | |
| วันที่ทำการวิเคราะห์/ทดสอบ | 19 มกราคม 2564 (O) 22 มกราคม 2564 (CHN) | |

ต้นฉบับ

หน้า 1 / 5



ศูนย์เครื่องมือวิทยาศาสตร์เพื่อการวิจัยขั้นสูง มหาวิทยาลัยธรรมศาสตร์
99 หมู่ 18 ถนนพหลโยธิน ตำบลคลองหนึ่ง อำเภอคลองหลวง จังหวัดปทุมธานี 12120
โทรศัพท์ 0-2564-4568, โทรสาร 0-2564-4568, E-mail: tucsear@tu.ac.th

ใบรายงานผลเลขที่: -
วันที่รายงานผล: 25 มกราคม 2564

อ้างอิงใบเสนอราคาเลขที่: -
เลขที่คำขอ: S3-640088

ผลการทดสอบ: ปริมาณธาตุ

| ชื่อตัวอย่าง: Ni: Co = 0.5: 0.5 | ลักษณะตัวอย่าง: ของเหลว | วิธีทดสอบ: CHNS/O Analyzer |
|---------------------------------|-------------------------|----------------------------|
| ธาตุ | ปริมาณ | หน่วย |
| C | 69.391 | %w/w |
| H | 9.9444 | %w/w |
| N | 10.306 | %w/w |
| O | 14.798 | %w/w |

หมายเหตุ:

ผลการทดสอบ: ปริมาณธาตุ

| ชื่อตัวอย่าง: Ni: Co = 0.33: 0.67 | ลักษณะตัวอย่าง: ของเหลว | วิธีทดสอบ: CHNS/O Analyzer |
|-----------------------------------|-------------------------|----------------------------|
| ธาตุ | ปริมาณ | หน่วย |
| C | 69.404 | %w/w |
| H | 10.095 | %w/w |
| N | 10.953 | %w/w |
| O | 17.506 | %w/w |

หมายเหตุ:

ต้นฉบับ

หน้า 3 / 5



ศูนย์เครื่องมือวิทยาศาสตร์เพื่อการวิจัยขั้นสูง มหาวิทยาลัยธรรมศาสตร์
99 หมู่ 18 ถนนพหลโยธิน ตำบลคลองหนึ่ง อำเภอคลองหลวง จังหวัดปทุมธานี 12120
โทรศัพท์ 0-2564-4568, โทรสาร 0-2564-4568, E-mail: tucsear@tu.ac.th

ใบรายงานผลเลขที่: -
วันที่รายงานผล: 25 มกราคม 2564

อ้างอิงใบเสนอราคาเลขที่: -
เลขที่คำขอ: S3-640088

ผลการทดสอบ: ปริมาณธาตุ

| ชื่อตัวอย่าง: 0.5 h | ลักษณะตัวอย่าง: ของเหลว | วิธีทดสอบ: CHNS/O Analyzer |
|---------------------|-------------------------|----------------------------|
| ธาตุ | ปริมาณ | หน่วย |
| C | 66.561 | %w/w |
| H | 10.213 | %w/w |
| N | 11.130 | %w/w |
| O | 18.299 | %w/w |

หมายเหตุ:

ผลการทดสอบ: ปริมาณธาตุ

| ชื่อตัวอย่าง: 1 h | ลักษณะตัวอย่าง: ของเหลว | วิธีทดสอบ: CHNS/O Analyzer |
|-------------------|-------------------------|----------------------------|
| ธาตุ | ปริมาณ | หน่วย |
| C | 73.448 | %w/w |
| H | 10.129 | %w/w |
| N | 10.045 | %w/w |
| O | 15.022 | %w/w |

หมายเหตุ:



ศูนย์เครื่องมือวิทยาศาสตร์เพื่อการวิจัยขั้นสูง มหาวิทยาลัยธรรมศาสตร์
99 หมู่ 18 ถนนพหลโยธิน ตำบลคลองหนึ่ง อำเภอคลองหลวง จังหวัดปทุมธานี 12120
โทรศัพท์ 0-2564-4568, โทรสาร 0-2564-4568, E-mail: tucsear@tu.ac.th

ใบรายงานผลเลขที่: -
วันที่รายงานผล: 25 มกราคม 2564
อ้างอิงใบเสนอราคาเลขที่: -
เลขที่คำขอ: S3-640088

ผลการทดสอบ: ปริมาณธาตุ

| ชื่อตัวอย่าง: 3 h | ลักษณะตัวอย่าง: ของเหลว | วิธีทดสอบ: CHNS/O Analyzer |
|-------------------|-------------------------|----------------------------|
| ธาตุ | ปริมาณ | หน่วย |
| C | 69.234 | %w/w |
| H | 10.186 | %w/w |
| N | 10.727 | %w/w |
| O | 15.768 | %w/w |

หมายเหตุ:

ติดต่อสอบถามข้อมูลเพิ่มเติม โทร. 0-2564-4568, E-mail: tucsear@tu.ac.th

จบการรายงาน

ต้นฉบับ

หน้า 5 / 5

การคำนวณปริมาณธาตุ

$$\text{ปริมาณธาตุ (\%)} = [\text{ปริมาณธาตุแต่ละชนิด/ปริมาณธาตุรวม}] \times 100$$

ยกตัวอย่าง เช่น ที่เวลาการเกิดปฏิกิริยา 3 ชั่วโมง มีปริมาณ C เท่ากับ 69.234 %wt และปริมาณธาตุรวม เท่ากับ $69.234+10.186+10.727+15.768 = 105.915$ %wt

ดังนั้น

$$\begin{aligned}\text{ปริมาณธาตุ C} &= [\text{ปริมาณธาตุแต่ละชนิด/ปริมาณธาตุรวม}] \times 100 \\ &= [69.234/105.915] \times 100 \\ &= 65.37 \text{ \%wt}\end{aligned}$$



ภาคผนวก ข
การเผยแพร่ผลงาน



The 30th Thai Institute of Chemical Engineering and Applied Chemistry Conference (TICHE2021)
"Sustainable Development for Better Lives"
Botanica Khao Yai, Nakhon Ratchasima, Thailand, May 6-7, 2021



Dr. Terasut Sookkumnerd
School of Chemical Engineering,
Institute of Engineering,
Suranaree University of Technology,
111 University Avenue,
Nakhon Ratchasima 30000, Thailand

19 March 2021

Nattawut Rodtuk and Sasiradee Jantasee,
Department of Chemical and materials Engineering,
Faculty of Engineering,
Rajamangala University of Technology Thanyaburi,
Pathumthani, Thailand

Dear Nattawut Rodtuk, and Sasiradee Jantasee,

We are delighted to make an announcement that the following paper has been accepted through the peer-review process by the 30th Thai Institute of Chemical Engineering and Applied Chemistry Conference (TICHE2021) committee.

Author names: Nattawut Rodtuk and Sasiradee Jantasee
Paper title: Catalytic Upgrading of Pyrolysis Oil to Liquid Fuels using Ni/Al₂O₃ Catalyst

We would like to invite you and your co-authors to attend the TICHE2021 organized by Suranaree University of Technology and Thai Institute of Chemical Engineering and Applied Chemistry (TICHE), which will be conducted online, on May 6-7, 2021.

Registration of at least one author is required in order to have your paper published in the conference proceedings. Please visit the conference website for more details at <http://tiche2021.tiche.org/>

Sincerely,

Dr. Terasut Sookkumnerd
TICHE2021 Conference Chair

For more information, please contact conference secretariat
Asst. Prof. Dr.Lek Wantha Tel: (+66)0-4422-3552 M: (+66)086 256 3865 Email: tiche2021@g.sut.ac.th

Article

Catalytic Upgrading of Pyrolysis Oil to Liquid Fuels Using Ni/Al₂O₃ Catalyst

Nattawut Rodtuk^a and Sasiradee Jantasee^b

Department of Chemical and materials Engineering, Faculty of Engineering, Rajamangala University of Technology Thanyaburi, Pathumthani, Thailand

E-mail: ^anattawut_r@mail.rmutt.ac.th, ^bsasiradee_j@en.rmutt.ac.th

Abstract. The aim of this research is to study amount of catalyst and types of metal impacted on an oxygen content in pyrolysis oil through the hydrodeoxygenation (HDO). Since the performance properties of pyrolysis oil were mainly influenced by an oxygen content, it was focused in this studied. A number of oxygen in pyrolysis oil lead to lower energy density. Pyrolysis oil was prepared from a soybean via fast pyrolysis process. Then, the oil was upgraded by the catalytic hydrodeoxygenation with a nickel and cobalt on alumina catalyst (Ni/Al₂O₃ and Co/Al₂O₃, respectively) in order to eliminate oxygen to the suited level for being fuel oil. The HDO process was carried out in an autoclave at 300 °C under 1 bar of hydrogen gas. Properties of the hydrodeoxygenated oil were characterized by CHNS/O analyzer. The results showed that the oxygen content in pyrolysis oil from the HDO with the Ni/Al₂O₃ was less than the pyrolysis oil without catalyst. In addition, with an increasing amount of Ni/Al₂O₃, the oxygen content in oil pyrolysis was decreased. Amount of the Ni/Al₂O₃ at 2.5 wt% was appropriate in this work as it exhibited the least oxygen content compared to the others. The oxygen content in pyrolysis oil obtained from the HDO with the Ni/Al₂O₃ was lower than with the Co/Al₂O₃. The Ni/Al₂O₃ was a suitable catalyst in the HDO for the reduction of oxygen in soybean derived pyrolysis oil.

Keywords: Pyrolysis oil, hydrodeoxygenation, oxygen content, nickel on alumina

1. Introduction

Environmental problems and possible future shortages of fossil energy are currently concerned. In addition, the process of converting fossil fuels into energy releases greenhouse gases. Thus, around the world there are efforts in researching new alternative energy sources [1]. Biomass is an attractive option, due to it is abundant worldwide [2]. For the country where the people whose main occupation is agriculture, it was found that energy derived from biomass is an attractive alternative energy source because biomass can be grown in large quantities. It is quite cheap. Importantly, agricultural waste can be applied to energy production as well. The choice of biomass as an alternative energy source can reduce carbon dioxide emissions, which is the factor causing global warming. Biomass can be converted into fuel energy by a number of processes, including the process of fermentation to obtain alcohol, the combustion process to generate electricity, and pyrolysis process to convert biomass into liquid fuel. The latter process is gaining attention [3]. The pyrolysis is a technology in thermochemical processes by converting solid-state raw materials into higher calorific fuels. The pyrolysis process is characterized by the ability to convert carbon and hydrogen-rich waste or solid waste into liquid form fuel [4]. The liquid product obtained from biomass pyrolysis is called pyrolysis oil or bio-oil [5]. Using of pyrolysis oil for the engine is still limited due to its qualities. The oxygen compounds present in pyrolysis oil is a major drawback. Generally, 35-40 percent of oxygen compounds can be found in many pyrolysis oil in form of ketones, aldehydes, alcohols, organic acids and phenols [6]. These oxygen compounds cause low calorific value of bio-oil, corrosive and instability, and high viscosity during storage. Many researcher are interested to develop its properties to meet the standard of petroleum fuels. There are several ways to improve the quality of oil such as dilution and solubilization, stabilizing oil, hot gas filtration, catalytic hydrodeoxygenation (HDO), catalytic pyrolysis and aqueous phase fermentation. In this research, the removal of oxygen compounds from pyrolysis oil via the catalytic hydrodeoxygenation methods was investigated. The bio-oil is treated with hydrogen in the HDO subsequently the oxygen containing organic compounds were convert to hydrocarbon which easily isolate from water. Finding a catalyst having a good in an activity and a stability for the HDO is the one of the big challenges. The widely used catalysts for the HDO are metal catalysts such as nickel (Ni), nickel-molybdenum (NiMo) [7], palladium (Pd) [8] cobalt-molybdenum sulfide (CoMoS) [9] and platinum (Pt) [5], which were supported on various supports. The oxygenated organic compounds and hydrogen adsorb on the metal catalyst surface or support surface then the adsorbed hydrogen reacted with the oxygenated compounds giving the final products. Metal catalysts help to stabilize the active form the adsorbed hydrogen and the oxygenated compounds and to promote the rate of deoxygenation [10]. A nickel and a cobalt metal supported alumina were used as a catalyst in our study. The impact of amount of catalyst, type of metal, and amount of metal loading on catalyst on the reduction of oxygen content in pyrolysis oil through the hydrodeoxygenation were studied.

2. Material and experiment

2.1. Catalysts preparation

Nickel on alumina (Ni/Al₂O₃) was prepared by incipient wetness impregnation, which details were as follow: nickel (II) nitrate hexahydrate (Ni(NO₃)₂·6H₂O) was dissolved in deionized water. Then, the mixture was dropped into Al₂O₃ support. It was dried at 110 °C for 2 h subsequently calcined at 550 °C for 4 h to obtain the Ni/Al₂O₃. In case of cobalt on alumina (Co/Al₂O₃), it was prepared by the same method with the Ni/Al₂O₃, but cobalt (II) nitrate hexahydrate (Co(NO₃)₂·6H₂O) was used instead of Ni(NO₃)₂·6H₂O.

2.2. Pyrolysis Process

Pyrolysis oil was prepared from a soybean via fast pyrolysis process. Firstly, 300 g of soybean were placed into a tube reactor. The pyrolysis process was carried out at 450 °C (heating rate 10 °C/min) for 3 h. The obtained pyrolysis oil was stored in a glass bottle.

2.3. Hydrodeoxygenation reaction

Pyrolysis oil was upgrading its properties through hydrodeoxygenation. Firstly, 30 ml of bio-oil and the desired amount of catalyst were placed into an autoclave. Then, the autoclave was flushed with N₂ to remove air for 3 times subsequently H₂ was pressurized to 1 bar. The hydrodeoxygenation was carried out at 300 °C under 1 bar of hydrogen gas (H₂) for 1 h. The oxygen content of the pyrolysis oil after the hydrodeoxygenation reaction was measured by CHN/S/O analyzer (Model: 628 series, Leco Corporation, USA).

3. Results and Discussion

3.1. Pyrolysis oil

The pyrolysis oil was obtained from soybean through fast pyrolysis process at 450 °C for 3 h. Pyrolysis oil was brown and turbid solution as shown in Fig. 1. The average yield of pyrolysis oil was approximately 30 wt%. It presented the biochar around 20wt% and gas around 50%. The obtained pyrolysis oil was separated into an organic phase (66 v/v%) and an aqueous phase (34 v/v%) using separatory funnel. The former phase was able to ignite but its heating value was lower than the standard of diesel. Thus, the organic phase of the pyrolysis oil was improved its properties through the catalytic hydrodeoxygenation.



Fig 1. Pyrolysis oil from soybean prepared by fast pyrolysis process.

3.2. Hydrodeoxygenation of pyrolysis oil

The organic phase of the pyrolysis oil was upgrading through hydrodeoxygenation with various amount of the Ni/Al₂O₃ under condition of 300 °C and 1 bar of H₂. One percent of nickel was loaded on the alumina support to obtain the Ni/Al₂O₃ catalyst. The results of amount of the Ni/Al₂O₃ catalyst on the oxygen content in the pyrolysis oil after the hydrodeoxygenation were presented in Table 1. The oil before the upgrading had the oxygen content of 22.63 wt% and the carbon content of 56.29 wt%. After the hydrodeoxygenation of the pyrolysis oil with 0.5 wt% of the Ni/Al₂O₃ catalyst, the amount of oxygen in the oil was decreased to 19.82 wt% but the carbon was enhanced to 63.18 wt%. Moreover, an increase of the number of Ni/Al₂O₃ catalysts resulted in the reduction of oxygen content in the pyrolysis oil. The hydrodeoxygenation with 2.5 wt% of the Ni/Al₂O₃ showed the lowest of the oxygen in the oil which was 10.85 wt%, and it also presented the highest of the carbon content which was reached to 71.69 wt%. The Ni/Al₂O₃ promoted the hydrogen gas to react with the oxygen in pyrolysis oil forming another compound [11]. However, the size of catalyst amount did not impact on the hydrogen and nitrogen contents in the oil. These results accord with previously work which studied about Pt/Al₂O₃ [12]. They revealed that an increasing of catalyst amount decreased the oxygen content in the pyrolysis oil due to an enhancing the active sites of the catalyst. More active sites resulted in the higher bond dissociation of C-C and C-O in pyrolysis oil.

Table 1. Elemental contents of non-upgrading and upgrading pyrolysis oil.

| Catalyst | Elemental content (wt%) | | | |
|--|-------------------------|-------|------|-------|
| | C | H | N | O |
| Non-upgrading | 56.29 | 11.89 | 9.19 | 22.63 |
| 0.5 wt% of Ni/Al ₂ O ₃ | 63.18 | 9.53 | 7.47 | 19.82 |
| 1.0 wt% of Ni/Al ₂ O ₃ | 65.76 | 9.67 | 7.36 | 17.21 |
| 2.5 wt% of Ni/Al ₂ O ₃ | 71.69 | 9.80 | 7.66 | 10.85 |

The different metal catalysts on alumina support was also studied their efficiency in the hydrodeoxygenation of pyrolysis oil. The Ni/Al₂O₃ and the Co/Al₂O₃ were selected in this study. The similar amount of nickel and cobalt metal were impregnated on the alumina supports. The elemental contents of pyrolysis oil after the catalytic hydrodeoxygenation with these catalyst were demonstrated in Table 2. The use of Co/Al₂O₃ catalyst in the hydrodeoxygenation of pyrolysis oil could decrease the oxygen from 22.63 to 17.65 wt%. Comparable to the Ni/Al₂O₃ catalyst, the Co/Al₂O₃ presented less efficiency in the hydrodeoxygenation of pyrolysis oil. Thus, it can say that the nickel metal was greater activation metal than the cobalt for the hydrodeoxygenation of pyrolysis oil. Compare to the other research, the Ni-based catalysts also show greater activity than other catalysts such as copper-based catalyst and zeolite [13]. Wang et al. presented that nickel and other nickel catalysts can catalyze the transfer hydrogenation of aldehydes, aromatic alcohols, phenols, olefins, and ketones with 2-PrOH as an H-donor. Zhang et al. investigated that Ni could cleave the C–O bonds in lignin under severe condition [14]. Especially Ni/C catalyzed lignin hydrogenolysis under mild condition with polar solvent [15].

Table 2. Elemental contents of pyrolysis oil after hydrodeoxygenation with Ni/Al₂O₃ and Co/Al₂O₃.

| Catalyst | Elemental content (wt%) | | | |
|-----------------------------------|-------------------------|-------|------|-------|
| | C | H | N | O |
| Ni/Al ₂ O ₃ | 71.69 | 9.80 | 7.66 | 10.85 |
| Co/Al ₂ O ₃ | 64.27 | 10.06 | 8.02 | 17.65 |

Moreover, the influence of nickel content loading on the alumina was investigated as well. 1%, 5% or 10% of nickel metal were immobilized on the alumina, then it was used as a catalyst in the hydrodeoxygenation of pyrolysis oil. After hydrodeoxygenation with various amount of nickel on alumina, the pyrolysis oil were also characterized the elemental contents as shown in Table 3. The enhancement of nickel contents in the catalyst did not affect the reduction of oxygen in the pyrolysis oil. The 5% and 10% of nickel produced the oil with slightly higher oxygen than the 1% of nickel. It attributed to adding greater amount of nickel causing the agglomeration of nickel on the surface of alumina making the loss of active site of catalyst according with research of Safaghat that described about Ni on H β support. It was found that the high loadings of Ni (15 and 20 wt%) led to decreasing of catalyst activity probably due to the reduction of nickel surface area caused by nickel particles agglomeration [16]. Therefore, the 1% of nickel supported alumina revealed the highest performance in the catalytic hydrodeoxygenation of pyrolysis oil in this work.

Table 3. Elemental contents of pyrolysis oil after hydrodeoxygenation with various amount of nickel on alumina.

| Catalyst | Elemental content (wt%) | | | |
|---|-------------------------|-------|------|-------|
| | C | H | N | O |
| 1%Ni on Al ₂ O ₃ | 71.69 | 9.80 | 7.66 | 10.85 |
| 5%Ni on Al ₂ O ₃ | 68.69 | 10.17 | 7.39 | 13.75 |
| 10%Ni on Al ₂ O ₃ | 69.50 | 10.19 | 7.81 | 12.50 |

4. Conclusion

The pyrolysis oil was prepared from the pyrolysis of soybean. It had brown color and turbid solution. However, the heating value of the oil was lower than the standard. The upgrading of soybean derived pyrolysis oil via the catalytic hydrodeoxygenation was investigated using the Ni/Al₂O₃ and Co/Al₂O₃ catalysts. The influence of the catalyst content and the types of metal catalyst were aim of this study. The

TICHe2021

catalytic hydrodeoxygenation with the Ni/Al₂O₃ and the Co/Al₂O₃ could reduce the oxygen content and could increase the carbon content in the pyrolysis oil. Both the increase of oxygen and the decrease of carbon might improve the properties of pyrolysis oil such as heating value etc. to meet the diesel standard. The Ni/Al₂O₃ showed better performance than the Co/Al₂O₃. The number of oxygen in the pyrolysis oil was decreased with increasing the amount of Ni/Al₂O₃ catalyst. The 2.5 wt% of Ni/Al₂O₃ catalyst produced the pyrolysis oil with the lowest amount of oxygen content. It could reduce the oxygen from 22.63 to 10.85 wt%. It can conclude that the catalytic hydrodeoxygenation had an efficiency for the upgrading of pyrolysis oil.

References

- [1] D.A. Bulusheva, and J.R.H. Rossa, "Catalysis for conversion of biomass to fuels via pyrolysis and gasification: A review," *Catalysis Today*, vol. 171, no. 1, pp. 1-13, 10 August 2011.
- [2] A. Demirbas, "Progress and Recent Trends in Biofuels," *Prog. Energy Combust.*, vol. 33, no. 1, pp. 1-18, 2007.
- [3] J. Dama, M. Junginger, A. Fasija, I. Jügens, G. Best and U. Fritsche, "Overview of recent developments in sustainable biomass certification," *Biomass and Bioenergy*, vol. 32, pp. 749-780, 2008.
- [4] A. Ozama, D. Meier, "Norms and Standards for Fast Pyrolysis Liquids- 1. Round Robin Test," *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, vol. 73, no. 2, pp. 323-334, 2005.
- [5] C.A. Fisk, T. Morgan, Y. Ji, M. Crocker, C. Crofcheck and S.A. Lewis, "Bio-oil upgrading over platinum catalysts using in situ generated hydrogen," *Applied Catalysis A: General*, vol. 358, pp. 150-156, 2009.
- [6] Z. Qi, C. Jie, W. Tiejun and X. Yang, "Review of biomass pyrolysis oil properties and upgrading research," *Energy Conversion and Management*, vol. 48, pp. 87-92, 2007.
- [7] X. Yang, W. Tiejun, M. Longlong, Z. Qi, and W. Lu, "Upgrading of liquid fuel from the vacuum pyrolysis of biomass over the Mo-Ni/g-Al₂O₃ catalysts," *Biomass and Bioenergy*, vol. 33, pp. 1030-1036, 2009.
- [8] I. Simakova, O. Simakova, P. Miki-Arvela, A. Simakov, M. Estrada, and Y.D. Murzin, "Deoxygenation of palmitic and stearic acid over supported Pd catalysts: Effect of metal dispersion," *Applied Catalysis A: General*, vol. 355, pp. 100-108, 2009.
- [9] A. Centeno, E. Laurent, and B. Delmon, "Influence of Support of CoMo Sulfide Catalysts and of the Addition of Potassium and Platinum on the Catalytic Performances for the Hydrodeoxygenation of Carbonyl, Carboxyl and Guaiacol-Type Molecules," *Journal of Catalysis*, vol. 154, pp. 288-298, 1995.
- [10] P.M. Mortensen, J.D. Grunwaldt, P.A. Jensen, and A.D. Jensen, "Screening of Catalysts for Hydrodeoxygenation of Phenol as Model Compound for Bio-oil," *ACS Catal.*, vol. 3, pp. 1774-1785, 2013.
- [11] Z. Si, X. Zhang, C. Wang, L. Ma, R. Dong, "An overview on catalytic hydrodeoxygenation of pyrolysis oil and its model compounds," *Catalysts*, vol. 7, no.169, pp. 1-22, 2017.
- [12] W.H. George, and A.D. Jansen, "An overview of aqueous-phase catalytic processes for production of hydrogen and alkanes in a biorefinery," *Catalysis Today*, vol. 111, pp. 119-132, 2006.
- [13] T. M. Huynh, U. Ambruster, M. M. Fohli, M. Schneider, J. Radnik, D. L. Hoang, B. M. Q. Phan, D. A. Nguyen and A. Martin, Hydrodeoxygenation of Phenol as a Model Compound for Bio-oil on Non-noble Bimetallic Nickelbased Catalysts, *ChemCatChem*, vol. 6, pp. 1940-1951, 2014.
- [14] X. Wang and R. Rinaldi, Solvent effects on the hydrogenolysis of diphenyl ether with Raney nickel and their implications for the conversion of lignin, *ChemSusChem*, vol. 5, pp. 1453-1466, 2012.
- [15] J. Zhang, J. Teo, X. Chen, H. Asakura, T. Tanaka, K. Teramura and N. Yaa, A series of NiM (M = Ru, Rh, and Pd) bimetallic catalysts for effective lignin hydrogenolysis in water, *ACS Catal.*, vol. 4, pp. 1574-1583, 2014.
- [16] H. Shafiqhat, J.M. Kim, I.G. Lee, J. Jse, S.C. Jung and Y.K. Park, Catalytic hydrodeoxygenation of crude bio-oil in supercriticalmethanol using supported nickel catalysts, *Renewable Energy*, vol. 144, pp. 159-166, 2019.



TIChE
Sustainable Development for Better Lives
2021
Nakhon Ratchasima, Thailand

CERTIFICATE OF ATTENDANCE

Hereby Awards this Certificate to

NATTAWUT RODTUK

For Participation in

the 30th Thai Institute of Chemical Engineering and Applied Chemistry Conference
that was held online via ZOOM on May 6-7, 2021.
Nakhon Ratchasima, Thailand

Dr. Terasut Sookkumnerd

TIChE 2021 Conference Chair

Mr. Surachate Chalothorn

President of TIChE

CRE05

ประวัติผู้เขียน

ชื่อ-สกุล นายณัฐวุฒิ รอดทุกข์
วัน เดือน ปีเกิด 29 กรกฎาคม 2538
ที่อยู่ 44/1 หมู่ 6 ตำบลสระแก้ว อำเภอท่าศาลา จังหวัดนครศรีธรรมราช 80160
การศึกษา ปริญญาตรี สาขาวิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์
มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลธัญบุรี
เบอร์โทรศัพท์ 064-979-7491
อีเมล nattawut_r@mail.rmutt.ac.th

