

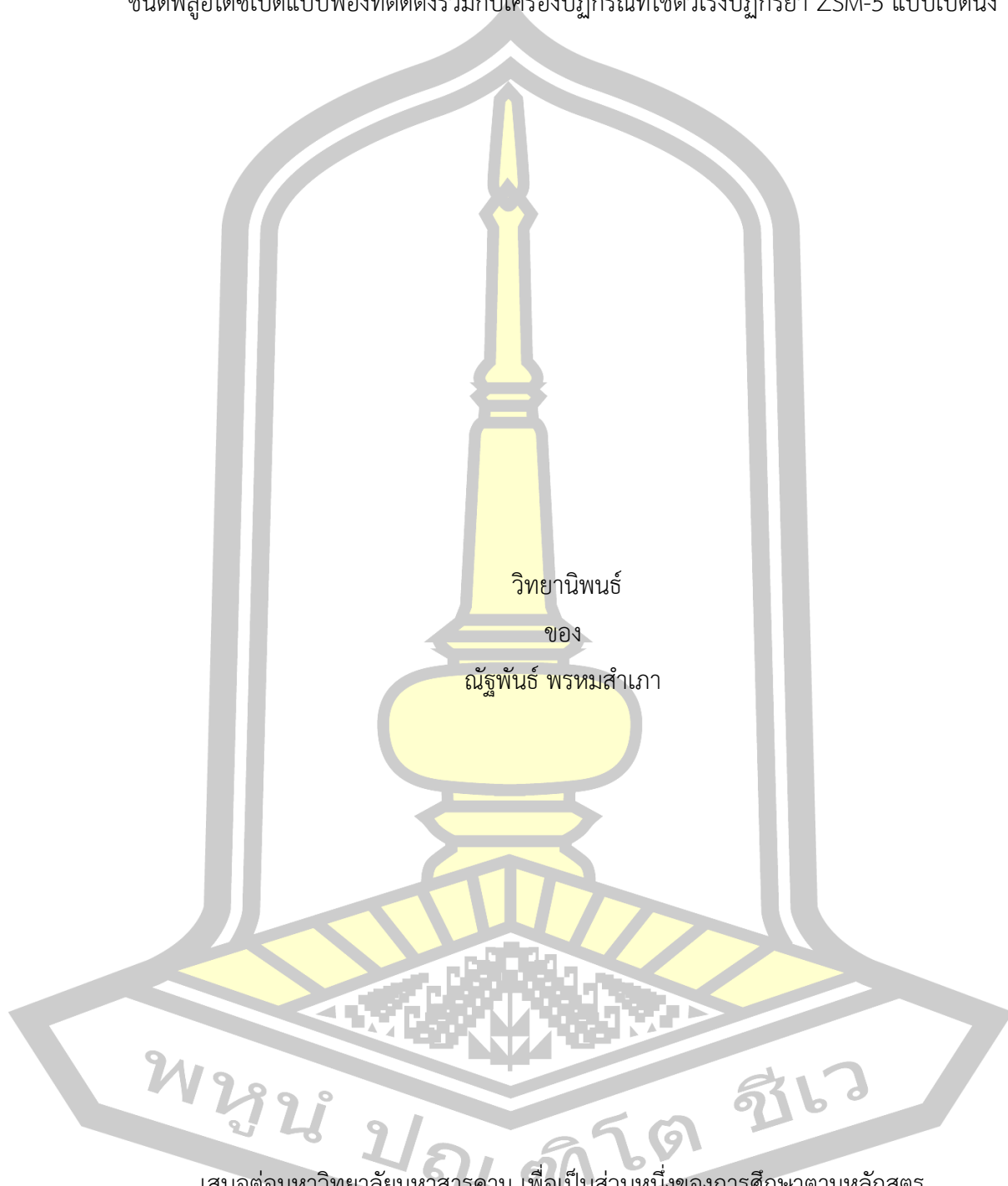
การผลิตและการศึกษาสมบัติของไบโอออยล์จากไม้ยูคาลิปตัสด้วยเครื่องปฏิกรณ์ไพโรไลซิสแบบเร็ว
ชนิดฟลูอิด์เบดแบบพองที่ติดตั้งร่วมกับเครื่องปฏิกรณ์ที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา ZSM-5 แบบเบดนิ่ง

วิทยานิพนธ์
ของ
ณัฐพันธ์ พรหมสำเภา

เสนอต่อมหาวิทยาลัยมหาสารคาม เพื่อเป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตร
ปริญญาปรัชญาดุษฎีบัณฑิต สาขาวิชาวิศวกรรมเครื่องกล
พฤษภาคม 2563

ลิขสิทธิ์เป็นของมหาวิทยาลัยมหาสารคาม

การผลิตและการศึกษาสมบัติของไบโอออยล์จากไม้ยูคาลิปตัสด้วยเครื่องปฏิกรณ์ไพโรไลซิสแบบเร็ว
ชนิดฟลูอิดไสบดแบบฟองที่ติดตั้งร่วมกับเครื่องปฏิกรณ์ที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา ZSM-5 แบบเบดนิ่ง



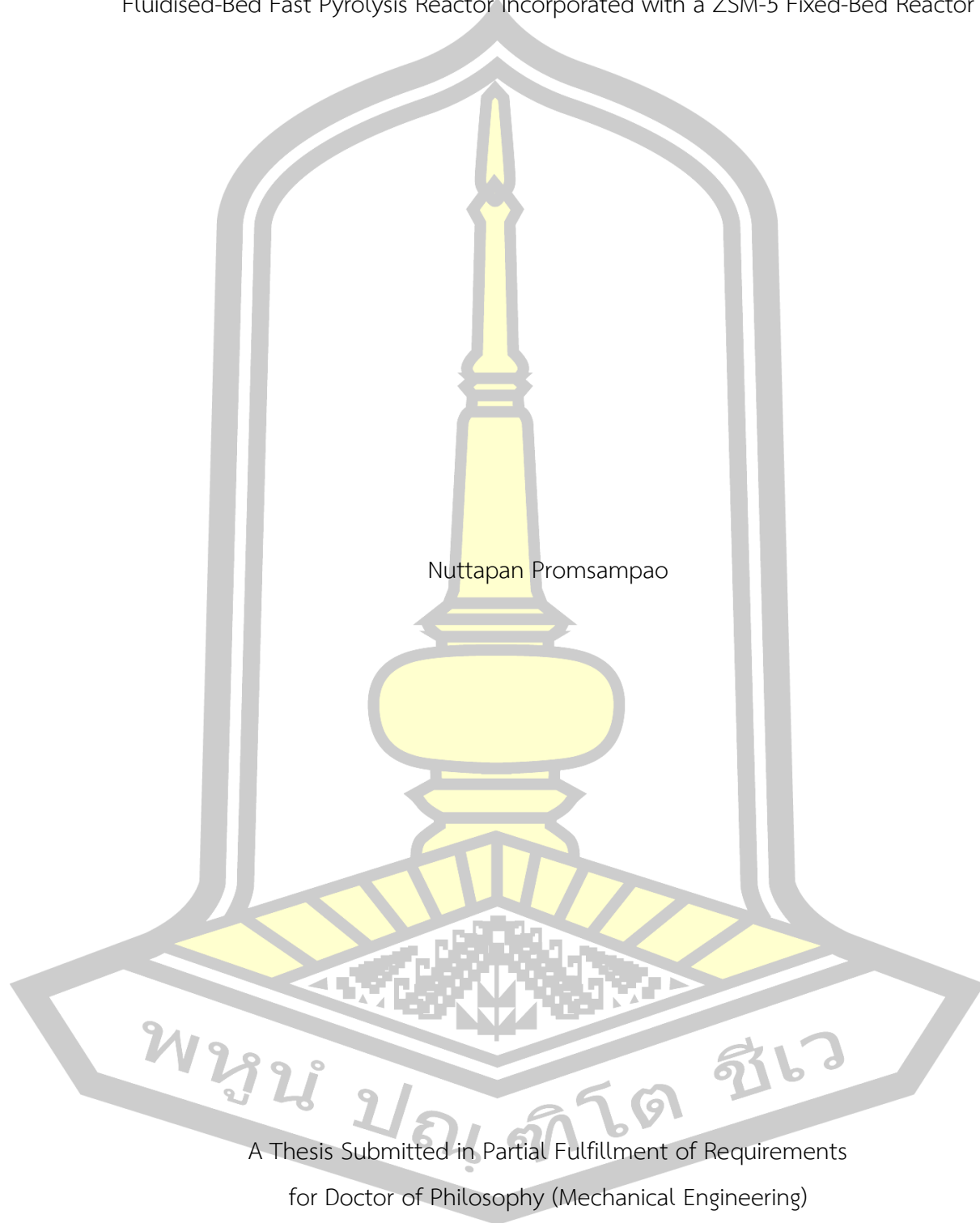
เสนอต่อมหาวิทยาลัยมหาสารคาม เพื่อเป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตร
ปริญญาปรัชญาดุษฎีบัณฑิต สาขาวิชาวิศวกรรมเครื่องกล

พฤษภาคม 2563

ลิขสิทธิ์เป็นของมหาวิทยาลัยมหาสารคาม

Production and Characterisation of Bio-oil from Eucalyptus Wood by Bubbling
Fluidised-Bed Fast Pyrolysis Reactor Incorporated with a ZSM-5 Fixed-Bed Reactor

Nuttapan Promsarpao



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

November 2020

Copyright of Mahasarakham University



คณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์ ได้พิจารณาวิทยานิพนธ์ของนายณัฐพันธ์ พรหมสำเภา
แล้วเห็นสมควรรับเป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาปรัชญาดุษฎีบัณฑิต สาขาวิชา
วิศวกรรมเครื่องกล ของมหาวิทยาลัยมหาสารคาม

คณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์

.....ประธานกรรมการ

(ดร. กันย์ กังวานสายชล)

.....อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก

(รศ. ดร. อติศักดิ์ ปัตติยะ)

.....อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม

(ดร. นวงศ์ ชลคุป)

.....กรรมการ

(ผศ. ดร. ยศฐา ศรีเทพ)

.....กรรมการ

(ผศ. ดร. ธวัฒน์ชัย คุณะโคตร)

.....กรรมการ

(ผศ. ดร. ชีรพัฒน์ ชมภูคำ)

มหาวิทยาลัยขอนแก่นให้รับวิทยานิพนธ์ฉบับนี้ เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตร
ปริญญา ปรัชญาดุษฎีบัณฑิต สาขาวิชาวิศวกรรมเครื่องกล ของมหาวิทยาลัยมหาสารคาม

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

คณบดีคณะวิศวกรรมศาสตร์

.....
(รศ. ดร. กริสน์ ชัยมูล)

คณบดีบัณฑิตวิทยาลัย

ชื่อเรื่อง	การผลิตและการศึกษาสมบัติของไบโอออยล์จากไม้ยูคาลิปตัสด้วยเครื่องปฏิกรณ์ ไพโรไลซิสแบบเร็วชนิดฟลูอิด์เบดแบบพองที่ติดตั้งร่วมกับเครื่องปฏิกรณ์ที่ใช้ ตัวเร่งปฏิกิริยา ZSM-5 แบบเบดนิ่ง		
ผู้วิจัย	ณัฐพันธ์ พรหมสำเภา		
อาจารย์ที่ปรึกษา	รองศาสตราจารย์ ดร. อติศักดิ์ ปัตติยะ ดร. นวรงค์ ชลคุป		
ปริญญา	ปรัชญาดุษฎีบัณฑิต	สาขาวิชา	วิศวกรรมเครื่องกล
มหาวิทยาลัย	มหาวิทยาลัยมหาสารคาม	ปีที่พิมพ์	2563

บทคัดย่อ

ด้วยเป้าประสงค์ที่จะทดแทนเชื้อเพลิงฟอสซิลซึ่งเป็นภัยต่อสิ่งแวดล้อมและกำลังจะหมดไป งานวิจัยด้านการไพโรไลซิสชีวมวลแบบเร็วชนิดใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเพื่อผลิตน้ำมันไฮโดรคาร์บอนชีวภาพหรือไบโอออยล์มีการศึกษามาแล้วไม่ต่ำกว่าสองทศวรรษ ถึงกระนั้นก็ตาม การที่ไบโอออยล์ที่ผลิตได้มีปริมาณผลได้ต่ำและมีสัดส่วนของออกซิเจนที่สูง อีกทั้งกระบวนการผลิตก็ยังซับซ้อน ทำให้เป็นอุปสรรคต่อการพัฒนาต่อยอดในเชิงพาณิชย์ จนถึงขณะนี้ งานวิจัยที่ผ่านมาที่ใช้ระบบไพโรไลซิสแบบต่อเนื่องที่สามารถผลิตน้ำมันชีวภาพที่จับต้องได้หรือมีปริมาณมากพอต่อการวิเคราะห์สมบัติแสดงให้เห็นว่าไบโอออยล์ที่มีปริมาณออกซิเจนต่ำกว่า 5wt% มีข้อจำกัดคือมีปริมาณผลได้ต่ำกว่า 5wt% ดังนั้นงานวิจัยนี้ได้เกิดขึ้นจากการวิเคราะห์และการมองภาพว่าการปรับตัวแปรของกระบวนการที่เหมาะสมโดยใช้ระบบไพโรไลซิสที่ออกแบบขึ้นมาเอง และใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา ZSM-5 ที่ไม่มีการปรับสภาพใด ๆ อาจสามารถผลิตน้ำมันชีวภาพที่มีออกซิเจนต่ำกว่า 5wt% ในปริมาณที่สูงขึ้นได้ และน้ำมันชีวภาพที่ผลิตได้นี้อาจสามารถนำไปใช้ร่วมกับโรงกลั่นน้ำมันปิโตรเลียมได้ ผลการทดลองพบว่า เมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาภายนอกเตาปฏิกรณ์ไพโรไลซิส ไบโอออยล์มีปริมาณผลได้สูงถึง 11wt% โดยมีปริมาณออกซิเจนเพียง 2.2wt% เมื่อใช้อุณหภูมิไพโรไลซิสและอุณหภูมิเร่งปฏิกิริยาเป็น 500°C ความเร็วปริภูมิ 0.3 h⁻¹ อัตราส่วนตัวเร่งปฏิกิริยาต่อชีวมวล 2.5 และอัตราส่วนลักษณะเครื่องปฏิกรณ์เร่งปฏิกิริยา 11.5 ไบโอออยล์ที่ได้แบ่งได้เป็น 2 เฟส ได้แก่ เฟสเบาที่มีลักษณะใสไม่มีสีหรือสีเหลืองใส และเฟสหนักที่มีสีน้ำตาลเข้ม ที่สภาวะที่เหมาะสมพบว่า ไบโอออยล์เฟสเบาที่มีปริมาณผลได้ 3.5wt% และมีปริมาณออกซิเจน 1.4wt% ขณะที่ไบโอออยล์เฟสหนักมีปริมาณผลได้ 7.5wt% และมีปริมาณออกซิเจน 2.5wt% ผลการวิเคราะห์ด้วย GC/MS พบว่า ไบโอออยล์เฟสเบาประกอบด้วยสารแอโรแมติกไฮโดรคาร์บอนที่มีวงเบนซินเดี่ยว (MAHs) เป็นหลัก เช่น เบนซิน โทลูอิน และไซลีน ขณะที่ไบโอออยล์เฟสหนักประกอบด้วยสารแอโรแมติกไฮโดรคาร์บอนที่มีวงเบนซินหลายวง

(PAHs) เช่น แนฟทาซีน พีแนนทริน และ ฟลูออรีน แม้ว่างานวิจัยนี้ได้แสดงให้เห็นการพัฒนาปริมาณผลได้และสมบัติของไบโอออยล์อย่างชัดเจน แต่ปัญหาการเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับการทดลองในระยะยาวยังคงมีอยู่ ดังนั้นงานวิจัยถัดไปควรมุ่งไปทางทางการเพิ่มอายุการใช้งานของตัวเร่งปฏิกิริยา โดยสรุปแล้วผลการศึกษาและข้อเสนอแนะที่ให้ไว้ในงานวิจัยนี้จะเป็นการปูทางให้กับ การวิจัยและพัฒนาเพื่อมุ่งสู่การผลิตเชื้อเพลิงหรือสารเคมีเหลวประเภทไฮโดรคาร์บอนในเชิงพาณิชย์ที่ยั่งยืนและเป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อม

คำสำคัญ : ไพโรไลซิสแบบเร็วโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา, ตัวเร่งปฏิกิริยาซีเอสเอ็มไฟว์, ไม้ยูคาลิปตัส, เครื่องปฏิกรณ์ชนิดนอกแหล่งกำเนิด, เครื่องปฏิกรณ์ฟลูอิดไชเบด



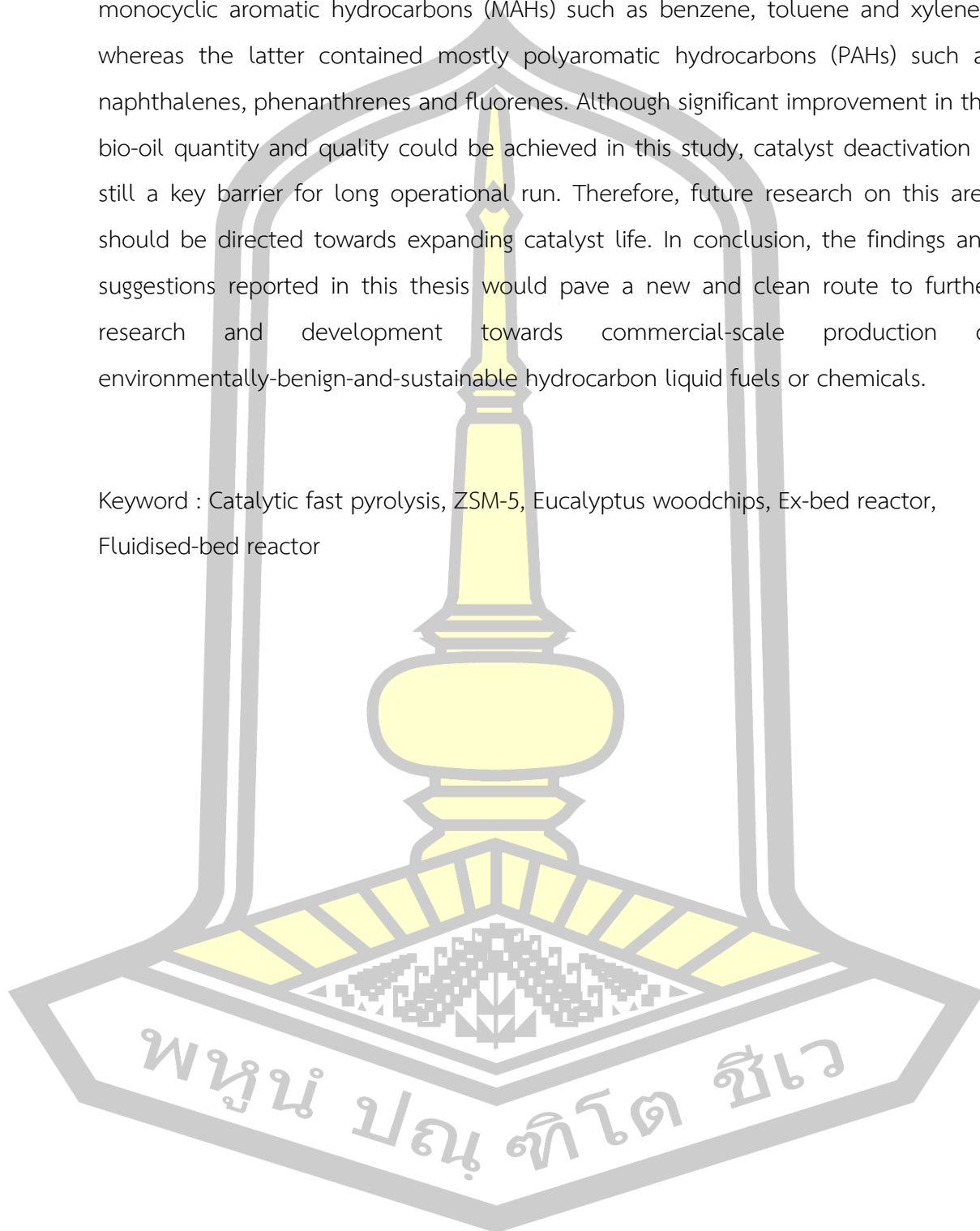
TITLE	Production and Characterisation of Bio-oil from Eucalyptus Wood by Bubbling Fluidised-Bed Fast Pyrolysis Reactor Incorporated with a ZSM-5 Fixed-Bed Reactor		
AUTHOR	Nuttapan Promsarpao		
ADVISORS	Associate Professor Adisak Pattiya , Ph.D. Nuwong Chollacoop , Ph.D.		
DEGREE	Doctor of Philosophy	MAJOR	Mechanical Engineering
UNIVERSITY	Maharakham University	YEAR	2020

ABSTRACT

With a goal to replace or supplement the diminishing and environmentally-threatening fossil fuels, comprehensive studies on catalytic fast pyrolysis (CFP) of biomass for hydrocarbon-rich bio-oil have been investigated for more than two decades. Nevertheless, low liquid yield and/or high oxygen content in bio-oil as well as process complexity have hindered successful commercialisation. Thus far, according to the literature applying any continuous pyrolysis systems by which tangible liquid could be produced, hydrocarbon-rich bio-oil with less than 5wt% oxygen content came with very low yield of below 5wt%. Therefore, it was analysed and envisioned in this research that, by varying process parameters, using an indigenously-designed CFP reactor system and applying a traditional unmodified ZSM-5 catalyst, the yield of bio-oil with less than 5wt% oxygen content would be enhanced. The bio-oil would be technically-appropriate for co-processing in a refinery. Experimental results showed that, with the ex-catalytic-bed configuration, 11wt% yield of bio-oil with 2.2wt% oxygen content could be achieved by using pyrolysis and catalyst temperatures of 500°C, WHSV of 0.3 h⁻¹, catalyst-to-biomass ratio of 2.5 and catalytic reactor aspect ratio of 11.5. The bio-oil was separately collected into two distinct fractions, namely clear or yellowish light oil and dark-brown heavy oil. At the optimised conditions, the light oil yield was 3.5wt% with 1.4wt% oxygen and the heavy oil yield was 7.5wt% with 2.5wt% oxygen. GC/MS

analysis of light and heavy bio-oils demonstrated that the former contained mainly monocyclic aromatic hydrocarbons (MAHs) such as benzene, toluene and xylenes, whereas the latter contained mostly polyaromatic hydrocarbons (PAHs) such as naphthalenes, phenanthrenes and fluorenes. Although significant improvement in the bio-oil quantity and quality could be achieved in this study, catalyst deactivation is still a key barrier for long operational run. Therefore, future research on this area should be directed towards expanding catalyst life. In conclusion, the findings and suggestions reported in this thesis would pave a new and clean route to further research and development towards commercial-scale production of environmentally-benign-and-sustainable hydrocarbon liquid fuels or chemicals.

Keyword : Catalytic fast pyrolysis, ZSM-5, Eucalyptus woodchips, Ex-bed reactor, Fluidised-bed reactor



กิตติกรรมประกาศ

วิทยานิพนธ์ฉบับนี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาในหลักสูตรปรัชญาดุษฎีบัณฑิต คณะวิศวกรรมศาสตร์ สาขาวิชาวิศวกรรมเครื่องกล มหาวิทยาลัยมหาสารคาม โดยได้รับทุนสนับสนุน การศึกษาระดับบัณฑิตศึกษาจาก “โครงการพัฒนาศักยภาพบุคลากรเพื่อการวิจัยและพัฒนา สำหรับ ภาคอุตสาหกรรม” (NUI-RC) สำนักงานพัฒนาวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีแห่งชาติ (สวทช.) โดยมี สัญญาทุนเลขที่ NUI-RC01-57-024 และรหัสผู้รับทุน NUI-RC-E33-53-57-024D

ขอขอบพระคุณอาจารย์ที่ปรึกษาหลัก รศ.ดร.อดิศักดิ์ ปัตติยะ ที่ให้คำปรึกษา คำแนะนำ ข้อเสนอแนะและผลักดัน ด้วยความเมตตา ความกรุณา และความช่วยเหลืออย่างสูง ตลอดการศึกษา ของงานวิจัยนี้จนสำเร็จลุล่วงไปด้วยดี ขอขอบพระคุณอาจารย์ที่ปรึกษาร่วมจาก สวทช. ดร.นงศ์ ชลคุป อาจารย์ที่ปรึกษาภาคอุตสาหกรรมจาก บริษัท ปตท. จำกัด (มหาชน) ดร.อนุรักษ์ วินิตสร และ ผู้ทรงคุณวุฒิ ประธานกรรมการบริหาร/ผู้ก่อตั้ง บริษัท Algaeba Company Limited ดร.กันย์ กังวาน สายชล ที่มอบคำแนะนำ ความช่วยเหลือและการสนับสนุนเป็นอย่างดีมาโดยตลอด

ขอขอบพระคุณสมาชิกกลุ่มวิจัยขั้นแนวหน้าด้านการแยกสลายชีวมวลด้วยความร้อน (Biomass Pyrolysis Frontier Research Group) คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยมหาสารคาม หรือหน่วยวิจัยพลังงานชีวภาพและทรัพยากรหมุนเวียน (เดิม) ได้แก่ ผศ.ดร.จตุรงค์ แป้นพงษ์ ดร. สมศักดิ์ ศิริจานุสรณ์ ผศ.ดร.โกศล เรืองแสน ผศ.ดร.เกยูร ดวงอุปมา ดร.บุญสิริ ปิตตาแสง อ.ไตรทศ แก้วเหง้า อ.นิวัฒน์ ประทุมไชย และนายศรายุทธ ชาเสน รวมถึงนิสิตระดับปริญญาเอก โท และตรี ที่ กำลังศึกษาอยู่หรือสำเร็จการศึกษาไปแล้ว ซึ่งเป็นกัลยาณมิตรที่คอยให้คำชี้แนะ ช่วยเหลือ ให้กำลังใจ เป็นแบบอย่างที่ดี เป็นที่ปรึกษาด้านเงินทุน และยังคงเป็นเครือข่ายเพื่อคอยติดต่อช่วยเหลือเสมอมา

โดยเฉพาะอย่างยิ่ง ขอขอบพระคุณบิดาของข้าพเจ้า นายอดุลย์ พรหมสำเภา มารดาของ ข้าพเจ้า นางเครือวัลย์ พรหมสำเภา รวมไปถึงญาติพี่น้องข้าพเจ้าทั้งหลาย ที่ส่งเสริมและเลี้ยงดูจนสำเร็จ การศึกษา ท้ายที่สุดแล้ว ข้าพเจ้ามีความมุ่งหวังว่าวิทยานิพนธ์ฉบับนี้จะมีประโยชน์สูงสุดต่อผู้ที่นำไปใช้ ให้เกิดผลสัมฤทธิ์ตามความคาดหวังต่อไป

ณัฐพันธ์ พรหมสำเภา

สารบัญ

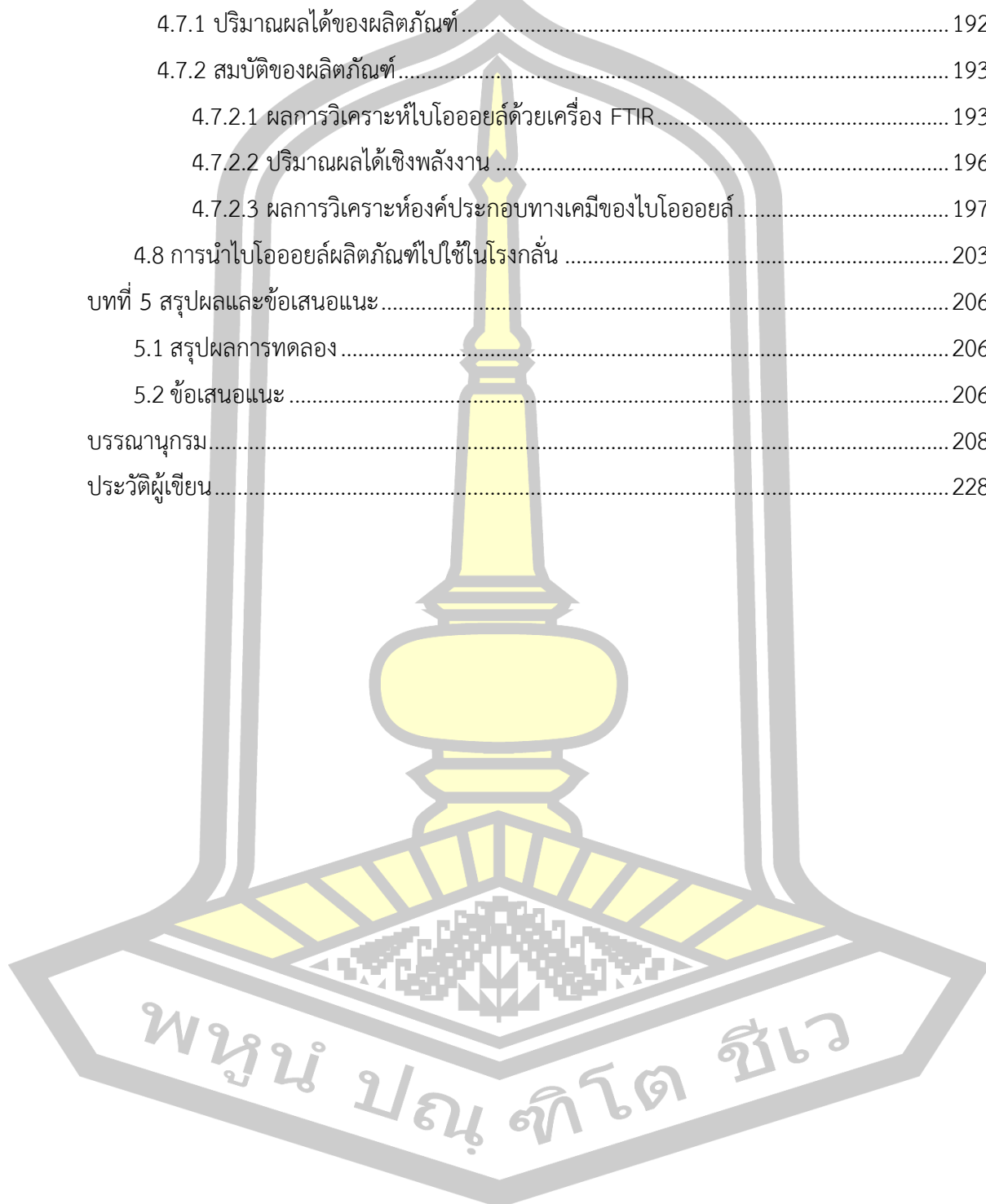
	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย.....	ง
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ.....	ฉ
กิตติกรรมประกาศ.....	ช
สารบัญ.....	ฌ
สารบัญตาราง.....	๗
สารบัญภาพประกอบ.....	ณ
บทที่ 1 บทนำ	1
1.1 ที่มาและความสำคัญ	1
1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย	6
1.3 ขอบเขตของงานวิจัย	6
1.3.1 ตัวแปรต้น	6
1.3.2 ตัวแปรตาม	6
1.3.3 ตัวแปรควบคุม.....	7
1.4 ประโยชน์ที่ได้รับ	7
บทที่ 2 เอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง	8
2.1 ชีวมวล.....	8
2.2 กระบวนการไพโรไลซิสแบบเร็ว.....	11
2.2.1 อุปกรณ์พื้นฐานของกระบวนการไพโรไลซิสแบบเร็ว	12
2.2.1.1 เครื่องปฏิกรณ์.....	12
2.2.1.2 ระบบกักเก็บถ่านชาร์	17
2.2.1.3 ระบบควบแน่น.....	19
2.2.2 สมบัติของไบโอออยล์	19
2.3 การปรับปรุงกระบวนการไพโรไลซิสแบบเร็วโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา.....	20
2.4 เครื่องปฏิกรณ์เร่งปฏิกิริยาในกระบวนการไพโรไลซิสแบบเร็ว.....	22
2.4.1 เครื่องปฏิกรณ์เร่งปฏิกิริยาชนิดไมโครไพโรไลซิส.....	22
2.4.2 เครื่องปฏิกรณ์เร่งปฏิกิริยาชนิดไพโรไลซิสแบบช้า.....	23
2.4.3 เครื่องปฏิกรณ์เร่งปฏิกิริยาชนิดไมโครเวฟ.....	27

2.4.4 เครื่องปฏิกรณ์เร่งปฏิกิริยาในแหล่งกำเนิด	28
2.4.4.1 เครื่องปฏิกรณ์เร่งปฏิกิริยาชนิดฟลูอิด์เบด	28
2.4.4.2 เครื่องปฏิกรณ์เร่งปฏิกิริยาชนิดใบกวน	29
2.4.4.3 เครื่องปฏิกรณ์เร่งปฏิกิริยาชนิดฟุ้งชน	30
2.4.5 เครื่องปฏิกรณ์เร่งปฏิกิริยานอกแหล่งกำเนิด	34
2.5 สภาพะของการเร่งปฏิกิริยาด้วย ZSM-5 ในกระบวนการไพโรไลซิสแบบเร็ว	41
2.5.1 ตำแหน่งการใช้งานเร่งปฏิกิริยา	41
2.5.2 อุณหภูมิการเร่งปฏิกิริยา.....	44
2.5.3 อัตราส่วนตัวเร่งปฏิกิริยาต่อชีวมวล	45
2.5.4 ความเร็วปฏิกิริยา	47
2.6 การนำไปโอออยล์ไปใช้ในโรงกลั่นปิโตรเลียม.....	49
2.6.1 โรงกลั่นเชื้อเพลิงปิโตรเลียมทั่วไป	49
2.6.1.1 การกลั่นแยกส่วน	50
2.6.1.2 กระบวนการปรับสภาพ.....	51
2.6.1.3 กระบวนการแปลงสภาพ	51
2.6.1.4 กระบวนการเร่งปฏิกิริยาอื่น ๆ	52
2.6.2 การนำไปโอออยล์ไปใช้ในโรงกลั่น.....	53
2.6.2.1 การใช้งานไปโอออยล์ในหน่วย FCC	54
2.6.2.2 การใช้งานไปโอออยล์ในหน่วยไฮโดรทรีต	56
2.6.3 การนำ CFP ไปโอออยล์ไปใช้ในโรงกลั่น	57
บทที่ 3 วิธีการดำเนินการวิจัย	60
3.1 ชีวมวล	60
3.1.1 การวิเคราะห์แบบประมาณ	61
3.1.2 การวิเคราะห์แบบแยกธาตุ	64
3.1.3 การวิเคราะห์ค่าความร้อน	64
3.1.4 การวิเคราะห์ความหนาแน่น	64
3.1.5 Thermogravimetric analysis	65
3.2 ตัวเร่งปฏิกิริยา	65
3.2.1 การวิเคราะห์พื้นที่ผิวและปริมาตรรูพรุน.....	66
3.2.2 การวิเคราะห์สัณฐานวิทยา	67
3.2.3 X-ray diffraction analysis	68

3.3 อุปกรณ์ที่ใช้ในการทดลอง.....	68
3.3.1 การไฟโรไลซิสแบบเร็วโดยไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา.....	68
3.3.2 การไฟโรไลซิสแบบเร็วโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา.....	70
3.3.3 การยกระดับไปโอออยล์.....	72
3.4 แผนการทดลอง.....	73
3.4.1 การทดลองไฟโรไลซิสแบบเร็วโดยไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา.....	74
3.4.2 การทดลองอุณหภูมิไฟโรไลซิสแบบเร็วต่อการเร่งปฏิกิริยา.....	74
3.4.3 การทดลองนำตัวเร่งปฏิกิริยากลับมาใช้ใหม่.....	75
3.4.4 การทดลองอุณหภูมิเร่งปฏิกิริยาและความเร็วปฏิกิริยา.....	76
3.4.5 การทดลองอัตราส่วนตัวเร่งปฏิกิริยาต่อชีวมวล.....	77
3.4.6 การทดลองสัดส่วนเครื่องปฏิกรณ์เร่งปฏิกิริยา.....	78
3.5 การวิเคราะห์ปริมาณผลได้ของผลิตภัณฑ์.....	78
3.6 การวิเคราะห์ไปโอออยล์.....	79
3.6.1 การวิเคราะห์องค์ประกอบธาตุ.....	79
3.6.2 การวิเคราะห์ค่าความร้อน.....	80
3.6.3 การวิเคราะห์ปริมาณผลได้เชิงพลังงาน.....	80
3.6.4 การวิเคราะห์ความหนาแน่น.....	81
3.6.5 การวิเคราะห์ปริมาณน้ำ.....	81
3.6.6 FTIR analysis.....	81
3.6.7 การวิเคราะห์สารประกอบด้วยเครื่อง GC/MS.....	82
บทที่ 4 ผลการทดลองและอภิปรายผล.....	84
4.1 สมบัติของชีวมวล.....	84
4.2 การไฟโรไลซิสแบบเร็วโดยไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา.....	86
4.2.1 ผลของอุณหภูมิไฟโรไลซิสแบบเร็ว.....	87
4.2.2 ผลของอัตราการป้อนชีวมวล.....	89
4.2.3 สมบัติของผลิตภัณฑ์.....	91
4.2.3.1 องค์ประกอบธาตุและค่าความร้อน.....	91
4.2.3.2 ปริมาณผลได้เชิงพลังงาน.....	93
4.2.3.3 ผลการวิเคราะห์ไปโอออยล์ด้วยเครื่อง FTIR.....	94
4.3 ผลของอุณหภูมิไฟโรไลซิสแบบเร็วต่อการเร่งปฏิกิริยา.....	96
4.3.1 ปริมาณผลได้ของผลิตภัณฑ์.....	99

4.3.2 การยกระดับไบโอออยล์.....	101
4.3.3 สมบัติของผลิตภัณฑ์.....	103
4.3.3.1 องค์ประกอบธาตุและค่าความร้อน.....	103
4.3.3.2 ปริมาณผลได้เชิงพลังงาน.....	105
4.3.3.3 ผลการวิเคราะห์ EHI.....	106
4.3.3.4 ผลการวิเคราะห์ไบโอออยล์ด้วยเครื่อง FTIR.....	109
4.3.3.5 ผลการวิเคราะห์องค์ประกอบทางเคมีของไบโอออยล์.....	111
4.4 ผลของการนำตัวเร่งปฏิกิริยากลับมาใช้ใหม่.....	119
4.4.1 ปริมาณผลได้ของผลิตภัณฑ์.....	120
4.4.2 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาร่วมกับไอน้ำ.....	122
4.4.3 สมบัติของผลิตภัณฑ์.....	124
4.4.3.1 องค์ประกอบธาตุและค่าความร้อน.....	124
4.4.3.2 ปริมาณผลได้เชิงพลังงาน.....	126
4.4.3.3 ผลการวิเคราะห์ไบโอออยล์ด้วยเครื่อง FTIR.....	130
4.4.3.4 ผลการวิเคราะห์องค์ประกอบทางเคมีของไบโอออยล์.....	135
4.4.4 สมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยา.....	144
4.4.4.1 ผลการวิเคราะห์พื้นที่ผิวและปริมาตรรูพรุน.....	145
4.4.4.2 ผลการวิเคราะห์สัณฐานวิทยา.....	147
4.4.4.3 ผลการวิเคราะห์ X-ray diffraction.....	149
4.4.5 ผลการวิเคราะห์ไบโอออยล์เฟสเบาจากการเก็บรักษาที่อุณหภูมิต่าง ๆ.....	151
4.5 ผลของอุณหภูมิเร่งปฏิกิริยาและความเร็วปฏิกิริยา.....	153
4.5.1 ปริมาณผลได้ของผลิตภัณฑ์.....	154
4.5.2 สมบัติของผลิตภัณฑ์.....	158
4.5.2.1 ผลการวิเคราะห์ไบโอออยล์ด้วยเครื่อง FTIR.....	158
4.5.2.2 ปริมาณผลได้เชิงพลังงาน.....	163
4.5.2.3 ผลการวิเคราะห์องค์ประกอบทางเคมีของไบโอออยล์.....	164
4.6 ผลของอัตราส่วนตัวเร่งปฏิกิริยาต่อชีวมวล.....	179
4.6.1 ปริมาณผลได้ของผลิตภัณฑ์.....	179
4.6.2 สมบัติของผลิตภัณฑ์.....	182
4.6.2.1 ผลการวิเคราะห์ไบโอออยล์ด้วยเครื่อง FTIR.....	182
4.6.2.2 ปริมาณผลได้เชิงพลังงาน.....	184

4.6.2.3 ผลการวิเคราะห์องค์ประกอบทางเคมีของไบโอออยล์.....	184
4.7 ผลของสัดส่วนเครื่องปฏิกรณ์เร่งปฏิกิริยา	192
4.7.1 ปริมาณผลได้ของผลิตภัณฑ์.....	192
4.7.2 สมบัติของผลิตภัณฑ์.....	193
4.7.2.1 ผลการวิเคราะห์ไบโอออยล์ด้วยเครื่อง FTIR.....	193
4.7.2.2 ปริมาณผลได้เชิงพลังงาน	196
4.7.2.3 ผลการวิเคราะห์องค์ประกอบทางเคมีของไบโอออยล์.....	197
4.8 การนำไบโอออยล์ผลิตภัณฑ์ไปใช้ในโรงกลั่น	203
บทที่ 5 สรุปผลและข้อเสนอแนะ	206
5.1 สรุปผลการทดลอง	206
5.2 ข้อเสนอแนะ	206
บรรณานุกรม.....	208
ประวัติผู้เขียน.....	228

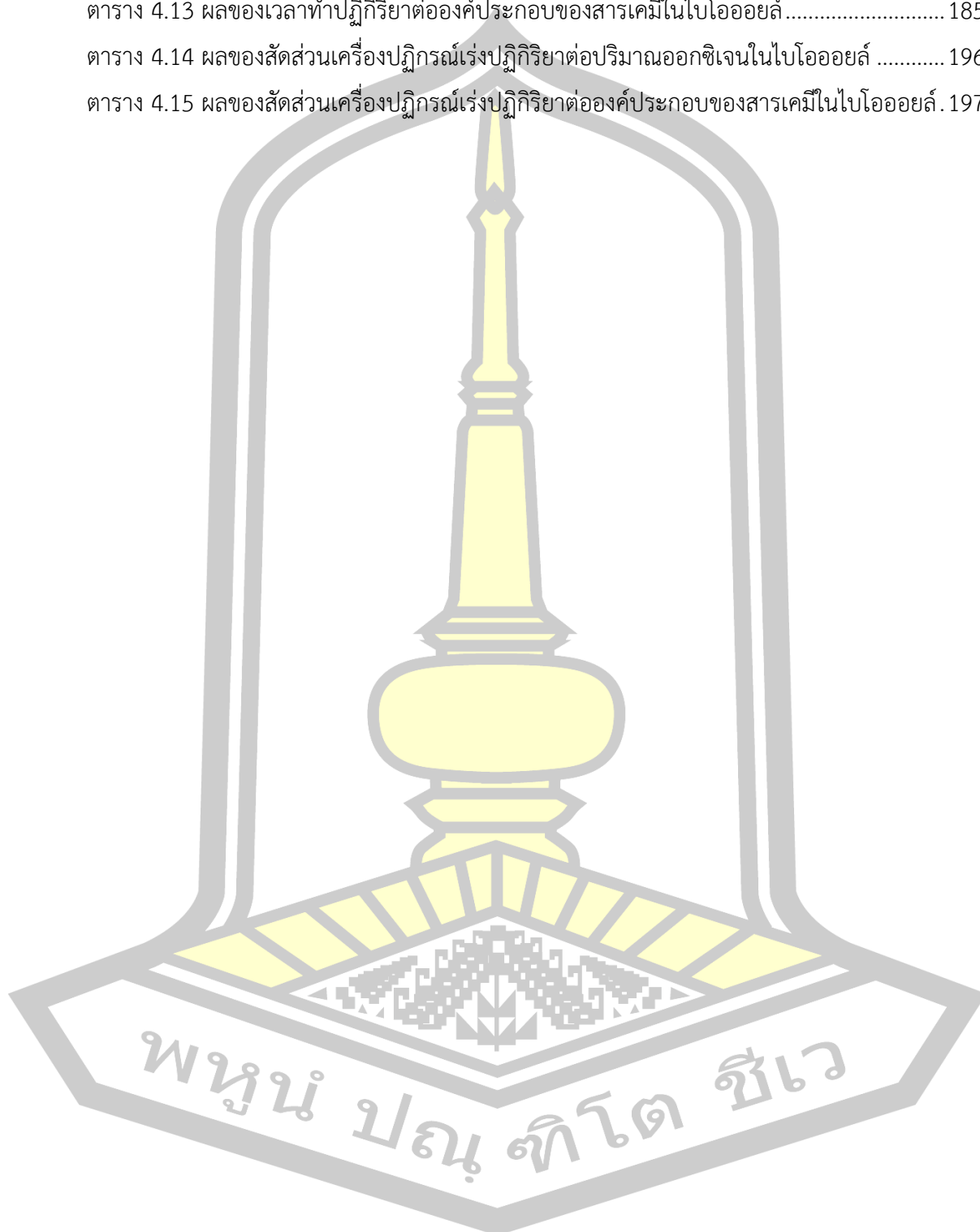


สารบัญตาราง

หน้า

ตาราง 2.1 สมบัติโดยทั่วไปของไบโอออยล์.....	19
ตาราง 2.2 ปริมาณออกซิเจนในไบโอออยล์จากเครื่องปฏิกรณ์เร่งปฏิกิริยาชนิดเบดนิ่ง.....	25
ตาราง 2.3 ปริมาณออกซิเจนในไบโอออยล์จากเครื่องปฏิกรณ์เร่งปฏิกิริยาในแหล่งกำเนิด.....	31
ตาราง 2.4 ปริมาณออกซิเจนในไบโอออยล์จากเครื่องปฏิกรณ์เร่งปฏิกิริยานอกแหล่งกำเนิด.....	36
ตาราง 3.1 สัดส่วนเครื่องเร่งปฏิกิริยาชนิดเบดนิ่ง.....	72
ตาราง 3.2 แผนการทดลองกระบวนการไพโรไลซิสแบบเร็วโดยไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา.....	74
ตาราง 3.3 แผนการทดลองอุณหภูมิไพโรไลซิสแบบเร็วต่อการเร่งปฏิกิริยา.....	75
ตาราง 3.4 แผนการทดลองนำตัวเร่งปฏิกิริยากลับมาใช้ใหม่.....	76
ตาราง 3.5 แผนการทดลองอุณหภูมิเร่งปฏิกิริยาและความเร็วปฏิกิริยา.....	77
ตาราง 3.6 แผนการทดลองอัตราส่วนตัวเร่งปฏิกิริยาต่อชีวมวล.....	78
ตาราง 3.7 แผนการทดลองสัดส่วนเครื่องปฏิกรณ์เร่งปฏิกิริยา.....	78
ตาราง 4.1 สมบัติของชีวมวลไม้ยูคาลิปตัส.....	85
ตาราง 4.2 องค์ประกอบธาตุและค่าความร้อน.....	91
ตาราง 4.3 องค์ประกอบธาตุและค่าความร้อนของไบโอออยล์.....	104
ตาราง 4.4 องค์ประกอบธาตุและ EHI ของวัตถุดิบจากผลของอุณหภูมิไพโรไลซิสแบบเร็ว ต่อการเร่งปฏิกิริยา.....	108
ตาราง 4.5 ผลของอุณหภูมิไพโรไลซิสแบบเร็วต่อการเร่งปฏิกิริยาต่อองค์ประกอบของสารเคมีในไบโอออยล์.....	112
ตาราง 4.6 องค์ประกอบธาตุและค่าความร้อนของไบโอออยล์จากผลของการนำตัวเร่งปฏิกิริยากลับมาใช้ใหม่.....	124
ตาราง 4.7 ผลของการนำตัวเร่งปฏิกิริยากลับมาใช้ใหม่ต่อองค์ประกอบของสารเคมีในไบโอออยล์.....	135
ตาราง 4.8 สมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยา ZSM-5 ก่อนและหลังการทดลอง.....	146
ตาราง 4.9 ผลของอุณหภูมิเร่งปฏิกิริยาและความเร็วปฏิกิริยาต่อปริมาณออกซิเจนในไบโอออยล์.....	163
ตาราง 4.10 ผลของอุณหภูมิเร่งปฏิกิริยาและความเร็วปฏิกิริยาต่อองค์ประกอบของสารเคมีในไบโอออยล์เฟสเบา.....	165
ตาราง 4.11 ผลของอุณหภูมิเร่งปฏิกิริยาและความเร็วปฏิกิริยาต่อองค์ประกอบของสารเคมีในไบโอออยล์เฟสหนัก.....	169

ตาราง 4.12 ผลของเวลาทำปฏิกิริยาต่อปริมาณออกซิเจนในไบโอออยล์	183
ตาราง 4.13 ผลของเวลาทำปฏิกิริยาต่อองค์ประกอบของสารเคมีในไบโอออยล์	185
ตาราง 4.14 ผลของสัดส่วนเครื่องปฏิกรณ์เร่งปฏิกิริยาต่อปริมาณออกซิเจนในไบโอออยล์	196
ตาราง 4.15 ผลของสัดส่วนเครื่องปฏิกรณ์เร่งปฏิกิริยาต่อองค์ประกอบของสารเคมีในไบโอออยล์	197



สารบัญภาพประกอบ

	หน้า
ภาพประกอบ 2.1 การเจริญเติบโตของชีวมวล	8
ภาพประกอบ 2.2 โครงสร้างโมเลกุลของเซลลูโลส	9
ภาพประกอบ 2.3 โครงสร้างโมเลกุลของเฮมิเซลลูโลส	9
ภาพประกอบ 2.4 โครงสร้างโมเลกุลของลิกนิน	10
ภาพประกอบ 2.5 เครื่องปฏิกรณ์ชนิดฟลูอิดไช้แบบเบดแบบฟอง	13
ภาพประกอบ 2.6 เครื่องปฏิกรณ์ชนิดฟลูอิดไช้แบบเบดแบบหมุนวน	14
ภาพประกอบ 2.7 เครื่องปฏิกรณ์ชนิดกรวยหมุน	15
ภาพประกอบ 2.8 เครื่องปฏิกรณ์ชนิดเสียดละลาย	15
ภาพประกอบ 2.9 เครื่องปฏิกรณ์ชนิดสูญญากาศ	16
ภาพประกอบ 2.10 เครื่องปฏิกรณ์ชนิดสกรูลำเลียง	17
ภาพประกอบ 2.11 ลักษณะของไซโคลน	18
ภาพประกอบ 2.12 โครงสร้างของซีโอไลท์	21
ภาพประกอบ 2.13 ปฏิริยาทางเคมีที่เกิดขึ้นจากการใช้ตัวเร่งปฏิริยา	22
ภาพประกอบ 2.14 ลักษณะ (ก) และตำแหน่ง (ข) ของวัตถุดิบที่ใช้ในเครื่องปฏิกรณ์ไมโครไพโรไลซิส	23
ภาพประกอบ 2.15 ลักษณะของเครื่องปฏิกรณ์เร่งปฏิริยาเบตหนึ่ง	24
ภาพประกอบ 2.16 ระดับการลดออกซิเจนจากการใช้เครื่องปฏิกรณ์เร่งปฏิริยาชนิดเบตหนึ่ง	27
ภาพประกอบ 2.17 เครื่องปฏิกรณ์เร่งปฏิริยาชนิดไมโครเวฟ	28
ภาพประกอบ 2.18 เครื่องปฏิกรณ์เร่งปฏิริยาชนิดฟลูอิดไช้แบบ	29
ภาพประกอบ 2.19 เครื่องปฏิกรณ์เร่งปฏิริยาชนิดใบกวน	29
ภาพประกอบ 2.20 เครื่องปฏิกรณ์เร่งปฏิริยาชนิดฟุ้งชน	30
ภาพประกอบ 2.21 ระดับการลดออกซิเจนจากการใช้เครื่องปฏิกรณ์เร่งปฏิริยาในแหล่งกำเนิด	34
ภาพประกอบ 2.22 เครื่องปฏิกรณ์เร่งปฏิริยานอกแหล่งกำเนิดที่ไม่มีระบบกักเก็บถ่านชาร์	35
ภาพประกอบ 2.23 เครื่องปฏิกรณ์เร่งปฏิริยานอกแหล่งกำเนิดที่มีระบบกักเก็บถ่านชาร์	36
ภาพประกอบ 2.24 ระดับการลดออกซิเจนจากการใช้เครื่องปฏิกรณ์เร่งปฏิริยานอกแหล่งกำเนิด	39
ภาพประกอบ 2.25 ปริมาณออกซิเจนในไบโอออยล์	40

ภาพประกอบ 2.26 ระดับการลดยอกซิเจนและปริมาณออกซิเจนในไบโอเออยล์จากการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา ZSM-5	41
ภาพประกอบ 2.27 ลักษณะของการใช้งานตัวเร่งปฏิกิริยา.....	42
ภาพประกอบ 2.28 ผลกระทบจากเถ้าของชีวมวลในเครื่องปฏิกรณ์	42
ภาพประกอบ 2.29 เครื่องปฏิกรณ์ชนิดฟลูอิดไธเบดเคลื่อนที่	43
ภาพประกอบ 2.30 เครื่องปฏิกรณ์ชนิดสกรูติดตั้งร่วมกับตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดเบดเคลื่อนที่.....	44
ภาพประกอบ 2.31 ผลของอุณหภูมิการเร่งปฏิกิริยาต่อปริมาณผลได้ของ (ก) ไบโอเออยล์และ (ข) สารแอโรแมติกไฮโดรคาร์บอนในไบโอเออยล์.....	45
ภาพประกอบ 2.32 ผลของอัตราส่วนตัวเร่งปฏิกิริยาต่อชีวมวลต่อปริมาณผลได้ของ (ก) ไบโอเออยล์และ (ข) สารแอโรแมติกไฮโดรคาร์บอนในไบโอเออยล์.....	46
ภาพประกอบ 2.33 ผลของความเร็วยกตัวต่อปริมาณผลได้ของ (ก) ไบโอเออยล์และ (ข) สารแอโรแมติกไฮโดรคาร์บอนในไบโอเออยล์.....	48
ภาพประกอบ 2.34 หน่วยกลั่นเชื้อเพลิงปิโตรเลียมทั่วไป	50
ภาพประกอบ 2.35 แผนผังการกลั่นเชื้อเพลิงชีวภาพ	53
ภาพประกอบ 2.36 แผนการทางเลือกของไบโอเออยล์สำหรับใช้ในโรงกลั่น	59
ภาพประกอบ 3.1 ชุดตะแกรงร่อนมาตรฐานพร้อมเครื่องเย้า.....	61
ภาพประกอบ 3.2 เครื่องชั่งดิจิทัลความละเอียด 0.0001 กรัม	61
ภาพประกอบ 3.3 เตาอบ	62
ภาพประกอบ 3.4 โถดูดความชื้น	62
ภาพประกอบ 3.5 เตาเผา	63
ภาพประกอบ 3.6 ชุดเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา.....	66
ภาพประกอบ 3.7 เครื่องวิเคราะห์พื้นที่ผิวและปริมาตรรูพรุน รุ่น MICROMETRICS TRISTAR II PLUS.....	67
ภาพประกอบ 3.8 เครื่องวิเคราะห์สัณฐานวิทยา ยี่ห้อ HITACHI รุ่น TM4000PLUS.....	67
ภาพประกอบ 3.9 เครื่องวิเคราะห์ X-RAY DIFFRACTION ยี่ห้อ BRUKER รุ่น D8 ADVANCE	68
ภาพประกอบ 3.10 แผนภาพอุปกรณ์ไฟโรไลซิสแบบเร็วโดยไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา	69
ภาพประกอบ 3.11 แผนภาพอุปกรณ์ไฟโรไลซิสแบบเร็วโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา.....	71
ภาพประกอบ 3.12 แผนภาพอุปกรณ์การยกระดับไบโอเออยล์	73
ภาพประกอบ 3.13 เครื่ององค์ประกอบธาตุยี่ห้อ LECO รุ่น CHN628	80
ภาพประกอบ 3.14 เครื่องวัดปริมาณน้ำยี่ห้อ METTLER TOLEDO รุ่น V20	81
ภาพประกอบ 3.15 เครื่องวิเคราะห์ FTIR ยี่ห้อ PERKINELMER SPOTLIGHT รุ่น 200I/400.....	82

ภาพประกอบ 3.16 เครื่องวิเคราะห์ GC/MS ยี่ห้อ SHIMADZU รุ่น QP-2010	83
ภาพประกอบ 4.1 ผลการวิเคราะห์ TGA ของชีวมวล	86
ภาพประกอบ 4.2 ไบโอดีออกไซด์เฟสต่าง ๆ ที่ผลิตได้จากกระบวนการไพโรไลซิสโดยไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา	87
ภาพประกอบ 4.3 ผลของอุณหภูมิไพโรไลซิสแบบเร็วต่อปริมาณผลได้ของผลิตภัณฑ์เมื่อใช้อัตราการป้อนชีวมวล 170 G/H.....	88
ภาพประกอบ 4.4 ผลของอัตราการป้อนชีวมวลต่อปริมาณผลได้ของผลิตภัณฑ์เมื่อใช้อุณหภูมิไพโรไลซิส 500°C	90
ภาพประกอบ 4.5 ความสัมพันธ์ขององค์ประกอบธาตุและปริมาณผลได้ของถ่านชาร์.....	92
ภาพประกอบ 4.6 ผลของอุณหภูมิไพโรไลซิสแบบเร็วต่อปริมาณผลได้เชิงพลังงานของผลิตภัณฑ์....	93
ภาพประกอบ 4.7 อินฟราเรดสเปกตรัมของไบโอดีออกไซด์เฟสหนักจากผลของอุณหภูมิไพโรไลซิสแบบเร็วและอัตราการป้อนชีวมวล	95
ภาพประกอบ 4.8 ไบโอดีออกไซด์เฟสต่าง ๆ ที่ผลิตได้จากการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา ZSM-5	97
ภาพประกอบ 4.9 ผลของการไพโรไลซิสแบบเร็วโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาต่อปริมาณผลได้ของ (ก) ผลิตภัณฑ์ และ (ข) ไบโอดีออกไซด์เฟสต่าง ๆ	98
ภาพประกอบ 4.10 ผลของอุณหภูมิไพโรไลซิสต่อปริมาณผลได้ของ (ก) ผลิตภัณฑ์หลักและ (ข) ไบโอดีออกไซด์เฟสต่าง ๆ	100
ภาพประกอบ 4.11 ไบโอดีออกไซด์ที่ผ่านกระบวนการยกระดับ	101
ภาพประกอบ 4.12 ผลของอุณหภูมิไพโรไลซิสต่อปริมาณผลได้ของผลิตภัณฑ์จากการยกระดับไบโอดีออกไซด์	102
ภาพประกอบ 4.13 ผลของอุณหภูมิไพโรไลซิสแบบเร็วต่อการเร่งปฏิกิริยาต่อปริมาณผลได้เชิงพลังงานของผลิตภัณฑ์	106
ภาพประกอบ 4.14 อินฟราเรดสเปกตรัมของไบโอดีออกไซด์ (ก) เฟสเบา และ (ข) เฟสหนัก จากผลของอุณหภูมิไพโรไลซิสแบบเร็วต่อการเร่งปฏิกิริยา.....	111
ภาพประกอบ 4.15 องค์ประกอบหลักทางเคมีในไบโอดีออกไซด์จากผลของอุณหภูมิไพโรไลซิสแบบเร็วต่อการเร่งปฏิกิริยา.....	118
ภาพประกอบ 4.16 ผลของการนำตัวเร่งปฏิกิริยากลับมาใช้ใหม่ต่อปริมาณผลได้ของผลิตภัณฑ์	120
ภาพประกอบ 4.17 ผลของการนำตัวเร่งปฏิกิริยากลับมาใช้ใหม่ต่อปริมาณผลได้ของไบโอดีออกไซด์เฟสต่าง ๆ.....	121
ภาพประกอบ 4.18 ผลของการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยไอน้ำต่อปริมาณผลได้ของ (ก) ผลิตภัณฑ์หลักและ (ข) ไบโอดีออกไซด์เฟสต่าง ๆ	123

ภาพประกอบ 4.19 ผลของการนำตัวเร่งปฏิกิริยากลับมาใช้ใหม่ต่อปริมาณผลได้เชิงพลังงานของ ผลิตภัณฑ์.....	127
ภาพประกอบ 4.20 ผลของการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยไอน้ำต่อปริมาณผลได้เชิงพลังงานของ ผลิตภัณฑ์.....	128
ภาพประกอบ 4.21 ความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณผลได้เชิงพลังงานและปริมาณออกซิเจน ในไบโอ ออยล์	130
ภาพประกอบ 4.22 อินฟราเรดสเปกตรัมของไบโอออยล์ (ก) เฟสเบา (ข) เฟสหนัก จากผลของการนำ ตัวเร่งปฏิกิริยากลับมาใช้ใหม่.....	133
ภาพประกอบ 4.23 ความสัมพันธ์ของปริมาณออกซิเจนและค่าดุกกลิ่นแสงของไบโอออยล์.....	134
ภาพประกอบ 4.24 อินฟราเรดสเปกตรัมของไบโอออยล์เฟสน้ำและน้ำ	135
ภาพประกอบ 4.25 องค์ประกอบหลักทางเคมีในไบโอออยล์จากผลของการนำตัวเร่งปฏิกิริยากลับมา ใช้ใหม่.....	141
ภาพประกอบ 4.26 ตัวเร่งปฏิกิริยา ZSM-5 (ก) ก่อนและ (ข) หลังการทดลอง.....	145
ภาพประกอบ 4.27 ค่า REDUCTION ของพื้นที่ผิวและปริมาตรรูพรุน	147
ภาพประกอบ 4.28 ผลการวิเคราะห์สัณฐานวิทยาของตัวเร่งปฏิกิริยา ZSM-5 (ก) ก่อนและ (ข) หลัง การทดลอง	149
ภาพประกอบ 4.29 ผลการวิเคราะห์ X-RAY DIFFRACTION	150
ภาพประกอบ 4.30 อินฟราเรดสเปกตรัมของไบโอออยล์เฟสเบาจากผลของการเก็บรักษา.....	152
ภาพประกอบ 4.31 องค์ประกอบหลักทางเคมีในไบโอออยล์เฟสเบาจากผลของการเก็บรักษา	153
ภาพประกอบ 4.32 ผลของอุณหภูมิเร่งปฏิกิริยาต่อปริมาณผลได้ของผลิตภัณฑ์หลัก.....	155
ภาพประกอบ 4.33 ผลของอุณหภูมิเร่งปฏิกิริยาต่อปริมาณผลได้ของไบโอออยล์เฟสต่าง ๆ	156
ภาพประกอบ 4.34 อินฟราเรดสเปกตรัมของไบโอออยล์เฟสเบาจากผลของอุณหภูมิเร่งปฏิกิริยาที่ ความเร็วปริภูมิ 0.5 H ⁻¹ 0.3 H ⁻¹ และ 0.15 H ⁻¹	161
ภาพประกอบ 4.35 อินฟราเรดสเปกตรัมของไบโอออยล์เฟสหนักจากผลของอุณหภูมิเร่งปฏิกิริยาและ ความเร็วปริภูมิ.....	162
ภาพประกอบ 4.36 ผลของอุณหภูมิเร่งปฏิกิริยาและความเร็วปริภูมิต่อปริมาณผลได้เชิงพลังงานของ ผลิตภัณฑ์.....	164
ภาพประกอบ 4.37 องค์ประกอบหลักทางเคมีในไบโอออยล์เฟสเบาจากผลของอุณหภูมิเร่งปฏิกิริยา และความเร็วปริภูมิ	176
ภาพประกอบ 4.38 องค์ประกอบหลักทางเคมีในไบโอออยล์เฟสหนักจากผลของอุณหภูมิเร่งปฏิกิริยา และความเร็วปริภูมิ	178

ภาพประกอบ 4.39 ผลของอัตราส่วนตัวเร่งปฏิกิริยาต่อชีวมวลต่อปริมาณผลได้ของ (ก) ผลิตภัณฑ์หลักและ (ข) ไบโอดีเอสเฟสต่าง ๆ	180
ภาพประกอบ 4.40 ผลของเวลาทำปฏิกิริยาต่อปริมาณผลได้ของ (ก) ผลิตภัณฑ์หลักและ (ข) ไบโอดีเอสเฟสต่าง ๆ	181
ภาพประกอบ 4.41 อินฟราเรดสเปกตรัมของไบโอดีเอส (ก) เฟสเบา และ (ข) เฟสหนัก จากผลของเวลาทำปฏิกิริยา.....	183
ภาพประกอบ 4.42 ผลของเวลาทำปฏิกิริยาต่อปริมาณผลได้เชิงพลังงานของผลิตภัณฑ์.....	184
ภาพประกอบ 4.43 องค์ประกอบหลักทางเคมีในไบโอดีเอสจากผลของเวลาทำปฏิกิริยา.....	190
ภาพประกอบ 4.44 ผลของสัดส่วนเครื่องปฏิกรณ์เร่งปฏิกิริยาต่อปริมาณผลได้ของ (ก) ผลิตภัณฑ์หลักและ (ข) ไบโอดีเอสเฟสต่าง ๆ	193
ภาพประกอบ 4.45 อินฟราเรดสเปกตรัมของไบโอดีเอส (ก) เฟสเบา และ (ข) เฟสหนัก จากผลของสัดส่วนเครื่องปฏิกรณ์เร่งปฏิกิริยา.....	195
ภาพประกอบ 4.46 ผลของสัดส่วนเครื่องปฏิกรณ์เร่งปฏิกิริยาต่อปริมาณผลได้เชิงพลังงานของผลิตภัณฑ์.....	196
ภาพประกอบ 4.47 องค์ประกอบหลักทางเคมีในไบโอดีเอสจากผลของสัดส่วนเครื่องปฏิกรณ์ เร่งปฏิกิริยา.....	202



บทที่ 1

บทนำ

1.1 ที่มาและความสำคัญ

ปัจจุบันประเทศไทยต้องพึ่งพาการนำเข้าน้ำมันเชื้อเพลิงจากต่างประเทศ ทั้งนี้เนื่องจากแหล่งน้ำมันดิบของไทยมีอยู่น้อย ปริมาณการผลิตน้ำมันดิบจึงอยู่ในระดับที่ต่ำกว่าปริมาณการใช้มาก ซึ่งในอนาคตเชื้อเพลิงที่ได้จากการกลั่นปิโตรเลียม เช่น เบนซิน ดีเซล และแก๊สปิโตรเลียม จะถูกนำมาใช้จนหมด ด้วยปัญหาดังกล่าว บริษัท ปตท.จำกัด (มหาชน) ได้เล็งเห็นถึงความสำคัญของปัญหาด้านพลังงาน จึงมุ่งเน้นส่งเสริมการวิจัยเพื่อแสวงหาพลังงานสะอาด เป็นมิตรกับสิ่งแวดล้อม หรือสามารถนำมาเป็นส่วนผสมกับน้ำมันที่กลั่นได้จากปิโตรเลียมที่สามารถใช้งานได้จริงเพื่อทดแทนพลังงานที่เสียไป

ด้วยความก้าวหน้าทางการวิจัยวัสดุที่เหลือใช้จากการเกษตรหรือชีวมวล ได้มีการพัฒนากระบวนการเพื่อเปลี่ยนสภาพจากวัสดุเหลือทิ้งให้กลายเป็นพลังงาน โดยผ่านกระบวนการแปลงสภาพต่าง ๆ เช่น กระบวนการแก๊สซิฟิเคชัน (gasification) เพื่อผลิตเชื้อเพลิงแก๊ส กระบวนการไพโรไลซิสแบบช้า (slow pyrolysis) เพื่อผลิตเชื้อเพลิงแข็งหรือถ่าน และกระบวนการไพโรไลซิสแบบเร็ว (fast pyrolysis) เพื่อมุ่งให้ได้ผลิตภัณฑ์หลักที่เป็นเชื้อเพลิงเหลวที่เรียกว่าไบโอออยล์ (bio-oil) หรือน้ำมันชีวภาพ อีกทั้งกระบวนการนี้ยังได้แก๊ส (gas) และถ่านชาร์ (char) เป็นผลิตภัณฑ์ข้างเคียงอีกด้วย ปัจจุบันไบโอออยล์สามารถผลิตได้จากชีวมวลหลากหลายชนิดทั้งวัสดุเหลือใช้จากการเกษตรประเภทไม้ รวมทั้งประเภทกากเหลือใช้จากภาคอุตสาหกรรม ไบโอออยล์สามารถใช้ทดแทนเชื้อเพลิงประเภทน้ำมันเตาได้ โดยเป็นการนำไปผลิตไฟฟ้าหรือความร้อนซึ่งอาจใช้ร่วมกับอุปกรณ์ที่เรียกว่าหม้อต้มไอน้ำ (boiler) กังหัน (turbines) และเครื่องยนต์ (gas engine) แต่กระนั้นไบโอออยล์ยังมีลักษณะเด่นที่ไม่พึงประสงค์บางประการที่ไม่สามารถนำมาใช้เป็นวัตถุดิบเพื่อผลิตเชื้อเพลิงในโรงกลั่นปิโตรเลียมได้

ไบโอออยล์ที่ผลิตจากกระบวนการไพโรไลซิสชีวมวลแบบเร็วมีอุปสรรคต่อการใช้เป็นวัตถุดิบโดยตรงในหน่วยต่าง ๆ ของโรงกลั่นปิโตรเลียมทั่วไป ซึ่งสาเหตุหลักเกิดจากไบโอออยล์ทั่วไปมีสารประกอบออกซิเจนชนิดต่าง ๆ อยู่ในระดับที่สามารถสร้างผลกระทบเชิงลบต่อกระบวนการภายในโรงกลั่นปิโตรเลียมได้ การนำไบโอออยล์ไปใช้ในโรงกลั่นจึงอาจก่อให้เกิดปัญหา เช่น เกิดความไม่เข้ากันระหว่างไบโอออยล์และวัตถุดิบปิโตรเลียม ความเป็นกรดของไบโอออยล์สามารถกัดกร่อนเหล็กที่อุณหภูมิสูงนำไปสู่ความเสียหายต่อวัสดุและอุปกรณ์ในโรงกลั่น รวมไปถึงโมเลกุลของน้ำในไบโอออยล์บางส่วนยังส่งผลให้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้งานในโรงกลั่นเกิดความเสียหายได้ [1] ดังนั้น การนำไบโอออยล์ไปใช้ในลักษณะผสมกับวัตถุดิบจากปิโตรเลียมหรือเรียกว่า “การกลั่นร่วม” (co-processing)

จึงเป็นวิธีหนึ่งที่สามารถนำไปโอออยล์ไปใช้งานในหน่วยต่าง ๆ ของโรงกลั่น งานวิจัยที่ผ่านมาได้มีการศึกษาการกลั่นร่วมระหว่างไบโอออยล์กับวัตถุดิบปิโตรเลียมอย่าง gas oil (GO) หรือ vacuum gas oil (VGO) ในกระบวนการแตกตัวด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา FCC ระดับห้องทดลอง โดยสามารถใช้ไบโอออยล์ในการกลั่นร่วมที่อัตราส่วน 10-15% แต่ผลิตภัณฑ์ที่ได้ประกอบด้วยสารประกอบออกซิเจนอย่างมีนัยสำคัญ [1-3] ซึ่งไม่เป็นที่ต้องการสำหรับการนำไปใช้เป็นเชื้อเพลิงและไม่สามารถนำมาใช้งานได้จริง

โครงสร้างทางเคมีของไบโอออยล์ทั่วไปมีองค์ประกอบของออกซิเจนสูงถึง 40-50 wt% [4] ส่งผลให้ไบโอออยล์ที่ผลิตได้ก่อให้เกิดปัญหาเมื่อนำไปใช้ในกระบวนการกลั่นร่วม [5] วิธีแก้ปัญหานี้สามารถทำได้โดยการยกระดับไบโอออยล์ด้วยปฏิกิริยาการดึงออกซิเจนออกเรียกว่า “ดิวอกซิจิเนชัน” (deoxygenation) การทำให้เกิดปฏิกิริยาดิวอกซิจิเนชันเพื่อยกระดับไบโอออยล์สามารถทำได้ 2 รูปแบบ คือทำหลังจากกระบวนการผลิตไบโอออยล์และทำระหว่างกระบวนการผลิตไบโอออยล์ ในกรณีแรก คือการควบแน่นเป็นไบโอออยล์แล้วนำไปผ่านกระบวนการดิวอกซิจิเนชันเพื่อดึงออกซิเจนออกนั้น ในกระบวนการจำเป็นต้องให้ความร้อนอีกครั้งหนึ่ง จึงมีประสิทธิภาพเชิงความร้อนต่ำเมื่อเทียบกับวิธีที่ 2 กล่าวคือ สามารถใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเข้าไปในกระบวนการผลิตไบโอออยล์เพื่อเร่งปฏิกิริยาดิวอกซิจิเนชัน ซึ่งวิธีนี้เรียกว่าการไพโรไลซิสแบบเร็วชนิดใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา (catalytic fast pyrolysis, CFP) โดยสามารถผลิตไบโอออยล์ที่ผ่านการดิวอกซิจิเนชันด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาเรียกว่า “CFP ไบโอออยล์” งานวิจัยที่ผ่านมาได้มีการนำ CFP ไบโอออยล์มากลั่นร่วมในกระบวนการแตกตัวด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา FCC ซึ่ง CFP ไบโอออยล์ที่มีปริมาณออกซิเจน 19.5-28.0 wt% สามารถนำมากลั่นร่วมกับวัตถุดิบปิโตรเลียมด้วยอัตราส่วน 10-20% โดยไม่ส่งผลกระทบต่อปริมาณผลได้ของผลิตภัณฑ์ [5] และสามารถเพิ่มปริมาณผลได้ของผลิตภัณฑ์ในส่วนของแก๊สได้ 7 C% อีกทั้งสารประกอบออกซิเจนจากไบโอออยล์ไม่ส่งผลกระทบต่อโอกาสเกิดของผลิตภัณฑ์ [6] แสดงให้เห็นว่าไบโอออยล์จากกระบวนการ CFP ไม่จำเป็นต้องดิวอกซิเจนออกอย่างสมบูรณ์ก่อนการใช้งานร่วมกับวัตถุดิบในการกลั่น [7] แต่ปริมาณออกซิเจนในไบโอออยล์ที่สูงเกินไปส่งผลกระทบต่อปฏิกิริยาหรือสถานะต่าง ๆ ของกระบวนการ FCC ได้ [8] ดังนั้น CFP ไบโอออยล์ยังคงมีความจำเป็นต้องลดปริมาณออกซิเจนลงก่อนนำไปใช้งานในโรงกลั่น เพื่อขจัดปัญหาที่อาจเกิดขึ้นในกระบวนการกลั่นร่วมและสามารถใช้ไบโอออยล์ในการกลั่นร่วมด้วยอัตราส่วนที่สูงขึ้นได้ [9, 10]

การผลิตไบโอออยล์ด้วยกระบวนการ CFP สามารถนำตัวเร่งปฏิกิริยาจำนวนมากมาหลายชนิดมาใช้ในกระบวนการ ทั้งประเภทซีโอไลท์ ประเภทโลหะ และประเภทวัสดุธรรมชาติ ตัวเร่งปฏิกิริยาเหล่านี้มีผลต่อกระบวนการแตกต่างกันมากหรือน้อยขึ้นอยู่กับชนิดและสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งตัวเร่งปฏิกิริยาที่นิยมใช้กันมากและมีประสิทธิภาพสูงในแง่ของปริมาณออกซิเจนในไบโอออยล์ที่ลดลงคือ ZSM-5 งานวิจัยที่ผ่านมาจึงได้มีการนำตัวเร่งปฏิกิริยา ZSM-5 มาใช้ในการผลิตไบโอ

ออยล์ด้วยการปรับเปลี่ยนสถานะของกระบวนการให้แตกต่างกัน โดยมีวัตถุประสงค์หลักคือทำให้เกิดการกำจัดออกซิเจนออกหรือการดึงออกซิเจนขึ้นให้ได้มากที่สุด การผลิตไบโอออยล์จากสถานะของกระบวนการ CFP ที่แตกต่างกัน ส่งผลให้ไบโอออยล์ที่ผลิตได้มีปริมาณออกซิเจนที่แตกต่างกัน ไม่ว่าจะเป็นผลจากการนำตัวเร่งปฏิกิริยากลับมาใช้ใหม่ อุณหภูมิตัวเร่งปฏิกิริยา ความเร็วปฏิกิริยา อัตราส่วนตัวเร่งปฏิกิริยาต่อชีวมวล หรือแม้กระทั่งตำแหน่งการใช้งานตัวเร่งปฏิกิริยา อย่างไรก็ตาม งานวิจัยส่วนใหญ่ที่มีการศึกษาการปรับเปลี่ยนสถานะของกระบวนการ CFP นั้น สามารถผลิตไบโอออยล์ที่มีปริมาณออกซิเจนลดลงได้ระดับหนึ่งเท่านั้น แต่หากต้องการลดปริมาณออกซิเจนลงต่ำกว่านี้ จึงได้มีการศึกษาการปรับปรุงกระบวนการโดยการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ขึ้นโดยเฉพาะ การเพิ่มวัตถุดิบอื่น ๆ ร่วมกับกระบวนการ หรือการปรับปรุงไบโอออยล์ที่ผลิตได้โดยผ่านกระบวนการยกระดับอีกครั้ง

การผลิตไบโอออยล์โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ขึ้นโดยเฉพาะหรือมีการปรับปรุงสมบัติบางประการเพื่อทำให้เกิดการกำจัดออกซิเจนเพิ่มขึ้นสามารถผลิตไบโอออยล์ที่มีปริมาณออกซิเจนต่ำได้ เช่น การใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Molybdenum-based ที่สามารถผลิตไบโอออยล์ที่มีปริมาณออกซิเจน 6.2% [11] การใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา ZSM-5 ที่มีการปรับปรุงโครงสร้างโดยการเพิ่ม ZrO_2 ที่สามารถผลิตไบโอออยล์มีปริมาณผลได้ประมาณ 16 wt% และมีปริมาณออกซิเจน 10 wt% [12] หรือการปรับเปลี่ยนโครงสร้างตัวเร่งปฏิกิริยา ZSM-5 โดยการเพิ่ม Co เพื่อปรับปรุงการเร่งปฏิกิริยา ซึ่งส่งผลให้ไบโอออยล์ที่ผลิตได้มีออกซิเจนส่วนหนึ่งเพิ่มขึ้นมาเรียกว่า “hydrocarbon phase” ที่มีปริมาณผลได้ 1.9 wt% และปริมาณออกซิเจน 8.9 wt% [13] การปรับปรุงกระบวนการอีกรูปแบบหนึ่งคือการผลิตไบโอออยล์ด้วยการเพิ่มวัตถุดิบอื่น ๆ ที่ช่วยให้ไบโอออยล์ที่ผลิตได้มีปริมาณออกซิเจนต่ำ เช่น การผสมสิ่งปลูกุลที่ลอยอยู่เหนือน้ำในโรงงานกำจัดน้ำเสีย เข้ากับชีวมวลสาหร่ายเพื่อเพิ่มปริมาณสัดส่วนของไฮโดรเจนในวัตถุดิบให้สูงขึ้นในกระบวนการ CFP ด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา ZSM-5 ซึ่งส่งผลให้ปริมาณของแอมไครนไฮโดรคาร์บอนในไบโอออยล์สูงขึ้นได้ [14] นอกจากนี้ การลดปริมาณออกซิเจนในไบโอออยล์ยังสามารถทำได้ โดยการนำไบโอออยล์ที่ผลิตได้มาผ่านกระบวนการยกระดับอีกครั้ง เช่น การนำไบโอออยล์มาผ่านกระบวนการไฮโดรทรีตติ้งภายใต้สถานะที่มีไฮโดรเจนและความดันสูง ส่งผลให้ไบโอออยล์มีปริมาณออกซิเจนลดลงเหลือ 0.5-4.1 wt% [15] โดยกระบวนการไฮโดรทรีตติ้งไบโอออยล์สามารถใช้ tetralin หรือ decalin เป็นสารช่วยเพิ่มไฮโดรเจนได้ ซึ่งช่วยทำให้ปริมาณออกซิเจนในไบโอออยล์ลดลงต่ำกว่า 3 wt% [16] การปรับปรุงไบโอออยล์อีกรูปแบบหนึ่งคือการนำไบโอออยล์มาผ่านกระบวนการกลั่นด้วยเทคนิค short path distillation ที่ส่งผลให้ไบโอออยล์มีปริมาณออกซิเจนลดลงเหลือ 2.8 wt% [17] การปรับปรุงกระบวนการผลิตและปรับปรุงสมบัติของไบโอออยล์เหล่านี้ แม้จะสามารถผลิตไบโอออยล์ที่มีออกซิเจนต่ำลงได้ แต่ก็แลกมาด้วยการเพิ่มขึ้นของต้นทุนหรือวัตถุดิบของการดำเนินงานให้สูงขึ้น ซึ่งส่งผล

เสียโดยตรงต่อต้นทุนของการผลิตไบโอออยล์ที่เพิ่มสูงขึ้น ดังนั้น การผลิตไบโอออยล์ด้วยกระบวนการไพโรไลซิสแบบเร็วโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา ZSM-5 ที่ไม่มีการปรับปรุงกระบวนการใด ๆ ทั้งสิ้น จึงเป็นความท้าทายหนึ่งสำหรับการผลิตไบโอออยล์ให้มีปริมาณออกซิเจนเทียบเท่าหรือต่ำกว่าไบโอออยล์ที่ได้จากการปรับปรุงกระบวนการ

กระบวนการไพโรไลซิสชีวมวลแบบเร็วโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา ZSM-5 ที่ไม่มีการปรับปรุงกระบวนการสามารถผลิตไบโอออยล์ที่มีปริมาณออกซิเจนต่ำได้ งานวิจัยที่ผ่านมาได้มีศึกษาการผลิตไบโอออยล์ด้วยเครื่องปฏิกรณ์ฟลูอิดไคซ์เบดระดับห้องทดลองที่มีการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดต่าง ๆ และนำตัวเร่งปฏิกิริยากลับมาใช้ใหม่ โดยพบว่าการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา ZSM-5 สามารถผลิตไบโอออยล์ที่มีปริมาณผลได้ 5.5-6.0 wt% และมีปริมาณออกซิเจน 4.7-5.5 wt% [18, 19] การศึกษาการใช้อัตราส่วนตัวเร่งปฏิกิริยาต่อชีวมวลที่สูงขึ้นจาก 12 เป็น 19 โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา ZSM-5 ที่ถูกปรับเปลี่ยนโครงสร้างด้วย Co ส่งผลให้ปริมาณออกซิเจนในไบโอออยล์ลดลงจาก 14.0 wt% เป็น 9.8 wt% [13] แต่ในบางงานวิจัยที่ไม่มีการปรับเปลี่ยนโครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยา ได้มีการศึกษาการใช้อัตราส่วนตัวเร่งปฏิกิริยาต่อชีวมวลเพียง 0.5-2.0 แต่สามารถผลิตไบโอออยล์ที่มีปริมาณผลได้ 8.1 wt% และปริมาณออกซิเจนต่ำถึง 4.0 wt% [15] นอกจากนี้ การทดลองผลิตไบโอออยล์ออกซิเจนต่ำยังสามารถดำเนินการโดยใช้เครื่องปฏิกรณ์แบบเคลื่อนย้าย (mobile plant) ที่มีกำลังผลิตด้วยอัตราการป้อนชีวมวลถึง 40 kg/h (หรือประมาณ 1 ตัน/วัน) ซึ่งสามารถผลิตไบโอออยล์ที่มีปริมาณผลได้ 5.5 wt% และมีปริมาณออกซิเจน 5.0 wt% ได้ [20] แม้ว่าจะงานวิจัยต่าง ๆ ได้มีการทดลองปรับเปลี่ยนสถานะของกระบวนการ CFP ด้วยตัวแปรต้นที่ส่งผลกระทบโดยตรงต่อการผลิตไบโอออยล์ แต่จากข้อมูลผลการศึกษาที่ผ่านมาส่วนใหญ่ ของงานวิจัยด้านนี้ทั้งในเชิงปริมาณและคุณภาพ ยังมีการรายงานสถานะของตัวแปรต้นและตัวแปรควบคุมต่าง ๆ ที่ไม่ตรงกัน ซึ่งไม่สามารถนำผลการทดลองมาเปรียบเทียบกันได้ ดังนั้น ผลการทดลองควรที่จะมีการนำเสนอไบโอออยล์ให้เห็นเป็นรูปธรรมอย่างชัดเจนในเชิงปริมาณ ซึ่งเป็นสิ่งสำคัญของการพัฒนางานวิจัยด้านนี้ [21]

การนำเสนอลักษณะของไบโอออยล์ที่เป็นรูปธรรมจากงานวิจัยที่ผ่านมาได้มีรายงานถึงลักษณะของไบโอออยล์ที่ผลิตได้ ว่าเกิดการแยกชั้นไม่รวมตัวกับไบโอออยล์เฟสน้ำ (aqueous) ที่ประกอบด้วยน้ำที่เกิดจากปฏิกิริยาเป็นส่วนใหญ่ ดังนั้น ไบโอออยล์ที่ผลิตได้จึงมีความเป็นไปได้สูงที่สมบัติทางเคมีอุดมไปด้วยสารประกอบที่ไม่มีขั้ว กล่าวคือ เป็นสารประกอบไฮโดรคาร์บอนที่มีปริมาณออกซิเจนต่ำพอที่จะไม่ละลายน้ำ งานวิจัยที่ผ่านมาได้มีการผลิตไบโอออยล์ลักษณะนี้โดยมีสมบัติและชื่อเรียกที่แตกต่างกัน เช่น “light oil”, “light bio-syn crude oil”, “-60°C oil fraction” หรือ “top layer” โดยมีปริมาณผลได้ 2.2-4.8 wt% และปริมาณออกซิเจน 5.6-10.0 wt% [15, 22-25] หนึ่งในงานวิจัยที่มีการรายงานไบโอออยล์ลักษณะดังกล่าวคือการศึกษาของ Mante & Agblevor 2011 [23] ที่ได้มีการผลิตไบโอออยล์ด้วยเครื่องปฏิกรณ์ฟลูอิดไคซ์เบดแบบพองขนาดห้องทดลองที่มี

ชุดดักจับถ่านชาร์ตติดตั้งก่อนการเร่งปฏิกิริยา โดยไอโฟโรไลซิสที่ผลิตได้ถูกลำเลียงมายังเครื่องปฏิกรณ์ เร่งปฏิกิริยาชนิดฟลูอิดไคซ์เบตที่มีตัวเร่งปฏิกิริยา ZSM-5 บรรจุภายใน สภาวะของกระบวนการที่ใช้ ได้แก่ อุณหภูมิโฟโรไลซิสแบบเร็วประมาณ 450-475°C อุณหภูมิตัวเร่งปฏิกิริยาประมาณ 425-450°C ความเร็วปฏิกิริยา 2.5 h⁻¹ โดยสามารถผลิตไบโอออยล์ปริมาณผลได้สูงที่สุด 4.8 wt% แต่มีปริมาณ ออกซิเจนสูงถึง 9.8 wt% ขณะที่ การศึกษาของ Eschenbacher et al 2019 [24] ได้มีการผลิตไบโอออยล์ด้วยเครื่องปฏิกรณ์ชนิดเสียดละลายขนาดห้องทดลอง โดยไอโฟโรไลซิสที่ผลิตได้และคัดแยก ถ่านชาร์ตออกแล้ว ถูกลำเลียงมาเร่งปฏิกิริยาด้วยเครื่องปฏิกรณ์ชนิดเบตนิ่งที่ภายในบรรจุตัวเร่งปฏิกิริยา ZSM-5 สภาวะของกระบวนการที่ใช้คืออุณหภูมิโฟโรไลซิสแบบเร็ว 530°C และอุณหภูมิตัวเร่งปฏิกิริยา 500°C โดยได้มีการศึกษาอัตราส่วนตัวเร่งปฏิกิริยาต่อชีวมวลที่แตกต่างกัน ซึ่งการใช้ อัตราส่วนตัวเร่งปฏิกิริยาต่อชีวมวลประมาณ 0.6 สามารถผลิตไบโอออยล์มีปริมาณผลได้ 3.0 wt% และมีปริมาณออกซิเจนต่ำที่สุดคือ 5.6 wt% การทบทวนวรรณกรรมที่ผ่านมาแสดงให้เห็นแล้วว่า กระบวนการ CFP ที่มีการใช้งานตัวเร่งปฏิกิริยา ZSM-5 ที่ไม่ได้ผ่านการปรับปรุงสมบัติหรือ สังเคราะห์ขึ้น สามารถแปลงสภาพชีวมวลเป็นเชื้อเพลิงไฮโดรคาร์บอนที่มีปริมาณออกซิเจนต่ำได้ใน ขั้นตอนเดียว โดยไม่จำเป็นต้องมีการเพิ่มวัตถุดิบอื่น ๆ ที่ช่วยในการกำจัดออกซิเจน หรือมี กระบวนการยกระดับไบโอออยล์ที่ผลิตได้อีกครั้ง อย่างไรก็ตาม ข้อจำกัดของงานวิจัยที่ผ่านมา สามารถผลิตไบโอออยล์มีปริมาณผลได้สูงที่สุด 4.8 wt% และมีปริมาณออกซิเจนต่ำที่สุดคือ 5.6 wt% เท่านั้น เนื่องจากยังไม่มีการศึกษาตัวแปรที่เกี่ยวข้องกับกระบวนการเร่งปฏิกิริยาอย่างเป็นระบบ โดยงานวิจัยที่ผ่านมา ยังไม่มีการศึกษาสภาวะของกระบวนการ CFP ที่ส่งผลต่อกระบวนการเร่งปฏิกิริยา ไม่ว่าจะเป็นอุณหภูมิโฟโรไลซิสแบบเร็ว การนำตัวเร่งปฏิกิริยากลับมาใช้ใหม่ อุณหภูมิตัวเร่งปฏิกิริยา ความเร็วปฏิกิริยา อัตราส่วนตัวเร่งปฏิกิริยาต่อชีวมวล และสัดส่วนเครื่องปฏิกรณ์เร่งปฏิกิริยา ซึ่งสภาวะของกระบวนการเหล่านี้ยังไม่เป็นที่ทราบแน่ชัดว่าส่งผลกระทบต่อปริมาณผลได้และสมบัติของไบโอออยล์อย่างไร

ดังนั้น งานวิจัยนี้จึงทำการศึกษาระบบการ CFP ซึ่งมีวัตถุประสงค์เพื่อผลิตไบโอออยล์ให้ มีปริมาณผลได้สูงกว่า 5 wt% และมีปริมาณออกซิเจนในไบโอออยล์ต่ำกว่า 5 wt% โดยก้าวข้าม ข้อจำกัดดังกล่าวด้วยการศึกษาสภาวะของกระบวนการ ได้แก่ อุณหภูมิโฟโรไลซิสแบบเร็ว การนำ ตัวเร่งปฏิกิริยากลับมาใช้ใหม่ อุณหภูมิตัวเร่งปฏิกิริยา ความเร็วปฏิกิริยา อัตราส่วนตัวเร่งปฏิกิริยาต่อชีว มวล และสัดส่วนเครื่องปฏิกรณ์เร่งปฏิกิริยา โดยหากสามารถผลิตไบโอออยล์ที่มีปริมาณผลได้และมี ปริมาณออกซิเจนได้ตามวัตถุประสงค์ของงานวิจัย หรือมีปริมาณที่ใกล้เคียงกับการผลิตที่มีการ ปรับปรุงกระบวนการแล้ว นอกจากจะสามารถลดต้นทุนของการผลิตไบโอออยล์ที่มีออกซิเจนต่ำได้ ยังเป็นการเพิ่มโอกาสของความเป็นไปได้ในการนำไบโอออยล์ไปใช้กลั่นร่วมกับวัตถุดิบจากปิโตรเลียม

1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย

เพื่อหาสภาวะของกระบวนการไพโรไลซิสชีวมวลแบบเร็วโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา ZSM-5 ให้สามารถผลิตไบโอออยล์ที่มีปริมาณผลได้สูงกว่า 5 wt% และมีปริมาณออกซิเจนต่ำกว่า 5 wt% ได้ โดยการปรับเปลี่ยนสภาวะของกระบวนการ ได้แก่ อุณหภูมิไพโรไลซิสแบบเร็ว อุณหภูมิตัวเร่งปฏิกิริยา ความเร็วปฏิกิริยา สัดส่วนตัวเร่งปฏิกิริยาต่อชีวมวล และสัดส่วนของเครื่องปฏิกรณ์เร่งปฏิกิริยา

1.3 ขอบเขตของงานวิจัย

ขอบเขตของงานวิจัยนี้ได้มีการศึกษาสภาวะต่าง ๆ ของกระบวนการไพโรไลซิสแบบเร็วโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา ZSM-5 ต่อปริมาณผลได้และสมบัติของไบโอออยล์ รวมถึงมีการทดลองศึกษาผลของตัวแปรในกระบวนการไพโรไลซิสแบบเร็วโดยไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา เพื่อศึกษาและเปรียบเทียบปริมาณผลได้และสมบัติของไบโอออยล์อีกด้วย ขอบเขตของงานวิจัยมีตัวแปรที่ใช้ทำการศึกษาดังนี้

1.3.1 ตัวแปรต้น

- 1) อุณหภูมิไพโรไลซิสแบบเร็ว 3 ระดับ ได้แก่ 450°C 500°C และ 550°C (กรณีไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา)
- 2) อัตราการป้อนชีวมวล 3 ระดับ ได้แก่ 100 170 และ 300 g/h (กรณีไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา)
- 3) อุณหภูมิไพโรไลซิสแบบเร็วต่อการเร่งปฏิกิริยา 3 ระดับ ได้แก่ 450°C 500°C และ 550°C
- 4) การนำตัวเร่งปฏิกิริยากลับมาใช้ใหม่จำนวน 10 ครั้ง
- 5) อุณหภูมิเร่งปฏิกิริยา 3 ระดับ ได้แก่ 450°C 500°C และ 550°C
- 6) ความเร็วปฏิกิริยา 3 ระดับ ได้แก่ 0.15 0.3 และ 0.5 h⁻¹
- 7) อัตราส่วนตัวเร่งปฏิกิริยาต่อชีวมวล 3 ระดับ ได้แก่ 1 2.5 และ 3.9
- 8) สัดส่วนเครื่องปฏิกรณ์เร่งปฏิกิริยา 4 ระดับ ได้แก่ 1.4 3.4 11.5 และ 109.8

1.3.2 ตัวแปรตาม

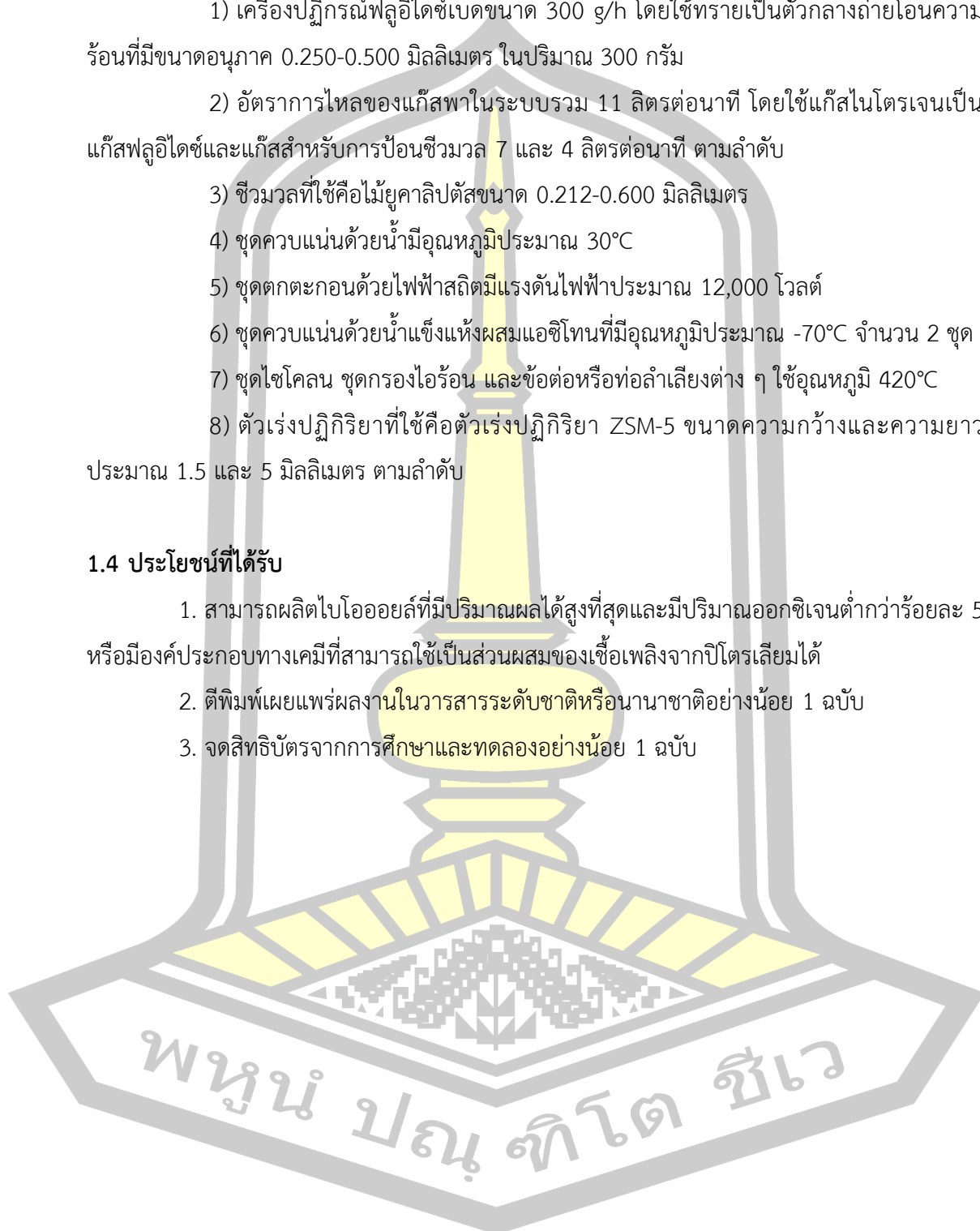
- 1) ปริมาณผลได้ของผลิตภัณฑ์ ได้แก่ ไบโอออยล์รวม ไบโอออยล์เฟสหนัก ไบโอออยล์เฟสเบา ไบโอออยล์เฟสน้ำ ถ่านชาร์ และแก๊ส
- 2) สมบัติของไบโอออยล์ ได้แก่ ปริมาณออกซิเจน ค่าความร้อน ปริมาณผลได้เชิงพลังงาน ปริมาณน้ำ และชนิดของสารเคมี

1.3.3 ตัวแปรควบคุม

- 1) เครื่องปฏิกรณ์ฟลูอิด์เบดขนาด 300 g/h โดยใช้ทรายเป็นตัวกลางถ่ายโอนความร้อนที่มีขนาดอนุภาค 0.250-0.500 มิลลิเมตร ในปริมาณ 300 กรัม
- 2) อัตราการไหลของแก๊สในระบบรวม 11 ลิตรต่อนาที โดยใช้แก๊สไนโตรเจนเป็นแก๊สฟลูอิด์และแก๊สสำหรับการป้อนชีวมวล 7 และ 4 ลิตรต่อนาที ตามลำดับ
- 3) ชีวมวลที่ใช้คือไมยคาลิปต์สขนาด 0.212-0.600 มิลลิเมตร
- 4) ชุดควบคุมแน่นด้วยน้ำมีอุณหภูมิประมาณ 30°C
- 5) ชุดตกตะกอนด้วยไฟฟ้าสถิตมีแรงดันไฟฟ้าประมาณ 12,000 โวลต์
- 6) ชุดควบคุมแน่นด้วยน้ำแข็งแห้งผสมแอสีโทนที่มีอุณหภูมิประมาณ -70°C จำนวน 2 ชุด
- 7) ชุดไซโคลน ชุดกรองไอร้อน และข้อต่อหรือท่อลำเลียงต่าง ๆ ใช้อุณหภูมิ 420°C
- 8) ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้คือตัวเร่งปฏิกิริยา ZSM-5 ขนาดความกว้างและความยาวประมาณ 1.5 และ 5 มิลลิเมตร ตามลำดับ

1.4 ประโยชน์ที่ได้รับ

1. สามารถผลิตไบโอออยล์ที่มีปริมาณผลได้สูงที่สุดและมีปริมาณออกซิเจนต่ำกว่าร้อยละ 5 หรือมีองค์ประกอบทางเคมีที่สามารถใช้เป็นส่วนผสมของเชื้อเพลิงจากปิโตรเลียมได้
2. ตีพิมพ์เผยแพร่ผลงานในวารสารระดับชาติหรือนานาชาติอย่างน้อย 1 ฉบับ
3. จัดสิทธิบัตรจากการศึกษาและทดลองอย่างน้อย 1 ฉบับ

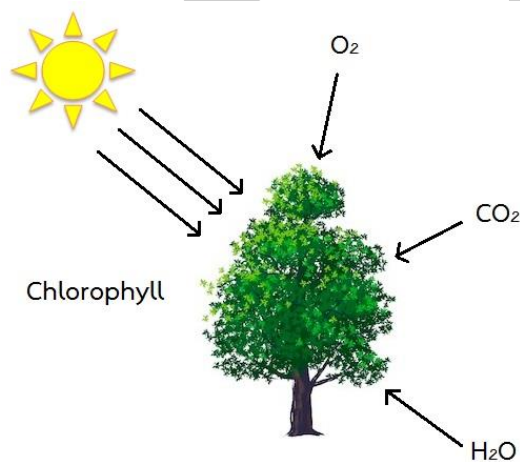


บทที่ 2

เอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

2.1 ชีวมวล

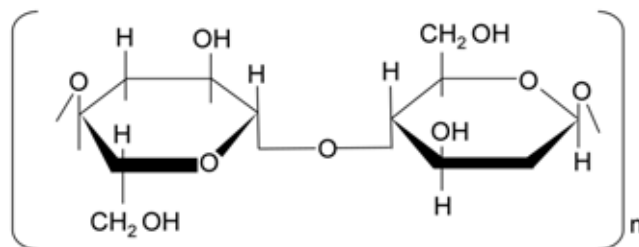
ชีวมวล (biomass) คือ สารอินทรีย์ที่มีอยู่ตามธรรมชาติที่ได้จากพืชหรือสัตว์ เป็นแหล่งกักเก็บพลังงานที่สามารถนำมาใช้ผลิตพลังงานได้ โดยส่วนประกอบธาตุหลัก คือ คาร์บอน ไฮโดรเจน ออกซิเจน และธาตุอื่นเล็กน้อย ชีวมวลเป็นแหล่งพลังงานหมุนเวียนที่ยั่งยืนเพราะสามารถก่อตัวขึ้นเองอยู่ตลอดเวลาตามธรรมชาติจากการปฏิสัมพันธ์ของคาร์บอนไดออกไซด์ น้ำ ดิน และแสงแดด ชีวมวลมีการเจริญเติบโตดังภาพประกอบ 2.1 ชีวมวลสามารถจำแนกออกเป็น 2 ประเภท คือ ชีวมวลที่เป็นของเสียจากอุตสาหกรรมและการเกษตรและชีวมวลที่เป็นของเสียจากแหล่งชุมชน



ภาพประกอบ 2.1 การเจริญเติบโตของชีวมวล

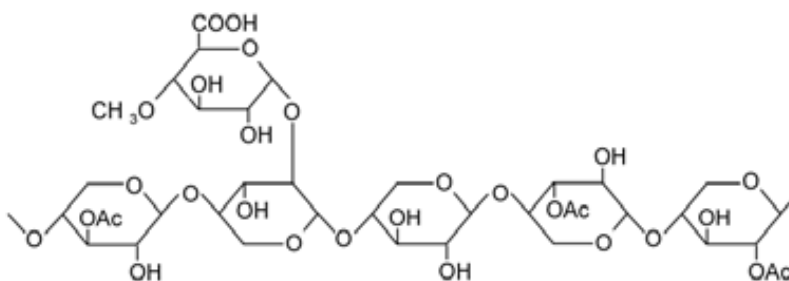
องค์ประกอบที่สำคัญของชีวมวล ได้แก่ เซลลูโลส (cellulose) เฮมิเซลลูโลส (hemicelluloses) ลิกนิน (lignin) เถ้า (ash) และสารสกัด (extractives)

1) เซลลูโลสคือเส้นใยของพอลิแซ็กคาไรด์ที่เป็นส่วนประกอบหลักในผนังเซลล์ของพืช และเป็นสารอินทรีย์ที่เกิดขึ้นเองตามธรรมชาติมากที่สุด เป็นองค์ประกอบหลักของชีวมวล เซลลูโลสเป็นองค์ประกอบหลักของผนังเซลล์ในชีวมวลที่เกิดจากกลูโคสประมาณ 50,000 โมเลกุลมาเชื่อมต่อกันเป็นสายยาว แต่ละสายของเซลลูโลสเรียงขนานกันโดยมีแรงยึดเหนี่ยวระหว่างสายดังภาพประกอบ 2.2 [4] เซลลูโลสเป็นโพลิเมอร์ของน้ำตาลที่เชื่อมต่อกันมีลักษณะโครงสร้างผลึกที่มีกลูโคสเป็นโมโนเมอร์หลัก



ภาพประกอบ 2.2 โครงสร้างโมเลกุลของเซลลูโลส

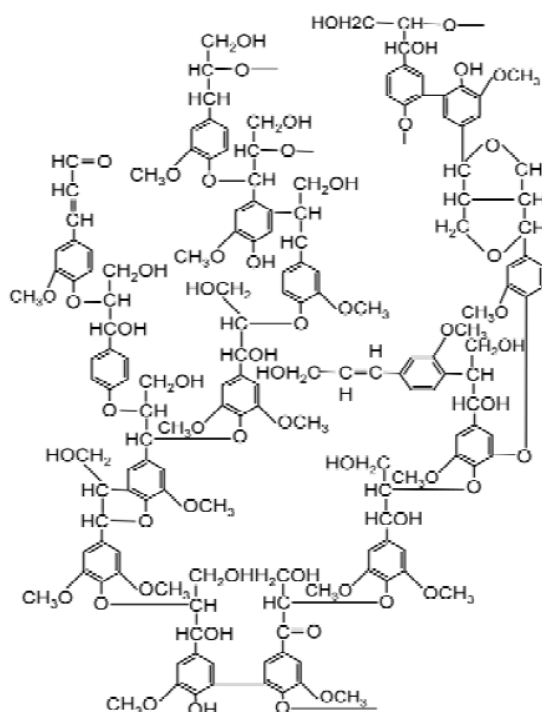
2) เฮมิเซลลูโลสเป็นพอลิแซ็กคาไรด์ชนิดหนึ่งซึ่งคล้ายเซลลูโลสแต่ประกอบด้วยน้ำตาลโมเลกุลเดี่ยวหลายชนิด ลักษณะโครงสร้างโมเลกุลเชื่อมต่อกันเป็นสายยาว แต่ละสายจะเรียงขนานกันไป มีแรงยึดเหนี่ยวระหว่างสายดังภาพประกอบ 2.3 [4] ทำให้มีลักษณะเป็นเส้นใย เซลลูโลสเป็นโครงสร้างของผนังเซลล์ สูตรทางเคมีคือ $(C_6H_{12}O_5)_{2n}$



ภาพประกอบ 2.3 โครงสร้างโมเลกุลของเฮมิเซลลูโลส

3) ลิกนินเป็นสารประกอบเชิงซ้อนมีน้ำหนักโมเลกุลสูง มักพบอยู่ร่วมกับเซลลูโลส ลิกนินเป็นสารที่มีโครงสร้างซึ่งประกอบไปด้วย คาร์บอน ไฮโดรเจน และออกซิเจนรวมกันเป็นหน่วยย่อยหลายชนิด โครงสร้างของลิกนินจะไม่จับตัวกันเป็นเส้นใยเหมือนกับเซลลูโลสและเฮมิเซลลูโลส แต่มีโครงสร้างที่ลักษณะยุ่งเหยิงคล้ายเส้นใยแมงมุมจึงย่อยสลายได้ยากดังภาพประกอบ 2.4 [4]

พหุบัน ปณ สิโต ชีเว



ภาพประกอบ 2.4 โครงสร้างโมเลกุลของลิกนิน

4) เถ้า (ash หรือ inorganic mineral) ซิวมวลที่มีองค์ประกอบของเถ้าที่สูงจะเป็นอุปสรรคในการย่อยสลายทางความร้อน เพราะเถ้าส่วนใหญ่ประกอบด้วยโลหะอัลคาไล (โพแทสเซียมและโซเดียม) และโลหะอัลคาไลน์เอิร์ท (แคลเซียม) มีผลทำให้เกิดการเร่งปฏิกิริยาในกระบวนการไพโรไลซิสที่อุณหภูมิสูงได้ [26]

5) สารสกัดชีวมวลส่วนใหญ่ประกอบด้วยสารสกัดในปริมาณเล็กน้อยซึ่งมีไม่เกินร้อยละ 15 [4] ชนิดของสารสกัดในชีวมวลแตกต่างกันออกไปตามชนิดของชีวมวล สารสกัดที่พบได้ทั่วไปในชีวมวล ได้แก่ กรดไขมัน (fatty acids) ไตรกลีเซอไรด์ (triglycerides) ยาง (rubber) แวกซ์ (waxes) โปรตีน (proteins) คาร์โบไฮเดรต (carbohydrates) และสารอินทรีย์อื่น ๆ โดยความเข้มข้นและลักษณะของสารสกัดบางชนิดอาจทำให้เกิดปัญหาในการย่อยสลายชีวมวลทางความร้อนได้ [27]

ชีวมวลสามารถนำมาใช้เป็นวัตถุดิบในการผลิตไบโอเอทิลได้ ซึ่งชีวมวลที่นำมาผ่านกระบวนการมีหลากหลายชนิด งานวิจัยที่ผ่านมาส่วนใหญ่ใช้ชีวมวลที่มาจากแต่ละพื้นที่ที่มีการศึกษาเกี่ยวกับกระบวนการนี้ เนื่องจากสามารถหาได้ง่ายและมีปริมาณที่มาก ในงานวิจัยนี้ทำการศึกษาชีวมวลคือต้นยูคาลิปตัสที่เป็นวัตถุดิบสำหรับอุตสาหกรรมการผลิตกระดาษ

2.2 กระบวนการไพโรไลซิสแบบเร็ว

กระบวนการไพโรไลซิส คือ กระบวนการแตกตัวหรือสลายตัวของสารประกอบหรือวัสดุต่าง ๆ ด้วยความร้อนขนาดปานกลางที่อุณหภูมิประมาณ 400-800°C ในบรรยากาศที่ปราศจากออกซิเจน หรือมีออกซิเจนในปริมาณน้อยมาก โดยทั่วไปผลผลิตที่ได้จากกระบวนการไพโรไลซิสสามารถแบ่งออกเป็นสามชนิดตามสถานะคือผลิตภัณฑ์ที่เป็นแก๊ส ของเหลว และของแข็ง เป็นผลิตภัณฑ์ขั้นปฐมภูมิ อัตราส่วนของผลิตภัณฑ์ที่ได้ขึ้นอยู่กับสถานะที่ใช้ เช่น อุณหภูมิ อัตราเร็วในการให้ความร้อน เป็นต้น โดยทั่วไปแล้วผลิตภัณฑ์ที่มีปริมาณมากที่สุดของกระบวนการไพโรไลซิสแบบเร็วคือของเหลว หรือไบโอออยล์ ซึ่งต่างจากกระบวนการไพโรไลซิสแบบช้าที่ผลิตภัณฑ์ส่วนใหญ่อยู่ในรูปของแข็งหรือถ่านชาร์ กระบวนการไพโรไลซิสสามารถแบ่งได้ 3 ประเภท คือ ไพโรไลซิสแบบช้า ไพโรไลซิสแบบกลาง และไพโรไลซิสแบบเร็ว

ไพโรไลซิสแบบช้า (slow Pyrolysis) หรือแบบทั่วไป (conventional pyrolysis) เป็นกระบวนการเปลี่ยนรูปชีวมวลโดยการให้ความร้อนอย่างช้า ๆ ที่อุณหภูมิไม่สูงมาก (ปกติไม่เกิน 500°C) ไอสารระเหยอยู่ในปฏิกิริยาเป็นเวลานานประมาณ 5-30 นาที โดยระยะเวลาขึ้นอยู่กับประสิทธิภาพของเตาเผา ปริมาณและความชื้นของวัตถุดิบ ผลผลิตที่ได้จากกระบวนการไพโรไลซิสแบบช้ามีอยู่ 3 ชนิด คือ ถ่าน ไอที่กลั่นตัวได้ และแก๊สที่ไม่สามารถควบแน่นได้ แต่ในทางปฏิบัติมีเฉพาะถ่านเท่านั้น ที่นำมาใช้ประโยชน์และมีคุณค่าในเชิงพาณิชย์ ส่วนผลิตภัณฑ์ที่เหลือถูกปล่อยทิ้งสู่บรรยากาศ ดังนั้นกระบวนการไพโรไลซิสแบบช้าจึงมีชื่อเรียกอีกอย่างหนึ่งว่ากระบวนการผลิตถ่าน หรือ กระบวนการคาร์บอนเซชัน (carbonization) ซึ่งในกระบวนการผลิตถ่านมีตัวแปรที่มีอิทธิพลต่อผลผลิตถ่านอยู่หลายตัวแปร แต่หลายตัวแปรหลัก ๆ ที่สำคัญมีอยู่ 3 หลายตัวแปร คือ อุณหภูมิ อัตราการให้ความร้อน และความดัน

ไพโรไลซิสแบบกลาง (intermediate pyrolysis) เป็นกระบวนการทางความร้อนที่เปลี่ยนรูปชีวมวลโดยให้ความร้อนปานกลางประมาณ 500°C กระบวนการนี้มีอัตราการให้ความร้อนอยู่ในระดับปานกลางทำให้เวลาในการย่อยสลายของชีวมวลแตกต่างจากกระบวนการไพโรไลซิสแบบอื่น เวลาคงอยู่ของไอระเหยในระบบประมาณ 2-4 วินาที [28] ซึ่งอยู่ในระดับกลางเมื่อเทียบกับกระบวนการไพโรไลซิสแบบช้าและแบบเร็ว

ไพโรไลซิสแบบเร็ว (fast Pyrolysis) เป็นกระบวนการเปลี่ยนรูปชีวมวลโดยใช้ความร้อนให้ผลผลิตที่มีมูลค่าเพิ่มขึ้นในรูปของของเหลว ของแข็ง และแก๊ส ไพโรไลซิสแบบเร็วมีลักษณะเฉพาะที่อัตราการให้ความร้อนที่สูง ผลิตภัณฑ์หลักที่ได้เป็นของเหลว ซึ่งทำให้สะดวกต่อการจัดเก็บและการขนส่ง ของเหลวที่ได้เรียกว่า ไบโอออยล์ (bio-oil) สามารถทดแทนน้ำมันเตาในด้านความร้อนหรือการผลิตกระแสไฟฟ้าได้ นอกจากนี้ยังสามารถทดแทนน้ำมันจากซากพืชซากสัตว์ (fossil) ในการผลิตผลิตภัณฑ์ทางเคมี

กระบวนการไพโรไลซิสชีวมวลแบบเร็วเป็นกระบวนการทางเคมีความร้อนที่เปลี่ยนโครงสร้างชีวมวลด้วยความร้อนภายใต้บรรยากาศที่ไม่มีออกซิเจน กระบวนการนี้เกิดที่อุณหภูมิระหว่าง 400-800°C เวลาในการย่อยสลายของชีวมวลและเวลาคงอยู่ของไอน้ำที่อัตราการให้ความร้อนสูงทำให้ชีวมวลเกิดการแตกตัวหรือสลายตัวอย่างรวดเร็ว โดยทั่วไปผลิตภัณฑ์ที่ได้จากกระบวนการไพโรไลซิสแบ่งออกเป็น 3 ส่วนหลัก ๆ คือ ไอไพโรไลซิส ถ่านชาร์ และแก๊ส ในส่วนของไอไพโรไลซิสที่ได้จากกระบวนการสามารถทำให้เกิดการควบแน่นให้กลายเป็นของเหลวที่เรียกว่า น้ำมันชีวภาพหรือไบโอออยล์ มีสมบัติคล้ายน้ำมันเตา สามารถนำมาเป็นเชื้อเพลิงเครื่องกังหันแก๊สและหม้อไอน้ำได้

2.2.1 อุปกรณ์พื้นฐานของกระบวนการไพโรไลซิสแบบเร็ว

อุปกรณ์พื้นฐานของกระบวนการไพโรไลซิสชีวมวลแบบเร็วที่ใช้ในการผลิตไบโอออยล์แบ่งออกเป็น 3 ส่วน คือ เครื่องปฏิกรณ์ ระบบกักเก็บถ่านชาร์ และชุดควบแน่น ซึ่งแต่ละส่วนมีหน้าที่แตกต่างกันโดยการใช้งาน ส่วนที่สำคัญที่สุดคือเครื่องปฏิกรณ์ที่เป็นบริเวณการเกิดปฏิกิริยาแปลงสภาพชีวมวล ระบบกักเก็บถ่านชาร์มีหน้าที่ดักจับและกักเก็บผลิตภัณฑ์ที่เป็นของแข็ง ชุดควบแน่นทำหน้าที่แปลงสภาพผลิตภัณฑ์ที่เป็นไอให้กลายเป็นของเหลวและกักเก็บไว้ ซึ่งอุปกรณ์แต่ละส่วนมีรายละเอียดดังต่อไปนี้

2.2.1.1 เครื่องปฏิกรณ์

เครื่องปฏิกรณ์เป็นส่วนที่เกิดปฏิกิริยาไพโรไลซิสที่ทำการย่อยสลายชีวมวลด้วยความร้อนภายใต้สภาวะที่ปราศจากออกซิเจน ในแต่ละชนิดมีหลักการทำงานที่แตกต่างกันตามลักษณะรูปร่างและการทำงาน บางชนิดอาจจะมีตัวกลางถ่ายโอนความร้อนเพื่อให้เกิดอัตราการถ่ายโอนความร้อนที่สูง บางชนิดอาจจะใช้สกรูลำเลียงช่วยในการย่อยสลายชีวมวลให้ดียิ่งขึ้น ทำให้เกิดข้อดีและข้อเสียที่ต่างกันด้วย ชนิดของเครื่องปฏิกรณ์ที่ใช้ในกระบวนการไพโรไลซิสแบบเร็วแบ่งออกได้เป็นดังนี้

1) เครื่องปฏิกรณ์ชนิดฟลูอิดไธซ์เบดแบบฟอง (bubbling fluidized-bed reactor)

เครื่องปฏิกรณ์ชนิดนี้มีลักษณะเป็นทรงกระบอกในแนวตั้งที่ภายในบรรจุตัวกลางถ่ายโอนความร้อน เครื่องปฏิกรณ์ส่วนใหญ่จะใช้ทรายซิลิกาและตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นตัวกลางถ่ายโอนความร้อน ภายในเครื่องปฏิกรณ์แบ่งออกเป็นสองเฟสดังภาพประกอบ 2.5 [29] บริเวณด้านบนภายในเครื่องปฏิกรณ์เรียกว่า upper phase หรือ freeboard ซึ่งเป็นบริเวณที่ไม่มีตัวกลางถ่ายโอนความร้อน ส่วนด้านล่างภายในเครื่องปฏิกรณ์เรียกว่า lower phase หรือ dense phase เป็นบริเวณที่มีตัวกลางถ่ายโอนความร้อนบรรจุอยู่ ด้านล่างสุดของเครื่องปฏิกรณ์ชนิดนี้เป็นทางเข้าของแก๊สฟลูอิด

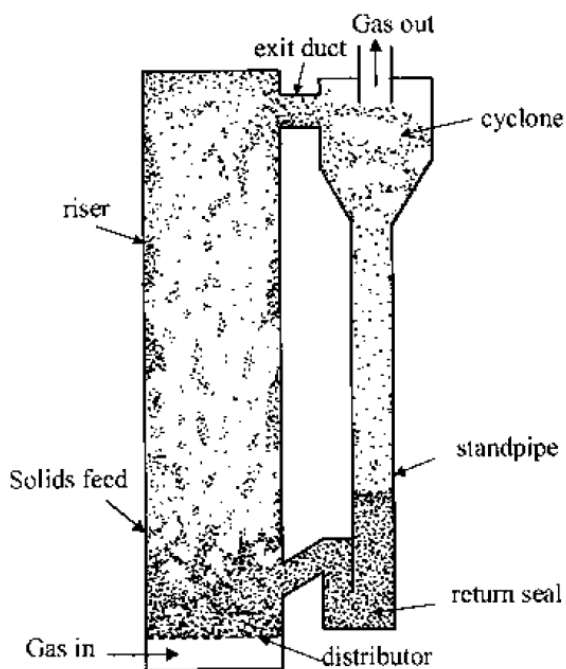
ซึ่งแก๊สดังกล่าวมีหน้าที่ทำให้ตัวกลางถ่ายโอนความร้อนเกิดการลอยตัวในลักษณะต่าง ๆ โดยชีวมวลถูกป้อนที่ตำแหน่ง dense bed ซึ่งทำให้เกิดการสัมผัสกับตัวกลางถ่ายโอนความร้อนโดยตรงทำให้การถ่ายเทความร้อนสู่อนุภาคของชีวมวลมีประสิทธิภาพสูงและทำให้ชีวมวลย่อยสลายได้อย่างรวดเร็ว



ภาพประกอบ 2.5 เครื่องปฏิกรณ์ชนิดฟลูอิดไคซ์เบดแบบพอง

2) เครื่องปฏิกรณ์ชนิดฟลูอิดไคซ์เบดแบบหมุนวน (circulating fluidized-bed reactor)

เครื่องปฏิกรณ์ชนิดนี้มีลักษณะเป็นทรงกระบอกในแนวตั้งแยกเป็น 2 ส่วน ดังภาพประกอบ 2.6 [30] ใช้ทรายเป็นตัวกลางถ่ายโอนความร้อน ส่วนแรกมีลักษณะคล้ายเครื่องปฏิกรณ์ชนิดฟลูอิดไคซ์เบดแบบพอง เมื่อแก๊สพาในระบบจะเป็นแก๊สที่ช่วยให้ตัวกลางถ่ายโอนความร้อนเคลื่อนที่ขึ้นบริเวณส่วนบนของเครื่องปฏิกรณ์ส่วนแรก จากนั้นตัวกลางถ่ายโอนความร้อนจะเคลื่อนที่เข้าสู่ไซโคลนที่อยู่ในบริเวณส่วนบนของเครื่องปฏิกรณ์ส่วนที่ 2 ซึ่งเกิดการหมุนเวียนทำให้แก๊สพาเคลื่อนสู่ช่องทางออกของไซโคลนและอนุภาคของตัวกลางถ่ายโอนความร้อนตกลงสู่ด้านล่างของเครื่องปฏิกรณ์ส่วนที่ 2 ซึ่งในส่วนนี้ใช้เป็นห้องเผาไหม้และให้ความร้อนกับเม็ดทราย เพื่อทำให้อ่านชาร์และอ่านไค้กที่เคลือบบนผิวของเม็ดทรายเกิดการสลายตัว ทรายที่ผ่านการเผาไหม้ดังกล่าวถูกป้อนให้กับด้านล่างของเครื่องปฏิกรณ์ส่วนที่ 1 ข้อดีของเครื่องปฏิกรณ์ชนิดนี้คือสามารถทำงานได้ต่อเนื่องโดยไม่ต้องเปลี่ยนถ่ายทรายเพราะทรายร้อนสามารถนำกลับมาเผาไหม้ได้อีกทำให้ทรายสะอาดขึ้น

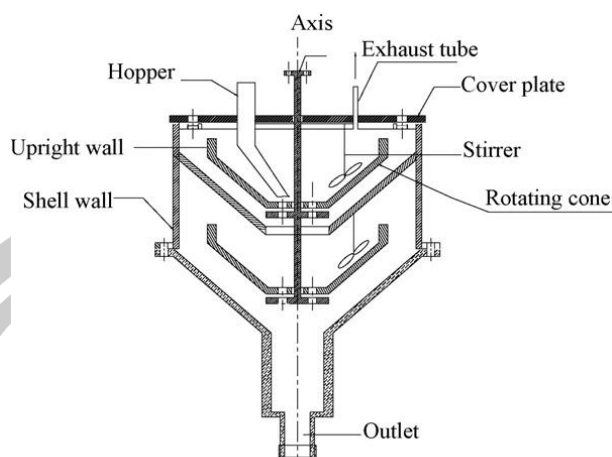


ภาพประกอบ 2.6 เครื่องปฏิกรณ์ชนิดฟลูอิดไชต์แบบหมุนวน

3) เครื่องปฏิกรณ์ชนิดกรวยหมุน (rotating cone pyrolyzer reactor)

เครื่องปฏิกรณ์ชนิดนี้มีลักษณะเป็นทรงกรวยหมุนในแนวตั้ง ความร้อนที่ถ่ายโอนให้ชีวมวลมาจากกรวยร้อนที่มีลักษณะขนานกับกรวยหมุนทั้งส่วนบนและส่วนล่างของกรวยหมุนดังภาพประกอบ 2.7 [31] อนุภาคชีวมวลถูกป้อนเข้าจากทางด้านบนลงตรงกลางพร้อมกับทรายร้อนและถูกหมุนด้วยความเร็ว ส่งผลให้เป็นเกลียวรอบตามช่องระหว่างทรงกรวยจากด้านล่างขึ้นด้านบนทำให้เกิดปฏิกิริยาไพโรไลซิสอย่างรวดเร็ว อนุภาคของถ่านที่เกิดขึ้นและทรายจะล้นออกมาทางด้านขอบบนของกรวยลงสู่ช่องเก็บ ไอไพโรไลซิสถูกดึงออกตรงกลางเครื่องปฏิกรณ์เพื่อให้มีระยะเวลาคงอยู่ของไออยู่ในเครื่องปฏิกรณ์มีน้อย

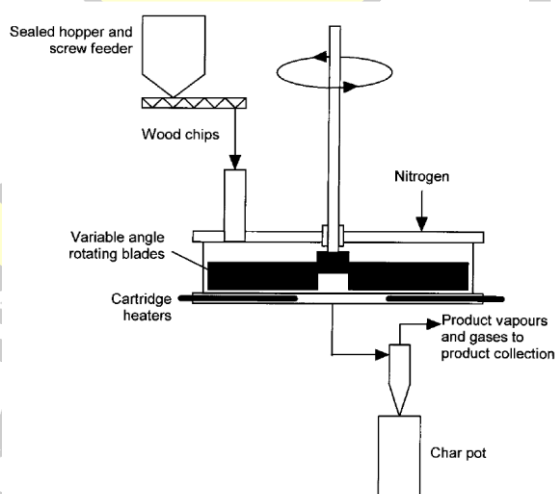
พหุ ม ปณ สิ โต ชี เว



ภาพประกอบ 2.7 เครื่องปฏิกรณ์ชนิดกรวยหมุน

4) เครื่องปฏิกรณ์ชนิดเสียดละลาย (ablative pyrolyzer reactor)

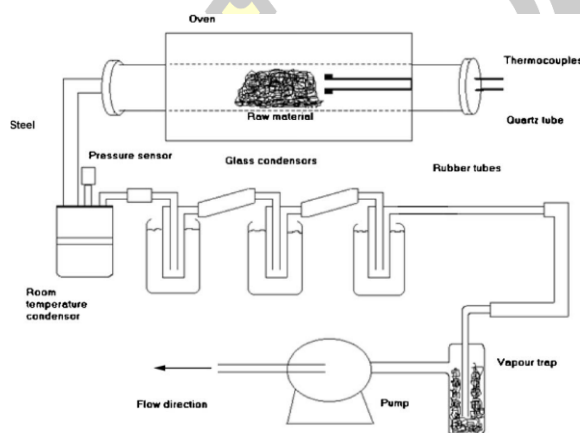
เครื่องปฏิกรณ์ชนิดนี้มีลักษณะเป็นแผ่นเสียดละลายที่มีลักษณะกลมดังภาพประกอบ 2.8 [32] การให้ความร้อนกระทำที่บริเวณด้านล่างของเครื่องปฏิกรณ์ซึ่งอยู่ในตำแหน่งที่เกือบสัมผัสกับแผ่นเสียดละลาย เมื่อชีวมวลถูกป้อนเข้าสู่เครื่องปฏิกรณ์ทางด้านบน แผ่นเสียดละลายจะทำหน้าที่กตอนุภาคของชีวมวลให้สัมผัสกับด้านล่างของเครื่องปฏิกรณ์อย่างรวดเร็ว ไอไพโรไลซิสและผลิตภัณฑ์อื่น ๆ ถูกปล่อยออกมาโดยโดยแก๊สเฉื่อยที่ป้อนเข้าสู่เครื่องปฏิกรณ์ด้านล่าง



ภาพประกอบ 2.8 เครื่องปฏิกรณ์ชนิดเสียดละลาย

5) เครื่องปฏิกรณ์ชนิดสุญญากาศ (vacuum pyrolysis reactor)

เครื่องปฏิกรณ์ชนิดนี้มีลักษณะทรงกระบอกดังภาพประกอบ 2.9 [33] ซึ่งมีจุดเด่นในเรื่องของอุณหภูมิและความดัน โดยเครื่องปฏิกรณ์ชนิดนี้มีการควบคุมความดันให้เป็นสุญญากาศ การให้ความร้อนกระทำโดยรอบของเครื่องปฏิกรณ์ ตำแหน่งป้อนของชีวมวลและตำแหน่งปล่อยผลิตภัณฑ์ออกจากเครื่องปฏิกรณ์มีวาล์วควบคุมความดันเพื่อไม่ให้เกิดการสูญเสียความดัน

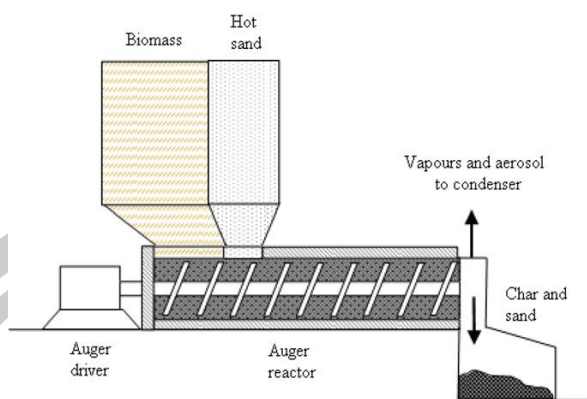


ภาพประกอบ 2.9 เครื่องปฏิกรณ์ชนิดสุญญากาศ

6) เครื่องปฏิกรณ์ชนิดสกรูลำเลียง (auger reactor)

เครื่องปฏิกรณ์ชนิดนี้มีลักษณะเป็นทรงกระบอกวางในแนวนอนภายในมีสกรูลำเลียงและใช้มอเตอร์ในการขับเคลื่อนดังภาพประกอบ 2.10 [34] ทารายร้อนและอนุภาคของชีวมวลที่ป้อนเข้าสู่เครื่องปฏิกรณ์เกิดการผสมกันโดยสกรูลำเลียง ซึ่งโดยรอบของเครื่องปฏิกรณ์ถูกให้ความร้อนรวมถึงสกรูที่ใช้ลำเลียงชีวมวล เมื่อชีวมวลและทรายสัมผัสกับสกรูลำเลียงจะเกิดการย่อยสลายไฮโดรไลซิสถูกปล่อยออกทางด้านบนของเครื่องปฏิกรณ์ ถ่านชาร์และทรายถูกปล่อยออกที่ส่วนปลายสุดของเครื่องปฏิกรณ์

พหุ ประถม ศึกษา



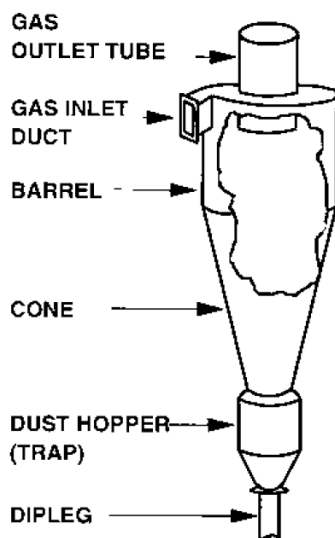
ภาพประกอบ 2.10 เครื่องปฏิกรณ์ชนิดสกรูลำเลียง

2.2.1.2 ระบบกักเก็บถ่านชาร์

ผลิตภัณฑ์ที่ได้จากกระบวนการไพโรไลซิสที่เป็นของแข็งที่เรียกว่าถ่านชาร์นั้น ส่วนใหญ่เกิดขึ้นจากการเกิดปฏิกิริยาภายในเครื่องปฏิกรณ์ ซึ่งถ่านชาร์ในกระบวนการมีการปะปนกับผลิตภัณฑ์ที่เป็นไอไพโรไลซิสและแก๊สที่ไม่สามารถควบแน่นได้ ดังนั้นในระบบจึงต้องทำการคัดแยกและกรองถ่านชาร์ไว้ด้วยชุดไซโคลนและชุดกรองไอร้อน เพื่อทำให้ไอไพโรไลซิสที่ส่งต่อไปยังชุดควบแน่นเกิดการควบแน่นกลายเป็นของเหลวที่ปราศจากของแข็งเจือปน ซึ่งมีผลต่อสมบัติของของเหลวโดยตรง เช่น ค่าความหนืดจะเพิ่มขึ้นเมื่อมีปริมาณของแข็งในไบโอออยล์มาก เป็นต้น ในกระบวนการไพโรไลซิสสามารถแบ่งระบบกักเก็บถ่านชาร์ออกเป็น 2 ส่วนตามลักษณะการทำงานดังนี้

1) ไซโคลน (cyclone)

ระบบกักเก็บถ่านชาร์นิยมใช้ไซโคลนที่มีลักษณะเป็นกรวยควมดังภาพประกอบ 2.11 [30] ซึ่งตำแหน่งขาเข้าของแก๊สอยู่ด้านบนสุดของกรวยด้านข้างและตำแหน่งขาออกอยู่ตรงกลางของกรวยซึ่งมีท่อขาออกอยู่ภายในกรวย ทำหน้าที่แยกถ่านชาร์ออกจากระบบไพโรไลซิสแบบเร็ว โดยใช้แรงเหวี่ยงหนีศูนย์กลางซึ่งเกิดจากการทำให้กระแสแก๊สหมุนวน จึงสามารถแยกอนุภาคของแข็งออกจากแก๊สได้ การเกิดกระแสวนทำได้โดยการให้แก๊สไหลเข้าสู่ไซโคลนในแนวสัมผัสหรือแนวแกน กลไกที่ใช้เก็บอนุภาคในไซโคลนมี 2 อย่าง คือ แรงหนีศูนย์กลางหรือแรงเหวี่ยง ซึ่งเกิดจากการทำให้กระแสแก๊สมีการหมุนทำให้อนุภาคถูกเหวี่ยงไปยังผนังของไซโคลน และแรงถ่วงโดยเมื่ออนุภาคเคลื่อนที่ถึงผนังของไซโคลนแล้ว อนุภาคที่หนักจะได้รับแรงถ่วงทำให้อนุภาคตกลงไปยังถังเก็บด้านล่าง



ภาพประกอบ 2.11 ลักษณะของไซโคลน

2) ตัวกรองไอร้อน (hot filter)

การดักจับผลิตภัณฑ์ที่เป็นของแข็งจากกระบวนการไพโรไลซิสโดยใช้ตัวกรองไอร้อน เป็นการนำผลิตภัณฑ์ที่ได้จากกระบวนการไพโรไลซิสมาไหลผ่านตัวกลางที่มีสมบัติในการกรองไม่ให้อนุภาคของแข็งไหลผ่านไปได้ ส่วนใหญ่อุปกรณ์นี้จะต่อใช้งานถัดจากชุดไซโคลนเพื่อเป็นการกรองตามลำดับของขนาดอนุภาคของแข็ง ซึ่งถ่านชาร์ที่มีขนาดอนุภาคเล็กเกินกว่าที่ชุดไซโคลนจะดักจับได้ จะถูกดักจับโดยตัวกรองไอร้อนที่มีความสามารถในการกรองขนาดอนุภาคเล็ก ๆ ได้ดี ตัวกลางที่ใช้ในการกรองไอร้อนส่วนใหญ่จะเป็นวัสดุที่ทนความร้อนได้ เช่น โยแก้ว ทราย เซรามิก ฯลฯ เพราะการใช้งานตัวกรองไอร้อนต้องอยู่ในสภาวะที่มีอุณหภูมิสูงเพื่อหลีกเลี่ยงการควบแน่นของผลิตภัณฑ์ที่เป็นไฮโดรคาร์บอน

ถ่านชาร์ที่มีขนาดอนุภาคที่เล็กเกินกว่าที่ชุดไซโคลนจะดักจับได้จะถูกดักจับโดยตัวกรองไอร้อน (hot gas filter) ที่ส่วนใหญ่อุปกรณ์นี้จะต่อใช้งานถัดจากชุดไซโคลน ภายในบรรจุด้วยใยแก้ว (glass wool) ที่มีสมบัติทนความร้อนได้ดี เพื่อทำหน้าที่ดักจับถ่านชาร์ขนาดเล็กซึ่งจะช่วยลดการปะปนของถ่านชาร์ในน้ำมันชีวภาพที่ได้จากกระบวนการ เพราะผลิตภัณฑ์ไฮโดรคาร์บอนที่ได้จากกระบวนการนั้นมีถ่านชาร์ขนาดเล็กผสมอยู่ หากควบแน่นเป็นไบโอออยล์จะทำให้ถ่านชาร์ผสมรวมอยู่ด้วย

2.2.1.3 ระบบควบแน่น

กระบวนการผลิตไบโอออยล์จำเป็นต้องใช้ชุดควบแน่นเพื่อให้ผลิตภัณฑ์ที่เป็นไอถูกแปลงสภาพเป็นของเหลว โดยใช้อุปกรณ์ควบแน่นด้วยน้ำ (condenser) เป็นอุปกรณ์ที่ทำให้ไอร้อนไพอโรไลซิส (vapour) ที่ได้จากกระบวนการควบแน่นเป็นละอองของเหลวที่อุณหภูมิต่ำอย่างรวดเร็ว ส่วนใหญ่ใช้น้ำเย็นหรือแอลกอฮอล์เป็นตัวกลางถ่ายโอนความร้อน ส่วนที่เหลือจากการควบแน่นนี้จะถูกควบแน่นด้วยเครื่องตกตะกอนไฟฟ้าสถิตย์ (electrostatic precipitator, ESP) มีหน้าที่ในการดักจับไพอโรไลซิสให้มีการรวมตัวกันกลายเป็นไบโอออยล์โดยอาศัยหลักการความต่างศักย์ทางไฟฟ้า หลังจากนั้นจะถูกลำเลียงสู่ชุดควบแน่นด้วยน้ำแข็งแห้ง ซึ่งบรรจุในอุปกรณ์ควบแน่นที่เป็นแก้ว มีอุณหภูมิประมาณ -70°C เป็นอุปกรณ์ที่ทำให้ควบแน่นไพอโรไลซิสที่สามารถควบแน่นในอุณหภูมิที่ต่ำได้

2.2.2 สมบัติของไบโอออยล์

ผลิตภัณฑ์ที่ได้จากกระบวนการไพอโรไลซิสแบบเร็วประกอบด้วยถ่านชาร์ ไบโอออยล์และแก๊สที่อยู่ในรูปของแข็ง ของเหลว และแก๊ส ตามลำดับ สมบัติของไบโอออยล์ที่เป็นผลิตภัณฑ์หลักของกระบวนการไพอโรไลซิส ได้แก่ ปริมาณน้ำ ความหนาแน่น ค่าความหนืด ค่าพีเอช ปริมาณของแข็ง จุดวาบไฟ ปริมาณเถ้าและปริมาณซัลเฟอร์ ไบโอออยล์จากกระบวนการไพอโรไลซิสมีสมบัติที่แตกต่างกันเนื่องจากปัจจัยของกระบวนการต่าง ๆ เช่น ชนิดของชีวมวลที่ใช้ในกระบวนการ สภาพการเกิดปฏิกิริยาไพอโรไลซิส การควบแน่นกลายเป็นของเหลว การปรับปรุงกระบวนการไพอโรไลซิส เป็นต้น จึงมีมาตรฐานในการวิเคราะห์สมบัติต่าง ๆ ของไบโอออยล์เพื่อเป็นการบ่งชี้ลักษณะของไบโอออยล์ว่ามีความสามารถในการนำมาใช้ทดแทนพลังงานเชื้อเพลิงเหลวอื่นได้หรือไม่ ตลอดจนความปลอดภัยในการใช้งานของไบโอออยล์เอง สมบัติต่าง ๆ ของไบโอออยล์มีมาตรฐาน ASTM D7544-12 (American society for testing and materials) ที่ได้มีการกำหนดเพื่อวิเคราะห์สมบัติต่าง ๆ ดังตาราง 2.1 [35]

ตาราง 2.1 สมบัติโดยทั่วไปของไบโอออยล์

สมบัติ	มาตรฐานการวิเคราะห์	ปริมาณ (เกรต G)	ปริมาณ (เกรต D)	หน่วย
ค่าความร้อนสูง	D240	ไม่ต่ำกว่า 15	ไม่ต่ำกว่า 15	เมกะจูล/กิโลกรัม
ปริมาณน้ำ	E203	ไม่เกิน 30	ไม่เกิน 30	ร้อยละโดยมวล
ปริมาณของแข็ง	D7579	ไม่เกิน 2.5	ไม่เกิน 0.25	ร้อยละโดยมวล

ตาราง 2.1 สมบัติโดยทั่วไปของไบโอออยล์

สมบัติ	มาตรฐานการวิเคราะห์	ปริมาณ (เกรด G)	ปริมาณ (เกรด D)	หน่วย
ค่าความหนืด	D445	ไม่เกิน 125	ไม่เกิน 125	ตารางเซนติเมตร/ วินาที
ความหนาแน่น	D4052	1.1-1.3	1.1-1.3	กิโลกรัม/ลูกบาศก์เมตร
ปริมาณซัลเฟอร์	D4294	ไม่เกิน 0.05	ไม่เกิน 0.05	ร้อยละโดยมวล
ปริมาณเถ้า	D482	ไม่เกิน 0.25	ไม่เกิน 0.15	ร้อยละโดยมวล
ค่าพีเอช	E70	-	-	-
จุดวาบไฟ	D93	ไม่ต่ำกว่า 45	ไม่ต่ำกว่า 45	°C
จุดไหลเท	D97	ไม่ต่ำกว่า -9	ไม่ต่ำกว่า -9	°C

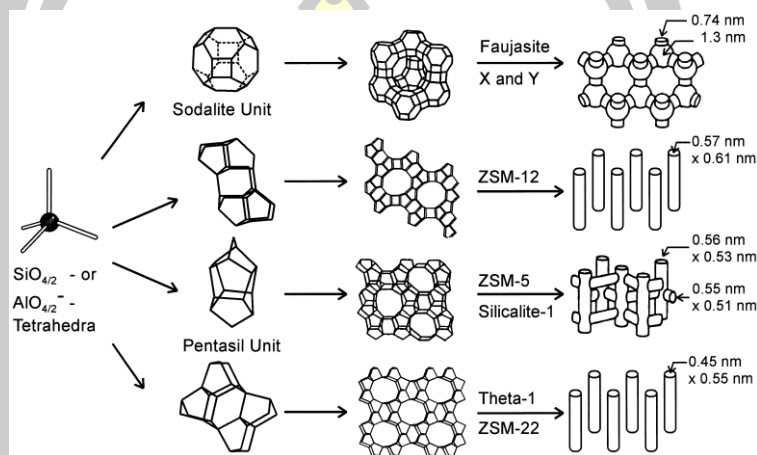
2.3 การปรับปรุงกระบวนการไพโรไลซิสแบบเร็วโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา

การปรับปรุงกระบวนการไพโรไลซิสแบบเร็วโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นวิธีการหนึ่งที่สามารถปรับปรุงสมบัติของผลิตภัณฑ์ที่ได้ให้ดีขึ้น โดยทั่วไปตัวเร่งปฏิกิริยาก็คือสารประกอบทางเคมีที่ช่วยเร่งปฏิกิริยาให้เกิดเร็วขึ้น โดยเมื่อหลังจากการช่วยทำปฏิกิริยาแล้วตัวมันเองก็จะไม่เกิดการเปลี่ยนแปลงหรือไม่เข้าไปเป็นส่วนหนึ่งของผลิตภัณฑ์ การเลือกใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาอย่างถูกต้องและเหมาะสมจึงเป็นเรื่องที่สำคัญ ในการปรับปรุงคุณภาพผลิตภัณฑ์ที่ได้จากกระบวนการไพโรไลซิสให้มีสมบัติตามความต้องการได้ การใส่ตัวเร่งปฏิกิริยาในกระบวนการไพโรไลซิสสามารถทำได้โดยใส่รวมลงไปในตัววัตถุดิบหรือใส่ลงไปในส่วนท้ายของเครื่องปฏิกรณ์ หรืออาจมีการสร้างเครื่องปฏิกรณ์อีกเครื่องแยกออกไปจากเครื่องปฏิกรณ์ไพโรไลซิสเพื่อใช้เป็นเครื่องปฏิกรณ์สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาในการปรับปรุงคุณภาพของผลิตภัณฑ์ที่ได้จากกระบวนการไพโรไลซิส

ประเภทของตัวเร่งปฏิกิริยาที่นิยมใช้ในการปรับปรุงกระบวนการไพโรไลซิสคือตัวเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธ์ (heterogeneous catalysis) ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธ์เกิดจากการทำปฏิกิริยาระหว่างไฮโดรคาร์บอนที่มีสถานะเป็นแก๊สและตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีสถานะเป็นของแข็ง การเร่งปฏิกิริยาลักษณะนี้สามารถพบได้ในลักษณะต่าง ๆ ของการใช้งานตัวเร่งปฏิกิริยาในการผลิตไบโอออยล์ได้แก่ การใช้งานตัวเร่งปฏิกิริยาโดยการผสมกับชีวมวล การใช้เป็นตัวกลางถ่ายโอนความร้อนแทนที่ทรายของเครื่องปฏิกรณ์บางชนิด การบรรจุตัวเร่งปฏิกิริยาในส่วนท้ายของเครื่องปฏิกรณ์และการใช้งานในลักษณะที่เป็นเครื่องปฏิกรณ์เครื่องที่สอง เป็นต้น

ตัวเร่งปฏิกิริยาที่นิยมใช้ชนิดหนึ่งคือตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลท์ ซีโอไลท์คือสารประกอบอะลูมิเนียมซิลิเกต (crystalline aluminosilicates) หน่วยย่อยของซีโอไลท์ประกอบด้วยอะตอมของซิลิกอน (หรืออะลูมิเนียม) หนึ่งอะตอมและออกซิเจนสี่อะตอม (SiO_4 หรือ AlO_4) ดังภาพประกอบ 2.12 [36]

สร้างพันธะกันเป็นรูปสามเหลี่ยมสี่หน้า (tetrahedron) โดยอะตอมของซิลิกอนหรืออะลูมิเนียมอยู่ตรงกลาง ล้อมรอบด้วยอะตอมของออกซิเจนที่มุมทั้งสี่ ซึ่งโครงสร้างสามเหลี่ยมสี่หน้านี้จะเชื่อมต่อกันที่มุมโดยใช้ออกซิเจนร่วมกัน ก่อให้เกิดเป็นโครงสร้างที่ใหญ่ขึ้นและเกิดเป็นช่องว่างระหว่างโมเลกุล ทำให้ซีโอไลต์เป็นผลึกแข็ง เป็นรูพรุนและช่องว่างหรือโพรงที่ต่อเชื่อมกันอย่างเป็นระเบียบในสามมิติ ขนาดตั้งแต่ 2-10 อังสตรอม (1 อังสตรอมเท่ากับ 1×10^{-10} เมตร)



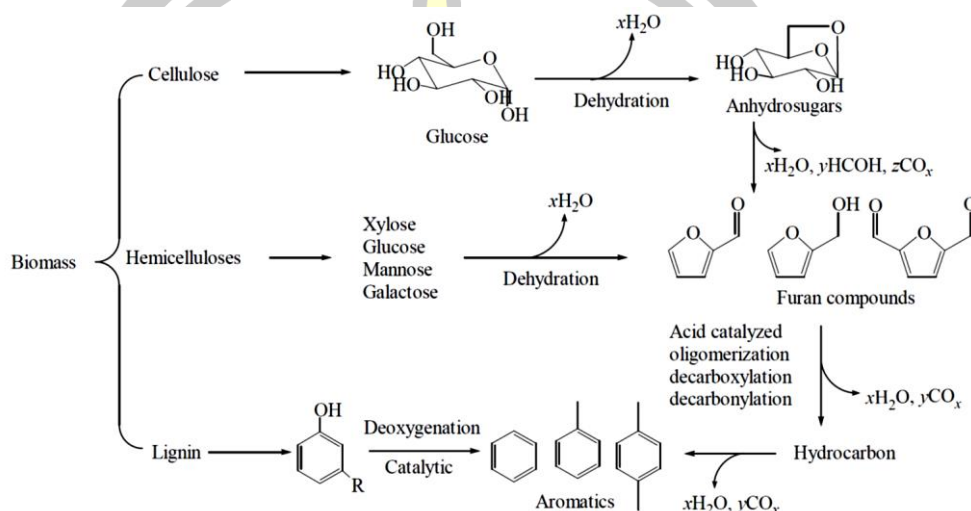
ภาพประกอบ 2.12 โครงสร้างของซีโอไลต์

ซีโอไลต์นั้นมีมากกว่า 600 ชนิด แต่สามารถแบ่งกลุ่มตามชนิดของโครงสร้างได้ประมาณ 40 ชนิด ซึ่งความแตกต่างในโครงสร้างนี้มีผลต่อสมบัติต่าง ๆ ของซีโอไลต์ เช่น โครงสร้างผลึก ความหนาแน่น ขนาดของโพรง ความแข็งแรงของพันธะ เป็นต้น การจำแนกชนิดของซีโอไลต์นั้นอาศัยขนาดและรูปร่างของโพรงซีโอไลต์เป็นหลัก ซึ่งจะทำให้เราซีโอไลต์ไปใช้ประโยชน์ในงานที่แตกต่างกันไป ประเภทของซีโอไลต์ที่ทำให้เกิดการแตกตัวจากการไหลผ่านตัวเร่งปฏิกิริยา คือ ประเภทเอ็กซ์ (x-zeolite) ประเภทวาย (y-zeolite) และซีเอสเอ็มไฟว์ (ZSM-5) ทั้งเอ็กซ์และวายนั้นมีโครงสร้างการจัดเรียงตัวผลึกที่เหมือนกัน แต่เอ็กซ์ซีโอไลต์นั้นมีอัตราส่วนซิลิกาต่ออลูมินาต่ำกว่าวายซีโอไลต์ เอ็กซ์ซีโอไลต์ยังมีค่าความร้อนภายในและแรงดันความร้อนภายในต่ำกว่าวายซีโอไลต์ [37]

ตัวเร่งปฏิกิริยา fluid catalytic cracking (FCC) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในทางอุตสาหกรรมปิโตรเลียม ใช้เพื่อปรับปรุงเชื้อเพลิงเหลวให้มีคุณภาพดียิ่งขึ้น FCC เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ขึ้นมาจากการผสมกันระหว่างสารยึดเกาะ (binder) กับสารเคมีอื่น ๆ ที่ใช้เป็นสารเร่งปฏิกิริยา สารเร่งปฏิกิริยาซีเอสเอ็มไฟว์เป็นหนึ่งในสารเร่งปฏิกิริยาที่นิยมนำมาผสมกับสารยึดเกาะในการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา FCC

การเร่งปฏิกิริยาของกระบวนการไพโรไลซิสที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาทำให้สารตั้งต้นเช่นชีวมวลและไฮโดรคาร์บอนเกิดปฏิกิริยาทางความร้อน ได้แก่ การแตกตัว (cracking) และปฏิกิริยาทางเคมีเช่นดี

ออกซิเจนชั้น (deoxygenation) ปฏิกริยาทางเคมีที่เกิดขึ้นจากการใช้ตัวเร่งปฏิกริยามีรูปแบบที่แตกต่างกันดังภาพประกอบ 2.13 [38] โครงสร้างของชีวมวลหรือไฮโดรไลซิสที่มีโมเลกุลเชื่อมต่อกันเป็นสายยาวเกิดการแตกตัวทำให้มีโครงสร้างโมเลกุลเล็กลงแล้วเกิดปฏิกริยาทางเคมีต่าง ๆ จากการใช้ตัวเร่งปฏิกริยาทำให้โมเลกุลของผลิตภัณฑ์มีลักษณะที่เปลี่ยนไป



ภาพประกอบ 2.13 ปฏิกริยาทางเคมีที่เกิดขึ้นจากการใช้ตัวเร่งปฏิกริยา

ปฏิกริยาที่ออกซิเจนชั้นคือปฏิกริยาการกำจัดออกซิเจนออกจากโมเลกุลของสารตั้งต้น การกำจัดออกซิเจนดังกล่าวมีหลายรูปแบบซึ่งแบ่งตามลักษณะของโมเลกุลที่กำจัดออกจากสารตั้งต้น การกำจัดออกซิเจนในรูปของน้ำ (H_2O) เรียกว่าการขจัดน้ำ (dehydration) การกำจัดออกซิเจนในรูปของคาร์บอนไดออกไซด์ (CO_2) เรียกว่าดีคาร์บอกซิเลชัน (decarboxylation) และการกำจัดออกซิเจนในรูปของคาร์บอนมอนอไซด์ (CO) เรียกว่าดีคาร์บอนิลเลชัน (decarbonylation)

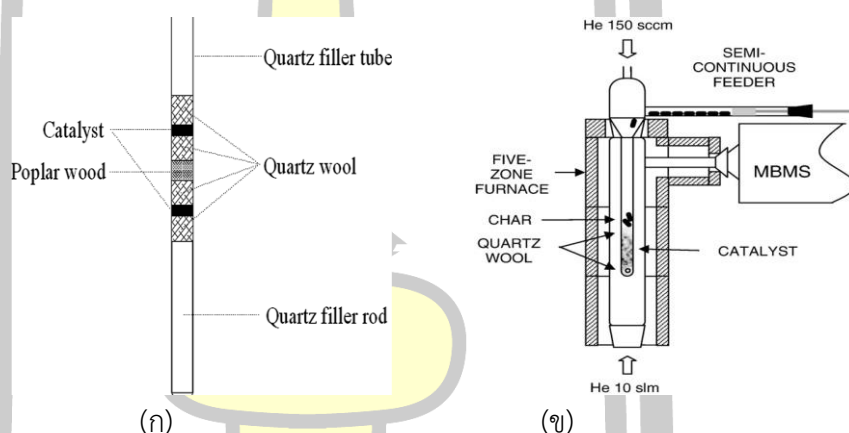
2.4 เครื่องปฏิกรณ์เร่งปฏิกริยาในกระบวนการไพโรไลซิสแบบเร็ว

จากการศึกษาบทความวิจัยและสิทธิบัตรที่ผ่านมามีการใช้งานตัวเร่งปฏิกริยาในเครื่องปฏิกรณ์หลากหลายรูปแบบ ได้แก่ ชนิดไมโครไพโรไลซิส ชนิดไพโรไลซิสแบบช้า ชนิดไมโครเวฟ ในแหล่งกำเนิด และนอกแหล่งกำเนิด เครื่องปฏิกรณ์เร่งปฏิกริยาชนิดต่าง ๆ มีการดำเนินการทดลองที่แตกต่างกัน ดังนี้

2.4.1 เครื่องปฏิกรณ์เร่งปฏิกริยาชนิดไมโครไพโรไลซิส

เครื่องปฏิกรณ์เร่งปฏิกริยาชนิดไมโครไพโรไลซิส (micro pyrolyser) เป็นเครื่องปฏิกรณ์เร่งปฏิกริยาขนาดเล็กที่นิยมใช้งานร่วมกับเครื่องมือวิเคราะห์ต่าง ๆ ที่ต่อเข้าถัดจากเครื่องปฏิกรณ์ การ

ทดลองไพโรไลซิสชีวมวลโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาดำเนินการโดยชีวมวลและตัวเร่งปฏิกิริยาถูกบดและคัดขนาดตามความเหมาะสมของเครื่องปฏิกรณ์ แล้วนำวัตถุดิบมาบรรจุภายในเครื่องปฏิกรณ์ในลักษณะที่ตัวเร่งปฏิกิริยาอยู่ระหว่างชีวมวล (ภาพประกอบ 2.14 (ก) [39]) หรือตัวเร่งปฏิกิริยาอยู่ถัดจากชีวมวลในลักษณะที่เป็นการเร่งปฏิกิริยานอกแหล่งกำเนิด (ภาพประกอบ 2.14 (ข) [40]) เมื่อชีวมวลและตัวเร่งปฏิกิริยาถูกนำมาบรรจุที่เครื่องปฏิกรณ์ในลักษณะต่าง ๆ แล้วจึงทำการบรรจุวัสดุกรองที่สามารถกรองของแข็งจากกระบวนการอย่างเช่นใยหินหรือใยเซรามิก การให้ความร้อนแก่เครื่องปฏิกรณ์ใช้ระบบไฟฟ้า ในกระบวนการชีวมวลถูกย่อยสลายกลายเป็นไฮโดรคาร์บอนของแข็งและแก๊ส ในสถานะที่ปราศจากออกซิเจน ซึ่งถูกนำพาด้วยแก๊สพาในระบบผ่านวัสดุกรองเพื่อกรองผลิตภัณฑ์ที่เป็นของแข็ง ผลิตภัณฑ์ส่วนที่เหลือถูกพาไปยังเครื่องมือวิเคราะห์ที่ถัดไปจากเครื่องปฏิกรณ์



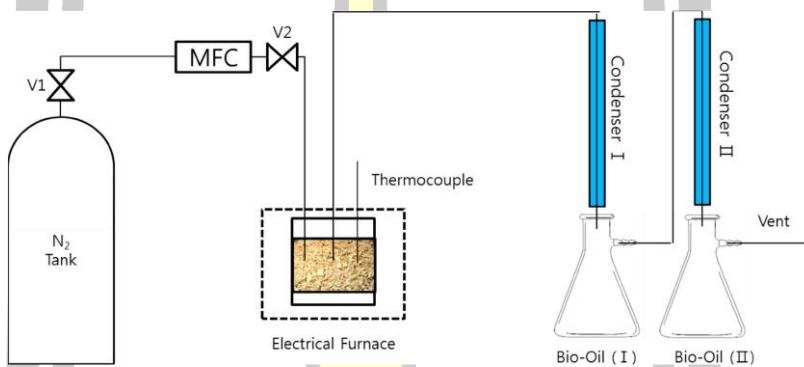
ภาพประกอบ 2.14 ลักษณะ (ก) และตำแหน่ง (ข) ของวัตถุดิบที่ใช้ในเครื่องปฏิกรณ์ไมโครไพโรไลซิส

เครื่องปฏิกรณ์ไมโครไพโรไลซิสเป็นที่นิยมในการศึกษาการไพโรไลซิสชีวมวลโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเพราะมีความสะดวกรวดเร็วในการดำเนินงาน ใช้วัตถุดิบค่อนข้างน้อยในระดับมิลลิกรัม และมีเครื่องมือวิเคราะห์ทางเคมีที่เป็นมาตรฐาน แต่เนื่องจากเครื่องปฏิกรณ์ไมโครไพโรไลซิสไม่มีระบบควบแน่นที่ทำให้ไฮโดรคาร์บอนกลายเป็นของเหลว ดังนั้นจึงไม่สามารถวัดค่าปริมาณผลได้ของผลิตภัณฑ์ในรูปของร้อยละโดยน้ำหนักชีวมวลได้ รวมถึงการวิเคราะห์สมบัติทางกายภาพของไบโอออยล์ไม่สามารถทำได้เช่นกัน

2.4.2 เครื่องปฏิกรณ์เร่งปฏิกิริยาชนิดไพโรไลซิสแบบช้า

เครื่องปฏิกรณ์เร่งปฏิกิริยาชนิดไพโรไลซิสแบบช้าคือเครื่องปฏิกรณ์ที่ดำเนินการทดลองไพโรไลซิสชีวมวลโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาในลักษณะไม่ต่อเนื่อง จึงทำให้ชนิดเครื่องปฏิกรณ์นี้ไม่มีชุดป้อน

ชีวมวลเข้าสู่เครื่องปฏิกรณ์ การดำเนินการเริ่มแรกทำการบรรจุชีวมวลและตัวเร่งปฏิกิริยาภายในเครื่องปฏิกรณ์ จากนั้นจึงทำการทดลองโดยให้ความร้อนแก่เครื่องปฏิกรณ์เพื่อเพิ่มอุณหภูมิจนถึงอุณหภูมิที่ต้องการ ไโอไฟโรไลซิสที่ได้ถูกส่งไปยังชุดควบแน่นด้วยแก๊สพาในระบบหรือใช้การขยายตัวของแก๊สในระบบเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น เพื่อควบแน่นกลายเป็นไบโอออยล์ โดยทั่วไป การไพโรไลซิสชีวมวลโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาในเครื่องปฏิกรณ์ลักษณะนี้มีชื่อเรียกอีกอย่างหนึ่งว่าเครื่องปฏิกรณ์เร่งปฏิกิริยาชนิดเบตนิ่ง (catalytic fixed-bed reactor) ดังภาพประกอบ 2.15 [41]



ภาพประกอบ 2.15 ลักษณะของเครื่องปฏิกรณ์เร่งปฏิกิริยาเบตนิ่ง

เครื่องปฏิกรณ์เร่งปฏิกิริยาชนิดเบตนิ่งมีการให้ความร้อนแก่เครื่องปฏิกรณ์จากอุณหภูมิห้องถึงอุณหภูมิไพโรไลซิสประมาณ 400-500°C จึงทำให้เครื่องปฏิกรณ์เร่งปฏิกิริยาชนิดชนิดนี้มีอัตราการให้ความร้อนที่ต่ำกว่าเครื่องปฏิกรณ์ที่มีการป้อนชีวมวลแบบต่อเนื่อง การใช้งานเครื่องปฏิกรณ์เร่งปฏิกิริยาชนิดเบตนิ่งในบางครั้งไม่นิยมเรียกกระบวนการไพโรไลซิสแบบเร็ว แต่เป็นกระบวนการไพโรไลซิสแบบช้าที่ผลิตภัณฑ์จากการบวนการส่วนใหญ่คือถ่านชาร์

การใช้งานตัวเร่งปฏิกิริยาในกระบวนการผลิตไบโอออยล์ส่วนใหญ่มีความมุ่งเน้นในการปรับปรุงสมบัติของไบโอออยล์หรือยกระดับไบโอออยล์ให้มีคุณภาพสูงขึ้น สมบัติที่สำคัญอย่างหนึ่งของไบโอออยล์คือปริมาณออกซิเจนในไบโอออยล์ ซึ่งหากไบโอออยล์มีปริมาณออกซิเจนมากจะทำให้ค่าความร้อนของไบโอออยล์ต่ำและส่งผลให้ประสิทธิภาพทางพลังงานมีน้อยลงเช่นกัน งานวิจัยที่ผ่านมาได้มีการศึกษาการผลิตไบโอออยล์โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเครื่องปฏิกรณ์เร่งปฏิกิริยาชนิดเบตนิ่ง ซึ่งมีปริมาณผลได้แตกต่างกันตามชนิดของชีวมวลและชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยา ปริมาณผลได้และปริมาณออกซิเจนในไบโอออยล์ที่ผลิตโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาและไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาจากเครื่องปฏิกรณ์เร่งปฏิกิริยาชนิดเบตนิ่งแสดงดังตาราง 2.2

ตาราง 2.2 ปริมาณออกซิเจนในไบโอออยล์จากเครื่องปฏิกรณ์เร่งปฏิกิริยาชนิดเบตนิ่ง

ชีวมวล		ตัวเร่งปฏิกิริยา	ไบโอออยล์		อ้างอิง
ชนิด	ปริมาณออกซิเจน (ร้อยละ)		ปริมาณผลได้ (ร้อยละโดยน้ำหนัก)	ปริมาณออกซิเจน (ร้อยละ)	
Rice husk	40.47	No catalyst	49.72	36.78	Zhou et al 2013 [42]
		ZnO	41.05	35.62	
Brunei rice husks	54.12	No catalyst	39.61	65.63	Bakar & O. Titiloye 2013 [43]
		ZSM-5	38.29	68.13	
		Al-MCM-41	39.98	65.71	
		Al-MSU-F	39.59	63.12	
		BRHA	38.29	57.42	
Untreated beech wood	47.32	No catalyst	38.84	38.4	Stephanidis et al 2011 [44]
		Silicalite	17.79	23.14	
		ZSM-5	9.98	14.21	
		Al-MCM-41	15.28	23.07	
Hydrothermally pretreated beech wood	44.67	No catalyst	68.28	41.18	
		Silicalite	52.94	28.74	
		ZSM-5	45.88	25.94	
		Al-MCM-41	44.82	27.51	
Cotton seed	31.36	No catalyst	48.3	9.56	Pütün 2010 [45]
		MgO	42	4.9	
<i>Euphorbia rigida</i>	43.83	Alumina	32.1	11.2	Pütün et al 2008 [46]
Pistacia khinjuk seed	25.95	No catalyst	57.6	14.2	Oney 2007 [47]
		BP 3189	69.2	10.64	
		Criterion-424	66.5	10.46	
Cottonseed cake	40.8	Natural zeolite (clinoptilolite)	41	14.33	Pütün et al 2006 [48]
<i>Euphorbia rigida</i>	44	No catalyst	21.1	13.45	Ates et al 2006

ตาราง 2.2 ปริมาณออกซิเจนในไบโอออยล์จากเครื่องปฏิกรณ์เร่งปฏิกิริยาชนิดเบตนิ่ง

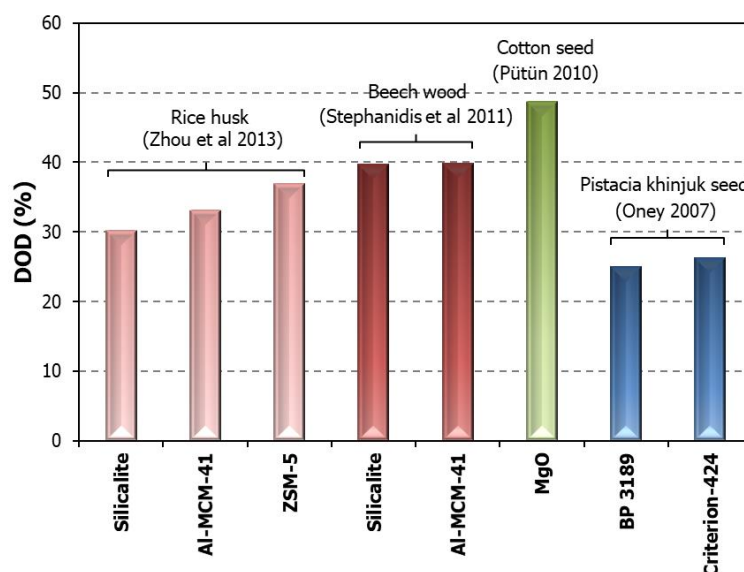
ชีวมวล		ตัวเร่งปฏิกิริยา	ไบโอออยล์		อ้างอิง
ชนิด	ปริมาณออกซิเจน (ร้อยละ)		ปริมาณผลได้ (ร้อยละโดยน้ำหนัก)	ปริมาณออกซิเจน (ร้อยละ)	
Sesame stalk	40.86	DHC-32	23.7	21.61	[49]
		HC-K 1.3 Q	26.5	20.94	
		No catalyst	24	27.28	
Sesame stalk	40.86	DHC-32	27.5	22.48	
		HC-K 1.3 Q	28.2	23.05	

ปริมาณออกซิเจนในไบโอออยล์ที่ผลิตโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาและไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยามีค่าแตกต่างกัน งานวิจัยส่วนใหญ่ระบุถึงปริมาณออกซิเจนในไบโอออยล์จากการผลิตโดยไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยามีมากกว่าการผลิตโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งออกซิเจนในชีวมวลเป็นสาเหตุหลักที่ทำให้เกิดออกซิเจนในไบโอออยล์ ดังนั้นการนำปริมาณออกซิเจนในไบโอออยล์ที่ผลิตจากการใช้และไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา จึงสามารถเปรียบเทียบผลการทดลองของงานวิจัยที่ผ่านมาด้วยระดับการลดออกซิเจน (DOD) ซึ่งเป็นตัวแปรหนึ่งที่สามารถระบุถึงความสามารถในการขจัดออกซิเจนจากการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาได้ โดยสามารถคำนวณได้จากสมการ:

$$DOD (\%) = 100 * (O_{\text{non-cat}} - O_{\text{catalyst}}) / O_{\text{non-cat}}$$

เมื่อ O_{catalyst} และ $O_{\text{non-cat}}$ คือปริมาณออกซิเจนในไบโอออยล์ที่ผลิตจากการใช้และไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา ตามลำดับ ระดับการลดออกซิเจนจากเครื่องปฏิกรณ์เร่งปฏิกิริยาชนิดเบตนิ่งแสดงดังภาพประกอบ 2.16 [42, 44, 45, 47]

พหุ ประสิทธิภาพ

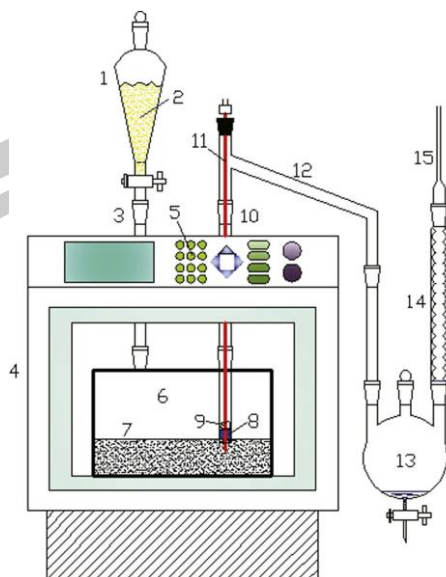


ภาพประกอบ 2.16 ระดับการลดยอกซิเจนจากการใช้เครื่องปฏิกรณ์เร่งปฏิกิริยาชนิดเบตนิ่ง

วัตถุดิบชีวมวลที่นำมาผ่านกระบวนการไพโรไลซิสแบบเร็วโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยามีหลายชนิด ซึ่งชีวมวลแต่ละชนิดมีปริมาณออกซิเจนที่ไม่เท่ากัน ส่งผลให้ปริมาณออกซิเจนในไบโอออยล์ที่ผลิตได้ของแต่ละงานวิจัยมีไม่เท่ากัน ปริมาณออกซิเจนในไบโอออยล์จากกระบวนการไพโรไลซิสโดยไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาลดลงจากปริมาณออกซิเจนในชีวมวลร้อยละ 3.49-13.58 ซึ่งหากเป็นกระบวนการที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาสามารถลดปริมาณออกซิเจนร้อยละ 4.85-33.11 ดังนั้นการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาในกระบวนการผลิตไบโอออยล์สามารถลดปริมาณออกซิเจนในไบโอออยล์ลงได้เพิ่มมากขึ้นจากกระบวนการที่ไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา ปริมาณออกซิเจนที่ลดลงมากที่สุดร้อยละ 33.11 มาจากการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา ZSM-5 ซึ่งมากกว่าการไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ปริมาณออกซิเจนลดลงร้อยละ 8.92

2.4.3 เครื่องปฏิกรณ์เร่งปฏิกิริยาชนิดไมโครเวฟ

เครื่องปฏิกรณ์เร่งปฏิกิริยาชนิดไมโครเวฟ (catalytic microwave reactor) เป็นเครื่องปฏิกรณ์เร่งปฏิกิริยาที่มีลักษณะคล้ายกับเครื่องปฏิกรณ์เร่งปฏิกิริยาชนิดเบตนิ่ง แต่การให้ความร้อนแก่เครื่องปฏิกรณ์มีความแตกต่างกัน การดำเนินการทดลองของเครื่องปฏิกรณ์ชนิดนี้มีการบรรจุชีวมวลและตัวเร่งปฏิกิริยาเข้าสู่เครื่องปฏิกรณ์ อีกทั้งยังทำการผสมสารดูดซับคลื่นไมโครเวฟ (microwave absorbent) เข้าไปด้วย จากนั้นทำการเปิดเครื่องผลิตคลื่นไมโครเวฟแก่เครื่องปฏิกรณ์ ซึ่งคลื่นไมโครเวฟมีหน้าที่ทำให้สารดูดซับคลื่นไมโครเวฟเกิดการสั่นอย่างรวดเร็วทำให้มีความร้อนเกิดขึ้น เมื่อชีวมวลและตัวเร่งปฏิกิริยาได้รับความร้อนทำให้เกิดไพอไพโรไลซิสและถูกส่งผ่านไปยังชุดควบแน่นด้วยแก๊สพาในระบบแสดงดังภาพประกอบ 2.17 [50]



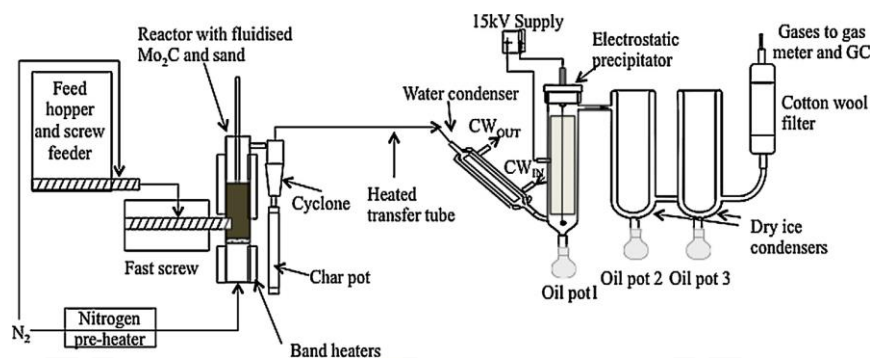
ภาพประกอบ 2.17 เครื่องปฏิกรณ์เร่งปฏิกิริยาชนิดไมโครเวฟ

2.4.4 เครื่องปฏิกรณ์เร่งปฏิกิริยาในแหล่งกำเนิด

เครื่องปฏิกรณ์เร่งปฏิกิริยาในแหล่งกำเนิด (in-bed หรือ in-situ reactor) คือเครื่องปฏิกรณ์ที่มีการเกิดกระบวนการไพโรไลซิสแบบเร็วและกระบวนการเร่งปฏิกิริยาที่บริเวณเดียวกัน เครื่องปฏิกรณ์ชนิดนี้มีการใช้งานตัวเร่งปฏิกิริยาในบริเวณร้อนของเครื่องปฏิกรณ์ เมื่ออนุภาคของตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีความร้อนสัมผัสกับชีวมวลที่ถูกป้อนเข้าสู่เครื่องปฏิกรณ์ จึงทำให้เกิดการสลายตัวของอนุภาคชีวมวลด้วยกระบวนการไพโรไลซิสแบบเร็ว โดยเป็นช่วงเวลาเดียวกันกับไพโรไลซิสที่ผลิตได้ถูกเร่งปฏิกิริยาด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา เครื่องปฏิกรณ์เร่งปฏิกิริยาชนิดนี้มีลักษณะการทำงานหลากหลายรูปแบบดังนี้

2.4.4.1 เครื่องปฏิกรณ์เร่งปฏิกิริยาชนิดฟลูอิดไคซ์เบด

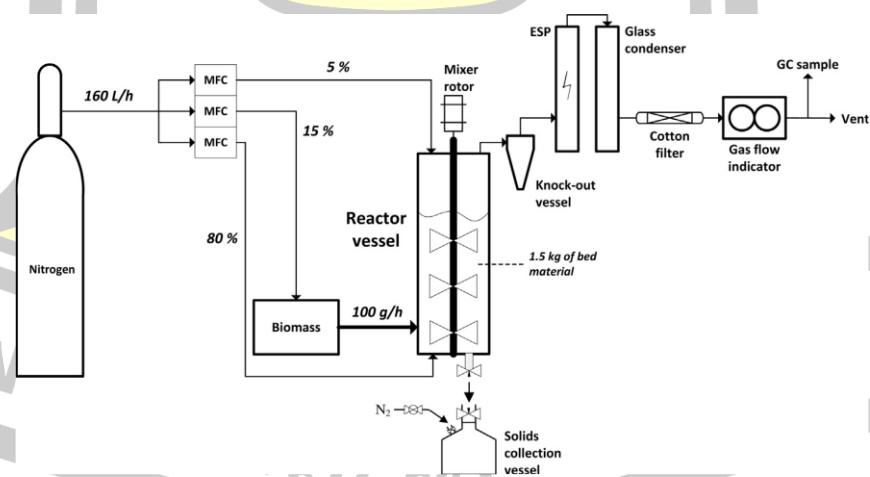
เครื่องปฏิกรณ์เร่งปฏิกิริยาชนิดฟลูอิดไคซ์เบด (catalytic fluidised-bed reactor) เป็นเครื่องปฏิกรณ์เร่งปฏิกิริยาที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นตัวถ่ายโอนความร้อนที่มีอนุภาคเหมาะสมต่อการลอยตัวด้วยแก๊สฟลูอิดไคซ์ดังภาพประกอบ 2.18 [51] เครื่องปฏิกรณ์ชนิดนี้มีลักษณะเป็นทรงกระบอกภายในบรรจุตัวเร่งปฏิกิริยาโดยมีวัสดุกันที่มีลักษณะเป็นตาข่าย เมื่อบรรจุตัวเร่งปฏิกิริยาเหนือวัสดุกัน จะทำการปล่อยแก๊สฟลูอิดไคซ์มาจากส่วนล่างของเครื่องปฏิกรณ์ แก๊สฟลูอิดไคซ์ทำหน้าที่ในการทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาเกิดการลอยตัว เมื่อชีวมวลถูกป้อนเข้าไปยังเครื่องปฏิกรณ์ทำให้อนุภาคชีวมวลเกิดการแลกเปลี่ยนความร้อนกับอนุภาคตัวเร่งปฏิกิริยาทำให้ได้ไพโรไลซิสที่ผ่านการเร่งปฏิกิริยาและถ่านชาร์ ซึ่งไพโรไลซิสถูกพาไปยังระบบควบแน่นเพื่อควบแน่นกลายเป็นไบโอออยล์ต่อไป



ภาพประกอบ 2.18 เครื่องปฏิกรณ์เร่งปฏิกิริยาชนิดฟลูอิดไชเบด

2.4.4.2 เครื่องปฏิกรณ์เร่งปฏิกิริยาชนิดใบกวน

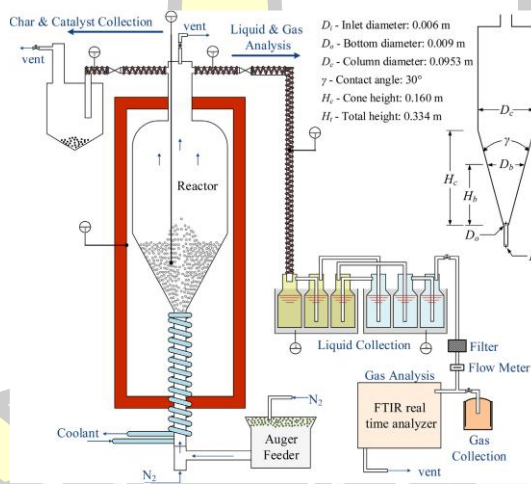
เครื่องปฏิกรณ์เร่งปฏิกิริยาชนิดใบกวน (catalytic stirred-bed reactor) คือเครื่องปฏิกรณ์ที่มีลักษณะเป็นทรงกระบอกที่มีชุดใบพัดกวนเพื่อเพิ่มเนื้อที่ของการเกิดปฏิกิริยาด้วยหลักการผสมและคลุกเคล้าดังภาพประกอบ 2.19 [52] หลักการทำงานของเครื่องปฏิกรณ์ชนิดนี้เริ่มแรกทำการบรรจุตัวเร่งปฏิกิริยาภายในแล้วจึงเปิดชุดใบกวน ซึ่งดำเนินการร่วมกับการให้ความร้อนบริเวณรอบนอกของเครื่องปฏิกรณ์ เมื่อถึงอุณหภูมิที่ต้องการจึงทำการป้อนชีวมวล ชีวมวลที่ถูกป้อนเข้าเครื่องปฏิกรณ์เกิดการเร่งปฏิกิริยาไพโรไลซิสทำให้ได้ไอไพโรไลซิสแล้วจึงควบแน่นกลายเป็นไบโอออยล์ต่อไป



ภาพประกอบ 2.19 เครื่องปฏิกรณ์เร่งปฏิกิริยาชนิดใบกวน

2.4.4.3 เครื่องปฏิกรณ์เร่งปฏิกิริยาชนิดพุ่งชน

เครื่องปฏิกรณ์เร่งปฏิกิริยาชนิดพุ่งชน (catalytic spouted-bed reactor) คือเครื่องปฏิกรณ์ที่สามารถทำให้อนุภาคของตัวเร่งปฏิกิริยาและชีวมวลเกิดการแลกเปลี่ยนความร้อนด้วยการพุ่งชนกันดังภาพประกอบ 2.20 [53] เครื่องปฏิกรณ์เร่งปฏิกิริยาชนิดนี้มีลักษณะเป็นทรงกระบอกในช่วงบน ทรงกรวยในช่วงกลาง และมีลักษณะเป็นท่อในช่วงล่าง ซึ่งทั้งสามช่วงเชื่อมติดกันทำให้อนุภาคของของแข็งสามารถไหลผ่านถึงกันได้ เครื่องปฏิกรณ์ชนิดนี้ดำเนินการทดลองโดยการบรรจุตัวเร่งปฏิกิริยาภายในช่วงกลาง จากนั้นทำการปล่อยแก๊สฟลูอิดไฮโดรเจนเข้าไปในตำแหน่งล่างของเครื่องปฏิกรณ์ แก๊สฟลูอิดไฮโดรเจนที่ใช้ในเครื่องปฏิกรณ์ชนิดนี้มีหน้าที่ทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาเกิดการลอยตัวที่บริเวณกึ่งกลางของตัวเร่งปฏิกิริยา เมื่อทำการเพิ่มความร้อนแก่เครื่องปฏิกรณ์จนถึงอุณหภูมิที่ต้องการแล้วจึงทำการป้อนชีวมวลที่บริเวณล่างของเครื่องปฏิกรณ์โดยมีแก๊สฟลูอิดไฮโดรเจนเป็นแก๊สพา อัตราการไหลของแก๊สฟลูอิดไฮโดรเจนที่ใช้มีปริมาณมากพอที่จะทำให้เกิดการพุ่งชนระหว่างชีวมวลและตัวเร่งปฏิกิริยา เมื่อชีวมวลเกิดการพุ่งชนจนแตกตัวประกอบกับได้รับความร้อนจากตัวเร่งปฏิกิริยา จึงทำให้เกิดการเร่งปฏิกิริยาไพโรไลซิสกลายเป็นไฮโดรคาร์บอนแล้วจึงควบแน่นกลายเป็นไบโอออยล์ต่อไป



ภาพประกอบ 2.20 เครื่องปฏิกรณ์เร่งปฏิกิริยาชนิดพุ่งชน

การไพโรไลซิสโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาจากเครื่องปฏิกรณ์เร่งปฏิกิริยาในแหล่งกำเนิดเป็นที่ยอมรับอย่างแพร่หลายในระดับงานวิจัย ซึ่งมีงานวิจัยส่วนหนึ่งทำการวิเคราะห์ปริมาณออกซิเจนในไบโอออยล์ที่ได้จากกระบวนการ ปริมาณผลได้และปริมาณออกซิเจนในไบโอออยล์ที่ผลิตโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาและไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาจากเครื่องปฏิกรณ์เร่งปฏิกิริยาในแหล่งกำเนิดแสดงดังตาราง 2.3

ตาราง 2.3 ปริมาณออกซิเจนในไบโอออยล์จากเครื่องปฏิกรณ์เร่งปฏิกิริยาในแหล่งกำเนิด

ชีวมวล		ตัวเร่งปฏิกิริยา	ไบโอออยล์		อ้างอิง
ชนิด	ปริมาณออกซิเจน (ร้อยละ)		ปริมาณผลได้ (ร้อยละโดยน้ำหนัก)	ปริมาณออกซิเจน (ร้อยละ)	
Hybrid poplar wood	43.57	FCC	20	26.5	Mante 2014 [54]
		75% FCC & 25% ZSM-5	20	26.1	
		50% FCC & 50% ZSM-5	24	25.91	
		25% FCC & 75% ZSM-5	25	25.69	
		ZSM-5	28	26.76	
Palm kernel shell	45.98	No catalyst	23.05	34.6	Kim et al 2014 [22]
		ZSM-5 (485°C)	14.43	19.92	
		ZSM-5 (400°C)	23.22	21.41	
		Ecat (485°C)	11.69	14.5	
		Ecat (400°C)	15.23	19.39	
Rice husk	54.56	No catalyst	50.6	32.81	Meesuk et al 2012 [55]
		Ni/LY	39.98	21.5	
Rice husk	54.56	No catalyst	47.06	-	Meesuk et al 2011 [56]
		Ni/LY char 0%	37	32.9	
		Ni/LY char 5%	34	30.2	
		Ni/LY char 25%	28	29.5	
		Ni/LY char 50%	21	26.2	
		Ni/LY char 75%	12	20.7	
White Oak Wood	40.93	No catalyst	54	33.79	Mullen et al 2011 [57]
		CaY	17	17.9	
		Catalyst M	11	17	
		Catalyst M, 350 g cycles	13.5	25.83	

ตาราง 2.3 ปริมาณออกซิเจนในไบโอออยล์จากเครื่องปฏิกรณ์เร่งปฏิกิริยาในแหล่งกำเนิด

ชีวมวล		ตัวเร่งปฏิกิริยา	ไบโอออยล์		อ้างอิง
ชนิด	ปริมาณออกซิเจน (ร้อยละ)		ปริมาณผลได้ (ร้อยละโดยน้ำหนัก)	ปริมาณออกซิเจน (ร้อยละ)	
		Catalyst M, 175 g cycles	8.5	16.08	
Sugarcane bagasse	47.37	No catalyst	60.45	40.76	Patel et al 2013 [51]
		Mo ₂ C 12%	49.45	44.03	
		Mo ₂ C 25%	43.33	47.98	
		Mo ₂ C 50%	39.3	43.81	
Corncob	43.68	No catalyst	33.9	40.28	Zhang et al 2009 [58]
		HZSM-5	13.7	14.69	
Corncob	43.68	No catalyst	32.4	40.08	Zhang et al 2009 [59]
		10% fresh FCC	-	16.01	
		20% spent FCC	22	17.58	
Hybrid Poplar	44.07	No catalyst	63.3	32.94	Agblevor et al 2010 [60]
		HZSM-5	33.6	21.85	
Pine	43.5	HZSM-5/Clay	15.1	21.4	Lisa et al 2015 [61]
		HZSM-5/SiO ₂	16.4	23.5	
Red oak	43.6	No catalyst	29.4	35.3	Choi et al 2015 [62]
		Low MgO	28.5	36.1	
		High MgO	28.5	38.5	
		Fresh Al ₂ O ₃	22.3	30.7	
		Regenerated Al ₂ O ₃	25.1	32.8	
		Silica alumina	19.8	38	
		Acid-infused red oak	11.1	38.9	
Scots pine (Pinus)	43.4	No catalyst	66	48	Nokkosmaki et al 2000 [63]
		SiC	61	50	

ตาราง 2.3 ปริมาณออกซิเจนในไบโอออยล์จากเครื่องปฏิกรณ์เร่งปฏิกิริยาในแหล่งกำเนิด

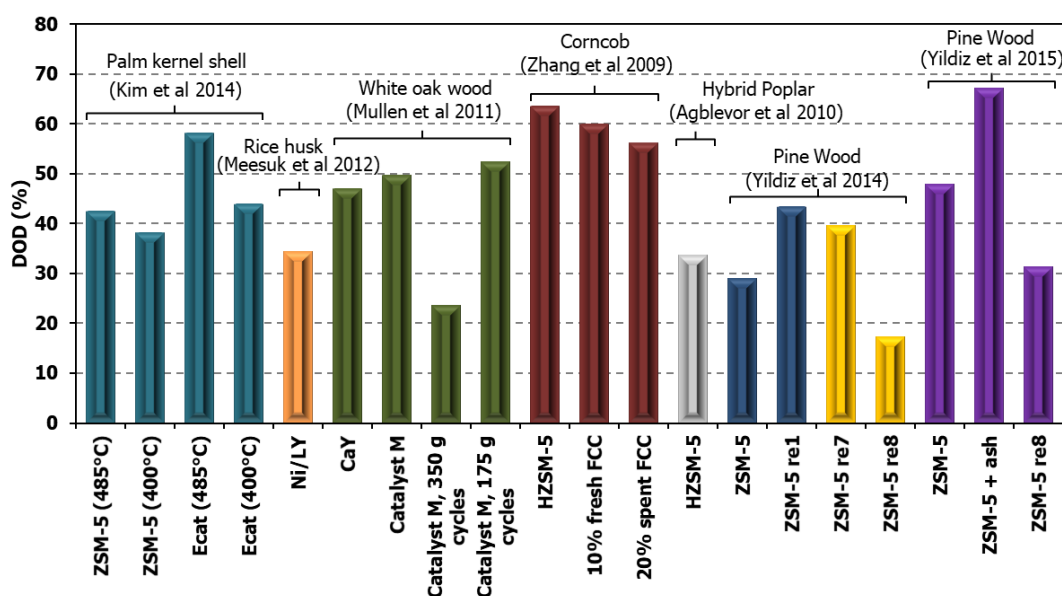
ชีวมวล		ตัวเร่งปฏิกิริยา	ไบโอออยล์		อ้างอิง
ชนิด	ปริมาณออกซิเจน (ร้อยละ)		ปริมาณผลได้ (ร้อยละโดยน้ำหนัก)	ปริมาณออกซิเจน (ร้อยละ)	
sylvestris)		ZnO	57	51	
Pine	43.5	No catalyst	66.9	47.1	Lisa et al 2016 [64]
		Nexceris and had clay	17.3	19.5	
		ZSM-5	16.9	21.2	
Pine Wood	46.4	No catalyst	33.2	34.1	Yildiz et al 2014 [65]
		ZSM-5	20.4	24.2	
		ZSM-5 re1	15.8	19.3	
		ZSM-5 re7	17.7	20.6	
		ZSM-5 re8	21.8	28.2	
Pine Wood	46.4	No catalyst	34	34.2	Yildiz et al 2015 [52]
		Non-catalyst + ash*	33	33.4	
		ZSM-5	21	17.8	
		ZSM-5 re0 + ash**	18	11.2	
		ZSM-5 re8	22	23.5	

* ตัวกลางถ่ายโอนความร้อนคือทรายผสมเถ้า (ประมาณ 3 กรัม)

** ตัวกลางถ่ายโอนความร้อนคือตัวเร่งปฏิกิริยา ZSM-5 ผสมเถ้า (ประมาณ 3 กรัม)

การไพโรไลซิสโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาจากเครื่องปฏิกรณ์เร่งปฏิกิริยาในแหล่งกำเนิดสามารถทำให้ปริมาณออกซิเจนในไบโอออยล์ลดลงได้ ระดับการลดออกซิเจนจากการใช้เครื่องปฏิกรณ์เร่งปฏิกิริยาในแหล่งกำเนิดแสดงดังภาพประกอบ 2.21 [22, 52, 55, 57-60, 65] เมื่อเปรียบเทียบปริมาณออกซิเจนในชีวมวล พบว่าการไพโรไลซิสโดยไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาส่งผลให้ปริมาณออกซิเจนในไบโอออยล์ลดลงร้อยละ 3.40-12.3 แต่หากพิจารณาการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาส่วนใหญ่สามารถลดปริมาณออกซิเจนได้มากกว่าถึงร้อยละ 3.34-35.2 ปริมาณออกซิเจนที่ลดลงมีความแตกต่างกันเนื่องจากชนิดของชีวมวลและตัวเร่งปฏิกิริยามีความแตกต่างกัน การใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา

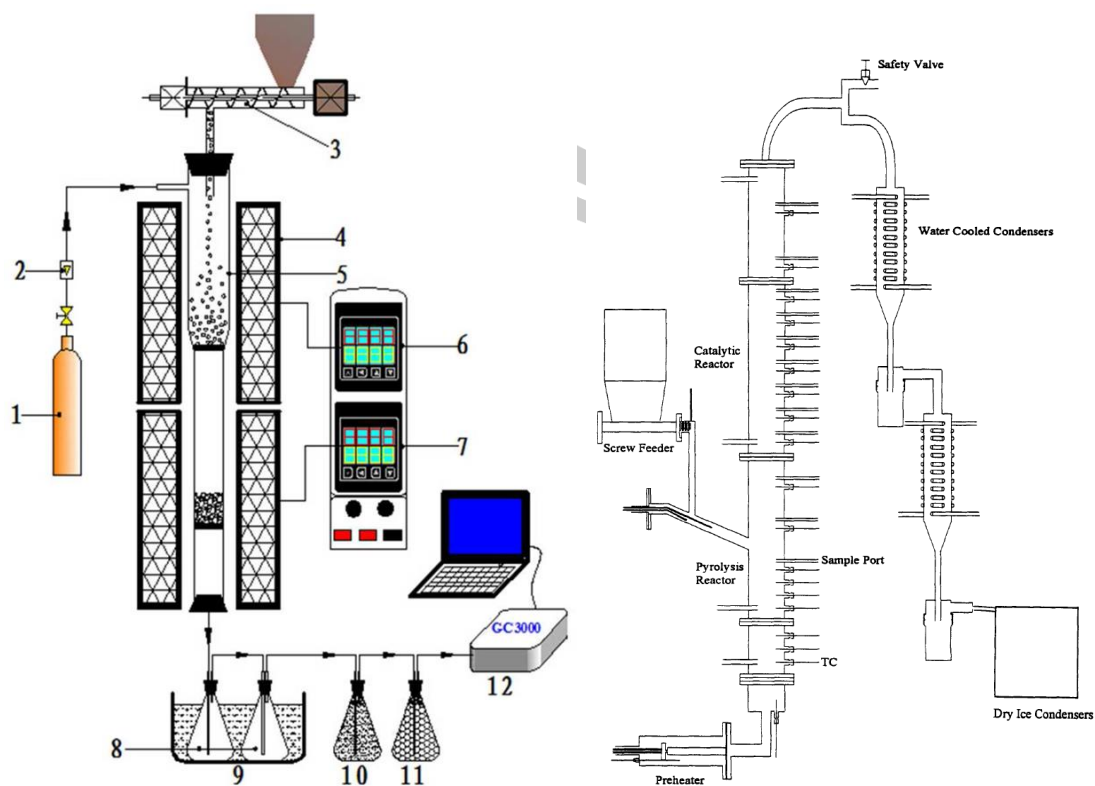
ZSM-5 ในการผลิตไบโอออยล์จากชีวมวล 4 ชนิด ได้แก่ Corncob Hybrid poplar Palm kernel shell และ Pine wood สามารถลดปริมาณออกซิเจนสูงที่สุดได้ร้อยละ 22.22-35.2 เมื่อพิจารณาปริมาณออกซิเจนในชีวมวลดังกล่าวพบว่ามีปริมาณออกซิเจนใกล้เคียงกันคือร้อยละ 43.68-46.4 ดังนั้นปริมาณออกซิเจนลดลงที่ไม่เท่ากันจากการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา ZSM-5 อาจเกิดจากผลกระทบของตัวแปรในกระบวนการผลิตอื่น ๆ เช่นอุณหภูมิการเร่งปฏิกิริยา อัตราส่วนตัวเร่งปฏิกิริยาต่อชีวมวล และความเร็วปฏิกิริยา



ภาพประกอบ 2.21 ระดับการลดออกซิเจนจากการใช้เครื่องปฏิกรณ์เร่งปฏิกิริยาในแหล่งกำเนิด

2.4.5 เครื่องปฏิกรณ์เร่งปฏิกิริยานอกแหล่งกำเนิด

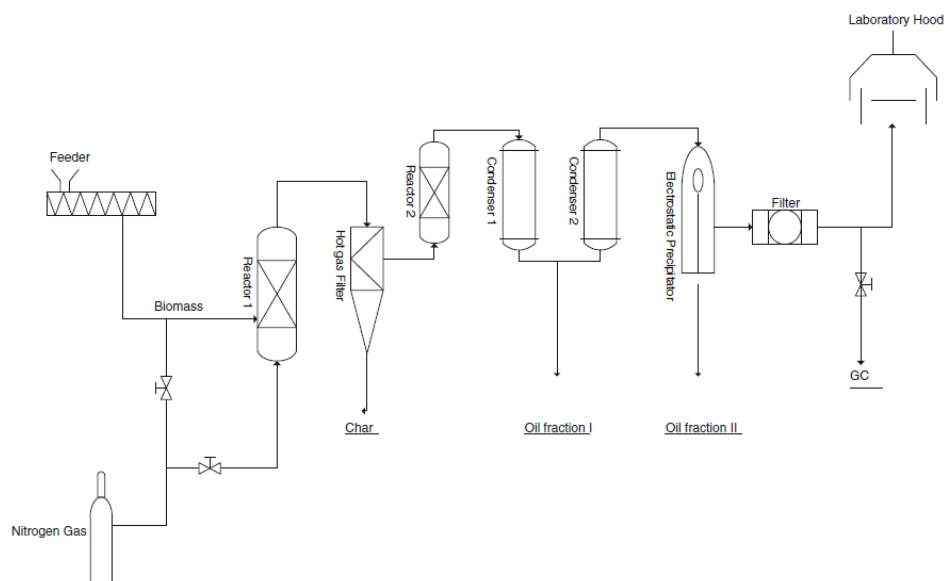
เครื่องปฏิกรณ์เร่งปฏิกิริยานอกแหล่งกำเนิด (ex-situ หรือ vapour catalytic reactor) เป็นเครื่องปฏิกรณ์ที่เร่งปฏิกิริยาเฉพาะไอไพโรไลซิสเท่านั้น โดยเครื่องปฏิกรณ์ชนิดนี้อาจติดตั้งแยกจากเครื่องปฏิกรณ์ไพโรไลซิสหรือติดตั้งรวมเข้ากับเครื่องปฏิกรณ์ไพโรไลซิส เครื่องปฏิกรณ์เร่งปฏิกิริยานอกแหล่งกำเนิดที่ติดตั้งรวมเข้ากับเครื่องปฏิกรณ์ไพโรไลซิสมีหลักการทำงานโดยชีวมวลถูกป้อนเข้าเครื่องปฏิกรณ์ไพโรไลซิสที่ไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา จากนั้นเมื่อชีวมวลถูกแปรสภาพด้วยกระบวนการไพโรไลซิสแบบเร็ว ไอไพโรไลซิสและแก๊สถูกส่งผ่านไปยังบริเวณเร่งปฏิกิริยาภายในเครื่องปฏิกรณ์เดียวกัน โดยที่ถ่านชาร์ยังคงถูกกักเก็บไว้ในเครื่องปฏิกรณ์ เครื่องปฏิกรณ์ชนิดนี้จึงไม่มีระบบกักเก็บถ่านชาร์ดังภาพประกอบ 2.22 [18, 66]



ภาพประกอบ 2.22 เครื่องปฏิกรณ์เร่งปฏิกิริยานอกแหล่งกำเนิดที่ไม่มีระบบกักเก็บถ่านชาร์

เครื่องปฏิกรณ์เร่งปฏิกิริยานอกแหล่งกำเนิดที่มีระบบกักเก็บถ่านชาร์แสดงดังภาพประกอบ 2.23 [23] ซึ่งชุดอุปกรณ์มีการใช้เครื่องปฏิกรณ์ไพโรไลซิสและเครื่องเร่งปฏิกิริยามาต่อกัน โดยตำแหน่งที่เชื่อมต่อเครื่องเร่งปฏิกิริยาคือหลังจากชุดดักจับถ่านชาร์และก่อนชุดควบแน่น หลักการทำงานของระบบเร่งปฏิกิริยานี้ เริ่มต้นจากการป้อนชีวมวลเข้าสู่เครื่องปฏิกรณ์ไพโรไลซิสที่ไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา ทำให้ชีวมวลกลายเป็นไอไพโรไลซิส ถ่านชาร์ และแก๊ส ซึ่งถ่านชาร์ที่ได้ถูกแยกออกจากผลิตภัณฑ์ที่เหลือโดยชุดกักเก็บถ่านชาร์ที่ต่อถัดจากเครื่องปฏิกรณ์ไพโรไลซิส ไอไพโรไลซิสและแก๊สถูกพาไปยังเครื่องปฏิกรณ์เร่งปฏิกิริยา จากนั้นจึงถูกส่งไปยังชุดควบแน่นเพื่อทำให้ไอไพโรไลซิสกลายเป็นไบโอออยล์ต่อไป

พหุ ประถมศึกษา



ภาพประกอบ 2.23 เครื่องปฏิกรณ์เร่งปฏิกิริยานอกแหล่งกำเนิดที่มีระบบกักเก็บถ่านชาร์

งานวิจัยที่ผ่านมาได้ทำการศึกษาการผลิตไบโอออยล์โดยใช้เครื่องปฏิกรณ์เร่งปฏิกิริยานอกแหล่งกำเนิด ส่วนหนึ่งของการวิจัยมีการวิเคราะห์ปริมาณออกซิเจนในไบโอออยล์ที่ได้จากกระบวนการ ซึ่งปริมาณผลได้และปริมาณออกซิเจนในไบโอออยล์ที่ผลิตโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาและไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาจากเครื่องปฏิกรณ์เร่งปฏิกิริยานอกแหล่งกำเนิดแสดงดังตาราง 2.4

ตาราง 2.4 ปริมาณออกซิเจนในไบโอออยล์จากเครื่องปฏิกรณ์เร่งปฏิกิริยานอกแหล่งกำเนิด

ชีวมวล		ไบโอออยล์			อ้างอิง
ชนิด	ปริมาณออกซิเจน (ร้อยละ)	ตัวเร่งปฏิกิริยา	ปริมาณผลได้ (ร้อยละโดยน้ำหนัก)	ปริมาณออกซิเจน (ร้อยละ)	
Pine	43.5	No catalyst	66.9	47.1	Lisa et al 2016 [64]
		SiO ₂ /ZSM-5	14.1	18.3	
Eucalyptus woodchips	42.71	No catalyst	42.2	39	Fermoso et al 2016 [67]
		PI-ZSM-5	27.5	30.9	
		MgO/PI-ZSM-5	28.9	32.1	
		ZnO/PI-ZSM-5	24.1	26.6	
		L-ZSM-5	26.6	29.6	
		MgO/L-ZSM-5	30.2	33.5	
		ZnO/L-ZSM-5	27.1	30.3	

ตาราง 2.4 ปริมาณออกซิเจนในไบโอออยล์จากเครื่องปฏิกรณ์เร่งปฏิกิริยานอกแหล่งกำเนิด

ชีวมวล		ตัวเร่งปฏิกิริยา	ไบโอออยล์		อ้างอิง
ชนิด	ปริมาณออกซิเจน (ร้อยละ)		ปริมาณผลได้ (ร้อยละโดยน้ำหนัก)	ปริมาณออกซิเจน (ร้อยละ)	
Palm kernel shell	44.22	No catalyst	49.8	75.83	Asadieraghi et al 2015 [68]
		H-ZSM-5 ^a	32.6	58.9	
		(Ga 1%/HZSM-5) ^b	35.8	66.4	
		(Ga 5%/HZSM-5) ^b	39.2	71.1	
		(Cu(5%)/SiO ₂) ^c	42.6	66.1	
		H-ZSM-5 ^a + (Ga 1%/HZSM-5) ^b	30.7	49.1	
		H-ZSM-5 ^a + (Ga 5%/HZSM-5) ^b	31.8	53.9	
		H-ZSM-5 ^a + (Ga 5%/HZSM-5) ^b + (Cu(5%)/SiO ₂) ^c	31.2	51.1	
		H-ZSM-5 ^a + (Ga 1%/HZSM-5) ^b + (Cu(5%)/SiO ₂) ^c	29.3	47.7	
Chlorella	30.1	No catalyst	53.9	25.69	Campanella & Harold 2012 [69]
		H-ZSM-5	50	19.41	
		Fe-ZSM-5	43.1	23.58	
		Cu-ZSM-5	46.9	23.07	
		Ni-ZSM-5	45.1	21.39	
Hybrid poplar	44.07	No catalyst	51	32.94	Mante & Agblevor 2011 [23]
		ZSM-5	11.9	13.76	
Pine wood	42.5	No catalyst	41.7	41.3	Aho et al 2011 [70]
		H-Beta-25 0.13	37.5	40	
		H-Beta-25 0.25	29.8	37.8	
		H-Beta-25 0.50	20.8	36.5	

ตาราง 2.4 ปริมาณออกซิเจนในไบโอออยล์จากเครื่องปฏิกรณ์เร่งปฏิกิริยานอกแหล่งกำเนิด

ชีวมวล		ตัวเร่งปฏิกิริยา	ไบโอออยล์		อ้างอิง
ชนิด	ปริมาณออกซิเจน (ร้อยละ)		ปริมาณผลได้ (ร้อยละโดยน้ำหนัก)	ปริมาณออกซิเจน (ร้อยละ)	
		H-Beta-25 0.99	10.5	32.2	
Sawdust	49.72	No catalyst	63.4	47.29	Li et al 2008 [71]
		HZSM-5	46.5	32.47	
Mixed wood	44.6	No catalyst	40.4	33.5	Williams & Horne 1995 [18]
		Fresh ZSM-5	5.5	4.7	
		1R ZSM-5	5.5	9.1	
		3R ZSM-5	5.8	14.7	
		5R ZSM-5	5.7	15.4	
Mixed wood	46.64	No catalyst	40.41	33.5	Williams & Horne 1995 [19]
		H-ZSM-5	6.01	5.5	
		Na-ZSM-5	5.47	4.6	
		Y-zeolite	1.13	8.4	
		Alumina	3.12	9.2	
		Stainless steel	11.8	46.4	
		catalyst B ex situ	14.1	18.3	

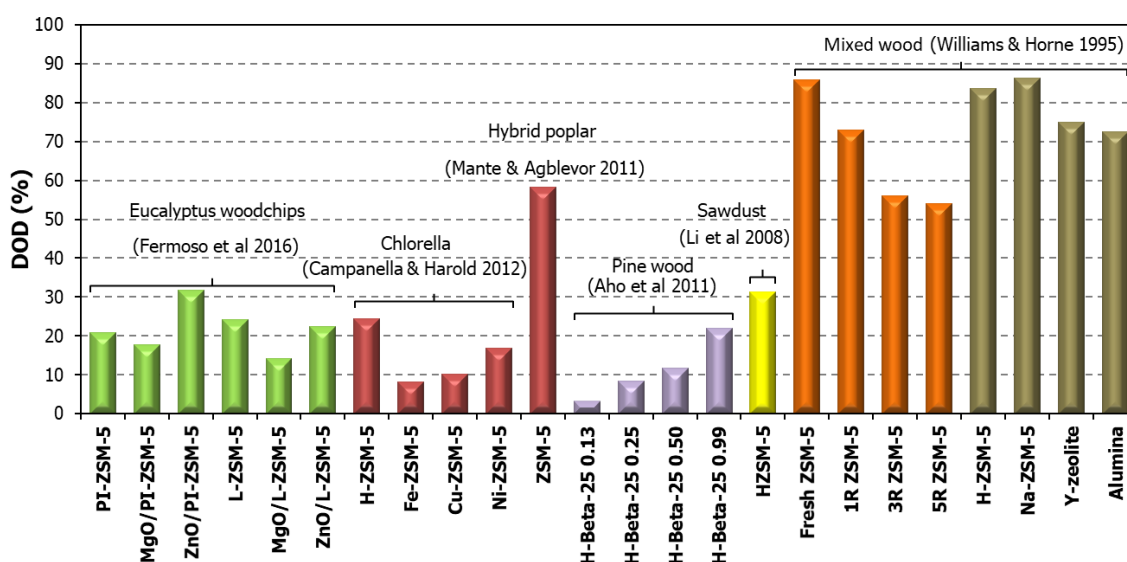
^a First zone of the catalytic multi-zone reactor.

^b Second zone of the catalytic multi-zone reactor.

^c Third zone of the catalytic multi-zone reactor.

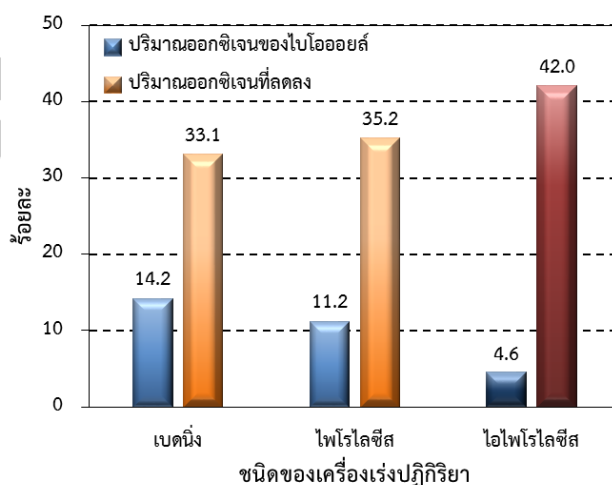
การไพโรไลซิสโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาจากเครื่องปฏิกรณ์เร่งปฏิกิริยานอกแหล่งกำเนิดสามารถทำให้ปริมาณออกซิเจนในไบโอออยล์ลดลงได้เช่นเดียวกับการใช้เครื่องปฏิกรณ์ชนิดอื่น ระดับการลดออกซิเจนจากการใช้เครื่องปฏิกรณ์เร่งปฏิกิริยานอกแหล่งกำเนิดแสดงดังภาพประกอบ 2.24 [18, 19, 23, 67, 69-71] ปัจจัยที่ส่งผลให้ปริมาณออกซิเจนที่ลดลงอาจขึ้นอยู่กับชนิดของชีวมวล การใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา ZSM-5 ในการลดปริมาณออกซิเจนจากชีวมวลชนิดต่าง ๆ ของงานวิจัยที่ผ่านมา พบว่าปริมาณออกซิเจนของชีวมวลที่ใช้ศึกษาในเครื่องปฏิกรณ์เร่งปฏิกิริยานอกแหล่งกำเนิดมีค่าระหว่าง 30.1-49.72 wt% ชีวมวลที่มีปริมาณออกซิเจนน้อยที่สุดคือ Chlorella โดยเมื่อนำชีวมวล

มาผลิตไบโอออยล์ทำให้ปริมาณออกซิเจนในไบโอออยล์ลดลงร้อยละ 10.69 ส่งผลให้ระดับการลดออกซิเจนมีค่า 24.4 % แต่เมื่อนำชีวมวลที่มีปริมาณออกซิเจนมากที่สุด 49.7 wt% คือ Sawdust กลับส่งผลให้ระดับการลดออกซิเจนมีเพียง 31.3 % ระดับการลดออกซิเจนที่สูงที่สุด 86.0 % มาจากการใช้ชีวมวล Mixed wood เป็นที่มีปริมาณออกซิเจน 46.64 wt% วัตถุประสงค์ ดังนั้นหากพิจารณาปริมาณออกซิเจนในชีวมวลและไบโอออยล์ที่ผลิตได้แล้ว แสดงให้เห็นว่าการปริมาณออกซิเจนที่ลดลงของไบโอออยล์ไม่มีความสัมพันธ์กับปริมาณออกซิเจนของชีวมวล โดยระดับการลดออกซิเจนในไบโอออยล์ขึ้นอยู่กับสถานะของกระบวนการผลิตไบโอออยล์ที่ต่างกัน



ภาพประกอบ 2.24 ระดับการลดออกซิเจนจากการใช้เครื่องปฏิกรณ์เร่งปฏิกิริยานอกแหล่งกำเนิด การไพโรไลซิสชีวมวลโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาในเครื่องปฏิกรณ์ลักษณะต่าง ๆ ทำให้ไบโอออยล์ที่ผลิตได้มีปริมาณออกซิเจนลดลงเมื่อเทียบกับการผลิตที่ไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา โดยชนิดของเครื่องปฏิกรณ์เร่งปฏิกิริยาที่แตกต่างกันส่งผลให้ปริมาณออกซิเจนในไบโอออยล์มีความแตกต่างกัน ภาพประกอบ 2.25 แสดงการเปรียบเทียบปริมาณออกซิเจนในไบโอออยล์เมื่อใช้เครื่องปฏิกรณ์เร่งปฏิกิริยาชนิดเบตนิ่ง ในแหล่งกำเนิด และนอกแหล่งกำเนิด [19, 44, 52] ไบโอออยล์ที่ผลิตได้มาจากการใช้งานตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดเดียวกันคือตัวเร่งปฏิกิริยา ZSM-5 การใช้งานตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดเบตนิ่งสามารถลดปริมาณออกซิเจนลงเหลือร้อยละ 14.21 ซึ่งมีปริมาณที่ใกล้เคียงกับการใช้งานตัวเร่งปฏิกิริยาในแหล่งกำเนิดที่มีอยู่ร้อยละ 11.2 ในขณะเดียวกัน การใช้งานเครื่องปฏิกรณ์เร่งปฏิกิริยานอกแหล่งกำเนิดสามารถลดปริมาณออกซิเจนลงได้มากที่สุด โดยมีปริมาณออกซิเจนร้อยละ 4.6 ปริมาณออกซิเจนของชีวมวลเริ่มต้นของการใช้เครื่องเร่งปฏิกิริยาทั้งสามชนิดมีปริมาณใกล้เคียงกันที่

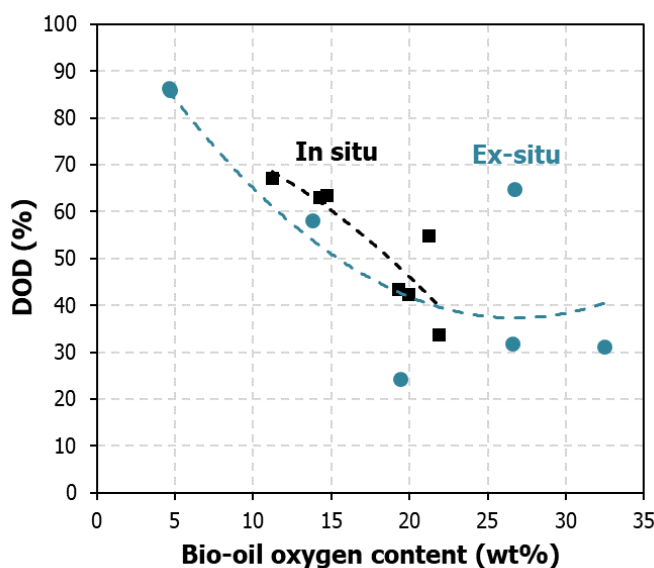
ร้อยละ 46.4-47.3 ซึ่งหากพิจารณาผลต่างระหว่างปริมาณออกซิเจนของชีวมวลและไบโอออยล์ พบว่าปริมาณออกซิเจนที่ลดลงมากที่สุดส่งผลให้ปริมาณออกซิเจนในไบโอออยล์มีน้อยที่สุดเช่นกัน



ภาพประกอบ 2.25 ปริมาณออกซิเจนในไบโอออยล์

ปริมาณผลได้ของไบโอออยล์ที่ผลิตจากการใช้เครื่องปฏิกรณ์เร่งปฏิกิริยาชนิดต่าง ๆ แสดงดังตาราง 2.2 ตาราง 2.3 และ ตาราง 2.4 ปริมาณผลได้ของไบโอออยล์มีความแตกต่างกันตาม ชนิดของเครื่องปฏิกรณ์เร่งปฏิกิริยา ตัวเร่งปฏิกิริยา และชีวมวล เมื่อพิจารณาปริมาณออกซิเจนในไบโอออยล์ที่ผลิตได้จากเครื่องปฏิกรณ์ชนิดต่าง ๆ พบว่าไบโอออยล์ที่ผลิตจากเครื่องปฏิกรณ์เร่งปฏิกิริยาในแหล่งกำเนิดและนอกแหล่งกำเนิดมีระดับการลดออกซิเจนสูงขึ้นส่งผลให้ปริมาณออกซิเจนต่ำ ในขณะเดียวกัน หากระดับการลดออกซิเจนของไบโอออยล์มีแนวโน้มลดลงทำให้ปริมาณออกซิเจนมีสูงขึ้นเช่นกัน ระดับการลดออกซิเจนและปริมาณออกซิเจนในไบโอออยล์จากการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา ZSM-5 แสดงดังภาพประกอบ 2.26 [18, 19, 22, 23, 52, 54, 58, 60, 61, 64, 65, 67-69, 71]

พหุ ประถมศึกษา

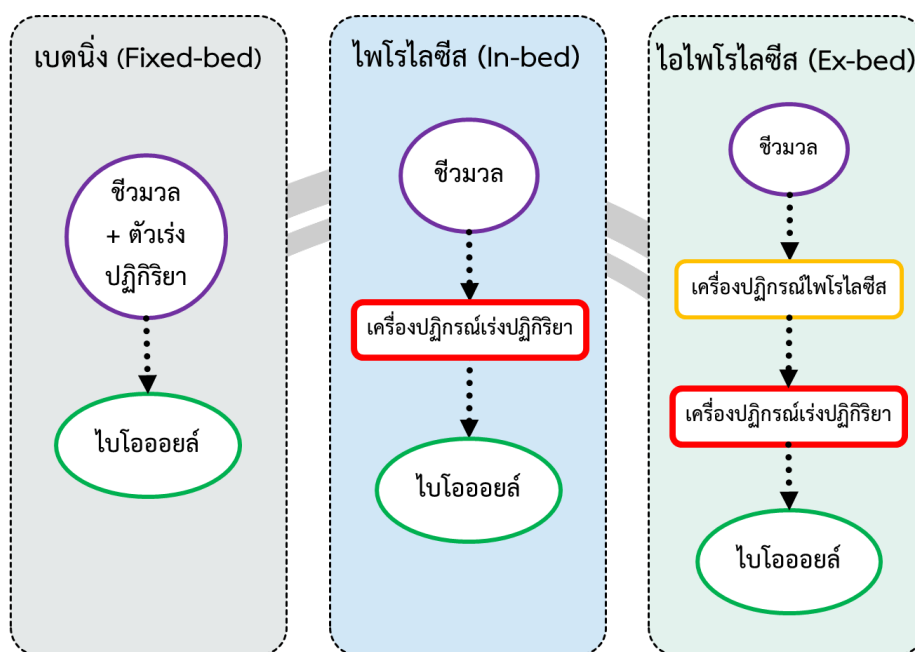


ภาพประกอบ 2.26 ระดับการลดออกซิเจนและปริมาณออกซิเจนในไบโอออยล์จากการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา ZSM-5

2.5 สถานะของการเร่งปฏิกิริยาด้วย ZSM-5 ในกระบวนการไพโรไลซิสแบบเร็ว

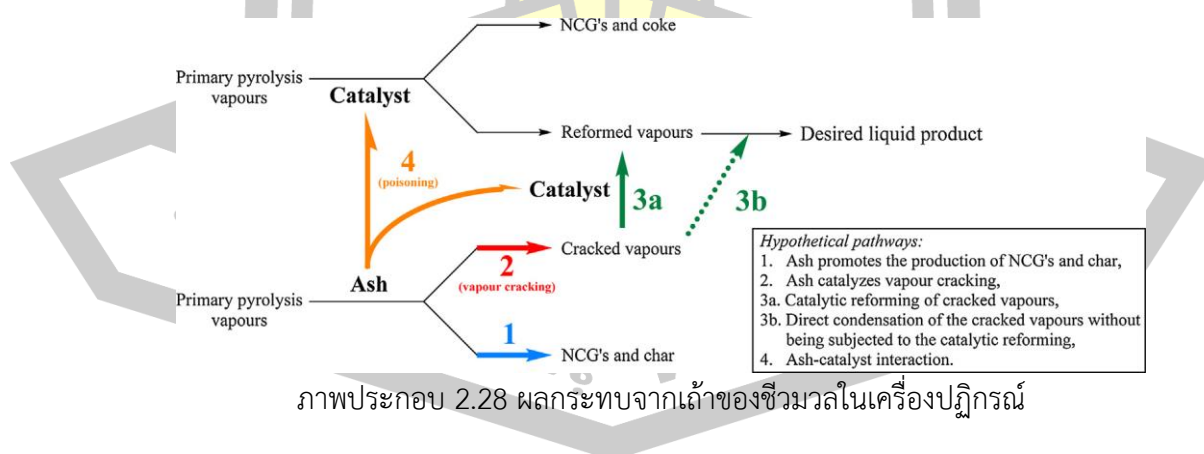
2.5.1 ตำแหน่งการใช้งานเร่งปฏิกิริยา

ตำแหน่งการใช้งานตัวเร่งปฏิกิริยา คือตำแหน่งที่บรรจุตัวเร่งปฏิกิริยาเพื่อทำให้พื้นที่นั้นเป็นบริเวณการเร่งปฏิกิริยา เช่น การใช้เป็นตัวกลางถ่ายโอนความร้อน การใช้สำหรับเร่งปฏิกิริยาเฉพาะไฮโดรไลซิส หรือการผสมกับชีวมวลก่อนป้อนเข้าเครื่องปฏิกรณ์ ลักษณะการใช้งานตัวเร่งปฏิกิริยามีความหลากหลายขึ้นอยู่กับชนิดของเครื่องปฏิกรณ์ที่ทำการศึกษาค้นคว้า การใช้งานตัวเร่งปฏิกิริยา ZSM-5 จากงานวิจัยที่ผ่านมาสามารถแบ่งออกเป็น 2 ลักษณะคือการผสมกับชีวมวล (fixed-bed) การใช้เป็นตัวกลางถ่ายโอนความร้อน (in-bed) และการใช้สำหรับเร่งปฏิกิริยาเฉพาะไฮโดรไลซิส (ex-bed) การใช้งานตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีการผสมรวมกับชีวมวลเป็นการนำชีวมวลและตัวเร่งปฏิกิริยามาบรรจุในเครื่องปฏิกรณ์แล้วทำการให้ความร้อนแก่เครื่องปฏิกรณ์ ไฮโดรไลซิสที่ได้ถูกนำมาควบแน่นกลายเป็นไบโอออยล์ การใช้งานตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นตัวกลางถ่ายโอนความร้อน เป็นการนำตัวเร่งปฏิกิริยามาบรรจุในเครื่องปฏิกรณ์ที่มีความร้อนในอุณหภูมิหนึ่ง จากนั้นทำการป้อนชีวมวลเข้าสู่เครื่องปฏิกรณ์ การใช้งานตัวเร่งปฏิกิริยาเฉพาะไฮโดรไลซิสเป็นการนำไฮโดรไลซิสที่ได้จากเครื่องปฏิกรณ์ที่ไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาในขั้นแรก มาผ่านเครื่องปฏิกรณ์เร่งปฏิกิริยาอีกเครื่องหนึ่ง ความแตกต่างระหว่างการใช้งานตัวเร่งปฏิกิริยาแสดงดังภาพประกอบ 2.27



ภาพประกอบ 2.27 ลักษณะของการใช้งานตัวเร่งปฏิกิริยา

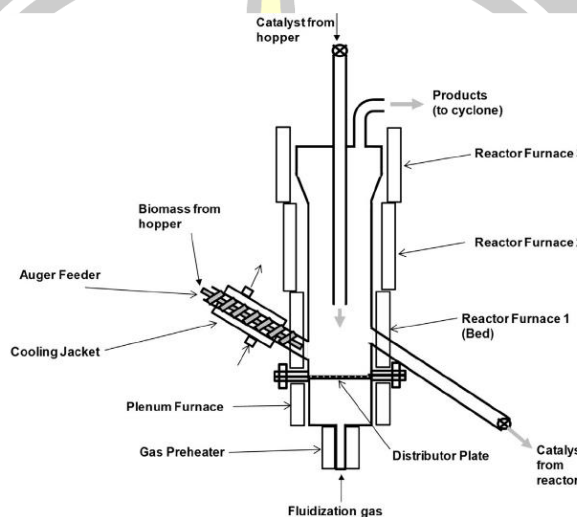
การใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา ZSM-5 เป็นตัวกลางถ่ายโอนความร้อนเป็นการทำงานที่มีความนิยมเพราะง่ายต่อการใช้งาน โดยการใช้งานในลักษณะนี้เป็นการนำตัวเร่งปฏิกิริยามาใช้แทนตัวกลางถ่ายโอนความร้อนทำให้ชีวมวลที่ย่อยสลายเป็นไอฟโรไลซิสเกิดการเร่งปฏิกิริยาทันทีที่สัมผัสกับตัวเร่งปฏิกิริยา อย่างไรก็ตามการใช้งานในลักษณะนี้ก็มีข้อเสียโดยมีการเร่งปฏิกิริยาระหว่างไอฟโรไลซิสและเถ้าจากชีวมวลเกิดขึ้นด้วย ทำให้ไอฟโรไลซิสเกิดการแตกตัวกลายเป็นผลิตภัณฑ์แก๊สที่ไม่สามารถควบแน่นได้เพิ่มสูงขึ้น ผลกระทบจากเถ้าของชีวมวลแสดงดังภาพประกอบ 2.28 [52]



ภาพประกอบ 2.28 ผลกระทบจากเถ้าของชีวมวลในเครื่องปฏิกรณ์

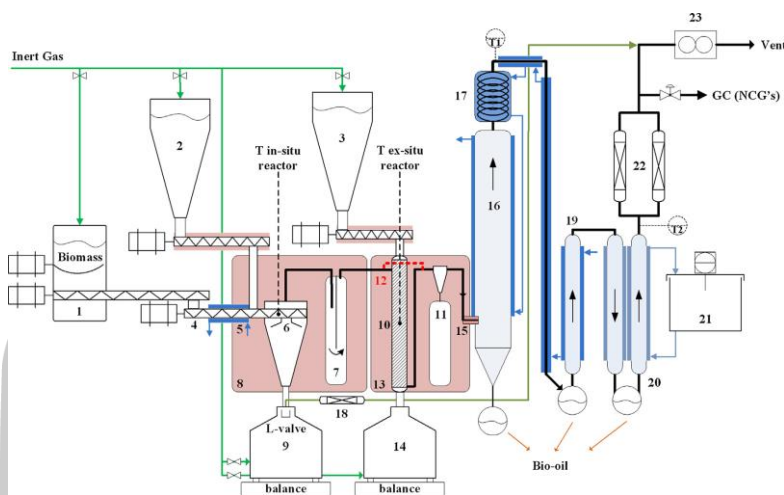
การใช้งานตัวเร่งปฏิกิริยาในกระบวนการผลิตไบโอออยล์มีข้อจำกัดที่สำคัญอย่างหนึ่งคือการเกิดถ่านโค้ก (coke) เคลือบผิวและปิดรูพรุนในตัวเร่งปฏิกิริยา ทำให้อัตราการถ่ายโอนความร้อนสู่

ชีวมวลลดลงและทำให้บริเวณของการเร่งปฏิกิริยาลดลง ดังนั้น Jae และคณะ จึงทำการศึกษาโดยการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา ZSM-5 เป็นตัวกลางถ่ายโอนความร้อนในเครื่องปฏิกรณ์ชนิดฟลูอิดไคซ์เบดเคลื่อนที่ (moving-bed) แสดงดังภาพประกอบ 2.29 [72] ทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เคลือบผิวด้วยถ่านโค้กถูกลำเลียงออกจากเครื่องปฏิกรณ์และถูกแทนที่ด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาใหม่อย่างต่อเนื่อง



ภาพประกอบ 2.29 เครื่องปฏิกรณ์ชนิดฟลูอิดไคซ์เบดเคลื่อนที่

การใช้งานตัวเร่งปฏิกิริยาอีกรูปแบบหนึ่งคือการเร่งปฏิกิริยาเฉพาะไฮโฟโรไลซิส การใช้งานในลักษณะนี้เป็นการนำชีวมวลมาสลายตัวกลายเป็นไฮโฟโรไลซิสแล้วนำไฮที่ได้เข้าสู่บริเวณเร่งปฏิกิริยาอีกครั้งหนึ่ง บริเวณเร่งปฏิกิริยาอาจอยู่ภายในเครื่องปฏิกรณ์ไฮโฟโรไลซิสหรือต่อเข้ากับเครื่องปฏิกรณ์อีกชุดหนึ่งที่เรียกว่าเครื่องเร่งปฏิกิริยาไฮโฟโรไลซิส Yildiz และคณะ [73] ได้ทำการศึกษาโดยการเปรียบเทียบการใช้งานตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งสองลักษณะดังกล่าวด้วยเครื่องปฏิกรณ์ชนิดสกรูติดตั้งร่วมกับการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดเบดเคลื่อนที่ดังภาพประกอบ 2.30 [73] พบว่าการใช้งานตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นตัวกลางถ่ายโอนความร้อนมีปริมาณผลได้ของไบโอออยล์ออกแกนิค 29.7 wt% ซึ่งมีค่าใกล้เคียงกับการใช้งานโดยการเร่งปฏิกิริยาเฉพาะไฮโฟโรไลซิสที่มีปริมาณผลได้ 29.9 wt% แต่กลุ่มสารแอโรแมติกไฮโดรคาร์บอนในไบโอออยล์จากการใช้งานตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นตัวกลางถ่ายโอนความร้อนมีปริมาณ 3.75 wt% ซึ่งต่ำกว่าการเร่งปฏิกิริยาเฉพาะไฮโฟโรไลซิสที่มีปริมาณ 5.49 wt% ดังนั้นการผลิตไบโอออยล์ด้วยการเร่งปฏิกิริยาของไฮโฟโรไลซิสจึงเป็นทางเลือกหนึ่งที่เหมาะสมในการผลิตเชื้อเพลิงที่เป็นกลุ่มสารแอโรแมติกไฮโดรคาร์บอน



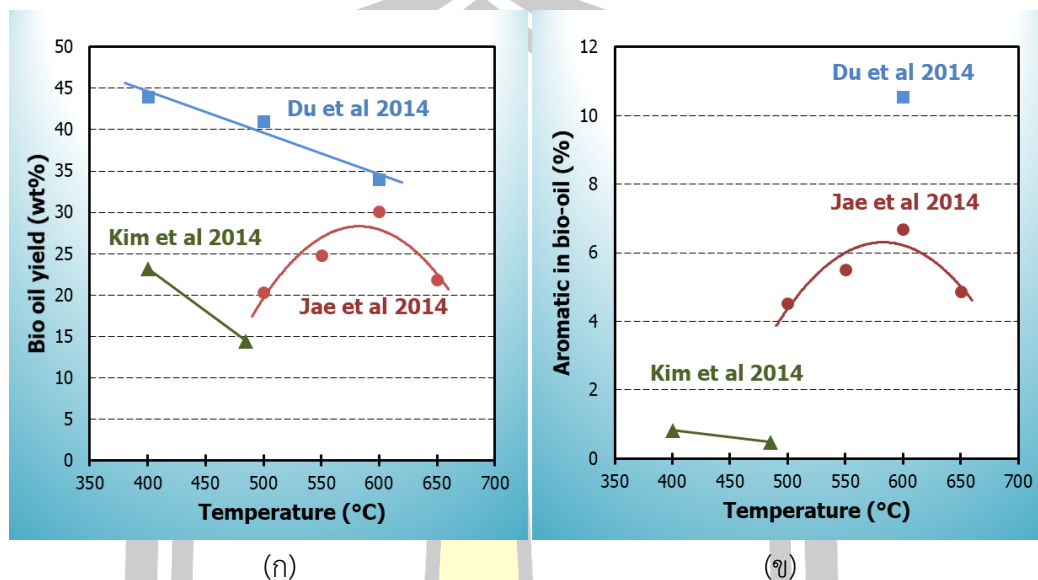
ภาพประกอบ 2.30 เครื่องปฏิกรณ์ชนิดสกรูติดตั้งร่วมกับตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดเบดเคลื่อนที่

การเปรียบเทียบการใช้งานตัวเร่งปฏิกิริยาไพโรไลซิสและไฮไพโรไลซิสโดย Lisa และคณะ [64] พบว่าปริมาณผลได้ของไบโอออยล์แตกต่างกันเล็กน้อย แต่ปริมาณผลได้ของผลิตภัณฑ์อื่นๆ เช่นถ่านชาร์และแก๊สไม่มีความแตกต่างกันอย่างมีนัยสำคัญ โดยปริมาณออกซิเจนในไบโอออยล์จากทั้งสองระบบ มีค่าใกล้เคียงกันที่ร้อยละ 15 ถึง 17 ปริมาณผลได้ของไบโอออยล์เพสน้ำมันมีค่าใกล้เคียงกันที่ร้อยละ 14-17 โดยน้ำหนัก ความแตกต่างของทั้งสองระบบที่เห็นได้ชัดที่สุดคือการใช้งานตัวเร่งปฏิกิริยาไพโรไลซิสทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาเสื่อมสภาพหรือหยุดการเร่งปฏิกิริยาเร็วกว่าการใช้งานแบบเร่งปฏิกิริยาไฮไพโรไลซิส ตัวเร่งปฏิกิริยามีการเสื่อมสภาพลงเกิดจากพื้นที่ทำปฏิกิริยาในตัวเร่งปฏิกิริยามีการสะสมของแร่ธาตุบางชนิด แร่ธาตุที่สะสมในตัวเร่งปฏิกิริยาเช่นโพแทสเซียม แคลเซียม และแมงกานีส มีแหล่งที่มาจากชีวมวลซึ่งสัมผัสกับตัวเร่งปฏิกิริยาโดยตรง

2.5.2 อุณหภูมิการเร่งปฏิกิริยา

อุณหภูมิการเร่งปฏิกิริยา คืออุณหภูมิ ณ ตำแหน่งที่ใช้งานตัวเร่งปฏิกิริยาที่ทำให้เกิดสถานะของการเร่งปฏิกิริยา อุณหภูมิการเร่งปฏิกิริยาเป็นตัวแปรหนึ่งที่สำคัญโดยส่งผลทำให้ปริมาณผลได้ของไบโอออยล์และสมบัติของไบโอออยล์เปลี่ยนแปลงเมื่อมีการใช้งานอุณหภูมิที่แตกต่างกัน งานวิจัยที่ผ่านมาได้มีการผลิตไบโอออยล์โดยใช้อุณหภูมิเร่งปฏิกิริยาที่แตกต่างกัน เพื่อศึกษาถึงผลกระทบต่อปริมาณผลได้และสมบัติของไบโอออยล์ การศึกษาของ Du และคณะ [53] ทำการผลิตไบโอออยล์โดยใช้อุณหภูมิการเร่งปฏิกิริยาระหว่าง 400–600°C พบว่าเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นส่งผลให้ปริมาณผลได้ของไบโอออยล์ลดลงจาก 44 wt% เป็น 34 wt% ซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัยของ Kim และคณะ [22] ที่ศึกษาโดยใช้อุณหภูมิ 400–485°C อย่างไรก็ตามยังคงมีงานวิจัยที่ได้ผลตรงกันข้ามอย่างการศึกษาของ Jae และคณะ [72] ที่ศึกษาการผลิตไบโอออยล์โดยใช้อุณหภูมิการเร่งปฏิกิริยาระหว่าง 500–650°C

พบว่าเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นส่งผลให้ปริมาณผลได้ของไบโอออยล์มีแนวโน้มเพิ่มสูงขึ้นแสดงดังภาพประกอบ 2.31 (ก)



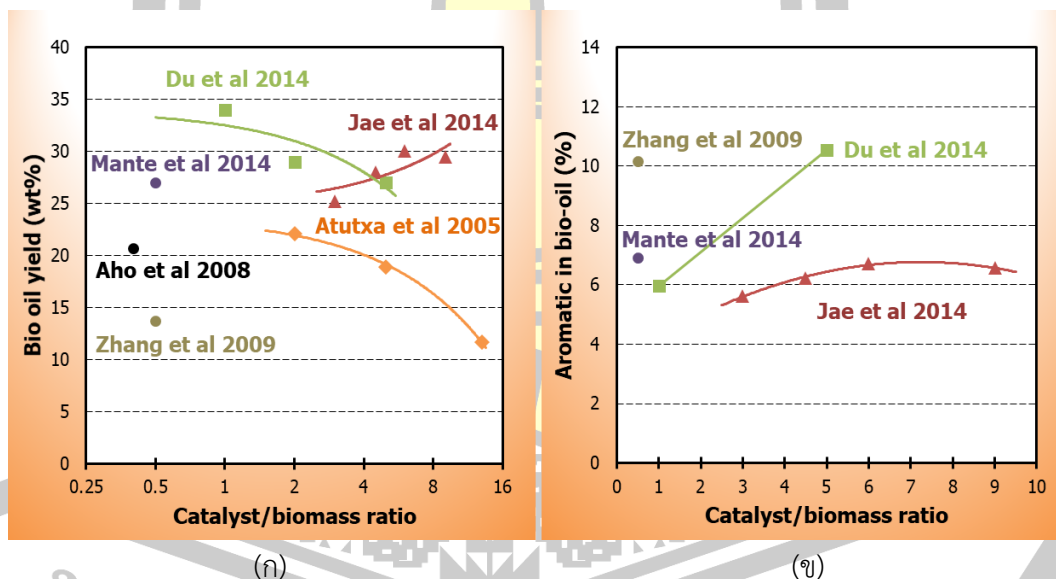
ภาพประกอบ 2.31 ผลของอุณหภูมิการเร่งปฏิกิริยาต่อปริมาณผลได้ของ (ก) ไบโอออยล์และ (ข) สารแอโรแมติกไฮโดรคาร์บอนในไบโอออยล์

สารแอโรแมติกไฮโดรคาร์บอนในไบโอออยล์มีปริมาณที่เปลี่ยนแปลงเมื่อใช้อุณหภูมิเร่งปฏิกิริยาที่สูงขึ้นแสดงดังภาพประกอบ 2.31 (ข) Kim และคณะ ผลิตสารแอโรแมติกไฮโดรคาร์บอนในไบโอออยล์มีปริมาณ 0.4–0.8 wt% โดยใช้อุณหภูมิเร่งปฏิกิริยา 400–485°C ขณะที่ผลการศึกษาของ Jae และคณะ ที่ใช้อุณหภูมิระหว่าง 500–650°C ผลิตสารแอโรแมติกไฮโดรคาร์บอนในไบโอออยล์มีปริมาณ 4.5–6.7 wt% ซึ่งผลการศึกษาดังกล่าวเห็นได้ว่าอุณหภูมิที่สูงขึ้นสามารถผลิตสารแอโรแมติกไฮโดรคาร์บอนในไบโอออยล์เพิ่มขึ้น ซึ่งสอดคล้องกับ Du และคณะ ที่ผลิตได้ 30.5 wt% ที่อุณหภูมิ 600°C จากการเปรียบเทียบผลการศึกษาดังกล่าวสรุปได้ว่าสารแอโรแมติกไฮโดรคาร์บอนในไบโอออยล์มีปริมาณที่มีแนวโน้มสูงขึ้นเมื่อใช้อุณหภูมิเร่งปฏิกิริยาที่สูงขึ้นไม่เกิน 600°C

2.5.3 อัตราส่วนตัวเร่งปฏิกิริยาต่อชีวมวล

อัตราส่วนตัวเร่งปฏิกิริยาต่อชีวมวลคืออัตราส่วนของน้ำหนักตัวเร่งปฏิกิริยาต่อน้ำหนักชีวมวลที่ใช้ในกระบวนการผลิตไบโอออยล์ งานวิจัยที่ผ่านมาได้ทำการศึกษ้อัตราส่วนตัวเร่งปฏิกิริยาต่อชีวมวลที่แตกต่างกันพบว่ามียผลต่อปริมาณผลได้และสมบัติของไบโอออยล์ซึ่งแสดงดังภาพประกอบ 2.32 (ก) การศึกษาของ Du และคณะ [53] คือการผลิตไบโอออยล์ด้วยอัตราส่วนตัวเร่งปฏิกิริยาต่อ

ชีวมวลระหว่าง 3–5 พบว่าปริมาณผลได้ของไบโอออยล์มีแนวโน้มลดลงจาก 34 wt% เป็น 27 wt% ซึ่งมีความสอดคล้องกับผลวิจัยของ Atutxa และคณะ [74] ที่ศึกษาโดยใช้อัตราส่วนตัวเร่งปฏิกิริยาต่อชีวมวลระหว่าง 2 – 33 ซึ่งลดลงจาก 22.1 wt% เป็น 11.7 wt% ปริมาณผลได้ของไบโอออยล์ที่ลดลงดังกล่าวไม่สอดคล้องกับผลการทดลองของ Jae และคณะ [72] โดยศึกษาโดยใช้อัตราส่วนตัวเร่งปฏิกิริยาต่อชีวมวลระหว่าง 3–9 พบว่าปริมาณผลได้ของไบโอออยล์มีแนวโน้มเพิ่มขึ้น ผลการศึกษาดังกล่าวเป็นการใช้อัตราส่วนตัวเร่งปฏิกิริยาต่อชีวมวลมากกว่า 3 ซึ่งเป็นการทดลองที่ใช้ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยามากกว่าปริมาณของชีวมวล เมื่อพิจารณาการใช้อัตราส่วนตัวเร่งปฏิกิริยาต่อชีวมวลที่น้อยกว่า 3 จากผลการทดลองของ Mante และคณะ [54] ที่ใช้อัตราส่วนตัวเร่งปฏิกิริยาต่อชีวมวล 0.5 กลับพบว่าปริมาณผลได้ของไบโอออยล์ 27 wt% ซึ่งใกล้เคียงกับผลการศึกษาของ Du และ Jae และคณะ เมื่อพิจารณางานผลการศึกษาของ Aho [75] และ Zhang และคณะ [58] ที่ทำการทดลองโดยใช้อัตราส่วนตัวเร่งปฏิกิริยาต่อชีวมวล 0.4 และ 0.5 ตามลำดับ แต่กลับมีปริมาณผลได้ใกล้เคียงกับผลการศึกษาของ Atutxa และคณะ



ภาพประกอบ 2.32 ผลของอัตราส่วนตัวเร่งปฏิกิริยาต่อชีวมวลต่อปริมาณผลได้ของ (ก) ไบโอออยล์ และ (ข) สารแอโรแมติกไฮโดรคาร์บอนในไบโอออยล์

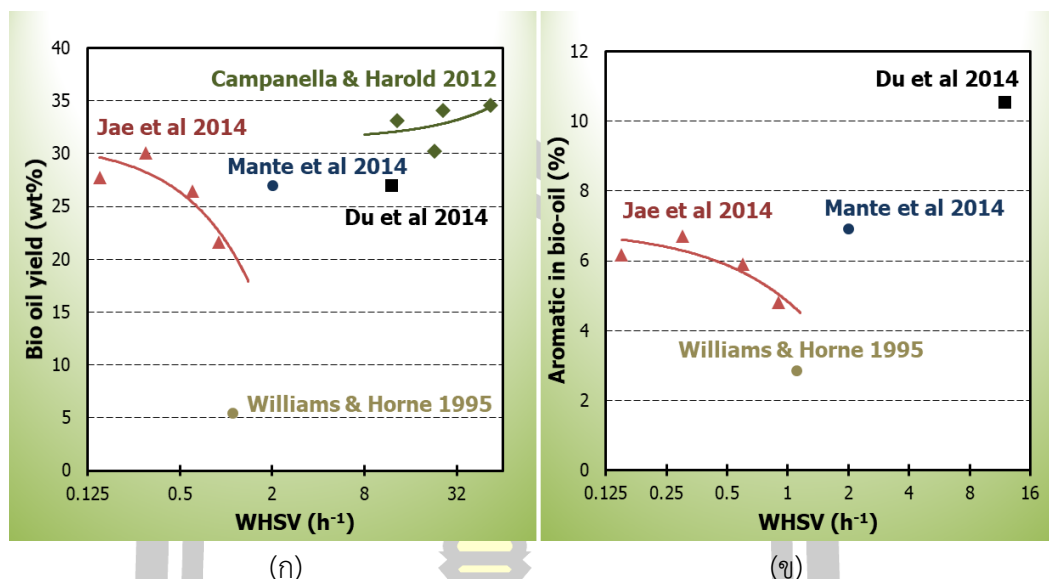
สารแอโรแมติกไฮโดรคาร์บอนในไบโอออยล์มีปริมาณที่มีแนวโน้มสูงขึ้นเมื่อใช้อัตราส่วนตัวเร่งปฏิกิริยาต่อชีวมวลที่สูงขึ้นแสดงดังภาพประกอบ 2.32 (ข) ผลการทดลองของ Du และ Jae และคณะ แสดงให้เห็นถึงปริมาณสารแอโรแมติกไฮโดรคาร์บอนในไบโอออยล์มีแนวโน้มเพิ่มสูงขึ้นเมื่อ

ใช้อัตราส่วนตัวเร่งปฏิกิริยาต่อชีวมวลเพิ่มมากขึ้น โดย Du และคณะ ผลิตสารแอรโม่ติกไฮโดรคาร์บอนในไบโอออยล์มีปริมาณสูงสุด 10.5 wt% เมื่อใช้อัตราส่วนตัวเร่งปฏิกิริยาต่อชีวมวล 5 ซึ่งปริมาณผลได้ดังกล่าวใกล้เคียงกับ Zhang และคณะ ที่มีปริมาณแอรโม่ติกไฮโดรคาร์บอน 10.2 wt% แต่ใช้อัตราส่วนตัวเร่งปฏิกิริยาต่อชีวมวลเพียง 0.5 เท่านั้น ขณะที่ Jae และคณะ ผลิตสารแอรโม่ติกไฮโดรคาร์บอนในไบโอออยล์มีปริมาณ 6.70 wt% เมื่อใช้อัตราส่วนตัวเร่งปฏิกิริยาต่อชีวมวล 6 ซึ่งใกล้เคียงกับ Mante และคณะ ที่มีปริมาณผลได้ 6.92 wt% แต่ใช้อัตราส่วนตัวเร่งปฏิกิริยาต่อชีวมวลเพียง 0.5 จากผลการศึกษาดังกล่าวพบว่าอัตราส่วนตัวเร่งปฏิกิริยาต่อชีวมวลที่เพิ่มขึ้นส่งผลต่อปริมาณของสารแอรโม่ติกไฮโดรคาร์บอนในไบโอออยล์ให้สูงขึ้น แต่ผลการศึกษาจากงานวิจัยอื่น ๆ สามารถผลิตสารแอรโม่ติกไฮโดรคาร์บอนในไบโอออยล์ให้มีปริมาณเทียบเท่ากันเมื่อใช้อัตราส่วนตัวเร่งปฏิกิริยาต่อชีวมวลที่แตกต่างกัน

2.5.4 ความเร็วปฏิกิริยา

ความเร็วปฏิกิริยา (Weight hourly space velocity หรือ WHSV) คือความเร็วของไอน้ำไโรไลซิสในปริมาตรของพื้นที่ว่างในตัวเร่งปฏิกิริยา คำนวณโดยใช้อัตราส่วนระหว่างอัตราการป้อนชีวมวลต่อน้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในกระบวนการผลิต งานวิจัยที่ผ่านมาได้ทำการศึกษาผลของความเร็วปฏิกิริยาต่อปริมาณผลได้และสารแอรโม่ติกไฮโดรคาร์บอนในไบโอออยล์ดังภาพประกอบ 2.33 (ก) Jae และคณะ [72] ศึกษาการผลิตไบโอออยล์โดยใช้ความเร็วปฏิกิริยาระหว่าง $0.35 - 0.9 \text{ h}^{-1}$ พบว่าปริมาณผลได้ของไบโอออยล์มีแนวโน้มลดลงจาก 27.7 wt% เป็น 27.6 wt% ซึ่งมีแนวโน้มต่างจากผลการศึกษาของ Campanella และ Harold [69] ที่ใช้ความเร็วปฏิกิริยาระหว่าง $33 - 53 \text{ h}^{-1}$ ทำให้ปริมาณผลได้ของไบโอออยล์มีแนวโน้มเพิ่มสูงขึ้นจาก 50 wt% เป็น 53 wt% ปริมาณผลได้ของไบโอออยล์ที่มีแนวโน้มแตกต่างกันดังกล่าวเกิดจากตัวแปรของการผลิตที่แตกต่างกันเช่นชนิดของเครื่องปฏิกรณ์ อุณหภูมิการเร่งปฏิกิริยา และตำแหน่งการเร่งปฏิกิริยา

พูน ปณ ภัต ชีวะ



ภาพประกอบ 2.33 ผลของความเร็วปฏิกิริยาต่อปริมาณผลได้ของ (ก) ไบโอดีเซลและ
(ข) สารแอโรแมติกไฮโดรคาร์บอนในไบโอดีเซล

สารแอโรแมติกไฮโดรคาร์บอนในไบโอดีเซลมีปริมาณผลได้ที่มีแนวโน้มลดลงเมื่อใช้ความเร็วปฏิกิริยาที่สูงขึ้นแสดงดังภาพประกอบ 2.33 (ข) จากการศึกษาของ Jae และคณะ ที่ใช้ความเร็วปฏิกิริยาระหว่าง $0.35 - 0.9 \text{ h}^{-1}$ พบว่ามีปริมาณของสารแอโรแมติกไฮโดรคาร์บอนในไบโอดีเซลมีแนวโน้มลดลง ซึ่งมีผลเช่นเดียวกับปริมาณผลได้ของไบโอดีเซล ผลการศึกษาของ Williams และ Horne [18] ทำการทดลองโดยใช้ความเร็วปฏิกิริยา 1.1 h^{-1} ผลิตสารแอโรแมติกไฮโดรคาร์บอนในไบโอดีเซลได้ $2.86 \text{ wt\%}$ ซึ่งน้อยกว่าผลการศึกษาของ Jae และคณะ ที่ผลิตสารแอโรแมติกไฮโดรคาร์บอนในไบโอดีเซลได้ $4.83 \text{ wt\%}$ แต่ใช้ความเร็วปฏิกิริยาใกล้เคียงกันคือ 0.9 h^{-1} Jae และคณะ ทำการทดลองโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดเบดเคลื่อนที่ซึ่งทำให้พื้นที่การเกิดปฏิกิริยาคงที่ ทำให้ชีวมวลที่ป้อนสู่เครื่องปฏิกรณ์เกิดการปฏิกิริยาอย่างต่อเนื่อง ในทางตรงกันข้าม หากใช้งานตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดเบดนิ่งทำให้พื้นที่การเร่งปฏิกิริยาลดลง อีกทั้งยังส่งผลให้อัตราการถ่ายโอนความร้อนระหว่างตัวเร่งปฏิกิริยาและชีวมวลลดลงอีกด้วย

การผลิตไบโอดีเซลโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา ZSM-5 ในกระบวนการไพโรไลซิสชีวมวลแบบเร็วมีจุดประสงค์เพื่อปรับปรุงสมบัติของไบโอดีเซล ยกเว้นไบโอดีเซลให้คุณภาพสูงขึ้น หรือผลิตสารเคมี งานวิจัยที่ผ่านมาได้มีการนำตัวเร่งปฏิกิริยามาใช้งานโดยมีตัวแปรที่แตกต่างกันเช่นตำแหน่งการใช้งาน อุณหภูมิการเร่งปฏิกิริยา อัตราส่วนตัวเร่งปฏิกิริยาต่อชีวมวล และความเร็วปฏิกิริยา ตัวแปรดังกล่าวส่งผลทำให้ปริมาณผลได้ สมบัติและชนิดของสารเคมีในไบโอดีเซลมีความแตกต่างกันทั้งสิ้น

2.6 การนำไบโอออยล์ไปใช้ในโรงกลั่นปิโตรเลียม

การนำไบโอออยล์ไปใช้ในโรงกลั่นในหัวข้อนี้ เป็นการรวบรวมทฤษฎีเบื้องต้นของหน่วยกลั่นปิโตรเลียมส่วนต่าง ๆ ที่มีความเป็นไปได้ในการนำไบโอออยล์ไปใช้เป็นวัตถุดิบหรือส่วนผสมในการกลั่นร่วม (co-processing) รวมถึงเป็นการปริทัศน์ข้อมูลงานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับการใช้ไบโอออยล์ที่ได้จากกระบวนการไพโรไลซิสแบบเร็วโดยใช้และไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา โดยมีรายละเอียดดังต่อไปนี้

2.6.1 โรงกลั่นเชื้อเพลิงปิโตรเลียมทั่วไป

โรงกลั่นเชื้อเพลิงปิโตรเลียมโดยทั่วไปมีการใช้วัตถุดิบหลักคือน้ำมันดิบที่ได้จากการขุดเจาะน้ำมัน นำมาผ่านหน่วยกลั่นต่าง ๆ เพื่อแยกส่วนและปรับสภาพให้ได้ผลิตภัณฑ์ที่มีสมบัติตามความต้องการของผู้ใช้งาน หน่วยกลั่นแต่ละหน่วยทำหน้าที่แตกต่างกัน โดยกระบวนการที่ใช้ส่วนหนึ่งขึ้นอยู่กับองค์ประกอบทางเคมีของวัตถุดิบ ไฮโดรคาร์บอนเป็นองค์ประกอบทางเคมีหลักที่มีในวัตถุดิบหรือเกิดขึ้นในโรงกลั่นปิโตรเลียมได้แก่ PONA ซึ่งประกอบด้วย

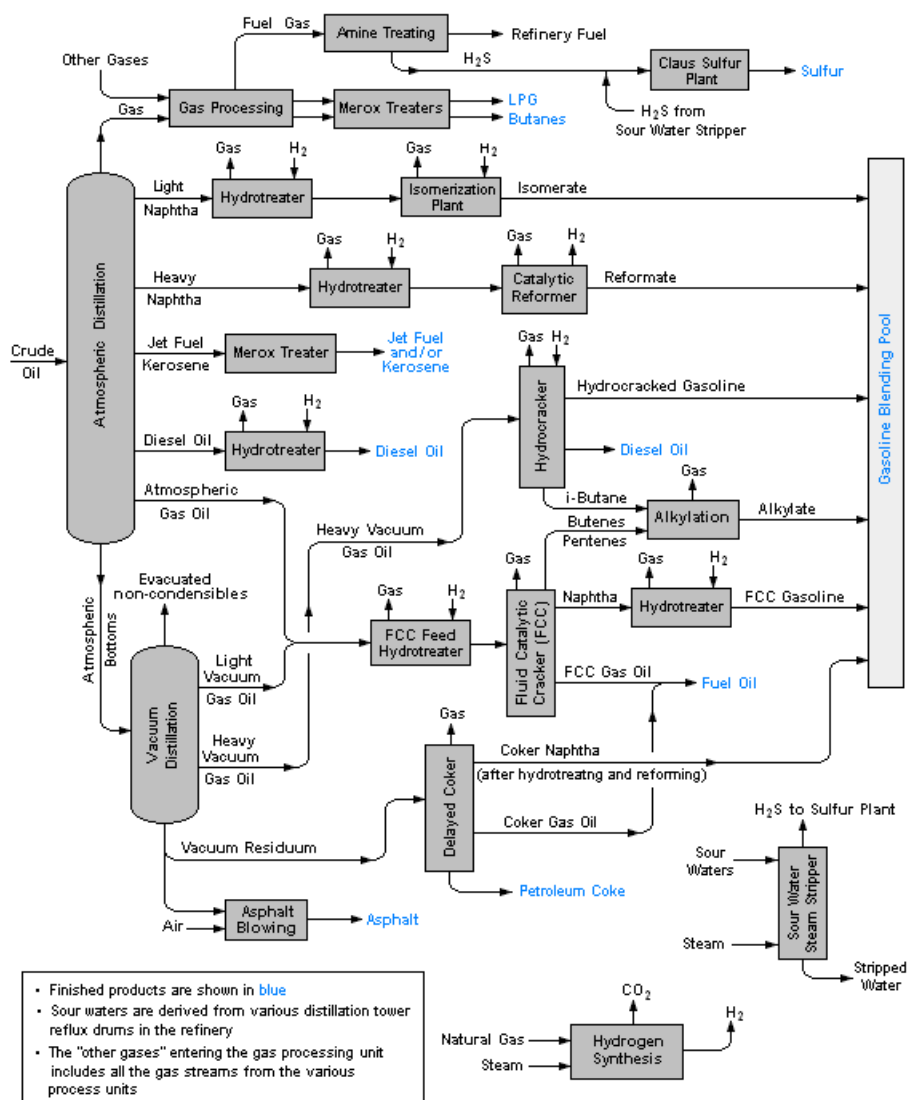
พาราฟิน: paraffin และ iso-paraffins (หรือ alkanes) มาจากโมเลกุลในน้ำมันดิบตามธรรมชาติ พาราฟินและไอโซพาราฟินเป็นสารไฮโดรคาร์บอนที่มีโครงสร้างเป็นอะตอมของคาร์บอนเรียงต่อกันเป็นโซ่ตรงหรือโซ่กิ่ง

โอเลฟินส์: olefins (alkenes) ไม่ได้มาจากโมเลกุลในน้ำมันดิบตามธรรมชาติ แต่เกิดจากการก่อตัวในกระบวนการแปลงสภาพในโรงกลั่นปิโตรเลียมโดยทั่วไป olefins เป็นสารไฮโดรคาร์บอนที่มีพันธะคู่อย่างน้อย 1 พันธะ

แนฟทีน: naphthenes (cyclo-paraffins/cyclo-alkanes) มาจากโมเลกุลในน้ำมันดิบตามธรรมชาติ แนฟทีนมีลักษณะโครงสร้างประกอบด้วยอะตอมของคาร์บอนต่อเรียงตัวกันเป็นวงด้วยพันธะเดี่ยว

แอโรแมติก: aromatic compounds ไม่ได้มาจากโมเลกุลในน้ำมันดิบตามธรรมชาติ แต่เกิดจากการก่อตัวขึ้นในกระบวนการต่าง ๆ แอโรแมติกมีโครงสร้างที่ประกอบด้วยวงแหวนเบนซีน

นอกจากนี้ สารประกอบอื่น ๆ ที่มาจากวัตถุดิบอย่างสารประกอบออกซิเจนเช่น furans quinone phenols และกรดคาร์บอกซิลิก ที่มีความเข้มข้นน้อยกว่า 1 wt% ถือว่าเป็นสารปนเปื้อนที่ถูกกำจัดออกระหว่างกระบวนการ [1] หน่วยกลั่นเชื้อเพลิงปิโตรเลียมทั่วไปที่แสดงดังภาพประกอบ 2.34 [1] มีขั้นตอนหลักของกระบวนการในหน่วยกลั่นเชื้อเพลิงปิโตรเลียมเพื่อผลิตเชื้อเพลิงในรูปแบบที่แตกต่างกันดังนี้



ภาพประกอบ 2.34 หน่วยกลั่นเชื้อเพลิงปิโตรเลียมทั่วไป

2.6.1.1 การกลั่นแยกส่วน

การกลั่นแยกส่วน (fractionation) เป็นขั้นตอนแรกที่สำคัญของหน่วยกลั่นเชื้อเพลิงปิโตรเลียมในการกลั่นแยกส่วนน้ำมันดิบในสภาวะบรรยากาศ (atmospheric distillation) และสุญญากาศ (vacuum distillation) ผลิตภัณฑ์ที่ได้จากน้ำมันดิบที่ผ่านกระบวนการกลั่นแยกส่วนได้แก่

แก๊สปิโตรเทนและแก๊สเบา (butanes และ lighter) ได้จากการกลั่นแยกส่วนในสภาวะบรรยากาศ แก๊สในส่วนนี้ประกอบด้วยไฮโดรคาร์บอน C_3 (propane หรือ propene) C_4 (butanes หรือ butenes) และแก๊สเบาอื่น ๆ (ethane หรือ methane) แก๊ส C_3 และ C_4 ส่วนใหญ่ถูกนำไปใช้เป็นผลิตภัณฑ์แก๊ส LPG (liquefied petroleum gas)

แนฟทา (naphthas) หรือแนฟทาเบา (light naphtha) และแนฟทาหนัก (heavy naphtha) ได้จากการกลั่นแยกส่วนในสภาวะบรรยากาศ แนฟทาประกอบด้วยไฮโดรคาร์บอน C_5 - C_{10} ซึ่งมีจุดเดือดประมาณ 165°C แนฟทาเบาที่ประกอบด้วยไฮโดรคาร์บอน C_5 มีจุดเดือดไม่ถึง 75°C ขณะที่แนฟทาหนักมีจุดเดือดระหว่าง 75 - 165°C โดยทั่วไปแนฟทาถูกนำไปใช้เป็นวัตถุดิบในการผลิตเชื้อเพลิงเบนซิน (gasoline)

น้ำมันชนิดกลาง (middle distillate) ได้จากการกลั่นแยกส่วนในสภาวะบรรยากาศ ได้แก่ น้ำมันก๊าด (kerosene) ซึ่งประกอบด้วยไฮโดรคาร์บอน C_{10} - C_{14} และมีจุดเดือดประมาณ 165 - 250°C น้ำมันก๊าดสามารถนำไปใช้เป็นวัตถุดิบสำหรับผลิตน้ำมันอากาศยาน (jet fuel) เบนซินและดีเซล น้ำมันชนิดกลางอีกส่วนหนึ่งคือน้ำมันดีเซล (diesel) ที่ประกอบด้วยไฮโดรคาร์บอน C_{14} - C_{20} และมีจุดเดือดประมาณ 250 - 340°C

น้ำมันแก๊ส (gas oils หรือ GO) คือไฮโดรคาร์บอนผสมที่มีจุดเดือดในช่วง 340 - 540°C น้ำมันแก๊สได้จากการกลั่นแยกส่วนในสภาวะบรรยากาศเรียกว่า GO และสภาวะสุญญากาศเรียกว่า VGO

ไฮโดรคาร์บอนอื่น ๆ (residue หรือ resid) ที่มีจุดเดือดสูงกว่า 540°C เป็นผลิตภัณฑ์หนักที่มีน้ำหนักโมเลกุลและจุดเดือดสูงกว่าผลิตภัณฑ์อื่นเช่นเดียวกับ GO ทั้ง resid และ GO ถูกนำไปผ่านกระบวนการปรับสภาพในหน่วยกลั่นต่าง ๆ เพื่อลดขนาดของโมเลกุล แล้วใช้เป็นวัตถุดิบในการผลิตเชื้อเพลิงเบนซินและดีเซล

2.6.1.2 กระบวนการปรับสภาพ

กระบวนการปรับสภาพ (treating/finishing processes) เป็นกระบวนการปรับปรุงสมบัติทางกายภาพหรือกำจัดสิ่งปนเปื้อนออกจากวัตถุดิบ ผลิตภัณฑ์เบาที่ได้จากน้ำมันดิบผ่านการกลั่นแยกส่วนอย่างแก๊สปิเวเทน แนฟทา น้ำมันชนิดกลาง ถูกแปลงสภาพเป็นผลิตภัณฑ์ขั้นสุดท้ายผ่านกระบวนการปรับสภาพ กระบวนการไฮโดรทรีตติ้งเป็นกระบวนการปรับสภาพอย่างหนึ่งที่สำคัญ โดยมีจุดมุ่งหมายในการกำจัดสิ่งเจือปนอย่างซัลเฟอร์ ไนโตรเจน และออกซิเจน ออกจากวัตถุดิบก่อนนำไปใช้ในกระบวนการถัดไป

2.6.1.3 กระบวนการแปลงสภาพ

กระบวนการแปลงสภาพ (conversion processes) เป็นกระบวนการที่สามารถแปลงสภาพไฮโดรคาร์บอนที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูงอย่าง GO และ residues ให้เป็นเชื้อเพลิงเบนซินและดีเซล การแปลงสภาพนี้ส่งผลให้ปริมาณไฮโดรเจนและอัตราส่วนไฮโดรเจนต่อคาร์บอนของผลิตภัณฑ์ลดลง ดังนั้น กระบวนการนี้จึงมีการออกแบบมาให้อัตราส่วนไฮโดรเจนต่อคาร์บอนของผลิตภัณฑ์เพิ่มขึ้น

โดยการตั้งคาร์บอนออกด้วยปฏิกิริยาการเกิดโค้ก (coking) หรือการเติมไฮโดรเจนด้วยปฏิกิริยา hydrogenation กระบวนการแปลงสภาพหลัก ๆ ในโรงกลั่นปิโตรเลียมทั่วไป ได้แก่

กระบวนการ FCC (fluid catalytic cracking, FCC) คือกระบวนการแตกตัว GO ด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา FCC ที่สามารถผลิตเชื้อเพลิงเบนซินที่มีค่าออกเทนสูง กระบวนการ FCC ลดน้ำหนักโมเลกุลด้วยปฏิกิริยาการแตกตัวของพันธะ C-C และเพิ่มอัตราส่วนไฮโดรเจนต่อคาร์บอนจากการก่อตัวของโค้ก

การแตกตัวด้วยความร้อน (thermal cracking) คือกระบวนการแตกตัว vacuum residuum ที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูงด้วยความร้อนโดยไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา ให้น้ำมันน้ำหนักโมเลกุลที่ลดลง

กระบวนการแตกตัวโดยใช้ไฮโดรเจน (hydrocracking) คือกระบวนการแตกตัวพันธะ C-C ด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา และเพิ่มอัตราส่วนไฮโดรเจนต่อคาร์บอนจากการใช้สภาวะที่มีไฮโดรเจน โดยควบคุมความดันที่เหมาะสม วัตถุดิบที่นำมาใช้ในกระบวนการ Hydrocracking ได้แก่ GO VGO และผลิตภัณฑ์อื่น ๆ ที่ได้จากการกระบวนการ FCC และ thermal cracking

2.6.1.4 กระบวนการเร่งปฏิกิริยาอื่น ๆ

กระบวนการเร่งปฏิกิริยาอื่น ๆ (other catalytic processes) ในโรงกลั่นปิโตรเลียมถูกออกแบบมาเพื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาในการแปลงสภาพไฮโดรคาร์บอนให้กลายเป็นเชื้อเพลิงเบนซิน และปรับปรุงสมบัติอย่างค่าออกเทนให้ตรงตามสเปกสำหรับการผลิตของโรงกลั่นปิโตรเลียม กระบวนการเร่งปฏิกิริยาอื่น ๆ ในโรงกลั่นปิโตรเลียม ได้แก่

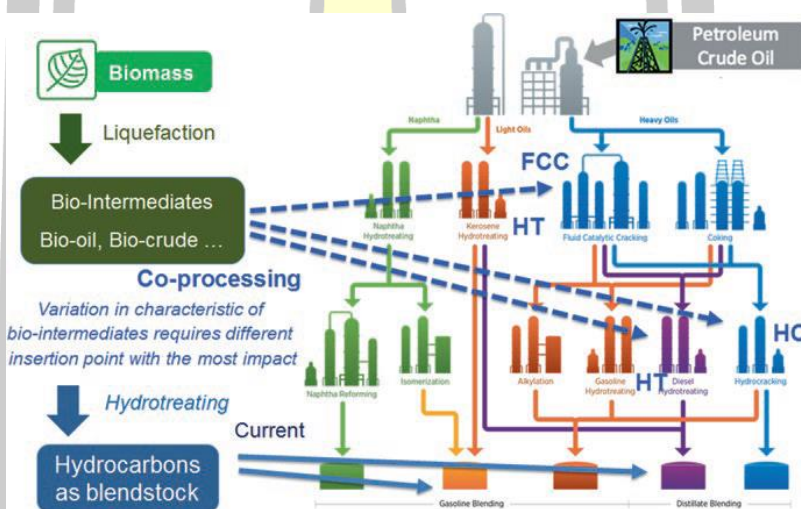
กระบวนการ catalytic reforming เป็นกระบวนการแปลงสภาพแนฟทาที่ประกอบด้วยพาราฟินและแนฟทีนความเข้มข้นสูง ให้กลายเป็นผลิตภัณฑ์ที่มีค่าออกเทนสูง โดยการเปลี่ยนรูป (reforming) พาราฟินให้กลายเป็นแนฟทีนและแอโรแมติก หรือเปลี่ยนรูปแนฟทีนให้กลายเป็นแอโรแมติก นอกจากนี้ กระบวนการ catalytic reforming ยังทำหน้าที่ในการผลิตวัตถุดิบไฮโดรเจนที่ใช้ในหน่วยไฮโดรโพรเซสซิง (hydroprocessing) ของโรงกลั่นอีกด้วย ผลิตภัณฑ์ที่มีคุณค่าจากกระบวนการ catalytic reforming (reformate) ได้แก่ benzene toluene และ xylenes เป็นสารประกอบแอโรแมติกที่มีราคาสูง ซึ่งโรงกลั่นสามารถแยกจำหน่ายเป็นผลิตภัณฑ์ในการผสมให้กลายเป็นเชื้อเพลิงเบนซินได้

กระบวนการ isomerization เป็นอีกหนึ่งกระบวนการที่สามารถเพิ่มค่าออกเทนได้ กระบวนการ isomerization เป็นกระบวนการแปลงสภาพ straight-chain พาราฟินให้กลายเป็น branched พาราฟินที่ลักษณะโมเลกุลมีค่าออกเทนที่สูงกว่า โดยทั่วไป แนฟทาเบาที่ประกอบด้วย C₅-C₆ พาราฟินความเข้มข้นสูง ถูกใช้เป็นวัตถุดิบในกระบวนการ isomerization เพื่อผลิตส่วนผสมสำหรับเชื้อเพลิงเบนซิน

กระบวนการ alkylation เป็นกระบวนการรวมสารประกอบไฮโดรคาร์บอนชนิดแอลเคนและแอลคีนชนิดโซ่ตรงให้เป็นสารประกอบไฮโดรคาร์บอนที่มีโครงสร้างแบบโซ่กิ่ง เพื่อเป็นส่วนผสมในเชื้อเพลิงเบนซิน

2.6.2 การนำไบโอออยล์ไปใช้ในโรงกลั่น

ทางเลือกหนึ่งที่น่าสนใจสำหรับการใช้ผลิตภัณฑ์ที่ได้จากชีวมวลเข้าสู่ตลาดน้ำมันเชื้อเพลิง คือการใช้ไบโอออยล์เป็นวัตถุดิบหรือส่วนผสมในโรงกลั่นปิโตรเลียมดังภาพประกอบ 2.35 [76] โดยหลักการแล้ว การใช้ไบโอออยล์ส่งเสริมการนำคาร์บอนกลับมาใช้ใหม่ในโครงสร้างพื้นฐานเชื้อเพลิง และอาจเป็นผลดีทางเศรษฐกิจต่ออุตสาหกรรมเชื้อเพลิงชีวภาพ [77] ข้อดีของการนำไบโอออยล์ไปใช้ในโรงกลั่น [1] ได้แก่



ภาพประกอบ 2.35 แผนผังการกลั่นเชื้อเพลิงชีวภาพ

- การใช้ไบโอออยล์ร่วมในโรงกลั่นสามารถลดต้นทุนของการผลิตเชื้อเพลิงจากชีวมวลอย่างมีนัยสำคัญ หากไบโอออยล์เข้ามามีบทบาทในโรงกลั่น จะสามารถหลีกเลี่ยงค่าใช้จ่ายมหาศาลในการสร้างโรงงานใหม่เพื่อผลิตและจัดการกับไบโอออยล์เพียงอย่างเดียว
- กระบวนการร่วมระหว่างไบโอออยล์และปิโตรเลียมในโรงกลั่นสามารถผลิตเชื้อเพลิงที่มีคุณภาพไม่ต่างจากเชื้อเพลิงแก๊สโซลีน เจ็ท และดีเซล
- กระบวนการไพโรไลซิสชีวมวลสามารถผลิตไบโอออยล์ที่มีสารประกอบทางเคมีตั้งแต่ 100-1000 ชนิด ซึ่งโรงกลั่นสมัยใหม่สามารถปรับเปลี่ยนวิธีการให้ใช้วัตถุดิบได้หลากหลายและซับซ้อน ไบโอออยล์จึงสามารถนำมาผลิตเชื้อเพลิงขนส่งที่มีกำไรสูงได้

การประเมินศักยภาพของวัตถุดิบในการกลั่นพิจารณาจากสมบัติที่สำคัญประกอบด้วยการกระจายของจุดเดือด ชนิดของไฮโดรคาร์บอน (PONA) และปริมาณอะตอมต่างชนิด (heteroatom; S N และ O) [76] งานวิจัยที่ผ่านมาได้มีการศึกษาการใช้ไบโอออยล์เป็นวัตถุดิบหรือกลั่นร่วมตามหน่วยการกลั่นต่าง ๆ ดังนี้

2.6.2.1 การใช้งานไบโอออยล์ในหน่วย FCC

กระบวนการ FCC เป็นจุดหนึ่งที่น่าสนใจสำหรับการใช้ไบโอออยล์เพื่อกลั่นร่วมเนื่องจากตัวเร่งปฏิกิริยา FCC สามารถทนต่อระดับค่อนข้างสูงของออกซิเจนในไบโอออยล์ได้ [2, 9] อีกทั้ง หน่วย FCC คือหน่วยการกลั่นหนึ่งที่มีความสำคัญในโรงกลั่นปิโตรเลียมสมัยใหม่ที่ได้รับการปรับให้เหมาะสมสำหรับการผลิตน้ำมันเบนซิน ดังนั้นงานวิจัยที่ผ่านมาจึงมีความมุ่งเน้นไปที่การศึกษาการผลิตเชื้อเพลิงขนส่งจากไบโอออยล์ในกระบวนการ FCC ไม่ว่าจะเป็นการใช้ไบโอออยล์โดยตรงหรือการกลั่นร่วมโดยผสมไบโอออยล์เข้ากับเชื้อเพลิงปิโตรเลียมอย่าง gas oil หรือ vacuum gas oil งานวิจัยที่ผ่านมามีการสันนิษฐานว่ากระบวนการ decarboxylation ผ่าน FCC นั้น เป็นทางหนึ่งที่มีประสิทธิภาพใช้สำหรับการผลิตเชื้อเพลิงขนส่งจากชีวมวลได้มาก เมื่อเปรียบเทียบกับกำจัดออกซิเจนด้วยกระบวนการไฮโดรโพรเซสซิง [78] นอกจากนี้ FCC เป็นหน่วยการกลั่นที่มีความยืดหยุ่น ซึ่งโดยหลักการแล้วสามารถปรับได้ตามความต้องการเพื่อรองรับวัตถุดิบที่แตกต่างกันโดยการแก้ไขตัวเร่งปฏิกิริยาหรือสภาวะของการดำเนินการ

วิธีการที่ง่ายสำหรับการใช้ไบโอออยล์ในการกลั่นร่วมในโรงกลั่นน้ำมันคือการใช้ไบโอออยล์โดยตรง (ไบโอออยล์ที่ไม่ผ่านการปรับสภาพหรือแยกส่วน) ผสมรวมเข้ากับ GO หรือ VGO และผ่านการป้อนโดยตรงสู่หน่วย FCC งานวิจัยที่ผ่านมาได้มีการใช้แบบจำลอง GO ด้วยการผสมสารประกอบออกซิเจนและ iso-octane แล้วนำมาผ่านกระบวนการแตกตัวด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาจากอุตสาหกรรม (E-cat) [79] โดยทั่วไปการเลือกเกิดของแก๊สเบาและโอเลฟินลดลงและโค้กเพิ่มขึ้นเมื่อเพิ่มปริมาณออกซิเจน [80] การเติมสารประกอบออกซิเจนอย่าง acetic acid hydroxyacetone และ phenol สามารถเพิ่มการแปลงโดยรวมโดยปริมาณโค้กลดลง และปริมาณผลได้ของ fuel gas LPG และ gasoline เพิ่มขึ้น แต่การแปลงสภาพของ GO ไม่มีการเปลี่ยนแปลงอย่างมีนัยสำคัญ อย่างไรก็ตามเป็นที่น่าสังเกตว่าแบบจำลอง GO ที่ใช้ในการศึกษาจำนวนมากไม่ได้อยู่ในช่วงจุดเดือดปกติสำหรับการยกระดับใน FCC ดังนั้นข้อสรุปจากการศึกษาแบบจำลอง GO อาจไม่เกี่ยวข้องอย่างสมบูรณ์เมื่อนำไปใช้กลั่นร่วมในโรงกลั่นน้ำมัน

การศึกษาการกลั่นร่วมในระดับห้องทดลอง โดยใช้ไบโอออยล์ผสมกับ VGO ในกระบวนการ FCC ด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา FCC H-Y zeolite และ HZSM-5 ส่งผลให้อัตราการก่อตัวของผลิตภัณฑ์มีต่ำ ยกเว้นโค้กและแอโรแมติกไฮโดรคาร์บอน [81] การผลิตน้ำมันเชื้อเพลิงที่

หลากหลายจากการกลั่นร่วมไบโอออยล์และ GO ในอัตราส่วน 15/85 (wt/wt) ปริมาณผลได้ของผลิตภัณฑ์คล้ายคลึงกับการแตกตัว GO เพียงอย่างเดียว และพบว่าผลิตภัณฑ์ที่มีปริมาณออกซิเจนเพียงเล็กน้อย [2] โดยการทดลองดังกล่าวมีผลในลักษณะเดียวกันกับการกลั่นร่วมไบโอออยล์และ VGO ในอัตราส่วน 10/90 (wt/wt) ที่มีปริมาณสารประกอบ phenols ถึง 1500 ppm กระบวนการแตกตัวด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาของไบโอออยล์ส่งผลให้เกิดโค้กมากกว่า VGO แต่เมื่อผสมไบโอออยล์และ VGO พบว่าการแตกตัวที่เพิ่มขึ้นเมื่อเปรียบเทียบกับ การแตกตัว VGO เพียงอย่างเดียว และสามารถเพิ่มปริมาณผลได้ของผลิตภัณฑ์เบาที่เกิดขึ้นได้ [3] อย่างไรก็ตาม การศึกษาการกลั่นร่วมในระดับโรงงานต้นแบบ โดยใช้ไบโอออยล์และ VGO ด้วยอัตราส่วน 10/90 (wt/wt) ปริมาณผลได้ของผลิตภัณฑ์เชื้อเพลิงและโค้กมีความแตกต่างกัน และผลิตภัณฑ์ประกอบด้วยสารประกอบออกซิเจนอย่างมีนัยสำคัญ โดยมีผลเช่นเดียวกับการนำไบโอออยล์ที่ไม่ได้ผสมเชื้อเพลิงปิโตรเลียมมาทำการแตกตัวในระดับห้องทดลอง [1]

การกลั่นร่วมไบโอออยล์ด้วยการเพิ่มไฮโดรเจนในระบบจากการผสมไบโอออยล์กับวัตถุดิบที่มีไฮโดรเจนสูงเช่นเมทานอล การแปลงสภาพของไบโอออยล์เป็นไฮโดรคาร์บอนด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา HZSM-5 มีมากขึ้น การที่ EHI ของสารผสมดังกล่าวมีมากกว่า 1.0 ส่งผลให้ปริมาณผลได้ของไฮโดรคาร์บอน C5+ เพิ่มขึ้นถึง 300% พร้อมกับลดการเกิดโค้กลงถึง 32 wt% เมื่อเทียบกับไบโอออยล์ที่ไม่ผ่านการผสม [82] การเพิ่มไฮโดรเจนในระบบจากการผสมวัตถุดิบที่มีไฮโดรเจนสูงนี้สามารถนำไปใช้กับกระบวนการแตกตัวไฮโดรคาร์บอนที่ได้จากปิโตรเลียมเพื่อผลิตเอทิลีน (ethylene) ที่มีปริมาณผลได้ที่สูงได้ [1]

งานวิจัยที่ผ่านมาแสดงให้เห็นว่าไบโอออยล์และแบบจำลองที่เป็นตัวแทนของสารประกอบออกซิเจนในไบโอออยล์ สามารถผลิตโค้กและแก๊สเบาในปริมาณที่สูงเมื่อใช้ในการแตกตัวด้วยหน่วย FCC ทั่วไป ตัวเร่งปฏิกิริยาเสื่อมสภาพอย่างรวดเร็วเนื่องจากโลหะแอลคาไลและแอลคาไลน์เอิร์ทที่มีอยู่ในไบโอออยล์ ก่อให้เกิดความเป็นพิษถาวรอย่างรุนแรง สมบัติอื่น ๆ ของไบโอออยล์เช่นความเป็นกรดและปริมาณน้ำที่สูง ยังคงเป็นสมบัติที่ส่งผลให้การนำไบโอออยล์ไปใช้เป็นวัตถุดิบในกระบวนการแตกตัวด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นเรื่องที่ยาก เนื่องจากหน่วย FCC โดยทั่วไปไม่ได้สร้างจากเหล็กอัลลอยด์เกรดสูง ซึ่งการกัดกร่อนจากไบโอออยล์อาจทำให้เกิดปัญหาในการดำเนินการได้ ขณะเดียวกัน ปริมาณน้ำในไบโอออยล์ที่สูงยังส่งผลให้ตัวเร่งปฏิกิริยา FCC ทำงานได้ไม่สมบูรณ์ท้ายสุดแล้ว มีความเป็นไปได้ยากที่โรงงานผลิตไบโอออยล์จะสามารถจัดหาผลิตภัณฑ์ในปริมาณที่เพียงพอ โรงกลั่นปิโตรเลียมสมัยใหม่สามารถจัดการน้ำมันดิบได้มากกว่า 200,000 บาร์เรล/วัน ซึ่งส่วนสำคัญของจำนวนนั้นถูกส่งไปยังหน่วย FCC โรงกลั่นน้ำมันชีวภาพจากกระบวนการไพโรไลซิสจะต้องผลิตไบโอออยล์อย่างน้อยประมาณ 8,000 บาร์เรล/วัน ซึ่งอาจไม่เพียงพอต่อความต้องการของ

FCC ในโรงกลั่นน้ำมันขนาดเล็กถึงขนาดกลาง ดังนั้นการนำไบโอออยล์ทั่วไปที่ไม่ผ่านการผสมวัตถุดิบจากโรงกลั่นมาใช้ในกระบวนการจึงไม่มีความเป็นไปได้ในทางเทคนิคหรือเชิงพาณิชย์ [83]

2.6.2.2 การใช้ยานไบโอออยล์ในหน่วยไฮโดรทรีต

การกลั่นร่วมไบโอออยล์กับวัตถุดิบปิโตรเลียมในหน่วยไฮโดรทรีตต่าง ๆ ยังไม่ได้รับการศึกษาอย่างกว้างขวาง การกลั่นร่วมระหว่าง straight-run gas oil (SRGO) และ guaiacol (เป็นตัวแทนของไบโอออยล์) ในกระบวนการ hydrodesulfurization (HDS) ระดับห้องทดลอง พบว่าปฏิกิริยาจากกระบวนการ HDS มีลดลงเมื่อเปรียบเทียบกับกระบวนการ HDO [84] การใช้สารประกอบออกซิเจนจำลองผสมกับ SRGO แสดงให้เห็นว่า 2-propanol cyclopentanone anisole และ guaiacol ไม่มีผลกระทบต่อกระบวนการ HDS HDN หรือ ring saturation โดยที่ propanoic acid และ ethyldecanoate เป็นตัวยับยั้งปฏิกิริยาในกระบวนการดังกล่าว [85] เช่นเดียวกับการก่อตัวของ CO และ CO₂ ที่เกิดจากกระบวนการไฮโดรโพรเซสซิง [86] การกลั่นร่วมระหว่างไบโอออยล์และ SRGO ในกระบวนการ HDO โดยใช้สภาวะจากกระบวนการ HDS พบว่าผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการกลั่นร่วมมีระดับกำมะถันที่สูงกว่าอย่างมีนัยสำคัญ เมื่อเทียบกับการใช้ SRGO เพียงอย่างเดียว [87] แสดงให้เห็นว่า ความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาของกระบวนการ HDS ไม่ลดลงจากการกลั่นร่วมไบโอออยล์

กระบวนการไฮโดรโพรเซสซิงที่สภาวะแตกต่างกันสามารถผลิตไบโอออยล์ที่มีปริมาณออกซิเจนตั้งแต่ 0.4-8.2 wt% [88] ซึ่งจำแนกเป็นไบโอออยล์ปริมาณออกซิเจนต่ำ กลาง และสูง ไบโอออยล์จากกระบวนการไฮโดรโพรเซสซิงถูกนำมาวิเคราะห์การจำลองการกลั่น พบว่าเป็นช่วงของการกลั่นน้ำมันในส่วนน้ำมันเบา (naphtha + light ends) ไปจนถึง GO การจำลองการกลั่นไบโอออยล์ปริมาณออกซิเจนสูง ส่งผลให้ปริมาณออกซิเจนของน้ำมันที่ได้มีแนวโน้มลดลงตามน้ำหนักโมเลกุลของน้ำมัน (lights > naphtha > jet > diesel > gasoil) ออกซิเจนที่มีอยู่ในน้ำมันมาจากการด้อย่างกรดคาร์บอกซิลิก (carboxylic acids) หรือกรดอ่อน ๆ เช่นสารประกอบฟีนอล ทำให้ค่า TAN มีสูง เมื่อเทียบกับไบโอออยล์ที่มีปริมาณออกซิเจนต่ำและกลาง การเพิ่มความรุนแรงของกระบวนการไฮโดรโพรเซสซิงทำให้ปริมาณแอมโมเนียลดลง และปริมาณของพาราฟินและแนฟทีนในน้ำมันเบาเพิ่มขึ้น ไบโอออยล์ปริมาณออกซิเจนต่ำมีปริมาณแอมโมเนียต่ำ และปริมาณไอโซพาราฟินปานกลาง ส่งผลให้ค่าออกเทนต่ำกว่าไบโอออยล์อื่น ๆ

ปัญหาที่เกี่ยวข้องกับการกลั่นร่วมไบโอออยล์ทั่วไป สามารถแก้ไขได้บางส่วนโดยการยกระดับไบโอออยล์ก่อนที่จะผสมกับ GO การไฮโดรทรีตตั้งไบโอออยล์ด้วยความร้อนหรือตัวเร่งปฏิกิริยาและการ hydrodeoxygenation (HDO) ไบโอออยล์ด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา ได้รับการศึกษาเพื่อลดความเป็นกรดและปรับปรุงสมบัติเพื่อใช้เป็นการกลั่นร่วมในกระบวนการ FCC ไบโอออยล์เฟสหนัก

จากการไฮโดรทรีตติ้งไบโอเออยล์ด้วยความร้อน อาจนำมาใช้กลั่นร่วมในหน่วย FCC ได้ โดยมีการก่อตัวของโค้กน้อยกว่า 1% และปริมาณผลได้ของแกโซลีนมีสูงถึง 25% [89] ขณะเดียวกัน การกลั่นร่วมไบโอเออยล์ที่ผ่านการ HDO ในกระบวนการ FCC สามารถผลิตน้ำมันที่ส่วนใหญ่ไม่มีส่วนประกอบออกซิเจนและไม่ก่อให้เกิดโค้กมากเกินไป [7] อีกกรณีหนึ่งคือการผสมไบโอเออยล์ที่ผ่านการ HDO และ VGO ที่อัตราส่วนสูงถึง 20% ส่งผลให้ปริมาณผลได้ของแกโซลีนมีผลลัพธ์ที่ใกล้เคียง เมื่อเปรียบเทียบกับ การแตกตัว VGO เพียงอย่างเดียว [90] การศึกษาที่ผ่านมาเหล่านี้มีความมุ่งหมายในการลดปริมาณออกซิเจนของวัตถุดิบ ทำให้เกิดการบริโภคไฮโดรเจนจากไฮโดรคาร์บอนลดลง ซึ่งส่งผลให้ผลิตภัณฑ์ที่ได้จากกระบวนการ FCC มีปริมาณของสารประกอบ olefins และแอโรแมติกไฮโดรคาร์บอนเพิ่มมากขึ้น

การ deoxygenation มีความจำเป็นสำหรับไบโอเออยล์เพื่อนำไปกลั่นร่วม การใช้ไบโอเออยล์ที่ไม่ได้ผ่านการยกระดับ (ปริมาณออกซิเจน >40 wt%, wet basis) สามารถกลั่นร่วมในโรงกลั่นน้ำมันได้ [91] แต่การยกระดับไบโอเออยล์ด้วยการ deoxygenation ทั้งหมดหรือบางส่วน ยังคงมีความจำเป็นเพื่อขจัดปัญหาในกระบวนการกลั่นร่วม และส่งผลให้สามารถผสมไบโอเออยล์ในอัตราส่วนที่สูงขึ้น [9, 10] นอกจากประเด็นหลักในการพิจารณาไบโอเออยล์เพื่อใช้ในการกลั่นร่วมที่ควรมีปริมาณออกซิเจน <20 wt% (dry basis) [5] แล้ว ปริมาณน้ำในไบโอเออยล์ก็เป็นสมบัติหนึ่งที่สำคัญ เพราะแม้ว่าปริมาณน้ำในไบโอเออยล์จะสูงถึง 32 wt% ก็ยังสามารถนำไปใช้ได้ ในกระบวนการที่สัดส่วนการผสม 10% [91] แต่หากต้องการกลั่นร่วมกับน้ำมันปิโตรเลียมในโรงกลั่นให้ได้สัดส่วนมากกว่านี้ ควรจำเป็นต้องลดปริมาณน้ำในไบโอเออยล์ให้มากขึ้น เนื่องจากน้ำที่มีอยู่ในไบโอเออยล์มีส่วนช่วยในการก่อตัวของผลิตภัณฑ์เชื้อเพลิง อีกทั้ง น้ำยังสามารถทำลาย alumina ในตัวเร่งปฏิกิริยาซึ่งอาจส่งผลเสียต่อกระบวนการในโรงกลั่นปิโตรเลียมได้ [9, 92]

2.6.3 การนำ CFP ไบโอเออยล์ไปใช้ในโรงกลั่น

การใช้ไบโอเออยล์ที่ผลิตโดยไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นส่วนผสมหรือวัตถุดิบโดยตรงในโรงกลั่นปิโตรเลียมทั่วไปอาจส่งผลเสียต่อกระบวนการ ซึ่งเกิดจากความแตกต่างของสมบัติทางเคมีกายภาพระหว่างไบโอเออยล์ทั่วไปและน้ำมันดิบปิโตรเลียม อุปสรรคสำคัญต่อการใช้ไบโอเออยล์ในโรงกลั่นปิโตรเลียม ได้แก่

ความผสมเข้ากันได้ ไบโอเออยล์ทั่วไปที่ผลิตโดยไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยามีปริมาณออกซิเจนที่สูงและเป็นสารประกอบออกซิเจนที่มีขั้วสูง ไบโอเออยล์ส่วนใหญ่จึงไม่เข้ากันกับน้ำมันดิบปิโตรเลียม

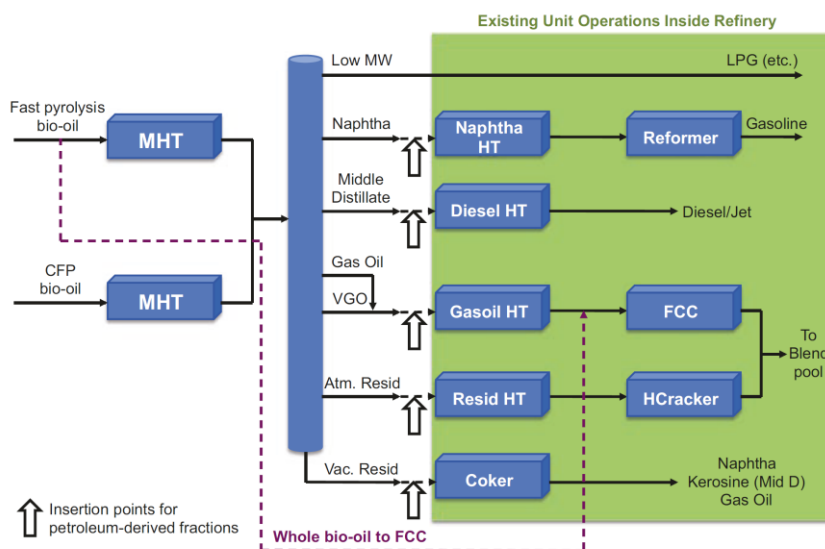
ความเป็นกรด สารประกอบที่เป็นกรดที่มีอยู่ในน้ำมันดิบโดยทั่วไปมีปริมาณที่น้อยมาก หากนำไบโอเออยล์มาใช้ไบโอเออยล์เป็นส่วนผสมหรือวัตถุดิบในโรงกลั่นปิโตรเลียม อาจส่งผลให้สารประกอบเหล่านี้กัดกร่อนเหล็กที่อุณหภูมิสูงและเกิดความเสียหายแก่โรงกลั่นได้

สารประกอบออกซิเจน การมีอยู่ของสารประกอบออกซิเจนนำไปสู่ความผันผวนต่อจุดเดือดของวัตถุดิบ ซึ่งส่งผลกระทบต่อการทำงานของหน่วยที่ใช้สำหรับการแยกสารตัวกลางหรือการผลิตผลิตภัณฑ์ขั้นสุดท้าย สมบัติทางเคมีสามารถเปลี่ยนแปลงได้โดยการมีอยู่ของออกซิเจนและมีอิทธิพลต่อปฏิกิริยาเคมีของกระบวนการแปลงสภาพที่สำคัญและกระบวนการสังเคราะห์เชื้อเพลิง

โลหะแอลคาไลและแอลคาไลเอิร์ท การมีอยู่ของโลหะแอลคาไลและแอลคาไลเอิร์ท หรือ อนุภาคอนินทรีย์อย่าง silicon calcium หรือ potassium ส่งผลให้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในการแตกตัวและไฮโดรทรีตติ้งเป็นพิษและเสื่อมสภาพ

อุปสรรคต่าง ๆ ที่เกิดจากการการใช้ไบโอออยล์ควรได้รับการแก้ไขโดยการปรับปรุงองค์ประกอบทางเคมีทั้งหมด เพื่อให้มั่นใจว่าสามารถใช้งานร่วมกันในโรงกลั่นน้ำมันมาตรฐาน ตามขั้นตอนต่าง ๆ ในโครงสร้างพื้นฐานของโรงกลั่นได้ ออกซิเจนในไบโอออยล์เป็นสิ่งที่ขัดขวางสมบัติทางกายภาพและเคมีสำหรับการพิจารณาความเหมาะสมในการนำเข้าสู่โรงกลั่น ไบโอออยล์โดยทั่วไปมีปริมาณออกซิเจนสูงถึง 32-48 wt% ซึ่งสามารถทำให้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาของกระบวนการต่าง ๆ ในโรงกลั่นเป็นพิษ [1] การผลิตไบโอออยล์จากกระบวนการ CFP ที่สามารถลดปริมาณออกซิเจนในไบโอออยล์ให้ได้มากที่สุดจึงเป็นสิ่งสำคัญ

การกลั่นร่วมในกระบวนการ FCC ด้วยไบโอออยล์ที่ผ่านกระบวนการยกระดับแล้ว สามารถแก้ปัญหาในทางเทคนิคของการใช้งาน CFP ไบโอออยล์ได้เพียงบางส่วนเท่านั้น อย่างไรก็ตาม การกลั่นร่วมไบโอออยล์ด้วยวิธีการต่าง ๆ ในทางเศรษฐศาสตร์ยังคงมีข้อจำกัดเนื่องจากมีค่าใช้จ่ายในเรื่องของต้นทุนและการดำเนินงานที่สูงจากกระบวนการไฮโดรโพรเซสซิงและ hydrodeoxygenation ค่าใช้จ่ายที่สูงเหล่านี้เกิดจากการที่ต้องกำจัดออกซิเจนปริมาณสูงที่มีอยู่ในไบโอออยล์ ซึ่งต้องใช้ไฮโดรเจนในปริมาณที่มากสำหรับกระบวนการดังกล่าว วิธีการอื่น ๆ ที่โดยหลักการแล้วสามารถหลีกเลี่ยงปัญหาเหล่านี้ได้ คือการใช้กระบวนการไฮโดรทรีตติ้งแบบอ่อน (mildly hydrotreating) ไบโอออยล์จนถึงจุดหนึ่งที่สามารถนำมากลั่นเพื่อแยกเป็นส่วนต่าง ๆ ได้ เมื่อพิจารณาลักษณะของการกลั่นและจุดเดือดแล้ว ไบโอออยล์ส่วนต่าง ๆ สามารถส่งไปยังหน่วยปฏิบัติการที่เหมาะสมในโรงกลั่นได้ เช่น bio-naphtha ส่งไปยังหน่วยรีฟอร์มเมอร์ไฮโดรทรีต หรือไบโอดีเซลส่งไปยังหน่วยดีเซลไฮโดรทรีต ฯลฯ เพื่อผสมเข้ากับวัตถุดิบจากปิโตรเลียมและแปรรูปเป็นเชื้อเพลิงสำเร็จรูป [1, 5, 76, 81] ดังภาพประกอบ 2.36 [76]



ภาพประกอบ 2.36 แผนการทางเลือกของไบโอออยล์สำหรับใช้ในโรงกลั่น

งานวิจัยที่ผ่านมาได้มีการนำ CFP ไบโอออยล์ที่ผลิตได้และยังไม่ได้ผ่านกระบวนการปรับปรุงสมบัติ มาใช้เป็นวัตถุดิบร่วมในกระบวนการแตกตัวด้วย FCC แม้ว่าปริมาณออกซิเจนถึง 28.0 wt% ก็ตาม แสดงให้เห็นว่าไบโอออยล์จากกระบวนการ CFP ไม่จำเป็นต้องดึงออกซิเจนออกอย่างสมบูรณ์ก่อนการใช้งานร่วมกับวัตถุดิบในการกลั่น [7] การใช้ไบโอออยล์ (ปริมาณออกซิเจน 21 wt%) ร่วมกับ VGO ด้วยอัตราส่วน 10-20 wt% ในกระบวนการ FCC สามารถเกิดการแตกตัวร่วมกับ VGO ได้ โดยไม่ส่งผลกระทบต่อปริมาณผลได้ของผลิตภัณฑ์ [5] แต่การก่อตัวของโค้กและแก๊สเบาเพิ่มขึ้น แสดงให้เห็นว่าปริมาณออกซิเจนในไบโอออยล์ที่สูงเกินไปเป็นปัญหาอย่างหนึ่งในกระบวนการ FCC [8] การผสมไบโอออยล์ 10 wt% (ปริมาณออกซิเจน 19.5 wt%) เปรียบเทียบกับการการแตกตัว VGO เพียงอย่างเดียวในกระบวนการ FCC พบว่าสารประกอบออกซิเจนจากไบโอออยล์ไม่ส่งผลกระทบต่อทางเลือกเกิดของ gasoline bottom oil และโค้ก แต่ส่งผลให้ dry gas ที่ประกอบด้วยไฮโดรเจนและแอลเคนเบาลดลงอย่างมีนัยสำคัญ เนื่องจากเกิดการแลกเปลี่ยนไฮโดรเจนระหว่างไบโอออยล์และ VGO [6] นอกจากนี้ การใช้งานไบโอออยล์ปริมาณ 10 wt% ร่วมกับ VGO ในกระบวนการ สามารถเพิ่มปริมาณของแก๊สไลน์ได้ 7 C% แสดงให้เห็นว่าการใช้กระบวนการร่วมระหว่าง CFP และ FCC มีแนวโน้มสำหรับการแปลงชีวมวลเป็นเชื้อเพลิงชีวภาพที่สูง เมื่อไบโอออยล์มีการ deoxygenation อย่างสมบูรณ์และมีปริมาณคาร์บอนที่สูง [6] อีกทั้ง การกลั่นร่วมไบโอออยล์ที่ได้จากกระบวนการ CFP เปรียบเทียบกับไบโอออยล์ที่ได้จากกระบวนการ HDO ของงานวิจัยที่ผ่านมา พบว่าไบโอออยล์จากกระบวนการ CFP สามารถนำมาใช้งานได้โดยไม่ต้องผ่านกระบวนการ hydrodeoxygenation โดยที่ประสิทธิภาพการแปลงคาร์บอนของผลิตภัณฑ์จากการใช้กระบวนการ CFP/FCC ดีกว่า HDO/FCC อย่างมีนัยสำคัญ [5, 76]

บทที่ 3

วิธีการดำเนินการวิจัย

วิธีการดำเนินการวิจัยในบทนี้ประกอบด้วยข้อมูลของการทำวิจัย ได้แก่ ชีวมวล ตัวเร่งปฏิกิริยา อุปกรณ์ แผนการทดลอง ปริมาณผลได้ของผลิตภัณฑ์ และการวิเคราะห์ผลการทดลอง โดยข้อมูลหลักคือแผนการทดลองที่แบ่งออกเป็น 5 ส่วน ได้แก่ การไพโรไลซิสแบบเร็วโดยไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา การนำตัวเร่งปฏิกิริยากลับมาใช้ใหม่ อุณหภูมิไพโรไลซิสแบบเร็วต่อการเร่งปฏิกิริยา อุณหภูมิเร่งปฏิกิริยา ความเร็วปฏิกิริยา อัตราส่วนตัวเร่งปฏิกิริยาต่อชีวมวล และอัตราส่วนของเครื่องปฏิกรณ์เร่งปฏิกิริยา แผนการทดลองส่วนใหญ่ได้ทำการออกแบบโดยใช้วิธีทางสถิติที่มีความมุ่งหมายเพื่อหาความสัมพันธ์ของสภาวะในการผลิตไบโอออยล์ว่าส่งผลต่อปริมาณผลได้ของผลิตภัณฑ์และสมบัติต่าง ๆ ของไบโอออยล์อย่างไร รายละเอียดการดำเนินงานมีดังนี้

3.1 ชีวมวล

ชีวมวลที่ใช้ในการทดลองคือไม้ยูคาลิปตัสพันธุ์ H4 ได้รับการสนับสนุนจากบริษัท สุวรรณภูมิวิสาหกิจ จำกัด ซึ่งเป็นบริษัทแปรรูปไม้เพื่อเป็นวัตถุดิบในการผลิตกระดาษของบริษัท เอสซีจี จำกัด (มหาชน) ไม้ยูคาลิปตัสที่ใช้เป็นไม้ที่เพาะปลูกจากพื้นที่อำเภอสุวรรณภูมิ จังหวัดร้อยเอ็ด ซึ่งมีระยะเวลาการเพาะปลูก 2-3.5 ปี หลังจากการเก็บเกี่ยวได้มีการนำมาแปรรูปโดยการแยกเปลือกออกจากไม้ ซึ่งตามมาตรฐานของบริษัทผู้รับซื้อกำหนดให้มีปริมาณเปลือกไม้ผสมได้ไม่เกินร้อยละ 0.8 โดยน้ำหนัก จากนั้นนำไม้ท่อนที่ได้มาแปรรูปให้เป็นชิ้นไม้สับ (woodchip) ที่มีลักษณะเป็นชิ้นที่เล็กลงแล้วจึงนำไปผลิตกระดาษต่อไป

ไม้ท่อนยูคาลิปตัสที่ได้จากการแปรรูปถูกนำมาผ่านการเตรียมเพื่อใช้ในการทดลอง การเตรียมชีวมวลในขั้นแรกเป็นการอบแห้งเพื่อให้มีความชื้นต่ำกว่าร้อยละ 10 โดยน้ำหนัก จากนั้นนำชีวมวลไปเข้าเครื่องสับให้มีขนาดเล็กแล้วนำไปคัดแยกด้วยตะแกรงร่อนดังภาพประกอบ 3.1 ให้มีขนาด 0.212-0.600 มิลลิเมตร ชีวมวลที่ผ่านการเตรียมถูกนำไปวิเคราะห์เพื่อหาสมบัติต่าง ๆ ก่อนนำไปทดลอง



ภาพประกอบ 3.1 ชุดเตาแก๊สร้อนมาตรฐานพร้อมเครื่องชั่ง

3.1.1 การวิเคราะห์แบบประมาณ

การวิเคราะห์แบบประมาณเป็นการวิเคราะห์ชีวมวลเพื่อหาปริมาณน้ำ (moisture) สารระเหย (volatile matter) เถ้า (ash) และคาร์บอนคงที่ (fixed carbon) การวิเคราะห์แบบประมาณเป็นการชั่งเพื่อหาน้ำหนักที่เปลี่ยนแปลง ดังนั้นเครื่องมือที่ใช้ในการหาน้ำหนักของตัวอย่างที่นำมาวิเคราะห์จึงมีความละเอียดถึง 0.0001 กรัม ดังภาพประกอบ 3.2



ภาพประกอบ 3.2 เครื่องชั่งดิจิทัลความละเอียด 0.0001 กรัม

การหาปริมาณน้ำ

ปริมาณน้ำในชีวมวลดำเนินการโดยมาตรฐาน NREL/TP-510-42621 [93] ซึ่งเป็นมาตรฐานที่เทียบเท่ากับมาตรฐาน ASTM E1756-01 [94] มีขั้นตอนดังนี้

1. นำซีมวลตัวอย่าง 0.5-2 กรัม บรรจุลงในถ้วยกระเบื้องแล้วนำไปชั่งเพื่อหาน้ำหนักเริ่มต้น (M_{initial}) จากนั้นนำเข้าเตาอบตั้งภาพประกอบ 3.3 ที่อุณหภูมิ $105 \pm 3^\circ\text{C}$ เป็นเวลา 4 ชั่วโมง
2. หลังจากนำออกจากเตาอบให้นำถ้วยกระเบื้องตัวอย่างเข้าโถดูดความชื้นตั้งภาพประกอบ 3.4 เพื่อรอให้เย็นตัวลงแล้วนำมาชั่งหาน้ำหนักเป็นน้ำหนักสุดท้าย (M_{final})
3. อบตัวอย่างเป็นเวลาทุก ๆ 1 ชั่วโมง แล้วนำมาคำนวณให้ปริมาณน้ำเปลี่ยนแปลงไม่เกินร้อยละ 1 จากปริมาณก่อนอบ โดยทุกครั้งที่ต้องนำเข้าโถดูดความชื้นเพื่อรอให้ตัวอย่างเย็นตัวลงก่อน
4. คำนวณปริมาณน้ำดังสมการต่อไปนี้

$$\text{ปริมาณน้ำ (\%)} = 100 * (M_{\text{initial}} (\text{g}) - M_{\text{final}} (\text{g})) / M_{\text{initial}} (\text{g})$$



ภาพประกอบ 3.3 เตาอบ



ภาพประกอบ 3.4 โถดูดความชื้น

การหาปริมาณสารระเหย

ปริมาณสารระเหยหาโดยใช้มาตรฐาน ASTM E872-82 [95] มีขั้นตอนดังต่อไปนี้

1. นำซีมวลตัวอย่าง 0.5-2 กรัม บรรจุลงในถ้วยกระเบื้องแล้วนำไปชั่งน้ำหนักเป็นน้ำหนักเริ่มต้น (M_{initial}) แล้วนำเข้าเตาอบที่อุณหภูมิ $105 \pm 3^\circ\text{C}$ เป็นเวลา 4 ชั่วโมง

2. นำชีวมวลที่ผ่านการอบแห้งปริมาณ 0.5-1.5 กรัม บรรจุในถ้วยกระเบื้องแล้วชั่งน้ำหนักเป็นน้ำหนักชีวมวลที่ผ่านการอบแห้ง (M_{dried})

3. นำถ้วยกระเบื้องตัวอย่างเข้าเตาเผาความร้อนสูงดังภาพประกอบ 3.5 ที่อุณหภูมิ $950 \pm 20^\circ\text{C}$ เป็นเวลา 7 นาที

4. นำถ้วยกระเบื้องตัวอย่างเข้าโถดูดความชื้นเพื่อรอให้ตัวอย่างเย็นแล้วนำมาชั่งหาน้ำหนักของของแข็งหลังจากการเผา (M_{burned})

5. คำนวณปริมาณสารระเหยดังสมการต่อไปนี้

$$\text{ปริมาณสารระเหย (\%)} = 100 * (M_{dried} \text{ (g)} - M_{burned} \text{ (g)}) / M_{initial} \text{ (g)}$$



ภาพประกอบ 3.5 เตาเผา

การหาปริมาณเถ้า

ปริมาณเถ้าหาได้โดยมาตรฐาน NREL/TP-510-42622 [96] ซึ่งเป็นมาตรฐานที่เทียบเท่ากับมาตรฐาน ASTM E1755-01 [97] มีขั้นตอนดังนี้

1. นำชีวมวลตัวอย่าง 0.5-2 กรัม บรรจุลงในถ้วยกระเบื้องแล้วชั่งน้ำหนักเพื่อหาน้ำหนักเริ่มต้น ($M_{initial}$) แล้วนำเข้าเตาเผาที่อุณหภูมิ $575 \pm 25^\circ\text{C}$ เป็นเวลา 24 ± 6 ชั่วโมง

2. นำเข้าโถดูดความชื้นเพื่อรอให้ตัวอย่างเย็นแล้วนำมาชั่งหาน้ำหนักของของแข็งหลังการเผา (W_{burned})

3. เผาตัวอย่างเป็นเวลาทุก ๆ 1 ชั่วโมง แล้วนำมาชั่งให้น้ำหนักเปลี่ยนแปลงไม่เกิน ± 0.3 มิลลิกรัม จากนั้นนำเถ้าครั้งก่อน โดยทุกครั้งที่ชั่งน้ำหนักต้องนำเข้าโถดูดความชื้นเพื่อรอให้ตัวอย่างเย็นตัวลงก่อน

$$\text{ความหนาแน่นรวม (kg/m}^3\text{)} = 1000 \cdot W_{\text{biomass}} \text{ (g)} / 100 \text{ (ml)}$$

ความหนาแน่นปรากฏ (apparent density) คือความหนาแน่นที่ไม่รวมช่องว่างระหว่างอนุภาคชีวมวลที่เกิดขึ้นทั้งหมดในชีวมวล ความหนาแน่นปรากฏหาโดยใช้วิธีการแทนที่ชีวมวลด้วยน้ำ โดยขั้นแรกทำการเติมชีวมวลในกระบอกตวงให้ได้ปริมาตร 100 มิลลิลิตร จากนั้นทำการเติมน้ำลงในกระบอกตวงเต็มให้ระดับน้ำสูงขึ้นถึง 100 มิลลิลิตร แล้วนำมาชั่งเพื่อหาน้ำหนักของชีวมวลและน้ำ ($W_{\text{biomass+water}}$) จากนั้นจึงคำนวณหาความหนาแน่นปรากฏจากสมการ:

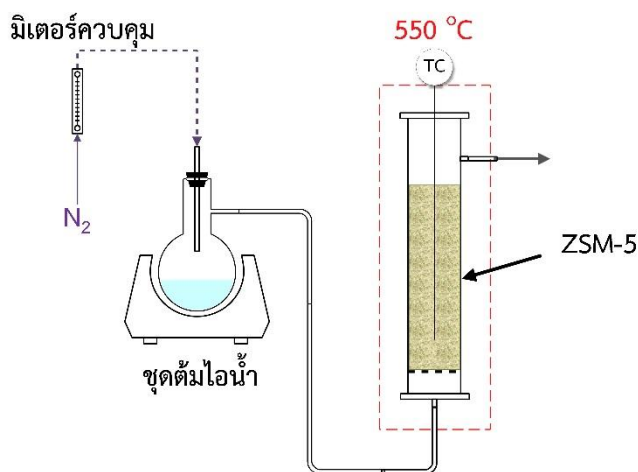
$$\text{ความหนาแน่นปรากฏ (kg/m}^3\text{)} = 1000 \cdot W_{\text{biomass+water}} \text{ (g)} / 100 \text{ (ml)}$$

3.1.5 Thermogravimetric analysis

Thermogravimetric analysis (TGA) เป็นการวิเคราะห์เพื่อหาอุณหภูมิการสลายตัวทางความร้อนของตัวอย่างชีวมวล ดำเนินการวิเคราะห์โดยใช้เครื่องวิเคราะห์ Perkin Elmer TGA4000 โดยกำหนดอุณหภูมิของการวิเคราะห์ 30-910°C ด้วยอัตราการให้ความร้อน 10°C/min ภายใต้สภาวะแก๊สไนโตรเจน ผลการวิเคราะห์ที่ได้ประกอบด้วยค่า weight loss และ derivative weight change ซึ่งมาจากการคำนวณด้วยซอฟต์แวร์ของเครื่องวิเคราะห์ การวิเคราะห์ดำเนินการ ณ ศูนย์เครื่องมือคณะเภสัชศาสตร์ มหาวิทยาลัยมหาสารคาม

3.2 ตัวเร่งปฏิกิริยา

ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้คือตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลท์ชนิด ZSM-5 มีขนาดประมาณ 2-4 มิลลิเมตร ความหนาแน่นรวม 587.0 kg/m³ และความหนาแน่นปรากฏ 1249.9 kg/m³ ตัวเร่งปฏิกิริยาถูกนำมาผ่านกรรมวิธีการเตรียมในขั้นแรกโดยการให้ความร้อนด้วยเตาเผาที่อุณหภูมิ 550°C เป็นเวลา 5 ชั่วโมง จากนั้นนำมากระตุ้นด้วยไอน้ำ โดยการนำตัวเร่งปฏิกิริยามาบรรจุในชุดเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาแสดงดังภาพประกอบ 3.6 ชุดเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาสั่งจากท่อสแตนเลสเกรด 304 โดยมีการให้ความร้อนด้วยลวดฮีตเตอร์ขนาด 1,000 วัตต์ ชุดเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยามีการใช้งานโดยบรรจุตัวเร่งปฏิกิริยาภายในแล้วให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 550°C เป็นเวลา 5 ชั่วโมง โดยใช้แก๊สไนโตรเจนที่อัตราการไหล 1 ลิตร/นาที่ นำพาไอน้ำจากหม้อต้มไอน้ำผ่านตัวเร่งปฏิกิริยา การใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาในแต่ละการทดลองมีปริมาณ 600 g โดยเมื่อทำการทดลองเสร็จได้มีการนำตัวเร่งปฏิกิริยากลับมาใช้ใหม่ โดยการทำการฟื้นฟูด้วยความร้อนซึ่งใช้เตาเผาที่อุณหภูมิ 580°C เป็นเวลา 16 ชั่วโมง แล้วนำมาใช้งานในครั้งถัดไป



ภาพประกอบ 3.6 ชุดเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา

ตัวเร่งปฏิกิริยา ZSM-5 ทั้งก่อนและหลังการใช้งานได้มีการวิเคราะห์พื้นที่ผิวและปริมาตรรูพรุน ดำเนินการวิเคราะห์โดยใช้เครื่อง BET

3.2.1 การวิเคราะห์พื้นที่ผิวและปริมาตรรูพรุน

การวิเคราะห์การวิเคราะห์พื้นที่ผิว (surface area) และปริมาตรรูพรุน (pore size) ของตัวเร่งปฏิกิริยา ดำเนินการโดยนำตัวเร่งปฏิกิริยา ZSM-5 ก่อนและหลังการทดลองปริมาณ 0.25 g มาทำให้เป็นสูญญากาศด้วยอุณหภูมิ 200°C เป็นเวลา 12 ชั่วโมง แล้วนำมาวิเคราะห์โดยใช้เครื่อง nitrogen adsorption isotherms รุ่น Micrometrics TriStar II Plus ดังภาพประกอบ 3.7 การวิเคราะห์ดำเนินการ ณ ศูนย์เครื่องมือกลาง มหาวิทยาลัยมหาสารคาม

พูน ปณ ภัโต ชีเว



ภาพประกอบ 3.7 เครื่องวิเคราะห์พื้นที่ผิวและปริมาตรรูพรุน รุ่น Micrometrics TriStar II Plus

3.2.2 การวิเคราะห์สัณฐานวิทยา

การวิเคราะห์สัณฐานวิทยา (scanning electron microscope, SEM) ดำเนินการวิเคราะห์โดยใช้เครื่อง Hitachi TM4000Plus เพื่อถ่ายภาพพื้นผิวด้วยกำลังไฟ 10 kV ดังภาพประกอบ 3.8 การวิเคราะห์ดำเนินการ ณ ศูนย์เครื่องมือกลาง มหาวิทยาลัยมหาสารคาม



ภาพประกอบ 3.8 เครื่องวิเคราะห์สัณฐานวิทยา ยี่ห้อ Hitachi รุ่น TM4000Plus

3.2.3 X-ray diffraction analysis

X-ray diffraction (XRD) เป็นการวิเคราะห์โครงสร้างผลึก (crystalline structure) ของตัวเร่งปฏิกิริยาโดยใช้เครื่องวิเคราะห์ยี่ห้อ Bruker รุ่น D8 Advance (BrukerBioSpin AG, Karlsruhe, Germany) ดังภาพประกอบ 3.9 ดำเนินการวิเคราะห์โดยกำหนดองศาการวิเคราะห์ (2θ) ที่ 2° ถึง 50° ในโหมด refraction ด้วยอัตรา $2^\circ/\text{min}$ ควบคุมการวิเคราะห์โดยใช้คอมพิวเตอร์ wide-angle mode goniometer โดยมี line source คือ $\text{Cu K}\alpha$ ด้วยตัวกรอง thin Ni การวิเคราะห์ดำเนินการ ณ ศูนย์เครื่องมือกลาง คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยมหาสารคาม



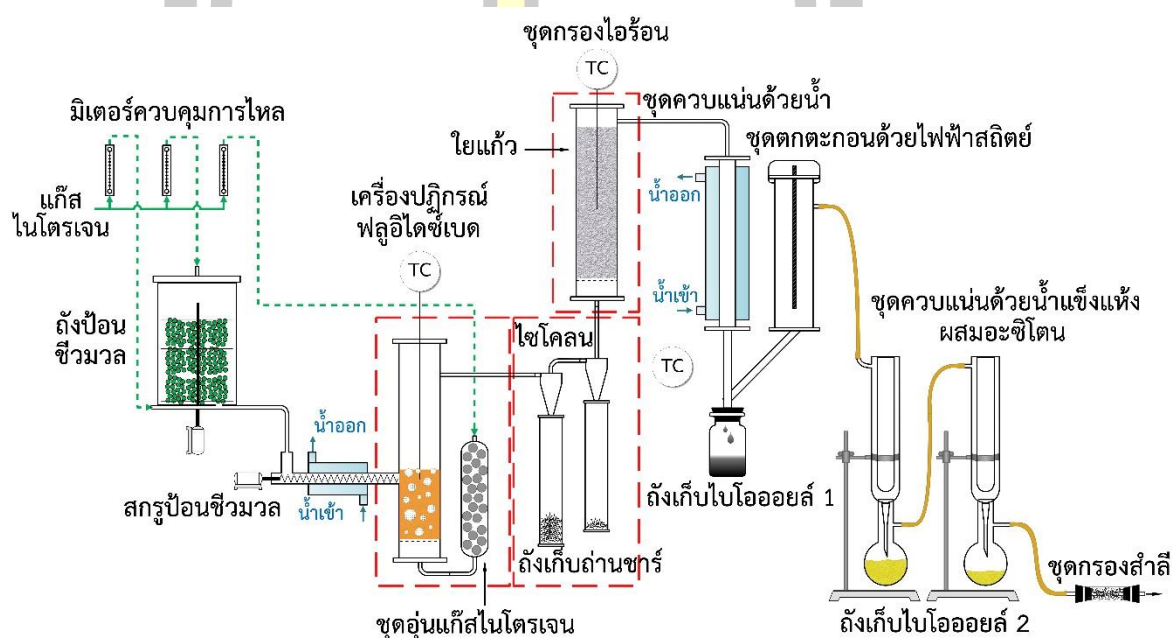
ภาพประกอบ 3.9 เครื่องวิเคราะห์ X-ray diffraction ยี่ห้อ Bruker รุ่น D8 Advance

3.3 อุปกรณ์ที่ใช้ในการทดลอง

3.3.1 การไฟโรไลซิสแบบเร็วโดยไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา

กระบวนการไฟโรไลซิสแบบเร็วโดยไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาดำเนินการทดลองโดยใช้เครื่องปฏิกรณ์ชนิดฟลูอิด์เบดที่มีทรายปริมาณ 300 กรัม เป็นตัวกลางการถ่ายโอนความร้อน โดยมีแผนภาพอุปกรณ์แสดงดังภาพประกอบ 3.10 การดำเนินการทดลองของเครื่องปฏิกรณ์เริ่มแรกทำการเปิดวาล์วน้ำหล่อเย็นตำแหน่งสกรูป้องกันชีวมวลและตำแหน่งชุดควบคุมด้วยน้ำ การเปิดวาล์วน้ำหล่อเย็นที่ตำแหน่งสกรูป้องกันชีวมวลเพื่อป้องกันไม่ให้ชีวมวลเกิดการสลายตัวก่อนเข้าสู่เครื่องปฏิกรณ์และที่ตำแหน่งชุดควบคุมด้วยน้ำเพื่อให้ไฮโดรไลซิสเกิดการควบแน่น ขึ้นตอนต่อไปทำการจ่ายไฟฟ้าให้หลอดความร้อนเพื่อให้เครื่องปฏิกรณ์ ชุดไซโคลน ตัวกรองไอร้อน และข้อต่อหรือท่อลำเลียงต่าง ๆ มีอุณหภูมิที่ต้องการ จากนั้นทำการเปิดวาล์วแก๊สไนโตรเจนที่ตำแหน่งสกรูป้องกันชีวมวล ถึงชีวมวล และส่วนล่างของเครื่องปฏิกรณ์ เพื่อทำการไล่แก๊สออกซิเจน แล้วทำการปรับชุดควบคุมการไหลของแก๊สไนโตรเจนทำให้เกิดการเคลื่อนตัวของแก๊สในระบบอย่างต่อเนื่อง การเปิดวาล์วแก๊สไนโตรเจนใน

ระบบนั้นอาจทำให้อุณหภูมิของเครื่องปฏิกรณ์ลดลงเพราะแก๊สไนโตรเจนจากตำแหน่งสกรูป้อนชีวมวลและถังชีวมวลนั้นไม่ได้ผ่านชุดอุ่นแก๊สจึงจำเป็นต้องรอให้อุณหภูมิของเครื่องปฏิกรณ์คงที่ถึงอุณหภูมิที่ต้องการก่อนทำการป้อนชีวมวล หลังจากนั้นทำการเตรียมชุดควบแน่นด้วยน้ำแข็งแห้งผสมแอซิโตน (acetone) โดยนำน้ำแข็งแห้งมาคั่วให้เป็นก้อนขนาดพอดีกับชุดเครื่องแก้วสำหรับควบแน่น จากนั้นนำมาบรรจุในชุดเครื่องแก้วสำหรับควบแน่นให้เต็มแล้วจึงเติมแอซิโตนในปริมาณที่พอดีกับชุดเครื่องแก้วสำหรับควบแน่น ขั้นตอนสุดท้ายก่อนทำการป้อนชีวมวลเข้าสู่ระบบคือการเปิดชุดควบแน่นไฟฟ้าสถิต (electrostatic precipitator, ESP)



ภาพประกอบ 3.10 แผนภาพอุปกรณ์ไพโรไลซิสแบบเร็วโดยไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา

ขั้นตอนถัดไปเป็นการป้อนชีวมวล โดยชีวมวลถูกป้อนสู่เครื่องปฏิกรณ์ด้วยสกรูป้อนอย่างรวดเร็วทำให้ชีวมวลถูกย่อยสลายภายใต้แก๊สไนโตรเจน กระบวนการไพโรไลซิสที่เกิดขึ้นในเครื่องปฏิกรณ์ทำให้เกิดผลิตภัณฑ์ ได้แก่ ไบโอฟีโรไลซิส ถ่านชาร์ และแก๊ส ซึ่งผลิตภัณฑ์ดังกล่าวมีการเคลื่อนที่ไปยังอุปกรณ์ถัดไปด้วยแก๊สไนโตรเจนที่ไหลในระบบ ถ่านชาร์ที่ได้ส่วนใหญ่ถูกกักเก็บในชุดไชโคลนจำนวน 2 ชุด ไบโอฟีโรไลซิสและแก๊สที่เหลือจะเคลื่อนเข้าสู่ชุดกรองไอร้อนซึ่งภายในบรรจุใยแก้วสำหรับดักจับถ่านชาร์ที่มีขนาดอนุภาคเล็ก หลังจากนั้นไบโอฟีโรไลซิสส่วนใหญ่ถูกควบแน่นด้วยชุดควบแน่นด้วยน้ำและชุดควบแน่นด้วยไฟฟ้าสถิตทำให้เกิดการควบแน่นเป็นละอองของเหลวและรวมตัวกันเป็นไบโอออยล์ ไบโอฟีโรไลซิสในส่วนที่เหลือถูกส่งไปยังชุดควบแน่นด้วยน้ำแข็งแห้งผสมแอซิ

โตนจำนวน 2 ชุด ทำให้เกิดการควบแน่นกลายเป็นไบโอเอทิลอีกชั้นหนึ่ง หลังจากนั้นผลิตภัณฑ์แก๊สจึงถูกปล่อยออกสู่บรรยากาศโดยผ่านชุดกรองสาม

การให้ความร้อนในกระบวนการทำโดยลดความร้อนขนาด 2,000 วัตต์/เส้น ที่ติดตั้งกับอิฐทนความร้อนที่ประกอบขึ้นในลักษณะเป็นช่องว่างที่มีขนาดต่างกันตามอุปกรณ์ ได้แก่ เครื่องปฏิกรณ์ชุดอุ่นแก๊สไนโตรเจน ชุดไซโคลน ชุดกรองไอร้อนและข้อต่อหรือท่อลำเลียง แต่ละห้องมีโครงสร้างสำหรับติดตั้งอุปกรณ์ต่าง ๆ และมีใบเซอร์มิคไฟเบอร์เพื่อป้องกันการสูญเสียความร้อนออกจากระบบ ทำให้สามารถกำหนดและควบคุมอุณหภูมิของอุปกรณ์ต่าง ๆ ได้อย่างแม่นยำ อุณหภูมิทำปฏิกิริยาในการทดลองที่เครื่องปฏิกรณ์ฟลูอิดไธด์เบดใช้อุณหภูมิ 450-550°C ตามแผนการทดลอง ในส่วนของชุดไซโคลน ชุดกรองไอร้อนและข้อต่อหรือท่อลำเลียงต่าง ๆ ใช้อุณหภูมิ 420°C เพื่อหลีกเลี่ยงการควบแน่นของไอไพโรไลซิสที่ส่วนดังกล่าว การทำให้ไอไพโรไลซิสเกิดการควบแน่นที่ชุดควบแน่นด้วยน้ำทำโดยใช้น้ำจากเครื่องทำความเย็นที่อุณหภูมิประมาณ 30°C และชุดควบแน่นด้วยน้ำแข็งแห้งที่มีอุณหภูมิประมาณ -70°C

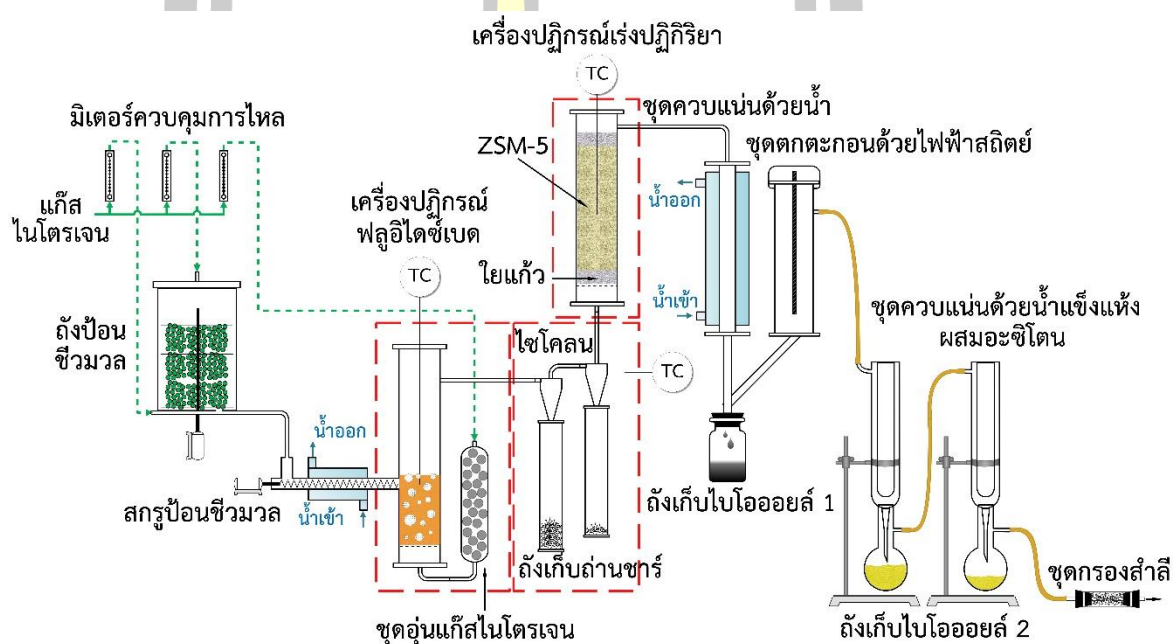
อัตราการไหลของแก๊สในระบบควบคุมโดยการปล่อยแก๊สไนโตรเจนเข้าไปในอุปกรณ์ที่ตำแหน่งส่วนบนและล่างของถังป้อนชีวมวลด้วยอัตรา 1 และ 3 ลิตร/นาที่ ตามลำดับ เพื่อให้การลำเลียงชีวมวลเข้าสู่เครื่องปฏิกรณ์มีอัตราคงที่ แก๊สไนโตรเจนที่ปล่อยเข้ากับส่วนล่างของเครื่องปฏิกรณ์ (แก๊สฟลูอิด) มีอัตราการไหล 7 ลิตร/นาที่ ซึ่งทำให้เกิดการลอยตัวของตัวกลางการถ่ายโอนความร้อน เมื่อตัวกลางการถ่ายโอนความร้อนปะทะกับชีวมวลที่ถูกป้อนเข้าสู่เครื่องปฏิกรณ์ทำให้เกิดการแลกเปลี่ยนความร้อนอย่างรวดเร็ว อัตราการไหลรวมของแก๊สไนโตรเจนในระบบมีค่า 11 ลิตร/นาที่

เพื่อให้เกิดอัตราการป้อนชีวมวลคงที่ในแต่ละการทดลอง จึงจำเป็นต้องใช้การลำเลียงชีวมวลสองขั้นตอน ขั้นที่หนึ่งคือการป้อนชีวมวลจากถังป้อนชีวมวลโดยใช้แก๊สพา โดยชีวมวลที่อยู่ภายในถังป้อนชีวมวลถูกกวนด้วยแท่งกวนที่ติดตั้งกับชุดมอเตอร์ไฟฟ้าซึ่งสามารถปรับความเร็วรอบของการกวนได้ การกวนชีวมวลเพื่อป้องกันการเกิดโพรงภายในซึ่งส่งผลต่อความต่อเนื่องของการป้อนชีวมวล จากนั้น ชีวมวลถูกพาเข้าสู่ท่อลำเลียงด้วยแก๊สพาที่ติดตั้งในส่วนบนและส่วนล่างของถังป้อนชีวมวล จากนั้นชีวมวลจึงเข้าสู่สกรูลำเลียงหมุนเร็วขั้นที่สองทำให้ชีวมวลถูกป้อนเข้าสู่เครื่องปฏิกรณ์อย่างรวดเร็วที่ตำแหน่งลอยตัวของตัวกลางการถ่ายโอนความร้อน การป้อนชีวมวลสามารถกำหนดอัตราการป้อนได้ด้วยวิธีการปรับอัตราการไหลของแก๊สพาและความเร็วรอบของมอเตอร์ไฟฟ้า

3.3.2 การไพโรไลซิสแบบเร็วโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา

การทดลองกระบวนการไพโรไลซิสแบบเร็วโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยามีการติดตั้งเครื่องปฏิกรณ์เร่งปฏิกิริยาชนิดเบตติ่งแทนที่ตำแหน่งของชุดกรองไอร้อนดังภาพประกอบ 3.11 การเร่งปฏิกิริยาไ

ไพโรไลซิสดำเนินการโดยการนำชีวมวลป้อนเข้าสู่เครื่องปฏิกรณ์ฟลูอิดไชเบตเพื่อเกิดปฏิกิริยาไพโรไลซิสแบบเร็ว โดยผลผลิตได้ถูกแยกผ่านชาร์ออกด้วยชุดไซโคลนและไยแก้วสำหรับกรองไอร้อน จากนั้นสารตัวกลางที่เหลือจึงเคลื่อนที่เข้าสู่บริเวณส่วนล่างของเครื่องปฏิกรณ์เร่งปฏิกิริยาที่ภายในบรรจุตัวเร่งปฏิกิริยา ZSM-5 ปริมาณ 600 g โดยควบคุมอุณหภูมิของการเร่งปฏิกิริยา 450-550°C ตามแผนการทดลอง จากนั้นไอไพโรไลซิสที่ผ่านการเร่งปฏิกิริยาแล้วเคลื่อนที่ไปยังชุดควบแน่นต่าง ๆ เช่นเดียวกับระบบที่ใช้ในการไพโรไลซิสแบบเร็วโดยไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา เพื่อควบแน่นกลายเป็นไบโอออยล์ต่อไป



ภาพประกอบ 3.11 แผนภาพอุปกรณ์ไพโรไลซิสแบบเร็วโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา

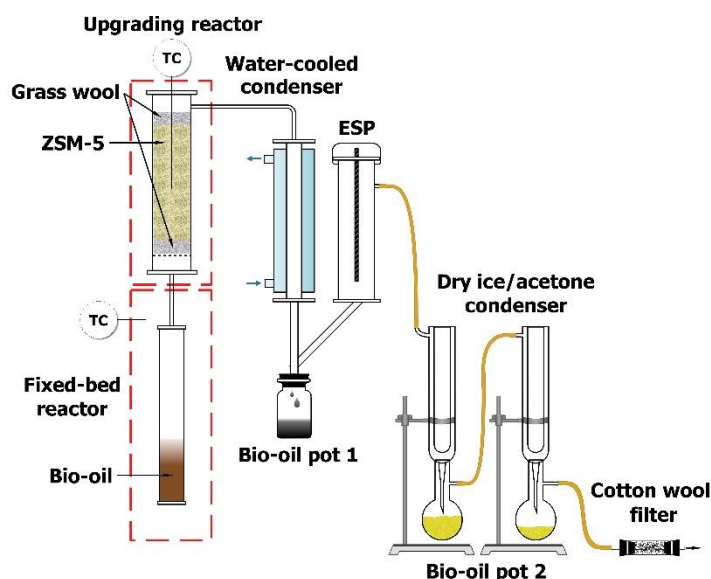
เครื่องปฏิกรณ์เร่งปฏิกิริยาชนิดเบดนิ่งที่ใช้ในการทดลองสร้างจากวัสดุท่อสแตนเลสเกรด 304 ภายในเครื่องปฏิกรณ์เร่งปฏิกิริยาส่วนล่างบรรจุไยแก้วสำหรับกรองไอร้อนขนาดเล็กที่ชุดไซโคลนไม่สามารถดักจับได้ และไยแก้วส่วนบนทำหน้าที่ป้องกันไม่ให้อุณหภูมิของตัวเร่งปฏิกิริยาหลุดไปยังอุปกรณ์ถัดไป เครื่องปฏิกรณ์เร่งปฏิกิริยามีการใช้งาน 4 ขนาด ตามแผนการทดลอง โดยเครื่องปฏิกรณ์ที่ใช้มีปริมาตรที่เท่ากัน 1 ลิตร แต่มีความแตกต่างกันที่เส้นผ่านศูนย์กลางและความสูง สัดส่วนความสูงและเส้นผ่านศูนย์กลางของเครื่องปฏิกรณ์เป็นขนาดคงที่ที่เรียกว่า “สัดส่วนเครื่องปฏิกรณ์เร่งปฏิกิริยา” (aspect ratio) โดยมีรายละเอียดแสดงดังตาราง 3.1

ตาราง 3.1 สัดส่วนเครื่องเร่งปฏิกิริยาชนิดเบตนิ่ง

เครื่องปฏิกรณ์	สัดส่วนเครื่อง ปฏิกรณ์เร่ง ปฏิกิริยา	ขนาด (มิลลิเมตร)		ปริมาตร (ลิตร)
		ความสูง	เส้นผ่านศูนย์กลาง	
1	29.7	1039	35	1
2	11.5	552.4	48	1
3	3.4	245.5	75	1
4	1.4	132.5	98	1

3.3.3 การยกระดับไบโอออยล์

นอกจากการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา ZSM-5 ในกระบวนการไพโรไลซิสแบบเร็วเพื่อเร่งไฮไพโรไลซิสก่อนการควบแน่นแล้ว ยังมีการศึกษาการนำไบโอออยล์ที่ผลิตจากกระบวนการไพโรไลซิสที่ไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยามาเร่งปฏิกิริยาภายนอกกระบวนการ ซึ่งการศึกษานี้เรียกว่าการยกระดับไบโอออยล์ โดยใช้เครื่องปฏิกรณ์ชนิดเบตนิ่งแสดงดังภาพประกอบ 3.12 การยกระดับไบโอออยล์มีการดำเนินการโดยบรรจุไบโอออยล์ในเครื่องปฏิกรณ์ชนิดเบตนิ่ง แล้วทำการติดตั้งเครื่องเร่งปฏิกิริยาชนิดเบตนิ่งในอุปกรณ์ถัดไป ซึ่งภายในบรรจุใยแก้วปริมาณ 10 g สำหรับกรองไอของไบโอออยล์และตัวเร่งปฏิกิริยา ZSM-5 เมื่อทำการติดตั้งและเตรียมความพร้อมของชุดควบแน่นต่าง ๆ แล้ว จึงทำการเพิ่มอุณหภูมิของเครื่องปฏิกรณ์เร่งปฏิกิริยาให้มีอุณหภูมิ 500°C แล้วทำการให้ความร้อนแก่ไบโอออยล์ภายในเครื่องปฏิกรณ์ชนิดเบตนิ่ง การให้ความร้อนแก่ไบโอออยล์ดำเนินการโดยเพิ่มอุณหภูมิจากอุณหภูมิห้องจนถึง 100°C แล้วคงอุณหภูมิไว้ 10 min จากนั้นทำการเพิ่มอุณหภูมิครั้งละ 100°C จนถึง 500°C ซึ่งแต่ละครั้งทำการคงที่อุณหภูมิไว้ 5 min แล้วการเพิ่มอุณหภูมิครั้งสุดท้ายที่ 600°C และคงที่อุณหภูมิไว้ 10 min ไบโอออยล์ที่ได้รับความร้อนด้วยอุณหภูมิต่าง ๆ มีสถานะเป็นไอที่สามารถเคลื่อนที่ไปยังชุดอุปกรณ์ต่าง ๆ ด้วยแรงดันจากการขยายตัวของไบโอออยล์ โดยเคลื่อนที่ไปยังเครื่องปฏิกรณ์เร่งปฏิกิริยา จากนั้นเคลื่อนที่ผ่านไปยังชุดควบแน่นต่าง ๆ เพื่อควบแน่นกลายเป็นไบโอออยล์ยกระดับต่อไป



ภาพประกอบ 3.12 แผนภาพอุปกรณ์การยกระดับไบโอออยล์

การทดลองยกระดับไบโอออยล์นี้เป็นการศึกษาเพื่อเปรียบเทียบปริมาณผลได้ระหว่างการทดลองยกระดับไบโอออยล์และการไพโรไลซิสไบโอออยล์โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา การเปรียบเทียบกระบวนการนี้จำเป็นต้องใช้ปริมาณของวัตถุดิบและตัวเร่งปฏิกิริยาที่เท่ากัน การทดลองในส่วนนี้ใช้ไบโอออยล์จากการศึกษาผลของอุณหภูมิไพโรไลซิสแบบเร็วโดยไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 3 ระดับ ได้แก่ 450°C 500°C และ 550°C มาทำการยกระดับ โดยไบโอออยล์ที่ใช้งานจากแต่ละอุณหภูมิมีปริมาณคงที่ 50 g แต่ปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยา ZSM-5 ที่ใช้ในการยกระดับแตกต่างกัน ขึ้นอยู่กับปริมาณผลได้ของไบโอออยล์เฟสหนักจากผลของอุณหภูมิไพโรไลซิสแบบเร็วโดยไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาดังกล่าว ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา ZSM-5 (M_{ZSM-5}) ที่ใช้ในการยกระดับไบโอออยล์คำนวณจากสมการ:

$$M_{ZSM-5} (g) = 600 \cdot 50 / M_{heavy}$$

เมื่อ M_{heavy} คือปริมาณของไบโอออยล์เฟสหนักที่ผลิตได้จากการบวนการไพโรไลซิสแบบเร็วโดยไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 450°C 500°C หรือ 550°C

3.4 แผนการทดลอง

แผนการทดลองการผลิตไบโอออยล์มีการดำเนินการทดลองไพโรไลซิสแบบเร็วโดยไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเพื่อหาสภาวะที่เหมาะสมต่อการผลิตไบโอออยล์ให้ปริมาณผลได้สูงที่สุดและเพื่อเปรียบเทียบผลการทดลองกับการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา การทดลองไพโรไลซิสแบบเร็วโดยไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยามีแผนการทดลอง ได้แก่ การหาอุณหภูมิไพโรไลซิสและอัตราการป้อนชีวมวลที่เหมาะสมต่อการผลิตไบโอออยล์ แผนการทดลองไพโรไลซิสแบบเร็วโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา ZSM-5 ดำเนินการเพื่อ

หาสภาวะที่เหมาะสมต่อการผลิตไบโอออยล์ให้ปริมาณผลได้สูงที่สุดและปริมาณออกซิเจนในไบโอออยล์ต่ำที่สุด รวมถึงศึกษาสมบัติต่าง ๆ ทั้งทางกายภาพและเคมีของไบโอออยล์ที่ผลิตได้ โดยมีแผนการทดลองการนำตัวเร่งปฏิกิริยากลับมาใช้ใหม่ การทดลองอุณหภูมิไพโรไลซิสแบบเร็วต่อการเร่งปฏิกิริยา การทดลองอุณหภูมิเร่งปฏิกิริยาและความเร็วปฏิกิริยา และการทดลองสัดส่วนเครื่องปฏิกรณ์เร่งปฏิกิริยา การทดลองของแต่ละส่วนมีรายละเอียดแผนการทดลองดังนี้

3.4.1 การทดลองไพโรไลซิสแบบเร็วโดยไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา

กระบวนการไพโรไลซิสแบบเร็วโดยไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยามีแผนการทดลองที่สอดคล้องกับสภาวะของการทดลองโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา เพื่อเปรียบเทียบผลการทดลองระหว่างการใช้และไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาได้ ตัวแปรต้นที่ทำการทดลอง ได้แก่ อุณหภูมิไพโรไลซิสแบบเร็วและอัตราการป้อนชีวมวล การทดลองดำเนินการโดยใช้อุณหภูมิไพโรไลซิสแบบเร็ว 3 ระดับ ได้แก่ 450°C 500°C และ 550°C อัตราป้อนชีวมวล 3 ระดับ ได้แก่ 100 170 และ 300 g/h แผนการทดลองกระบวนการไพโรไลซิสแบบเร็วโดยไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแสดงดังตาราง 3.2

ตาราง 3.2 แผนการทดลองกระบวนการไพโรไลซิสแบบเร็วโดยไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา

การทดลอง	อุณหภูมิไพโรไลซิสแบบเร็ว (°C)	อัตราการป้อนชีวมวล (g/h)	ปริมาณวัตถุดิบชีวมวล (g)	เวลาทดลอง (นาที)
1	450	170	185	150
2	500			75
3	550			50
4	500	100		120
5		170		65
6		300		30

3.4.2 การทดลองอุณหภูมิไพโรไลซิสแบบเร็วต่อการเร่งปฏิกิริยา

การทดลองอุณหภูมิไพโรไลซิสแบบเร็วของเครื่องปฏิกรณ์ฟลูอิดเบดต่อการเร่งปฏิกิริยามีวัตถุประสงค์ในการทดลองเพื่อหาอุณหภูมิไพโรไลซิสที่เหมาะสมต่อปริมาณผลได้และสมบัติของผลิตภัณฑ์ นอกจากนั้น การทดลองอุณหภูมิไพโรไลซิสแบบเร็วที่แตกต่างกันนี้ยังมีวัตถุประสงค์อีกอย่างหนึ่งคือการหาผลกระทบจากค่า EHI และปริมาณของไอไพโรไลซิสต่อกระบวนการเร่งปฏิกิริยา การทดลองกระบวนการไพโรไลซิสแบบเร็วโดยใช้เครื่องปฏิกรณ์ที่เร่งปฏิกิริยาเฉพาะไอไพโรไลซิสประกอบด้วยส่วนของชุดอุปกรณ์การเกิดปฏิกิริยาไพโรไลซิสแบบเร็วที่แปลงสภาพชีวมวลเป็นไอไฟ

โรไลซิส ซึ่งมีการควบคุมสภาวะเพื่อสอดคล้องกับการใช้งานตัวเร่งปฏิกิริยาในชุดอุปกรณ์ถัดไป กล่าวคือเมื่อทำการศึกษาสภาวะของชุดเครื่องปฏิกรณ์เร่งปฏิกิริยาในบางตัวแปร ต้องมีการควบคุมชุดอุปกรณ์การเกิดปฏิกิริยาไพโรไลซิส เช่น อัตราการป้อนชีวมวลถูกกำหนดโดยตัวแปรความเร็วปฏิกิริยา ปริมาณชีวมวลที่ใช้งานขึ้นอยู่กับอัตราส่วนตัวเร่งปฏิกิริยาต่อชีวมวล เป็นต้น ถึงกระนั้นยังคงมีสภาวะหนึ่งที่ไม่ถูกควบคุมด้วยการใช้งานตัวเร่งปฏิกิริยา คือ อุณหภูมิไพโรไลซิสภายในเครื่องปฏิกรณ์ฟลูอิดไต์ เบด ซึ่งยังไม่เป็นที่ทราบแน่ชัดว่าการผลิตไอไพโรไลซิสเพื่อนำไปใช้ในการเร่งปฏิกิริยานั้น เมื่ออุณหภูมิของเครื่องปฏิกรณ์ฟลูอิดไต์เบดที่แตกต่างกันส่งผลต่อปริมาณผลได้และสมบัติของผลิตภัณฑ์อย่างไร แผนการทดลองอุณหภูมิไพโรไลซิสแบบเร็วต่อการเร่งปฏิกิริยาแสดงดังตาราง 3.3 ซึ่งกำหนดตัวแปรต้นคืออุณหภูมิไพโรไลซิส 3 ระดับ ได้แก่ 450°C 500°C และ 550°C โดยมีตัวแปรควบคุมคืออุณหภูมิเร่งปฏิกิริยา 500°C อัตราส่วนตัวเร่งปฏิกิริยาต่อชีวมวล 2 และความเร็วปฏิกิริยา 0.3 h⁻¹

ตาราง 3.3 แผนการทดลองอุณหภูมิไพโรไลซิสแบบเร็วต่อการเร่งปฏิกิริยา

การทดลอง	อุณหภูมิไพโรไลซิส (°C)	อุณหภูมิเครื่องเร่งปฏิกิริยา (°C)	อัตราส่วนตัวเร่งปฏิกิริยาต่อชีวมวล	ความเร็วปฏิกิริยา (h ⁻¹)	ปริมาณวัตถุดิบ (g)		อัตราการป้อนชีวมวล (g/h)	เวลาทดลอง (นาที)
					ชีวมวล	ตัวเร่งปฏิกิริยา		
1	450	500	2.3	0.3	300	600	170*	90
2	500							
3	550							

* ค่าเฉลี่ยของการทดลองอุณหภูมิไพโรไลซิสแบบเร็วต่อการเร่งปฏิกิริยา

3.4.3 การทดลองนำตัวเร่งปฏิกิริยากลับมาใช้ใหม่

การศึกษานำตัวเร่งปฏิกิริยากลับมาใช้ใหม่มีความสำคัญกับงานวิจัยนี้ เนื่องจากปริมาณของการทดลองมีจำนวนมากแต่ทรัพยากรตัวเร่งปฏิกิริยามีจำกัด จึงต้องมีการนำตัวเร่งปฏิกิริยากลับมาใช้ใหม่เพื่อลดต้นทุนของการผลิตไบโอเอทอลล์ การนำตัวเร่งปฏิกิริยากลับมาใช้ใหม่เป็นการทดลองผลิตไบโอเอทอลล์จากการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้แล้วนำกลับมาผ่านกระบวนการฟื้นฟูเพื่อใช้ในการทดลองถัดไปในสภาวะของการผลิตเดียวกัน การทดลองนำตัวเร่งปฏิกิริยากลับมาใช้ใหม่มีจุดประสงค์เพื่อศึกษาสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยาในส่วนของความสามารถจำนวนครั้งในการนำมาใช้งาน ซึ่งส่งผลต่อกระบวนการผลิตไบโอเอทอลล์อย่างไร การทดลองในส่วนนี้มีการควบคุมสภาวะของการผลิตให้คงที่ ได้แก่ อุณหภูมิไพโรไลซิส 500°C อุณหภูมิเครื่องเร่งปฏิกิริยา 500°C อัตราส่วนตัวเร่งปฏิกิริยาต่อชีวมวล 2.3 และความเร็วปฏิกิริยา 0.3 h⁻¹ จำนวนการทดลองทั้งหมด 10 การทดลอง นอกจากนี้ ยังมีการนำตัวเร่งปฏิกิริยาเก่าที่ผ่านการใช้งานมากกว่า 50 ครั้ง มาทำการทดลองที่สภาวะ

เดียวกันอีก 1 การทดลอง เพื่อเปรียบเทียบผลของการใช้งานตัวเร่งปฏิกิริยาใหม่และเก่า การทดลองในส่วนนี้ยังมีการฟื้นฟูตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยการเตรียมร่วมกับไอน้ำ โดยทำการทดลองที่สภาวะเดียวกัน ซึ่งทำการทดลองโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาใหม่และเก่าที่ผ่านการใช้งานมาแล้ว เพื่อเปรียบเทียบผลจากการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยไอน้ำต่อปริมาณผลได้และสมบัติของผลิตภัณฑ์ แผนการทดลองนำตัวเร่งปฏิกิริยากลับมาใช้ใหม่แสดงดังตาราง 3.4 เมื่อทำการทดลองเสร็จสิ้นจึงทำการวิเคราะห์ปริมาณผลได้และสมบัติของไบโอเอทอลล์ รวมไปถึงสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านการใช้งานแล้ว 1 5 10 และ 50 ครั้ง

ตาราง 3.4 แผนการทดลองนำตัวเร่งปฏิกิริยากลับมาใช้ใหม่

การทดลอง	จำนวนครั้งของการนำตัวเร่งปฏิกิริยากลับมาใช้ใหม่	การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา	อุณหภูมิไฟโรไลซิส (°C)	อุณหภูมิเครื่องเร่งปฏิกิริยา (°C)	อัตราส่วนตัวเร่งปฏิกิริยาต่อชีวมวล	ความเร็วปฏิกิริยา (h ⁻¹)	ปริมาณวัตถุดิบ (g)		อัตราการป้อนชีวมวล (g/h)	เวลาทดลอง (นาที)
							ชีวมวล	ตัวเร่งปฏิกิริยา		
1	0	ไม่ใช้ไอน้ำ	500	500	2.3	0.3	300	600	170*	90
2	1									
3	2									
4	3									
5	4									
6	5									
7	6									
8	7									
9	8									
10	9									
11	50	ใช้ไอน้ำ								
12	10									
13	51									

* ค่าเฉลี่ยของการทดลองนำตัวเร่งปฏิกิริยากลับมาใช้ใหม่

3.4.4 การทดลองอุณหภูมิเร่งปฏิกิริยาและความเร็วปฏิกิริยา

การทดลองอุณหภูมิเร่งปฏิกิริยาและความเร็วปฏิกิริยาเป็นการทดลองเพื่อหาสภาวะที่เหมาะสมต่อการผลิตไบโอเอทอลล์ให้ปริมาณผลได้สูงที่สุด การควบคุมสภาวะความเร็วปฏิกิริยาที่ใช้ใน

การทดลองคำนวณจากปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาและอัตราการป้อนชีวมวลที่ใช้ในการทดลองจากสมการ:

$$\text{ความเร็วปฏิกิริยา (h}^{-1}\text{)} = \text{ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา (g)} / \text{อัตราการป้อนชีวมวล (g/h)}$$

อุณหภูมิเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ทำการทดลองคือ 450°C 500°C และ 550°C โดยแต่ละการทดลองได้มีกำหนดสภาวะความเร็วปฏิกิริยาที่ 0.15 h⁻¹ 0.3 h⁻¹ และ 0.5 h⁻¹ สภาวะอื่น ๆ ของการทดลองในส่วนนี้ได้ทำการควบคุมให้คงที่ได้แก่อุณหภูมิไฟโรไลซิสแบบเร็ว 500°C อัตราส่วนตัวเร่งปฏิกิริยาต่อชีวมวล

2.5 แผนการทดลองอุณหภูมิเร่งปฏิกิริยาและความเร็วปฏิกิริยาแสดงดังตาราง 3.5

ตาราง 3.5 แผนการทดลองอุณหภูมิเร่งปฏิกิริยาและความเร็วปฏิกิริยา

การทดลอง	อุณหภูมิไพโรไลซิส (°C)	อุณหภูมิเครื่องเร่งปฏิกิริยา (°C)	อัตราส่วนตัวเร่งปฏิกิริยาต่อชีวมวล	ความเร็วปฏิกิริยา (h ⁻¹)	ปริมาณวัตถุดิบ (g)		อัตราการป้อนชีวมวล (g/h)	เวลาทดลอง (นาที)				
					ชีวมวล	ตัวเร่งปฏิกิริยา						
1	500	450		0.15	300	600	170*	900				
2		500										
3		550										
4		450	2.3	0.3								
5		500										
6		550										
7		450		0.5								
8		500										
9		550										

* ค่าเฉลี่ยของการทดลองอุณหภูมิเร่งปฏิกิริยาและความเร็วปฏิกิริยา

3.4.5 การทดลองอัตราส่วนตัวเร่งปฏิกิริยาต่อชีวมวล

การทดลองอัตราส่วนตัวเร่งปฏิกิริยาต่อชีวมวลเป็นการทดลองเพื่อหาสภาวะที่เหมาะสมต่อการผลิตไบโอเอทิลให้ปริมาณผลได้สูงที่สุด การควบคุมอัตราส่วนตัวเร่งปฏิกิริยาต่อชีวมวลที่ใช้ในการทดลองคำนวณจากปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาและชีวมวลที่ใช้ในการทดลองจากสมการ:

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

อัตราส่วนตัวเร่งปฏิกิริยาต่อชีวมวลที่ใช้ในการทดลองได้แก่ 1 2.5 และ 3.9 โดยแต่ละการทดลองได้มีกำหนดสภาวะอื่น ๆ ให้คงที่ได้แก่ อุณหภูมิไฟโรไลซิสแบบเร็ว 500°C อุณหภูมิเร่งปฏิกิริยา 500°C และความเร็วปฏิกิริยา 0.3 h⁻¹ แผนการทดลองอัตราส่วนตัวเร่งปฏิกิริยาต่อชีวมวลแสดงดังตาราง 3.6

ตาราง 3.6 แผนการทดลองอัตราส่วนตัวเร่งปฏิกิริยาต่อชีวมวล

การทดลอง	อุณหภูมิไฟโรไลซิส (°C)	อุณหภูมิเครื่องเร่งปฏิกิริยา (°C)	อัตราส่วนตัวเร่งปฏิกิริยาต่อชีวมวล	ความเร็วปฏิกิริยา (h ⁻¹)	ปริมาณวัตถุดิบ (g)		อัตราการป้อนชีวมวล (g/h)	เวลาทดลอง (นาท)
					ชีวมวล	ตัวเร่งปฏิกิริยา		
1	500	500	1	0.3	300	600	170*	90
2			2.5					
3			3.9					

* ค่าเฉลี่ยของการทดลองอัตราส่วนตัวเร่งปฏิกิริยาต่อชีวมวล

3.4.6 การทดลองสัดส่วนเครื่องปฏิกรณ์เร่งปฏิกิริยา

การทดลองสัดส่วนเครื่องปฏิกรณ์เร่งปฏิกิริยา คือ การทดลองใช้เครื่องปฏิกรณ์เร่งปฏิกิริยาที่มีขนาดแตกต่างกันแต่มีปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาเท่ากันที่ 600 กรัม ซึ่งมีวัตถุประสงค์เพื่อหาสัดส่วนเครื่องปฏิกรณ์เร่งปฏิกิริยาที่เหมาะสมต่อการผลิตไบโอออยล์ ลักษณะของเครื่องปฏิกรณ์โดยทั่วไปมีการใช้เครื่องปฏิกรณ์ที่สร้างจากวัสดุลักษณะทรงกระบอก โดยมีขนาดความสูงและเส้นผ่านศูนย์กลางขึ้นอยู่กับปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ทำการศึกษา การทดลองในส่วนนี้มีการใช้งานเครื่องปฏิกรณ์ที่มีขนาดแตกต่างกัน 4 ขนาด เป็นตัวแปรต้น ได้แก่ 109.8 11.5 3.4 และ 1.4 โดยกำหนดให้อุณหภูมิเครื่องเร่งปฏิกิริยา อัตราส่วนตัวเร่งปฏิกิริยาต่อชีวมวล และความเร็วปฏิกิริยาเป็นตัวแปรควบคุม แผนการทดลองสัดส่วนของเครื่องปฏิกรณ์เร่งปฏิกิริยาแสดงดังตาราง 3.7

ตาราง 3.7 แผนการทดลองสัดส่วนเครื่องปฏิกรณ์เร่งปฏิกิริยา

การทดลอง	อุณหภูมิเครื่องเร่งปฏิกิริยา (°C)	ตัวเร่งปฏิกิริยาต่อชีวมวล	ความเร็วปฏิกิริยา (h ⁻¹)	ปริมาณวัตถุดิบ (g)		อัตราการป้อนชีวมวล (g/h)	เวลาทดลอง (นาท)	สัดส่วนเครื่องปฏิกรณ์เร่งปฏิกิริยา
				ชีวมวล	ตัวเร่งปฏิกิริยา			
1	500	2	0.3	300	600	170*	90	109.8
2								11.5
3								3.4
4								1.4

* ค่าเฉลี่ยของการทดลองสัดส่วนเครื่องปฏิกรณ์เร่งปฏิกิริยา

3.5 การวิเคราะห์ปริมาณผลได้ของผลิตภัณฑ์

ผลิตภัณฑ์ที่ได้จากไฟโรไลซิสชีวมวลแบ่งออกเป็น 3 ส่วน คือ ส่วนที่เป็นของเหลว (ไบโอออยล์) ส่วนที่เป็นของแข็ง (ถ่านชาร์) และส่วนที่เป็นแก๊ส (แก๊สที่ไม่สามารถควบแน่นได้) ซึ่งผลิตภัณฑ์ทั้งหมดสามารถหาปริมาณผลได้จากการทำสมดุลมวล (mass balance) โดยการชั่งน้ำหนักชีวมวล

ใยแก้ว ถังบรรจุชีวมวล เครื่องปฏิกรณ์ ไฮโคลน ชุดกรองไอร้อน ชุดควบแน่น ถังเก็บไบโอเออยล์ ก่อน และหลังการทดลอง ผลิตภัณฑ์ที่เป็นไบโอเออยล์ได้จากชุดควบแน่นที่ใช้น้ำหล่อเย็น เครื่องตกตะกอน ไฟฟ้าสถิต ถังเก็บไบโอเออยล์ ชุดควบแน่นด้วยน้ำแข็งแห้ง และชุดกรองสำลี ผลิตภัณฑ์ที่เป็นถ่านชาร์ ได้จากเครื่องปฏิกรณ์ ไฮโคลน ชุดกรองไอร้อน และปริมาณของแข็งที่อยู่ในไบโอเออยล์ (ได้จากการ วิเคราะห์ไบโอเออยล์) ส่วนผลิตภัณฑ์ที่เป็นแก๊สที่ไม่สามารถควบแน่นได้คำนวณจากค่าความแตกต่าง ของผลิตภัณฑ์ การหาปริมาณผลิตภัณฑ์สามารถคำนวณได้จากสมการต่อไปนี้

น้ำหนักของชีวมวลที่ใช้ (g) = น้ำหนักชีวมวลแห้งก่อนการทดลอง - น้ำหนักชีวมวลแห้ง หลังการทดลอง

ร้อยละของผลิตภัณฑ์ที่เป็นของเหลว (wt%) = $100 \times (\text{มวลของเหลวที่ได้} - \text{ปริมาณน้ำใน ชีวมวลที่ใช้}) / \text{น้ำหนักของชีวมวลที่ใช้}$

ร้อยละของผลิตภัณฑ์ที่เป็นของแข็ง (wt%) = $100 \times (\text{มวลของแข็งที่ได้} / \text{น้ำหนักของชีวมวลที่ใช้})$

ร้อยละของผลิตภัณฑ์ที่เป็นแก๊ส (wt%) = $100 - \text{ร้อยละของของเหลว} - \text{ร้อยละของ ของแข็ง}$

3.6 การวิเคราะห์ไบโอเออยล์

3.6.1 การวิเคราะห์องค์ประกอบธาตุ

การวิเคราะห์องค์ประกอบธาตุของไบโอเออยล์โดยใช้เครื่องวิเคราะห์หยี่ห้อ Leco รุ่น CHN628 ดังภาพประกอบ 3.13 ก่อนทำการวิเคราะห์ตัวอย่างได้มีการ calibrate เพื่อวัดค่าความ คลาดเคลื่อนของเครื่องมือโดยใช้สาร EDTA จากนั้นนำตัวอย่างไบโอเออยล์ที่ได้จากการทดลองมาผสม COM-AID สำหรับการวิเคราะห์ของเหลวที่อัตราส่วน 1:3 ใน foil cup แล้วจึงทำการป้อนตัวอย่างเข้า สู่เครื่องวิเคราะห์ต่อไป องค์ประกอบธาตุที่ทำการวิเคราะห์ได้แก่ปริมาณคาร์บอน (C) ไฮโดรเจน (H) และไนโตรเจน (N) โดยที่ปริมาณออกซิเจน (O) คำนวณจากความแตกต่างของร้อยละปริมาณ คาร์บอน ไฮโดรเจน และไนโตรเจน การวิเคราะห์ในส่วนนี้ได้มีการดำเนินการที่อุทยานวิทยาศาสตร์ แห่งประเทศไทย (NSTDA)



ภาพประกอบ 3.13 เครื่ององค์ประกอบธาตุยี่ห้อ Leco รุ่น CHN628

3.6.2 การวิเคราะห์ค่าความร้อน

การวิเคราะห์หาค่าความร้อนของผลิตภัณฑ์คำนวณจากปริมาณ C, H, N และ O ของผลิตภัณฑ์ โดย HHV คำนวณจากสมการ [100]:

$$\text{HHV (MJ/kg)} = 0.3491 * C + 1.1783 * H + 0.1005 * S - 0.1034 * O - 0.015 * N - 0.0211 * A$$

เมื่อ C, H, S, O, N และ A คือร้อยละของปริมาณคาร์บอน ไฮโดรเจน ซัลเฟอร์ ออกซิเจน ไนโตรเจน และเถ้า ของไบโอดีเซล ตามลำดับ LHV ของผลิตภัณฑ์คำนวณจากสมการ [99]:

$$\text{LHV (MJ/kg)} = \text{HHV} - 2.442 * 8.936 (H/100)$$

เมื่อ H คือร้อยละของปริมาณไฮโดรเจนของผลิตภัณฑ์

3.6.3 การวิเคราะห์ปริมาณผลได้เชิงพลังงาน

การวิเคราะห์หาค่าปริมาณผลได้เชิงพลังงาน (energy yield) ของผลิตภัณฑ์คำนวณจาก HHV ของชีวมวล HHV ของผลิตภัณฑ์ และปริมาณผลได้ของผลิตภัณฑ์ โดยปริมาณผลได้เชิงพลังงานคำนวณจากสมการ:

$$\text{ปริมาณผลได้เชิงพลังงาน (\%)} = \text{Mass yield} \times \text{HHV}_{\text{product}} / \text{HHV}_{\text{raw material}}$$

เมื่อ Mass yield คือปริมาณผลได้ของผลิตภัณฑ์ $\text{HHV}_{\text{product}}$ คือค่าความร้อนสูงของผลิตภัณฑ์ และ $\text{HHV}_{\text{raw material}}$ คือค่าความร้อนสูงของวัตถุดิบตั้งต้น

3.6.4 การวิเคราะห์ความหนาแน่น

ความหนาแน่นของไบโอออยล์หาได้จากน้ำหนักของไบโอออยล์ที่ซึ่งได้ต่อหน่วยปริมาตร (kg/m^3) ความหนาแน่นของไบโอออยล์ดำเนินการโดยการเติมไบโอออยล์ลงในขวดวัดความหนาแน่น ขนาด 20 ml แล้วนำมาชั่งเพื่อหาน้ำหนักที่อุณหภูมิห้อง [101]

3.6.5 การวิเคราะห์ปริมาณน้ำ

ปริมาณน้ำในไบโอออยล์วัดโดยใช้วิธีการไทเทรตของคาลฟีเซอร์ (Karl Fisher titration) ซึ่งดำเนินการโดยใช้เครื่องมือมาตรฐานยี่ห้อ Mettler Toledo รุ่น V20 ดังภาพประกอบ 3.14 การวัดปริมาณน้ำในไบโอออยล์ใช้หลักการตรวจวัดด้วยสาร Hydranal composite 5 K ปรับเทียบกับสารมาตรฐาน Hydranal-medium K การวิเคราะห์ในส่วนนี้ได้มีการดำเนินการ ณ หน่วยวิจัยพลังงานชีวภาพทรัพยากรหมุนเวียน คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยมหาสารคาม



ภาพประกอบ 3.14 เครื่องวัดปริมาณน้ำยี่ห้อ Mettler Toledo รุ่น V20

3.6.6 FTIR analysis

การวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันทางเคมีของไบโอออยล์ใช้เทคนิค fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) ด้วยเครื่องวิเคราะห์ PerkinElmer Spotlight 200i/400 FTIR Microscopy ดังภาพประกอบ 3.15 การวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันดำเนินการโดยใช้อินฟราเรดสเปกตรัมย่านความถี่ 400 cm^{-1} ถึง 4000 cm^{-1} ประมวลผลด้วยโปรแกรมของ PerkinElmer โดยใช้โหมด using the attenuated total reflection (UATR) การวิเคราะห์ FTIR ดำเนินการ ณ ศูนย์เครื่องมือกลาง มหาวิทยาลัยมหาสารคาม



ภาพประกอบ 3.15 เครื่องวิเคราะห์ FTIR ยี่ห้อ PerkinElmer Spotlight รุ่น 200i/400

3.6.7 การวิเคราะห์สารประกอบด้วยเครื่อง GC/MS

ไบโอออยล์จากการทดลองถูกนำมาวิเคราะห์หาชนิดของสารเคมีด้วยเครื่อง gas chromatography/mass spectrometry (GC/MS) รุ่น SHIMADZU QP-2010 ดังภาพประกอบ 3.16 โดยไบโอออยล์ถูกนำมาเจือจางด้วยเอทานอลความเข้มข้น 99.99% โดยใช้อัตราส่วนเอทานอล 95 μL ต่อไบโอออยล์ 5 μL จากนั้นทำการกรองด้วยตัวกรองไนลอนขนาดรูพรุน 0.2 μm แล้วทำการฉีดเข้าเครื่องวิเคราะห์ เครื่องวิเคราะห์ GC/MS ดำเนินการโดยใช้ column ขนาด 60 m $\times$ 0.25 mm id (DB-1, Agilent) ความหนาของฟิล์ม 0.1 μm การตั้งค่าเครื่อง GC ดำเนินการโปรแกรมอุณหภูมิเริ่มแรกที่ 40°C เป็นเวลา 1 นาที จากนั้นเพิ่มอุณหภูมิจนถึง 165°C ด้วยอัตราการให้ความร้อน 5°C/min แล้วคงที่อุณหภูมิเป็นเวลา 5 min ด้วย split ratio 50 แก๊สพาในระบบใช้แก๊สฮีเลียม ที่อัตราการไหล 1.44 mL/min การตั้งค่าเครื่อง MS ดำเนินการในโหมด electron impact (EI) ที่ใช้ ionisation energy 70 eV โดยมีอุณหภูมิ ion source และ interface ที่ 280°C และ 250°C ตามลำดับ การคำนวณและแสดงผลข้อมูลใช้ซอฟต์แวร์ SHIMADZU LabSolutions โดยใช้ฐานข้อมูล NIST ในการระบุพีคของโครมาโทแกรม การวิเคราะห์ GC/MS ดำเนินการ ณ ศูนย์เครื่องมือกลางมหาวิทยาลัยมหาสารคาม

พูนัน ปณฺ ศึกโต ชีเว



ภาพประกอบ 3.16 เครื่องวิเคราะห์ GC/MS ยี่ห้อ Shimadzu รุ่น QP-2010



บทที่ 4

ผลการทดลองและอภิปรายผล

ผลการทดลองและการอภิปรายผลในบทนี้แบ่งออกเป็น 8 ส่วน ได้แก่ สมบัติของชีวมวล การไพโรไลซิสแบบเร็วโดยไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา ผลของการนำตัวเร่งปฏิกิริยากลับมาใช้ใหม่ ผลของอุณหภูมิไพโรไลซิสแบบเร็วต่อการเร่งปฏิกิริยา ผลของอุณหภูมิเร่งปฏิกิริยาและความเร็วปฏิกิริยา ต่อปริมาณผลได้และสมบัติของผลิตภัณฑ์ ผลของอัตราส่วนตัวเร่งปฏิกิริยาต่อชีวมวล ผลของสัดส่วนเครื่องปฏิกรณ์เร่งปฏิกิริยา และการนำผลิตภัณฑ์ไปใช้ในโรงกลั่น โดยมีรายละเอียดดังนี้

4.1 สมบัติของชีวมวล

ชีวมวลไม้ยูคาลิปตัสที่ใช้ในงานวิจัยนี้ถูกนำมาสับและบดเพื่อคัดขนาดให้มีขนาดอนุภาค 0.212-0.600 mm แล้วจึงนำชีวมวลมาวิเคราะห์แบบประมาณเพื่อหาปริมาณความชื้น สารระเหย คาร์บอนคงที่ และเถ้า จากนั้นนำชีวมวลมาวิเคราะห์แบบแยกธาตุเพื่อหาองค์ประกอบธาตุ การหาค่าความร้อนดำเนินการโดยใช้ค่าที่ได้จากการวิเคราะห์แบบแยกธาตุมาคำนวณ สมบัติของชีวมวลแสดงดังตาราง 4.1 ชีวมวลไม้ยูคาลิปตัสที่ใช้ในงานวิจัยนี้ได้มีการลดความชื้นโดยการตากแดดให้มีความชื้นน้อยกว่า 10 wt% แล้วนำมาวิเคราะห์แบบประมาณ จากการวิเคราะห์ปริมาณน้ำในชีวมวลที่มี 7.5 wt% สามารถนำค่าที่ได้มาวิเคราะห์สารระเหย เถ้า และคาร์บอนคงที่ โดยมาค่า 82.0 1.0 และ 17.0 wt% (ฐานแห้ง) ตามลำดับ หลังจากนั้นได้ทำการวิเคราะห์ชีวมวลแบบแยกธาตุโดยใช้เครื่องมือวิเคราะห์ เพื่อนำค่าองค์ประกอบธาตุมาใช้ในการคำนวณหาค่าความร้อนของชีวมวล สมบัติของชีวมวลไม้ยูคาลิปตัสที่ใช้ในงานวิจัยนี้มีองค์ประกอบธาตุที่ใกล้เคียงกับงานวิจัยอื่น ๆ ที่ใช้ชีวมวลขนาดประมาณ 0.212-1.000 มิลลิเมตร

พหุ ประสิทธิภาพ

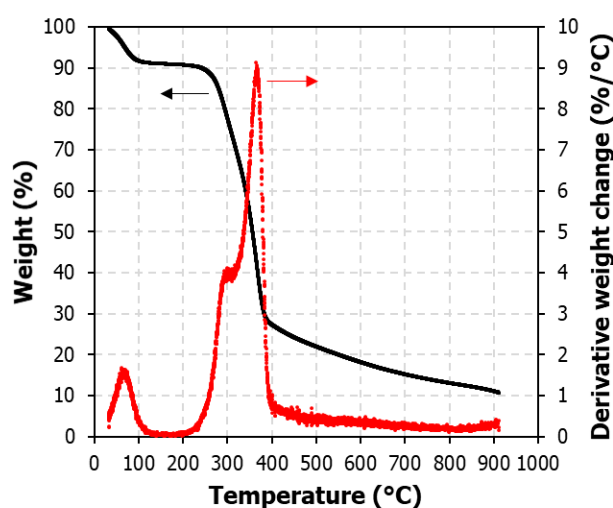
ตาราง 4.1 สมบัติของชีวมวลไม้ยูคาลิปตัส

Analysis	This work	Fermoso et al 2016 [67]	Elyounssi et al 2012 [102]	Kuma et al 2010 [103]	Guerrero et al 2005 [104]	Antal et al 2000 [99, 105]
Particle size (mm)	0.212-0.600	0.500-1.000	0.212-0.400	<1-10	0.350-0.500	-
Moisture content (wt%)	7.5	9.7	9.4	5	7.7	-
Proximate (wt%, dry basis)						
Volatile matter	82.0	74.7	80.8	89	74.9	-
Fixed carbon	17.0*	23.5	18.6	5.2	16.4	-
Ash content	1.0	1.8	0.6	0.8	1.0	0.8
Ultimate (wt%, dry-ash free basis)						
Carbon	44.7	51.2	51.5	-	48.7	53.3
Hydrogen	7.3	5.9	5.9	-	6.2	6.2
Nitrogen	0.1	0.1	<0.3	-	0.3	0.2
Oxygen	47.9	42.7	42.3	-	44.9	40.3
Heating value (MJ/kg)						
HHV	19.3	20.0	20.1	14.6	19.6	21.4
LHV	17.7	18.9	18.9	-	18.3	-
Density (kg/m ³)						
Bulk	241.7	-	-	-	-	-
Apparent	914.8	-	-	-	-	-
Structure (wt%)						
Cellulose	-	-	34.7	-	-	43.0
Hemicellulose	-	-	27.3	-	-	13.2
Lignin	-	-	35.8	-	-	25.3

* คำนวณจาก Fixed carbon = 100 - Volatile matter - Ash content

ผลวิเคราะห์ชีวมวลด้วย TGA แสดงดังภาพประกอบ 4.1 เมื่อเริ่มทำการวิเคราะห์โดยการเพิ่มอุณหภูมิแก่ชีวมวลถึงประมาณ 80-100°C ชีวมวลมีน้ำหนักลดลงประมาณ 7-8% ซึ่งเกิดจากความชื้นที่มีอยู่ในชีวมวลถูกทำให้ระเหยออกไป การเพิ่มอุณหภูมิการวิเคราะห์จากประมาณ 250-400°C ส่งผลให้น้ำหนักชีวมวลลดลงจาก 90% เป็น 27% น้ำหนักที่ถูกสลายตัวในส่วนนี้คือโครงสร้างชีวมวล อุณหภูมิการวิเคราะห์ที่ 400°C ขึ้นไป คือการสลายตัวของส่วนประกอบอื่น ๆ ของชีวมวล ซึ่งเมื่อทำการวิเคราะห์จนถึงอุณหภูมิ 900°C ยังคงมีน้ำหนักเหลืออยู่ 10% ที่ประกอบด้วยเถ้าและโครงสร้างชีวมวลบางส่วนที่ไม่สามารถสลายตัวได้ โครงสร้างชีวมวลบางส่วนที่ไม่สลายตัวจากการใช้

อุณหภูมิดังกล่าวอาจเกิดจากอัตราการให้ความร้อนที่สูงเกินไป หรือการใช้ตัวอย่างชีวมวลปริมาณมากเกินไปจนไม่สามารถสลายตัวได้หมด การเปลี่ยนแปลงน้ำหนักของชีวมวลแสดงให้เห็นถึงตำแหน่งของอุณหภูมิต่าง ๆ ที่ส่งผลให้ส่วนประกอบของชีวมวลเปลี่ยนแปลงมากที่สุด ได้แก่ อุณหภูมิ 80°C คือการระเหยของความชื้นในชีวมวล อุณหภูมิ 300°C คือการสลายตัวมากที่สุดของเฮมิเซลลูโลส และอุณหภูมิ 370°C คือการสลายตัวมากที่สุดของเซลลูโลส โครงสร้างชีวมวลในส่วนของลิกนินไม่สามารถระบุการเปลี่ยนแปลงน้ำหนักที่ชัดเจนได้ เนื่องจากโครงสร้างพันธะทางเคมีของลิกนินมีความซับซ้อน จึงทำให้สลายตัวในช่วงอุณหภูมิที่กว้าง [106]



ภาพประกอบ 4.1 ผลการวิเคราะห์ TGA ของชีวมวล

4.2 การไพโรไลซิสแบบเร็วโดยไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา

การไพโรไลซิสแบบเร็วโดยไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยามีการทดลอง 2 ส่วน คือการศึกษาผลของอุณหภูมิไพโรไลซิสและอัตราการป้อนชีวมวลต่อปริมาณผลได้และสมบัติของผลิตภัณฑ์ ผลิตภัณฑ์ที่ผลิตได้จากกระบวนการแบ่งออกเป็นไบโอออยล์รวม (total bio-oil) ได้จากชุดควบแน่นต่าง ๆ ถ่านชาร์ได้จากชุดไซโคลน (char) และชุดกรองไอร้อน (fine char) โดยถ่านชาร์ส่วนหนึ่งมีการปะปนและเคลือบกับทรายที่ใช้เป็นตัวกลางถ่ายโอนความร้อนภายในเครื่องปฏิกรณ์ฟลูอิดไบด์ ผลิตภัณฑ์สุดท้ายคือแก๊สที่ไม่สามารถควบแน่นได้ (gas) ไบโอออยล์ที่ผลิตได้แบ่งออกเป็น 2 ส่วน ได้แก่ ไบโอออยล์เฟสหนัก (heavy phase) ได้จากชุดควบแน่นด้วยน้ำและไฟฟ้าสถิตที่มีลักษณะสีน้ำตาลเข้มเกือบดำและหนืดข้น และไบโอออยล์เฟสน้ำ (aqueous phase) ได้จากการควบแน่นด้วยชุดควบแน่นด้วยน้ำแข็งแห้งมีลักษณะเหลวใส สีเหลืองอ่อน และมีตะกอนเล็กน้อยดังภาพประกอบ 4.2 ไบโอออยล์เฟสหนักและเฟสน้ำได้มีการวัดปริมาณน้ำเพื่อหาสัดส่วนของไบโอออยล์ที่เป็นไบโอออยล์ออกแก

นิก (organic) และส่วนที่เป็นน้ำที่เกิดจากปฏิกิริยา (reaction water) โดยคำนวณเป็นปริมาณผลได้จากสมการ:

$$\text{ปริมาณผลได้ของไบโอเออยล์ออกแกนิก (wt\%)} = (H_y - H_y \cdot H_{\text{water}}/100) + (A_y - A_y \cdot A_{\text{water}}/100)$$

$$\text{ปริมาณผลได้ของน้ำที่เกิดจากปฏิกิริยา (wt\%)} = (H_y \cdot H_{\text{water}}/100) + (A_y \cdot A_{\text{water}}/100)$$

เมื่อ H_y คือปริมาณผลได้ของไบโอเออยล์เฟสหนัก A_y คือปริมาณผลได้ของไบโอเออยล์เฟสน้ำ H_{water} คือปริมาณน้ำในไบโอเออยล์เฟสหนัก และ A_{water} คือปริมาณน้ำในไบโอเออยล์เฟสน้ำ ปริมาณผลได้และสมบัติของผลิตภัณฑ์จากการทดลองผลของอุณหภูมิไพโรไลซิสแบบเร็วและผลของอัตราป้อนชีวมวลมีดังต่อไปนี้

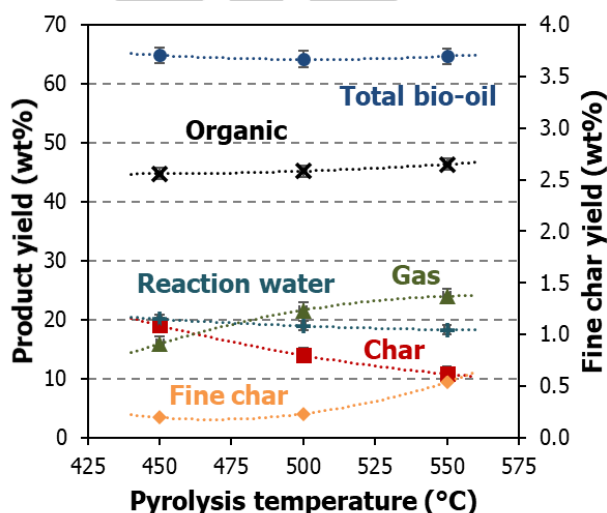


ภาพประกอบ 4.2 ไบโอเออยล์เฟสต่าง ๆ ที่ผลิตได้จากกระบวนการไพโรไลซิสโดยไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา

4.2.1 ผลของอุณหภูมิไพโรไลซิสแบบเร็ว

ผลของอุณหภูมิไพโรไลซิสแบบเร็วต่อปริมาณผลได้ของผลิตภัณฑ์แสดงดังภาพประกอบ 4.3 การทดลองเพิ่มอุณหภูมิไพโรไลซิสจาก 450°C จนถึง 550°C ส่งผลให้ปริมาณผลได้ของถ่านชาร์ (ไม่รวมถ่านชาร์ขนาดเล็ก) ลดลงจาก 19.0 wt% เป็น 10.8 wt% และทำให้ปริมาณผลได้ของแก๊สเพิ่มขึ้นจาก 15.9 wt% เป็น 24.0 wt% ปริมาณผลได้ของถ่านชาร์ที่มีแนวโน้มลดลงเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น เกิดจากกระบวนการไพโรไลซิสแบบเร็วที่สลายอนุภาคชีวมวลได้มากขึ้น รวมถึงอนุภาคของ

ถ่านชาร์บางส่วนเกิดการสลายตัวเพิ่มขึ้น [103, 107] การสลายตัวของอนุภาคดังกล่าวส่งผลให้ปริมาณของไฮโฟโรไลซิสและแก๊สที่ไม่สามารถควบแน่นได้เพิ่มสูงขึ้น



ภาพประกอบ 4.3 ผลของอุณหภูมิไพโรไลซิสแบบเร็วต่อปริมาณผลได้ของผลิตภัณฑ์เมื่อใช้อัตราการป้อนชีวมวล 170 g/h

การที่ปริมาณผลได้ของแก๊สมีแนวโน้มเพิ่มขึ้นเมื่ออุณหภูมิไพโรไลซิสสูงขึ้นนั้น นอกเหนือจากการสลายตัวของถ่านชาร์บางส่วนแล้ว ยังมีโอกาสเพิ่มขึ้นได้จากการแตกตัวครั้งที่สองของไฮโฟโรไลซิส การแตกตัวครั้งที่สองของไฮโฟโรไลซิสเมื่ออุณหภูมิเพิ่มสูงขึ้น เกิดจากไฮโฟโรไลซิสที่ผลิตได้อาจมีการสัมผัสกับบริเวณจุดร้อน (hotspot) ภายในชุดอุปกรณ์ที่ไฮโฟโรไลซิสเคลื่อนตัวผ่าน ซึ่งทำให้เกิดการแตกตัวด้วยความร้อน (thermal cracking) หรืออีกกรณีหนึ่งเกิดจากการแตกตัวจากการเร่งปฏิกิริยา (catalytic cracking) ซึ่งเกิดขึ้นได้จากอนุภาคถ่านชาร์ขนาดเล็กที่ถูกดักจับด้วยชุดกรองไอร้อน ถ่านชาร์ขนาดเล็กอาจมีการสะสมของแร่ธาตุที่มีแหล่งที่มาจากชีวมวล เช่น โพแทสเซียม แคลเซียม และแมกนีเซียม ที่สามารถทำหน้าที่เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาแตกตัวไฮโฟโรไลซิสได้ ดังนั้น การใช้อุณหภูมิไพโรไลซิสที่สูงขึ้นจาก 500°C เป็น 550°C ที่มีปริมาณผลได้ของถ่านชาร์ขนาดเล็กเพิ่มขึ้นจาก 0.2 wt% เป็น 0.5 wt% จึงเป็นอีกสาเหตุหนึ่งที่ส่งผลให้ปริมาณผลได้ของแก๊สเพิ่มสูงขึ้นด้วยปฏิกิริยาการแตกตัวครั้งที่สองของไฮโฟโรไลซิส การทดลองใช้อุณหภูมิไพโรไลซิสที่สูงขึ้นส่งผลให้ปริมาณผลได้ของไบโอออยล์ลดลงได้ดังเช่นงานวิจัยที่ผ่านมา Kumar และคณะ [103] ศึกษาการไพโรไลซิสไม้ยูคาลิปตัสที่มีขนาดอนุภาค 1-2 mm ด้วยเครื่องปฏิกรณ์ชนิดเบดนิ่ง โดยทำการทดลองใช้อุณหภูมิไพโรไลซิสที่สูงขึ้นจาก 450°C จนถึง 600°C ส่งผลให้ปริมาณผลได้ของไบโอออยล์มีแนวโน้มลดลงจาก 65.0 wt% เป็น 63.0 wt% แต่กระนั้น ปริมาณผลได้ของไบโอออยล์รวมในงานวิจัยนี้ไม่เปลี่ยนแปลง

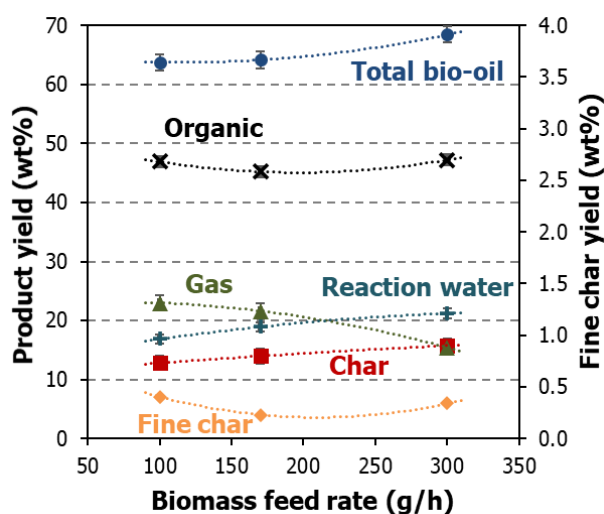
เนื่องจากชีวมวลที่ใช้มีขนาดอนุภาค 0.212-0.600 mm ซึ่งมีโอกาสทำให้อัตราการให้ความร้อนแก่อนุภาคชีวมวลสูงกว่าขนาด 1-2 mm

การทดลองโดยใช้อุณหภูมิไพโรไลซิสจาก 450°C จนถึง 500°C ไม่ส่งผลให้ปริมาณผลได้ของไบโอออยล์ออกแกนิคและน้ำที่เกิดจากปฏิกิริยาเปลี่ยนแปลง แต่เมื่อทำการเพิ่มอุณหภูมิเป็น 550°C ส่งผลให้ปริมาณผลได้ของไบโอออยล์ออกแกนิคเพิ่มขึ้นเล็กน้อยจาก 45.2% เป็น 46.4% เนื่องจากอุณหภูมิไพโรไลซิสที่เพิ่มสูงขึ้นส่งผลให้เกิดปริมาณสารประกอบที่ไม่ละลายน้ำเพิ่มขึ้น ดังนั้นปริมาณและน้ำหนักโมเลกุลของไบโอออยล์จึงเพิ่มขึ้น [108-110] โดยเป็นผลมาจากกลินินสลายตัวเพิ่มขึ้น [78] แล้วยังส่งผลให้ปริมาณผลได้ของถ่านชาร์ลดลงจาก 14.0 wt% เป็น 10.8 wt% การใช้อุณหภูมิไพโรไลซิสที่สูงขึ้นนั้น ยังส่งผลให้ปริมาณผลได้ของน้ำที่เกิดจากปฏิกิริยามีแนวโน้มลดลงเล็กน้อยจาก 20.1 wt% เป็น 18.2 wt% เนื่องจากปฏิกิริยาการขจัดน้ำ (dehydration reaction) มีโอกาสเกิดขึ้นได้ที่อุณหภูมิต่ำ [111]

ผลของอุณหภูมิไพโรไลซิสจากการทดลองไพโรไลซิสชีวมวลแบบเร็วโดยไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาพบว่า การใช้อุณหภูมิไพโรไลซิส 450°C 500°C และ 550°C ไม่ส่งผลต่อปริมาณผลได้ของไบโอออยล์รวม ไบโอออยล์ออกแกนิค และน้ำที่เกิดจากปฏิกิริยา แต่การใช้อุณหภูมิที่สูงขึ้นส่งผลให้ปริมาณผลได้ของถ่านชาร์ลดลงเนื่องจากการสลายอนุภาคชีวมวลได้มากขึ้น การใช้อุณหภูมิที่สูงขึ้นยังส่งผลให้ปริมาณผลได้ของถ่านชาร์ขนาดเล็กสูงขึ้น ซึ่งเป็นสาเหตุหนึ่งที่ส่งผลให้ปริมาณผลได้ของแก๊สสูงขึ้น

4.2.2 ผลของอัตราการป้อนชีวมวล

ผลของอัตราป้อนชีวมวลต่อปริมาณผลได้ของผลิตภัณฑ์แสดงดังภาพประกอบ 4.4 การทดลองเพิ่มอัตราการป้อนชีวมวลจาก 100 g/h เป็น 170 g/h ส่งผลให้ปริมาณผลได้ของไบโอออยล์รวมเปลี่ยนแปลงเล็กน้อย แต่ทำให้ปริมาณผลได้ของถ่านชาร์เพิ่มขึ้นเล็กน้อยและผกผันกับปริมาณผลได้ของแก๊สที่ลดลงเล็กน้อยเช่นกัน อัตราการป้อนชีวมวลที่เพิ่มขึ้นจาก 170 g/h เป็น 300 g/h ส่งผลให้ปริมาณผลได้ของไบโอออยล์รวมเพิ่มขึ้นจาก 64.2 wt% เป็น 68.4 wt% เนื่องจากการป้อนชีวมวลในอัตราที่สูงขึ้นส่งผลให้ความเข้มข้นของไฮโดรคาร์บอนมีมากขึ้นและเพิ่มโอกาสในการควบแน่นกลายเป็นไบโอออยล์ได้มากขึ้น ในขณะเดียวกัน อัตราการป้อนชีวมวลที่สูงขึ้นทำให้เวลาคงอยู่ของไฮโดรคาร์บอนลดลง ซึ่งลดโอกาสการเกิดปฏิกิริยาการแตกตัวครั้งที่สอง [112-114] โดยเป็นเหตุให้ปริมาณผลได้ของแก๊สลดลงจาก 21.6 wt% เป็น 15.5 wt%



ภาพประกอบ 4.4 ผลของอัตราการป้อนชีวมวลต่อปริมาณผลได้ของผลิตภัณฑ์เมื่อใช้อุณหภูมิไพโรไลซิส 500°C

การเพิ่มอัตราป้อนชีวมวลจาก 170 g/h เป็น 300 g/h ทำให้ความหนาแน่นของอนุภาคชีวมวลขณะลำเลียงสู่บริเวณไพโรไลซิสเพิ่มขึ้น ส่งผลให้อัตราการให้ความร้อนแก่อนุภาคชีวมวลลดลง [115] ซึ่งทำให้ปริมาณผลได้ของถ่านชาร์สูงขึ้นจาก 14.0 wt% เป็น 16.1 wt% ในทางกลับกัน เมื่อเพิ่มอัตราป้อนชีวมวลกลับส่งผลให้ปริมาณผลได้ของไบโอออยล์เฟสหนักเพิ่มขึ้นจาก 43.5 wt% เป็น 60.0 wt% ซึ่งผกผันกับปริมาณผลได้ของไบโอออยล์เฟสน้ำที่ลดลงจาก 20.7 wt% เป็น 8.4 wt% แสดงให้เห็นว่าไบโอออยล์เฟสหนักที่เพิ่มขึ้นมาจากการควบแน่นของรวมกันของไบโอออยล์เฟสน้ำเนื่องจากปริมาณที่หนาแน่นของไฮโดรคาร์บอนที่ป้อนชีวมวลที่สูงสามารถเพิ่มโอกาสในการควบแน่นของไบโอออยล์เฟสน้ำจากการใช้ชุดควบแน่นด้วยน้ำหล่อเย็นและ ESP ได้ การนำไบโอออยล์ทั้งสองส่วนมาวิเคราะห์ปริมาณน้ำและคำนวณปริมาณผลได้ของออกแก๊นิกและน้ำที่เกิดจากปฏิกิริยาดังภาพประกอบ 4.4 นั้น แสดงให้เห็นว่าการเพิ่มอัตราป้อนชีวมวลที่สูงขึ้นดังกล่าว ไม่ส่งผลให้ปริมาณผลได้ของออกแก๊นิกเปลี่ยนแปลง แต่ส่งผลให้น้ำที่เกิดจากปฏิกิริยาเพิ่มขึ้นจาก 18.9 wt% เป็น 21.2 wt% ดังนั้น เมื่อพิจารณาผลของอัตราการป้อนชีวมวลต่อปริมาณผลได้ของผลิตภัณฑ์ต่าง ๆ แล้ว สามารถสรุปได้ว่าอัตราการป้อนชีวมวลที่เหมาะสมแก่การผลิตไบโอออยล์โดยไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาคือ 170 g/h แต่การใช้อัตราการป้อนชีวมวลที่ลดลงเป็น 100 g/h ส่งผลให้ปริมาณผลได้ของแก๊สเพิ่มขึ้น และการใช้อัตราการป้อนชีวมวลที่สูงขึ้นเป็น 300 g/h ส่งผลให้ปริมาณผลได้ของน้ำที่เกิดจากปฏิกิริยาเพิ่มขึ้น

4.2.3 สมบัติของผลิตภัณฑ์

4.2.3.1 องค์ประกอบธาตุและค่าความร้อน

การวิเคราะห์สมบัติของผลิตภัณฑ์ในส่วนนี้เป็นการนำไปโอออยล์เฟสหนักและถ่านชาร์ที่ผลิตได้จากการทดลองอุณหภูมิไพโรไลซิสแบบเร็วที่แตกต่างกัน มาวิเคราะห์องค์ประกอบธาตุและค่าความร้อนดังตาราง 4.2 การทดลองผลิตไบโอออยล์ด้วยการเพิ่มอุณหภูมิไพโรไลซิสจาก 450°C จนถึง 550°C ส่งผลให้ปริมาณคาร์บอนในไบโอออยล์มีแนวโน้มเพิ่มขึ้นเล็กน้อยจาก 44.7 wt% เป็น 47.0 wt% และส่งผลให้ปริมาณออกซิเจนลดลงเล็กน้อยจาก 47.5 wt% เป็น 45.1 wt% แต่ไม่ส่งผลให้ปริมาณไฮโดรเจนและไนโตรเจนเปลี่ยนแปลง โดยปริมาณไฮโดรเจนในไบโอออยล์มีค่า 7.1-7.5 wt% และปริมาณไนโตรเจนในไบโอออยล์มีค่า 0.3-0.4 wt% การทดลองอุณหภูมิไพโรไลซิสที่แตกต่างกัน ไม่ส่งผลให้อัตราส่วน H/C และ O/C เปลี่ยนแปลง โดยอัตราส่วน H/C มีค่า 1.85-1.98 และอัตราส่วน O/C มีค่า 0.72-0.80 การนำองค์ประกอบธาตุในไบโอออยล์มาคำนวณค่าความร้อนสูงนั้น พบว่าการทดลองอุณหภูมิไพโรไลซิสที่แตกต่างกันไม่ส่งผลให้ค่าความร้อนของไบโอออยล์เปลี่ยนแปลง โดยค่าความร้อนสูงของไบโอออยล์มีค่า 19.5-20.5 MJ/kg และค่าความร้อนต่ำมีค่า 17.8-18.9 MJ/kg จากผลการวิเคราะห์องค์ประกอบธาตุและค่าความร้อนของโอออยล์เฟสหนัก แสดงให้เห็นว่าการไพโรไลซิสแบบเร็วโดยใช้อุณหภูมิ 450°C ถึง 550°C ไม่ส่งผลให้สมบัติของไบโอออยล์ในส่วนนี้เปลี่ยนแปลง

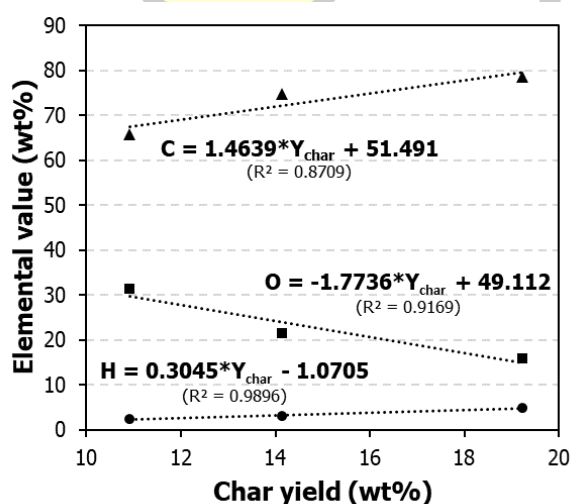
ตาราง 4.2 องค์ประกอบธาตุและค่าความร้อน

Product	Heavy			Aqueous			Char			Gas		
Pyrolysis temperature (°C)	450	500	550	450	500	550	450	500	550	450	500	550
Element (wt%, dry-af basis)												
Carbon	44.7	46.1	47.0	-	-	-	78.6	74.9	65.8	-	-	-
Hydrogen	7.4	7.1	7.5	-	-	-	4.8	3.1	2.3	-	-	-
Nitrogen	0.4	0.3	0.4	-	-	-	0.6	0.5	0.5	-	-	-
Oxygen*	47.5	46.5	45.1	-	-	-	16.0	21.5	31.3	-	-	-
H/C	1.98	1.85	1.89	-	-	-	0.7	0.5	0.4	-	-	-
O/C	0.80	0.76	0.72	-	-	-	0.2	0.2	0.4	-	-	-
Heating value (MJ/kg)												
HHV	19.5	19.7	20.5	-	-	-	27.2	24.9	21.9	21.6	24.8	22.5
LHV	17.8	18.2	18.9	-	-	-	26.1	24.3	21.4	-	-	-
Water content (wt%)	12.1	8.4	11.7	72.8	74.0	74.7	-	-	-	-	-	-

*Calculated by difference

การทดลองผลิตไบโอออยล์ด้วยการเพิ่มอุณหภูมิไพโรไลซิสจาก 450°C จนถึง 550°C ส่งผลให้ปริมาณคาร์บอนในถ่านชาร์มีแนวโน้มลดลงจาก 77.1 wt% เป็น 64.5 wt% และส่งผลให้ปริมาณไฮโดรเจนลดลงจาก 4.7 wt% เป็น 2.3 wt% แต่ไม่ส่งผลให้ปริมาณไนโตรเจนเปลี่ยนแปลงซึ่งมีค่า 0.5-0.6 wt% ปริมาณคาร์บอนและไฮโดรเจนในถ่านชาร์ที่มีแนวโน้มลดลงเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นนั้นเกิดจากกระบวนการไพโรไลซิสแบบเร็วที่สลายอนุภาคชีวมวลได้มากขึ้น ส่งผลให้คาร์บอนและไฮโดรเจนจากชีวมวลถูกแปลงสภาพเป็นไอไพโรไลซิสและแก๊สได้มากขึ้น แต่หากพิจารณาร่วมกับองค์ประกอบธาตุในไบโอออยล์เฟสหนักที่ไม่เปลี่ยนแปลง แสดงให้เห็นว่าคาร์บอนและไฮโดรเจนจากชีวมวลส่วนใหญ่ถูกแปลงสภาพให้อยู่ในรูปของแก๊สที่ไม่สามารถควบแน่นได้จากการสลายตัวเพิ่มขึ้น แนวโน้มของปริมาณคาร์บอนและไฮโดรเจนเมื่ออุณหภูมิไพโรไลซิสสูงขึ้นดังกล่าว ยังส่งผลให้ปริมาณออกซิเจนเพิ่มขึ้นจาก 16.6 wt% เป็น 31.6 wt% ซึ่งเป็นสาเหตุหนึ่งที่ทำให้อัตราส่วน H/C และ O/C มีแนวโน้มลดลงอีกด้วย

การใช้อุณหภูมิไพโรไลซิสที่แตกต่างกันส่งผลให้องค์ประกอบธาตุของถ่านชาร์เปลี่ยนแปลง เนื่องจากอนุภาคชีวมวลมีการสลายตัวไม่เท่ากัน โดยชีวมวลที่มีการสลายตัวได้มากจากการทดลองไพโรไลซิสที่อุณหภูมิสูงอย่าง 550°C ส่งผลให้ปริมาณของถ่านชาร์ที่ผลิตได้มีค่าต่ำ ในทางกลับกัน การใช้อุณหภูมิไพโรไลซิส 450°C ชีวมวลมีการสลายตัวได้น้อยกว่า ดังนั้น ส่วนที่หลงเหลือจากการสลายตัวของชีวมวลที่มีอยู่ในถ่านชาร์จึงส่งผลต่อองค์ประกอบธาตุของถ่านชาร์ โดยมีความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณขององค์ประกอบธาตุ (ปริมาณคาร์บอน ไฮโดรเจน และออกซิเจน) และปริมาณผลได้ของถ่านชาร์ (Y_{char}) ดังภาพประกอบ 4.5



ภาพประกอบ 4.5 ความสัมพันธ์ขององค์ประกอบธาตุและปริมาณผลได้ของถ่านชาร์

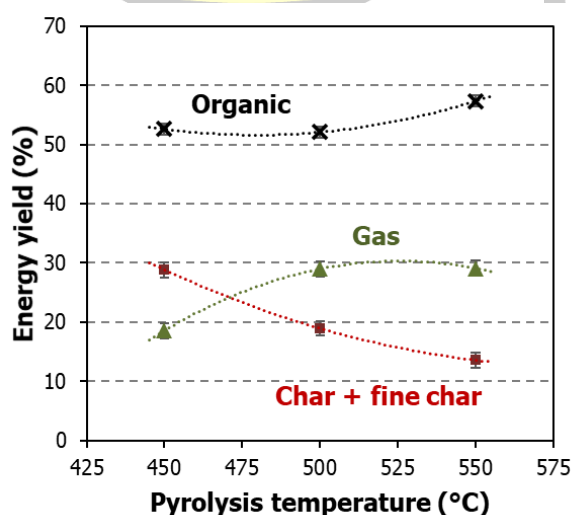
การพิจารณาองค์ประกอบธาตุของถ่านชาร์ที่ผลิตได้จากผลของอุณหภูมิไพโรไลซิสแบบเร็ว พบว่ามีความสัมพันธ์ที่สอดคล้องกับปริมาณผลได้ของถ่านชาร์ ดังนั้น เมื่อพิจารณาความสัมพันธ์ระหว่างองค์ประกอบธาตุและปริมาณผลได้ของถ่านชาร์ ดังกล่าว จึงสามารถทำนายค่าความร้อนสูงของถ่านชาร์ (HHV_{char}) ได้ โดยมีสมการ:

$$HHV_{char} \text{ (MJ/kg)} = 0.586 * Y_{char} + 16.209$$

เมื่อ Y_{char} คือปริมาณผลได้ของถ่านชาร์ โดยที่สมการนี้สามารถทำนายค่าความร้อนสูงของถ่านชาร์ที่มีปริมาณผลได้ระหว่าง 10.8-19.0 wt%

4.2.3.2 ปริมาณผลได้เชิงพลังงาน

ผลการวิเคราะห์ในส่วนนี้ได้มีการนำผลของของอุณหภูมิไพโรไลซิสแบบเร็วมาคำนวณหาปริมาณผลได้เชิงพลังงานของผลิตภัณฑ์ดังภาพประกอบ 4.6 โดยพบว่าการใช้อุณหภูมิไพโรไลซิสแบบเร็ว 450-500°C ไม่ส่งผลให้ปริมาณผลได้เชิงพลังงานของไบโอออยล์เปลี่ยนแปลงระหว่าง 52.1-52.6 % แต่การใช้อุณหภูมิ 550°C ส่งผลให้ปริมาณผลได้เชิงพลังงานของไบโอออยล์สูงขึ้นเป็น 57.4 % เนื่องจากการใช้อุณหภูมิไพโรไลซิสแบบเร็วที่สูงส่งผลให้ปริมาณออกซิเจนในไบโอออยล์ลดลง ค่าความร้อนสูงของไบโอออยล์จึงสูงขึ้น แม้ว่าการใช้อุณหภูมิไพโรไลซิสที่แตกต่างกันไม่ส่งผลต่อปริมาณผลได้เชิงมวลของไบโอออยล์ แต่ผลจากการวิเคราะห์ในส่วนนี้แสดงให้เห็นว่าอุณหภูมิไพโรไลซิสแบบเร็ว 550°C คืออุณหภูมิเหมาะสมต่อการผลิตไบโอออยล์ในแง่ของการนำไบโอออยล์ไปใช้เป็นเชื้อเพลิง

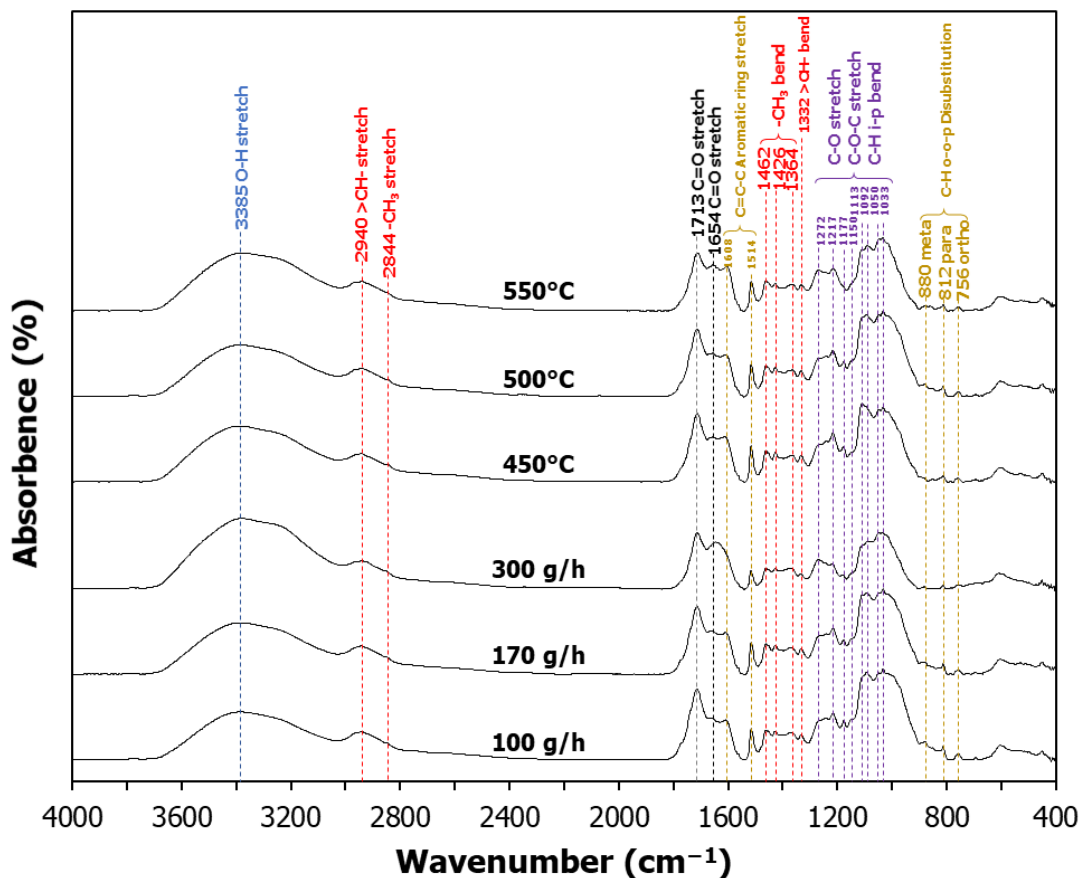


ภาพประกอบ 4.6 ผลของอุณหภูมิไพโรไลซิสแบบเร็วต่อปริมาณผลได้เชิงพลังงานของผลิตภัณฑ์

4.2.3.3 ผลการวิเคราะห์ไบโอออยล์ด้วยเครื่อง FTIR

การวิเคราะห์ไบโอออยล์เฟสหนักด้วย FTIR มีผลอินฟราเรดสเปกตรัมแสดงดังภาพประกอบ 4.7 ไบโอออยล์เฟสหนักที่ผลิตได้จากสภาวะอุณหภูมิไพโรไลซิสและอัตราการป้อนชีวมวลที่แตกต่างกันมีหมู่ฟังก์ชันของสารเคมีที่เกิดขึ้นได้แก่ หมู่ไฮดรอกซิลที่มีการสั่นแบบยืดของพันธะ O-H โดยมีสเปกตรัมกว้างที่ความถี่ 3385 cm^{-1} การสั่นของหมู่ไฮดรอกซิลอาจเกิดจากโมเลกุลของน้ำที่มีอยู่ในไบโอออยล์ [116] หรือหากเกาะกับหมู่แทนที่ R เรียกว่าแอลกอฮอล์ แต่เมื่อพิจารณาเกี่ยวกับการสั่นของหมู่ฟังก์ชันแอโรแมติกแสดงถึงไบโอออยล์ที่ผลิตได้อาจมีสารประกอบฟีนอลิก (phenolic compound) แอลเคนหมู่ Methyl มีการสั่นแบบยืดของพันธะ -CH_3 ที่ความถี่ 2844 cm^{-1} และมีการสั่นแบบงอที่ความถี่ 1462 cm^{-1} และ 1426 cm^{-1} แอลเคนหมู่ Methyne มีการสั่นแบบยืดของพันธะ >CH- ที่ความถี่ 3385 cm^{-1} และมีการสั่นแบบงอที่ความถี่ 1332 cm^{-1} หมู่คาร์บอนิลมีการสั่นแบบยืดของพันธะ C=O ที่ความถี่ 1713 cm^{-1} ซึ่งมาจากสารประกอบกรดคาร์บอกซิลิก (carboxylic acids) การสั่นแบบยืดของพันธะ C=O ที่ความถี่ 1654 cm^{-1} เกิดจากสารประกอบ ketone [117] หรือเกิดจากการสั่นแบบงอของโมเลกุลน้ำที่มีอยู่ในไบโอออยล์ [118] โดยหมู่ฟังก์ชันคาร์บอนิลในไบโอออยล์ที่เกิดขึ้นส่วนใหญ่มาจากโครงสร้างของเซลลูโลสและเฮมิเซลลูโลสในชีวมวล [119] แอโรแมติกมีการสั่นแบบยืดของพันธะ C=C ที่ความถี่ 1608 cm^{-1} และ 1514 cm^{-1} และแบบงอตั้งฉากกับระนาบ (out-of-plane) ของพันธะ C-H ที่ความถี่ 880 cm^{-1} และ 756 cm^{-1} การสั่นที่ความถี่ 1272 cm^{-1} , 1217 cm^{-1} , 1177 cm^{-1} , 1150 cm^{-1} , 1113 cm^{-1} , 1092 cm^{-1} , 1050 cm^{-1} และ 1033 cm^{-1} เป็นช่วงการสั่นที่มีการทับซ้อนกันระหว่างหมู่แอลกอฮอล์และ phenol ที่มีการสั่นแบบยืดของพันธะ C-O ที่ความถี่ 1200 cm^{-1} - 1050 cm^{-1} หมู่อีเทอร์ที่มีการสั่นแบบยืดของพันธะ C-O-C ที่ความถี่ 1150 cm^{-1} - 1050 cm^{-1} และหมู่แอโรแมติกที่มีการสั่นแบบงอในระนาบ (in-plane) ของพันธะ C-H ที่ความถี่ 1225 cm^{-1} - 950 cm^{-1} ความถี่ที่ทับซ้อนกันดังกล่าวสามารถพิจารณาพร้อมกับแถบความถี่อื่น ๆ เพื่อระบุหมู่ฟังก์ชันของสารเคมีในไบโอออยล์ จากการศึกษาอินฟราเรดสเปกตรัมของไบโอออยล์เฟสหนักพบว่าไบโอออยล์เฟสหนักประกอบด้วยสารกลุ่มฟีนอล กลุ่มคีโตน กลุ่มแอลกอฮอล์ และกลุ่มกรดคาร์บอกซิลิก ซึ่งสอดคล้องกับไบโอออยล์ทั่วไปจากงานวิจัยที่ผ่านมา

พูน ปณ ศิโต ชเว



ภาพประกอบ 4.7 อินฟราเรดสเปกตรัมของไบโอออยล์เฟสหนักจากผลของอุณหภูมิโพลีไลซิสแบบเร็ว และอัตราการป้อนชีวมวล

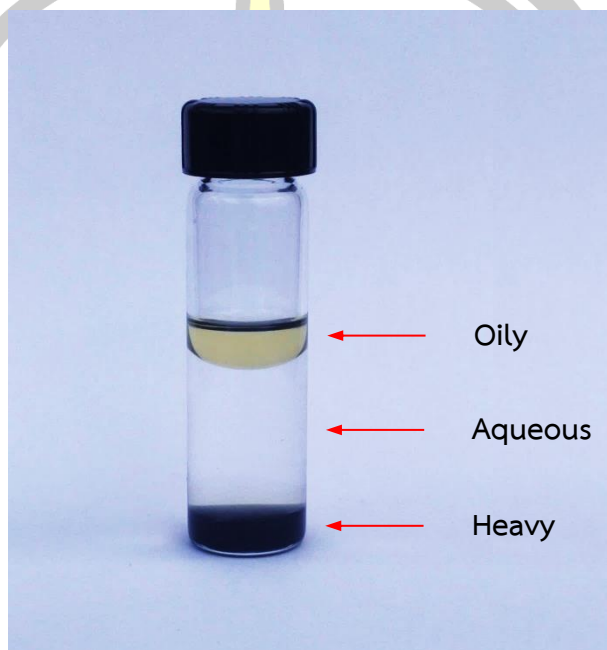
การทดลองผลิตไบโอออยล์โดยใช้อุณหภูมิโพลีไลซิสแบบเร็ว 450°C 500°C และ 550°C พบว่าผลอินฟราเรดสเปกตรัมของไบโอออยล์เฟสหนักมีตำแหน่งของความถี่ไม่แตกต่างกัน อีกทั้งค่าดูดกลืนแสงของช่วงความถี่ต่าง ๆ มีค่าใกล้เคียงกัน ดังนั้นการทดลองใช้อุณหภูมิโพลีไลซิสแบบเร็วที่แตกต่างกันจึงไม่ส่งผลต่อหมู่ฟังก์ชันของสารเคมีในไบโอออยล์ การทดลองเพิ่มอัตราการป้อนชีวมวลจาก 100 เป็น 170 g/h ส่งผลให้อินฟราเรดสเปกตรัมของไบโอออยล์ไม่เปลี่ยนแปลง แต่การเพิ่มอัตราการป้อนชีวมวลจาก 170 เป็น 300 g/h ส่งผลให้การสั่นที่ความถี่ 1608 และ 1514 cm^{-1} มีค่าดูดกลืนแสงที่ลดลง หากพิจารณาพร้อมกับค่าดูดกลืนแสงที่ลดลงของความถี่ 880 812 และ 756 cm^{-1} ซึ่งแสดงถึงหมู่ฟังก์ชันแอโรแมติกในไบโอออยล์มีความเข้มข้นลดลง อัตราการป้อนชีวมวลที่เพิ่มขึ้นยังส่งผลให้การสั่นที่ความถี่ 3385 และ 1654 cm^{-1} มีค่าดูดกลืนแสงที่เพิ่มขึ้น โดยเกิดจากหมู่ฟังก์ชันไฮดรอกซิลและคาร์บอนิลอย่าง ketone หรือน้ำมีความเข้มข้นสูงขึ้น

การทดลองไพโรไลซิสแบบเร็วโดยไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาในส่วนนี้ พบว่าการใช้อุณหภูมิไพโรไลซิส 550°C เหมาะสมต่อการผลิตไบโอออยล์เนื่องจากมีปริมาณผลได้เชิงพลังงานสูงที่สุด การทดลองใช้อัตราการป้อนชีวมวลที่แตกต่างกันไม่ส่งผลต่อปริมาณผลได้ของไบโอออยล์ อย่างไรก็ตาม การทดลองในส่วนถัดไปได้มีการใช้สภาวะอุณหภูมิไพโรไลซิสที่ต่างกันนี้ เพื่อศึกษาผลกระทบเมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเพิ่มเข้ามาในระบบ ดังนั้น อุณหภูมิไพโรไลซิส 550°C อาจไม่ใช่อุณหภูมิที่เหมาะสมต่อการผลิตไบโอออยล์กรณีใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา

4.3 ผลของอุณหภูมิไพโรไลซิสแบบเร็วต่อการเร่งปฏิกิริยา

การทดลองหัวข้อที่ผ่านมาได้มีการศึกษาผลของอุณหภูมิไพโรไลซิสกรณีที่ไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา โดยพบว่าสภาวะอุณหภูมิที่เหมาะสมในการผลิตไบโอออยล์คือ 550°C ที่อัตราการป้อนชีวมวล 170 g/h อย่างไรก็ตาม ต้องมีการศึกษาถึงผลกระทบของอุณหภูมิไพโรไลซิสแบบเร็วที่ต่างกันกรณีที่มีการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา การไพโรไลซิสแบบเร็วที่อุณหภูมิต่าง ๆ ส่งผลให้ปริมาณของไฮโดรคาร์บอนที่ออกจากเครื่องปฏิกรณ์ฟลูอิดเบดไปยังเครื่องปฏิกรณ์เร่งปฏิกิริยามีปริมาณที่ต่างกัน สัดส่วนของไฮโดรเจนของวัตถุดิบ (EHI) จึงไม่เท่ากัน ซึ่งมีโอกาสส่งผลต่อการเร่งปฏิกิริยาได้ไม่เท่ากัน การใช้อุณหภูมิไพโรไลซิสแบบเร็วที่ส่งผลให้ปริมาณผลได้ของไบโอออยล์สูงที่สุดกรณีไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา อาจไม่ใช่อุณหภูมิที่เหมาะสมในกรณีใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาก็เป็นได้ ดังนั้นจึงนำสภาวะดังกล่าวมาใช้ในการศึกษาการไพโรไลซิสแบบเร็วโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา ZSM-5 การทดลองไพโรไลซิสแบบเร็วโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเบื้องต้น มีการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา ZSM-5 ที่ยังไม่ผ่านการใช้งานด้วยการควบคุมสภาวะของกระบวนการ ได้แก่ อุณหภูมิเร่งปฏิกิริยา 500°C อัตราส่วนตัวเร่งปฏิกิริยาต่อชีวมวล 2.3 และความเร็วปฏิกิริยา 0.3 h^{-1} จากการศึกษาพบว่า ผลิตภัณฑ์ที่ผลิตได้จากกระบวนการไพโรไลซิสแบบเร็วโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแบ่งออกเป็น 4 ส่วน ได้แก่ ไบโอออยล์รวมที่ได้จากชุดควบแน่นต่าง ๆ ถ่านชาร์ที่ได้จากชุดไซโคลอน โค้ก+ถ่านชาร์ขนาดเล็กได้จากเครื่องปฏิกรณ์เร่งปฏิกิริยา และผลิตภัณฑ์สุดท้ายคือแก๊สที่ไม่สามารถควบแน่นได้ ไบโอออยล์ที่ผลิตได้แบ่งออกเป็น 3 ส่วน ได้แก่ ไบโอออยล์เฟสหนัก (heavy bio-oil) ได้จากชุดควบแน่นด้วยน้ำและไฟฟ้าสถิตที่มีลักษณะสีดำและหนืดข้น ไบโอออยล์เฟสเบา (oily liquid) ได้จากชุดควบแน่นด้วยน้ำแข็งแห้งมีลักษณะเหลวและมีสีเหลืองอ่อนใสคล้ายเชื้อเพลิงเบาที่ความหนาแน่นต่ำกว่าน้ำมันอย่างเช่นแก๊ซอลีน ไบโอออยล์เฟสหนักและเบามีการแยกชั้นไม่รวมตัวกับไบโอออยล์เฟสน้ำ (aqueous liquid) โดยไบโอออยล์เฟสหนักมีความหนาแน่น 1.03 kg/m^3 ซึ่งมากกว่าเฟสน้ำที่มีประมาณ 1.00 kg/m^3 จึงมีการรวมตัวกันบริเวณส่วนล่างของภาชนะที่ใช้เก็บ ขณะที่ไบโอออยล์เฟสเบามีความหนาแน่น 0.88 kg/m^3 ซึ่งน้อยกว่าเฟสน้ำจึงมีการแยกชั้นลอยตัวอยู่เหนือไบโอออยล์เฟสน้ำ ไบโอออยล์เฟสหนักและเฟสน้ำที่ผลิตได้มีสัดส่วนของออกซิเจนที่สูง โดยจากการวิเคราะห์ปริมาณน้ำในไบโอออยล์พบว่าไบโอออยล์เฟสหนักมีปริมาณน้ำประมาณ 1 %

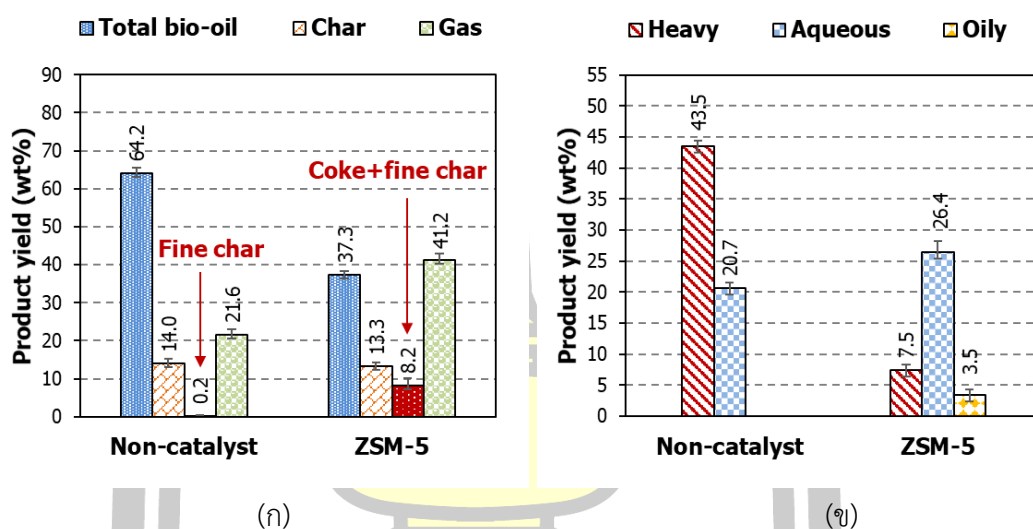
และไบโอออยล์เฟสเบาที่มีปริมาณน้ำประมาณ 0.1% เท่านั้น ไบโอออยล์ส่วนสุดท้ายคือไบโอออยล์เฟสน้ำได้จากการควบแน่นด้วยชุดควบแน่นต่าง ๆ ซึ่งมีลักษณะเหลวใสและมีน้ำที่เกิดจากกระบวนการเป็นองค์ประกอบส่วนใหญ่มากกว่า 95% ไบโอออยล์เฟสต่าง ๆ ที่ผลิตได้จากกระบวนการไพโรไลซิสแบบเร็วโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา ZSM-5 แสดงดังภาพประกอบ 4.8



ภาพประกอบ 4.8 ไบโอออยล์เฟสต่าง ๆ ที่ผลิตได้จากการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา ZSM-5

ผลของการไพโรไลซิสแบบเร็วโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาต่อปริมาณผลได้ของผลิตภัณฑ์แสดงดังภาพประกอบ 4.9 (ก) เมื่อใช้อุณหภูมิไพโรไลซิส 500°C การเปรียบเทียบกระบวนการไพโรไลซิสแบบใช้และไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา พบว่าการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาในกระบวนการส่งผลให้ผลิตไบโอออยล์รวมมีปริมาณผลได้ลดลง 26.9 wt% จาก 64.2 wt% เป็น 37.3 wt% ซึ่งส่งผลให้ปริมาณผลได้ของแก๊สเพิ่มขึ้น 19.6 wt% จาก 21.6 wt% เป็น 41.2 wt% เนื่องจากการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาก่อให้เกิดสถานการณ์เร่งปฏิกิริยาการแตกตัวทางเคมีความร้อนของไฮโดรคาร์บอนที่เพิ่มขึ้นบริเวณพื้นผิวและภายในรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยา การแตกตัวของไฮโดรคาร์บอนด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาทำให้เกิดโค้กสะสมที่ตัวเร่งปฏิกิริยา แบ่งเป็น 2 ส่วนคือ โค้กที่เกิดจากความร้อนที่ทำให้เกิดการรวมตัว (polymerization) ของสารประกอบฟีนอลิกซึ่งเป็นส่วนที่เคลือบผิวตัวเร่งปฏิกิริยา อีกส่วนหนึ่งคือโค้กที่เกิดจากการแปลงสภาพทางเคมีของสารประกอบออกซิเจนจากปฏิกิริยา oligomerization cyclization aromatization และ condensation โค้กส่วนนี้เกิดภายในรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยา [120-124] การแยกสัดส่วนของโค้กและถ่านชาร์ขนาดเล็กภายในเครื่องปฏิกรณ์เร่งปฏิกิริยาทำได้ยาก ดังนั้นงานวิจัย

นี้จึงระบุปริมาณผลได้ของของแข็งที่เกิดจากการเร่งปฏิกิริยา คือ คาร์บอน+ถ่านชาร์ขนาดเล็ก ซึ่งมีปริมาณผลได้ 8.2 wt% โดยมีสัดส่วนคาร์บอนมากกว่าถ่านชาร์ขนาดเล็ก เนื่องจากถ่านชาร์ขนาดเล็กมีปริมาณผลได้จากการไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเพียง 0.2 wt% การเกิดคาร์บอนในกระบวนการสามารถเปลี่ยนแปลงได้โดยการปรับสภาวะต่าง ๆ ของการผลิต เช่น เวลาคงอยู่ของไฮโดรไลซิส อุณหภูมิเร่งปฏิกิริยา อัตราการให้ความร้อนและความเร็วปฏิกิริยา [125] ปริมาณผลได้ของไบโอออยล์ที่ลดลงจากการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาส่วนหนึ่งเกิดจากการเพิ่มเครื่องปฏิกรณ์เร่งปฏิกิริยาเข้ามาในระบบ ซึ่งมีโอกาสทำให้ความดันในระบบเปลี่ยนแปลงและส่งผลกระทบต่อประสิทธิภาพของการดักจับถ่านชาร์ด้วยชุดไซโคลนไม่คงที่ จึงส่งผลให้ปริมาณผลได้ของถ่านชาร์เพิ่มขึ้น 2.9 wt%



ภาพประกอบ 4.9 ผลของการไพโรไลซิสแบบเร็วโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาต่อปริมาณผลได้ของ (ก) ผลิตภัณฑ์ และ (ข) ไบโอออยล์เฟสต่าง ๆ

ลักษณะการใช้งานตัวเร่งปฏิกิริยาแบบนอกแหล่งกำเนิดโดยทั่วไป ถ่านชาร์ที่ผลิตได้ถูกดักจับด้วยชุดไซโคลนและกักเก็บภายในถังเก็บถ่านชาร์ อีกทั้ง ถ่านชาร์ขนาดเล็กที่ชุดไซโคลนไม่สามารถดักจับได้ถูกกรองด้วยใยแก้วบริเวณส่วนล่างของเครื่องปฏิกรณ์ ดังนั้นถ่านชาร์ที่ผลิตได้จึงไม่ถูกส่งเข้าสู่บริเวณเร่งปฏิกิริยาเพื่อป้องกันไม่ให้เกิดปฏิกิริยาอื่น ๆ ระหว่างตัวเร่งปฏิกิริยาและถ่านชาร์ ผลการทดลองกระบวนการไพโรไลซิสโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาทำให้ปริมาณผลได้ของถ่านชาร์ที่ผลิตได้เปลี่ยนแปลงเล็กน้อยจาก 14.0 wt% เป็น 13.3 wt%

ไบโอออยล์ส่วนที่สามารถใช้เป็นเชื้อเพลิงจากการใช้งานตัวเร่งปฏิกิริยา คือ ไบโอออยล์เฟสหนักและเฟสเบาที่มีปริมาณผลได้รวม 11.0 wt% โดยแบ่งออกเป็นไบโอออยล์เฟสหนักและเฟสเบาที่มีปริมาณผลได้ 3.5 wt% และ 7.5 wt% ตามลำดับ ผลของการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาต่อปริมาณผลได้

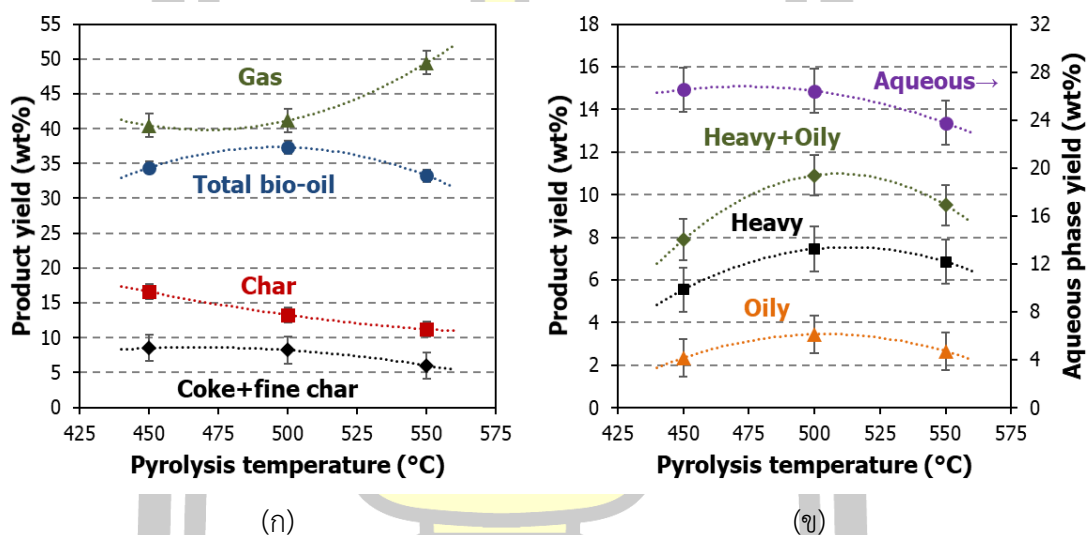
ของไบโอออยล์เฟสต่าง ๆ แสดงดังภาพประกอบ 4.9 (ข) จากผลการทดลองพบว่าการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาส่งผลให้ปริมาณผลได้ของไบโอออยล์เฟสหนักลดลงจาก 43.5 wt% กลายเป็นไบโอออยล์เฟสหนัก+เฟสเบา 11.0 wt% เนื่องจากกระบวนการเร่งปฏิกิริยาทำให้ไอโฟโรไลซิสเกิดการแปลงสภาพทางเคมีของสารประกอบออกซิเจนจากปฏิกิริยาดูดออกซิเจนขึ้น ทำให้อนุภาคออกซิเจนที่มีอยู่ในไอโฟโรไลซิสถูกกำจัดออกกลายเป็นสารประกอบออกซิเจนรูปแบบอื่น [125] ปริมาณผลได้ของไบโอออยล์ที่ลดลงด้วยการกำจัดออกซิเจนจากไอโฟโรไลซิสให้อยู่ในรูปของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์จากปฏิกิริยา decarbonylation และแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ปฏิกิริยา decarboxylation ซึ่งทำให้ปริมาณผลได้ของแก๊สเพิ่มขึ้น การใช้ตัวเร่งปฏิกิริยายังสามารถกำจัดออกซิเจนและยกระดับโครงสร้างโมเลกุลของไอโฟโรไลซิส ทำให้เกิดน้ำจากปฏิกิริยา dehydration hydrodeoxygenation และ hydrogenation [65, 126] ดังนั้น การใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาจึงส่งผลให้ปริมาณผลได้ของไบโอออยล์เฟสน้ำเพิ่มขึ้นจาก 20.7 wt% เป็น 26.4 wt%

การศึกษาอุณหภูมิโฟโรไลซิสแบบเร็วต่อการเร่งปฏิกิริยาเป็นการทดลองเพื่อหาอุณหภูมิโฟโรไลซิสแบบเร็วของเครื่องปฏิกรณ์ฟลูอิดเบดที่เหมาะสมต่อการผลิตไบโอออยล์เฟสหนักและเฟสเบาให้ปริมาณผลได้สูงที่สุด และเพื่อศึกษาผลกระทบต่อสมบัติของไบโอออยล์เฟสดังกล่าว อุณหภูมิโฟโรไลซิสที่ใช้ทำการศึกษาคือ 450°C 500°C และ 550°C โดยควบคุมสภาวะของกระบวนการอื่น ๆ ให้คงที่ ได้แก่ อุณหภูมิเร่งปฏิกิริยาในเครื่องปฏิกรณ์เร่งปฏิกิริยา 500°C อัตราส่วนตัวเร่งปฏิกิริยาต่อชีวมวล 2.3 และความเร็วปริภูมิ 0.3 h⁻¹ ตัวเร่งปฏิกิริยา ZSM-5 ที่ใช้ทำการศึกษาอุณหภูมิโฟโรไลซิสแบบเร็ว 500°C และ 550°C คือตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านการใช้งานมาแล้ว 3 ครั้ง ขณะที่การทดลองอุณหภูมิโฟโรไลซิสแบบเร็ว 450°C คือตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านการใช้งานมาแล้ว 4 ครั้ง ทั้งนี้ เพื่อเปรียบเทียบปริมาณผลได้จากการโฟโรไลซิสโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาโดยตรงและการผลิตไบโอออยล์แล้วนำมาผ่านกระบวนการยกระดับ จึงดำเนินการผลิตไบโอออยล์ด้วยกระบวนการโฟโรไลซิสแบบเร็วโดยไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 450°C 500°C และ 550°C แล้วนำไบโอออยล์มาผ่านกระบวนการยกระดับด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา ZSM-5

4.3.1 ปริมาณผลได้ของผลิตภัณฑ์

ผลของอุณหภูมิโฟโรไลซิสต่อปริมาณผลได้ของผลิตภัณฑ์หลักแสดงดังภาพประกอบ 4.10 (ก) การทดลองผลิตไบโอออยล์โดยใช้อุณหภูมิโฟโรไลซิส 500°C สามารถผลิตไบโอออยล์รวมปริมาณผลได้สูงที่สุด 37.3 wt% การทดลองใช้อุณหภูมิโฟโรไลซิส 450-500°C ปริมาณผลได้ของแก๊สไม่เปลี่ยนแปลงระหว่าง 40.5-41.2 wt% แต่การเพิ่มอุณหภูมิสูงขึ้นถึง 550°C ส่งผลให้ปริมาณผลได้ของแก๊สเพิ่มขึ้นเป็น 49.5 wt% การเพิ่มอุณหภูมิโฟโรไลซิสส่งผลให้ปริมาณผลได้ของถ่านชาร์มีแนวโน้มลดลงจาก 16.6 wt% เป็น 11.2 wt% เนื่องจากกระบวนการโฟโรไลซิสแบบเร็วสลายอนุภาคชีวมวล

และถ่านชาร์บางส่วนได้มากขึ้น การสลายตัวที่เพิ่มขึ้นส่งผลให้ปริมาณของแก๊สที่ไม่สามารถควบแน่นได้เพิ่มสูงขึ้น โดยมีผลเช่นเดียวกับการทดลองโดยไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา งานวิจัยที่ผ่านมาได้มีการศึกษาผลของอุณหภูมิไพโรไลซิสต่อการเร่งปฏิกิริยาจากการใช้เครื่องปฏิกรณ์ py-GC-MS ด้วย C/B ratio 20 พบว่าเมื่อเพิ่มอุณหภูมิไพโรไลซิสให้สูงขึ้น ส่งผลให้ปริมาณผลได้ของแก๊สมีแนวโน้มเพิ่มขึ้นและถ่านชาร์ลดลง แต่ไม่ส่งผลต่อปริมาณผลได้ของแอโรแมติกไฮโดรคาร์บอน [124] อย่างไรก็ตาม การใช้งานเครื่องปฏิกรณ์ที่ไม่สามารถควบแน่นไอไพโรไลซิสให้กลายเป็นไบโอออยล์ได้นั้น ไม่สามารถคำนวณปริมาณผลได้ของไบโอออยล์เฟสต่าง ๆ ได้ จึงยังไม่เป็นที่ทราบแน่ชัดว่า ปริมาณผลได้ของไบโอออยล์เฟสต่าง ๆ มีความเปลี่ยนแปลงหรือไม่



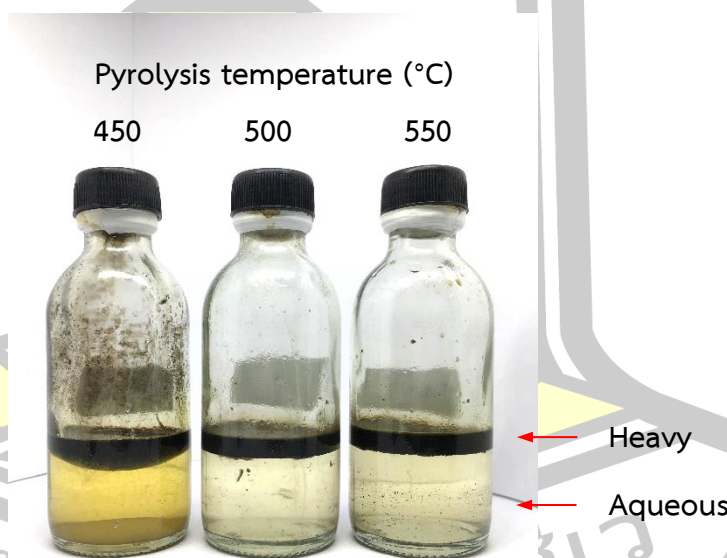
ภาพประกอบ 4.10 ผลของอุณหภูมิไพโรไลซิสต่อปริมาณผลได้ของ (ก) ผลิตภัณฑ์หลักและ (ข) ไบโอออยล์เฟสต่าง ๆ

ผลของอุณหภูมิไพโรไลซิสต่อปริมาณผลได้ของไบโอออยล์เฟสต่าง ๆ แสดงดังภาพประกอบ 4.10 (ข) การทดลองผลิตไบโอออยล์โดยใช้อุณหภูมิไพโรไลซิส 450-550°C ไม่ส่งผลต่อปริมาณผลได้ของไบโอออยล์เฟสน้ำและเฟสเบา โดยไบโอออยล์เฟสน้ำมีปริมาณผลได้ระหว่าง 23.8-26.5 wt% และไบโอออยล์เฟสเบา มีปริมาณผลได้ระหว่าง 2.3-3.5 wt% การทดลองผลิตไบโอออยล์โดยใช้อุณหภูมิไพโรไลซิสเพิ่มขึ้นจาก 450°C เป็น 500°C ส่งผลให้ปริมาณผลได้ของไบโอออยล์เฟสหนักเพิ่มขึ้นเล็กน้อยจาก 5.5 wt% เป็น 7.5 wt% แต่เมื่อเพิ่มอุณหภูมิถึง 550°C ไม่ส่งผลให้ปริมาณผลได้เปลี่ยนแปลง ปริมาณผลได้ของไบโอออยล์เฟสหนักที่เพิ่มขึ้นยังส่งผลให้ปริมาณผลได้ของเฟสหนัก+เฟสเบา เพิ่มขึ้นจาก 7.9 wt% เป็น 10.9 wt% การควบคุมอุณหภูมิไพโรไลซิสในเครื่องปฏิกรณ์ฟลูอิด์เบดขั้นแรกเป็นการกำหนดปริมาณและสมบัติของผลิตภัณฑ์ปฏิกิริยา

ตัวเร่งปฏิกิริยา ZSM-5 การเพิ่มอุณหภูมิไพโรไลซิสจาก 450°C ถึง 500°C ทำให้ไอไพโรไลซิสที่ผลิตได้มีปริมาณที่เพิ่มขึ้นเนื่องจากปฏิกิริยา devolatilization เกิดขึ้นได้ดีที่อุณหภูมิสูงขึ้น จึงเป็นการสลายพันธะของโมเลกุลออกแกนิคต่าง ๆ ที่มาจากชีวมวลได้ดี [127] จึงทำให้ปริมาณผลได้ของไบโอออยล์ที่ผ่านการเร่งปฏิกิริยาเพิ่มขึ้น ขณะที่ การเพิ่มอุณหภูมิไพโรไลซิสจนถึง 550°C เป็นการผลิตแก๊สที่ไม่สามารถควบแน่นได้มากขึ้นจากปฏิกิริยา secondary thermal cracking [127] ซึ่งไม่สามารถแปลงเป็นไบโอออยล์เมื่อผ่านการเร่งปฏิกิริยาด้วย ZSM-5 [128, 129]

4.3.2 การยกระดับไบโอออยล์

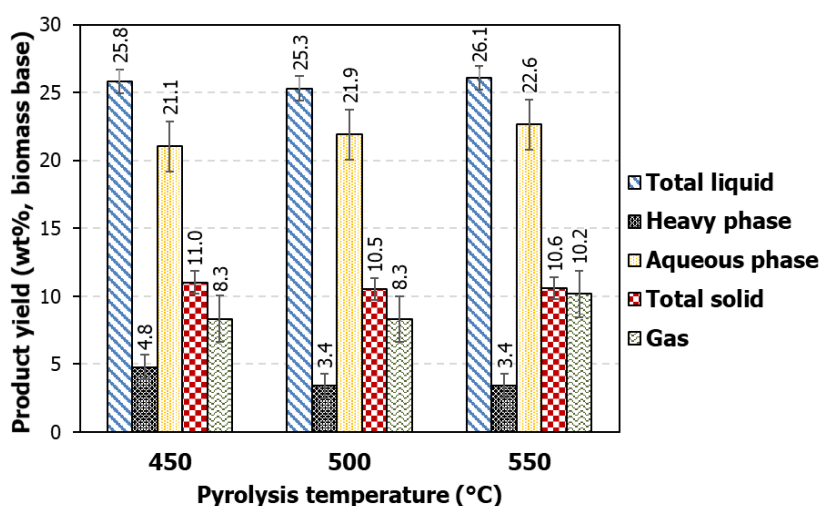
การยกระดับไบโอออยล์เป็นการทดลองนำไบโอออยล์เฟสหนักที่ผลิตได้จากการไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยอุณหภูมิ 450°C 500°C และ 550°C มาเป็นวัตถุดิบของกระบวนการยกระดับผ่านตัวเร่งปฏิกิริยา ZSM-5 โดยใช้เครื่องปฏิกรณ์ชนิดเบดนิ่ง กระบวนการยกระดับไบโอออยล์สามารถผลิตไบโอออยล์ได้ 2 ส่วน ได้แก่ไบโอออยล์เฟสหนักและเฟสน้ำดัง ของแข็งรวมที่ผลิตได้คือส่วนที่เหลือจากการสลายตัวของไบโอออยล์ผสมรวมกับโค้กที่เกิดจากการเร่งปฏิกิริยา ผลิตภัณฑ์ส่วนสุดท้ายคือแก๊สที่ไม่สามารถควบแน่นได้ที่คำนวณจากผลต่างปริมาณผลได้ของผลิตภัณฑ์ทั้งหมด



ภาพประกอบ 4.11 ไบโอออยล์ที่ผ่านกระบวนการยกระดับ

ผลของอุณหภูมิไพโรไลซิสแบบเร็วต่อปริมาณผลได้ของผลิตภัณฑ์ (ฐานชีวมวลเริ่มต้น) จากการยกระดับไบโอออยล์แสดงดังภาพประกอบ 4.12 การยกระดับไบโอออยล์ที่ผลิตจากการใช้อุณหภูมิไพโรไลซิสที่ต่างกัน ไม่ส่งผลต่อผลิตภัณฑ์ไบโอออยล์รวมที่มีปริมาณผลได้ 25.3-26.1

wt% ไบโอบีโอแอลเฟสน้ำที่มีปริมาณผลได้ 21.1-22.6 wt% และของแข็งรวมที่มีปริมาณผลได้ 10.5-11.0 wt% ไบโอบีโอแอลจากอุณหภูมิไพโรไลซิส 450-500°C ที่นำมาผ่านกระบวนการยกระดัดสามารถผลิตแก๊สที่ไม่สามารถควบแน่นที่มีปริมาณผลได้ 8.3 wt% แต่เมื่อนำไบโอบีโอแอลจากอุณหภูมิไพโรไลซิส 550°C มาผ่านกระบวนการ พบว่าปริมาณผลได้ของแก๊สเพิ่มขึ้นเล็กน้อยเป็น 10.2 wt% แสดงให้เห็นว่าไอบีโรไลซิสบางส่วนที่ผ่านการควบแน่นกลายเป็นไบโอบีโอแอลแล้ว สามารถเกิดการแตกตัวกลายเป็นแก๊สได้อีกครั้งเมื่อผ่านกระบวนการยกระดัด ดังนั้น กระบวนการไพโรไลซิสแบบเร็วโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้อุณหภูมิไพโรไลซิสเพิ่มขึ้นเป็น 550°C นอกจากส่งผลให้ชีวมวลเกิดการสลายตัวกลายเป็นแก๊สเพิ่มขึ้นแล้ว แก๊สบางส่วนยังเกิดจากการแตกตัวของไอบีโรไลซิสอีกด้วย ไบโอบีโอแอลจากกระบวนการไพโรไลซิสแบบเร็วด้วยอุณหภูมิต่าง ๆ สามารถผลิตไบโอบีโอแอลมีปริมาณผลได้ 44.2-46.8 wt% (จากภาพประกอบ 4.3) การนำไบโอบีโอแอลมาผ่านกระบวนการยกระดัดส่งผลให้สัดส่วนปริมาณของไบโอบีโอแอลลดลงเหลือ 3.4-4.8 wt% เนื่องจากการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา ZSM-5 ในกระบวนการยกระดัดไบโอบีโอแอล สามารถทำให้เกิดปฏิกิริยา deoxygenation และ aromatization ในระหว่างกระบวนการยกระดัด และแสดงให้เห็นถึงการเลือกเกิดของแอโรแมติกที่มีคุณค่าสูงเช่นเบนซีน โทลูอิน และไซลีน [130] สัดส่วนปริมาณของไบโอบีโอแอลสามารถเพิ่มขึ้นได้โดยการปรับปรุงตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลท์ด้วยการเพิ่ม gallium ในโครงสร้างในปริมาณที่เหมาะสม และยังสามารถเพิ่มความต้านทานต่อการสะสมของโค้กได้ [38]



ภาพประกอบ 4.12 ผลของอุณหภูมิไพโรไลซิสต่อปริมาณผลได้ของผลิตภัณฑ์จากการยกระดัดไบโอบีโอแอล

องค์ประกอบธาตุของวัตถุดิบไบโอออยล์ในกระบวนการยกระดับสามารถนำมาคำนวณค่า EHI ซึ่งสมบัติดังกล่าวมีผลต่อการผลิตโอเลฟิน แอโรแมติกไฮโดรคาร์บอน และโค้ก วัตถุดิบไบโอออยล์ที่มีค่า EHI เพิ่มขึ้นเป็น 1.2 หรือสูงกว่า สามารถยกระดับด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลท์ได้ดีขึ้น เนื่องจากปริมาณผลได้ของโอเลฟินและแอโรแมติกเพิ่มสูงขึ้นโดยที่โค้กลดลง [131] ผลการวิเคราะห์ค่า EHI ของวัตถุดิบไบโอออยล์จากการทดลองมีค่าเพียง 0.33-0.45 (จากตาราง 4.3) จึงส่งผลให้ประสิทธิภาพของกระบวนการยกระดับไบโอออยล์ลดลง ดังนั้นหากทำการเพิ่มค่า EHI ด้วยการเติมไฮโดรเจนในวัตถุดิบไบโอออยล์ ก่อนนำมาผ่านกระบวนการยกระดับด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลท์ อาจเป็นการเพิ่มประสิทธิภาพของกระบวนการยกระดับไบโอออยล์ให้สัดส่วนปริมาณของไบโอออยล์เพิ่มขึ้นหรือมีสมบัติที่พึงประสงค์ได้ [132] นอกจากกระบวนการยกระดับไบโอออยล์ด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลท์แล้ว การยกระดับไบโอออยล์ยังสามารถทำได้หลายวิธี อาทิ การนำไบโอออยล์มากลั่นที่สามารถดออกซิเจนในไบโอออยล์เหลือ 9.2 wt% ได้ [133] โดยเป็นการเพิ่มค่าความร้อน ลดค่าการกัดกร่อน และมีเสถียรภาพที่ดีขึ้นได้ เมื่อเปรียบเทียบกับไบโอออยล์ทั่วไป หรือการใช้กระบวนการเอสเทอริไฟล์ไบโอออยล์ภายใต้สภาวะบรรยากาศ ที่สามารถปรับปรุงความเป็นกรด ความหนาแน่น ค่าความร้อน และเสถียรภาพของไบโอออยล์ได้ [34]

แม้ว่ากระบวนการยกระดับไบโอออยล์ด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา ZSM-5 สามารถยกระดับไบโอออยล์ให้มีสมบัติที่ดีขึ้นได้ แต่ปริมาณผลได้จากการทดลองมีน้อยกว่าครั้งหนึ่ง เมื่อเทียบกับปริมาณผลได้ของไบโอออยล์จากกระบวนการไพโรไลซิสแบบเร็วโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาในระบบโดยตรง อีกทั้งกระบวนการยกระดับไบโอออยล์ยังมีข้อเสียหลักคือการนำไบโอออยล์ที่ผลิตได้จากกระบวนการไพโรไลซิสมานำผ่านกระบวนการยกระดับไบโอออยล์อีกขั้นหนึ่งนั้น เป็นการเพิ่มขึ้นตอนของกระบวนการผลิต ส่งผลให้เกิดการใช้พลังงานที่เพิ่มขึ้นและทำให้ค่าใช้จ่ายในการดำเนินการมีเพิ่มขึ้น กระบวนการยกระดับไบโอออยล์ด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลท์ จึงอาจจะไม่ใช่ทางเลือกที่เหมาะสมในการผลิตไบโอออยล์ยกระดับเพื่อใช้เป็นพลังงานทดแทน

4.3.3 สมบัติของผลิตภัณฑ์

4.3.3.1 องค์ประกอบธาตุและค่าความร้อน

ผลการวิเคราะห์องค์ประกอบธาตุและค่าความร้อนของไบโอออยล์แสดงดังตาราง 4.3 จากการทดลองอุณหภูมิไพโรไลซิสแบบเร็วต่อการเร่งปฏิกิริยา พบว่าองค์ประกอบธาตุต่าง ๆ ของไบโอออยล์มีปริมาณที่ใกล้เคียงกัน โดยไบโอออยล์เฟสเบามีปริมาณของคาร์บอน 89.5-90.5 wt% ปริมาณไฮโดรเจน 8.8-8.9 wt% ปริมาณไนโตรเจน 0.2 wt% และปริมาณออกซิเจน 0.4-1.5 wt% ไบโอออยล์เฟสหนักมีปริมาณคาร์บอน 89.7-91.6 wt% ปริมาณไฮโดรเจน 6.7-7.2 wt% ปริมาณไนโตรเจน 0.3-0.4 wt% และปริมาณออกซิเจน 1.3-2.8 wt% ไบโอออยล์ที่ผลิตได้มีปริมาณ

ออกซิเจนที่ต่ำ ซึ่งส่งผลให้ค่าความร้อนสูงของไบโอออยล์เฟสเบามีค่า 41.4-42.0 MJ/kg และไบโอออยล์เฟสหนักมีค่า 39.5-39.8 MJ/kg นอกจากการวิเคราะห์องค์ประกอบธาตุของไบโอออยล์เฟสต่างๆ แล้ว สมบัติหนึ่งในการพิจารณาคุณภาพของเชื้อเพลิงไบโอออยล์ ได้แก่ อัตราส่วน O/C และ H/C โดยอัตราส่วน O/C ในไบโอออยล์คำนวณจากสมการ:

$$\text{อัตราส่วน O/C} = (O/15.999)/(C/12.0108)$$

เมื่อ O และ C คือปริมาณออกซิเจนและคาร์บอนในไบโอออยล์ ตามลำดับ อัตราส่วน H/C ในไบโอออยล์คำนวณจากสมการ:

$$\text{อัตราส่วน H/C} = (H/1.008)/(C/12.0108)$$

เมื่อ H และ C คือปริมาณไฮโดรเจนและคาร์บอนในไบโอออยล์ ตามลำดับ

ตาราง 4.3 องค์ประกอบธาตุและค่าความร้อนของไบโอออยล์

Product	Oily phase			Heavy phase		
Pyrolysis temperature (°C)	450	500	550	450	500	550
Element (wt%)						
Carbon	89.5	89.6	90.5	89.7	90.0	91.6
Hydrogen	8.8	8.8	8.9	7.2	7.1	6.7
Nitrogen	0.2	0.2	0.2	0.3	0.4	0.4
Oxygen*	1.5	1.4	0.4	2.8	2.5	1.3
H/C	1.17	1.16	1.17	0.95	0.94	0.88
O/C	0.01	0.01	0.00	0.02	0.02	0.01
Heating value (MJ/kg)						
HHV	41.4	41.5	42.0	39.5	39.5	39.8
LHV	39.5	39.5	40.1	37.9	38.0	38.3

*Calculated by difference

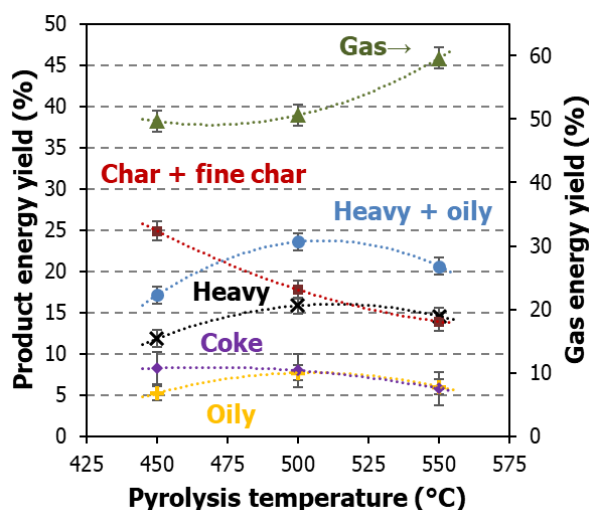
การประเมินองค์ประกอบธาตุของไบโอออยล์ด้วยอัตราส่วน O/C และ H/C พบว่าการทดลองอุณหภูมิไพโรไลซิสแบบเร็วต่อการเร่งปฏิกิริยาไม่ส่งผลให้ O/C และ H/C ของไบโอออยล์เฟสหนักและเฟสเบาเปลี่ยนแปลง โดยไบโอออยล์ทั้งสองเฟสมีอัตราส่วน O/C ประมาณ 0.00-0.02 ซึ่งมีอัตราส่วนใกล้เคียงกับน้ำมันดิบที่มีประมาณ 0.00 อัตราส่วน H/C ของไบโอออยล์เฟสเบา มีค่าประมาณ 1.16-1.17 แต่ไบโอออยล์เฟสหนักมีค่า 0.88-0.95 โดยอัตราส่วน H/C ของไบโอออยล์ที่ผลิตได้มีค่าใกล้เคียงกับไบโอออยล์ทั่วไปที่มีประมาณ 1.08-1.28 อย่างไรก็ตาม ไบโอออยล์ที่ผลิตได้มีอัตราส่วน O/C ต่ำ บ่งบอกถึงผลิตภัณฑ์ของเหลวมีคุณภาพทางเชื้อเพลิงสูง [132] แต่อัตราส่วน H/C ของไบโอออยล์ที่ผลิตได้ยังคงมีน้อยกว่าน้ำมันดิบที่มีสูงถึง 1.50-2.00 จึงยังคงมีความจำเป็นที่จะต้อง

เพิ่มปริมาณไฮโดรเจนในไบโอออยล์ด้วยวิธีการต่าง ๆ เพื่อผลิตไบโอออยล์ให้มีองค์ประกอบธาตุใกล้เคียงกับน้ำมันดิบ

4.3.3.2 ปริมาณผลได้เชิงพลังงาน

การวิเคราะห์ปริมาณผลได้เชิงพลังงานในส่วนนี้ได้มีการใช้ค่าความร้อนที่ได้จากการวิเคราะห์องค์ประกอบธาตุของผลิตภัณฑ์มาคำนวณหาปริมาณผลได้เชิงพลังงาน ค่าความร้อนที่ใช้คำนวณในส่วนนี้มาจากการวิเคราะห์ผลิตภัณฑ์ในส่วนของถ่านชาร์+ถ่านชาร์ขนาดเล็ก ไบโอออยล์ เฟสหนักและไบโอออยล์เฟสเบา แต่ค่าความร้อนของโค้กที่มีค่า 18.5 MJ/kg คำนวณจากองค์ประกอบธาตุเฉลี่ยของโค้กจากงานวิจัยที่ผ่านมา [18, 134] ผลการวิเคราะห์ปริมาณผลได้เชิงพลังงานของผลิตภัณฑ์แสดงดังภาพประกอบ 4.13 การทดลองอุณหภูมิไพโรไลซิสแบบเร็วต่อการเร่งปฏิกิริยาส่งผลให้ปริมาณผลได้เชิงพลังงานของไบโอออยล์เฟสต่าง ๆ เปลี่ยนแปลง การเพิ่มอุณหภูมิไพโรไลซิสจาก 450°C เป็น 500°C สามารถผลิตไบโอออยล์เฟสหนักมีปริมาณผลได้เชิงพลังงานเพิ่มขึ้นจาก 11.8% เป็น 15.9% และไบโอออยล์เฟสเบาปริมาณผลได้เชิงพลังงานเพิ่มขึ้นจาก 5.2% เป็น 7.7% เนื่องจากการเพิ่มอุณหภูมิไพโรไลซิสเป็น 500°C ส่งผลให้ปริมาณผลได้เชิงมวลของไบโอออยล์เพิ่มขึ้น อีกทั้ง ปริมาณผลได้เชิงพลังงานเกิดการสูญเสียในถ่านชาร์ลดลงจาก 27.9% เป็น 19.6% การเพิ่มอุณหภูมิไพโรไลซิสจาก 500°C เป็น 550°C ส่งผลให้ปริมาณผลได้เชิงพลังงานของไบโอออยล์เฟสหนักและเฟสเบาเปลี่ยนแปลงเล็กน้อย แต่เมื่อทำการวิเคราะห์ผลรวมปริมาณผลได้เชิงพลังงานของไบโอออยล์เฟสหนัก+เฟสเบาพบว่าส่งผลให้ปริมาณผลได้เชิงพลังงานลดลงจาก 23.6% เป็น 20.7% ซึ่งหากพิจารณาร่วมกับปริมาณผลได้เชิงพลังงานของถ่านชาร์ที่ลดลงเหลือ 13.2% แสดงให้เห็นว่าปริมาณผลได้เชิงพลังงานเกิดการสูญเสียในรูปของแก๊สที่ไม่สามารถควบแน่นได้เพิ่มขึ้น [135] ซึ่งสอดคล้องกับปริมาณผลได้เชิงมวลของแก๊สที่เพิ่มขึ้น

พหุ ประสิทธิภาพ



ภาพประกอบ 4.13 ผลของอุณหภูมิไพโรไลซิสแบบเร็วต่อการเร่งปฏิกิริยาต่อปริมาณผลได้เชิงพลังงานของผลิตภัณฑ์

4.3.3.3 ผลการวิเคราะห์ EHI

EHI (effective hydrogen index, H/C_{eff}) เป็นตัวแปรหนึ่งที่สำคัญสำหรับชี้วัดประสิทธิภาพของกระบวนการไพโรไลซิสแบบเร็วโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา [131, 136] โดยทั่วไปค่า EHI ของวัตถุดิบมีการคำนวณจากองค์ประกอบธาตุของชีวมวลที่ใช้ในการไพโรไลซิสโดยตรงกับตัวเร่งปฏิกิริยา เช่นการผลิตไบโอออยล์ด้วยการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาในแหล่งกำเนิด อย่างไรก็ตาม การใช้ในตัวเร่งปฏิกิริยาแบบนอกแหล่งกำเนิดนั้น ไม่สามารถคำนวณค่า EHI จากวัตถุดิบชีวมวลโดยตรง เนื่องจากวัตถุดิบเกิดการเร่งปฏิกิริยาเฉพาะส่วนที่มีสถานะเป็นไอหรือแก๊สเท่านั้น ดังนั้นการคำนวณค่า EHI ของวัตถุดิบในการทดลองส่วนนี้ จึงได้มีการวิเคราะห์และคำนวณเพื่อหาปริมาณผลได้และองค์ประกอบธาตุของวัตถุดิบต่าง ๆ อีกด้วย วัตถุดิบที่เกิดขึ้นจากการทดลองประกอบด้วยไอฟโรไลซิส+แก๊ส (pyrolysis vapour + gas) ไอฟโรไลซิส (pyrolysis vapour) และแก๊ส (gas)

การคำนวณในขั้นแรกคือการหาปริมาณผลได้ของวัตถุดิบต่าง ๆ ที่เกิดขึ้น ซึ่งการทดลองไพโรไลซิสแบบเร็วโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบนอกแหล่งกำเนิดนี้ สามารถใช้ปริมาณผลได้ของถ่านชาร์+ถ่านชาร์ขนาดเล็ก (char + fine char) มาคำนวณหาปริมาณผลได้ของไอฟโรไลซิส+แก๊ส (Y_{PV+G}) และแก๊ส (Y_G) ได้ จากสมการ:

$$Y_{PV+G} \text{ (wt\%)} = 100 - \text{ปริมาณผลได้ของถ่านชาร์+ถ่านชาร์ขนาดเล็ก}$$

$$Y_G \text{ (wt\%)} = Y_{PV+G} - Y_{PV}$$

เมื่อ Y_{PV} คือปริมาณผลได้ของไอฟโรไลซิส ซึ่งกำหนดให้มีค่าเท่ากับปริมาณผลได้ของไบโอออยล์ออกแก๊สที่ได้จากการทดลองไพโรไลซิสแบบเร็วโดยไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา การคำนวณในขั้นตอนนี้คือ

การหาองค์ประกอบธาตุของวัตถุดิบต่าง ๆ โดยที่องค์ประกอบธาตุของชีวมวล ถ่านชาร์+ถ่านชาร์ขนาดเล็ก และไฮโดรไลซิส ได้จากการวิเคราะห์ด้วยเครื่องวิเคราะห์องค์ประกอบธาตุ ซึ่งค่าที่ได้เหล่านี้สามารถนำมาคำนวณองค์ประกอบธาตุต่าง ๆ ของไฮโดรไลซิส+แก๊ส (E_{PV+G}) จากสมการ:

$$E_{PV+G} \text{ (wt\%)} = 100 * e_{BC} / M_{PV+G}$$

เมื่อ e_{BC} คือผลต่างของมวลองค์ประกอบธาตุใด ๆ ระหว่างชีวมวลและถ่านชาร์+ถ่านชาร์ขนาดเล็ก และ M_{PV+G} คือมวลของไฮโดรไลซิส+แก๊ส องค์ประกอบธาตุต่าง ๆ ของแก๊ส (E_G) สามารถคำนวณได้จากสมการ:

$$E_G \text{ (wt\%)} = 100 * e_{PVP} / M_G$$

เมื่อ e_{PVP} คือผลต่างของมวลองค์ประกอบธาตุใด ๆ ระหว่างไฮโดรไลซิส+แก๊ส และไฮโดรไลซิส และ M_G คือมวลของแก๊ส การคำนวณในขั้นตอนสุดท้ายคือการนำองค์ประกอบธาตุของวัตถุดิบต่าง ๆ มาคำนวณค่า EHI ของแต่ละการทดลองจากสมการ [82, 137-139]:

$$EHI = (H - 2 * O - 3N) / C$$

เมื่อ C, H, N และ O คือจำนวนโมลคาร์บอน (12.0108) ไฮโดรเจน (1.008) ไนโตรเจน (14.007) และออกซิเจน (15.999) ของวัตถุดิบ การทดลองใช้อุณหภูมิไฮโดรไลซิสแบบเร็วที่แตกต่างกันในกระบวนการส่งผลให้วัตถุดิบที่เกิดขึ้นมีปริมาณผลได้ องค์ประกอบธาตุ และค่า EHI ที่แตกต่างกันดังตาราง 4.4



ตาราง 4.4 องค์ประกอบธาตุและ EHI ของวัตถุดิบจากผลของอุณหภูมิไพโรไลซิสแบบเร็วต่อการเร่งปฏิกิริยา

Product	Biomass			Char + fine char			Pyrolysis vapour + gas			Pyrolysis vapour			Gas		
Pyrolysis temperature (°C)	450	500	550	450	500	550	450	500	550	450	500	550	450	500	550
Mass balance (wt%)	100	100	100	16.8	13.5	11.4	83.2	86.5	88.6	44.7	45.2	46.4	38.5	41.3	42.2
Mass (g)	245.8	234.8	252.8	41.3	31.6	28.9	204.5	203.2	223.9	110.0	106.1	117.2	94.5	97.0	106.7
Element (wt%)*															
Carbon	44.2	44.2	44.2	77.1	73.4	64.5	37.7	39.7	41.6	44.7	46.1	47.0	29.3	32.6	35.7
Hydrogen	6.4	6.4	6.4	4.7	3.0	2.3	6.7	6.9	6.9	7.4	7.1	7.5	5.9	6.7	6.4
Nitrogen	0.1	0.1	0.1	0.6	0.5	0.5	0.0	0.0	0.0	0.4	0.3	0.4	-0.4	-0.2	-0.4
Oxygen**	48.2	48.2	48.2	16.6	22.0	31.6	55.7	53.4	51.4	47.5	46.5	45.1	65.2	60.9	58.3
Element (g)															
Carbon	108.7	103.8	111.8	31.8	23.2	18.6	76.9	80.6	93.1	49.2	49.0	55.1	27.7	31.6	38.1
Hydrogen	15.8	15.1	16.2	2.0	1.0	0.7	13.8	14.1	15.5	8.2	7.6	8.8	5.6	6.5	6.8
Nitrogen	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.1	0.0	0.1	0.1	0.4	0.3	0.5	-0.4	-0.2	-0.4
Oxygen	118.5	113.2	121.9	6.8	7.0	9.1	111.7	106.3	112.8	52.2	49.3	52.9	59.5	57.0	59.9
EHI	0.08	0.08	0.08	0.39	0.02	-0.33	-0.08	0.06	0.13	0.37	0.32	0.43	-0.89	-0.33	-0.30

*Ash free basis

**Calculated by difference

ค่า EHI ของไพโรไลซิสจากการทดลองเพิ่มอุณหภูมิไพโรไลซิสจาก 450°C ที่มีค่า - 0.08 เพิ่มขึ้นเป็น 0.06 และ 0.13 เมื่อเพิ่มอุณหภูมิไพโรไลซิสเป็น 500°C และ 550°C ตามลำดับ ค่า EHI ที่เพิ่มสูงขึ้นไม่ส่งผลต่อปริมาณผลได้ของไบโอออยล์เฟสหนักและเฟสเบาอย่างมีนัยสำคัญ การพิจารณาผลรวมปริมาณผลได้ของไบโอออยล์ทั้งสองเฟส พบว่าค่า EHI ที่เพิ่มขึ้นจาก -0.08 เป็น 0.06 ส่งผลให้ปริมาณผลได้ของไบโอออยล์เฟสหนัก+เฟสเบาเพิ่มขึ้นจาก 7.9 wt% เป็น 10.9 wt% เนื่องจากค่า EHI ที่สูงขึ้นสามารถทำให้เกิดการผลิตแอโรแมติก/โอเลฟิน เพิ่มขึ้นได้ [140] และยังสามารถลดการเกิดโค้ก ซึ่งส่งผลให้ตัวเร่งปฏิกิริยาเสื่อมสภาพได้ช้า [38, 131] บ่งบอกถึงประสิทธิภาพของกระบวนการเร่งปฏิกิริยาเพิ่มขึ้นเมื่อค่า EHI สูงขึ้น

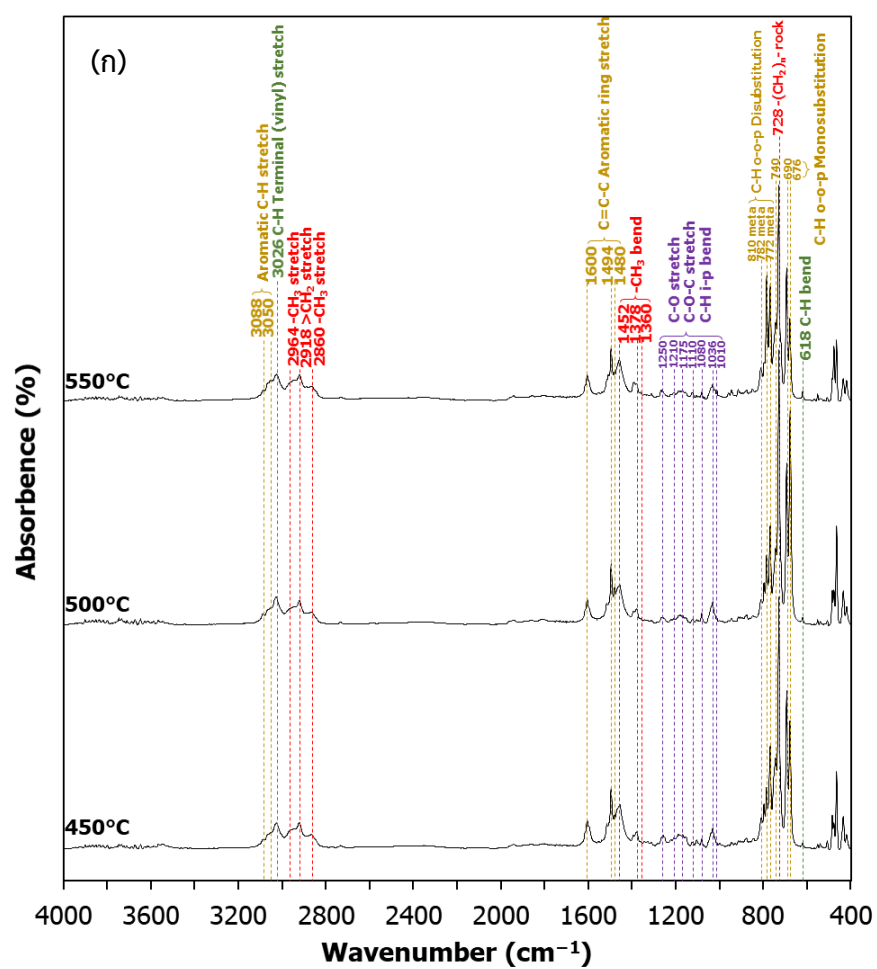
กระบวนการไพโรไลซิสชีวมวลโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาสามารถเพิ่มประสิทธิภาพของกระบวนการได้ วิธีการหนึ่งคือการเติมไฮโดรเจนหรือสารประกอบไฮโดรเจนในระบบ เพื่อเพิ่ม EHI ของวัตถุดิบชีวมวล [125, 141, 142] การเพิ่ม EHI ของวัตถุดิบชีวมวลโดยการเติมแอลกอฮอล์ในระบบ ส่งผลต่อปริมาณผลได้ของปิโตรเคมีที่ผลิตจากกระบวนการไพโรไลซิสแบบเร็วโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา [142] การเติมแอลกอฮอล์ที่แตกต่างกันเช่น methanol, 1-propanol, 1-butanol และ 2-butanol แต่ละชนิดเหล่านี้ทำให้ EHI มีค่า 1.25 ซึ่งสามารถเพิ่มปริมาณผลได้ของสารประกอบแอโร

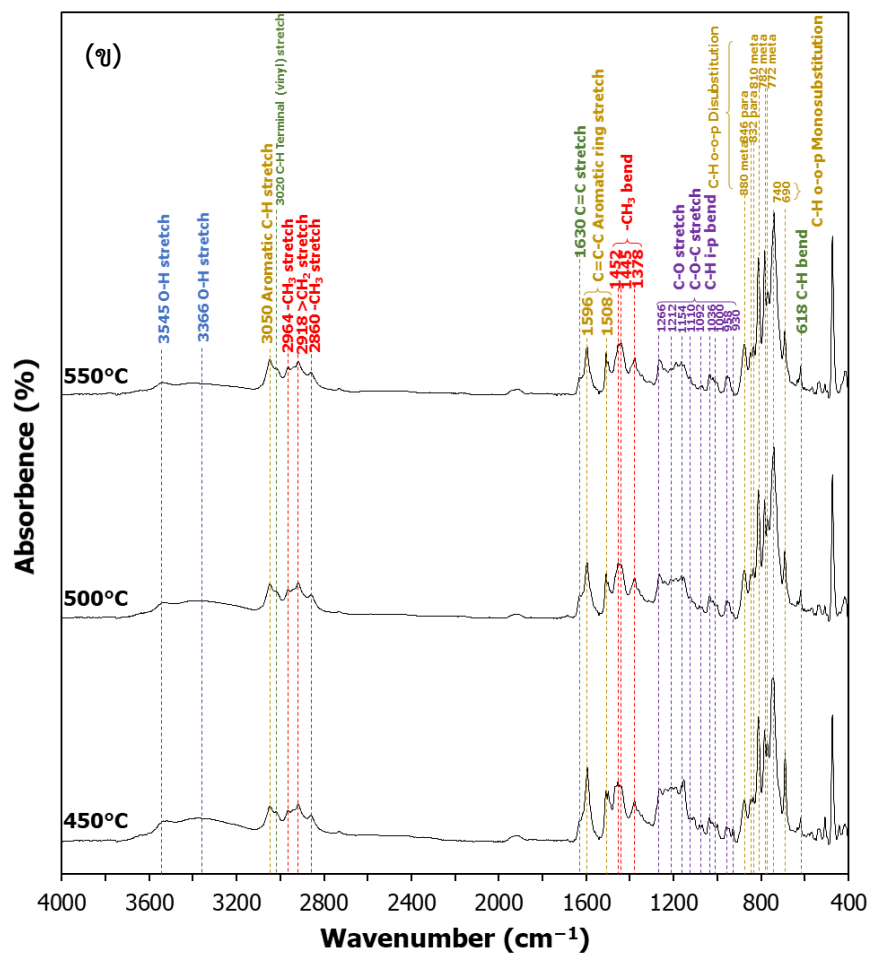
แมตติกได้ [125] นอกจากนี้ จากงานวิจัยของ Xie et al 2015 [14] ยังพบว่าสิ่งปฏิกรูลที่ลอยอยู่เหนือ น้ำในโรงงานกำจัดน้ำเสียมีองค์ประกอบไฮโดรเจนที่สูง ซึ่งสามารถใช้เป็นสารที่เพิ่มไฮโดรเจนในการเพิ่มค่า EHI ของวัตถุดิบได้ การป้อนสิ่งปฏิกรูลร่วมกับชีวมวลในระบบสามารถปรับกระบวนการผลิตไบโอเออยล์และแอโรแมติก โดยปัจจัยเสริมผลกระทบมาก (synergistic effect) ระหว่างสาหร่าย และสิ่งปฏิกรูลในกระบวนการไพโรไลซิส สามารถเกิดขึ้นเมื่อ EHI ของวัตถุดิบมีมากกว่า 0.7 ซึ่งเป็นผลให้แอโรแมติกไฮโดรคาร์บอนเพิ่มขึ้น

การทดลองผลิตไบโอเออยล์ด้วยค่า EHI ที่สูงขึ้นจาก 0.06 เป็น 0.13 ส่งผลให้ปริมาณผลได้ของไบโอเออยล์เฟสหนัก+เฟสเบา ลดลงเล็กน้อยจาก 10.9 wt% เป็น 9.5 wt% แสดงให้เห็นว่า ค่า EHI ที่สูงขึ้นเมื่อเพิ่มอุณหภูมิไพโรไลซิสเป็น 550°C อาจไม่เป็นการเพิ่มประสิทธิภาพของกระบวนการให้ปริมาณผลได้ของไบโอเออยล์สูงขึ้น เนื่องจากการเพิ่มอุณหภูมิไพโรไลซิสส่งผลให้เกิดที่ไม่สามารถควบแน่นได้มีปริมาณผลได้สูงขึ้น เป็นผลให้สัดส่วนของแก๊สมีสูงกว่าไอลไพโรไลซิสที่สามารถควบแน่นได้ อีกหนึ่งสาเหตุที่ทำให้ปริมาณผลได้ของไบโอเออยล์ลดลงเมื่อค่า EHI สูงขึ้นคือโครงสร้างของไอลไพโรไลซิสอาจยังไม่เหมาะแก่การเร่งปฏิกิริยาเพื่อผลิตแอโรแมติกไฮโดรคาร์บอน การปรับปรุงโครงสร้างของไอลไพโรไลซิสก่อนการเร่งปฏิกิริยาด้วย ZSM-5 สามารถทำได้โดยการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบสองขั้นตอนด้วยการ CaO-ZSM-5 ซึ่งสามารถผลิตแอโรแมติกไฮโดรคาร์บอนสูงกว่าการใช้ ZSM-5 เพียงอย่างเดียว [143]

4.3.3.4 ผลการวิเคราะห์ไบโอเออยล์ด้วยเครื่อง FTIR

ผลการวิเคราะห์อินฟราเรดสเปกตรัมของไบโอเออยล์เฟสหนักและเฟสเบาแสดงดังภาพประกอบ 4.14 การทดลองอุณหภูมิไพโรไลซิสแบบเร็วต่อการเร่งปฏิกิริยาไม่ส่งผลต่ออินฟราเรดสเปกตรัมของไบโอเออยล์เฟสเบา แต่ส่งผลให้ค่าดูดกลืนแสงของไบโอเออยล์เฟสหนักเปลี่ยนแปลง การเพิ่มอุณหภูมิไพโรไลซิสจาก 450°C เป็น 550°C สามารถลดค่าดูดกลืนแสงของหมู่ฟังก์ชันไฮดรอกซิลที่มีการสั่นแบบยืดของพันธะ O-H โดยมีสเปกตรัมกว้างที่ความถี่ 3570-3200 cm^{-1} แสดงให้เห็นถึงสารประกอบออกซิเจนที่มีอยู่ในไบโอเออยล์มีปริมาณลดลง ซึ่งสอดคล้องกับผลการวิเคราะห์องค์ประกอบธาตุที่ปริมาณออกซิเจนในไบโอเออยล์เฟสหนักลดลงเล็กน้อยจาก 2.8 wt% เป็น 1.3 wt% ดังตาราง 4.3 สเปกตรัมของหมู่ฟังก์ชันแอโรแมติกมีความเข้มสูงซึ่งสามารถระบุได้ว่าไบโอเออยล์มีสารประกอบแอโรแมติกไฮโดรคาร์บอนอย่างเช่น benzene toluene และ xylene นอกจากนี้ แอลเคนบางส่วนยังมีโครงสร้างแบบ long-chain linear aliphatic





ภาพประกอบ 4.14 อินฟราเรดสเปกตรัมของไบโอออยล์ (ก) เฟสเบา และ (ข) เฟสหนัก จากผลของอุณหภูมิไพโรไลซิสแบบเร็วต่อการเร่งปฏิกิริยา

4.3.3.5 ผลการวิเคราะห์องค์ประกอบทางเคมีของไบโอออยล์

การวิเคราะห์ไบโอออยล์เฟสหนักและเฟสเบาจากเครื่อง GC/MS แสดงผลด้วยกราฟโครมาโทแกรม ซึ่งองค์ประกอบของสารเคมีชนิดต่าง ๆ แสดงผลตามกลุ่มของสารประกอบและระยะเวลาการเกิดพีค (retention time, RT) โดยมีความเข้มข้นคิดเป็นสัดส่วนพื้นที่ใต้กราฟของสารประกอบต่อผลรวมพื้นที่ใต้กราฟทั้งหมด (peak area) ไบโอออยล์ที่ผลิตได้จากการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา ZSM-5 มีองค์ประกอบของสารเคมีส่วนใหญ่อยู่ในกลุ่มแอโรแมติกไฮโดรคาร์บอนที่ประกอบด้วย monocyclic aromatic hydrocarbons (MAHs) และ polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) อีกทั้งยังมีองค์ประกอบไฮโดรคาร์บอนอื่น ๆ และสารประกอบออกซิเจน ที่ตรวจพบในไบโอออยล์อีกด้วย ผลการวิเคราะห์ไบโอออยล์เฟสหนักและเฟสเบาพบว่าส่วนใหญ่มีองค์ประกอบทางเคมีที่แตกต่างกัน โดยไบโอออยล์เฟสหนักประกอบด้วย PAHs และไบโอออยล์เฟสเบาประกอบด้วย

MAHs พื้นที่ใต้กราฟที่สามารถระบุประเภทและชนิดของสารประกอบ (identified peak area) จากการใช้โปรแกรมมี 90.5-95.0% ส่วนที่เหลือคือสารประกอบที่ไม่สามารถระบุประเภทและชนิดได้ (unidentified peak area) การทดลองอุณหภูมิไพโรไลซิสแบบเร็วต่อการเร่งปฏิกิริยาส่งผลให้สารประกอบของกลุ่มต่าง ๆ มีความเข้มข้นที่เปลี่ยนแปลงดังตาราง 4.5

ตาราง 4.5 ผลของอุณหภูมิไพโรไลซิสแบบเร็วต่อการเร่งปฏิกิริยาต่อองค์ประกอบของสารเคมีในไบโอออยล์

RT (min)	Compound name	Formula	Peak area (%)					
			Heavy (C ₁₀ -C ₂₀)			Oily (C ₆ -C ₁₀)		
			Pyrolysis temperature (°C)			Pyrolysis temperature (°C)		
			450	500	550	450	500	550
	Monocyclic aromatic hydrocarbons							
2.09	Benzene	C ₆ H ₆	0.1	0.3	0.4	5.6	7.6	6.1
2.97	Toluene	C ₇ H ₈	0.4	1.3	1.7	20.2	20.0	18.3
4.37	Ethylbenzene	C ₈ H ₁₀	0.0	0.1	0.1	2.7	1.8	1.5
4.54	p-Xylene	C ₈ H ₁₀	0.4	1.0	0.9	26.7	23.5	22.5
4.97	o-Xylene	C ₈ H ₁₀	0.1	0.4	0.3	9.9	9.0	9.3
5.67	Benzene, (1-methylethyl)- (isopropylbenzene)	C ₉ H ₁₂	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
6.35	Benzene, propyl- (n-Propylbenzene)	C ₉ H ₁₂	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
6.53	Benzene, 1-ethyl-3-methyl-	C ₉ H ₁₂	0.0	0.1	0.0	1.4	1.0	0.9
6.95	Benzene, 1-ethyl-2-methyl-	C ₉ H ₁₂	0.0	0.0	0.0	0.7	0.5	0.4
7.32	Benzene, 1,2,3-trimethyl-	C ₉ H ₁₂	0.4	0.5	0.4	6.1	5.0	5.1
8.00	Benzene, 1,2,4-trimethyl-	C ₉ H ₁₂	0.0	0.0	0.0	0.6	0.6	0.7
8.79	Benzene, 1,2-diethyl-	C ₁₀ H ₁₄	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
8.86	Benzene, 1-methyl-3-propyl-	C ₁₀ H ₁₄	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
9.54	Benzene, 1-ethenyl-3-ethyl-	C ₁₀ H ₁₂	0.0	0.0	0.0	0.9	0.7	0.5
9.73	Benzene, 2-ethyl-1,4-dimethyl-	C ₁₀ H ₁₄	0.0	0.1	0.2	0.4	0.3	0.3
10.59	Benzene, 1,2,4,5-tetramethyl-	C ₁₀ H ₁₄	0.0	0.0	0.0	0.1	0.1	0.1
10.69	Benzene, 1,2,3,4-tetramethyl-	C ₁₀ H ₁₄	0.0	0.0	0.0	0.1	0.1	0.1
11.31	Benzene, (1-methyl-2-cyclopropen-1-yl)-	C ₁₀ H ₁₀	1.0	1.3	0.9	1.7	2.1	2.5
11.38	Benzene, 1-ethenyl-4-ethyl-	C ₁₀ H ₁₂	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
15.00	Benzene, pentamethyl-	C ₁₁ H ₁₆	0.1	0.1	0.0	0.1	0.0	0.0
19.32	Benzene, hexamethyl-	C ₁₂ H ₁₈	0.1	0.1	0.0	0.0	0.0	0.0
	Sum		2.7	5.4	5.0	77.2	72.3	68.3
	Polycyclic aromatic hydrocarbons							
11.63	Naphthalene, 1,2,3,4-tetrahydro-	C ₁₀ H ₁₂	0.2	0.2	0.1	0.2	0.2	0.2
12.11	Naphthalene	C ₁₀ H ₈	4.4	8.3	5.1	3.8	6.5	8.2
14.48	Naphthalene, 1,2-dihydro-3-methyl-	C ₁₁ H ₁₂	0.2	0.3	0.1	0.1	0.1	0.1

ตาราง 4.5 ผลของอุณหภูมิไพโรไลซิสแบบเร็วต่อการเร่งปฏิกิริยาต่อองค์ประกอบของสารเคมีในไบโอออยล์

RT (min)	Compound name	Formula	Peak area (%)					
			Heavy (C ₁₀ -C ₂₀)			Oily (C ₆ -C ₁₀)		
			Pyrolysis temperature (°C)			Pyrolysis temperature (°C)		
			450	500	550	450	500	550
15.13	Naphthalene, 2-methyl-	C ₁₁ H ₁₀	14.9	20.7	17.8	2.2	4.4	4.5
17.71	Naphthalene, 1-ethyl-	C ₁₂ H ₁₂	2.0	2.3	2.6	0.1	0.1	0.1
17.98	Naphthalene, 1,6-dimethyl-	C ₁₂ H ₁₂	3.0	2.7	2.7	0.0	0.1	0.0
18.03	Naphthalene, 1,5-dimethyl-	C ₁₂ H ₁₂	5.1	5.8	6.1	0.3	0.3	0.3
18.35	Naphthalene, 1,8-dimethyl-	C ₁₂ H ₁₂	3.2	3.5	3.9	0.1	0.2	0.2
18.50	Naphthalene, 2-ethenyl-	C ₁₂ H ₁₀	0.1	0.1	0.2	0.0	0.0	0.0
19.12	Naphthalene, 1,4-dimethyl-	C ₁₂ H ₁₂	0.4	0.4	0.4	0.0	0.0	0.0
19.74	Acenaphthylene, 1,2-dihydro-	C ₁₂ H ₁₀	0.3	0.3	0.4	0.0	0.0	0.0
20.04	Naphthalene, 1-propyl-	C ₁₃ H ₁₄	0.2	0.2	0.2	0.0	0.0	0.0
20.23	Naphthalene, 2-(1-methylethyl)-	C ₁₃ H ₁₄	3.5	1.9	2.1	0.0	0.0	0.0
21.00	Naphthalene, 2,3,6-trimethyl-	C ₁₃ H ₁₄	2.5	2.0	2.4	0.0	0.0	0.0
21.49	Naphthalene, 1,6,7-trimethyl-	C ₁₃ H ₁₄	0.8	0.6	0.7	0.0	0.0	0.0
21.64	Phenylene	C ₁₃ H ₁₀	0.4	0.4	0.3	0.0	0.0	0.0
21.92	Fluorene	C ₁₃ H ₁₀	1.1	1.2	2.5	0.0	0.0	0.0
22.41	Naphthalene, (1-methylethyl)	C ₁₃ H ₁₂	0.2	0.2	0.2	0.0	0.0	0.0
22.49	Naphthalene, 1-(2-propenyl)-	C ₁₃ H ₁₂	0.5	0.4	0.7	0.0	0.0	0.0
24.26	Naphthalene, 1,4,5,8-tetramethyl-	C ₁₄ H ₁₆	0.2	0.1	0.1	0.0	0.0	0.0
24.57	Naphthalene, 1,2,3,4-tetramethyl-	C ₁₄ H ₁₆	0.2	0.1	0.2	0.0	0.0	0.0
24.66	Fluorene, 2-methyl-	C ₁₄ H ₁₂	0.8	0.7	1.1	0.0	0.0	0.0
24.78	Fluorene, 9-methyl-	C ₁₄ H ₁₂	0.6	0.5	0.6	0.0	0.0	0.0
25.49	Fluorene, 1-methyl-	C ₁₄ H ₁₂	0.5	0.4	0.6	0.0	0.0	0.0
26.11	Phenanthrene	C ₁₄ H ₁₀	2.3	2.5	3.7	0.0	0.0	0.0
26.87	Anthracene, 9,10-dihydro-2-methyl-	C ₁₅ H ₁₄	0.7	0.4	0.6	0.0	0.0	0.0
27.15	Fluorene, 9,9-dimethyl-	C ₁₅ H ₁₄	0.2	0.1	0.1	0.0	0.0	0.0
27.20	Azulene, 7-isopropyl-1,4-dimethyl	C ₁₅ H ₁₈	0.1	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
27.99	Phenanthrene, 2-methyl-	C ₁₅ H ₁₂	1.0	0.9	1.3	0.0	0.0	0.0
28.19	Phenanthrene, 3-methyl-	C ₁₅ H ₁₂	1.8	1.7	2.1	0.0	0.0	0.0
28.35	Anthracene, 9-methyl-	C ₁₅ H ₁₂	1.1	1.1	1.5	0.0	0.0	0.0
28.60	Acenaphthylene, 1,2,5,6-tetramethyl-	C ₁₆ H ₁₆	0.1	0.1	0.1	0.0	0.0	0.0
29.01	Naphthalene, 2-phenyl-	C ₁₆ H ₁₂	0.2	0.2	0.2	0.0	0.0	0.0
29.32	Phenanthrene, 4,5-dimethyl-	C ₁₆ H ₁₄	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
29.50	Phenanthrene, 2-ethyl-	C ₁₆ H ₁₄	0.1	0.1	0.0	0.0	0.0	0.0
29.62	Phenanthrene, 2,5-dimethyl-	C ₁₆ H ₁₄	0.5	0.6	0.5	0.0	0.0	0.0
29.91	Phenanthrene, 1,7-dimethyl-	C ₁₆ H ₁₄	1.1	1.1	1.1	0.0	0.0	0.0
30.00	Pyrene, 4,5,9,10-tetrahydro-	C ₁₆ H ₁₄	0.6	0.6	0.8	0.0	0.0	0.0

ตาราง 4.5 ผลของอุณหภูมิไพโรไลซิสแบบเร็วต่อการเร่งปฏิกิริยาต่อองค์ประกอบของสารเคมีในไบโอบอยล์

RT (min)	Compound name	Formula	Peak area (%)					
			Heavy (C ₁₀ -C ₂₀)			Oily (C ₆ -C ₁₀)		
			Pyrolysis temperature (°C)			Pyrolysis temperature (°C)		
			450	500	550	450	500	550
30.23	Anthracene, 9-ethenyl-	C ₁₆ H ₁₂	0.4	0.6	0.6	0.0	0.0	0.0
30.55	Phenanthrene, 2,3-dimethyl-	C ₁₆ H ₁₄	0.1	0.2	0.1	0.0	0.0	0.0
30.75	Anthracene, 2-ethyl-	C ₁₆ H ₁₄	0.0	0.1	0.1	0.0	0.0	0.0
30.88	Fluoranthene	C ₁₆ H ₁₀	0.4	0.5	0.8	0.0	0.0	0.0
31.48	Phenanthrene, 2,3,5-trimethyl-	C ₁₇ H ₁₆	0.3	0.3	0.3	0.0	0.0	0.0
32.03	Pyrene, 1-methyl-	C ₁₇ H ₁₂	1.0	1.0	1.2	0.0	0.0	0.0
32.44	Triphenylene, 1,2,3,4-tetrahydro-	C ₁₈ H ₁₆	0.1	0.1	0.1	0.0	0.0	0.0
32.79	Benzanthrene	C ₁₇ H ₁₂	0.7	0.5	0.2	0.0	0.0	0.0
33.43	Naphthalene, 1-methyl-4-(4-methylphenyl)-	C ₁₈ H ₁₆	0.1	0.2	0.1	0.0	0.0	0.0
33.47	Naphthalene, 5,12-dihydro-	C ₁₈ H ₁₄	0.3	0.2	0.2	0.0	0.0	0.0
33.69	Pyrene, 1,3-dimethyl-	C ₁₈ H ₁₄	0.6	0.6	1.0	0.0	0.0	0.0
33.89	o-Terphenyl	C ₁₈ H ₁₄	0.7	0.7	0.9	0.0	0.0	0.0
34.70	7,12-Dihydro-2-methylbenz[a]anthracene	C ₁₉ H ₁₆	0.5	0.2	0.5	0.0	0.0	0.0
34.81	Chrysene	C ₁₈ H ₁₂	0.3	0.5	0.5	0.0	0.0	0.0
34.89	Triphenylene	C ₁₈ H ₁₂	0.3	0.3	0.4	0.0	0.0	0.0
35.14	Benz[a]anthracene	C ₁₈ H ₁₂	0.4	0.3	0.3	0.0	0.0	0.0
36.10	Benz[a]anthracene, 7-methyl-	C ₁₉ H ₁₄	0.4	0.7	0.4	0.0	0.0	0.0
36.19	Chrysene, 1-methyl-	C ₁₉ H ₁₄	0.2	0.0	0.2	0.0	0.0	0.0
36.29	9H-Cyclopenta[a]pyrene	C ₁₉ H ₁₂	0.5	0.3	0.8	0.0	0.0	0.0
37.18	Benz(a)anthracene, 4,7-dimethyl-	C ₂₀ H ₁₆	0.1	0.1	0.2	0.0	0.0	0.0
37.50	Benz(a)anthracene, 8,12-dimethyl-	C ₂₀ H ₁₆	0.1	0.0	0.2	0.0	0.0	0.0
37.85	Benzo(a)pyrene, 7,8-dihydro-	C ₂₀ H ₁₄	0.4	0.2	0.6	0.0	0.0	0.0
38.26	1,12-Benzoperylene	C ₂₂ H ₁₂	0.1	0.1	0.1	0.0	0.0	0.0
38.36	Benzo[k]fluoranthene	C ₂₀ H ₁₂	0.1	0.1	0.2	0.0	0.0	0.0
38.75	Perylene	C ₂₀ H ₁₂	0.1	0.2	0.1	0.0	0.0	0.0
39.58	Benz[e]acephenanthrylene	C ₂₀ H ₁₂	0.4	0.6	0.5	0.0	0.0	0.0
	Sum		63.3	71.0	73.9	6.8	11.9	13.5
	Other hydrocarbon compounds							
4.89	Cyclooctatetraene	C ₈ H ₈	0.0	0.0	0.0	1.0	1.0	1.0
8.27	Indan	C ₉ H ₁₀	0.3	0.5	0.3	4.0	3.7	4.4
9.50	1H-Indene, 2-methyl-	C ₁₀ H ₁₀	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.1
9.67	Indan, 1-methyl-	C ₁₀ H ₁₂	0.0	0.2	0.1	0.6	0.4	0.4
11.01	1H-Indene, 2,3-dihydro-5-methyl-	C ₁₀ H ₁₂	0.5	0.7	0.4	1.4	1.2	1.4

ตาราง 4.5 ผลของอุณหภูมิไพโรไลซิสแบบเร็วต่อการเร่งปฏิกิริยาต่อองค์ประกอบของสารเคมีในไบโอออยล์

RT (min)	Compound name	Formula	Peak area (%)					
			Heavy (C ₁₀ -C ₂₀)			Oily (C ₆ -C ₁₀)		
			Pyrolysis temperature (°C)			Pyrolysis temperature (°C)		
			450	500	550	450	500	550
12.36	Indan, 4,7-dimethyl-	C ₁₁ H ₁₄	0.3	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
12.48	1H-Indene, 2,3-dihydro-1,6-dimethyl-	C ₁₁ H ₁₄	0.2	0.2	0.1	0.2	0.2	0.2
13.67	1H-Indene, 2-ethyl-2,3-dihydro-	C ₁₁ H ₁₄	0.1	0.1	0.0	0.0	0.0	0.0
14.22	1H-Indene, 1,3-dimethyl-	C ₁₁ H ₁₂	1.3	1.0	0.8	0.2	0.3	0.3
16.18	Indan, 4,5,7-trimethyl-	C ₁₂ H ₁₆	0.1	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
17.14	1H-Indene, 1,2,3-trimethyl-	C ₁₂ H ₁₄	0.1	0.1	0.1	0.0	0.0	0.0
17.28	Biphenyl	C ₁₂ H ₁₀	0.1	0.1	0.1	0.0	0.0	0.0
17.38	1H-Indene, 1,1,3-trimethyl-	C ₁₂ H ₁₄	0.2	0.1	0.1	0.0	0.0	0.0
17.86	1H-Indene, 2,3-dihydro-1,1,5,6-tetramethyl-	C ₁₃ H ₁₈	0.1	0.1	0.1	0.0	0.0	0.0
20.12	Biphenyl, 4-methyl-	C ₁₃ H ₁₂	0.1	0.1	0.1	0.0	0.0	0.0
22.67	Biphenyl, 2-methyl-	C ₁₃ H ₁₂	1.1	1.0	1.3	0.0	0.0	0.0
23.68	Biphenyl, 2,3'-dimethyl-	C ₁₄ H ₁₄	0.2	0.2	0.1	0.0	0.0	0.0
23.80	Biphenyl, 2,2'-dimethyl-	C ₁₄ H ₁₄	0.4	0.3	0.2	0.0	0.0	0.0
25.22	Biphenyl, 2,4'-dimethyl-	C ₁₄ H ₁₄	0.8	0.8	0.7	0.0	0.0	0.0
27.66	Biphenyl, 2,4,6-trimethyl-	C ₁₅ H ₁₆	0.2	0.1	0.1	0.0	0.0	0.0
	Sum		5.9	6.0	5.1	7.6	6.9	7.9
	Oxygenated compounds							
2.03	Ethanol	C ₂ H ₆ O	0.0	0.0	0.1	0.0	0.1	0.0
7.08	Phenol	C ₆ H ₆ O	2.2	0.7	0.4	0.7	0.6	0.4
7.22	Benzofuran	C ₈ H ₆ O	0.0	0.1	0.1	0.9	0.6	0.5
8.92	Phenol, 2-methyl-	C ₇ H ₈ O	1.8	0.6	0.1	0.8	0.3	0.1
9.50	Phenol, 3-methyl-	C ₇ H ₈ O	4.6	1.3	0.0	0.0	0.0	0.0
9.91	Benzofuran, 7-methyl-	C ₉ H ₈ O	0.1	0.1	0.1	0.3	0.3	0.3
10.13	Phenol, 2,5-dimethyl-	C ₈ H ₁₀ O	0.1	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
10.18	Benzofuran, 2-methyl-	C ₉ H ₈ O	0.2	0.2	0.1	0.5	0.3	0.1
11.20	Phenol, 2-ethyl-	C ₈ H ₁₀ O	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
11.41	Phenol, 2,4-dimethyl-	C ₈ H ₁₀ O	0.5	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
11.46	Phenol, 2,6-dimethyl-	C ₈ H ₁₀ O	1.3	1.0	0.4	0.0	0.0	0.0
12.02	Phenol, 3,5-dimethyl-	C ₈ H ₁₀ O	0.4	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
12.19	Phenol, 2,3-dimethyl-	C ₈ H ₁₀ O	0.6	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
12.65	1-Methyl-1,2,3,4-tetrahydronaphthalen-1-ol	C ₁₁ H ₁₄ O	0.4	0.1	0.1	0.1	0.0	0.1
12.80	1,5-Dihydroxy-1,2,3,4-tetrahydronaphthalene	C ₁₀ H ₁₂ O ₂	0.2	0.1	0.1	0.0	0.0	0.0

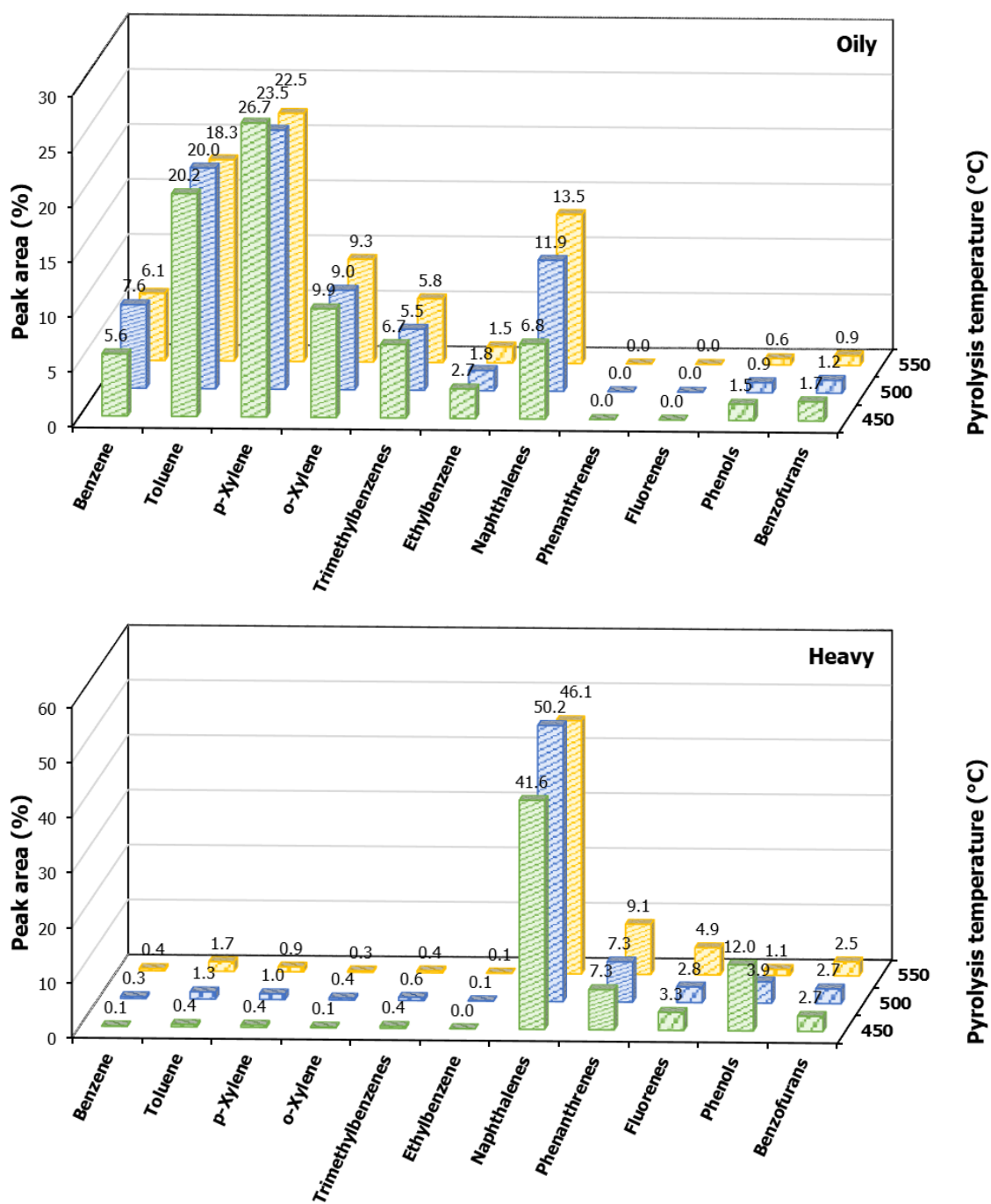
ตาราง 4.5 ผลของอุณหภูมิไพโรไลซิสแบบเร็วต่อการเร่งปฏิกิริยาต่อองค์ประกอบของสารเคมีในไบโอออยล์

RT (min)	Compound name	Formula	Peak area (%)					
			Heavy (C ₁₀ -C ₂₀)			Oily (C ₆ -C ₁₀)		
			Pyrolysis temperature (°C)			Pyrolysis temperature (°C)		
			450	500	550	450	500	550
12.93	Benzofuran, 4,7-dimethyl-	C ₁₀ H ₁₀ O	0.3	0.2	0.1	0.0	0.0	0.0
13.27	Benzofuran, 2,3-dimethyl-	C ₁₀ H ₁₀ O	0.1	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
13.52	Phenol, 2,3,6-trimethyl-	C ₉ H ₁₂ O	0.1	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
14.66	Phenol, 2,4,5-trimethyl-	C ₉ H ₁₂ O	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
14.75	Phenol, 2,3,5-trimethyl-	C ₉ H ₁₂ O	0.2	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
16.39	Naphthalene, 1,2-dihydro-7-methoxy-	C ₁₁ H ₁₂ O	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
20.49	1-Naphthalenol	C ₁₀ H ₈ O	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
20.55	Dibenzofuran	C ₁₂ H ₈ O	0.9	0.8	0.7	0.0	0.0	0.0
20.70	2-Naphthalenol	C ₁₀ H ₈ O	0.0	0.5	0.0	0.0	0.0	0.0
21.55	1-Naphthalenol, 2-methyl-	C ₁₁ H ₁₀ O	1.0	0.5	0.0	0.0	0.0	0.0
23.32	Dibenzofuran, 4-methyl-	C ₁₃ H ₁₀ O	0.6	0.5	0.6	0.0	0.0	0.0
23.53	Xanthene	C ₁₃ H ₁₀ O	0.7	0.5	0.4	0.0	0.0	0.0
23.93	Biphenyl-4-carboxaldehyde	C ₁₃ H ₁₀ O	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
24.03	1-Naphthol, 6,7-dimethyl-	C ₁₂ H ₁₂ O	0.1	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
25.85	Phenol, 3-(2-phenylethenyl)-	C ₁₄ H ₁₂ O	0.2	0.1	0.2	0.0	0.0	0.0
26.59	4-Phenanthrenol, 1,2,3,4-tetrahydro-4-methyl-	C ₁₅ H ₁₆ O	0.2	0.1	0.2	0.0	0.0	0.0
31.42	Benzonaphthofuran	C ₁₆ H ₁₀ O	0.6	0.7	0.8	0.0	0.0	0.0
32.31	2,3-Benzofluorene	C ₁₇ H ₁₂	0.8	0.9	1.3	0.0	0.0	0.0
33.07	2H-phenanthro[9,10-b]pyran	C ₁₇ H ₁₂ O	0.4	0.3	0.5	0.0	0.0	0.0
35.44	Naphtho(2,1,8,7-klmn)xanthene	C ₁₈ H ₁₀ O	0.2	0.2	0.3	0.0	0.0	0.0
	Sum		18.9	9.9	6.5	3.3	2.2	1.6
	Identified peak area (%)		90.8	92.3	90.5	95.0	93.3	91.4
	Unidentified peak area (%)		9.2	7.7	9.5	5.0	6.7	8.6

ผลของอุณหภูมิไพโรไลซิสแบบเร็วต่อองค์ประกอบทางเคมีของไบโอออยล์เฟสเบาแสดงดังภาพประกอบ 4.15 การเพิ่มอุณหภูมิไพโรไลซิสจาก 450°C เป็น 500°C ส่งผลให้ความเข้มข้นของ benzene และ naphthalenes ในไบโอออยล์เฟสเบาเพิ่มขึ้น เนื่องจากอุณหภูมิที่สูงขึ้นมีการสลายพันธะของโมเลกุลออกแกนิคต่าง ๆ ที่มาจากชีวมวลมากขึ้นจากปฏิกิริยา devolatilization [127] ส่งผลให้โมเลกุลของไฮโดรคาร์บอนที่เข้าสู่เครื่องปฏิกรณ์เร่งปฏิกิริยามีขนาดเล็กกว่าการใช้อุณหภูมิต่ำซึ่งทำให้ไฮโดรคาร์บอนถูกแปลงสภาพเป็นแอโรแมติกไฮโดรคาร์บอนเพิ่มขึ้น การเพิ่มอุณหภูมิไพโรไลซิสดังกล่าวยังส่งผลให้สารประกอบออกซิเจนอย่าง phenols และ benzofurans มีความเข้มข้นที่ลดลง

เนื่องจากอุณหภูมิที่สูงขึ้นก่อให้เกิดสารประกอบออกซิเจนโมเลกุลเบาเพิ่มขึ้น สารประกอบออกซิเจนโมเลกุลเบาเหล่านี้สามารถเข้าไปทำปฏิกิริยาภายในรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยาเพื่อกำจัดออกซิเจนและก่อให้เกิดแอโรแมติกไฮโดรคาร์บอนได้ [124, 144] แสดงให้เห็นว่าปฏิกิริยาการกำจัดออกซิเจนจากไฮโดรไลซิสมีความรุนแรงเพิ่มขึ้นเมื่ออุณหภูมิไฮโดรไลซิสเพิ่มสูงขึ้นเป็น 500°C การเพิ่มอุณหภูมิไฮโดรไลซิสจาก 500°C เป็น 550°C ส่งผลให้ความเข้มข้นของสารประกอบ MAHs และสารประกอบออกซิเจนลดลงเล็กน้อย





ภาพประกอบ 4.15 องค์ประกอบหลักทางเคมีในไบโอออยล์จากผลของอุณหภูมิไพโรไลซิสแบบเร็วต่อการเร่งปฏิกิริยา

ผลของอุณหภูมิไพโรไลซิสแบบเร็วต่อองค์ประกอบทางเคมีของไบโอออยล์เฟสหนักแสดงดังภาพประกอบ 4.15 การเพิ่มอุณหภูมิไพโรไลซิสจาก 450°C เป็น 500°C ส่งผลให้ไบโอออยล์เฟสหนักมีความเข้มข้นของสารประกอบ MAHs เพิ่มขึ้นเล็กน้อยและส่งผลให้สารประกอบ

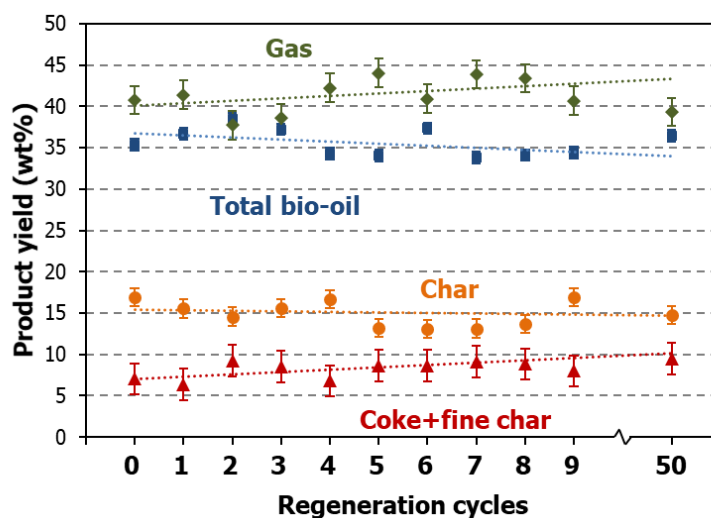
naphthalenes มีความเข้มข้นเพิ่มขึ้นอย่างชัดเจนและมีแนวโน้มเดียวกันกับไบโอออยล์เฟสเบา ซึ่งเกิดจากปฏิกิริยาการกำจัดออกซิเจนจากไฮโฟโรไลซิสมีความรุนแรงเพิ่มขึ้นและยังส่งผลให้ความเข้มข้นของสารประกอบออกซิเจนมีแนวโน้มลดลง การพิจารณาสารประกอบ naphthalenes ในไบโอออยล์เฟสหนักร่วมกับเฟสเบา พบว่าสารประกอบ naphthalenes มีความเข้มข้นที่ไม่เปลี่ยนแปลงเมื่อเพิ่มอุณหภูมิไพโรไลซิสเป็น 550°C แต่สารประกอบ PAHs อย่าง phenanthrenes และ fluorenes มีความเข้มข้นเพิ่มขึ้นเล็กน้อย แสดงให้เห็นว่าการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิไพโรไลซิสส่งผลกระทบต่อเพียงเล็กน้อยต่อการเลือกเกิดของ C_{10+} แอโรแมติกไฮโดรคาร์บอน แต่การใช้อุณหภูมิไพโรไลซิสที่สูงยังคงสามารถผลิตสารประกอบแอโรแมติกไฮโดรคาร์บอนได้ [127] การเพิ่มอุณหภูมิไพโรไลซิสจาก 500°C เป็น 550°C เป็นการเพิ่ม EHI ของไฮโฟโรไลซิสให้สูงขึ้นจาก 0.32 เป็น 0.43 ซึ่งเป็นสาเหตุหนึ่งที่ส่งผลให้ความเข้มข้นของสารประกอบ PAHs ดังกล่าวสูงขึ้น [140] การผลิตไบโอออยล์ที่มีปริมาณแอโรแมติกไฮโดรคาร์บอนที่สูงขึ้นสามารถทำได้โดยการเพิ่ม EHI ของวัตถุดิบ ตัวอย่างเช่นการป้อนแอลกอฮอล์ชนิดเมทานอล ($\text{EHI} = 2.00$) รวมเพียงเล็กน้อยที่สัดส่วนมวล 10-30% ของชีวมวลที่ใช้ในกระบวนการผลิตไบโอออยล์ สามารถเพิ่มค่า EHI ของวัตถุดิบจาก 0.40 เป็น 0.73-1.17 ได้ เนื่องจากแอลกอฮอล์มีส่วนช่วยในการดึงออกซิเจนออกจากไฮโฟโรไลซิสในรูปของน้ำและคาร์บอนออกไซด์ [145, 146] ซึ่งนำไปสู่การผลิตแอโรแมติกไฮโดรคาร์บอนในปริมาณผลได้ที่สูงขึ้นและยังช่วยยืดอายุการใช้งานตัวเร่งปฏิกิริยาได้ [122, 136]

4.4 ผลของการนำตัวเร่งปฏิกิริยากลับมาใช้ใหม่

ผลการทดลองในส่วนนี้เป็นการศึกษาการนำตัวเร่งปฏิกิริยา ZSM-5 มาใช้ซ้ำในกระบวนการไพโรไลซิสแบบเร็ว เพื่อพิจารณาว่าตัวเร่งปฏิกิริยาสามารถใช้ซ้ำได้กี่ครั้งก่อนการเสื่อมสภาพ หรือส่งผลกระทบต่อเปลี่ยนแปลงของผลิตภัณฑ์ทั้งในแง่ของปริมาณและคุณภาพอย่างมีนัยสำคัญ รวมถึงการศึกษาสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยาว่ามีสมบัติเปลี่ยนแปลงอย่างไรจากการนำกลับมาใช้ใหม่ โดยตัวแปรที่เกี่ยวข้องกับการเร่งปฏิกิริยาที่ถูกควบคุม ได้แก่ อุณหภูมิไพโรไลซิสแบบเร็ว 500°C อุณหภูมิเร่งปฏิกิริยา 500°C อัตราส่วนตัวเร่งปฏิกิริยาต่อชีวมวล 2.3 และความเร็วปฏิกิริยา 0.3 h^{-1} การทดลองผลิตไบโอออยล์ครั้งแรก (Re0) เป็นการทดลองโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา ZSM-5 ที่ยังไม่ผ่านการใช้งาน หลังจากทำการทดลองได้นำตัวเร่งปฏิกิริยามาผ่านกระบวนการฟื้นฟูแล้วทำการทดลองซ้ำในสภาวะเดียวกันอีก 9 การทดลอง ($\text{Re1} - \text{Re9}$) การทดลองโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา ZSM-5 เก่า ที่ผ่านการใช้งานมากกว่า 50 การทดลอง เป็นการทดลองเพื่อเป็นการเปรียบเทียบผลการทดลองจากการใช้งานตัวเร่งปฏิกิริยาใหม่ ดำเนินการโดยนำตัวเร่งปฏิกิริยาเก่ามาผ่านกระบวนการฟื้นฟูด้วยวิธีเดียวกันกับตัวเร่งปฏิกิริยาใหม่แล้วนำมาทำการทดลองผลิตไบโอออยล์ (Re50)

4.4.1 ปริมาณผลได้ของผลิตภัณฑ์

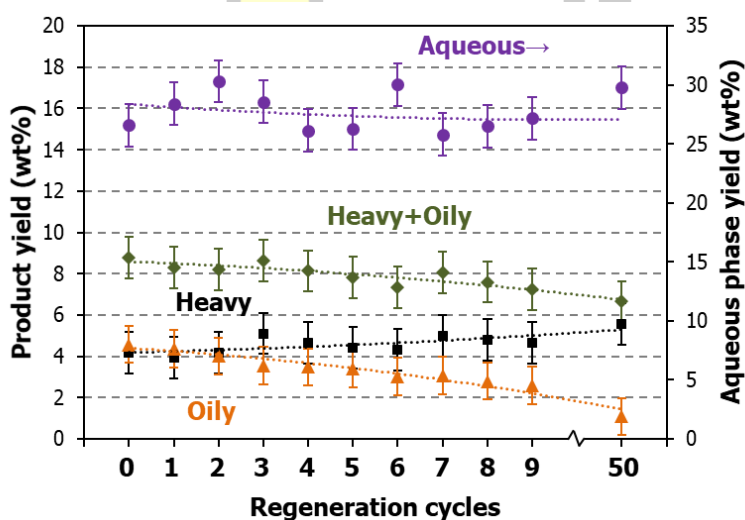
ผลของการนำตัวเร่งปฏิกิริยา ZSM-5 กลับมาใช้ใหม่ต่อปริมาณผลได้ของผลิตภัณฑ์แสดงดังภาพประกอบ 4.16 จากการดำเนินการผลิตไบโอออยล์โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาใหม่ (การทดลอง Re0-Re9) และเก่า (การทดลอง Re50) พบว่าการนำตัวเร่งปฏิกิริยากลับมาใช้ใหม่จำนวน 9 การทดลอง ไม่ส่งผลให้ปริมาณผลได้ของผลิตภัณฑ์หลักที่ประกอบด้วยไบโอออยล์รวม ถ่านชาร์ โค้ก+ถ่านชาร์ขนาดเล็ก และแก๊ส เปลี่ยนแปลงอย่างมีนัยสำคัญ เช่นเดียวกับการใช้งานตัวเร่งปฏิกิริยาแบบ ex-situ ระบบอื่น ๆ ที่นำตัวเร่งปฏิกิริยากลับมาใช้ซ้ำ 5 ครั้ง อย่างเครื่องปฏิกรณ์เร่งปฏิกิริยา fixed-bed [18] หรือ bubbling-bed [64]



ภาพประกอบ 4.16 ผลของการนำตัวเร่งปฏิกิริยากลับมาใช้ใหม่ต่อปริมาณผลได้ของผลิตภัณฑ์

การศึกษาผลของการนำตัวเร่งปฏิกิริยากลับมาใช้ใหม่ในงานวิจัยที่ผ่านมา ได้มีการศึกษาผลกระทบต่อน้ำมันดิบของผลิตภัณฑ์หลักเท่านั้น ซึ่งยังไม่มีรายงานถึงผลกระทบต่อน้ำมันดิบของไบโอออยล์เฟสต่าง ๆ ดังนั้น ผลการทดลองในส่วนนี้จึงเป็นการรายงานผลกระทบต่อน้ำมันดิบของไบโอออยล์เฟสต่าง ๆ จากการนำตัวเร่งปฏิกิริยากลับมาใช้ใหม่ การนำตัวเร่งปฏิกิริยากลับมาใช้ใหม่จำนวน 9 การทดลอง ไม่ส่งผลให้ปริมาณผลได้ของผลิตภัณฑ์หลักเปลี่ยนแปลง แต่ส่งผลต่อปริมาณผลได้ของไบโอออยล์เฟสต่าง ๆ ดังภาพประกอบ 4.17 การผลิตไบโอออยล์ด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาใหม่จากการทดลอง Re0-Re5 ส่งผลให้ปริมาณผลได้ของไบโอออยล์เฟสต่าง ๆ เปลี่ยนแปลงเล็กน้อย การทดลองนำตัวเร่งปฏิกิริยากลับมาใช้ใหม่ในการทดลอง Re6-Re9 พบว่าปริมาณผลได้ของไบโอออยล์เฟสเบา มีแนวโน้มลดลงจากประมาณ 3.4-4.6 wt% เหลือ 2.6-3.0 wt% ซึ่งสัมพันธ์กับปริมาณผลได้ของไบโอออยล์เฟสหนัก+เฟสเบาที่มีแนวโน้มลดลงเล็กน้อยจากประมาณ 8.9-7.8 wt% เป็น 7.3-7.2 wt%

ปริมาณผลได้ของไบโอออยล์เฟสหนัก+เฟสเบาและเฟสเบาที่มีแนวโน้มลดลงเล็กน้อย จากการนำตัวเร่งปฏิกิริยากลับมาใช้ใหม่จำนวน 9 ครั้ง แต่ไม่มีความแตกต่างทางสถิติอย่างมีนัยสำคัญ ปริมาณผลได้ของไบโอออยล์ที่มีแนวโน้มลดลงเล็กน้อยดังกล่าวเกิดจากความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาที่ลดลงจากการนำตัวเร่งปฏิกิริยากลับมาใช้ใหม่ เนื่องจากกระบวนการฟื้นฟูตัวเร่งปฏิกิริยาไม่สามารถกำจัดโค้กบางส่วนที่สะสมภายในบริเวณรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยาออกได้หมด โค้กที่สะสมในตำแหน่งรูพรุนหรือบริเวณกรดของตัวเร่งปฏิกิริยาส่งผลให้ตัวเร่งปฏิกิริยาเสื่อมสภาพ นอกเหนือจากการลดอายุการใช้งานของตัวเร่งปฏิกิริยา การก่อตัวของโค้กยังส่งผลให้ผลิตภัณฑ์ที่ต้องการอย่างแอรโรมติก ไฮโดรคาร์บอนในไบโอออยล์หรือโอเลฟินในผลิตภัณฑ์แก๊สมีปริมาณลดลง อีกทั้ง กระบวนการกำจัดโค้กด้วยการให้ความร้อนเพื่อนำตัวเร่งปฏิกิริยากลับมาใช้ใหม่ ส่งผลให้ตัวเร่งปฏิกิริยามีประสิทธิภาพลดลงเนื่องจากบริเวณกรด Brønsted ถูกทำลายด้วยปฏิกิริยา dehydroxylation [125]



ภาพประกอบ 4.17 ผลของการนำตัวเร่งปฏิกิริยากลับมาใช้ใหม่ต่อปริมาณผลได้ของไบโอออยล์เฟสต่าง ๆ

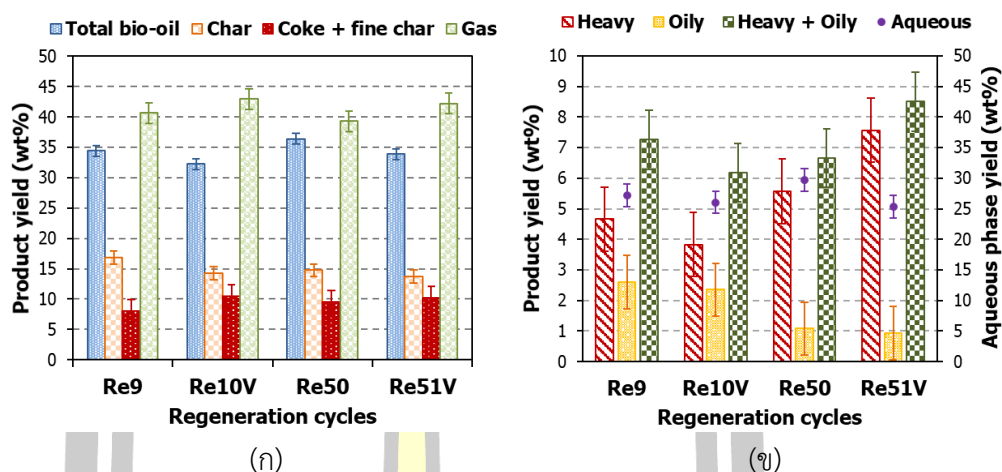
การทดลองผลิตไบโอออยล์จำนวน 9 การทดลอง ที่ผ่านมาเป็นการนำตัวเร่งปฏิกิริยาใหม่มาใช้ซ้ำ ซึ่งการศึกษาในส่วนนี้ได้มีการนำตัวเร่งปฏิกิริยาเก่าที่ผ่านการใช้งานมาแล้วกว่า 50 การทดลอง เพื่อเปรียบเทียบการใช้งานตัวเร่งปฏิกิริยาใหม่และเก่า จากการทดลองพบว่าการใช้งานตัวเร่งปฏิกิริยาเก่าสามารถผลิตไบโอออยล์รวมมีปริมาณผลได้ 36.4 wt% ถ่านชาร์ 14.7 wt% แก๊ส 39.3 wt% และโค้ก+ถ่านชาร์ขนาดเล็ก 9.5 wt% การใช้งานตัวเร่งปฏิกิริยาเก่าส่งผลให้ปริมาณผลได้ของผลิตภัณฑ์หลักใกล้เคียงกับตัวเร่งปฏิกิริยาใหม่ แต่ส่งผลให้ปริมาณผลได้ของไบโอออยล์เฟสต่าง ๆ เปลี่ยนแปลง การใช้งานตัวเร่งปฏิกิริยาเก่าส่งผลให้ปริมาณผลได้ของไบโอออยล์เฟสหนักเพิ่มขึ้นเป็น

5.6 wt% และปริมาณผลได้ของไบโอออยล์เฟสเบาลดลงเหลือ 1.1 wt% ซึ่งส่งผลให้ปริมาณผลได้ของไบโอออยล์เฟสหนัก+เฟสเบาลดลงเหลือ 6.6 wt% การเปลี่ยนแปลงของปริมาณผลได้ดังกล่าวเกิดจากประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ลดลง แม้ว่าตัวเร่งปฏิกิริยาเก่ายังคงมีความสามารถในการทำหน้าที่เร่งปฏิกิริยาได้ เมื่อพิจารณาจากผลของปริมาณผลได้ของโค้ก+ถ่านชาร์ขนาดเล็ก 9.5 wt% ซึ่งใกล้เคียงกับการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาใหม่ แต่ประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ลดลง ส่งผลให้การเร่งปฏิกิริยาของไฮโฟโรไลซิสถูกแปลงสภาพเป็นไบโอออยล์เฟสหนักเพิ่มขึ้นและเฟสเบาลดลง

4.4.2 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาร่วมกับไอน้ำ

การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาร่วมกับไอน้ำเป็นการทดลองผลิตไบโอออยล์จากตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านการเตรียมร่วมกับไอน้ำ โดยการนำตัวเร่งปฏิกิริยาใหม่และเก่าที่ผ่านการใช้งานมาแล้ว 9 และใช้งานมากกว่า 50 ครั้ง ตามลำดับ (Re9 และ Re50) มาผ่านกระบวนการฟื้นฟูอีกครั้ง แล้วนำตัวเร่งปฏิกิริยามาผ่านกระบวนการปรับสภาพด้วยไอน้ำโดยการให้ความร้อน 550°C เป็นเวลา 5 h ด้วยสถานะที่มีไอน้ำในสัดส่วนน้ำหนักตัวเร่งปฏิกิริยาต่อไอน้ำ 1:0.5-1 แล้วจึงนำตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งใหม่และเก่ามาใช้ในการทดลองผลิตไบโอออยล์ (Re10V และ Re51V) สถานะของการผลิตไบโอออยล์ในส่วนนี้ดำเนินการโดยใช้สถานะเดียวกันกับการศึกษาผลของการนำตัวเร่งปฏิกิริยากลับมาใช้ใหม่ โดยมีจุดประสงค์เพื่อจำลองกระบวนการ deactivated ในเชิงพาณิชย์ และเปรียบเทียบการ deactivated ของตัวเร่งปฏิกิริยาที่มาจากการใช้งาน CFP และ hydrothermal deactivation

ผลจากการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาร่วมกับไอน้ำของตัวเร่งปฏิกิริยาใหม่และเก่าที่ผ่านการใช้งานมาแล้วส่งผลให้ปริมาณผลได้ของผลิตภัณฑ์ต่าง ๆ เปลี่ยนแปลง โดยมีแนวโน้มเดียวกันดังภาพประกอบ 4.18 (ก) การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาใหม่ร่วมกับไอน้ำส่งผลให้ปริมาณผลได้ของไบโอออยล์รวมลดลงจาก 42.5 wt% เป็น 40.3 wt% และกรณีใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเก่าส่งผลให้ลดลงจาก 44.5 wt% เป็น 41.1 wt% อย่างมีนัยสำคัญ อีกทั้ง การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาใหม่ร่วมกับไอน้ำยังส่งผลให้ปริมาณผลได้ของแก๊สเพิ่มขึ้นเล็กน้อยจาก 32.6 wt% เป็น 34.9 wt% และเพิ่มขึ้นจาก 31.3 wt% เป็น 35.5 wt% กรณีใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเก่า การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาร่วมกับไอน้ำแล้วนำกลับมาใช้ใหม่ทำให้ปริมาณผลได้ของไบโอออยล์มีแนวโน้มลดลงเช่นเดียวกับการไม่ใช้ไอน้ำ แต่ส่งผลให้ปริมาณผลได้ของแก๊สเพิ่มขึ้นเล็กน้อย ปริมาณผลได้ของแก๊สที่เพิ่มขึ้นเล็กน้อยแสดงให้เห็นว่าการทำปฏิกิริยามีความรุนแรงต่อการแตกตัวมีมากขึ้นหลังจากได้รับการฟื้นฟูด้วยไอน้ำ ทำให้การเร่งปฏิกิริยาการแตกตัวไฮโฟโรไลซิสกลายเป็นแก๊สมีสูงขึ้น ความรุนแรงต่อการแตกตัวที่เพิ่มขึ้นยังส่งผลให้ปริมาณผลได้ของโค้ก+ถ่านชาร์ขนาดเล็กจากการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาใหม่และเก่าสูงขึ้น



ภาพประกอบ 4.18 ผลของการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยไอน้ำต่อปริมาณผลได้ของ (ก) ผลิตภัณฑ์หลักและ (ข) ไบโอบีโอออยล์เฟสต่าง ๆ

ผลจากการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาร่วมกับไอน้ำต่อปริมาณผลได้ของไบโอบีโอออยล์เฟสต่าง ๆ แสดงดังภาพประกอบ 4.18 (ข) ผลจากการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาใหม่ร่วมกับไอน้ำ (Re10V) ทำให้ปริมาณผลได้ของไบโอบีโอออยล์เฟสหนักลดลงเล็กน้อยจาก 4.7 wt% เป็น 3.8 wt% และปริมาณผลได้ของไบโอบีโอออยล์เฟสเบาไม่เปลี่ยนแปลง ขณะที่ไบโอบีโอออยล์เฟสหนัก+เฟสเบาที่มีปริมาณผลได้ลดลงจาก 7.3 wt% เป็น 6.2 wt% แม้ว่าปริมาณผลได้ของแก๊สมีสูงขึ้น แต่ปริมาณผลได้ที่ลดลงดังกล่าวเป็นแนวโน้มที่เป็นผลมาจากการนำตัวเร่งปฏิกิริยากลับมาใช้ใหม่ ขณะเดียวกัน การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาแก่ร่วมกับไอน้ำ (Re51V) ไม่ส่งผลให้ปริมาณผลได้ของไบโอบีโอออยล์เฟสเบาเปลี่ยนแปลง แต่กลับส่งผลให้ปริมาณผลได้ของไบโอบีโอออยล์เฟสหนักเพิ่มขึ้นจาก 5.6 wt% เป็น 7.6 wt% เป็นเหตุให้ปริมาณผลได้ของไบโอบีโอออยล์เฟสหนัก+เฟสเบาเพิ่มขึ้นจาก 6.7 wt% เป็น 8.5 wt% การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาแก่ร่วมกับไอน้ำส่งผลให้ปริมาณผลได้ของไบโอบีโอออยล์เฟสหนักเพิ่มขึ้นดังกล่าว เกิดจากตัวเร่งปฏิกิริยามีการปรับปรุงสมบัติและฟื้นฟูโครงสร้าง โดยจากงานวิจัยของ Neumann และคณะ [147] ศึกษาการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาตัวเร่งปฏิกิริยา ZSM-5 เพื่อใช้ยกระดับสารประกอบลิกนินให้แปลงสภาพเป็นแอโรแมติกที่อุณหภูมิ 600°C ผลการวิจัยพบว่าการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาร่วมกับไอน้ำส่งผลให้ปริมาณผลได้ของแอโรแมติกเพิ่มขึ้นจาก 12 C% เป็น 20 C% เนื่องจากความพรุนขนาดกลาง (mesoporosity) และสัดส่วนบริเวณกรด Brønsted มีเพิ่มขึ้น ตัวเร่งปฏิกิริยาใหม่ที่ผ่านการใช้งานมาแล้วมีการเสื่อมสภาพจากการสะสมของโค้ก (coking deactivated) เมื่อทำการจำลองการ hydrothermal deactivation ด้วยการเตรียมโดยใช้ไอน้ำ จึงไม่ส่งผลให้ปริมาณผลได้ของไบโอบีโอออยล์เฟสหนักและเฟสเบาเพิ่มขึ้น แต่การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยไอน้ำมีผลกับตัวเร่งปฏิกิริยาเก่าที่ใช้งานมาแล้วกว่า 50 ครั้ง ในแง่ของปริมาณผลได้ของไบโอบีโอออยล์เฟสหนักที่เพิ่มขึ้น

4.4.3 สมบัติของผลิตภัณฑ์

4.4.3.1 องค์ประกอบธาตุและค่าความร้อน

ผลการวิเคราะห์องค์ประกอบธาตุและค่าความร้อนของไบโอออยล์แสดงดังตาราง 4.6 การทดลองนำตัวเร่งปฏิกิริยากลับมาใช้ใหม่จากการทดลอง Re0 Re5 และ Re9 พบว่าองค์ประกอบธาตุต่าง ๆ ของไบโอออยล์มีปริมาณที่ใกล้เคียงกัน โดยไบโอออยล์เฟสเบามีปริมาณของคาร์บอน 89.2-89.9 wt% ปริมาณไฮโดรเจน 8.7-9.0 wt% ปริมาณไนโตรเจน 0.3 wt% และปริมาณออกซิเจน 1.0-1.5 wt% ไบโอออยล์เฟสหนักมีปริมาณคาร์บอน 87.3-88.4 wt% ปริมาณไฮโดรเจน 7.4-8.2 wt% ปริมาณไนโตรเจน 0.0-0.1 wt% และปริมาณออกซิเจน 3.4-5.2 wt% การทดลองใช้งานตัวเร่งปฏิกิริยาเก่า (Re50) ส่งผลให้ไบโอออยล์เฟสเบาและเฟสหนักมีปริมาณของคาร์บอนลดลงเหลือ 84.7 wt% และ 76.3 wt% ตามลำดับ โดยสัมพันธ์กับปริมาณออกซิเจนที่เพิ่มขึ้นของไบโอออยล์เฟสเบาและเฟสหนักที่มีค่า 6.0 wt% และ 16.2 wt% ตามลำดับ ไบโอออยล์เฟสหนักและเฟสเบาที่ผลิตได้จากการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งเก่าและใหม่ มีปริมาณคาร์บอนสูงกว่าไบโอออยล์ทั่วไปที่ไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีเพียง 55.0-65.0 wt% และมีปริมาณที่ใกล้เคียงกับน้ำมันดิบจากอุตสาหกรรมปิโตรเลียมที่มีปริมาณ 83.0-86.0 wt% ปริมาณออกซิเจนในไบโอออยล์ที่ผลิตได้มีค่าต่ำกว่าไบโอออยล์ทั่วไปที่มีปริมาณ 28.0-40.0 wt% ไบโอออยล์มีปริมาณออกซิเจนที่ต่ำจากการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาใหม่ ส่งผลให้ค่าความร้อนสูงของไบโอออยล์เฟสเบามีค่า 39.5-41.7 MJ/kg และไบโอออยล์เฟสหนักมีค่า 33.7-40.2 MJ/kg เนื่องจากตัวเร่งปฏิกิริยา ZSM-5 มีความสามารถในการกำจัดออกซิเจนด้วยปฏิกิริยา dehydration cracking isomerization cyclization และ aromatization reactions [40, 75, 148-152] จึงทำให้ไบโอออยล์ที่ผลิตได้โดยเฉพาะเฟสเบามีปริมาณออกซิเจนต่ำเทียบเท่าน้ำมันดิบ

ตาราง 4.6 องค์ประกอบธาตุและค่าความร้อนของไบโอออยล์จากผลของการนำตัวเร่งปฏิกิริยากลับมาใช้ใหม่

Properties	Oily						Heavy					
	ZSM-5 catalyst				ZSM-5 treated with vapour		ZSM-5 catalyst				ZSM-5 treated with vapour	
	Re0	Re5	Re9	Re50	Re10V	Re51V	Re0	Re5	Re9	Re50	Re10V	Re51V
Element (wt%)												
Carbon	89.6	89.9	89.2	84.7	88.4	82.5	87.3	87.4	88.4	76.3	81.4	75.4
Hydrogen	8.7	8.9	9.0	9.0	9.0	8.9	7.6	7.4	8.2	7.4	7.6	7.6
Nitrogen	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.2	0.0	0.0	0.1	0.1	0.1	0.1
Oxygen*	1.4	1.0	1.5	6.0	2.3	8.3	5.0	5.2	3.4	16.2	10.9	16.9
H/C	1.15	1.18	1.20	1.26	1.22	1.29	1.04	1.01	1.10	1.16	1.11	1.19

ตาราง 4.6 องค์ประกอบธาตุและค่าความร้อนของไบโอออยล์จากผลของการนำตัวเร่งปฏิกิริยากลับมาใช้ใหม่

Properties	Oily						Heavy					
	ZSM-5 catalyst				ZSM-5 treated with vapour		ZSM-5 catalyst				ZSM-5 treated with vapour	
	Re0	Re5	Re9	Re50	Re10V	Re51V	Re0	Re5	Re9	Re50	Re10V	Re51V
O/C	0.01	0.01	0.01	0.05	0.02	0.08	0.04	0.04	0.03	0.16	0.10	0.17
Heating value (MJ/kg)												
HHV	41.3	41.7	41.5	39.5	41.3	38.4	39.0	38.7	40.2	33.7	36.2	33.5
LHV	39.5	39.8	39.6	37.6	39.3	36.5	37.3	37.1	38.4	32.1	34.5	31.8
DOD (%)	96.9	97.8	96.7	87.1	95.1	82.0	89.2	88.9	92.7	65.2	76.5	63.5

*Calculated by difference

การประเมินองค์ประกอบธาตุของไบโอออยล์ด้วยอัตราส่วน O/C พบว่าไบโอออยล์เฟสหนักและเฟสเบาจากการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาใหม่มีอัตราส่วน O/C ประมาณ 0.01-0.04 มีค่าน้อยกว่าการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเก่าที่มีอัตราส่วน O/C ประมาณ 0.05-0.16 เนื่องจากประสิทธิภาพตัวเร่งปฏิกิริยาลดลง ส่งผลให้ปฏิกิริยาการขจัดออกซิเจนจากไฮโดรไลซิสของตัวเร่งปฏิกิริยาเก่ามีน้อยลง ดังนั้นไบโอออยล์จากการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเก่าจึงมีปริมาณออกซิเจนสูงกว่า อัตราส่วน O/C ของไบโอออยล์ที่ผลิตได้มีค่าต่ำกว่าไบโอออยล์ทั่วไปที่มีประมาณ 0.90-1.50 แต่มีอัตราส่วนใกล้เคียงกับน้ำมันดิบที่มีประมาณ 0.00 แสดงให้เห็นถึงการผลิตไบโอออยล์ที่ได้มีอัตราส่วน O/C ต่ำ บ่งบอกถึงผลิตภัณฑ์ของเหลวมีคุณภาพทางเชื้อเพลิงสูงขึ้น [132] อัตราส่วน H/C ของไบโอออยล์ที่ผลิตได้มีค่าประมาณ 1.01-1.20 ซึ่งใกล้เคียงกับไบโอออยล์ทั่วไปที่มีค่า 1.08-1.28 เนื่องจากไบโอออยล์ทั่วไปมีปริมาณคาร์บอนประมาณ 55.0-65.0 wt% และไฮโดรเจนประมาณ 5.0-7.0 wt% อย่างไรก็ตามอัตราส่วน H/C ของไบโอออยล์ที่ผลิตได้ยังคงมีน้อยกว่าน้ำมันดิบที่มีสูงถึง 1.50-2.00 โดยหากต้องการเพิ่มอัตราส่วน H/C แก่ไบโอออยล์สามารถทำได้โดยการเพิ่มปริมาณไฮโดรเจนในไบโอออยล์ เช่นการยกระดับไบโอออยล์ที่ผลิตได้ด้วยกระบวนการ hydrocracking [126] หรือการเพิ่มปริมาณไฮโดรเจนในกระบวนการผลิตไบโอออยล์โดยการไพโรไลซิสชีวมวลร่วมกับพลาสติกที่มีสัดส่วน H/C สูง [153-155] โดยพลาสติกที่ใช้อาจมาจากขยะพลาสติกเพื่อเป็นการแก้ปัญหาแบบบูรณาการร่วมกันระหว่างปัญหาเชื้อเพลิงขาดแคลนและมลพิษทางสิ่งแวดล้อม

การทดลองใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาใหม่และเก่าที่ผ่านการเตรียมด้วยไอน้ำ (Re10V และ Re50V) ส่งผลให้ปริมาณไฮโดรเจนและไนโตรเจนของไบโอออยล์ทั้ง 2 เฟส เปลี่ยนแปลงเล็กน้อย การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาใหม่ด้วยไอน้ำส่งผลให้ปริมาณคาร์บอนของไบโอออยล์เฟสเบาลดลงจาก 89.2 wt% เป็น 88.4 wt% และเฟสหนักลดลงจาก 88.4 wt% เป็น 81.4 wt% โดยมีแนวโน้ม

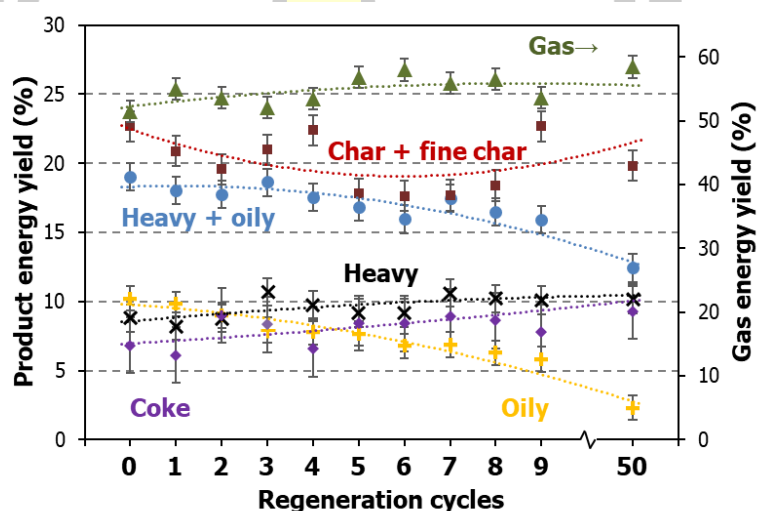
เดียวกันกับปริมาณออกซิเจนในไบโอออยล์เฟสเบาที่เพิ่มขึ้นจาก 1.5 wt% เป็น 2.3 wt% และเฟสหนักเพิ่มขึ้นจาก 3.4 wt% เป็น 10.9 wt% ขณะเดียวกัน การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาเก่าด้วยไอน้ำส่งผลให้ปริมาณคาร์บอนและออกซิเจนในไบโอออยล์เฟสเบาเปลี่ยนแปลง โดยปริมาณคาร์บอนของไบโอออยล์เฟสเบาลดลงจาก 84.7 wt% เป็น 82.5 wt% และเฟสหนักลดลงจาก 76.3 wt% เป็น 75.4 wt% การใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเก่าทำให้ปริมาณออกซิเจนในไบโอออยล์เฟสเบาเพิ่มขึ้นจาก 6.0 wt% เป็น 8.3 wt% แต่กลับส่งผลให้ไบโอออยล์เฟสหนักเปลี่ยนแปลงเล็กน้อยจาก 16.2 wt% เป็น 16.9 wt% ดังนั้นการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาใหม่ด้วยไอน้ำจึงไม่ส่งผลต่อปริมาณองค์ประกอบธาตุในไบโอออยล์ โดยปริมาณของคาร์บอนและออกซิเจนที่เปลี่ยนแปลงเล็กน้อย เป็นผลมาจากการนำตัวเร่งปฏิกิริยากลับมาใช้ใหม่ที่ความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาลดลง ขณะที่การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาเก่าด้วยไอน้ำส่งผลให้ปริมาณออกซิเจนในไบโอออยล์เฟสหนักเปลี่ยนแปลงเล็กน้อย หากพิจารณาร่วมกับปริมาณผลได้ของไบโอออยล์เฟสหนักที่เพิ่มขึ้น การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยไอน้ำจึงเป็นวิธีที่เหมาะสมในแง่ของประกอบธาตุในไบโอออยล์จากตัวเร่งปฏิกิริยาเก่าที่ผ่านการใช้งานมาแล้วกว่า 50 ครั้ง

4.4.3.2 ปริมาณผลได้เชิงพลังงาน

การวิเคราะห์ปริมาณผลได้เชิงพลังงานของผลิตภัณฑ์จากการทดลองนำตัวเร่งปฏิกิริยากลับมาใช้ใหม่นี้ ได้มีการนำผลการวิเคราะห์องค์ประกอบธาตุของผลิตภัณฑ์ต่าง ๆ มาคำนวณค่าปริมาณผลได้เชิงพลังงาน ผลการวิเคราะห์องค์ประกอบธาตุของไบโอออยล์เฟสหนักและเฟสเบาจากการทดลอง Re0 Re5 และ Re9 พบว่ามีค่าใกล้เคียงกัน ดังนั้น องค์ประกอบธาตุของการทดลองบางส่วนจึงที่ใช้ค่าเฉลี่ยเพื่อคำนวณหาปริมาณผลได้เชิงพลังงานของการทดลองที่เหลือ โดยการทดลอง Re1 ถึง Re4 ใช้ค่าเฉลี่ยองค์ประกอบธาตุของการทดลอง Re0 และ Re5 และการทดลอง Re6 ถึง Re8 ใช้ค่าเฉลี่ยองค์ประกอบธาตุของการทดลอง Re5 และ Re9

ผลการวิเคราะห์ปริมาณผลได้เชิงพลังงานของไบโอออยล์เฟสหนักและเฟสเบาแสดงดังภาพประกอบ 4.19 การนำตัวเร่งปฏิกิริยากลับมาใช้ใหม่ 9 ครั้ง (Re0-Re9) ส่งผลให้ปริมาณผลได้เชิงพลังงานของไบโอออยล์เฟสเบามีแนวโน้มลดลงจาก 10.2% เป็น 5.8% แต่ปริมาณผลได้เชิงพลังงานของไบโอออยล์เฟสหนักกลับมีแนวโน้มเปลี่ยนแปลงเล็กน้อยจากระหว่าง 8.2-10.7% แม้ว่า การนำตัวเร่งปฏิกิริยากลับมาใช้ใหม่ไม่ส่งผลให้ค่าความร้อนสูงของไบโอออยล์ทั้งสองเฟสเปลี่ยนแปลง แต่แนวโน้มปริมาณผลได้เชิงพลังงานที่ลดลงของไบโอออยล์เฟสเบามีสาเหตุจากปริมาณผลได้ที่มีแนวโน้มลดลง โดยเฉพาะไบโอออยล์เฟสเบาจากการทดลอง Re50 ที่มีปริมาณผลได้เชิงพลังงานเพียง 2.3% การนำตัวเร่งปฏิกิริยากลับมาใช้ใหม่จำนวน 9 ครั้ง ส่งผลให้ปริมาณผลได้เชิงพลังงานของไบโอออยล์เฟสหนัก+เฟสเบามีแนวโน้มลดลงจาก 19.0% เป็น 15.9% และลดลงเหลือ 12.4% เมื่อนำ

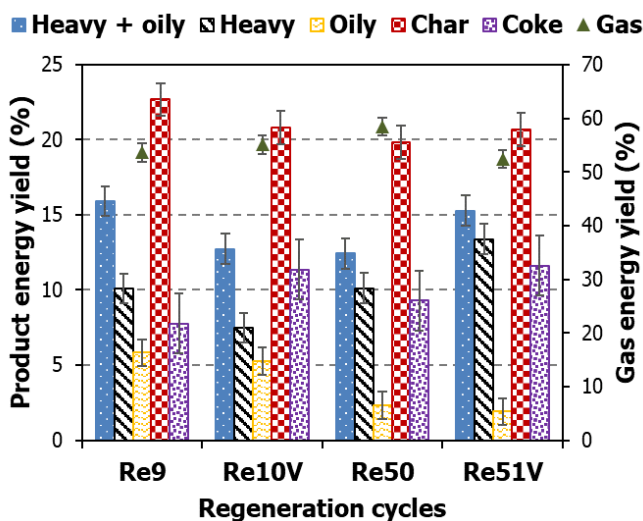
กลับมาใช้ใหม่ 50 ครั้ง โดยเมื่อทำการเปรียบเทียบปริมาณผลได้เชิงพลังงานของการใช้งานตัวเร่งปฏิกิริยาครั้งแรก (Re0) พบว่าการนำตัวเร่งปฏิกิริยากลับมาใช้ใหม่จำนวน 9 ครั้ง ส่งผลให้ปริมาณผลได้เชิงพลังงานของไบโอออยล์เฟสหนัก+เฟสเบาลดลงถึง 16.3% และลดลงกว่า 34.7% เมื่อการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเก่า (Re50) แสดงให้เห็นว่า การนำตัวเร่งปฏิกิริยากลับมาใช้ใหม่ที่ไม่ส่งผลต่อปริมาณผลได้เชิงมวลของไบโอออยล์เฟสหนัก+เฟสเบา นั้น ส่งผลให้ปริมาณผลได้เชิงพลังงานของไบโอออยล์เฟสหนัก+เฟสเบาเปลี่ยนแปลงโดยมีแนวโน้มลดลงตามจำนวนของการนำตัวเร่งปฏิกิริยากลับมาใช้ใหม่ อย่างไรก็ตาม การวิเคราะห์ผลการทดลองในทางสถิติพบว่าปริมาณผลได้เชิงพลังงานของไบโอออยล์เฟสต่าง ๆ มีการเปลี่ยนแปลงอย่างมีนัยสำคัญในบางการทดลองเท่านั้น ดังนั้น จึงสามารถสรุปผลการวิเคราะห์ในทางสถิติได้ว่าการนำตัวเร่งปฏิกิริยากลับมาใช้ใหม่ไม่ส่งผลให้ปริมาณผลได้เชิงพลังงานของไบโอออยล์เฟสหนักเปลี่ยนแปลง การทดลองใช้งานตัวเร่งปฏิกิริยา 5 ครั้งแรก (Re0-Re4) ไม่ส่งผลให้ปริมาณผลได้เชิงพลังงานของไบโอออยล์เฟสหนัก+เฟสเบาเปลี่ยนแปลง



ภาพประกอบ 4.19 ผลของการนำตัวเร่งปฏิกิริยากลับมาใช้ใหม่ต่อปริมาณผลได้เชิงพลังงานของผลิตภัณฑ์

การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาใหม่ด้วยไอน้ำไม่ส่งผลให้ปริมาณผลได้เชิงพลังงานของไบโอออยล์เฟสเบาเปลี่ยนแปลงดังภาพประกอบ 4.20 แต่ส่งผลกับไบโอออยล์เฟสหนักที่ลดลงจาก 10.1% เป็น 7.5% ขณะเดียวกัน การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาเก่าด้วยไอน้ำไม่ส่งผลให้ปริมาณผลได้เชิงพลังงานของไบโอออยล์เฟสเบาเปลี่ยนแปลง แต่ส่งผลกับเฟสหนักที่เพิ่มขึ้นจาก 10.1% เป็น 13.4% อย่างมีนัยสำคัญ แสดงให้เห็นว่าไบโอออยล์เฟสหนักที่ผลิตจากการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาเก่าด้วยไอน้ำไม่เพียงแต่ส่งผลให้ปริมาณผลได้เชิงมวลเพิ่มสูงขึ้นเท่านั้น แต่ยังส่งผลให้ปริมาณผลได้เชิงพลังงานสูงขึ้น

อีกด้วย อย่างไรก็ตาม การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาเก่าด้วยไอน้ำยังคงส่งผลเสียโดยการเพิ่มขึ้นของปริมาณออกซิเจนในไบโอออยล์เฟสหนักจาก 10.9 wt% เป็น 16.9 wt% ซึ่งอาจเป็นปัญหาต่อการนำไปใช้งานในโรงกลั่นปิโตรเลียมได้

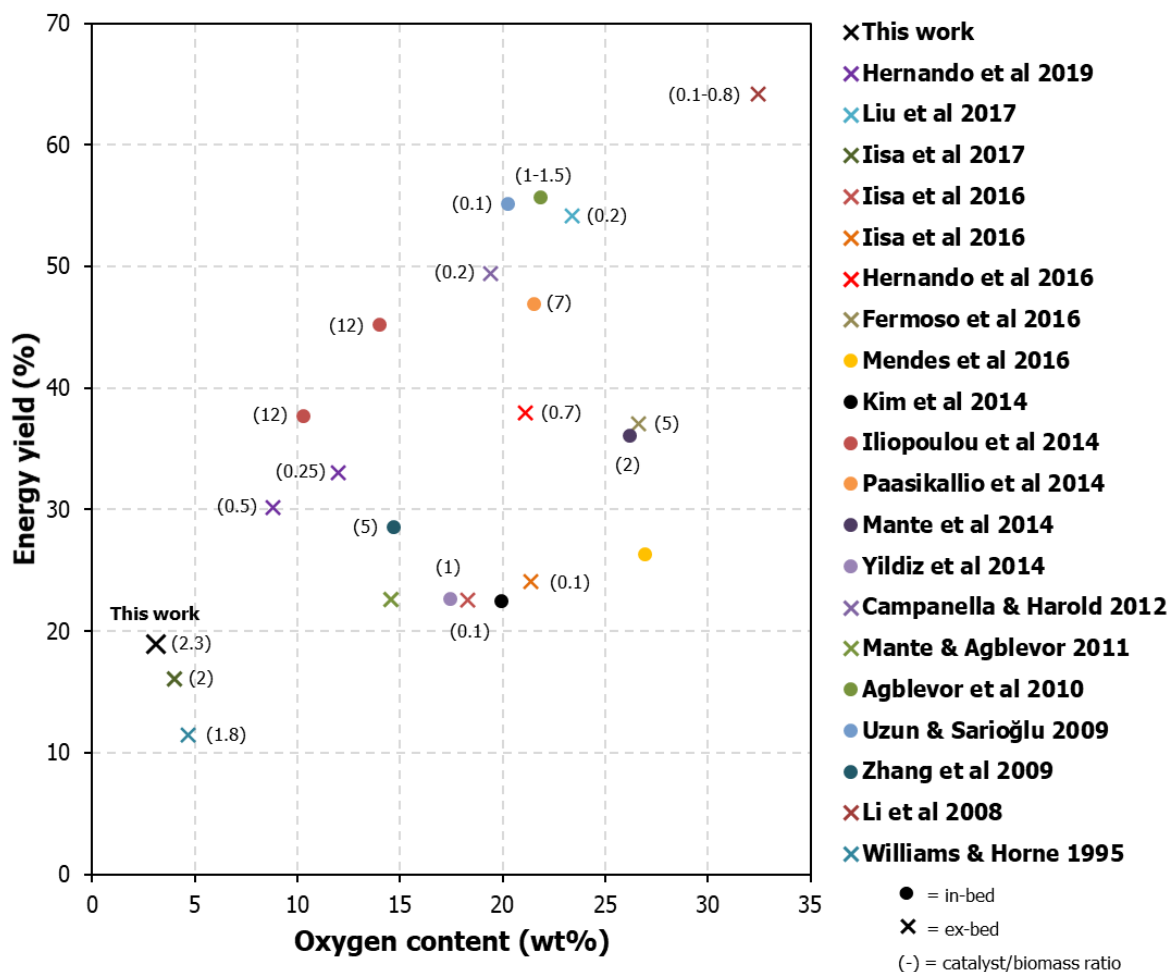


ภาพประกอบ 4.20 ผลของการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยไอน้ำต่อปริมาณผลได้เชิงพลังงานของผลิตภัณฑ์

ถ่านชาร์ที่ผลิตได้แต่ละการทดลองมีการเก็บรวบรวมและผสมเข้าไว้ด้วยกัน โดยถ่านชาร์ที่ผสมกันมีค่าความร้อนสูง 24.6 MJ/kg ซึ่งสามารถนำมาคำนวณปริมาณผลได้เชิงพลังงานของแต่ละการทดลองได้ เนื่องจากสถานะของการผลิตไบโอออยล์ที่ใช้เป็นสถานะเดียวกันทุกการทดลอง ผลการทดลองนำตัวเร่งปฏิกิริยากลับมาใช้ใหม่พบว่าปริมาณผลได้เชิงมวลของถ่านชาร์ในแต่ละการทดลองไม่มีความแตกต่างอย่างมีนัยสำคัญ ดังนั้น ถ่านชาร์ที่ผลิตได้จึงมีปริมาณผลได้เชิงพลังงานอยู่ในช่วง 17.5-22.4% ปริมาณผลได้เชิงพลังงานของผลิตภัณฑ์ที่ได้ทำการวิเคราะห์ประกอบด้วยไบโอออยล์เฟสต่าง ๆ โค้ก และถ่านชาร์ นี้ สามารถนำมาคำนวณหาปริมาณผลได้เชิงพลังงานของแก๊สได้ โดยคำนวณจากผลต่างของปริมาณผลได้เชิงพลังงานของผลิตภัณฑ์ดังกล่าว ผลการทดลองนำตัวเร่งปฏิกิริยากลับมาใช้ใหม่พบว่าปริมาณผลได้เชิงพลังงานของแก๊สอยู่ในช่วง 51.5-58.5% ซึ่งมีมากกว่าผลิตภัณฑ์อื่น ๆ ที่ผลิตได้ ดังนั้นผลิตภัณฑ์แก๊สจากกระบวนการไพโรไลซิสชีวมวลแบบเร็วโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยานี้สามารถนำไปใช้งานได้ โดยหากเป็นกระบวนการผลิตไบโอออยล์ในระบบที่ใหญ่ขึ้น เช่นในระดับอุตสาหกรรม ผลิตภัณฑ์แก๊สสามารถนำมาเป็นวัตถุดิบในการให้ความร้อนแก่เครื่องปฏิกรณ์ไพโรไลซิสหรือส่วนอื่น ๆ ที่ต้องใช้พลังงานความร้อนได้ หรือหากมีการใช้ระบบหมุนวนแก๊ส

ในกระบวนการ ผลิตภัณฑ์แก๊สที่ผลิตได้จะมีความเข้มข้นที่สูงขึ้นซึ่งสามารถนำมาใช้งานกับเครื่องยนต์แก๊สได้

ผลการทดลองนำตัวเร่งปฏิกิริยากลับมาใช้ใหม่พบว่าไบโอออยล์เฟสหนัก+เฟสเบา จากการทดลอง Re0 ที่มีอัตราส่วนตัวเร่งปฏิกิริยาต่อชีวมวล 2.3 นั้น มีปริมาณผลได้เชิงพลังงานสูงที่สุด 19.0% โดยมีปริมาณออกซิเจน 3.1 wt% การทดลองใช้งานตัวเร่งปฏิกิริยาใหม่จำนวน 10 การทดลอง (Re0-Re9) ได้มีการคำนวณค่าเฉลี่ยจากผลการทดลอง ซึ่งพบว่าปริมาณผลได้เชิงพลังงานของไบโอออยล์เฟสหนัก+เฟสเบาเฉลี่ยมีค่า 17.4% โดยที่ปริมาณออกซิเจนเฉลี่ยในไบโอออยล์เฟสหนักมีค่า 4.7 wt% เฟสเบา 1.3 wt% และเฟสหนัก+เฟสเบา 3.2 wt% ค่าเฉลี่ยจากผลการทดลองมีการคำนวณเพื่อพิจารณาถึงภาพรวมของกระบวนการผลิต โดยหากมีการใช้เครื่องปฏิกรณ์ที่มีระบบปรับปรุงตัวเร่งปฏิกิริยาภายในที่สามารถดำเนินการผลิตไบโอออยล์ได้อย่างต่อเนื่องแล้ว การทดลองในส่วนนี้ก็สามารถผลิตไบโอออยล์ด้วยจำนวนการทดลองเพียงครั้งเดียว โดยมีการใช้งานตัวเร่งปฏิกิริยาในปริมาณ 590.5 g (ค่าเฉลี่ยจากการทดลอง) และปริมาณชีวมวล 2,556.7 g (ผลรวมจากการทดลอง) ซึ่งมีอัตราส่วนตัวเร่งปฏิกิริยาต่อชีวมวล 0.2 กระบวนการ CFP ที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา ZSM-5 จากงานวิจัยที่ผ่านมาได้มีการรายงานปริมาณผลได้เชิงพลังงานและปริมาณออกซิเจนในไบโอออยล์แสดงดังภาพประกอบ 4.21 [12, 13, 15, 18, 22, 23, 54, 58, 60, 61, 64, 65, 67, 69, 71, 127, 135, 156-160] ไบโอออยล์ที่มีปริมาณออกซิเจน 18.3-21.5 wt% มีปริมาณผลได้เชิงพลังงานที่แตกต่างกันระหว่าง 22.5-47.0% เนื่องจากสภาวะของการทดลองอย่างเช่นอัตราส่วนตัวเร่งปฏิกิริยาต่อชีวมวลที่ส่งผลให้ปริมาณผลได้เชิงพลังงานของผลิตภัณฑ์มีไม่เท่ากัน โดยเกิดการสูญเสียไปในรูปของแก๊ส CO ไฮโดรคาร์บอนเบา ไฮโดรเจน และไค้ก [135] ไบโอออยล์ที่มีปริมาณออกซิเจนใกล้เคียงกับงานวิจัยนี้คือการศึกษากของ Williams and Horne [18] สามารถผลิตไบโอออยล์ที่มีปริมาณต่ำถึง 4.7 wt% แต่ปริมาณผลได้เชิงพลังงานมีเพียง 11.5% เนื่องจากระบบที่ใช้งานอาจส่งผลให้อิทธิพลชีสเกิดการแตกตัวครั้งที่สองจากถ่านชาร์ภายในเครื่องปฏิกรณ์ฟลูอิดไค้เบด จึงทำให้ปริมาณผลได้ของไบโอออยล์มีเพียง 5.5 wt% การศึกษากของ Iliopoulou et al. [160] สามารถผลิตไบโอออยล์ที่มีปริมาณผลได้เชิงพลังงานที่สูงถึง 45.3% และปริมาณออกซิเจน 14.0 wt% แต่เมื่อทำการใช้งานตัวเร่งปฏิกิริยา Co-promoted ZSM-5 กลับส่งผลให้ไบโอออยล์มีปริมาณผลได้เชิงพลังงานและปริมาณออกซิเจนลดลง ดังนั้น การไฟโรไลชีสแบบเร็วโดยใช้สภาวะของการเร่งปฏิกิริยาที่สามารถผลิตไบโอออยล์ที่มีปริมาณออกซิเจนต่ำอาจส่งผลให้ปริมาณผลได้เชิงพลังงานมีค่าต่ำได้เช่นกัน



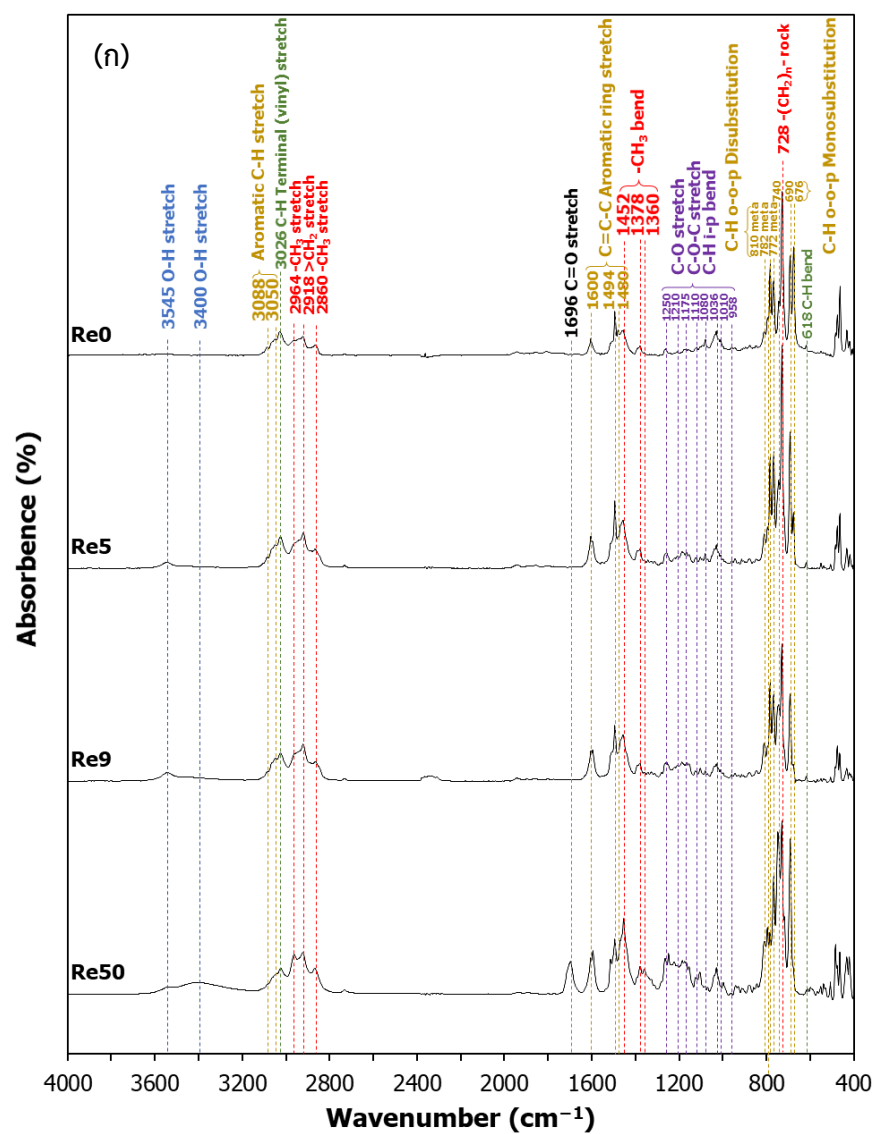
ภาพประกอบ 4.21 ความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณผลได้เชิงพลังงานและปริมาณออกซิเจนในไบโอออยล์

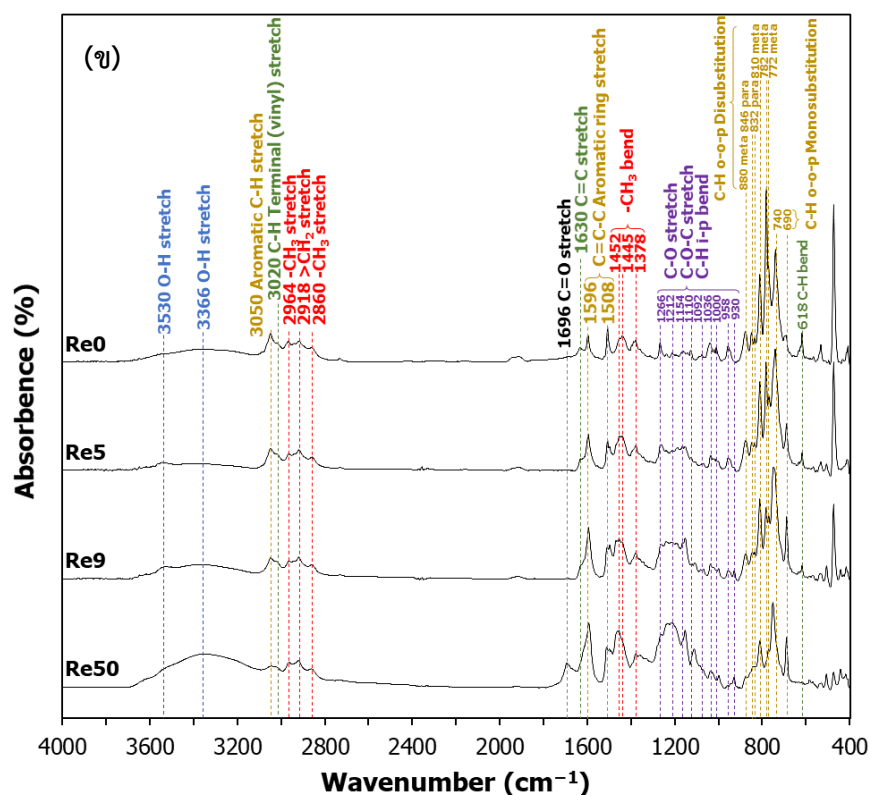
4.4.3.3 ผลการวิเคราะห์ไบโอออยล์ด้วยเครื่อง FTIR

ผลการวิเคราะห์อินฟราเรดสเปกตรัมของไบโอออยล์เฟสหนักและเฟสเบาแสดงดังภาพประกอบ 4.22 การวิเคราะห์อินฟราเรดสเปกตรัมจากการสั่นที่มีรูปแบบและความถี่เฉพาะของหมู่ฟังก์ชันแอโรแมติก สามารถระบุได้ว่าไบโอออยล์ที่ผลิตได้มีสารประกอบแอโรแมติกไฮโดรคาร์บอนอย่างเช่น benzene และหากพิจารณาเกี่ยวกับการสั่นแบบงอจากความถี่ 900-670 cm^{-1} แสดงถึงการมีอยู่ของ toluene (monosubstitution) และ xylene (disubstitution) สเปกตรัมของหมู่ฟังก์ชันแอโรแมติกที่มีความเข้มข้นสูงสามารถยืนยันว่าสารประกอบแอโรแมติกไฮโดรคาร์บอนในไบโอออยล์มีความเข้มข้นสูงหากพิจารณาเกี่ยวกับการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค GC/MS [68] สเปกตรัมความเข้มข้นสูงในช่วงการสั่นของแอโรแมติก substitution บ่งบอกว่าแอโรแมติกมีจำนวน substitution ที่สูง การนำตัวเร่งปฏิกิริยากลับมาใช้ใหม่ส่งผลให้หมู่ฟังก์ชันตั้งต้นที่สามารถเปลี่ยนเป็นแอโรแมติก

อย่าง 2-methyl substituents มีค่าดูดกลืนแสงที่เพิ่มขึ้นเล็กน้อย แสดงให้เห็นถึงการก่อตัวของแอโรแมติกที่มีปริมาณลดลงเล็กน้อย [161] แต่กระนั้น พีคของ toluene sub-fractions ($770\text{--}730\text{ cm}^{-1}$) ยังสามารถระบุถึงหมู่ฟังก์ชันแอลเคนในรูปแบบของ aliphatic chains ที่มีปริมาณสูงได้เช่นกัน [162-164] การวิเคราะห์ FTIR พบว่าไบโอออยล์โดยเฉพาะเฟสเบามีสารประกอบในลักษณะ aliphatic chains โดยรูปแบบและความถี่ของการสั่น ได้แก่ แอลเคนหมู่ methylene/methyl ที่มีการสั่นแบบยืดความถี่ $2970\text{--}2860\text{ cm}^{-1}$ แบบงอที่ความถี่ทับซ้อนกันในช่วง $1485\text{--}1445\text{ cm}^{-1}$ และมีการสั่นแบบโยก (rock) ของพันธะ $-(\text{CH}_2)_n-$ (เมื่อ $n \geq 3$) ที่ความถี่ $750\text{--}720\text{ cm}^{-1}$ โดยรูปแบบความถี่ดังกล่าวเป็นตัวบ่งชี้ที่ชัดเจนว่าแอลเคนบางส่วนมีโครงสร้างแบบ long-chain linear aliphatic และมีความเป็นไปได้ในการมีอยู่ของ isopropyl หรือ tert-butyl ในลักษณะที่เป็น aliphatic chains substituents [165] สารประกอบออกซิเจนที่มีอยู่ในไบโอออยล์ที่ผลิตได้ส่งผลให้เกิดสเปกตรัมในช่วงความถี่ของหมู่ฟังก์ชันไฮดรอกซิล ที่มีการสั่นแบบยืดของพันธะ O-H โดยมีสเปกตรัมกว้าง (broad) ที่ความถี่ $3570\text{--}3200\text{ cm}^{-1}$ ซึ่งเกิดจากโมเลกุลของน้ำ แอลกอฮอล์ หรือสารประกอบฟีนอลิกเมื่อพิจารณาร่วมกับวงแหวนอื่น ๆ [165] การนำตัวเร่งปฏิกิริยากลับมาใช้ใหม่ส่งผลให้หมู่ฟังก์ชันไฮดรอกซิลมีแนวโน้มของค่าดูดกลืนแสงที่เพิ่มขึ้น บ่งบอกถึงสารประกอบออกซิเจนที่มีอยู่ในไบโอออยล์มีปริมาณเพิ่มสูงขึ้น หมู่ฟังก์ชันที่สามารถระบุได้ว่าไบโอออยล์มีสารประกอบออกซิเจนอีกความถี่หนึ่งคือหมู่ฟังก์ชันคาร์บอนิลที่มีการสั่นแบบยืดที่ความถี่ 1696 cm^{-1} โดยมีความเข้มข้นที่ชัดเจนจากไบโอออยล์ของการทดลอง Re50 หมู่ฟังก์ชันคาร์บอนิลในไบโอออยล์อาจเกิดจากสารประกอบ free carbonyl groups of ketones, กรดคาร์บอกซิลิก และ aldehyde [68] ช่วงการสั่นที่ความถี่ $1250\text{--}958\text{ cm}^{-1}$ เป็นช่วงการสั่นที่มีการทับซ้อนกัน โดยมีการสั่นแบบงอในระนาบ (in-plane bending) ของพันธะ C-H การสั่นแบบยืด (stretching) ของพันธะ C-O และการสั่นแบบยืด (stretching) ของพันธะ C-O-C [165] ความถี่ที่ทับซ้อนกันนี้มีแนวโน้มของค่าดูดกลืนแสงที่เพิ่มขึ้นเมื่อนำตัวเร่งปฏิกิริยากลับมาใช้ใหม่ ซึ่งต้องใช้การวิเคราะห์ด้วยเทคนิคอื่น ๆ เพื่อระบุและจำแนกหมู่ฟังก์ชัน

พหุ ประสิทธิภาพ





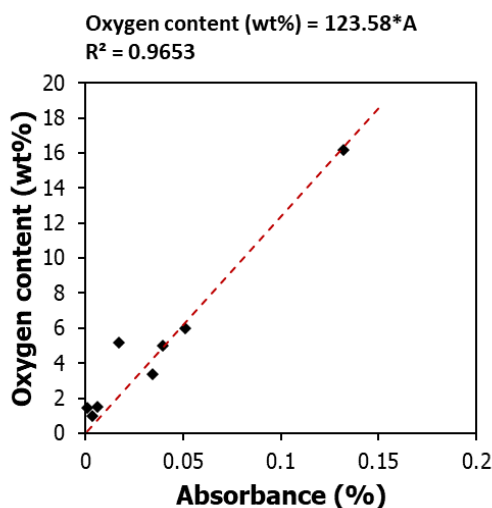
ภาพประกอบ 4.22 อินฟราเรดสเปกตรัมของไบโอเออยล์ (ก) เฟสเบา (ข) เฟสหนัก จากผลของการนำตัวเร่งปฏิกิริยากลับมาใช้ใหม่

อินฟราเรดสเปกตรัมของสารประกอบออกซิเจนในไบโอเออยล์ทั้งเฟสหนักและเฟสเบา มีค่าดูดกลืนแสง (absorbance) ที่ไม่เท่ากัน การพิจารณาผลรวมของค่าดูดกลืนแสงของหมู่ฟังก์ชันไฮดรอกซิลและคาร์บอนิล พบว่ามีความสัมพันธ์ที่สอดคล้องกับปริมาณออกซิเจนในไบโอเออยล์ทั้งเฟสหนักและเฟสเบาจากการทดลองนำตัวเร่งปฏิกิริยากลับมาใช้ใหม่ ไบโอเออยล์ทั้งสองส่วนมีปริมาณออกซิเจนระหว่าง 1.0-16.2 wt% ซึ่งแปรผันตรงกับค่าดูดกลืนแสงที่วิเคราะห์ได้จากเครื่องวิเคราะห์ FTIR ดังภาพประกอบ 4.23 ดังนั้น เมื่อพิจารณาความสัมพันธ์ระหว่างค่าดูดกลืนแสงและปริมาณออกซิเจนในไบโอเออยล์ดังกล่าว จึงสามารถทำนายปริมาณออกซิเจนในไบโอเออยล์ได้ โดยมีสมการ:

$$\text{Oxygen content (wt\%)} = 123.58 \cdot A$$

เมื่อ A คือผลรวมของค่าดูดกลืนแสงระหว่างหมู่ฟังก์ชันไฮดรอกซิลและคาร์บอนิล โดยมีค่า $R^2 = 0.9653$ และ Mean Absolute Error (MAE) = 0.8 โดยที่สมการดังกล่าวสามารถทำนายปริมาณออกซิเจนในไบโอเออยล์ที่มีค่าไม่เกิน 16.2 wt% ได้ ดังนั้น การวิเคราะห์ FTIR จึงสามารถใช้เป็นเทคนิคที่รวดเร็วในการทำนายปริมาณออกซิเจนในไบโอเออยล์ เช่นเดียวกับการศึกษาของ Scholze

และ Meier [166] ที่สามารถสร้างสมการทำนายปริมาณคาร์บอนในไบโอออยล์ด้วยค่าดูดกลืนแสงที่วิเคราะห์ได้จากเครื่องวิเคราะห์ FTIR



ภาพประกอบ 4.23 ความสัมพันธ์ของปริมาณออกซิเจนและค่าดูดกลืนแสงของไบโอออยล์

ไบโอออยล์ที่ผลิตได้จากการกระบวนการไพโรไลซิสโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาส่วนที่เป็นเฟสน้ำที่ได้จากการควบแน่นด้วยชุดควบแน่นต่าง ๆ ไบโอออยล์เฟสหนักและเบามีการแยกชั้นไม่รวมตัวกับไบโอออยล์เฟสน้ำ โดยไบโอออยล์เฟสหนักมีการรวมตัวบริเวณส่วนล่างของภาชนะที่ใช้เก็บ ขณะที่ไบโอออยล์เฟสเบามีการแยกชั้นลอยตัวอยู่เหนือไบโอออยล์เฟสน้ำ ไบโอออยล์เฟสน้ำมีลักษณะเหลวใสและมีน้ำที่เกิดจากการกระบวนการเป็นองค์ประกอบส่วนใหญ่มากกว่า 95% จึงส่งผลให้อินฟราเรดสเปกตรัมของไบโอออยล์เฟสน้ำมีลักษณะที่คล้ายกับน้ำ ซึ่งมีการสั่นแบบยืดของพันธะ O-H โดยมีสเปกตรัมกว้างที่ความถี่ 3300 cm⁻¹ และการสั่นแบบงอแบบกรรไกร (scissors bend) ของพันธะ H-O-H ที่ความถี่ 1635 cm⁻¹ ดังภาพประกอบ 4.24 การสั่นรูปแบบอื่นที่ตรวจพบในไบโอออยล์เฟสน้ำคือหมู่ฟังก์ชันคาร์บอนิลที่มีการสั่นแบบยืดที่ความถี่ 1696 cm⁻¹ แอลเคนหมู่ methylene/methyl ที่มีการสั่นแบบงอที่ความถี่ทับซ้อนกันในช่วง 1462 cm⁻¹ และ 1364 cm⁻¹ และช่วงการสั่นที่ความถี่ทับซ้อนกันระหว่าง 1272-1050 cm⁻¹ ที่มีการสั่นแบบงอในระนาบของพันธะ C-H การสั่นแบบยืดของพันธะ C-O และการสั่นแบบยืดของพันธะ C-O-C การสั่นรูปแบบอื่น ๆ ที่ตรวจพบในไบโอออยล์เฟสน้ำดังกล่าวแสดงให้เห็นถึงความแตกต่างระหว่างไบโอออยล์เฟสน้ำและน้ำ ซึ่งเกิดจากการเจือปนเล็กน้อยจากออกแกนิกไบโอออยล์เฟสอื่น ๆ

ตาราง 4.7 ผลของการนำตัวเร่งปฏิกิริยากลับมาใช้ใหม่ต่อองค์ประกอบของสารเคมีในไบโอออยล์

RT (min)	Compound name	Formula	Peak area (%)							
			Heavy (C ₁₀ -C ₂₀)				Oily (C ₆ -C ₁₀)			
			Re0	Re5	Re9	Re50	Re0	Re5	Re9	Re50
9.54	Benzene, 1-ethenyl-3-ethyl-	C ₁₀ H ₁₂	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.5	1.6	0.0
9.73	Benzene, 2-ethyl-1,4-dimethyl-	C ₁₀ H ₁₄	0.0	0.1	0.0	0.0	0.1	0.4	0.5	0.7
10.59	Benzene, 1,2,4,5-tetramethyl-	C ₁₀ H ₁₄	0.0	0.0	0.0	0.1	0.0	0.1	0.1	0.3
10.69	Benzene, 1,2,3,4-tetramethyl-	C ₁₀ H ₁₄	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.1	0.1	0.3
11.31	Benzene, (1-methyl-2-cyclopropen-1-yl)-	C ₁₀ H ₁₀	0.4	1.1	1.1	0.5	0.8	1.9	2.1	2.4
11.38	Benzene, 1-ethenyl-4-ethyl-	C ₁₀ H ₁₂	0.0	0.0	0.0	0.0	0.2	0.0	0.0	0.0
15.00	Benzene, pentamethyl-	C ₁₁ H ₁₆	0.0	0.0	0.1	0.0	0.0	0.0	0.0	0.1
19.32	Benzene, hexamethyl-	C ₁₂ H ₁₈	0.0	0.0	0.1	1.0	0.0	0.0	0.0	0.0
	Sum		1.3	3.3	3.1	2.2	76.4	73.3	69.5	53.8
	Polycyclic aromatic hydrocarbons									
11.63	Naphthalene, 1,2,3,4-tetrahydro-	C ₁₀ H ₁₂	0.0	0.1	0.2	0.0	0.1	0.2	0.2	0.1
12.11	Naphthalene	C ₁₀ H ₈	9.2	7.2	4.5	1.1	10.5	6.5	5.6	2.5
14.48	Naphthalene, 1,2-dihydro-3-methyl-	C ₁₁ H ₁₂	0.1	0.3	0.1	0.0	0.1	0.1	0.1	0.1
15.13	Naphthalene, 2-methyl-	C ₁₁ H ₁₀	27.1	20.1	15.1	3.6	5.5	3.5	3.9	2.7
17.71	Naphthalene, 1-ethyl-	C ₁₂ H ₁₂	2.4	2.2	2.0	0.7	0.1	0.1	0.1	0.1
17.98	Naphthalene, 1,6-dimethyl-	C ₁₂ H ₁₂	3.1	2.7	2.4	1.0	0.0	0.0	0.1	0.1
18.03	Naphthalene, 1,5-dimethyl-	C ₁₂ H ₁₂	7.6	5.6	5.2	2.2	0.4	0.3	0.3	0.3
18.35	Naphthalene, 1,8-dimethyl-	C ₁₂ H ₁₂	4.8	3.6	3.1	1.5	0.2	0.1	0.2	0.2
18.50	Naphthalene, 2-ethenyl-	C ₁₂ H ₁₀	0.3	0.1	0.1	0.4	0.0	0.0	0.0	0.0
19.12	Naphthalene, 1,4-dimethyl-	C ₁₂ H ₁₂	0.4	0.4	0.4	0.8	0.0	0.0	0.0	0.0
19.74	Acenaphthylene, 1,2-dihydro-	C ₁₂ H ₁₀	0.3	0.4	0.3	0.1	0.0	0.0	0.0	0.0
20.04	Naphthalene, 1-propyl-	C ₁₃ H ₁₄	0.1	0.1	0.2	0.1	0.0	0.0	0.0	0.0
20.23	Naphthalene, 2-(1-methylethyl)-	C ₁₃ H ₁₄	1.5	1.9	2.7	1.7	0.0	0.0	0.0	0.0
21.00	Naphthalene, 2,3,6-trimethyl-	C ₁₃ H ₁₄	1.8	2.3	2.4	2.6	0.0	0.0	0.0	0.0
21.49	Naphthalene, 1,6,7-trimethyl-	C ₁₃ H ₁₄	0.6	0.8	0.8	1.0	0.0	0.0	0.0	0.0
21.64	Phenylene	C ₁₃ H ₁₀	0.3	0.4	0.6	0.2	0.0	0.0	0.0	0.0
21.92	Fluorene	C ₁₃ H ₁₀	2.5	1.9	1.2	0.9	0.0	0.0	0.0	0.0
22.41	Naphthalene, (1-methylethyl)	C ₁₃ H ₁₂	0.1	0.2	0.2	0.1	0.0	0.0	0.0	0.0
22.49	Naphthalene, 1-(2-propenyl)-	C ₁₃ H ₁₂	0.6	0.5	0.5	0.1	0.0	0.0	0.0	0.0
24.26	Naphthalene, 1,4,5,8-tetramethyl-	C ₁₄ H ₁₆	0.1	0.1	0.1	0.2	0.0	0.0	0.0	0.0
24.57	Naphthalene, 1,2,3,4-tetramethyl-	C ₁₄ H ₁₆	0.2	0.2	0.2	0.2	0.0	0.0	0.0	0.0
24.66	Fluorene, 2-methyl-	C ₁₄ H ₁₂	1.0	0.9	0.9	0.7	0.0	0.0	0.0	0.0
24.78	Fluorene, 9-methyl-	C ₁₄ H ₁₂	0.5	0.6	0.7	0.6	0.0	0.0	0.0	0.0
25.49	Fluorene, 1-methyl-	C ₁₄ H ₁₂	0.5	0.4	0.5	0.5	0.0	0.0	0.0	0.0
26.11	Phenanthrene	C ₁₄ H ₁₀	4.6	4.0	2.3	1.1	0.0	0.0	0.0	0.0

ตาราง 4.7 ผลของการนำตัวเร่งปฏิกิริยากลับมาใช้ใหม่ต่อองค์ประกอบของสารเคมีในไบโอออยล์

RT (min)	Compound name	Formula	Peak area (%)							
			Heavy (C ₁₀ -C ₂₀)				Oily (C ₆ -C ₁₀)			
			Re0	Re5	Re9	Re50	Re0	Re5	Re9	Re50
26.87	Anthracene, 9,10-dihydro-2-methyl-	C ₁₅ H ₁₄	0.5	0.5	0.7	0.8	0.0	0.0	0.0	0.0
27.15	Fluorene, 9,9-dimethyl-	C ₁₅ H ₁₄	0.1	0.1	0.2	0.1	0.0	0.0	0.0	0.0
27.20	Azulene, 7-isopropyl-1,4-dimethyl	C ₁₅ H ₁₈	0.0	0.0	0.0	0.1	0.0	0.0	0.0	0.0
27.99	Phenanthrene, 2-methyl-	C ₁₅ H ₁₂	1.3	1.3	1.2	0.9	0.0	0.0	0.0	0.0
28.19	Phenanthrene, 3-methyl-	C ₁₅ H ₁₂	2.6	2.7	1.7	0.7	0.0	0.0	0.0	0.0
28.35	Anthracene, 9-methyl-	C ₁₅ H ₁₂	2.3	1.3	1.1	0.5	0.0	0.0	0.0	0.0
28.60	Acenaphthylene, 1,2,5,6-tetramethyl-	C ₁₆ H ₁₆	0.1	0.1	0.1	0.2	0.0	0.0	0.0	0.0
29.01	Naphthalene, 2-phenyl-	C ₁₆ H ₁₂	0.4	0.2	0.1	0.1	0.0	0.0	0.0	0.0
29.32	Phenanthrene, 4,5-dimethyl-	C ₁₆ H ₁₄	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
29.50	Phenanthrene, 2-ethyl-	C ₁₆ H ₁₄	0.0	0.0	0.0	0.1	0.0	0.0	0.0	0.0
29.62	Phenanthrene, 2,5-dimethyl-	C ₁₆ H ₁₄	0.5	0.4	0.5	0.3	0.0	0.0	0.0	0.0
29.91	Phenanthrene, 1,7-dimethyl-	C ₁₆ H ₁₄	1.4	1.2	0.9	0.5	0.0	0.0	0.0	0.0
30.00	Pyrene, 4,5,9,10-tetrahydro-	C ₁₆ H ₁₄	0.8	0.8	0.7	0.5	0.0	0.0	0.0	0.0
30.23	Anthracene, 9-ethenyl-	C ₁₆ H ₁₂	0.5	0.6	0.5	0.1	0.0	0.0	0.0	0.0
30.55	Phenanthrene, 2,3-dimethyl-	C ₁₆ H ₁₄	0.1	0.2	0.1	0.1	0.0	0.0	0.0	0.0
30.75	Anthracene, 2-ethyl-	C ₁₆ H ₁₄	0.1	0.1	0.0	0.1	0.0	0.0	0.0	0.0
30.88	Fluoranthene	C ₁₆ H ₁₀	0.8	0.7	0.5	0.3	0.0	0.0	0.0	0.0
31.48	Phenanthrene, 2,3,5-trimethyl-	C ₁₇ H ₁₆	0.3	0.3	0.3	0.3	0.0	0.0	0.0	0.0
32.03	Pyrene, 1-methyl-	C ₁₇ H ₁₂	1.0	1.2	1.0	0.9	0.0	0.0	0.0	0.0
32.44	Triphenylene, 1,2,3,4-tetrahydro-	C ₁₈ H ₁₆	0.1	0.1	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
32.79	Benzanthrene	C ₁₇ H ₁₂	0.0	0.7	0.7	0.3	0.0	0.0	0.0	0.0
33.43	Naphthalene, 1-methyl-4-(4-methylphenyl)-	C ₁₈ H ₁₆	0.1	0.1	0.1	0.1	0.0	0.0	0.0	0.0
33.47	Naphthalene, 5,12-dihydro-	C ₁₈ H ₁₄	0.1	0.3	0.3	0.2	0.0	0.0	0.0	0.0
33.69	Pyrene, 1,3-dimethyl-	C ₁₈ H ₁₄	0.6	0.9	0.6	0.6	0.0	0.0	0.0	0.0
33.89	o-Terphenyl	C ₁₈ H ₁₄	0.7	0.9	0.7	0.3	0.0	0.0	0.0	0.0
34.70	7,12-Dihydro-2-methylbenz[a]anthracene	C ₁₉ H ₁₆	0.0	0.4	0.3	0.5	0.0	0.0	0.0	0.0
34.81	Chrysene	C ₁₈ H ₁₂	0.4	0.5	0.4	0.1	0.0	0.0	0.0	0.0
34.89	Triphenylene	C ₁₈ H ₁₂	0.2	0.4	0.3	0.2	0.0	0.0	0.0	0.0
35.14	Benz[a]anthracene	C ₁₈ H ₁₂	0.4	0.5	0.3	0.1	0.0	0.0	0.0	0.0
36.10	Benz[a]anthracene, 7-methyl-	C ₁₉ H ₁₄	0.3	0.4	0.3	0.2	0.0	0.0	0.0	0.0
36.19	Chrysene, 1-methyl-	C ₁₉ H ₁₄	0.1	0.3	0.1	0.1	0.0	0.0	0.0	0.0
36.29	9H-Cyclopenta[a]pyrene	C ₁₉ H ₁₂	0.5	0.7	0.3	0.5	0.0	0.0	0.0	0.0
37.18	Benz(a)anthracene, 4,7-dimethyl-	C ₂₀ H ₁₆	0.1	0.1	0.1	0.2	0.0	0.0	0.0	0.0
37.50	Benz(a)anthracene, 8,12-dimethyl-	C ₂₀ H ₁₆	0.0	0.0	0.0	0.1	0.0	0.0	0.0	0.0

ตาราง 4.7 ผลของการนำตัวเร่งปฏิกิริยากลับมาใช้ใหม่ต่อองค์ประกอบของสารเคมีในไบโอออยล์

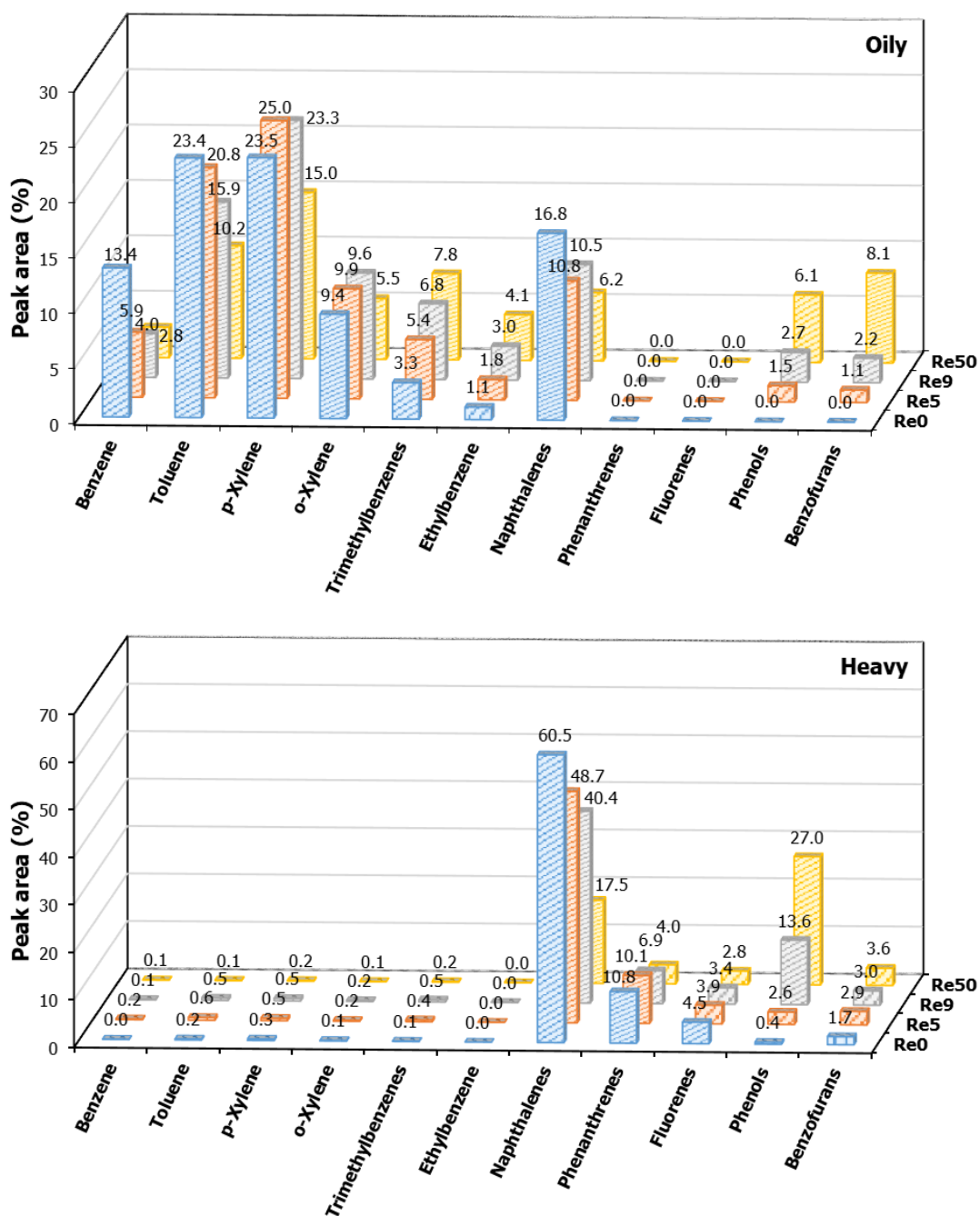
RT (min)	Compound name	Formula	Peak area (%)							
			Heavy (C ₁₀ -C ₂₀)				Oily (C ₆ -C ₁₀)			
			Re0	Re5	Re9	Re50	Re0	Re5	Re9	Re50
37.85	Benzo(a)pyrene, 7,8-dihydro-	C ₂₀ H ₁₄	0.2	0.3	0.3	0.3	0.0	0.0	0.0	0.0
38.26	1,12-Benzoperylene	C ₂₂ H ₁₂	0.1	0.1	0.0	0.1	0.0	0.0	0.0	0.0
38.36	Benzo[k]fluoranthene	C ₂₀ H ₁₂	0.1	0.2	0.1	0.1	0.0	0.0	0.0	0.0
38.75	Perylene	C ₂₀ H ₁₂	0.1	0.1	0.1	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
39.58	Benz[e]acephenanthrylene	C ₂₀ H ₁₂	0.5	0.7	0.5	0.2	0.0	0.0	0.0	0.0
	Sum		86.7	76.6	61.8	32.3	16.8	10.8	10.5	6.2
	Other hydrocarbon compounds									
4.89	Cyclooctatetraene	C ₈ H ₈	0.0	0.0	0.0	0.0	0.2	1.0	0.9	0.9
8.27	Indan	C ₉ H ₁₀	0.1	0.3	0.4	0.2	1.5	3.8	4.7	2.4
9.50	1H-Indene, 2-methyl-	C ₁₀ H ₁₀	0.0	0.0	0.0	0.0	0.1	0.1	0.0	2.4
9.67	Indan, 1-methyl-	C ₁₀ H ₁₂	0.0	0.2	0.0	0.0	0.1	0.4	0.6	0.6
11.01	1H-Indene, 2,3-dihydro-5-methyl-	C ₁₀ H ₁₂	0.1	0.4	0.6	0.1	0.4	1.1	1.8	1.4
12.36	Indan, 4,7-dimethyl-	C ₁₁ H ₁₄	0.0	0.1	0.3	0.2	0.1	0.1	0.3	0.4
12.48	1H-Indene, 2,3-dihydro-1,6-dimethyl-	C ₁₁ H ₁₄	0.0	0.1	0.2	0.2	0.0	0.1	0.3	0.4
13.67	1H-Indene, 2-ethyl-2,3-dihydro-	C ₁₁ H ₁₄	0.0	0.1	0.1	0.4	0.0	0.0	0.1	0.0
14.22	1H-Indene, 1,3-dimethyl-	C ₁₁ H ₁₂	0.4	0.8	1.1	1.7	0.0	0.2	0.4	0.8
16.18	Indan, 4,5,7-trimethyl-	C ₁₂ H ₁₆	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
17.14	1H-Indene, 1,2,3-trimethyl-	C ₁₂ H ₁₄	0.0	0.1	0.1	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
17.28	Biphenyl	C ₁₂ H ₁₀	0.2	0.1	0.1	0.2	0.0	0.0	0.0	0.0
17.38	1H-Indene, 1,1,3-trimethyl-	C ₁₂ H ₁₄	0.0	0.1	0.2	0.3	0.0	0.0	0.0	0.0
17.86	1H-Indene, 2,3-dihydro-1,1,5,6-tetramethyl-	C ₁₃ H ₁₈	0.1	0.1	0.1	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
20.12	Biphenyl, 4-methyl-	C ₁₃ H ₁₂	0.1	0.1	0.1	0.1	0.0	0.0	0.0	0.0
22.67	Biphenyl, 2-methyl-	C ₁₃ H ₁₂	1.2	1.1	1.1	0.8	0.0	0.0	0.0	0.0
23.68	Biphenyl, 2,3'-dimethyl-	C ₁₄ H ₁₄	0.1	0.1	0.3	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
23.80	Biphenyl, 2,2'-dimethyl-	C ₁₄ H ₁₄	0.2	0.2	0.4	0.4	0.0	0.0	0.0	0.0
25.22	Biphenyl, 2,4'-dimethyl-	C ₁₄ H ₁₄	0.6	0.8	0.7	0.3	0.0	0.0	0.0	0.0
27.66	Biphenyl, 2,4,6-trimethyl-	C ₁₅ H ₁₆	0.2	0.1	0.1	0.2	0.0	0.0	0.0	0.0
	Sum		3.3	4.7	5.6	5.0	2.4	6.9	9.0	9.3
	Oxygenated compounds									
2.03	Ethanol	C ₂ H ₆ O	0.0	0.1	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.1
7.08	Phenol	C ₆ H ₆ O	0.0	0.5	2.5	3.4	0.0	1.0	1.4	1.9
7.22	Benzofuran	C ₈ H ₆ O	0.0	0.1	0.0	0.1	0.0	0.6	1.0	2.0
8.92	Phenol, 2-methyl-	C ₇ H ₈ O	0.0	0.4	2.2	3.9	0.0	0.5	1.3	3.2
9.50	Phenol, 3-methyl-	C ₇ H ₈ O	0.0	0.8	5.3	8.7	0.0	0.0	0.0	0.0
9.91	Benzofuran, 7-methyl-	C ₉ H ₈ O	0.0	0.2	0.1	0.3	0.0	0.3	0.4	1.5

ตาราง 4.7 ผลของการนำตัวเร่งปฏิกิริยากลับมาใช้ใหม่ต่อองค์ประกอบของสารเคมีในไบโอออยล์

RT (min)	Compound name	Formula	Peak area (%)							
			Heavy (C ₁₀ -C ₂₀)				Oily (C ₆ -C ₁₀)			
			Re0	Re5	Re9	Re50	Re0	Re5	Re9	Re50
10.13	Phenol, 2,5-dimethyl-	C ₈ H ₁₀ O	0.0	0.0	0.1	0.4	0.0	0.0	0.0	0.0
10.18	Benzofuran, 2-methyl-	C ₉ H ₈ O	0.0	0.1	0.3	0.5	0.0	0.2	0.7	3.0
11.20	Phenol, 2-ethyl-	C ₈ H ₁₀ O	0.0	0.0	0.0	0.3	0.0	0.0	0.0	0.0
11.41	Phenol, 2,4-dimethyl-	C ₈ H ₁₀ O	0.0	0.0	0.6	1.8	0.0	0.0	0.0	0.0
11.46	Phenol, 2,6-dimethyl-	C ₈ H ₁₀ O	0.3	0.7	1.3	3.8	0.0	0.0	0.0	0.0
12.02	Phenol, 3,5-dimethyl-	C ₈ H ₁₀ O	0.0	0.0	0.4	1.9	0.0	0.0	0.0	0.2
12.19	Phenol, 2,3-dimethyl-	C ₈ H ₁₀ O	0.0	0.0	0.6	1.3	0.0	0.0	0.0	0.5
12.65	1-Methyl-1,2,3,4-tetrahydronaphthalen-1-ol	C ₁₁ H ₁₄ O	0.0	0.0	0.4	1.1	0.0	0.0	0.1	0.2
12.80	1,5-Dihydroxy-1,2,3,4-tetrahydronaphthalene	C ₁₀ H ₁₂ O ₂	0.0	0.1	0.2	0.7	0.0	0.0	0.1	0.7
12.93	Benzofuran, 4,7-dimethyl-	C ₁₀ H ₁₀ O	0.0	0.2	0.4	1.1	0.0	0.0	0.2	1.4
13.27	Benzofuran, 2,3-dimethyl-	C ₁₀ H ₁₀ O	0.0	0.0	0.1	0.2	0.0	0.0	0.0	0.2
13.52	Phenol, 2,3,6-trimethyl-	C ₉ H ₁₂ O	0.0	0.0	0.1	0.5	0.0	0.0	0.0	0.2
14.66	Phenol, 2,4,5-trimethyl-	C ₉ H ₁₂ O	0.0	0.0	0.1	0.0	0.0	0.0	0.0	0.1
14.75	Phenol, 2,3,5-trimethyl-	C ₉ H ₁₂ O	0.0	0.0	0.1	1.0	0.0	0.0	0.0	0.0
16.39	Naphthalene, 1,2-dihydro-7-methoxy-	C ₁₁ H ₁₂ O	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
20.49	1-Naphthalenol	C ₁₀ H ₈ O	0.0	0.0	0.7	0.4	0.0	0.0	0.0	0.0
20.55	Dibenzofuran	C ₁₂ H ₈ O	0.6	0.8	0.9	0.7	0.0	0.0	0.0	0.0
20.70	2-Naphthalenol	C ₁₀ H ₈ O	0.0	0.2	0.0	1.0	0.0	0.0	0.0	0.0
21.55	1-Naphthalenol, 2-methyl-	C ₁₁ H ₁₀ O	0.0	0.1	1.0	1.5	0.0	0.0	0.0	0.0
23.32	Dibenzofuran, 4-methyl-	C ₁₃ H ₁₀ O	0.5	0.6	0.6	0.3	0.0	0.0	0.0	0.0
23.53	Xanthene	C ₁₃ H ₁₀ O	0.2	0.5	0.7	0.7	0.0	0.0	0.0	0.0
23.93	Biphenyl-4-carboxaldehyde	C ₁₃ H ₁₀ O	0.0	0.0	0.0	0.1	0.0	0.0	0.0	0.0
24.03	1-Naphthol, 6,7-dimethyl-	C ₁₂ H ₁₂ O	0.0	0.0	0.0	0.7	0.0	0.0	0.0	0.0
25.85	Phenol, 3-(2-phenylethenyl)-	C ₁₄ H ₁₂ O	0.1	0.2	0.2	0.1	0.0	0.0	0.0	0.0
26.59	4-Phenanthrenol, 1,2,3,4-tetrahydro-4-methyl-	C ₁₅ H ₁₆ O	0.1	0.1	0.2	0.2	0.0	0.0	0.0	0.0
31.42	Benzonaphthofuran	C ₁₆ H ₁₀ O	0.7	0.9	0.7	0.4	0.0	0.0	0.0	0.0
32.31	2,3-Benzofluorene	C ₁₇ H ₁₂	1.2	1.4	0.9	0.5	0.0	0.0	0.0	0.0
33.07	2H-phenanthro[9,10-b]pyran	C ₁₇ H ₁₂ O	0.1	0.4	0.4	0.3	0.0	0.0	0.0	0.0
35.44	Naphtho(2,1,8,7-klmn)xanthene	C ₁₈ H ₁₀ O	0.1	0.2	0.1	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
	Sum		3.8	8.5	21.3	37.9	0.1	2.7	5.1	15.1
	Identified peak area (%)		95.1	93.1	91.9	77.5	95.7	93.7	94.1	84.4
	Unidentified peak area (%)		4.9	6.9	8.1	22.5	4.3	6.3	5.9	15.6

ผลการวิเคราะห์ไบโอออยล์ทั้งสองเฟสด้วยเครื่อง GC/MS พบว่าสารเคมีที่มีความเข้มข้นหรือพื้นที่ใต้กราฟส่วนใหญ่ดังภาพประกอบ 4.25 สามารถจำแนกได้เป็น 3 ส่วน ได้แก่ สารประกอบ MAHs ที่ประกอบด้วย benzene toluene p-xylene o-xylene trimethylbenzenes และ ethylbenzene สารประกอบ PAHs ที่ประกอบด้วย naphthalenes phenanthrenes และ fluorenes ส่วนสุดท้ายคือสารประกอบออกซิเจนส่วนใหญ่ที่ประกอบด้วย phenols และ benzofurans ความเข้มข้นของกลุ่มสารประกอบหลัก ๆ เช่น trimethylbenzenes naphthalenes phenanthrenes fluorenes phenols และ benzofurans คำนวณจากผลรวมพื้นที่ใต้กราฟของสารประกอบที่มีลักษณะเดียวกัน ตัวอย่างเช่น พื้นที่ใต้กราฟของสารประกอบ trimethylbenzenes คือผลรวมพื้นที่ใต้กราฟของสารประกอบ benzene, 1,2,3-trimethyl- และ benzene, 1,2,4-trimethyl- เป็นต้น





ภาพประกอบ 4.25 องค์ประกอบหลักทางเคมีในไบโอออยล์จากผลของการนำตัวเร่งปฏิกิริยากลับมาใช้ใหม่

การทดลองนำตัวเร่งปฏิกิริยากลับมาใช้ใหม่ส่งผลให้ความเข้มข้นของสารประกอบทางเคมีในไบโอออยล์เฟสเบาเปลี่ยนแปลง โดยมีความเข้มข้นที่แตกต่างกันแสดงดังภาพประกอบ 4.25 การทดลองนำตัวเร่งปฏิกิริยากลับมาใช้ใหม่ส่งผลให้ความเข้มข้นของสารประกอบ benzene

toluene และ naphthalenes มีแนวโน้มลดลง แอโรแมติกไฮโดรคาร์บอนส่วนใหญ่มีความเข้มข้นลดลงจากการนำตัวเร่งปฏิกิริยากลับมาใช้ใหม่เกิดจากประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ลดลง [18] เนื่องจากการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา ZSM-5 ใหม่ส่งผลให้ค่าการเลือกเกิดของแอโรแมติกไฮโดรคาร์บอนมีสูง และการนำตัวเร่งปฏิกิริยากลับมาใช้ใหม่ทำให้ค่าการเลือกเกิดของสารประกอบออกซิเจนอย่าง phenols มีสูงเช่นกัน [167] จึงส่งผลให้ phenols และ benzofurans มีความเข้มข้นที่สูงขึ้นเมื่อนำตัวเร่งปฏิกิริยากลับมาใช้ใหม่มากขึ้น การทดลองนำตัวเร่งปฏิกิริยากลับมาใช้ใหม่จากการทดลอง Re0-Re9 ส่งผลให้ความเข้มข้นของ p-xylene และ o-xylene เปลี่ยนแปลงเล็กน้อย แต่การใช้งานตัวเร่งปฏิกิริยาเก่าจากการทดลอง Re50 ส่งผลให้ความเข้มข้นของสารประกอบดังกล่าวลดลง แสดงให้เห็นว่าการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาใหม่ไม่ส่งผลต่อความเข้มข้นของ p-xylene และ o-xylene ในไบโอออยล์เฟสเบา ความเข้มข้นของ trimethylbenzenes และ ethylbenzene ที่มีแนวโน้มสูงขึ้นเมื่อนำตัวเร่งปฏิกิริยากลับมาใช้ใหม่ อาจเกิดจากปฏิกิริยา alkylation ภายในตัวเร่งปฏิกิริยา ZSM-5 ที่สามารถแปลงสภาพ benzene ให้กลายเป็น ethylbenzene และ trimethylbenzenes มากขึ้น [168] และอาจส่งผลให้ความเข้มข้นของ benzene ลดลง

สารประกอบแอโรแมติกไฮโดรคาร์บอนในกระบวนการไพโรไลซิสแบบเร็วโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา ZSM-5 เกิดขึ้นได้จากปฏิกิริยาหลายรูปแบบเช่นปฏิกิริยา aromatization ที่ก่อตัวจากกลุ่มสารประกอบไฮโดรคาร์บอนอย่าง aliphatic และ olefinic หรือการดีออกซิเจนเนชันของสารประกอบฟีนอลิก นอกจากนี้ยังสามารถเกิดจากสารประกอบ furfural และ furan ที่เป็นผลิตภัณฑ์ตัวกลางสำคัญที่เกิดโดยการไพโรไลซิสแบบเร็วโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาจากกลูโคสและเซลลูโลส [144, 169] การไพโรไลซิสชีวมวลแบบเร็วโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา ZSM-5 สามารถแปลงสภาพ furan เป็นผลิตภัณฑ์หลักที่ประกอบด้วย CO CO₂ allene C₂-C₆ olefins benzene toluene styrene benzofuran indene และ naphthalene [168] การใช้ furfural เป็นแบบจำลองของ cellulose แสดงให้เห็นว่า furfural สามารถแปลงสภาพเป็นเชื้อเพลิงแก๊สไลน์ด้วยกระบวนการไพโรไลซิสแบบเร็วโดยใช้ ZSM-5 เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา โดยการแปลงสภาพในขั้นแรกเกิดปฏิกิริยา decarbonylation ซึ่งเปลี่ยน furfural ให้อยู่ในรูปของ furan หลังจากนั้นจึงแปลงสภาพเป็นสารตัวกลางอย่าง cyclohexene และ 3,4-dimethyl benzaldehyde โดยที่สารตัวกลางเหล่านี้พร้อมสำหรับการเปลี่ยนแปลงเป็นแอโรแมติกไฮโดรคาร์บอน ได้แก่ โอลิฟินเบา และ carbon oxides [170] สารประกอบแอโรแมติกไฮโดรคาร์บอนเป็นผลิตภัณฑ์ที่ต้องการอย่างมากเนื่องจากมีค่าออกเทนสูง ซึ่งสามารถใช้ในน้ำมันเบนซินเพื่อเพิ่มค่าออกเทน และยังสามารถใช้เป็นสารตั้งต้นในการผลิตสารเคมีและโพลิเมอร์ที่มีมูลค่าสูง [125] นอกจากนี้ ผลิตภัณฑ์รองจากกระบวนการอีกส่วนหนึ่งอย่างโอลิฟินเบาสามารถใช้เป็นวัตถุดิบพื้นฐานในอุตสาหกรรมปิโตรเคมีและสามารถใช้ผลิต

polyethylene polypropylene acrylonitrile epoxyethane และเคมีอินทรีย์อื่น ๆ ได้ [171, 172]

องค์ประกอบหลักทางเคมีในไบโอออยล์เฟสหนักแสดงดังภาพประกอบ 4.25 ไบโอออยล์เฟสหนักที่ผลิตได้จากการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา ZSM-5 ส่วนใหญ่ประกอบด้วย PAHs ได้แก่ naphthalenes phenanthrenes และ fluorenes สารประกอบ phenanthrenes และ fluorenes สามารถตรวจพบได้ในไบโอออยล์เฟสหนัก เนื่องจากเป็นสารประกอบ PAHs ขนาดใหญ่ที่มีองค์ประกอบหนักกว่าสารประกอบในไบโอออยล์เฟสเบา [64] การนำตัวเร่งปฏิกิริยากลับมาใช้ใหม่ส่งผลให้ความเข้มข้นของสารประกอบ phenanthrenes ลดลงเล็กน้อย แต่ไม่ส่งผลให้สารประกอบ fluorenes เปลี่ยนแปลง สารประกอบ naphthalenes คือสารประกอบส่วนใหญ่ที่พบในไบโอออยล์เฟสหนัก และสามารถพบได้ในไบโอออยล์เฟสเบาบางส่วน การนำตัวเร่งปฏิกิริยากลับมาใช้ใหม่ส่งผลให้ความเข้มข้นของสารประกอบ PAHs มีแนวโน้มลดลงเนื่องจากการเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา กลไกการเกิดปฏิกิริยาที่เป็นไปได้สำหรับสารประกอบ PAHs ที่ตรวจพบในไบโอออยล์ คือการที่สารประกอบออกซิเจนในปฏิกิริยา CFP อย่าง acid alcohols ketones และ aldehydes เป็นสารตัวกลางสำหรับการเกิดแอโรแมติกไฮโดรคาร์บอน [173, 174] สารตัวกลางบางส่วนถูกแปลงสภาพเป็น MAHs ภายในรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยา ZSM-5 ด้วยปฏิกิริยา oligomerization decarboxylation decarbonylation และ dehydration อย่างไรก็ตาม สารตัวกลางนี้ยังสามารถแปลงสภาพเป็นแอโรแมติกไฮโดรคาร์บอนรูปแบบอื่นอย่าง PAHs ได้จากปฏิกิริยา alkylation และ isomerization รวมถึง PAHs ยังสามารถก่อตัวขึ้นได้จากการทำปฏิกิริยาระหว่าง MAHs กับสารประกอบออกซิเจนอื่น ๆ [127, 175]

การใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาในกระบวนการไพโรไลซิสแบบเร็วทำให้ไฮโดรไลซิสบางส่วนเกิดสารประกอบ furans ซึ่งมาจากปฏิกิริยาดูดอกซิเจนขั้นของอนุพันธ์ anhydrosugars ที่เกิดจากเซลลูโลส และอีกส่วนหนึ่งเกิดจากปฏิกิริยาดูดอกซิเจนขั้นของเฮมิเซลลูโลส [134] สารประกอบ furans เป็นวัตถุที่สำคัญอย่างหนึ่งในการแตกตัวกลายเป็นโมเลกุลไฮโดรคาร์บอนขนาดเล็ก ซึ่งสามารถก่อตัวจากปฏิกิริยา oligomerization กลายเป็นแอโรแมติกไฮโดรคาร์บอน โอลิฟินเบาและ benzofurans ได้ [168] การนำตัวเร่งปฏิกิริยากลับมาใช้ใหม่ส่งผลให้ความเข้มข้นของสารประกอบ benzofurans ในไบโอออยล์เฟสเบาเพิ่มขึ้นและเปลี่ยนแปลงเพียงเล็กน้อยในไบโอออยล์เฟสหนัก ไฮโดรไลซิสอีกส่วนหนึ่งจากการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาประกอบด้วยอนุพันธ์ของ phenols ที่มาจากลิกนิน ซึ่งสามารถแปลงสภาพเป็นแอโรแมติกไฮโดรคาร์บอนได้ด้วยปฏิกิริยาดูดอกซิเจนขั้นจากตัวเร่งปฏิกิริยา แต่กระนั้นกระบวนการแตกตัวดังกล่าวยังส่งผลให้สารประกอบ phenols แปลงสภาพเป็นได้แก่ได้เช่นกัน [176] เมื่อพิจารณาแนวโน้มความเข้มข้นของสารประกอบ benzofurans และ phenols ในไบโอออยล์ร่วมกับปริมาณผลได้ของโค้ก+ถ่านชาร์ที่เปลี่ยนแปลงเพียงเล็กน้อยแล้ว

แสดงให้เห็นว่าความเข้มข้นของแอโรแมติกไฮโดรคาร์บอนที่ลดลง เกิดจากปฏิกิริยา deoxygenation และ aromatization ของตัวเร่งปฏิกิริยามีความรุนแรงที่ลดลง อย่างไรก็ตาม สารประกอบออกซิเจนอย่าง phenols ที่มีอยู่ในไบโอออยล์เฟสหนักมีความเข้มข้นมากกว่าไบโอออยล์เฟสเบาเป็นสาเหตุหนึ่งที่ส่งผลให้ปริมาณออกซิเจนในไบโอออยล์เฟสหนักมีสูงกว่า ซึ่งสอดคล้องกับผลการวิเคราะห์องค์ประกอบธาตุในไบโอออยล์

การเพิ่มจำนวนครั้งของการนำตัวเร่งปฏิกิริยากลับมาใช้ใหม่ส่งผลให้ปริมาณออกซิเจนในไบโอออยล์มีสูงขึ้น ซึ่งสอดคล้องกับความเข้มข้นของสารประกอบ phenols และ benzofurans ที่เพิ่มขึ้น แสดงว่าปริมาณออกซิเจนในไบโอออยล์ที่เพิ่มขึ้น มีสาเหตุส่วนหนึ่งมาจากการความเข้มข้นของสารประกอบดังกล่าว อีกทั้ง ปริมาณออกซิเจนในไบโอออยล์ที่เพิ่มขึ้นยังสอดคล้องกับผลการวิเคราะห์ FTIR โดยการนำตัวเร่งปฏิกิริยากลับมาใช้ใหม่ส่งผลให้ค่าดูดกลืนแสงของหมู่ฟังก์ชันไฮดรอกซิลที่เกิดจากสารประกอบ phenols เพิ่มขึ้น และยังสามารถระบุได้ว่าการสั่นที่มีความถี่ทับซ้อนกันที่มีแนวโน้มของค่าดูดกลืนแสงที่เพิ่มขึ้นนั้น ส่วนหนึ่งคือการสั่นแบบยืด (stretching) ของพันธะ C-O-C ที่เกิดจากสารประกอบ benzofurans

4.4.4 สมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยา

ผลการทดลองในส่วนนี้ได้มีการนำตัวเร่งปฏิกิริยา ZSM-5 จากการทดลองมาวิเคราะห์สมบัติ โดยตัวเร่งปฏิกิริยาก่อนการทดลองมีลักษณะเป็นแท่งทรงกระบอกที่มีสีขาว และตัวเร่งปฏิกิริยาหลังการทดลองมีลักษณะเป็นแท่งทรงกระบอกซึ่งมีสีดำที่เกิดจากการก่อตัวของโค้กจากการเร่งปฏิกิริยาดังภาพประกอบ 4.26 ตัวเร่งปฏิกิริยาใหม่จากการทดลอง Re0 Re5 และ Re9 รวมถึงตัวเร่งปฏิกิริยาเก่าจากการทดลอง Re50 ทั้งก่อนและหลังการทดลอง มีการวิเคราะห์สมบัติต่าง ๆ ของตัวเร่งปฏิกิริยา ได้แก่ พื้นที่ผิวและปริมาตรรูพรุน สัณฐานวิทยา และ X-ray diffraction เพื่อศึกษาผลกระทบจากการนำตัวเร่งปฏิกิริยากลับมาใช้ใหม่ในกระบวนการไพโรไลซิสแบบเร็ว โดยมีรายละเอียดดังต่อไปนี้

พหุบัน ปณฺ สกิต ชีเว



ภาพประกอบ 4.26 ตัวเร่งปฏิกิริยา ZSM-5 (ก) ก่อนและ (ข) หลังการทดลอง

4.4.4.1 ผลการวิเคราะห์พื้นที่ผิวและปริมาตรรูพรุน

ตัวเร่งปฏิกิริยาใหม่ (Re0 Re5 และ Re9) และตัวเร่งปฏิกิริยาเก่า (Re50) ทั้งก่อนและหลังการทดลอง มีผลการวิเคราะห์พื้นที่ผิว (surface area) และปริมาตรรูพรุน (pore volume) ดังตาราง 4.8 การวิเคราะห์และเปรียบเทียบพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านการใช้งานและฟื้นฟูมาแล้ว กับตัวเร่งปฏิกิริยาที่ยังไม่ผ่านการใช้งาน (Re0) พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาจากการทดลอง Re5 มีพื้นที่ผิวที่ลดลง 2.3% และลดลงถึง 6.4% จากการทดลอง Re9 ขณะที่ตัวเร่งปฏิกิริยาเก่าก่อนการใช้งานจากการทดลอง Re50 มีพื้นที่ผิวที่ลดลงถึง 14.8% เมื่อเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาที่ยังไม่ผ่านการใช้งาน (Re0) แนวโน้มของพื้นที่ผิวที่ลดลงดังกล่าว เกิดจากการฟื้นฟูตัวเร่งปฏิกิริยาอย่างต่อเนื่องที่ส่งผลให้ตัวเร่งปฏิกิริยาเกิดการสูญเสียพื้นที่ผิวอย่างมีนัยสำคัญ [177] เนื่องจากการสะสมอย่างถาวรของโค้กหรือเถ้าบนตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาเกิดการเสื่อมสภาพบางส่วน [65] ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ยังไม่ผ่านการใช้งานของการทดลอง Re0 มีปริมาตรรูพรุน $84.9 \text{ mm}^3/\text{g}$ แต่การทดลองฟื้นฟูตัวเร่งปฏิกิริยาแล้วนำกลับมาใช้ใหม่ส่งผลให้ปริมาตรรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยามีแนวโน้มลดลงโดยมีค่าต่ำสุด $57.2 \text{ mm}^3/\text{g}$ ของการทดลอง Re50 ตัวเร่งปฏิกิริยาก่อนการใช้งานจากการทดลอง Re9 มีปริมาตรรูพรุน $71.8 \text{ mm}^3/\text{g}$ ซึ่งสูงกว่าการทดลอง Re5 ที่มีปริมาตรรูพรุน $69.0 \text{ mm}^3/\text{g}$ ซึ่งเกิดจาก mild steaming จากปฏิกิริยาออกซิเดชันของ H ในโค้กเพื่อสร้าง H_2O ซึ่งส่งผลให้เกิดการสร้าง mesoporosity เพิ่มเติม [177, 178] พื้นที่ผิวและปริมาตรรูพรุนที่มีแนวโน้มลดลงจากการนำตัวเร่งปฏิกิริยากลับมาใช้ใหม่มีสาเหตุหลักมาจากความเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งส่งผลให้โอกาสของการแปลงสภาพเป็นแอโรแมติกไฮโดรคาร์บอนจากไอโฟโรไลซิสมีลดลง [127] อีกทั้งยังส่งผลต่อความสามารถในการจัดสารประกอบออกซิเจน เนื่องจากพื้นที่ผิวและรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นบริเวณหลักที่เกิดปฏิกิริยาการแตกตัวของสารประกอบออกซิเจน [179, 180] อย่างไรก็ตาม

ตาม การนำตัวเร่งปฏิกิริยากลับมาใช้ใหม่ไม่ส่งผลให้พื้นที่ผิวภายนอกของตัวเร่งปฏิกิริยาก่อนการทดลองเปลี่ยนแปลงทั้งตัวเร่งปฏิกิริยาใหม่และเก่าที่ผ่านการใช้งานมากกว่า 50 ครั้ง

ตาราง 4.8 สมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยา ZSM-5 ก่อนและหลังการทดลอง

ZSM-5 properties	Before experimental				After experimental			
	Re0	Re5	Re9	Re50	Re0	Re5	Re9	Re50
Surface area (m²/g)								
BET surface area	300.2	293.3	280.8	255.8	180.7	201.3	218.0	217.0
t-Plot micropore area	168.1	156.5	143.5	119.5	118.0	110.6	123.5	120.4
t-Plot external surface area	132.1	136.8	137.3	136.3	62.7	90.7	94.5	96.6
Pore volume (mm³/g)								
t-Plot micropore volume	84.9	69.0	71.8	57.2	59.9	55.7	61.5	58.4

พื้นที่ผิวและปริมาตรรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยาก่อนและหลังการทดลองมีค่าไม่เท่ากัน การลดลงของสมบัติดังกล่าวหลังการใช้งานตัวเร่งปฏิกิริยาแสดงถึงการเกิดโค้กภายในอนุภาคตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งส่วนใหญ่เกิดขึ้นนอกรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยา [75] การวิเคราะห์พื้นที่ผิวและปริมาตรรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยาก่อนและหลังการทดลองที่ผ่านมา สามารถนำผลที่ได้มาคำนวณเป็นสัดส่วนที่ลดลง (reduction) ของพื้นที่ผิวและการทดลองจากสมการ:

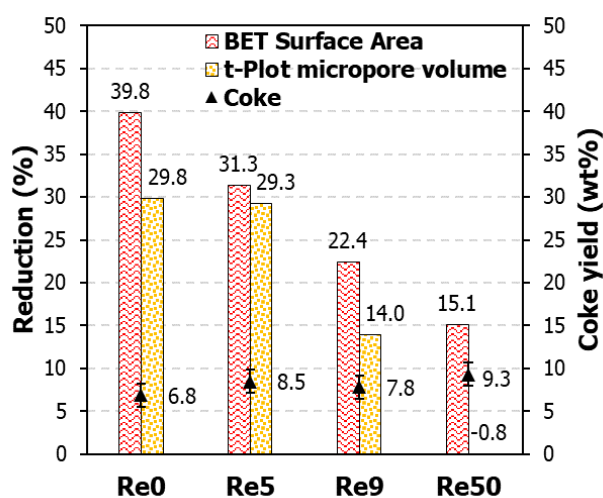
สัดส่วนที่ลดลงของพื้นที่ผิว (%) = $100 \times (\text{พื้นที่ผิวก่อนการใช้งาน} - \text{พื้นที่ผิวหลังการใช้งาน}) / \text{พื้นที่ผิวก่อนการใช้งาน}$

สัดส่วนที่ลดลงของปริมาตรรูพรุนในแต่ละการทดลองสามารถคำนวณได้จากสมการ:

สัดส่วนที่ลดลงของปริมาตรรูพรุน (%) = $100 \times (\text{ปริมาตรรูพรุนก่อนการใช้งาน} - \text{ปริมาตรรูพรุนหลังการใช้งาน}) / \text{ปริมาตรรูพรุนก่อนการใช้งาน}$

สัดส่วนที่ลดลงของพื้นที่ผิวและปริมาตรรูพรุนจากผลของการนำตัวเร่งปฏิกิริยากลับมาใช้ใหม่แสดงดังภาพประกอบ 4.27 การใช้งานตัวเร่งปฏิกิริยาในครั้งแรกของการทดลอง Re0 มีสัดส่วนที่ลดลงของพื้นที่ผิว 39.8% แต่การนำตัวเร่งปฏิกิริยากลับมาใช้ใหม่ ส่งผลให้ค่าสัดส่วนที่ลดลงของพื้นที่ผิวมีแนวโน้มลดลงต่ำสุดเหลือ 15.1% จากการทดลอง Re50 เนื่องจากความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาบนพื้นผิวมีลดลงตามจำนวนครั้งของการนำกลับมาใช้ใหม่ การเร่งปฏิกิริยาไอโฟโรไลซิสที่มีปฏิกิริยาการแตกตัวของออกซิเจนและการแปลงสภาพเป็นแอโรแมติกไฮโดรคาร์บอนส่วนหนึ่งเกิดขึ้นภายในรูพรุนและก่อให้เกิดโค้กสะสมภายใน การวิเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาหลังการทดลองพบว่าค่าสัดส่วนที่ลดลงของปริมาตรรูพรุนจากการนำตัวเร่งปฏิกิริยากลับมาใช้ใหม่มีแนวโน้มลดลงจาก 29.8% เป็น 14.0% เนื่องจากความสามารถของการเร่งปฏิกิริยาที่ลดลงทำให้ปริมาตรรูพรุนก่อนการทดลองมี

แนวโน้มลดลง ส่งผลให้ออกาสในการเร่งปฏิกิริยาในบริเวณดังกล่าวมีลดลง การเร่งปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสตำแหน่งรูพรุนที่ลดลงเป็นสาเหตุส่วนหนึ่งที่ส่งผลให้ความเข้มข้นของแอมโมเนียไฮโดรคาร์บอนลดลงและสารประกอบออกซิเจนเพิ่มขึ้น อย่างไรก็ตาม ตัวเร่งปฏิกิริยาเก่า (Re50) หลังการทดลอง มีปริมาณรูพรุนที่ใกล้เคียงกับตัวเร่งปฏิกิริยาก่อนการทดลอง ทำให้ค่าสัดส่วนที่ลดลงของปริมาณรูพรุนไม่เปลี่ยนแปลง หากพิจารณาร่วมกับปริมาณผลได้ของโค้กที่เพิ่มขึ้นเป็น 9.3 wt% จากการนำตัวเร่งปฏิกิริยากลับมาใช้ใหม่ แสดงให้เห็นว่าบริเวณทำปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาเก่าอาจเกิดขึ้นที่พื้นที่ผิวเป็นส่วนใหญ่ จึงเป็นสาเหตุส่วนหนึ่งที่ทำให้ปริมาณออกซิเจนในไบโอออยล์มีสูงกว่าการใช้งานตัวเร่งปฏิกิริยาใหม่



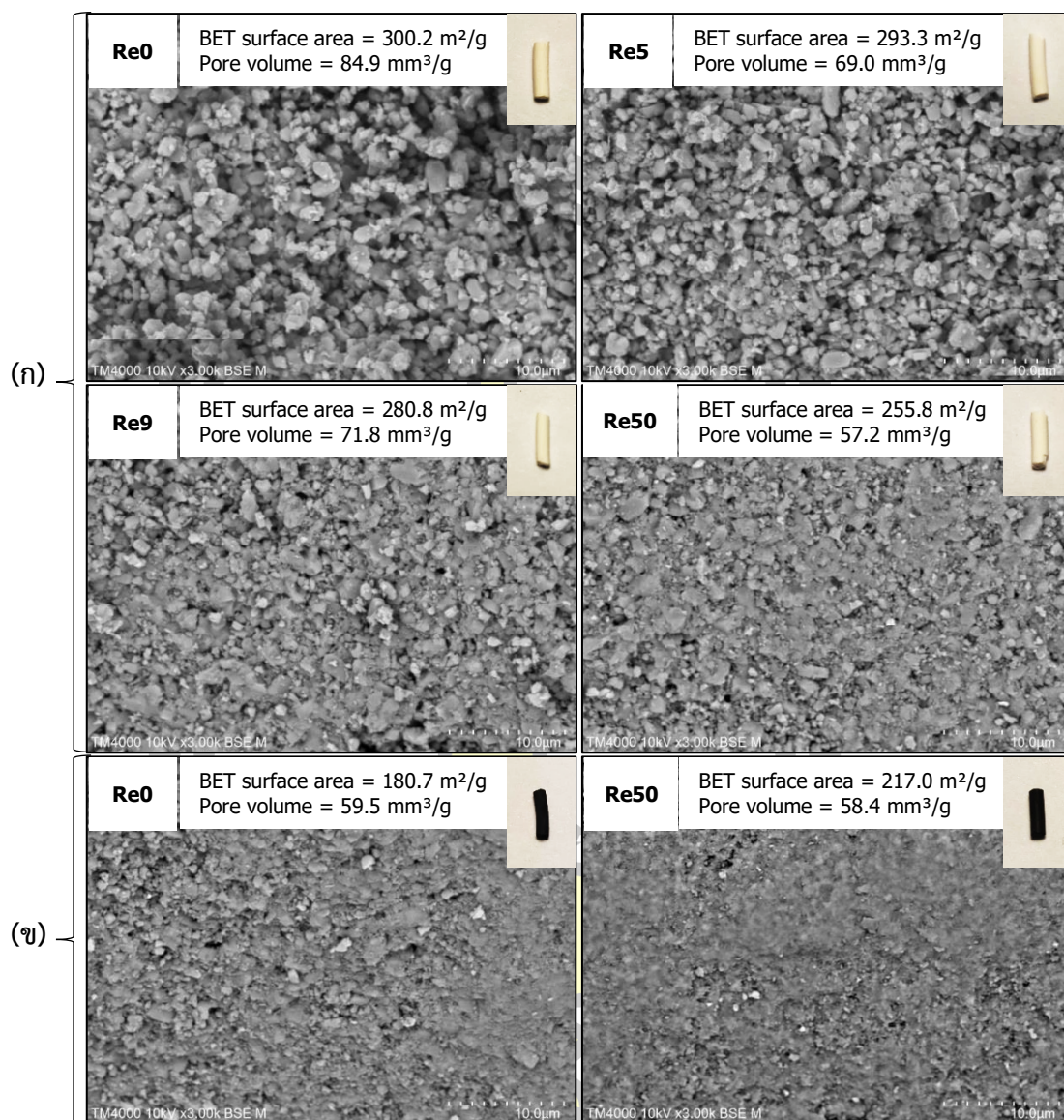
ภาพประกอบ 4.27 ค่า Reduction ของพื้นที่ผิวและปริมาณรูพรุน

4.4.4.2 ผลการวิเคราะห์สัณฐานวิทยา

การวิเคราะห์สัณฐานวิทยาได้มีการนำตัวเร่งปฏิกิริยา ZSM-5 มาวิเคราะห์บริเวณพื้นที่ผิวด้านข้างของตัวเร่งปฏิกิริยา เพื่อสังเกตและพิจารณาถึงเปลี่ยนแปลงของลักษณะพื้นที่ผิวจากการนำตัวเร่งปฏิกิริยากลับมาใช้ใหม่ในกระบวนการไพโรไลซิสแบบเร็ว ผลการวิเคราะห์สัณฐานวิทยาของตัวเร่งปฏิกิริยาก่อนการทดลองจากกล้องจุลทรรศน์แบบส่องกราดด้วยกำลังขยาย 3,000x แสดงดังภาพประกอบ 4.28 (ก) พื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาก่อนการทดลองผลิตไบโอออยล์จากการทดลอง Re0 มีการกระจายตัวของผลึกซีโอไลท์เกิดเป็นช่องว่างระหว่างอนุภาคของผลึก ส่งผลให้พื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาจากการทดลอง Re0 มีค่าสูงที่สุด ซึ่งสอดคล้องกับผลจากการวิเคราะห์พื้นที่ผิวในขณะนำตัวเร่งปฏิกิริยาจากการทดลอง Re5 Re9 และ Re50 มีการกระจายตัวของผลึกซีโอไลท์ในลักษณะคล้ายกัน แต่ช่องว่างระหว่างอนุภาคของผลึกลดลงเนื่องจากการสะสมของโค้ก จึงส่งผลให้

พื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาลดลง การสะสมของโค้กดังกล่าวเกิดจากกระบวนการฟื้นฟูตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยความร้อนไม่สามารถกำจัดโค้กได้ทั้งหมด ผลการวิเคราะห์สัณฐานวิทยาของตัวเร่งหลังการทดลอง (Re0 และ Re50) จากภาพประกอบ 4.28 (ข) มีลักษณะของพื้นที่ผิวที่ใกล้เคียงกัน โดยมีการเคลือบด้วยโค้กที่เกิดจากการเร่งปฏิกิริยาปิดกั้นช่องว่างระหว่างอนุภาคของผลึก แม้ว่าตัวเร่งปฏิกิริยาจากการทดลองดังกล่าวมีลักษณะของพื้นที่ผิวใกล้เคียงกัน แต่ค่าพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาหลังการทดลอง Re0 มีน้อยกว่า Re50 ซึ่งเป็นผลมาจากการก่อตัวของโค้กบนพื้นที่ผิวจากการทดลอง Re50 มีมากกว่า จึงเป็นสาเหตุหนึ่งที่ทำให้ปริมาณผลได้ของโค้กจากการทดลอง Re50 มีมากกว่าเล็กน้อย (จากภาพประกอบ 4.27)



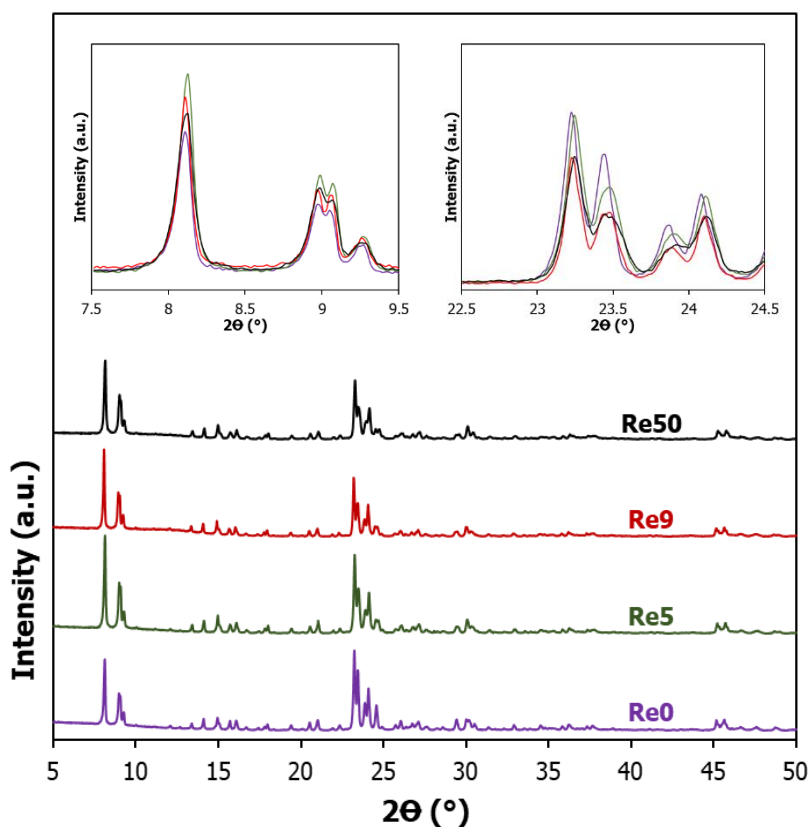


ภาพประกอบ 4.28 ผลการวิเคราะห์สัณฐานวิทยาของตัวเร่งปฏิกิริยา ZSM-5 (ก) ก่อนและ (ข) หลังการทดลอง

4.4.4.3 ผลการวิเคราะห์ X-ray diffraction

ผลการวิเคราะห์ XRD ของตัวเร่งปฏิกิริยาก่อนการใช้งานแสดงดังภาพประกอบ 4.29 ตัวเร่งปฏิกิริยา ZSM-5 มีโครงสร้างผลึกที่เป็นลักษณะเฉพาะที่ตำแหน่งพีก $\sim 8^\circ$ และ $\sim 23^\circ$ [181] การนำตัวเร่งปฏิกิริยากลับมาใช้ใหม่ส่งผลให้ความเข้มข้นของบางพีกเปลี่ยนแปลง ซึ่งเป็นเหตุให้โครงสร้างผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยาเปลี่ยนแปลง การเพิ่มขึ้นของพีก $\sim 8^\circ$ หลังจากการนำตัวเร่งปฏิกิริยากลับมาใช้ใหม่แสดงถึงการเพิ่มขึ้นของ crystallinity หรือ Si/Al ratio ภายในโครงสร้างมีเพิ่มขึ้น [182-184] ตัวเร่งปฏิกิริยาจากการทดลอง Re9 และ Re50 มีความเข้มข้นของพีก $\sim 23^\circ$ ที่

ใกล้เคียงกัน แต่เมื่อเทียบกับการทดลอง Re0 ที่มีสูงกว่า แสดงให้เห็นว่าการนำตัวเร่งปฏิกิริยากลับมาใช้ใหม่ส่งผลให้ aluminium ถูกกำจัดออกจากโครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยา [184, 185] ตัวเร่งปฏิกิริยาจากการทดลอง Re5 ที่มีความเข้มข้นของฟิค $\sim 23^\circ$ ซึ่งใกล้เคียงกับการทดลอง Re0 นั้น หากพิจารณาร่วมกับความเข้มข้นของฟิค $\sim 8^\circ$ ที่มีสูงกว่า สามารถบ่งชี้ได้ว่ามีสาเหตุจากสารอินทรีย์หรือสิ่งปนเปื้อนบางส่วนที่สะสมในรูพรุนยังไม่ถูกกำจัดออก [186-188]



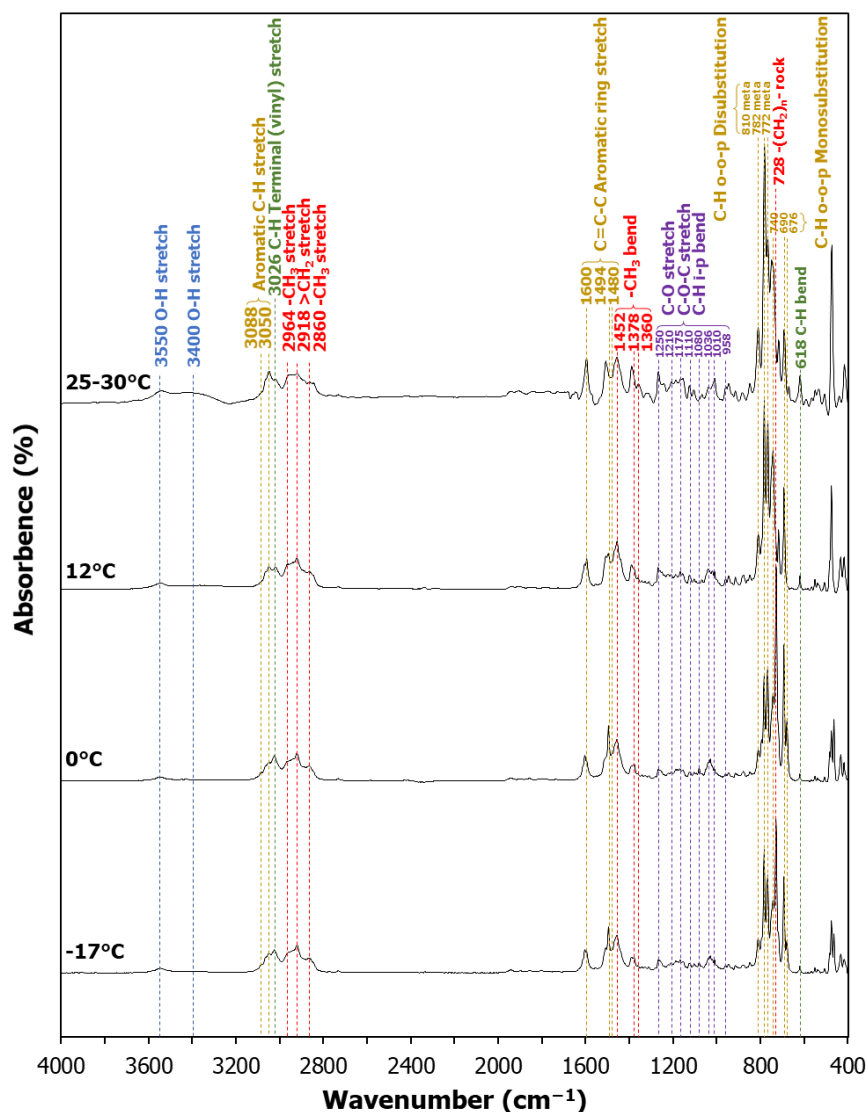
ภาพประกอบ 4.29 ผลการวิเคราะห์ X-ray diffraction

พื้นที่รูพรุนและปริมาตรรูพรุนที่มีแนวโน้มลดลงจากการนำตัวเร่งปฏิกิริยากลับมาใช้ใหม่ มีสาเหตุหลักมาจากความเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งส่งผลให้ออกาสของการแปลงสภาพเป็นแอโรแมติกไฮโดรคาร์บอนจากไฮโพลีโรไลซิสมีลดลง อีกทั้งยังส่งผลต่อความสามารถในการจัดสารประกอบออกซิเจน อย่างไรก็ตาม การนำตัวเร่งปฏิกิริยากลับมาใช้ใหม่ไม่ส่งผลให้พื้นที่ผิวภายนอกของตัวเร่งปฏิกิริยาก่อนการทดลองเปลี่ยนแปลงทั้งตัวเร่งปฏิกิริยาใหม่และเก่าที่ผ่านการใช้งานมากกว่า 50 ครั้ง การนำตัวเร่งปฏิกิริยากลับมาใช้ใหม่ส่งผลให้ crystallinity หรือ Si/Al ratio ภายในโครงสร้างมีเพิ่มขึ้น ซึ่งเป็นผลมาจาก aluminium ถูกกำจัดออกจากโครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยา

4.4.5 ผลการวิเคราะห์ไบโอออยล์เฟสเบาจากการเก็บรักษาที่อุณหภูมิต่าง ๆ

ไบโอออยล์ที่ผลิตจากกระบวนการไพโรไลซิสชีวมวลแบบเร็วโดยไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา โดยทั่วไป สามารถเปลี่ยนแปลงสมบัติได้เมื่อเวลาผ่านไป สมบัติเหล่านี้ ได้แก่ ปริมาณน้ำ ความหนืด และองค์ประกอบทางเคมี การเปลี่ยนแปลงโครงสร้างองค์ประกอบเหล่านี้เป็นที่ทราบกันดีว่าส่งผลให้ไบโอออยล์มีความหนืดเพิ่มขึ้นหรือปริมาณน้ำสูงขึ้น เมื่อเก็บไว้เป็นเวลานาน ๆ โดยเฉพาะอย่างยิ่ง ถ้าเก็บไว้ในอุณหภูมิที่สูงซึ่งทำให้สมบัติเปลี่ยนแปลงไป การเปลี่ยนแปลงสมบัติเหล่านี้ถูกวัดและเรียกว่าเสถียรภาพ (stability) ด้วยวิธีการคำนวณในรูปแบบต่าง ๆ ดังนั้น ในการศึกษาทดลอง กระบวนการไพโรไลซิสแบบเร็ว ไบโอออยล์โดยทั่วไปจะถูกเก็บไว้ที่อุณหภูมิต่ำเพื่อป้องกันการเปลี่ยนแปลงสมบัติตามเวลา ในทำนองเดียวกัน ไบโอออยล์ที่ผลิตด้วยกระบวนการไพโรไลซิสแบบเร็ว โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยานี้อาจมีสมบัติเปลี่ยนแปลงตามเวลาของการเก็บรักษาได้ การเก็บในอุณหภูมิที่เหมาะสมเพื่อป้องกันการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างในระหว่างที่รอการนำไปวิเคราะห์สมบัติ จึงมีความสำคัญอย่างยิ่ง ดังนั้น งานวิจัยในส่วนนี้จึงมุ่งศึกษาอุณหภูมิที่ใช้ในการเก็บไบโอออยล์ โดยเฉพาะอย่างยิ่งไบโอออยล์เฟสเบาเนื่องจากสามารถระเหยได้ง่าย การเก็บรักษาไบโอออยล์เฟสเบาดำเนินการโดยบรรจุไบโอออยล์ในขวดปิดฝาสนิทจำนวน 4 ตัวอย่าง ไบโอออยล์จำนวน 3 ตัวอย่างถูกนำมาเก็บรักษาโดยใช้ตู้ทำความเย็นในระดับอุณหภูมิ -17°C 0°C และ 12°C ไบโอออยล์ที่เหลืออีก 1 ตัวอย่าง ถูกเก็บรักษานอกตู้ทำความเย็นที่อุณหภูมิห้อง ($25-30^{\circ}\text{C}$) เมื่อทำการเก็บรักษาครบ 6 เดือน จึงนำไบโอออยล์เฟสเบาที่ผ่านการเก็บรักษาทั้งหมดรวมถึงไบโอออยล์เริ่มต้นมาทำการวิเคราะห์ด้วยเครื่อง FTIR และ GC/MS ผลการวิเคราะห์อินฟราเรดสเปกตรัมของไบโอออยล์เฟสเบาจากการเก็บรักษาที่อุณหภูมิต่าง ๆ แสดงดังภาพประกอบ 4.30 ไบโอออยล์ที่ผ่านการเก็บที่อุณหภูมิ -17°C และ 0°C มีลักษณะของอินฟราเรดสเปกตรัมที่คล้ายคลึงกัน แสดงให้เห็นว่าการเก็บรักษาไบโอออยล์เฟสเบาที่อุณหภูมิต่ำกล่าวไม่ส่งผลให้สมบัติของโครงสร้างทางเคมีเปลี่ยนแปลง การเก็บรักษาที่อุณหภูมิสูงขึ้นเป็น 12°C ไม่ส่งผลให้หมู่ฟังก์ชันหลักในไบโอออยล์เปลี่ยนแปลง แต่ส่งผลให้การสั่นที่มีรูปแบบเฉพาะในพีคของ monosubstitution มีความเข้มข้นลดลง แสดงให้เห็นว่า toluene sub-fractions และ หมู่ฟังก์ชันแอลเคนในรูปแบบของ aliphatic chains มีความเข้มข้นลดลง ความเข้มข้นของพีคที่ลดลงดังกล่าวอาจมีสาเหตุส่วนหนึ่งเกิดจากสารประกอบ toluene sub-fractions ถูกปรับเปลี่ยนโครงสร้างให้กลายเป็น xylene sub-fractions มากขึ้น เนื่องจากพีคของ disubstitution มีความเข้มข้นที่สูงขึ้น ผลการวิเคราะห์อินฟราเรดสเปกตรัมนี้สามารถใช้ในการคำนวณเพื่อทำนายปริมาณออกซิเจนในไบโอออยล์เฟสเบาได้ ไบโอออยล์เริ่มต้นและไบโอออยล์จากการเก็บรักษาที่อุณหภูมิ -17°C 0°C และ 12°C มีปริมาณออกซิเจนที่ไม่เปลี่ยนแปลงระหว่าง 1.4-1.8 wt% เมื่ออุณหภูมิเก็บรักษาเพิ่มขึ้นเป็น $25-30^{\circ}\text{C}$ ส่งผลให้ปริมาณออกซิเจนในไบโอออยล์จากการทำนายเพิ่มขึ้นเป็น 2.7

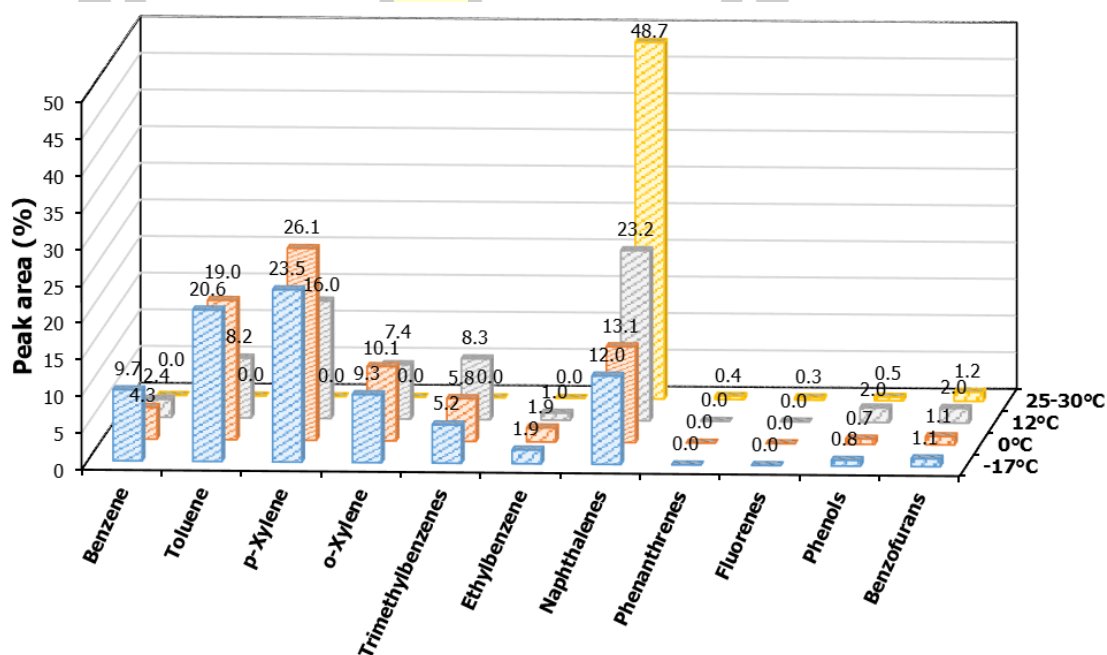
wt% ซึ่งมาจากการเกิดฟิสิกของหมู่ฟังก์ชันไฮดรอกซิลของสารประกอบออกซิเจน ไบโอออยล์เฟสเบาที่ผลิตได้จากกระบวนการมีลักษณะระเหยได้ง่ายที่อุณหภูมิห้อง ดังนั้นการเก็บรักษาในขวดปิดฝาสนิทที่อุณหภูมิห้องจึงมีโอกาสรั่วซึมจากแรงดันภายในภาชนะที่เพิ่มขึ้น ซึ่งส่งผลให้ออกซิเจนที่มีอยู่ในอากาศสามารถเข้าไปทำปฏิกิริยากับไบโอออยล์บางส่วนเกิดเป็นสารประกอบออกซิเจน



ภาพประกอบ 4.30 อินฟราเรดสเปกตรัมของไบโอออยล์เฟสเบาจากผลของการเก็บรักษา

ผลการวิเคราะห์องค์ประกอบหลักทางเคมีของไบโอออยล์เฟสเบาจากผลของการเก็บรักษาที่อุณหภูมิต่าง ๆ แสดงดังภาพประกอบ 4.31 การเก็บรักษาไบโอออยล์ด้วยอุณหภูมิที่สูงขึ้นจาก -17°C เป็น 0°C ส่งผลให้ความเข้มข้นของสารประกอบ benzene และ toluene ลดลง และความ

เข้มข้นของ p-xylene สูงขึ้นเล็กน้อย สอดคล้องกับผลการวิเคราะห์อินฟราเรดสเปกตรัมที่ค่าดูดกลืนแสงของการสั่นรูปแบบเฉพาะในพีค toluene sub-fractions ลดลงและพีค xylene sub-fractions เพิ่มขึ้น การเพิ่มอุณหภูมิของการเก็บรักษาจาก 0°C เป็น 12°C ส่งผลให้ความเข้มข้นของสารประกอบ benzene toluene p-xylene o-xylene และ ethylbenzene ลดลง แต่ส่งผลให้ความเข้มข้นของ naphthalenes รวมถึงความเข้มข้นของ benzofurans และ phenols ที่เพิ่มขึ้นเล็กน้อย ขณะที่อุณหภูมิการเก็บรักษาที่ 25-30°C สามารถตรวจพบเพียงสารประกอบ naphthalenes เท่านั้น โดยอาจเกิดจากการระเหยได้อย่างรวดเร็วที่อุณหภูมิห้องของสารประกอบอื่น ๆ ที่มีโอกาสหลุดออกจากภาชนะที่ทำการกักเก็บ การเก็บรักษาไบโอออยล์ด้วยอุณหภูมิต่าง ๆ เป็นเวลา 6 เดือน ส่งผลให้ความเข้มข้นขององค์ประกอบทางเคมีในไบโอออยล์เฟสเบาเปลี่ยนแปลง ซึ่งเกิดจากการทำปฏิกิริยาที่แตกต่างกันระหว่างโมเลกุลของสารประกอบที่มี ดังนั้น ไบโอออยล์เฟสเบาที่ผลิตได้จึงมีเสถียรภาพขององค์ประกอบทางเคมีที่ลดลงเมื่อมีการกักเก็บที่อุณหภูมิสูงกว่า 0°C



ภาพประกอบ 4.31 องค์ประกอบหลักทางเคมีในไบโอออยล์เฟสเบาจากผลของการเก็บรักษา

4.5 ผลของอุณหภูมิเร่งปฏิกิริยาและความเร็วปฏิกิริยา

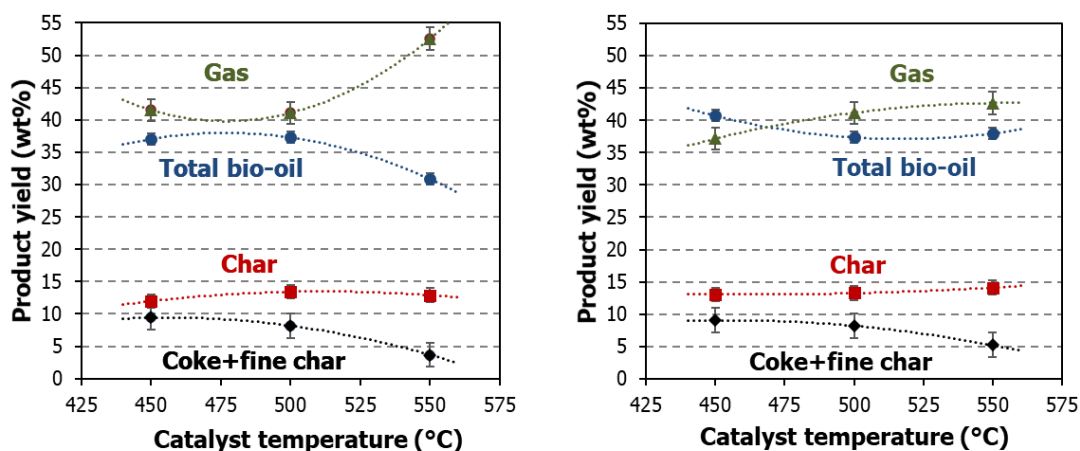
ผลของอุณหภูมิเร่งปฏิกิริยาและความเร็วปฏิกิริยาต่อปริมาณผลได้ของผลิตภัณฑ์ ดำเนินการทดลองโดยใช้อุณหภูมิเร่งปฏิกิริยา 3 ระดับ ได้แก่ 450°C 500°C และ 550°C และใช้ความเร็วปฏิกิริยา 3 ระดับ ได้แก่ 0.15 h⁻¹ 0.3 h⁻¹ และ 0.5 h⁻¹ การทดลองแต่ละครั้งมีการควบคุมสภาวะของ

กระบวนการอื่น ๆ ให้คงที่ได้แก่อุณหภูมิไพโรไลซิส 500°C และอัตราส่วนตัวเร่งปฏิกิริยาต่อชีวมวล 2.5

4.5.1 ปริมาณผลได้ของผลิตภัณฑ์

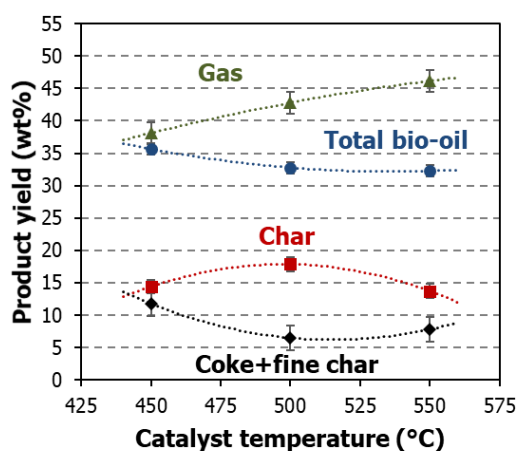
ผลของอุณหภูมิเร่งปฏิกิริยาต่อปริมาณผลได้ของผลิตภัณฑ์หลักแสดงดังภาพประกอบ 4.32 การเพิ่มอุณหภูมิเร่งปฏิกิริยาจาก 450°C เป็น 550°C ของการทดลองสภาวะความเร็วปฏิกิริยาทั้ง 3 ระดับ ส่งผลให้ปริมาณผลได้ของไบโอออยล์รวมมีแนวโน้มลดลงประมาณ 3-7 wt% เนื่องจากลักษณะของการทำงานโดยทั่วไปของตัวเร่งปฏิกิริยา ZSM-5 ทำการเร่งปฏิกิริยาอุณหภูมิสูงกว่า 500°C ไบโอออยล์ที่ผลิตได้จากกระบวนการจึงมีปริมาณผลได้ที่ลดลงเนื่องจากไฮโดรไลซิสเกิดการเร่งปฏิกิริยาแล้วแตกตัวกลายเป็นแก๊สเพิ่มขึ้น ส่งผลให้ปริมาณผลได้ของแก๊สมีแนวโน้มเพิ่มขึ้น อุณหภูมิเร่งปฏิกิริยาที่เพิ่มสูงขึ้นจาก 500°C เป็น 550°C ส่งผลให้ปริมาณผลได้ของแก๊สมีแนวโน้มเพิ่มขึ้นประมาณ 5-10 wt% เนื่องจากที่อุณหภูมิสูงขึ้น ตัวเร่งปฏิกิริยา ZSM-5 ทำปฏิกิริยาการเพื่อเปลี่ยนโครงสร้างไฮโดรไลซิสเป็นแอโรแมติกไฮโดรคาร์บอน และปฏิกิริยาการแตกตัวไฮโดรไลซิสเป็นคาร์บอนออกไซด์และไฮโดรคาร์บอนเบา [161, 189] อุณหภูมิเร่งปฏิกิริยาที่เพิ่มสูงขึ้นจาก 500°C เป็น 550°C ยังส่งผลให้ปริมาณผลได้ของโค้ก+ถ่านขนาดเล็กลดลง เนื่องจากโอกาสในการเกิดการควบแน่นของไฮโดรไลซิสบริเวณรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยามีลดลง [161] ซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัยของ Williams และคณะ [189] ที่ปริมาณผลได้ของโค้กมีแนวโน้มลดลงจาก 12.0 wt% เป็น 7.8 wt% เมื่อใช้อุณหภูมิเร่งปฏิกิริยาเพิ่มขึ้นจาก 400°C เป็น 600°C แต่คาร์บอนออกไซด์มีปริมาณผลได้ไม่เปลี่ยนแปลงจากการใช้อุณหภูมิเร่งปฏิกิริยาที่เพิ่มขึ้น แสดงให้เห็นถึงปฏิกิริยา decarbonylation และ decarboxylation เกิดขึ้นที่อุณหภูมิสูงส่งผลให้ปริมาณของคาร์บอนออกไซด์ โอลิฟินเบา และโค้ก เพิ่มขึ้น โดยที่ปริมาณผลได้ของไบโอออยล์ลดลงอย่างมีนัยสำคัญ [135]

พูน ปณ จิต ชีเว



(ก)

(ข)

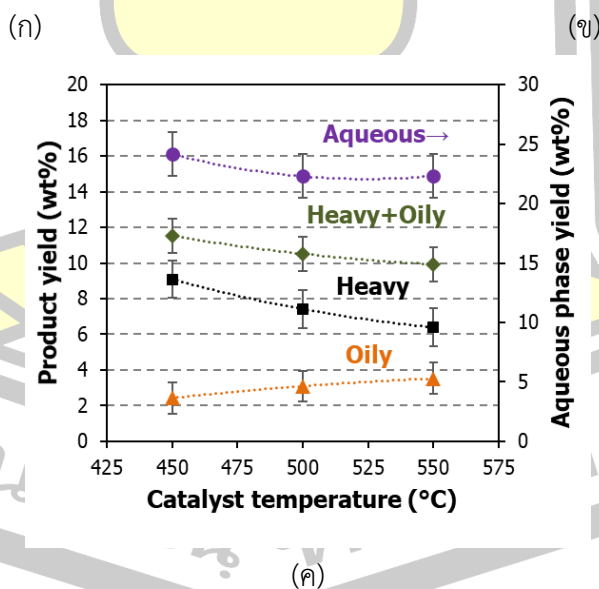
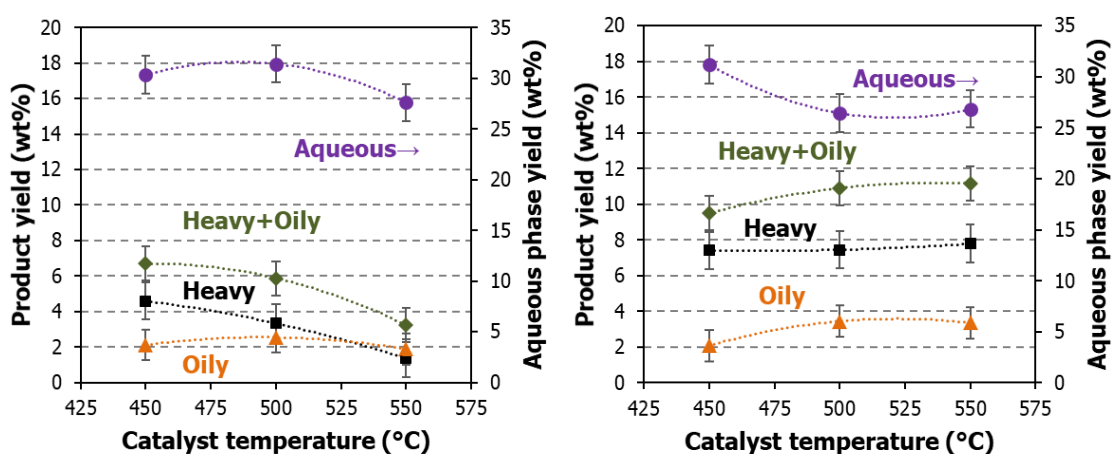


(ค)

ภาพประกอบ 4.32 ผลของอุณหภูมิเร่งปฏิกิริยาต่อปริมาณผลได้ของผลิตภัณฑ์หลัก
จากความเร็วปฏิกิริยา (ก) 0.15 h^{-1} (ข) 0.3 h^{-1} และ (ค) 0.5 h^{-1}

ผลของอุณหภูมิเร่งปฏิกิริยาต่อปริมาณผลได้ของไบโอออยล์เฟสต่าง ๆ แสดงดังภาพประกอบ 4.33 การเพิ่มอุณหภูมิเร่งปฏิกิริยาจาก 450°C เป็น 550°C ของการทดลองสภาวะความเร็วปฏิกิริยา 0.15 h^{-1} และ 0.5 h^{-1} ส่งผลให้ปริมาณผลได้ของไบโอออยล์เฟสหนัก+เฟสเบา มีแนวโน้มลดลงเล็กน้อย แต่ไบโอออยล์เฟสหนักมีปริมาณผลได้ลดลงอย่างมีนัยสำคัญ โดยลดลงจาก $4.6 \text{ wt}\%$ เป็น $1.4 \text{ wt}\%$ (ความเร็วปฏิกิริยา 0.15 h^{-1}) และ $9.1 \text{ wt}\%$ เป็น $6.4 \text{ wt}\%$ (ความเร็วปฏิกิริยา 0.5 h^{-1}) อุณหภูมิเร่งปฏิกิริยาที่เพิ่มขึ้นยังส่งผลให้บริเวณกรด Bronsted ของตัวเร่งปฏิกิริยาลดลง ซึ่งส่งผลให้ความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาลดลง [190] ขณะที่ การทดลองใช้อุณหภูมิเร่งปฏิกิริยาที่เพิ่มขึ้นจาก 450°C เป็น 500°C ของการทดลองสภาวะความเร็วปฏิกิริยา 0.3 h^{-1} กลับส่งผลให้ปริมาณ

ผลได้ของไบโอออยล์เฟสหนัก+เฟสเบาเพิ่มขึ้นเล็กน้อยจาก 9.5 wt% เป็น 10.9 wt% เท่านั้น แสดงให้เห็นว่าการทดลองใช้อุณหภูมิที่แตกต่างกันระหว่าง 450-550°C ในสภาวะความเร็วปฏิกิริยา 0.3 h⁻¹ ไม่ส่งผลต่อปริมาณผลได้ของไบโอออยล์เฟสหนัก+เฟสเบา การทดลองโดยใช้อุณหภูมิเร่งปฏิกิริยาของกระบวนการที่เพิ่มขึ้น เป็นการเพิ่มพลังงานที่ใช้ในการผลิตไบโอออยล์ ซึ่งลดประโยชน์ต่อการใช้ไบโอออยล์เป็นแหล่งพลังงานทดแทน [191] แต่อุณหภูมิเร่งปฏิกิริยาที่ต่ำเกินไปอาจส่งผลให้ตัวเร่งปฏิกิริยาดักจับไฮโดรไลซิสด้วยการควบแน่นภายในรูพรุนได้ ส่งผลให้พื้นที่ทำปฏิกิริยามีลดลงและปริมาณผลได้ของไบโอออยล์เฟสหนัก+เฟสเบาลดลงเล็กน้อย [161]



ภาพประกอบ 4.33 ผลของอุณหภูมิเร่งปฏิกิริยาต่อปริมาณผลได้ของไบโอออยล์เฟสต่าง ๆ จากความเร็วปฏิกิริยา (ก) 0.15 h⁻¹ (ข) 0.3 h⁻¹ และ (ค) 0.5 h⁻¹

การทดลองศึกษาผลจากความเร็วปฏิกิริยาในกระบวนการผลิตไบโอออยล์ มีการใช้งาน ความเร็วปฏิกิริยาที่แตกต่างกัน 3 ระดับ ซึ่งแต่ละระดับได้มีการปรับเปลี่ยนอัตราการป้อนชีวมวลเพื่อ ควบคุมให้ความเร็วปฏิกิริยามีค่าคงที่ในแต่ละการทดลอง ค่าความเร็วปฏิกิริยาที่ใช้ในการทดลองได้แก่ 0.15 h^{-1} 0.3 h^{-1} และ 0.5 h^{-1} โดยมาจากการใช้อัตราการป้อนชีวมวล 100 g/h 170 g/h และ 300 g/h ผลของความเร็วปฏิกิริยาต่อปริมาณผลได้ของผลิตภัณฑ์แสดงดังภาพประกอบ 4.32 การทดลองใช้ ความเร็วปฏิกิริยาที่เพิ่มขึ้นจาก 0.15 h^{-1} เป็น 0.3 h^{-1} ของการทดลองสภาวะอุณหภูมิเร่งปฏิกิริยา 450°C และ 550°C ส่งผลให้ปริมาณผลได้ของไบโอออยล์รวมเพิ่มขึ้นประมาณ 3-7 wt% เนื่องจากการใช้ความเร็วปฏิกิริยาที่เพิ่มขึ้นจากอัตราการป้อนชีวมวลที่สูงขึ้นจาก 100 g/h เป็น 170 g/h เป็นเหตุ ให้ไอโฟโรไลซิสที่ผลิตได้จากเครื่องปฏิกรณ์ฟลูอิด์เบดมีความเข้มข้นที่เพิ่มขึ้น แต่เมื่อเพิ่มความเร็ วปฏิกิริยาเป็น 0.5 h^{-1} ส่งผลให้ปริมาณผลได้ของไบโอออยล์รวมลดลงประมาณ 5 wt% เนื่องจากการป้อนชีวมวลที่สูงขึ้นเป็น 300 g/h ส่งผลให้ความเข้มข้นของไอโฟโรไลซิสมีมากขึ้น ซึ่งเพิ่มโอกาส ในการควบแน่นภายในรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยา ZSM-5 ได้ จึงเป็นสาเหตุหนึ่งที่ทำให้ปริมาณผลได้ ของไค้ก+ถ่านชาร์ขนาดเล็กมีปริมาณผลได้เพิ่มขึ้นประมาณ 2 wt% การทดลองใช้ความเร็วปฏิกิริยาที่ แตกต่างกันของการทดลองสภาวะอุณหภูมิเร่งปฏิกิริยา 500°C ส่งผลให้ปริมาณผลได้ของไบโอออยล์ รวมมีแนวโน้มลักษณะเดียวกันกับการใช้อุณหภูมิเร่งปฏิกิริยา 450°C และ 550°C แต่ความเร็วปฏิกิริยา ที่เพิ่มขึ้นจาก 0.3 h^{-1} เป็น 0.5 h^{-1} กลับส่งผลให้ปริมาณผลได้ของไค้ก+ถ่านชาร์ขนาดเล็กลดลงจาก 8.2 wt% เป็น 6.5 wt% แสดงให้เห็นว่าไอโฟโรไลซิสไม่เกิดการควบแน่นภายในรูพรุนของตัวเร่ง ปฏิกิริยา ซึ่งมีผลให้ตัวเร่งปฏิกิริยายังไม่เสื่อมสภาพและยังคงสามารถเร่งปฏิกิริยาได้ ดังนั้นการ ทดลองเปลี่ยนแปลงของสภาวะความเร็วปฏิกิริยาที่อุณหภูมิเร่งปฏิกิริยา 500°C จึงไม่ส่งผลต่อปริมาณ ผลได้ของไบโอออยล์รวม และอาจทำการทดลองเพิ่มค่าความเร็วปฏิกิริยาให้สูงขึ้นได้ ซึ่งทำให้ กระบวนการไพโรไลซิสแบบเร็วโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาสามารถผลิตไบโอออยล์ในระยะเวลาที่สั้นลงได้

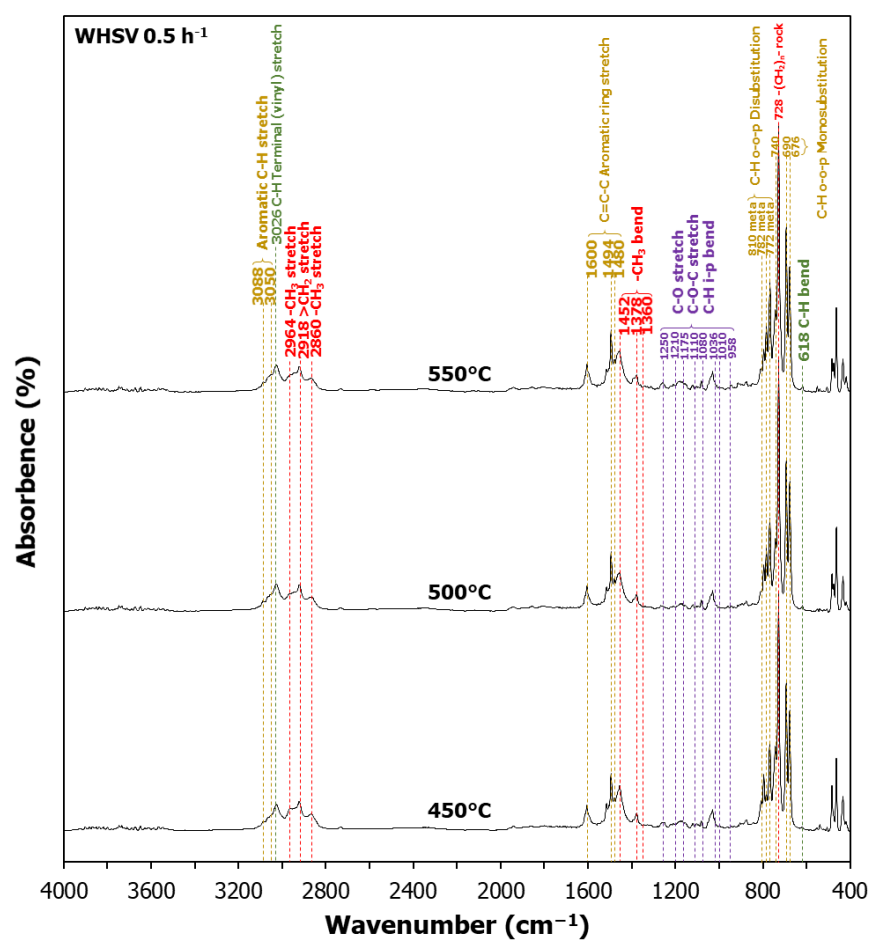
สภาวะความเร็วปฏิกิริยาที่เพิ่มขึ้นจาก 0.15 h^{-1} เป็น 0.3 h^{-1} จากการใช้อุณหภูมิเร่งปฏิกิริยา 450°C ส่งผลให้ปริมาณผลได้ของแก๊สลดลงประมาณ 4 wt% เนื่องจากการป้อนชีวมวลที่สูงขึ้น ทำให้ความหนาแน่นของไอโฟโรไลซิสมีเพิ่มขึ้น ซึ่งลดโอกาสในการเกิดปฏิกิริยาการแตกตัวของไอโฟ โรไลซิสกลายเป็นแก๊ส ขณะที่การทดลองใช้อุณหภูมิเร่งปฏิกิริยาที่สูงขึ้น เป็นอีกปัจจัยหนึ่งที่ช่วยเสริม การเร่งปฏิกิริยาไอโฟโรไลซิสให้เกิดการแตกตัวกลายเป็นแก๊สเพิ่มขึ้น ดังนั้นสภาวะความเร็วปฏิกิริยาที่ เพิ่มขึ้นจาก 0.15 h^{-1} เป็น 0.3 h^{-1} โดยใช้อุณหภูมิเร่งปฏิกิริยา 550°C จึงส่งผลให้ปริมาณผลได้ของ แก๊สลดลงถึงกว่า 10 wt% อย่างไรก็ตาม การพิจารณาปริมาณผลได้ของแก๊สร่วมกับปริมาณผลได้ ของไบโอออยล์เฟสหนัก+เฟสเบา จากภาพประกอบ 4.33 พบว่าการผลิตไบโอออยล์โดยใช้สภาวะ ความเร็วปฏิกิริยา 0.15 h^{-1} ส่งผลให้ไบโอออยล์เฟสหนัก+เฟสเบา มีปริมาณผลได้ต่ำที่สุดประมาณ 3.2-6.7 wt% โดยเป็นผลมาจากการแตกตัวกลายเป็นแก๊สที่เพิ่มขึ้นดังกล่าว

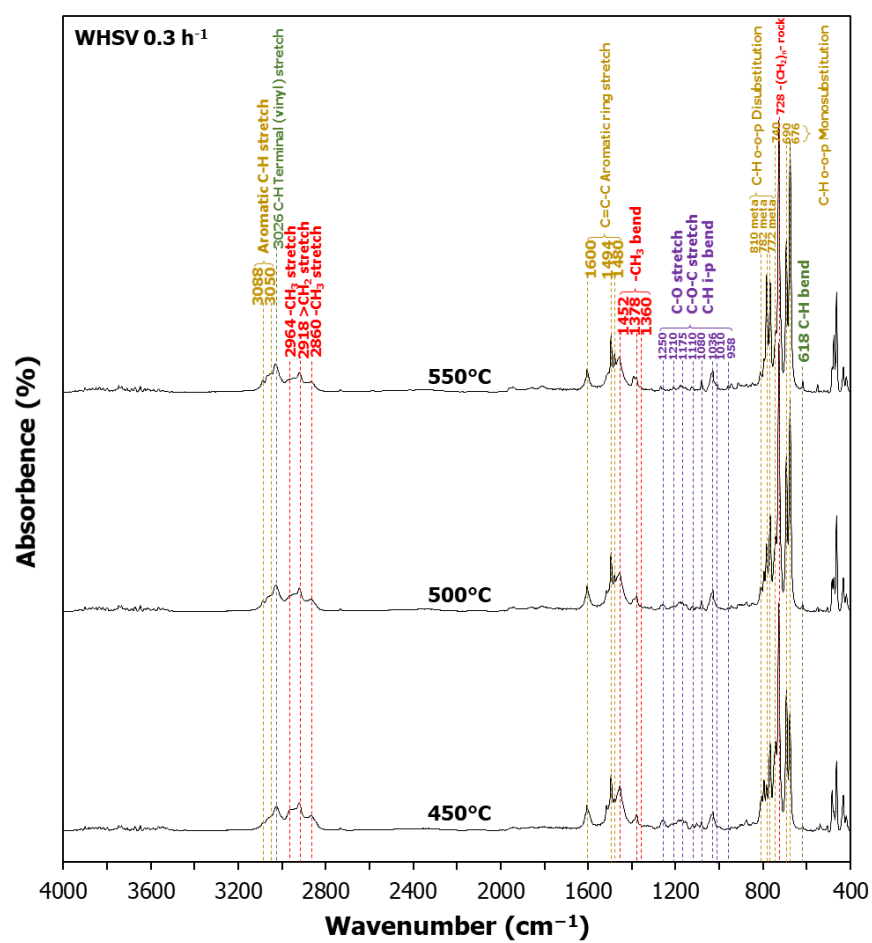
ผลของความเร็วปฏิกิริมต่อปริมาณผลได้ของไบโอออยล์เฟสต่าง ๆ แสดงดังภาพประกอบ 4.33 ผลจากการทดลองเพิ่มความเร็วปฏิกิริมจาก 0.3 h^{-1} และ 0.5 h^{-1} ไม่ส่งผลให้ปริมาณผลได้ของไบโอออยล์เฟสเบาเปลี่ยนแปลง โดยมีปริมาณผลได้สูงที่สุด 3.5 wt% การทดลองเพิ่มความเร็วปฏิกิริมดังกล่าวเมื่อใช้สภาวะอุณหภูมิเร่งปฏิกิริยา 500°C และ 550°C ส่งผลปริมาณผลได้ของไบโอออยล์เฟสหนักเปลี่ยนแปลงเล็กน้อยระหว่าง 6.4-7.8 wt% การทดลองเพิ่มความเร็วปฏิกิริมจาก 0.3 h^{-1} และ 0.5 h^{-1} เมื่อใช้สภาวะอุณหภูมิเร่งปฏิกิริยา 450°C ส่งผลให้ปริมาณผลได้ของไบโอออยล์เฟสหนักเพิ่มขึ้นจาก 7.4 wt% เป็น 9.1 wt% เนื่องจากอัตราการป้อนชีวมวลที่สูงขึ้นพร้อมกับการใช้อุณหภูมิเร่งปฏิกิริยาที่ต่ำ ทำให้ไอพโรไลซิสที่ผลิตได้มีปริมาณและความหนาแน่นในระบบเพิ่มขึ้น ซึ่งเพิ่มโอกาสที่ไอพโรไลซิสเกิดการควบแน่นบริเวณรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยา ตัวเร่งปฏิกิริยาจึงมีประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาไอพโรไลซิสที่ลดลง โดยเป็นเหตุให้ปริมาณผลได้ของโค้ก+ถ่านชาร์ขนาดเล็กที่เพิ่มขึ้นสูงถึง 11.8 wt% อย่างไรก็ตาม การเพิ่มขึ้นของความเร็วปฏิกิริมส่งผลให้เวลาคงอยู่ของไอพโรไลซิสในการเร่งปฏิกิริยาลดลง ซึ่งเวลาคงอยู่ของไอพโรไลซิสที่ลดลงส่งผลให้ปริมาณผลได้ของแอโรแมติกไฮโดรคาร์บอนลดลงได้ เนื่องจากประสิทธิภาพในการแปลงสภาพโอเลฟินเป็นแอโรแมติกไฮโดรคาร์บอนมีลดลง [72] ดังนั้น การเพิ่มขึ้นของความเร็วปฏิกิริมเมื่อใช้สภาวะอุณหภูมิเร่งปฏิกิริยาที่ต่ำ จึงเป็นสภาวะที่การเร่งปฏิกิริยายังไม่เพียงพอต่อปริมาณของไอพโรไลซิสในระบบ

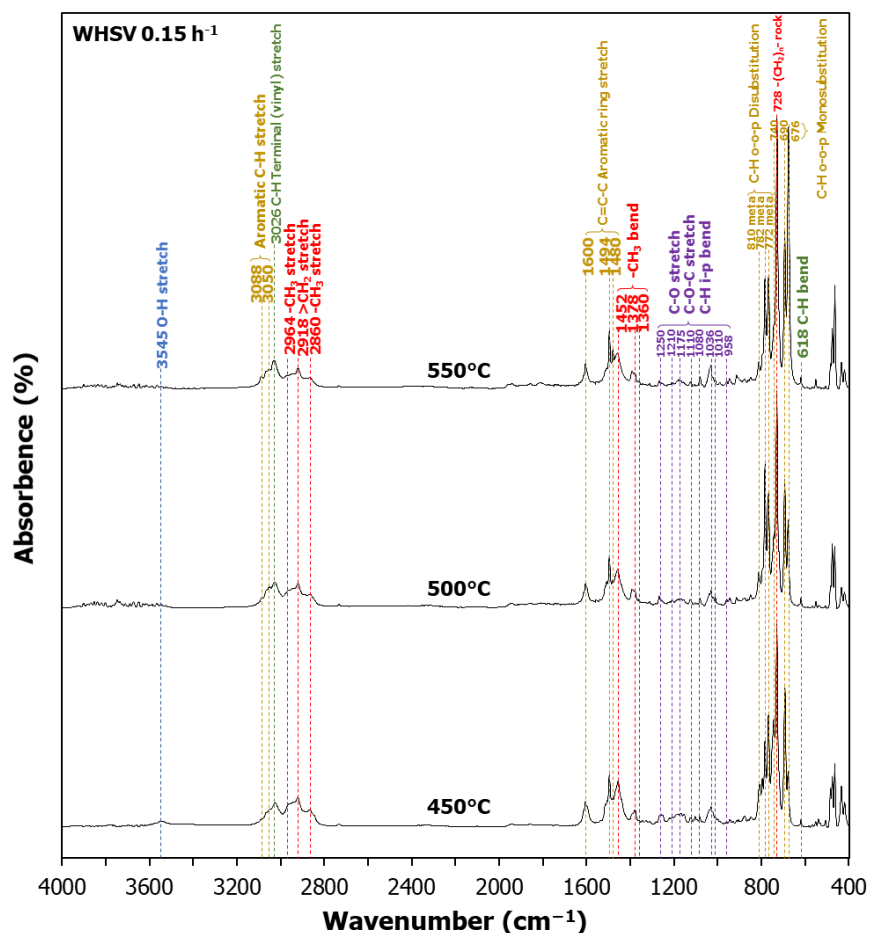
4.5.2 สมบัติของผลิตภัณฑ์

4.5.2.1 ผลการวิเคราะห์ไบโอออยล์ด้วยเครื่อง FTIR

ผลการวิเคราะห์อินฟราเรดสเปกตรัมของไบโอออยล์เฟสเบาแสดงดังภาพประกอบ 4.34 การทดลองอุณหภูมิเร่งปฏิกิริยาและความเร็วปฏิกิริมไม่ส่งผลต่ออินฟราเรดสเปกตรัมของหมู่ฟังก์ชันที่เป็นโครงสร้างหลักของไบโอออยล์ที่ผลิตได้ แสดงให้เห็นว่าไบโอออยล์เฟสเบาที่ผลิตได้อาจมีองค์ประกอบทางเคมีที่ไม่เปลี่ยนแปลง การก่อตัวของแอโรแมติกไฮโดรคาร์บอนเมื่ออุณหภูมิเร่งปฏิกิริยาสูงขึ้น ส่งผลให้หมู่ฟังก์ชันตั้งต้นที่สามารถเปลี่ยนเป็นแอโรแมติกไฮโดรคาร์บอนอย่าง 2-methyl substituents มีค่าดูดกลืนแสงที่ลดลง ปริมาณผลได้ของแอโรแมติกไฮโดรคาร์บอนจึงเพิ่มขึ้น [161] แต่การทดลองเพิ่มอุณหภูมิเร่งปฏิกิริยาจาก 500°C เป็น 550°C จากสภาวะความเร็วปฏิกิริม 0.3 h^{-1} และ 0.5 h^{-1} ส่งผลให้ค่าดูดกลืนแสงเพิ่มขึ้น จึงมีความเป็นไปได้ที่ปริมาณผลได้ของแอโรแมติกไฮโดรคาร์บอนมีแนวโน้มลดลง

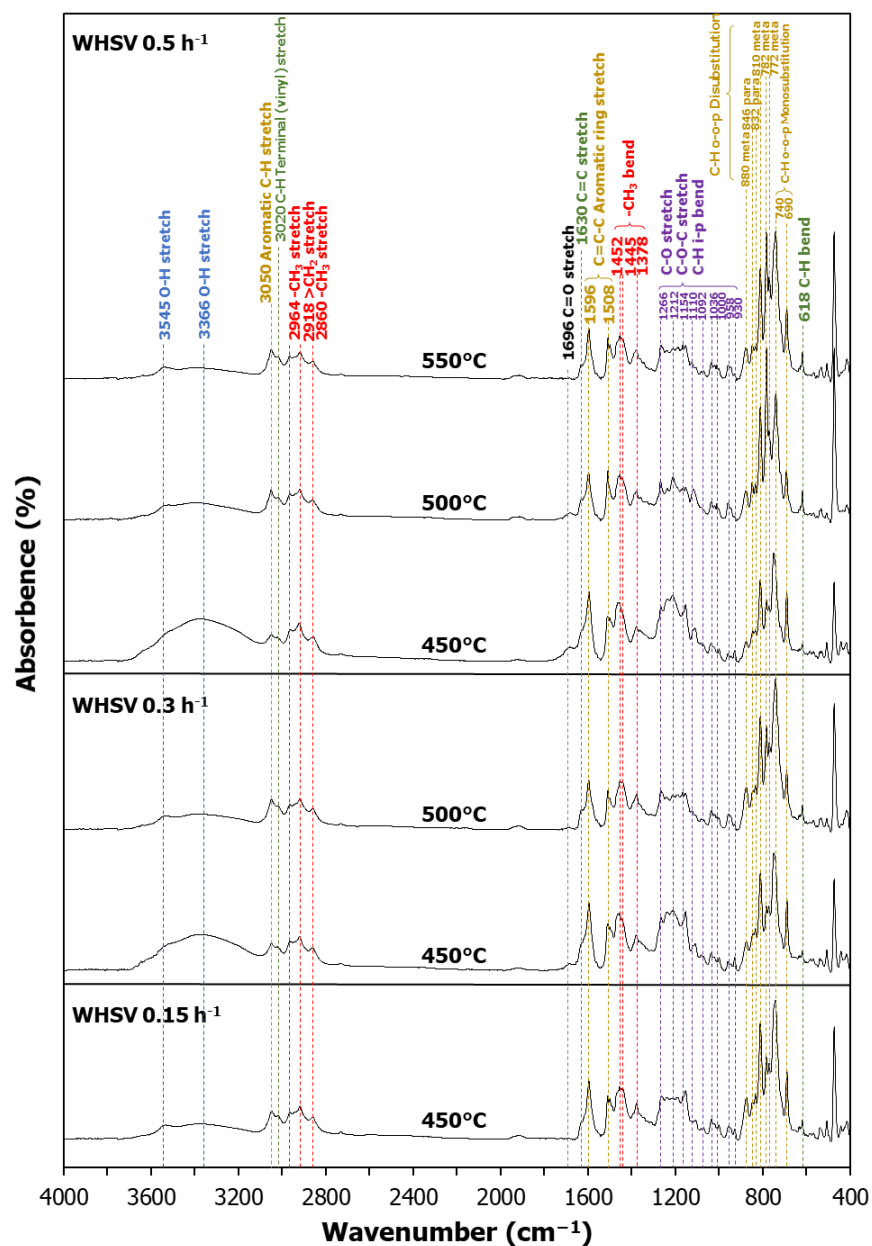






ภาพประกอบ 4.34 อินฟราเรดสเปกตรัมของไบโอเออยล์เฟสเบาจากผลของอุณหภูมิเร่งปฏิกิริยาที่
ความเร็วปฏิกิริยา 0.5 h^{-1} , 0.3 h^{-1} และ 0.15 h^{-1}

ไบโอเออยล์เฟสหนักที่ผลิตได้จากการทดลองศึกษาผลของอุณหภูมิเร่งปฏิกิริยาและความเร็วปฏิกิริยา ถูกนำมาวิเคราะห์อินฟราเรดสเปกตรัมในบางการทดลองเท่านั้น เนื่องจากในบางสถานะของการเร่งปฏิกิริยาส่งผลให้ปริมาณผลได้ของไบโอเออยล์เฟสหนักมีต่ำ ซึ่งไม่สามารถเก็บตัวอย่างมาวิเคราะห์ได้ ผลการวิเคราะห์อินฟราเรดสเปกตรัมของไบโอเออยล์เฟสหนักแสดงดังภาพประกอบ 4.35 การทดลองเพิ่มอุณหภูมิเร่งปฏิกิริยาจาก 450°C เป็น 550°C สามารถลดค่าดูดกลืนแสงของหมู่ฟังก์ชันไฮดรอกซิลที่มีการสั่นแบบยืดของพันธะ O-H โดยมีสเปกตรัมกว้างที่ความถี่ $3570\text{--}3200\text{ cm}^{-1}$ แสดงให้เห็นถึงสารประกอบออกซิเจนที่มีอยู่ในไบโอเออยล์มีปริมาณลดลง แต่การทดลองเพิ่มความเร็วปฏิกิริยาจาก 0.3 h^{-1} เป็น 0.5 h^{-1} ส่งผลให้ค่าดูดกลืนแสงของหมู่ฟังก์ชันไฮดรอกซิลมีแนวโน้มเพิ่มขึ้น ซึ่งสามารถระบุได้ว่าสารประกอบออกซิเจนที่มีอยู่ในไบโอเออยล์มีปริมาณเพิ่มขึ้น



ภาพประกอบ 4.35 อินฟราเรดสเปกตรัมของไบโอออยล์เฟสหนักจากผลของอุณหภูมิเร่งปฏิกิริยาและความเร็วปฏิกิริยา

การวิเคราะห์อินฟราเรดสเปกตรัมของไบโอออยล์เฟสหนักและเฟสเบาจากผลการทดลองอุณหภูมิเร่งปฏิกิริยาและความเร็วปฏิกิริยา สามารถนำค่าดูดกลืนแสงของหมู่ฟังก์ชันไฮดรอกซิลและคาร์บอนิลมาคำนวณเพื่อทำนายออกซิเจนในไบโอออยล์ได้ โดยผลของอุณหภูมิเร่งปฏิกิริยาและความเร็วปฏิกิริยาต่อปริมาณออกซิเจนในไบโอออยล์แสดงดังตาราง 4.9 การทดลองใช้อุณหภูมิเร่งปฏิกิริยาและ

ความเร็วปฏิกิริยาที่แตกต่างกัน ส่งผลให้ปริมาณออกซิเจนในไบโอดีเซลเฟสเบาไม่เปลี่ยนแปลง โดยมีค่าประมาณ 1.6-1.7 wt% การทดลองเพิ่มอุณหภูมิเร่งปฏิกิริยาจาก 450°C เป็น 550°C ของการทดลองสภาวะความเร็วปฏิกิริยา 0.3 h⁻¹ และ 0.5 h⁻¹ ส่งผลให้ปริมาณออกซิเจนในไบโอดีเซลเฟสหนักมีแนวโน้มลดลงจาก 11.6 wt% เป็น 3.4 wt% เนื่องจากปฏิกิริยา deoxygenation เกิดขึ้นได้ดีเมื่ออุณหภูมิเร่งปฏิกิริยาสูงขึ้น การทดลองเพิ่มความเร็วปฏิกิริยาจาก 0.15 h⁻¹ เป็น 0.5 h⁻¹ ส่งผลให้ปริมาณออกซิเจนในไบโอดีเซลเฟสหนักมีแนวโน้มเพิ่มขึ้น เนื่องจากอุณหภูมิของตัวเร่งปฏิกิริยาถูกการควบคุมด้วยไอพ่นไคซีสที่สภาวะความเร็วปฏิกิริยาสูง ประสิทธิภาพในการกำจัดออกซิเจนด้วยการแตกตัว หรือแปลงสภาพโอเลฟินเป็นแอโรแมติกไฮโดรคาร์บอนมีลดลง [72]

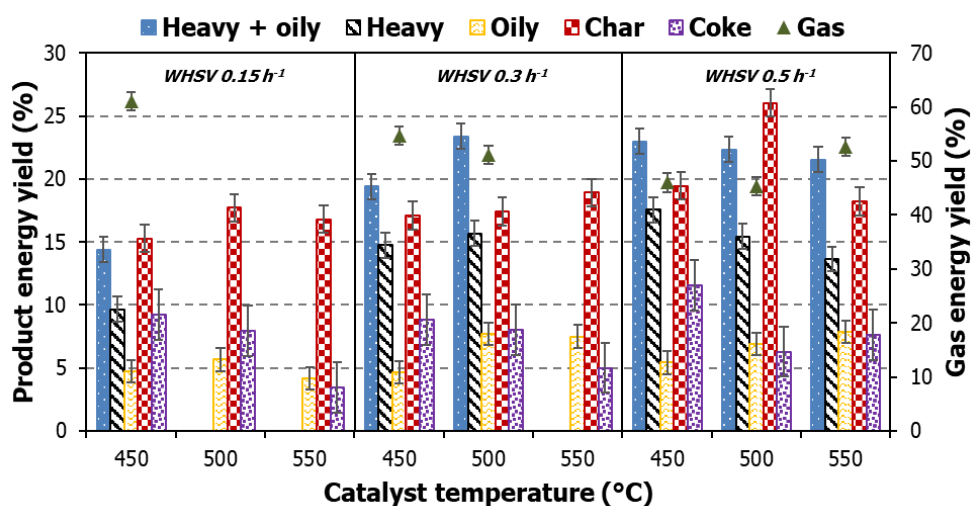
ตาราง 4.9 ผลของอุณหภูมิเร่งปฏิกิริยาและความเร็วปฏิกิริยาต่อปริมาณออกซิเจนในไบโอดีเซล

Bio-oil phase	Oily			Heavy		
Catalyst temperature (°C)	450	500	550	450	500	550
Oxygen content (wt%) WHSV (h ⁻¹)						
0.15	1.6	1.6	1.7	4.2	-	-
0.3	1.7	1.6	1.6	9.1	4.4	-
0.5	1.7	1.7	1.6	11.6	5.4	3.4

4.5.2.2 ปริมาณผลได้เชิงพลังงาน

ปริมาณผลได้เชิงพลังงานของผลิตภัณฑ์จากผลของอุณหภูมิเร่งปฏิกิริยาและความเร็วปฏิกิริยาแสดงดังภาพประกอบ 4.36 การทดลองสภาวะความเร็วปฏิกิริยา 0.15 h⁻¹ ที่มีปริมาณผลได้เชิงมวลของไบโอดีเซลต่ำนั้น ส่งผลให้ปริมาณผลได้เชิงพลังงานของไบโอดีเซลต่ำกว่าการใช้ความเร็วปฏิกิริยา 0.3 h⁻¹ และ 0.5 h⁻¹ ขณะที่ การใช้ความเร็วปฏิกิริยา 0.3 h⁻¹ และ 0.5 h⁻¹ ไม่ส่งผลให้ปริมาณผลได้เชิงพลังงานของไบโอดีเซลเปลี่ยนแปลง โดยมีปริมาณผลได้เชิงพลังงานของไบโอดีเซลเฟสหนัก+เฟสเบาสูงสุด 23.6 % ซึ่งมาจากการใช้อุณหภูมิเร่งปฏิกิริยาระหว่าง 500°C และความเร็วปฏิกิริยา 0.3 h⁻¹

พูน ปณ สิโต ชีเว



ภาพประกอบ 4.36 ผลของอุณหภูมิเร่งปฏิกิริยาและความเร็วปฏิกิริยาต่อปริมาณผลได้เชิงพลังงานของผลิตภัณฑ์

4.5.2.3 ผลการวิเคราะห์องค์ประกอบทางเคมีของไบโอออยล์

การทดลองสภาวะอุณหภูมิเร่งปฏิกิริยาและความเร็วปฏิกิริยาที่แตกต่างกัน ส่งผลให้ความเข้มข้นของสารประกอบต่าง ๆ ในไบโอออยล์แตกต่างกัน เช่น การใช้อุณหภูมิเร่งปฏิกิริยาที่สูงขึ้นส่งผลให้ความเข้มข้นของสารประกอบ MAHs ในไบโอออยล์เฟสเบามีแนวโน้มลดลงเล็กน้อย แต่กลับส่งผลให้ความเข้มข้นของสารประกอบ PAHs เพิ่มขึ้น หรือการทดลองใช้ความเร็วปฏิกิริยาที่สูงขึ้นส่งผลให้ความเข้มข้นของสารประกอบ PAHs ในไบโอออยล์เฟสหนักมีแนวโน้มลดลง ซึ่งสอดคล้องกับความเข้มข้นของสารประกอบออกซิเจนที่มีความเข้มข้นสูงขึ้น ผลการวิเคราะห์องค์ประกอบของทางเคมีในไบโอออยล์จากการทดลองอุณหภูมิเร่งปฏิกิริยาและความเร็วปฏิกิริยาแสดงดังตาราง 4.10 และตาราง 4.11

พูน ปณ จิต ชีเว

[illegible]

ตาราง 4.10 ผลของอุณหภูมิเร่งปฏิกิริยาและความเร็วปริภูมิต่อองค์ประกอบของสารเคมีในไบโอออยล์เฟสเบา

RT (min)	Compound name	Formula	WHSV (h ⁻¹)								
			0.15			0.3			0.5		
			Catalyst temperature (°C)								
			450	500	550	450	500	550	450	500	550
20.49	1-Naphthalenol	C ₁₀ H ₈ O	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
20.55	Dibenzofuran	C ₁₂ H ₈ O	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
20.70	2-Naphthalenol	C ₁₀ H ₈ O	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
21.55	1-Naphthalenol, 2-methyl-	C ₁₁ H ₁₀ O	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
23.32	Dibenzofuran, 4-methyl-	C ₁₃ H ₁₀ O	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
23.53	Xanthene	C ₁₃ H ₁₀ O	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
23.93	Biphenyl-4-carboxaldehyde	C ₁₃ H ₁₀ O	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
24.03	1-Naphthol, 6,7-dimethyl-	C ₁₂ H ₁₂ O	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
25.85	Phenol, 3-(2-phenylethenyl)-	C ₁₄ H ₁₂ O	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
26.59	4-Phenanthrenol, 1,2,3,4-tetrahydro-4-methyl-	C ₁₅ H ₁₆ O	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
31.42	Benzonaphthofuran	C ₁₆ H ₁₀ O	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
32.31	2,3-Benzofluorene	C ₁₇ H ₁₂	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
33.07	2H-phenanthro[9,10-b]pyran	C ₁₇ H ₁₂ O	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
35.44	Naphtho(2,1,8,7-klmn)xanthene	C ₁₈ H ₁₀ O	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
	Sum		2.3	0.4	0.4	3.1	2.4	0.1	1.5	0.2	0.6
	Identified peak area (%)		96.1	92.0	90.7	96.8	93.2	90.2	97.4	96.8	94.6
	Unidentified peak area (%)		3.9	8.0	9.3	3.2	6.8	9.8	2.6	3.2	5.4

ตาราง 4.11 ผลของอุณหภูมิเร่งปฏิกิริยาและความเร็วปริภูมิต่อองค์ประกอบของสารเคมีในไบโอออยล์เฟสหนัก

RT (min)	Compound name	Formula	Peak area (%)					
			WHSV (h ⁻¹)					
			0.15	0.3		0.5		
			Catalyst temperature (°C)					
			450	450	500	450	500	550
	Monocyclic aromatic hydrocarbons							
2.09	Benzene	C ₆ H ₆	0.3	0.1	0.1	0.1	0.2	0.4
2.97	Toluene	C ₇ H ₈	1.1	0.3	0.2	0.5	0.9	1.3
4.37	Ethylbenzene	C ₈ H ₁₀	0.0	0.0	0.1	0.1	0.1	0.1
4.54	p-Xylene	C ₈ H ₁₀	0.9	0.4	0.4	0.9	1.2	1.0
4.97	o-Xylene	C ₈ H ₁₀	0.3	0.1	0.1	0.3	0.4	0.4
5.67	Benzene, (1-methylethyl)- (Isopropylbenzene)	C ₉ H ₁₂	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
6.35	Benzene, propyl- (n-Propylbenzene)	C ₉ H ₁₂	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
6.53	Benzene, 1-ethyl-3-methyl-	C ₉ H ₁₂	0.1	0.1	0.1	0.2	0.1	0.1

ตาราง 4.11 ผลของอุณหภูมิเร่งปฏิกิริยาและความเร็วปฏิกิริยาต่อองค์ประกอบของสารเคมีในไบโอออยล์เฟสหนัก

RT (min)	Compound name	Formula	Peak area (%)					
			WHSV (h ⁻¹)					
			0.15	0.3	0.5	0.5	0.5	0.5
			Catalyst temperature (°C)					
			450	450	500	450	500	550
6.95	Benzene, 1-ethyl-2-methyl-	C ₉ H ₁₂	0.0	0.0	0.0	0.2	0.1	0.0
7.32	Benzene, 1,2,3-trimethyl-	C ₉ H ₁₂	0.5	0.4	0.6	1.0	0.6	0.6
8.00	Benzene, 1,2,4-trimethyl-	C ₉ H ₁₂	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
8.79	Benzene, 1,2-diethyl-	C ₁₀ H ₁₄	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
8.86	Benzene, 1-methyl-3-propyl-	C ₁₀ H ₁₄	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
9.54	Benzene, 1-ethenyl-3-ethyl-	C ₁₀ H ₁₂	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
9.73	Benzene, 2-ethyl-1,4-dimethyl-	C ₁₀ H ₁₄	0.2	0.0	0.0	0.0	0.2	0.2
10.59	Benzene, 1,2,4,5-tetramethyl-	C ₁₀ H ₁₄	0.0	0.0	0.1	0.1	0.0	0.0
10.69	Benzene, 1,2,3,4-tetramethyl-	C ₁₀ H ₁₄	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
11.31	Benzene, (1-methyl-2-cyclopropen-1-yl)-	C ₁₀ H ₁₀	1.4	0.8	0.9	1.1	1.5	1.8
11.38	Benzene, 1-ethenyl-4-ethyl-	C ₁₀ H ₁₂	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
15.00	Benzene, pentamethyl-	C ₁₁ H ₁₆	0.0	0.1	0.1	0.1	0.0	0.0
19.32	Benzene, hexamethyl-	C ₁₂ H ₁₈	0.0	0.1	0.1	0.1	0.0	0.0
	Sum		5.1	2.4	2.8	4.8	5.3	6.0
Polycyclic aromatic hydrocarbons								
11.63	Naphthalene, 1,2,3,4-tetrahydro-	C ₁₀ H ₁₂	0.2	0.2	0.1	0.3	0.2	0.2
12.11	Naphthalene	C ₁₀ H ₈	9.0	3.1	3.0	3.9	11.0	8.4
14.48	Naphthalene, 1,2-dihydro-3-methyl-	C ₁₁ H ₁₂	0.3	0.1	0.4	0.4	0.1	0.2
15.13	Naphthalene, 2-methyl-	C ₁₁ H ₁₀	22.4	14.6	12.2	11.9	25.5	20.6
17.71	Naphthalene, 1-ethyl-	C ₁₂ H ₁₂	2.4	2.3	2.2	2.0	2.6	2.3
17.98	Naphthalene, 1,6-dimethyl-	C ₁₂ H ₁₂	2.9	3.4	3.6	2.7	3.3	2.7
18.03	Naphthalene, 1,5-dimethyl-	C ₁₂ H ₁₂	6.1	7.0	5.9	5.1	6.9	5.4
18.35	Naphthalene, 1,8-dimethyl-	C ₁₂ H ₁₂	3.7	3.6	2.0	1.6	3.3	3.4
18.50	Naphthalene, 2-ethenyl-	C ₁₂ H ₁₀	0.1	0.1	0.1	0.2	0.2	0.2
19.12	Naphthalene, 1,4-dimethyl-	C ₁₂ H ₁₂	0.4	0.4	0.4	0.5	0.4	0.4
19.74	Acenaphthylene, 1,2-dihydro-	C ₁₂ H ₁₀	0.3	0.2	0.1	0.1	0.2	0.3
20.04	Naphthalene, 1-propyl-	C ₁₃ H ₁₄	0.2	0.3	0.4	0.3	0.2	0.2
20.23	Naphthalene, 2-(1-methylethyl)-	C ₁₃ H ₁₄	1.9	2.7	5.3	4.8	1.9	1.6
21.00	Naphthalene, 2,3,6-trimethyl-	C ₁₃ H ₁₄	2.2	3.2	2.1	1.7	1.7	1.8
21.49	Naphthalene, 1,6,7-trimethyl-	C ₁₃ H ₁₄	0.7	1.1	1.1	0.8	0.6	0.6
21.64	Phenylene	C ₁₃ H ₁₀	0.4	0.2	0.5	0.4	0.4	0.7
21.92	Fluorene	C ₁₃ H ₁₀	1.3	1.4	0.6	0.3	1.1	1.6
22.41	Naphthalene, (1-methylethyl)	C ₁₃ H ₁₂	0.2	0.2	0.1	0.1	0.1	0.2

ตาราง 4.11 ผลของอุณหภูมิเร่งปฏิกิริยาและความเร็วปริภูมิต่อองค์ประกอบของสารเคมีในไบโอออยล์เฟสหนัก

RT (min)	Compound name	Formula	Peak area (%)					
			WHSV (h ⁻¹)					
			0.15	0.3	0.5	0.15	0.3	0.5
			Catalyst temperature (°C)					
			450	450	500	450	500	550
22.49	Naphthalene, 1-(2-propenyl)-	C ₁₃ H ₁₂	0.5	0.5	0.3	0.2	0.3	0.5
24.26	Naphthalene, 1,4,5,8-tetramethyl-	C ₁₆ H ₁₆	0.1	0.2	0.1	0.1	0.1	0.1
24.57	Naphthalene, 1,2,3,4-tetramethyl-	C ₁₄ H ₁₆	0.2	0.3	0.3	0.2	0.1	0.1
24.66	Fluorene, 2-methyl-	C ₁₄ H ₁₂	0.7	0.9	0.8	0.6	0.6	0.8
24.78	Fluorene, 9-methyl-	C ₁₄ H ₁₂	0.5	0.5	0.6	0.5	0.6	0.5
25.49	Fluorene, 1-methyl-	C ₁₄ H ₁₂	0.4	0.5	0.7	0.5	0.5	0.4
26.11	Phenanthrene	C ₁₄ H ₁₀	2.8	4.0	1.6	1.2	2.7	2.7
26.87	Anthracene, 9,10-dihydro-2-methyl-	C ₁₅ H ₁₄	0.5	0.5	0.9	0.8	0.4	0.5
27.15	Fluorene, 9,9-dimethyl-	C ₁₅ H ₁₄	0.1	0.1	0.1	0.1	0.0	0.1
27.20	Azulene, 7-isopropyl-1,4-dimethyl	C ₁₅ H ₁₈	0.0	0.1	0.1	0.1	0.0	0.0
27.99	Phenanthrene, 2-methyl-	C ₁₅ H ₁₂	1.0	1.2	0.6	0.5	0.5	1.0
28.19	Phenanthrene, 3-methyl-	C ₁₅ H ₁₂	1.8	2.1	1.2	0.9	1.9	1.6
28.35	Anthracene, 9-methyl-	C ₁₅ H ₁₂	1.1	1.3	0.7	0.5	1.0	1.0
28.60	Acenaphthylene, 1,2,5,6-tetramethyl-	C ₁₆ H ₁₆	0.1	0.1	0.1	0.1	0.0	0.1
29.01	Naphthalene, 2-phenyl-	C ₁₆ H ₁₂	0.1	0.2	0.1	0.1	0.1	0.1
29.32	Phenanthrene, 4,5-dimethyl-	C ₁₆ H ₁₄	0.0	0.0	0.0	0.2	0.1	0.0
29.50	Phenanthrene, 2-ethyl-	C ₁₆ H ₁₄	0.0	0.1	0.0	0.1	0.1	0.1
29.62	Phenanthrene, 2,5-dimethyl-	C ₁₆ H ₁₄	0.4	0.5	0.4	0.3	0.3	0.3
29.91	Phenanthrene, 1,7-dimethyl-	C ₁₆ H ₁₄	1.0	1.4	0.8	0.6	0.9	0.8
30.00	Pyrene, 4,5,9,10-tetrahydro-	C ₁₆ H ₁₄	0.6	0.7	0.2	0.2	0.3	0.6
30.23	Anthracene, 9-ethenyl-	C ₁₆ H ₁₂	0.4	0.5	0.2	0.1	0.2	0.4
30.55	Phenanthrene, 2,3-dimethyl-	C ₁₆ H ₁₄	0.1	0.1	0.0	0.1	0.0	0.1
30.75	Anthracene, 2-ethyl-	C ₁₆ H ₁₄	0.1	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
30.88	Fluoranthene	C ₁₆ H ₁₀	0.5	0.5	0.1	0.1	0.2	0.5
31.48	Phenanthrene, 2,3,5-trimethyl-	C ₁₇ H ₁₆	0.3	0.4	0.3	0.2	0.3	0.2
32.03	Pyrene, 1-methyl-	C ₁₇ H ₁₂	0.9	0.9	0.3	0.2	0.4	0.8
32.44	Triphenylene, 1,2,3,4-tetrahydro-	C ₁₈ H ₁₆	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
32.79	Benzanthrene	C ₁₇ H ₁₂	0.6	0.5	0.3	0.1	0.2	0.7
33.43	Naphthalene, 1-methyl-4-(4-methylphenyl)-	C ₁₈ H ₁₆	0.1	0.1	0.0	0.0	0.0	0.1
33.47	Naphthalene, 5,12-dihydro-	C ₁₈ H ₁₄	0.2	0.2	0.2	0.1	0.1	0.1
33.69	Pyrene, 1,3-dimethyl-	C ₁₈ H ₁₄	0.5	0.6	0.2	0.1	0.2	0.5
33.89	o-Terphenyl	C ₁₈ H ₁₄	0.6	0.6	0.0	0.0	0.3	0.5
34.70	7,12-Dihydro-2-	C ₁₉ H ₁₆	0.1	0.4	0.1	0.2	0.0	0.2

ตาราง 4.11 ผลของอุณหภูมิเร่งปฏิกิริยาและความเร็วปริภูมิต่อองค์ประกอบของสารเคมีในไบโอออยล์เฟสหนัก

RT (min)	Compound name	Formula	Peak area (%)					
			WHSV (h ⁻¹)					
			0.15	0.3	0.5	0.15	0.3	0.5
			Catalyst temperature (°C)					
			450	450	500	450	500	550
34.81	methylbenz[a]anthracene Chrysene	C ₁₈ H ₁₂	0.3	0.4	0.1	0.1	0.2	0.3
34.89	Triphenylene	C ₁₈ H ₁₂	0.2	0.3	0.0	0.0	0.1	0.2
35.14	Benz[a]anthracene	C ₁₈ H ₁₂	0.1	0.4	0.1	0.0	0.2	0.3
36.10	Benz[a]anthracene, 7-methyl-	C ₁₉ H ₁₄	0.3	0.3	0.1	0.1	0.1	0.2
36.19	Chrysene, 1-methyl-	C ₁₉ H ₁₄	0.1	0.1	0.0	0.0	0.0	0.1
36.29	9H-Cyclopenta[a]pyrene	C ₁₉ H ₁₂	0.4	0.3	0.1	0.1	0.1	0.4
37.18	Benz(a)anthracene, 4,7-dimethyl-	C ₂₀ H ₁₆	0.0	0.1	0.0	0.0	0.0	0.0
37.50	Benz(a)anthracene, 8,12-dimethyl-	C ₂₀ H ₁₆	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
37.85	Benzo(a)pyrene, 7,8-dihydro-	C ₂₀ H ₁₄	0.3	0.2	0.0	0.0	0.0	0.1
38.26	1,12-Benzoperylene	C ₂₂ H ₁₂	0.1	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
38.36	Benzo[k]fluoranthene	C ₂₀ H ₁₂	0.1	0.1	0.0	0.0	0.0	0.1
38.75	Perylene	C ₂₀ H ₁₂	0.1	0.1	0.0	0.0	0.0	0.1
39.58	Benz[e]acephenanthrylene	C ₂₀ H ₁₂	0.4	0.4	0.1	0.1	0.1	0.5
	Sum		73.4	66.8	51.6	46.4	73.0	68.7
Other hydrocarbon compounds								
4.89	Cyclooctatetraene	C ₈ H ₈	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
8.27	Indan	C ₉ H ₁₀	0.5	0.3	0.4	0.8	0.6	0.5
9.50	1H-Indene, 2-methyl-	C ₁₀ H ₁₀	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
9.67	Indan, 1-methyl-	C ₁₀ H ₁₂	0.2	0.0	0.0	0.0	0.2	0.2
11.01	1H-Indene, 2,3-dihydro-5-methyl-	C ₁₀ H ₁₂	0.7	0.7	1.0	1.4	0.7	0.7
12.36	Indan, 4,7-dimethyl-	C ₁₁ H ₁₄	0.2	0.4	0.6	0.7	0.3	0.2
12.48	1H-Indene, 2,3-dihydro-1,6-dimethyl-	C ₁₁ H ₁₄	0.2	0.2	0.2	0.3	0.3	0.2
13.67	1H-Indene, 2-ethyl-2,3-dihydro-	C ₁₁ H ₁₄	0.1	0.1	0.3	0.3	0.1	0.1
14.22	1H-Indene, 1,3-dimethyl-	C ₁₁ H ₁₂	0.9	1.2	1.8	1.5	1.2	1.1
16.18	Indan, 4,5,7-trimethyl-	C ₁₂ H ₁₆	0.0	0.1	0.1	0.1	0.0	0.0
17.14	1H-Indene, 1,2,3-trimethyl-	C ₁₂ H ₁₄	0.1	0.1	0.1	0.2	0.1	0.1
17.28	Biphenyl	C ₁₂ H ₁₀	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
17.38	1H-Indene, 1,1,3-trimethyl-	C ₁₂ H ₁₄	0.1	0.2	0.2	0.2	0.1	0.1
17.86	1H-Indene, 2,3-dihydro-1,1,5,6-tetramethyl-	C ₁₃ H ₁₈	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
20.12	Biphenyl, 4-methyl-	C ₁₃ H ₁₂	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
22.67	Biphenyl, 2-methyl-	C ₁₃ H ₁₂	1.1	1.5	1.2	1.0	1.1	0.9
23.68	Biphenyl, 2,3'-dimethyl-	C ₁₄ H ₁₄	0.2	0.2	0.2	0.2	0.3	0.2

ตาราง 4.11 ผลของอุณหภูมิเร่งปฏิกิริยาและความเร็วปริภูมิต่อองค์ประกอบของสารเคมีในไบโอออยล์เฟสหนัก

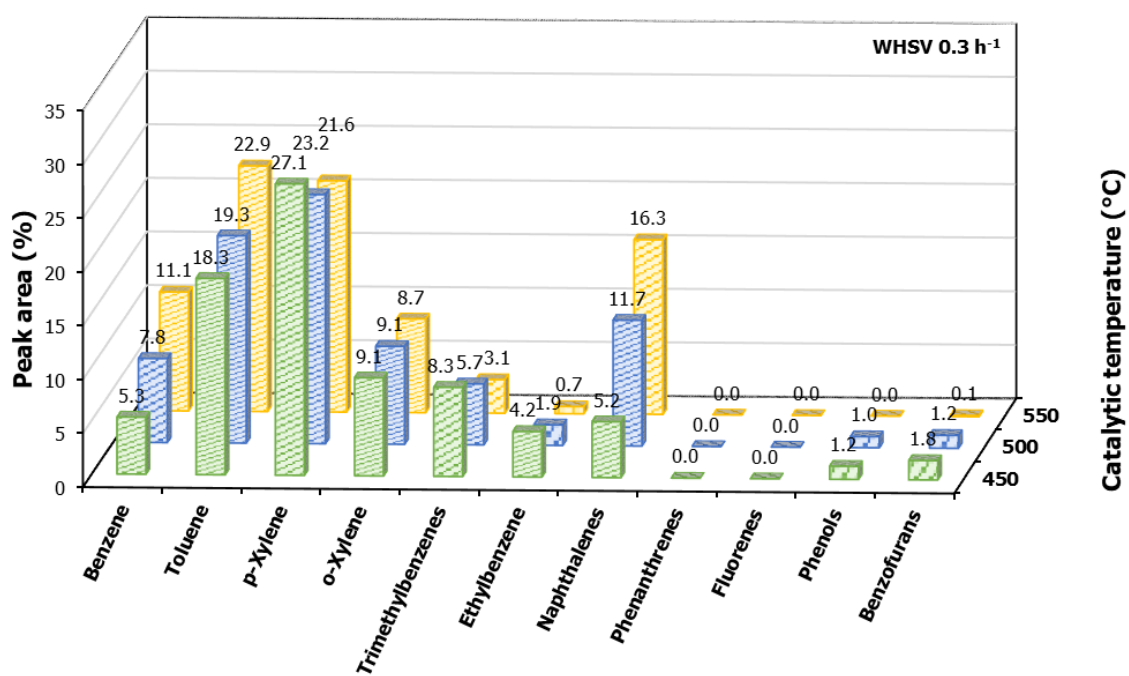
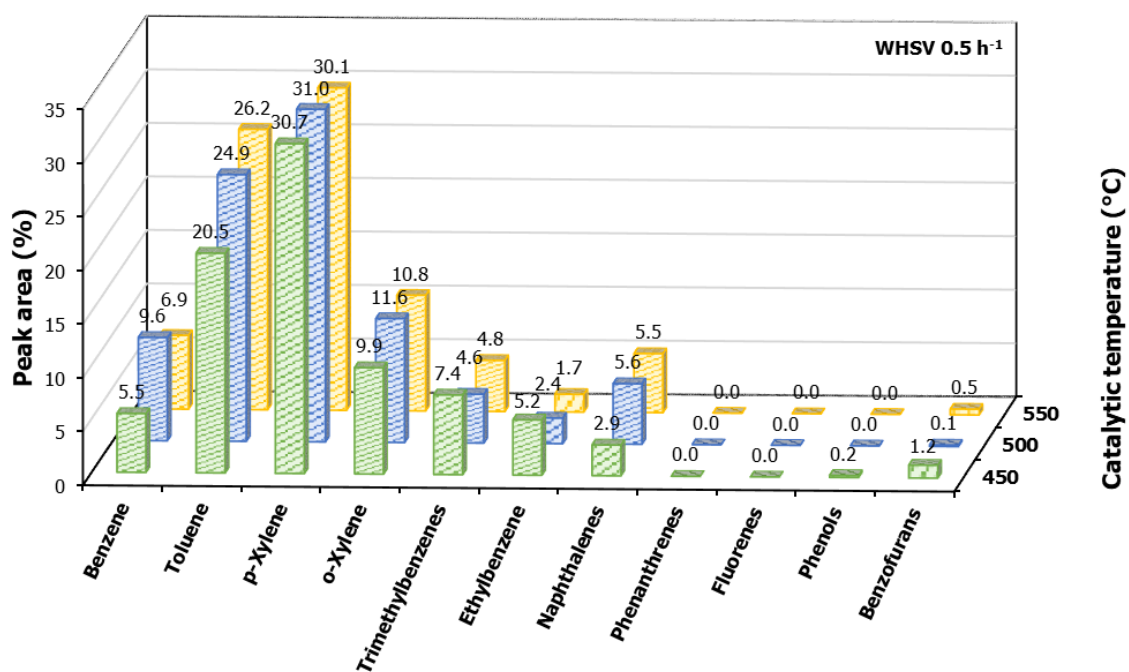
RT (min)	Compound name	Formula	Peak area (%)					
			WHSV (h ⁻¹)					
			0.15	0.3	0.5	0.5	0.5	0.5
			Catalyst temperature (°C)					
			450	450	500	450	500	550
23.80	Biphenyl, 2,2'-dimethyl-	C ₁₄ H ₁₄	0.3	0.5	0.5	0.4	0.2	0.2
25.22	Biphenyl, 2,4'-dimethyl-	C ₁₄ H ₁₄	0.9	1.3	1.2	1.1	1.1	0.4
27.66	Biphenyl, 2,4,6-trimethyl-	C ₁₅ H ₁₆	0.1	0.1	0.2	0.2	0.1	0.1
	Sum		6.0	7.0	8.4	8.8	6.8	5.5
	Oxygenated compounds							
2.03	Ethanol	C ₂ H ₆ O	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
7.08	Phenol	C ₆ H ₆ O	0.7	1.4	2.5	3.2	0.5	1.4
7.22	Benzofuran	C ₈ H ₆ O	0.1	0.2	0.0	0.1	0.1	0.2
8.92	Phenol, 2-methyl-	C ₇ H ₈ O	0.8	1.4	2.8	3.3	0.6	1.0
9.50	Phenol, 3-methyl-	C ₇ H ₈ O	1.4	4.0	6.6	6.9	1.2	2.0
9.91	Benzofuran, 7-methyl-	C ₉ H ₈ O	0.2	0.1	0.1	0.1	0.1	0.2
10.13	Phenol, 2,5-dimethyl-	C ₈ H ₁₀ O	0.0	0.0	0.2	0.1	0.0	0.0
10.18	Benzofuran, 2-methyl-	C ₉ H ₈ O	0.2	0.4	0.4	0.5	0.2	0.2
11.20	Phenol, 2-ethyl-	C ₈ H ₁₀ O	0.0	0.0	0.1	0.2	0.0	0.0
11.41	Phenol, 2,4-dimethyl-	C ₈ H ₁₀ O	0.0	0.4	1.3	1.2	0.0	0.0
11.46	Phenol, 2,6-dimethyl-	C ₈ H ₁₀ O	1.0	0.0	2.5	2.5	1.3	1.3
12.02	Phenol, 3,5-dimethyl-	C ₈ H ₁₀ O	0.0	0.3	1.0	0.8	0.0	0.0
12.19	Phenol, 2,3-dimethyl-	C ₈ H ₁₀ O	0.0	0.5	0.8	0.8	0.0	0.0
12.65	1-Methyl-1,2,3,4-tetrahydronaphthalen-1-ol	C ₁₁ H ₁₄ O	0.0	0.3	0.9	0.8	0.1	0.1
12.80	1,5-Dihydroxy-1,2,3,4-tetrahydronaphthalene	C ₁₀ H ₁₂ O ₂	0.1	0.2	0.4	0.4	0.2	0.2
12.93	Benzofuran, 4,7-dimethyl-	C ₁₀ H ₁₀ O	0.2	0.3	0.5	0.6	0.2	0.2
13.27	Benzofuran, 2,3-dimethyl-	C ₁₀ H ₁₀ O	0.0	0.1	0.1	0.1	0.0	0.0
13.52	Phenol, 2,3,6-trimethyl-	C ₉ H ₁₂ O	0.0	0.1	0.2	0.2	0.0	0.0
14.66	Phenol, 2,4,5-trimethyl-	C ₉ H ₁₂ O	0.0	0.1	0.0	0.0	0.1	0.0
14.75	Phenol, 2,3,5-trimethyl-	C ₉ H ₁₂ O	0.0	0.1	0.4	0.3	0.1	0.0
16.39	Naphthalene, 1,2-dihydro-7-methoxy-	C ₁₁ H ₁₂ O	0.0	0.0	0.1	0.1	0.0	0.0
20.49	1-Naphthalenol	C ₁₀ H ₈ O	0.2	0.0	0.0	0.0	0.0	0.4
20.55	Dibenzofuran	C ₁₂ H ₈ O	0.9	0.8	0.7	0.6	0.9	0.8
20.70	2-Naphthalenol	C ₁₀ H ₈ O	0.4	0.4	0.0	0.0	1.1	0.8
21.55	1-Naphthalenol, 2-methyl-	C ₁₁ H ₁₀ O	0.5	0.5	2.2	2.2	0.9	0.6
23.32	Dibenzofuran, 4-methyl-	C ₁₃ H ₁₀ O	0.4	0.6	0.4	0.4	0.4	0.5
23.53	Xanthene	C ₁₃ H ₁₀ O	0.5	0.6	0.7	0.5	0.3	0.5

ตาราง 4.11 ผลของอุณหภูมิเร่งปฏิกิริยาและความเร็วปฏิกิริยาต่อองค์ประกอบของสารเคมีในไบโอออยล์เฟสหนัก

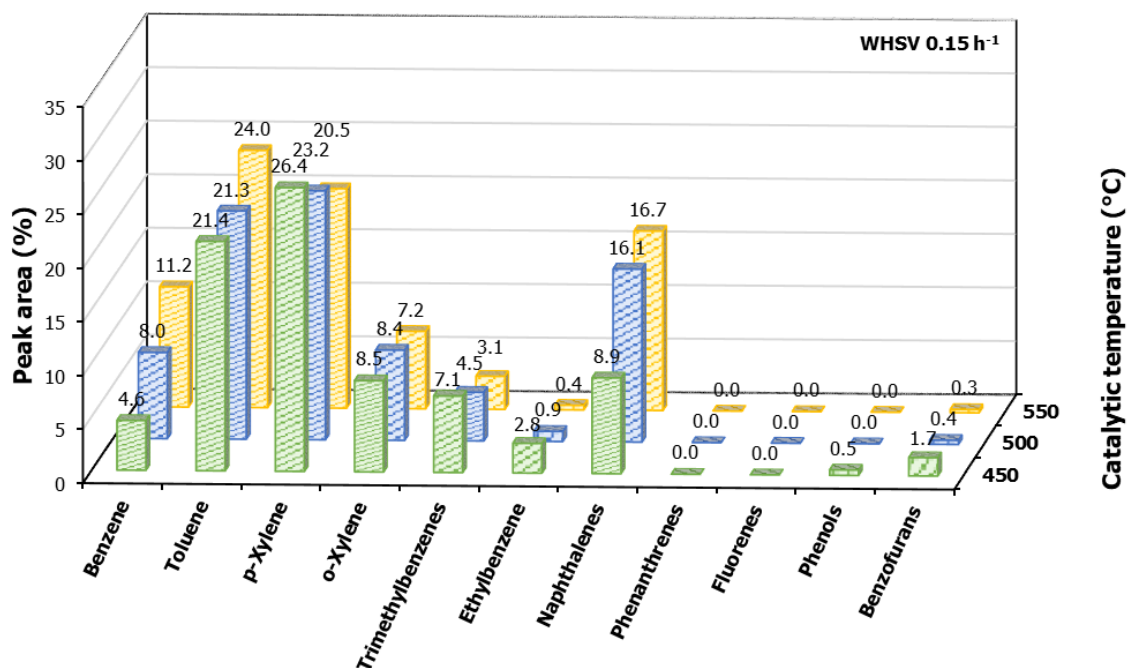
RT (min)	Compound name	Formula	Peak area (%)					
			WHSV (h ⁻¹)					
			0.15	0.3	0.5	0.15	0.3	0.5
			Catalyst temperature (°C)					
			450	450	500	450	500	550
23.93	Biphenyl-4-carboxaldehyde	C ₁₃ H ₁₀ O	0.0	0.0	0.1	0.1	0.0	0.0
24.03	1-Naphthol, 6,7-dimethyl-	C ₁₂ H ₁₂ O	0.0	0.0	1.1	1.2	0.3	0.0
25.85	Phenol, 3-(2-phenylethenyl)-	C ₁₄ H ₁₂ O	0.1	0.2	0.2	0.1	0.1	0.2
26.59	4-Phenanthrenol, 1,2,3,4-tetrahydro-4-methyl-	C ₁₅ H ₁₆ O	0.1	0.1	0.2	0.1	0.1	0.2
31.42	Benzonaphthofuran	C ₁₆ H ₁₀ O	0.7	0.7	0.3	0.2	0.3	0.6
32.31	2,3-Benzofluorene	C ₁₇ H ₁₂	0.9	0.9	0.2	0.2	0.4	0.8
33.07	2H-phenanthro[9,10-b]pyran	C ₁₇ H ₁₂ O	0.3	0.3	0.3	0.2	0.1	0.3
35.44	Naphtho(2,1,8,7-klmn)xanthene	C ₁₈ H ₁₀ O	0.0	0.2	0.0	0.0	0.2	0.1
	Sum		9.8	15.5	27.6	28.2	9.8	12.7
	Identified peak area (%)		94.3	91.7	90.4	88.2	94.9	93.0
	Unidentified peak area (%)		5.7	8.3	9.6	11.8	5.1	7.0

ผลของอุณหภูมิเร่งปฏิกิริยาและความเร็วปฏิกิริยาต่อองค์ประกอบทางเคมีของไบโอออยล์เฟสเบาแสดงดังภาพประกอบ 4.37 การเพิ่มอุณหภูมิเร่งปฏิกิริยาจาก 450°C เป็น 550°C ของการทดลองสถานะความเร็วปฏิกิริยาทั้ง 3 ระดับ ส่งผลให้ความเข้มข้นของสารประกอบ benzene toluene และ naphthalenes ในไบโอออยล์เฟสเบาส่วนใหญ่มีแนวโน้มเพิ่มขึ้น เนื่องจากการเพิ่มอุณหภูมิเร่งปฏิกิริยาสามารถเพิ่มความรุนแรงของปฏิกิริยา cracking dehydration decarbonylation decarboxylation และ aromatization ส่งผลให้การเลือกเกิดของแอโรแมติกไฮโดรคาร์บอนมีสูงขึ้น [192] ความเข้มข้นของแอโรแมติกไฮโดรคาร์บอนที่เพิ่มขึ้นเมื่ออุณหภูมิเร่งปฏิกิริยาสูงขึ้น แสดงให้เห็นถึงการก่อตัวของแอโรแมติกไฮโดรคาร์บอนบางส่วนเกิดขึ้นที่อุณหภูมิสูง ซึ่งส่งผลให้หมู่ฟังก์ชันตั้งต้นที่สามารถเปลี่ยนเป็นแอโรแมติกอย่าง 2-methyl substituents มีปริมาณที่ลดลง [161]

พหุบัน ปณ สกิต ชีเว



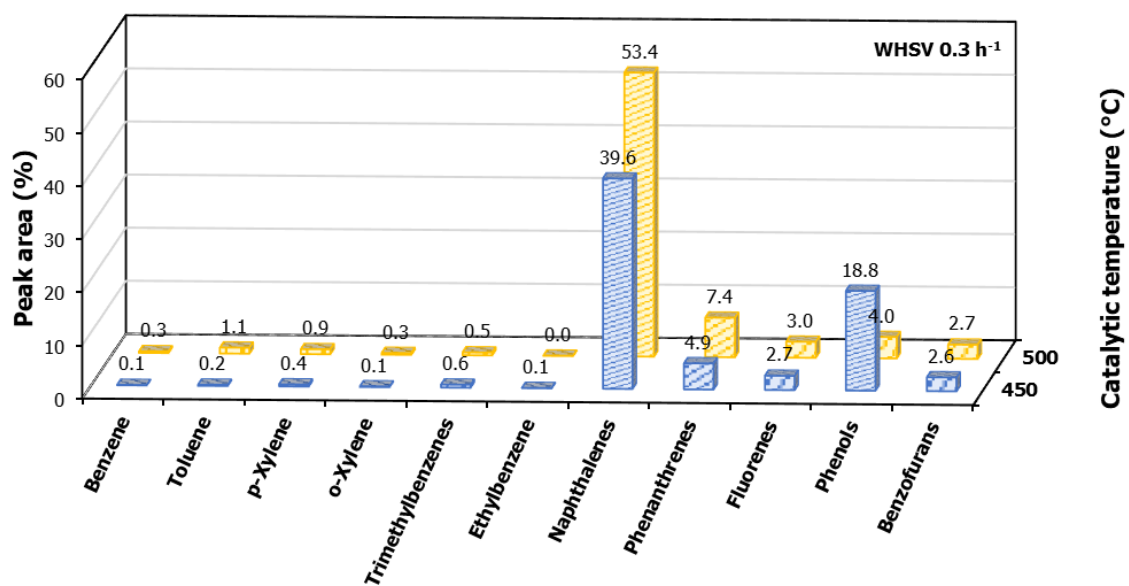
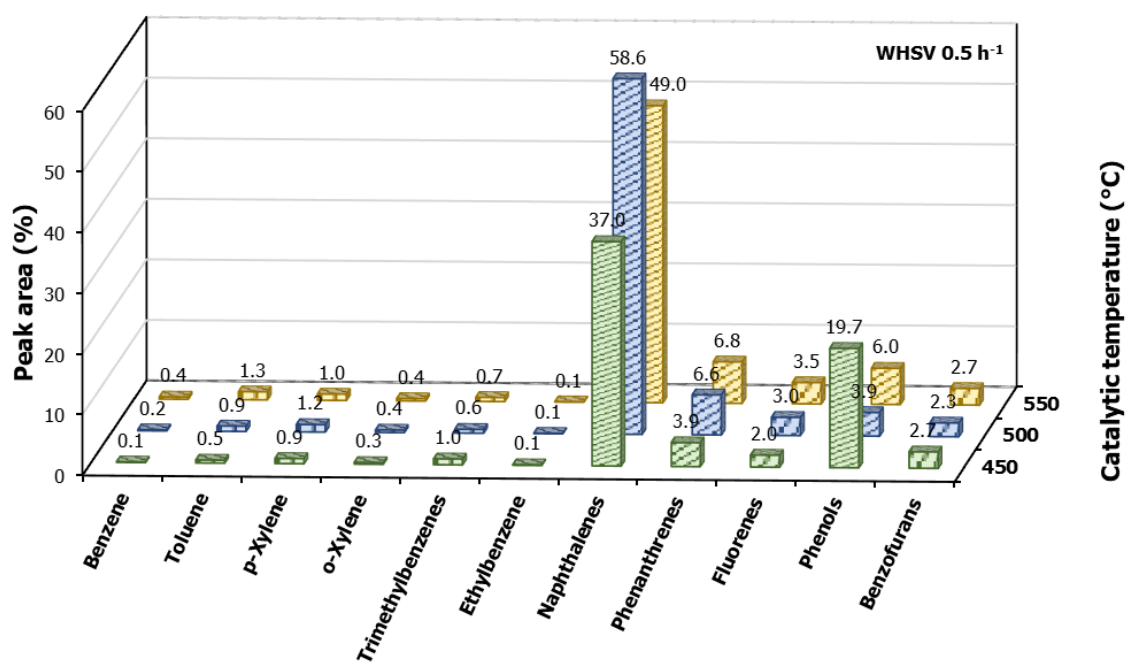
ศูนย์ ปณ. กิโต ขบ.

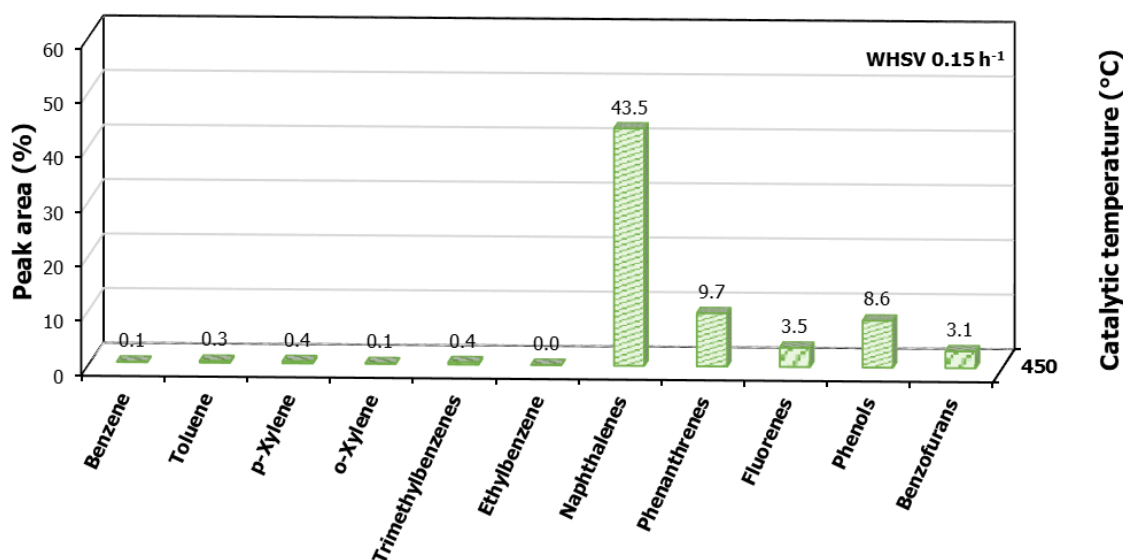


ภาพประกอบ 4.37 องค์ประกอบหลักทางเคมีในไบโอออยล์เฟสเบาจากผลของอุณหภูมิเร่งปฏิกิริยาและความเร็วปฏิกิริยา

องค์ประกอบหลักทางเคมีในไบโอออยล์เฟสหนักแสดงดังภาพประกอบ 4.38 การทดลองเพิ่มอุณหภูมิเร่งปฏิกิริยาจาก 450°C เป็น 500°C ของการทดลองสภาวะความเร็วปฏิกิริยา 0.3 h⁻¹ และ 0.5 h⁻¹ ส่งผลให้ความเข้มข้นของสารประกอบ PAHs ในไบโอออยล์เฟสหนักสูงขึ้น เนื่องจากความรุนแรงของการเร่งปฏิกิริยามีมากขึ้น อุณหภูมิเร่งปฏิกิริยาที่สูงขึ้นจาก 500°C เป็น 550°C ของการทดลองสภาวะความเร็วปฏิกิริยา 0.5 h⁻¹ ส่งผลให้ความเข้มข้นของสารประกอบ naphthalenes ลดลง โดยมีผลไปในทิศทางเดียวกับความเข้มข้นของสารประกอบ benzene และ naphthalenes ในไบโอออยล์เฟสเบาที่สภาวะเดียวกัน

พูน ปณ ภิโต ชีเว





ภาพประกอบ 4.38 องค์ประกอบหลักทางเคมีในไบโอออยล์เฟสหนักจากผลของอุณหภูมิเร่งปฏิกิริยาและความเร็วปฏิกิริยา

การใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา ZSM-5 ในการแปรสภาพสารประกอบ furans ที่ส่วนใหญ่เกิดจากการไพโรไลซิสแบบเร็วของไฮโดรเซลลูโลส สามารถผลิตแโรแมติกไฮโดรคาร์บอน โอเลฟิน และสารประกอบออกซิเจนอย่าง benzofurans [168] การเพิ่มอุณหภูมิเร่งปฏิกิริยาส่งผลให้ความเข้มข้นของสารประกอบ benzofurans ในไบโอออยล์เฟสเบาลดลง เนื่องจากสารประกอบ benzofurans มีการเลือกเกิดสูงที่อุณหภูมิต่ำอย่าง 450°C [132] สัดส่วนแโรแมติกไฮโดรคาร์บอนในไบโอออยล์บางส่วนที่เพิ่มขึ้นเมื่อเพิ่มอุณหภูมิเร่งปฏิกิริยา มีสาเหตุส่วนหนึ่งมาจากสารประกอบ phenols ที่ส่วนใหญ่มาจากการไพโรไลซิสแบบเร็วของลิกนิน เกิดปฏิกิริยา demethoxylation และ demethylation ได้ดีที่อุณหภูมิสูง [127, 193] โดยส่งผลให้เกิดสารประกอบแโรแมติกไฮโดรคาร์บอนเพิ่มขึ้น ดังนั้น การเพิ่มอุณหภูมิเร่งปฏิกิริยาจึงสามารถลดความเข้มข้นของสารประกอบ phenols ในไบโอออยล์เฟสหนักและเฟสเบา และส่งผลให้ปริมาณออกซิเจนในไบโอออยล์ลดลงได้

การทดลองโดยใช้ความเร็วปฏิกิริยาเพิ่มขึ้นจาก 0.15 h⁻¹ เป็น 0.3 h⁻¹ ในสภาวะอุณหภูมิเร่งปฏิกิริยาทั้ง 3 ระดับ ส่งผลให้ความเข้มข้นของสารประกอบ MAHs ในไบโอออยล์เฟสเบาเปลี่ยนแปลงเล็กน้อย แต่เมื่อทำการทดลองเพิ่มความเร็วปฏิกิริยาเป็น 0.5 h⁻¹ ส่งผลให้ความเข้มข้นของสารประกอบ toluene p-xylene และ o-xylene สูงขึ้น การทดลองเพิ่มความเร็วปฏิกิริยาที่สูงขึ้นนี้เป็นการทดลองเพิ่มอัตราการป้อนชีวมวลให้สูงขึ้น ซึ่งส่งผลให้เวลาคงอยู่ของไฮโดรไลซิสในระบบลดลง เวลาคงอยู่ของไฮโดรไลซิสที่ลดลงสามารถลดโอกาสการเกิดปฏิกิริยาการแตกตัวไฮโดรไลซิส

ครั้งที่สองกลายเป็นแก๊สที่ไม่สามารถควบแน่นได้ สอดคล้องกับผลการทดลองเพิ่มอัตราการป้อนชีวมวลที่สูงขึ้นจากการไพโรไลซิสชีวมวลโดยไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา ดังนั้นไอไพโรไลซิสก่อนถูกเร่งปฏิกิริยาที่สภาวะความเร็วปฏิกิริยา 0.5 h^{-1} จึงประกอบด้วยโมเลกุลออกแกนิคความเข้มข้นสูงกว่าสภาวะอื่น ๆ ซึ่งส่งผลให้ปริมาณของสารประกอบ MAHs บางส่วนมีความเข้มข้นสูงขึ้น อย่างไรก็ตาม เวลาคงอยู่ของไอไพโรไลซิสที่ลดลงอาจส่งผลให้ความเข้มข้นของสารประกอบแอโรแมติกไฮโดรคาร์บอนที่มีอยู่ในไบโอออยล์ทั้งสองเฟสอย่าง naphthalenes ลดลงได้ เนื่องจากสารตัวกลางที่ก่อให้เกิดแอโรแมติกไฮโดรคาร์บอนเช่น olefins หลุดออกจากเครื่องปฏิกรณ์ก่อนการเร่งปฏิกิริยาการแปลงสภาพเป็นแอโรแมติกไฮโดรคาร์บอน [72] เมื่อพิจารณาความเข้มข้นของสารประกอบ naphthalenes ในไบโอออยล์เฟสหนัก ร่วมกับความเข้มข้นของสารประกอบ MAHs บางส่วนในไบโอออยล์เฟสเบาที่สูงขึ้นเมื่อเวลาคงอยู่ของไอไพโรไลซิสลดลง แสดงให้เห็นว่า สภาวะความเร็วปฏิกิริยาที่สูงขึ้นสามารถลดโอกาสการเกิดปฏิกิริยาครั้งที่สองได้ โดยปฏิกิริยาครั้งที่สองเกิดจากสารประกอบ MAHs ทำปฏิกิริยาเพิ่มเติมกับสารประกอบออกซิเจนอื่น ๆ แล้วก่อตัวเป็นสารประกอบ PAHs ปฏิกิริยานี้ไม่เป็นที่พึงประสงค์เนื่องจากนำไปสู่การผลิต PAHs ที่มีคุณค่าต่ำกว่า MAHs [173]

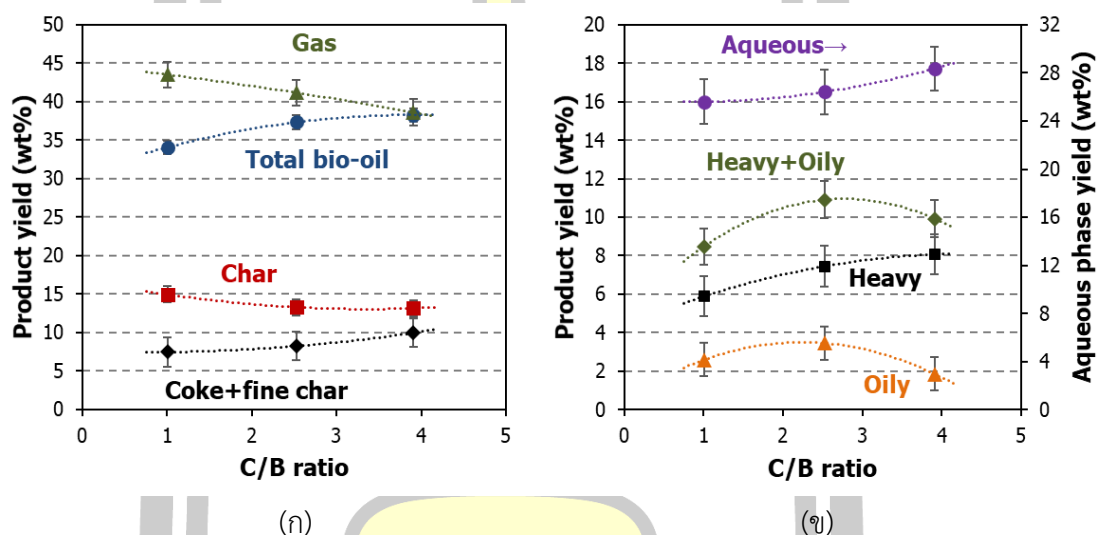
4.6 ผลของอัตราส่วนตัวเร่งปฏิกิริยาต่อชีวมวล

การทดลองในส่วนนี้เป็นการทดลองใช้สภาวะอัตราส่วนตัวเร่งปฏิกิริยาต่อชีวมวล 1.0 2.5 และ 3.9 เพื่อผลิตไบโอออยล์ โดยควบคุมสภาวะของกระบวนการให้คงที่ได้แก่อุณหภูมิไพโรไลซิส 500°C อุณหภูมิเร่งปฏิกิริยา 500°C และความเร็วปฏิกิริยา 0.3 h^{-1} ตัวเร่งปฏิกิริยา ZSM-5 ที่ใช้ทำการศึกษ้อัตราส่วนตัวเร่งปฏิกิริยาต่อชีวมวลคือตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านการใช้งานมาแล้ว 6 ครั้ง ซึ่งมีการควบคุมปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยาในแต่ละการทดลองให้คงที่ที่ประมาณ 600 g ดังนั้น สภาวะอัตราส่วนตัวเร่งปฏิกิริยาต่อชีวมวลที่ใช้ทำการทดลอง 1.0 2.5 และ 3.9 จึงถูกควบคุมโดยใช้ระยะเวลาของการทดลอง 195 85 และ 45 นาที

4.6.1 ปริมาณผลได้ของผลิตภัณฑ์

ผลของอัตราส่วนตัวเร่งปฏิกิริยาต่อชีวมวลต่อปริมาณผลได้ของผลิตภัณฑ์หลักแสดงดังภาพประกอบ 4.39 (ก) การทดลองอัตราส่วนตัวเร่งปฏิกิริยาต่อชีวมวลที่เพิ่มขึ้นจาก 1.0 เป็น 3.9 ส่งผลให้ปริมาณผลได้ของไบโอออยล์เพิ่มขึ้นจาก 34.1 wt% เป็น 38.3 wt% และส่งผลให้ปริมาณผลได้ของแก๊สลดลงจาก 43.5 wt% เป็น 38.6 wt% แสดงให้เห็นว่า อัตราส่วนตัวเร่งปฏิกิริยาต่อชีวมวลที่เพิ่มขึ้น ส่งผลให้เกิดปฏิกิริยา deoxygenation จากไอไพโรไลซิสเพิ่มขึ้นแล้วทำให้ปริมาณผลได้ของไบโอออยล์ลดลง ปฏิกิริยา decarbonylation เป็นส่วนสำคัญของการกำจัดออกซิเจนที่อัตราส่วนตัวเร่งปฏิกิริยาต่อชีวมวลที่สูงขึ้น แก๊สที่ผลิตได้เช่น CO CO_2 เอทิลีนและโพรพิลีน จึงมี

ปริมาณผลได้เพิ่มขึ้น [135] กระบวนการ CFP ของชีวมวลที่ใช้อัตราส่วนตัวเร่งปฏิกิริยาต่อชีวมวลสูงขึ้น ส่งผลให้การก่อตัวของโค้กลดลง เนื่องจากมีโอกาที่จะเกิดการสลายตัวทางความร้อนของสารประกอบอินทรีย์มากกว่าการสลายตัวจากการเร่งปฏิกิริยา [125, 194] การทดลองเพิ่มอัตราส่วนตัวเร่งปฏิกิริยาต่อชีวมวลกลับส่งผลให้ปริมาณผลได้ของโค้ก+ถ่านขนาดเล็กเพิ่มขึ้นเล็กน้อยจาก 7.4 wt% เป็น 9.9 wt% แสดงให้เห็นว่ามีการเร่งปฏิกิริยาไฮไพโรไลซิสที่สูงขึ้น [195] และ/หรือมีโอกาสดเกิดปฏิกิริยา condensation บนตัวเร่งปฏิกิริยา [127]



ภาพประกอบ 4.39 ผลของอัตราส่วนตัวเร่งปฏิกิริยาต่อชีวมวลต่อปริมาณผลได้ของ (ก) ผลิตภัณฑ์หลักและ (ข) ไบโอบีโอยล์เฟสต่าง ๆ

ผลของอัตราส่วนตัวเร่งปฏิกิริยาต่อชีวมวลต่อปริมาณผลได้ของไบโอบีโอยล์เฟสต่าง ๆ แสดงดังภาพประกอบ 4.39 (ข) การทดลองอัตราส่วนตัวเร่งปฏิกิริยาต่อชีวมวลที่เพิ่มขึ้นจาก 1.0 เป็น 2.5 ส่งผลให้ปริมาณผลได้ของไบโอบีโอยล์เฟสหนักและเฟสเบาเพิ่มขึ้นเล็กน้อย โดยเฟสหนักเพิ่มขึ้นจาก 5.9 wt% เป็น 7.5 wt% และเฟสเบาเพิ่มขึ้นจาก 2.6 wt% เป็น 3.5 wt% ซึ่งเป็นผลให้ปริมาณผลได้ของไบโอบีโอยล์เฟสหนัก+เฟสเบาเพิ่มขึ้นจาก 8.5 wt% เป็น 10.9 wt% อัตราส่วนตัวเร่งปฏิกิริยาต่อชีวมวลที่เพิ่มขึ้นเมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา ZSM-5 ในปริมาณคงที่ ส่งผลให้ปริมาณของชีวมวลที่ใช้ในแต่ละการทดลองลดลง แสดงให้เห็นว่าปริมาณของไฮไพโรไลซิสที่เข้าสู่บริเวณเร่งปฏิกิริยาลดลงเช่นกัน ปริมาณของไฮไพโรไลซิสที่สูงจากการใช้อัตราส่วนตัวเร่งปฏิกิริยาต่อชีวมวล 1.0 ในการทดลองช่วงเวลาของแรก มีการแปลงสภาพผ่านการเร่งปฏิกิริยากลายเป็นไบโอบีโอยล์ซึ่งก่อให้เกิดโค้กสะสมบริเวณรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยา แต่เมื่อทำการทดลองในช่วงเวลาถัดมาส่งผลให้ไฮไพโรไลซิสที่เกิดการแตกตัว ไม่สามารถฟอร์มตัวใหม่บริเวณรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยาให้เป็นไบโอบีโอยล์ได้ จึงส่งผลให้

ปริมาณผลได้ของไบโอดีเซลเฟสต่าง ๆ มีต่ำและปริมาณผลได้ของแก๊สสูง ขณะที่ ปริมาณของไฮโดรไลซิสที่ต่ำจากการใช้อัตราส่วนตัวเร่งปฏิกิริยาต่อชีวมวล 3.9 ส่งผลให้ปริมาณผลได้ของไบโอดีเซลเฟสต่าง ๆ ลดลง เนื่องจากไฮโดรไลซิสที่เข้าสู่บริเวณเร่งปฏิกิริยาภายในรูพรุนแล้ว มีโอกาสได้รับการเร่งปฏิกิริยาอีกครั้งในบริเวณใหม่ ซึ่งเป็นอีกหนึ่งสาเหตุที่ส่งผลให้ปริมาณผลได้ของไบโอดีเซลเฟสหนักและโค้ก+ถ่านขนาดเล็กมีสูงขึ้น

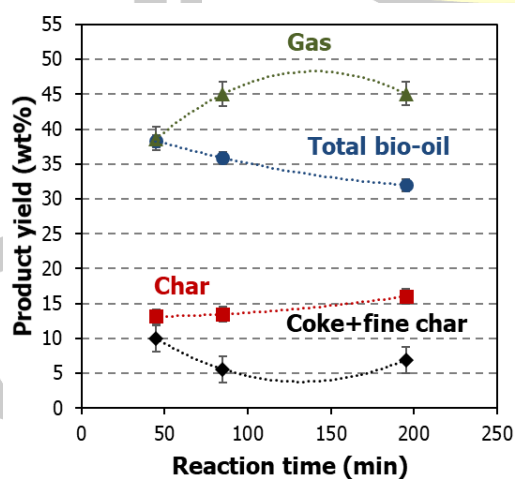
การทดลองสภาวะอัตราส่วนตัวเร่งปฏิกิริยาต่อชีวมวลที่แตกต่างกันในส่วนนี้ สามารถนำผลการทดลองที่ได้มาวิเคราะห์ในรูปแบบของเวลาทำปฏิกิริยา (reaction time) เพื่อศึกษาปริมาณผลได้และสมบัติของผลิตภัณฑ์ที่เปลี่ยนแปลงตามระยะเวลาในการทำปฏิกิริยา ปริมาณผลได้ของผลิตภัณฑ์ตามเวลาในการทำปฏิกิริยา หาได้จากปริมาณของชีวมวลที่ใช้และมวลของผลิตภัณฑ์ที่ได้จากช่วงเวลาใด ๆ ซึ่งคำนวณได้จากสมการ:

$$Y_{45} \text{ (wt\%)} = 100 \cdot M_{45} / B_{45}$$

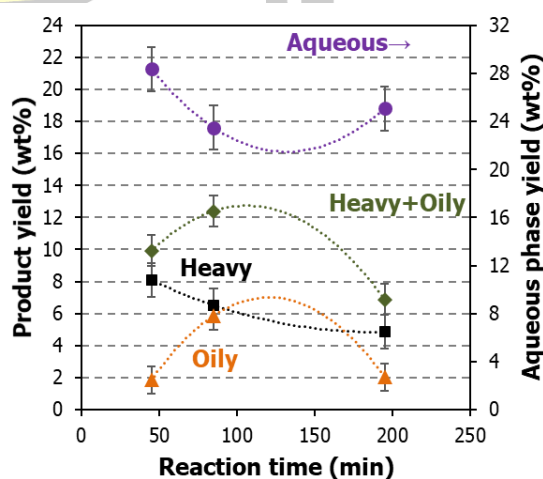
$$Y_{85} \text{ (wt\%)} = 100 \cdot (M_{85} - M_{45}) / (B_{85} - B_{45})$$

$$Y_{195} \text{ (wt\%)} = 100 \cdot (M_{195} - M_{85}) / (B_{195} - B_{85})$$

เมื่อ Y_{45} Y_{85} และ Y_{195} คือปริมาณผลได้ของผลิตภัณฑ์ใด ๆ ที่ระยะเวลาทำปฏิกิริยา 45 85 และ 195 นาที ตามลำดับ M_{45} M_{85} และ M_{195} คือมวลของผลิตภัณฑ์ใด ๆ ที่ระยะเวลาทำปฏิกิริยา 45 85 และ 195 นาที ตามลำดับ และ B_{45} B_{85} และ B_{195} คือปริมาณชีวมวลที่ใช้ที่ระยะเวลาทำปฏิกิริยา 45 85 และ 195 นาที ตามลำดับ



(ก)



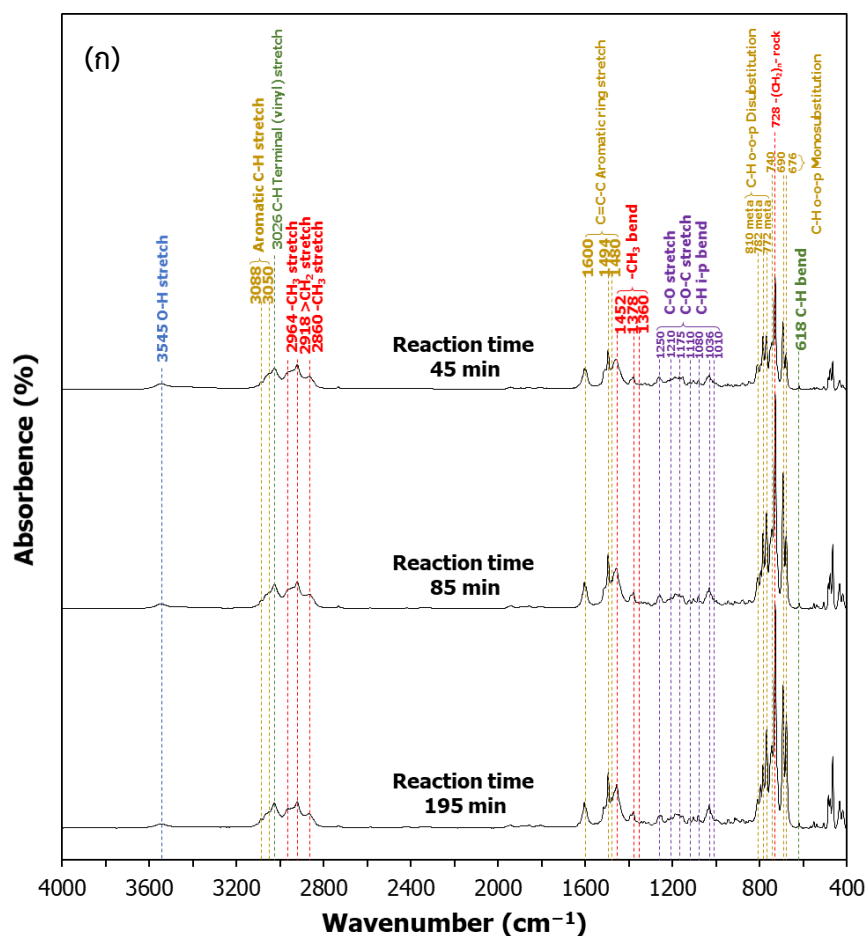
(ข)

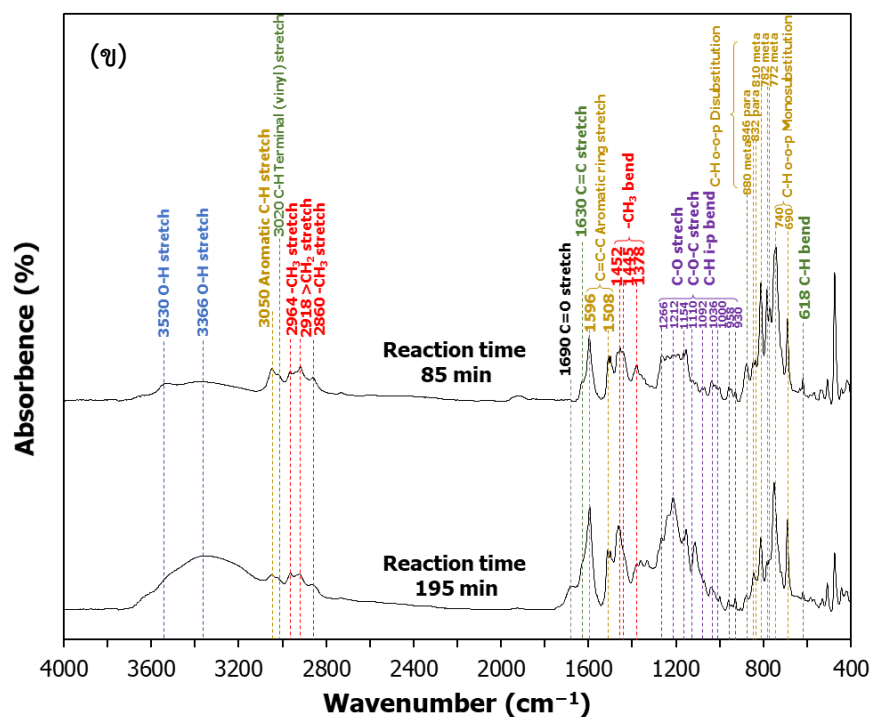
ภาพประกอบ 4.40 ผลของเวลาทำปฏิกิริยาต่อปริมาณผลได้ของ (ก) ผลิตภัณฑ์หลักและ (ข) ไบโอดีเซลเฟสต่าง ๆ

4.6.2 สมบัติของผลิตภัณฑ์

4.6.2.1 ผลการวิเคราะห์ไบโอออยล์ด้วยเครื่อง FTIR

ผลการวิเคราะห์อินฟราเรดสเปกตรัมของไบโอออยล์เฟสเบาแสดงดังภาพประกอบ 4.41 การทดลองอัตราส่วนตัวเร่งปฏิกิริยาต่อชีวมวลไม่ส่งผลต่ออินฟราเรดสเปกตรัมของหมู่ฟังก์ชันที่เป็นโครงสร้างหลักของไบโอออยล์ที่ผลิตได้ แสดงให้เห็นว่าไบโอออยล์เฟสเบาที่ผลิตได้อาจมีองค์ประกอบทางเคมีที่ไม่เปลี่ยนแปลง ไบโอออยล์เฟสหนักที่ผลิตได้จากการทดลองศึกษาผลของอัตราส่วนตัวเร่งปฏิกิริยาต่อชีวมวลหรือเวลาทำปฏิกิริยาถูกนำมาวิเคราะห์อินฟราเรดสเปกตรัมในบางการทดลองเท่านั้น เนื่องจากในบางสภาวะของการเร่งปฏิกิริยาส่งผลให้ปริมาณผลได้ของไบโอออยล์เฟสหนักมีต่ำ ซึ่งไม่สามารถเก็บตัวอย่างมาวิเคราะห์ได้ การเพิ่มอัตราส่วนตัวเร่งปฏิกิริยาต่อชีวมวลจาก 1.0 เป็น 2.5 ส่งผลให้ค่าดูดกลืนแสงของหมู่ฟังก์ชันไฮดรอกซิลที่มีการสั่นแบบยืดของพันธะ O-H โดยมีสเปกตรัมกว้างที่ความถี่ $3570\text{--}3200\text{ cm}^{-1}$ ลดลง แสดงให้เห็นถึงสารประกอบออกซิเจนที่มีอยู่ในไบโอออยล์มีปริมาณลดลง ซึ่งสามารถระบุได้ว่าสารประกอบออกซิเจนที่มีอยู่ในไบโอออยล์อาจมีปริมาณลดลง





ภาพประกอบ 4.41 อินฟราเรดสเปกตรัมของไบโอออยล์ (ก) เฟสเบา และ (ข) เฟสหนัก จากผลของเวลาทำปฏิกิริยา

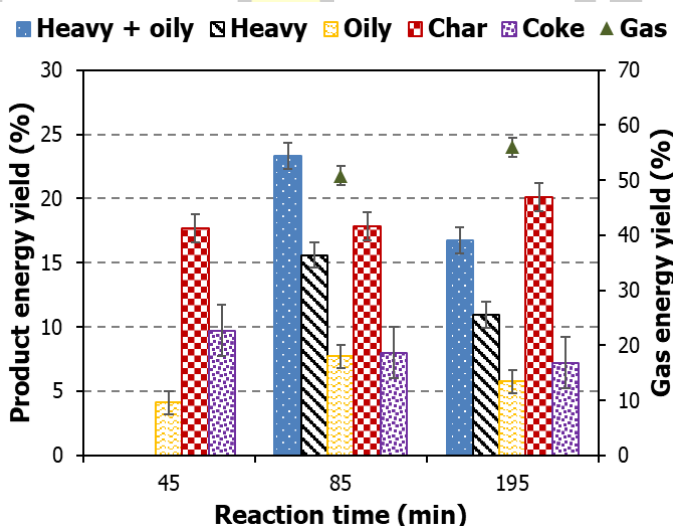
การวิเคราะห์อินฟราเรดสเปกตรัมของไบโอออยล์เฟสหนักและเฟสเบาจากผลการทดลองอัตราส่วนตัวเร่งปฏิกิริยาต่อชีวมวล สามารถนำค่าดูดกลืนแสงของหมู่ฟังก์ชันไฮดรอกซิลและคาร์บอนิลมาคำนวณเพื่อทำนายออกซิเจนในไบโอออยล์ได้ โดยผลของอัตราส่วนตัวเร่งปฏิกิริยาต่อชีวมวลต่อปริมาณออกซิเจนในไบโอออยล์แสดงดังตาราง 4.12 การทดลองอัตราส่วนตัวเร่งปฏิกิริยาต่อชีวมวลไม่ส่งผลต่อปริมาณออกซิเจนในไบโอออยล์เฟสเบาที่มีประมาณ 1.4-1.6 wt% แต่การเพิ่มอัตราส่วนตัวเร่งปฏิกิริยาต่อชีวมวลจาก 1.0 เป็น 2.5 ส่งผลให้ปริมาณออกซิเจนในไบโอออยล์เฟสหนักลดลงจาก 14.3 wt% เป็น 4.8 wt%

ตาราง 4.12 ผลของเวลาทำปฏิกิริยาต่อปริมาณออกซิเจนในไบโอออยล์

Bio-oil phase	Oily			Heavy		
Reaction time (min)	45	85	195	45	85	195
Oxygen content (wt%)	1.6	1.4	1.4	-	4.8	14.3

4.6.2.2 ปริมาณผลได้เชิงพลังงาน

ปริมาณผลได้เชิงพลังงานของผลิตภัณฑ์จากผลของเวลาทำปฏิกิริยาแสดงดังภาพประกอบ 4.42 ไบโอดีเอสเฟสหนักจากการทดลองเวลาทำปฏิกิริยา 45 นาที มีปริมาณผลได้ของไบโอดีเอสเฟสหนักที่ไม่เพียงพอต่อการวิเคราะห์ค่าความร้อนสูง จึงไม่สามารถคำนวณปริมาณผลได้เชิงพลังงานได้ เวลาทำปฏิกิริยาที่สูงขึ้นจาก 85 นาที เป็น 195 นาที ส่งผลให้ปริมาณผลได้เชิงพลังงานของไบโอดีเอสเฟสหนัก+เฟสเบาลดลงจาก 23.6 % เป็น 16.7 % เนื่องจากการใช้เวลาทำปฏิกิริยาหรือเวลาในการทดลองที่นานขึ้น ส่งผลให้ปริมาณผลได้เชิงมวลของไบโอดีเอสเฟสหนัก+เฟสเบาลดลง แม้ว่าปริมาณผลได้เชิงมวลของไบโอดีเอสเฟสหนักไม่เปลี่ยนแปลงอย่างมีนัยสำคัญ แต่เวลาทำปฏิกิริยาที่สูงขึ้นส่งผลให้ปริมาณออกซิเจนในไบโอดีเอสเฟสหนักสูงจาก 4.8 % เป็น 14.3 % จึงส่งผลให้ค่าความร้อนสูงลดลงและปริมาณผลได้เชิงพลังงานลดลงเช่นกัน



ภาพประกอบ 4.42 ผลของเวลาทำปฏิกิริยาต่อปริมาณผลได้เชิงพลังงานของผลิตภัณฑ์

4.6.2.3 ผลการวิเคราะห์องค์ประกอบทางเคมีของไบโอดีเอส

การทดลองสภาวะอัตราส่วนตัวเร่งปฏิกิริยาต่อชีวมวลที่แตกต่างกัน ส่งผลให้ความเข้มข้นของสารประกอบต่าง ๆ ในไบโอดีเอสแตกต่างกัน ผลการวิเคราะห์องค์ประกอบของทางเคมีในไบโอดีเอสจากการทดลองอัตราส่วนตัวเร่งปฏิกิริยาต่อชีวมวลแสดงดังตาราง 4.13

ตาราง 4.13 ผลของเวลาทำปฏิกิริยาต่อองค์ประกอบของสารเคมีในไบโอออยล์

RT (min)	Compound name	Formula	Peak area (%)				
			Heavy (C ₁₀ -C ₂₀)		Oily (C ₆ -C ₁₀)		
			Reaction time (min)		Reaction time (min)		
			195	85	195	85	45
	Monocyclic aromatic hydrocarbons						
2.09	Benzene	C ₆ H ₆	0.1	0.3	10.7	8.0	10.1
2.97	Toluene	C ₇ H ₈	0.4	1.1	24.1	20.1	22.4
4.37	Ethylbenzene	C ₈ H ₁₀	0.1	0.0	3.4	1.8	2.4
4.54	p-Xylene	C ₈ H ₁₀	0.5	0.9	25.0	23.6	25.2
4.97	o-Xylene	C ₈ H ₁₀	0.2	0.3	7.6	9.0	8.5
5.67	Benzene, (1-methylethyl)- (Isopropylbenzene)	C ₉ H ₁₂	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
6.35	Benzene, propyl- (n-Propylbenzene)	C ₉ H ₁₂	0.0	0.0	0.1	0.0	0.0
6.53	Benzene, 1-ethyl-3-methyl-	C ₉ H ₁₂	0.1	0.1	1.4	1.0	1.2
6.95	Benzene, 1-ethyl-2-methyl-	C ₉ H ₁₂	0.0	0.0	0.8	0.5	0.6
7.32	Benzene, 1,2,3-trimethyl-	C ₉ H ₁₂	0.2	0.5	5.0	5.0	5.2
8.00	Benzene, 1,2,4-trimethyl-	C ₉ H ₁₂	0.0	0.0	0.3	0.6	0.6
8.79	Benzene, 1,2-diethyl-	C ₁₀ H ₁₄	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
8.86	Benzene, 1-methyl-3-propyl-	C ₁₀ H ₁₄	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
9.54	Benzene, 1-ethenyl-3-ethyl-	C ₁₀ H ₁₂	0.0	0.0	0.5	0.7	0.8
9.73	Benzene, 2-ethyl-1,4-dimethyl-	C ₁₀ H ₁₄	0.0	0.2	0.3	0.3	0.5
10.59	Benzene, 1,2,4,5-tetramethyl-	C ₁₀ H ₁₄	0.0	0.0	0.1	0.1	0.1
10.69	Benzene, 1,2,3,4-tetramethyl-	C ₁₀ H ₁₄	0.0	0.0	0.0	0.1	0.1
11.31	Benzene, (1-methyl-2-cyclopropen-1-yl)-	C ₁₀ H ₁₀	1.3	1.3	1.7	2.1	1.6
11.38	Benzene, 1-ethenyl-4-ethyl-	C ₁₀ H ₁₂	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
15.00	Benzene, pentamethyl-	C ₁₁ H ₁₆	0.0	0.1	0.0	0.0	0.0
19.32	Benzene, hexamethyl-	C ₁₂ H ₁₈	1.0	0.0	0.0	0.0	0.0
	Sum		3.7	5.0	81.0	72.7	79.2
	Polycyclic aromatic hydrocarbons						
11.63	Naphthalene, 1,2,3,4-tetrahydro-	C ₁₀ H ₁₂	0.0	0.2	0.1	0.2	0.3
12.11	Naphthalene	C ₁₀ H ₈	3.0	8.8	3.3	6.4	3.9
14.48	Naphthalene, 1,2-dihydro-3-methyl-	C ₁₁ H ₁₂	0.2	0.3	0.0	0.1	0.1
15.13	Naphthalene, 2-methyl-	C ₁₁ H ₁₀	6.9	22.1	1.8	4.3	3.2
17.71	Naphthalene, 1-ethyl-	C ₁₂ H ₁₂	1.3	2.4	0.0	0.1	0.1
17.98	Naphthalene, 1,6-dimethyl-	C ₁₂ H ₁₂	1.3	2.9	0.0	0.0	0.0
18.03	Naphthalene, 1,5-dimethyl-	C ₁₂ H ₁₂	2.3	6.0	0.0	0.4	0.4
18.35	Naphthalene, 1,8-dimethyl-	C ₁₂ H ₁₂	0.5	3.7	0.0	0.2	0.2
18.50	Naphthalene, 2-ethenyl-	C ₁₂ H ₁₀	0.3	0.1	0.0	0.0	0.0

ตาราง 4.13 ผลของเวลาทำปฏิกิริยาต่อองค์ประกอบของสารเคมีในไบโอออยล์

RT (min)	Compound name	Formula	Peak area (%)				
			Heavy (C ₁₀ -C ₂₀)		Oily (C ₆ -C ₁₀)		
			Reaction time (min)		Reaction time (min)		
			195	85	195	85	45
19.12	Naphthalene, 1,4-dimethyl-	C ₁₂ H ₁₂	0.0	0.4	0.0	0.0	0.0
19.74	Acenaphthylene, 1,2-dihydro-	C ₁₂ H ₁₀	0.2	0.3	0.0	0.0	0.0
20.04	Naphthalene, 1-propyl-	C ₁₃ H ₁₄	0.3	0.2	0.0	0.0	0.0
20.23	Naphthalene, 2-(1-methylethyl)-	C ₁₃ H ₁₄	2.1	1.8	0.0	0.0	0.0
21.00	Naphthalene, 2,3,6-trimethyl-	C ₁₃ H ₁₄	0.7	2.1	0.0	0.0	0.0
21.49	Naphthalene, 1,6,7-trimethyl-	C ₁₃ H ₁₄	0.7	0.7	0.0	0.0	0.0
21.64	Phenylene	C ₁₃ H ₁₀	0.5	0.4	0.0	0.0	0.0
21.92	Fluorene	C ₁₃ H ₁₀	1.1	1.2	0.0	0.0	0.0
22.41	Naphthalene, (1-methylethyl)	C ₁₃ H ₁₂	0.1	0.1	0.0	0.0	0.0
22.49	Naphthalene, 1-(2-propenyl)-	C ₁₃ H ₁₂	0.1	0.5	0.0	0.0	0.0
24.26	Naphthalene, 1,4,5,8-tetramethyl-	C ₁₄ H ₁₆	0.0	0.1	0.0	0.0	0.0
24.57	Naphthalene, 1,2,3,4-tetramethyl-	C ₁₄ H ₁₆	0.0	0.2	0.0	0.0	0.0
24.66	Fluorene, 2-methyl-	C ₁₄ H ₁₂	0.6	0.7	0.0	0.0	0.0
24.78	Fluorene, 9-methyl-	C ₁₄ H ₁₂	0.0	0.5	0.0	0.0	0.0
25.49	Fluorene, 1-methyl-	C ₁₄ H ₁₂	0.5	0.4	0.0	0.0	0.0
26.11	Phenanthrene	C ₁₄ H ₁₀	1.0	2.8	0.0	0.0	0.0
26.87	Anthracene, 9,10-dihydro-2-methyl-	C ₁₅ H ₁₄	0.4	0.5	0.0	0.0	0.0
27.15	Fluorene, 9,9-dimethyl-	C ₁₅ H ₁₄	0.1	0.1	0.0	0.0	0.0
27.20	Azulene, 7-isopropyl-1,4-dimethyl	C ₁₅ H ₁₈	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
27.99	Phenanthrene, 2-methyl-	C ₁₅ H ₁₂	0.4	1.0	0.0	0.0	0.0
28.19	Phenanthrene, 3-methyl-	C ₁₅ H ₁₂	0.6	1.8	0.0	0.0	0.0
28.35	Anthracene, 9-methyl-	C ₁₅ H ₁₂	0.5	1.1	0.0	0.0	0.0
28.60	Acenaphthylene, 1,2,5,6-tetramethyl-	C ₁₆ H ₁₆	0.1	0.1	0.0	0.0	0.0
29.01	Naphthalene, 2-phenyl-	C ₁₆ H ₁₂	0.1	0.1	0.0	0.0	0.0
29.32	Phenanthrene, 4,5-dimethyl-	C ₁₆ H ₁₄	0.1	0.0	0.0	0.0	0.0
29.50	Phenanthrene, 2-ethyl-	C ₁₆ H ₁₄	0.1	0.1	0.0	0.0	0.0
29.62	Phenanthrene, 2,5-dimethyl-	C ₁₆ H ₁₄	0.2	0.4	0.0	0.0	0.0
29.91	Phenanthrene, 1,7-dimethyl-	C ₁₆ H ₁₄	0.3	1.0	0.0	0.0	0.0
30.00	Pyrene, 4,5,9,10-tetrahydro-	C ₁₆ H ₁₄	0.1	0.6	0.0	0.0	0.0
30.23	Anthracene, 9-ethenyl-	C ₁₆ H ₁₂	0.1	0.4	0.0	0.0	0.0
30.55	Phenanthrene, 2,3-dimethyl-	C ₁₆ H ₁₄	0.0	0.1	0.0	0.0	0.0
30.75	Anthracene, 2-ethyl-	C ₁₆ H ₁₄	0.0	0.1	0.0	0.0	0.0
30.88	Fluoranthene	C ₁₆ H ₁₀	0.2	0.5	0.0	0.0	0.0
31.48	Phenanthrene, 2,3,5-trimethyl-	C ₁₇ H ₁₆	0.1	0.3	0.0	0.0	0.0
32.03	Pyrene, 1-methyl-	C ₁₇ H ₁₂	0.3	1.0	0.0	0.0	0.0

ตาราง 4.13 ผลของเวลาทำปฏิกิริยาต่อองค์ประกอบของสารเคมีในไบโอออยล์

RT (min)	Compound name	Formula	Peak area (%)				
			Heavy (C ₁₀ -C ₂₀)		Oily (C ₆ -C ₁₀)		
			Reaction time (min)		Reaction time (min)		
			195	85	195	85	45
32.44	Triphenylene, 1,2,3,4-tetrahydro-	C ₁₈ H ₁₆	0.0	0.1	0.0	0.0	0.0
32.79	Benzanthrene	C ₁₇ H ₁₂	0.2	0.6	0.0	0.0	0.0
33.43	Naphthalene, 1-methyl-4-(4-methylphenyl)-	C ₁₈ H ₁₆	0.1	0.1	0.0	0.0	0.0
33.47	Naphthacene, 5,12-dihydro-	C ₁₈ H ₁₄	0.1	0.3	0.0	0.0	0.0
33.69	Pyrene, 1,3-dimethyl-	C ₁₈ H ₁₄	0.2	0.6	0.0	0.0	0.0
33.89	o-Terphenyl	C ₁₈ H ₁₄	0.4	0.7	0.0	0.0	0.0
34.70	7,12-Dihydro-2-methylbenz[a]anthracene	C ₁₉ H ₁₆	0.1	0.3	0.0	0.0	0.0
34.81	Chrysene	C ₁₈ H ₁₂	0.1	0.4	0.0	0.0	0.0
34.89	Triphenylene	C ₁₈ H ₁₂	0.1	0.3	0.0	0.0	0.0
35.14	Benz[a]anthracene	C ₁₈ H ₁₂	0.2	0.2	0.0	0.0	0.0
36.10	Benz[a]anthracene, 7-methyl-	C ₁₉ H ₁₄	0.1	0.3	0.0	0.0	0.0
36.19	Chrysene, 1-methyl-	C ₁₉ H ₁₄	0.1	0.1	0.0	0.0	0.0
36.29	9H-Cyclopenta[a]pyrene	C ₁₉ H ₁₂	0.3	0.5	0.0	0.0	0.0
37.18	Benz(a)anthracene, 4,7-dimethyl-	C ₂₀ H ₁₆	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
37.50	Benz(a)anthracene, 8,12-dimethyl-	C ₂₀ H ₁₆	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
37.85	Benzo(a)pyrene, 7,8-dihydro-	C ₂₀ H ₁₄	0.0	0.2	0.0	0.0	0.0
38.26	1,12-Benzoperylene	C ₂₂ H ₁₂	0.1	0.1	0.0	0.0	0.0
38.36	Benzo[k]fluoranthene	C ₂₀ H ₁₂	0.0	0.1	0.0	0.0	0.0
38.75	Perylene	C ₂₀ H ₁₂	0.0	0.1	0.0	0.0	0.0
39.58	Benz[e]acephenanthrylene	C ₂₀ H ₁₂	0.1	0.5	0.0	0.0	0.0
	Sum		29.8	73.1	5.2	11.7	8.1
	Other hydrocarbon compounds						
4.89	Cyclooctatetraene	C ₈ H ₈	0.0	0.0	1.5	0.9	0.7
8.27	Indan	C ₉ H ₁₀	0.3	0.5	3.0	3.6	3.1
9.50	1H-Indene, 2-methyl-	C ₁₀ H ₁₀	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
9.67	Indan, 1-methyl-	C ₁₀ H ₁₂	0.0	0.2	0.2	0.4	0.5
11.01	1H-Indene, 2,3-dihydro-5-methyl-	C ₁₀ H ₁₂	0.3	0.7	1.0	1.2	1.1
12.36	Indan, 4,7-dimethyl-	C ₁₁ H ₁₄	0.1	0.2	0.2	0.2	0.2
12.48	1H-Indene, 2,3-dihydro-1,6-dimethyl-	C ₁₁ H ₁₄	0.1	0.2	0.1	0.2	0.2
13.67	1H-Indene, 2-ethyl-2,3-dihydro-	C ₁₁ H ₁₄	0.0	0.1	0.0	0.0	0.0
14.22	1H-Indene, 1,3-dimethyl-	C ₁₁ H ₁₂	0.7	1.0	0.1	0.3	0.3
16.18	Indan, 4,5,7-trimethyl-	C ₁₂ H ₁₆	0.5	0.0	0.0	0.0	0.0
17.14	1H-Indene, 1,2,3-trimethyl-	C ₁₂ H ₁₄	0.0	0.1	0.0	0.0	0.0

ตาราง 4.13 ผลของเวลาทำปฏิกิริยาต่อองค์ประกอบของสารเคมีในไบโอออยล์

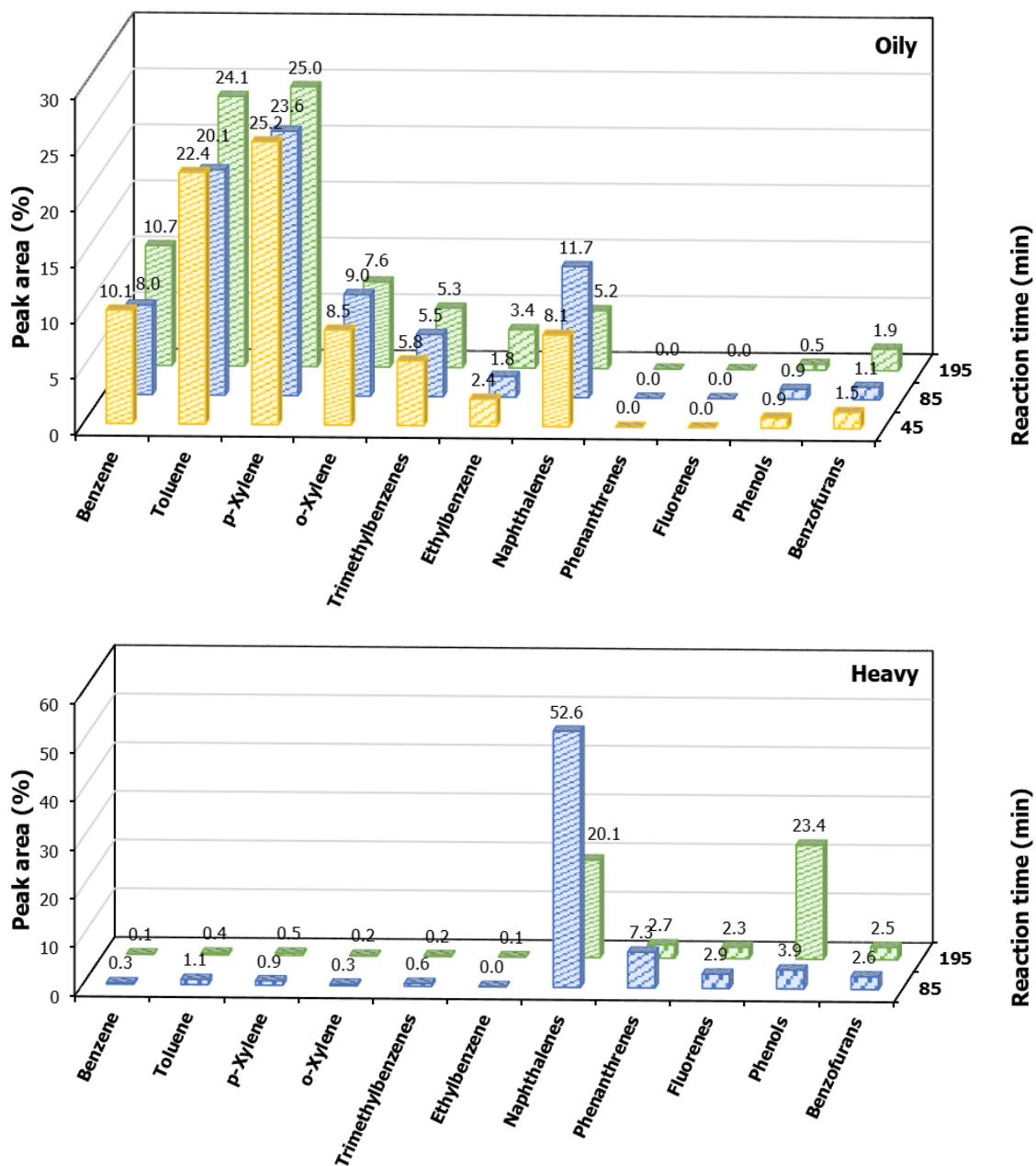
RT (min)	Compound name	Formula	Peak area (%)				
			Heavy (C ₁₀ -C ₂₀)		Oily (C ₆ -C ₁₀)		
			Reaction time (min)		Reaction time (min)		
			195	85	195	85	45
17.28	Biphenyl	C ₁₂ H ₁₀	0.3	0.1	0.0	0.0	0.0
17.38	1H-Indene, 1,1,3-trimethyl-	C ₁₂ H ₁₄	0.1	0.1	0.0	0.0	0.0
17.86	1H-Indene, 2,3-dihydro-1,1,5,6-tetramethyl-	C ₁₃ H ₁₈	0.0	0.1	0.0	0.0	0.0
20.12	Biphenyl, 4-methyl-	C ₁₃ H ₁₂	0.1	0.1	0.0	0.0	0.0
22.67	Biphenyl, 2-methyl-	C ₁₃ H ₁₂	0.8	1.0	0.0	0.0	0.0
23.68	Biphenyl, 2,3'-dimethyl-	C ₁₄ H ₁₄	0.4	0.2	0.0	0.0	0.0
23.80	Biphenyl, 2,2'-dimethyl-	C ₁₄ H ₁₄	0.2	0.3	0.0	0.0	0.0
25.22	Biphenyl, 2,4'-dimethyl-	C ₁₄ H ₁₄	1.0	0.9	0.0	0.0	0.0
27.66	Biphenyl, 2,4,6-trimethyl-	C ₁₅ H ₁₆	0.1	0.1	0.0	0.0	0.0
	Sum		5.2	5.8	6.0	6.9	6.0
	Oxygenated compounds						
2.03	Ethanol	C ₂ H ₆ O	0.0	0.0	0.1	0.1	0.1
7.08	Phenol	C ₆ H ₆ O	6.2	0.6	0.2	0.6	0.3
7.22	Benzofuran	C ₈ H ₆ O	0.1	0.1	1.0	0.6	0.7
8.92	Phenol, 2-methyl-	C ₇ H ₈ O	3.9	0.7	0.3	0.3	0.6
9.50	Phenol, 3-methyl-	C ₇ H ₈ O	8.2	1.3	0.0	0.0	0.0
9.91	Benzofuran, 7-methyl-	C ₉ H ₈ O	0.2	0.1	0.3	0.2	0.3
10.13	Phenol, 2,5-dimethyl-	C ₈ H ₁₀ O	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
10.18	Benzofuran, 2-methyl-	C ₉ H ₈ O	0.8	0.2	0.6	0.2	0.4
11.20	Phenol, 2-ethyl-	C ₈ H ₁₀ O	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
11.41	Phenol, 2,4-dimethyl-	C ₈ H ₁₀ O	1.0	0.0	0.0	0.0	0.0
11.46	Phenol, 2,6-dimethyl-	C ₈ H ₁₀ O	2.5	1.0	0.0	0.0	0.0
12.02	Phenol, 3,5-dimethyl-	C ₈ H ₁₀ O	0.4	0.0	0.0	0.0	0.0
12.19	Phenol, 2,3-dimethyl-	C ₈ H ₁₀ O	0.6	0.0	0.0	0.0	0.0
12.65	1-Methyl-1,2,3,4-tetrahydronaphthalen-1-ol	C ₁₁ H ₁₄ O	0.6	0.0	0.0	0.1	0.0
12.80	1,5-Dihydroxy-1,2,3,4-tetrahydronaphthalene	C ₁₀ H ₁₂ O ₂	0.4	0.1	0.0	0.0	0.0
12.93	Benzofuran, 4,7-dimethyl-	C ₁₀ H ₁₀ O	0.5	0.2	0.0	0.0	0.1
13.27	Benzofuran, 2,3-dimethyl-	C ₁₀ H ₁₀ O	0.1	0.0	0.0	0.0	0.0
13.52	Phenol, 2,3,6-trimethyl-	C ₉ H ₁₂ O	0.1	0.0	0.0	0.0	0.0
14.66	Phenol, 2,4,5-trimethyl-	C ₉ H ₁₂ O	0.4	0.0	0.0	0.0	0.0
14.75	Phenol, 2,3,5-trimethyl-	C ₉ H ₁₂ O	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
16.39	Naphthalene, 1,2-dihydro-7-methoxy-	C ₁₁ H ₁₂ O	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0

ตาราง 4.13 ผลของเวลาทำปฏิกิริยาต่อองค์ประกอบของสารเคมีในไบโอออยล์

RT (min)	Compound name	Formula	Peak area (%)				
			Heavy (C ₁₀ -C ₂₀)		Oily (C ₆ -C ₁₀)		
			Reaction time (min)		Reaction time (min)		
			195	85	195	85	45
20.49	1-Naphthalenol	C ₁₀ H ₈ O	1.6	0.2	0.0	0.0	0.0
20.55	Dibenzofuran	C ₁₂ H ₈ O	0.2	0.9	0.0	0.0	0.0
20.70	2-Naphthalenol	C ₁₀ H ₈ O	5.3	0.4	0.0	0.0	0.0
21.55	1-Naphthalenol, 2-methyl-	C ₁₁ H ₁₀ O	2.7	0.5	0.0	0.0	0.0
23.32	Dibenzofuran, 4-methyl-	C ₁₃ H ₁₀ O	0.5	0.4	0.0	0.0	0.0
23.53	Xanthene	C ₁₃ H ₁₀ O	1.0	0.4	0.0	0.0	0.0
23.93	Biphenyl-4-carboxaldehyde	C ₁₃ H ₁₀ O	0.1	0.0	0.0	0.0	0.0
24.03	1-Naphthol, 6,7-dimethyl-	C ₁₂ H ₁₂ O	1.0	0.0	0.0	0.0	0.0
25.85	Phenol, 3-(2-phenylethenyl)-	C ₁₄ H ₁₂ O	0.1	0.1	0.0	0.0	0.0
26.59	4-Phenanthrenol, 1,2,3,4-tetrahydro-4-methyl-	C ₁₅ H ₁₆ O	0.0	0.1	0.0	0.0	0.0
31.42	Benzonaphthofuran	C ₁₆ H ₁₀ O	0.3	0.6	0.0	0.0	0.0
32.31	2,3-Benzofluorene	C ₁₇ H ₁₂	0.3	0.9	0.0	0.0	0.0
33.07	2H-phenanthro[9,10-b]pyran	C ₁₇ H ₁₂ O	0.3	0.3	0.0	0.0	0.0
35.44	Naphtho(2,1,8,7-klmn)xanthene	C ₁₈ H ₁₀ O	0.1	0.1	0.0	0.0	0.0
	Sum		39.5	9.8	2.5	2.1	2.5
	Identified peak area (%)		78.2	93.7	94.7	93.4	95.8
	Unidentified peak area (%)		21.8	6.3	5.3	6.6	4.2

ผลของอัตราส่วนตัวเร่งปฏิกิริยาต่อชีวมวลต่อองค์ประกอบทางเคมีของไบโอออยล์เฟสเบาแสดงดังภาพประกอบ 4.43 การทดลองอัตราส่วนตัวเร่งปฏิกิริยาต่อชีวมวลเป็นการทดลองใช้ชีวมวลในปริมาณแตกต่างกันโดยคงปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ให้เท่ากัน ดังนั้น การเปลี่ยนแปลงของอัตราส่วนตัวเร่งปฏิกิริยาต่อชีวมวลคือการเปลี่ยนแปลงของปริมาณไฮโดรคาร์บอนที่ผลิตได้จากชีวมวล โดยถูกเร่งปฏิกิริยาด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาในปริมาณคงที่ การทดลองเริ่มแรกคือการใช้อัตราส่วนตัวเร่งปฏิกิริยาต่อชีวมวล 3.9 สามารถผลิตไบโอออยล์เฟสเบาที่ประกอบด้วย MAHs และ PAHs ที่มีความเข้มข้นระดับหนึ่ง จากนั้น การลดอัตราส่วนตัวเร่งปฏิกิริยาต่อชีวมวลจาก 3.9 เป็น 2.5 ส่งผลให้สารประกอบ MAHs ในไบโอออยล์เฟสเบาส่วนใหญ่มีความเข้มข้นลดลง เนื่องจากความรุนแรงของการทำปฏิกิริยาที่ลดลง และส่งผลให้ความเข้มข้นและสัดส่วนของสารประกอบ naphthalenes สูงขึ้น ความเข้มข้นของสารประกอบ MAHs ที่ลดลงอาจมีความสัมพันธ์กับสารประกอบ furans และ olefins ที่เป็นสารตัวกลางของการก่อตัวของแอมโรแมติกไฮโดรคาร์บอน เนื่องจากอัตราส่วนตัวเร่งปฏิกิริยาต่อชีวมวลที่สูงทำให้สารประกอบออกซิเจนเบาส่วนใหญ่ถูกแปลงสภาพเป็นโอเลฟินเบาจาก

ปฏิกิริยา decarbonylation อีกทั้ง สารประกอบแอโรแมติกไฮโดรคาร์บอนอาจเกิดจากการแปลงสภาพสารประกอบ furans ด้วยปฏิกิริยา cyclization dehydrogenation หรือ Diels-Alder ได้มากขึ้น [196]



ภาพประกอบ 4.43 องค์ประกอบหลักทางเคมีในไบโอออยล์จากผลของเวลาทำปฏิกิริยา

การทดลองที่สภาวะอัตราส่วนตัวเร่งปฏิกิริยาต่อชีวมวลลดลงจาก 2.5 เป็น 1 ส่งผลให้สารประกอบ MAHs ในไบโอออยล์เฟสเบาส่วนใหญ่มีความเข้มข้นสูงขึ้นเล็กน้อย การลดอัตราส่วน

ตัวเร่งปฏิกิริยาต่อชีวมวลในช่วงแรกของการทดลองสามารถผลิตไบโอออยล์เฟสเบาที่ส่วนใหญ่อุดมไปด้วยสารประกอบ MAHs และก่อให้เกิดโค้กบริเวณรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยา การดำเนินการทดลองหลังจากนั้นยังคงสามารถผลิตสารประกอบแอโรแมติกไฮโดรคาร์บอนได้บางส่วนเนื่องจากความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาลดลง อาจมีสาเหตุจากไอไพโรไลซิสที่ผ่านปฏิกิริยาการแตกตัวจากภายนอกรูพรุน ไม่สามารถเข้าไปทำปฏิกิริยาที่ก่อให้เกิดวงแอโรแมติกไฮโดรคาร์บอนเช่น aromatization บริเวณภายในรูพรุนบางส่วนได้และส่งผลให้ปริมาณผลได้ของแก๊สสูงขึ้น โดยสอดคล้องกับงานวิจัยของ Liu et al ที่ทำการทดลองอัตราส่วนตัวเร่งปฏิกิริยาต่อชีวมวลลดลงจาก 0.1 เป็น 0.06 ซึ่งส่งผลให้ปริมาณแอโรแมติกไฮโดรคาร์บอนลดลงแต่ปริมาณผลได้ของผลิตภัณฑ์แก๊สเพิ่มขึ้นเล็กน้อย [127] นอกจากนี้ อัตราส่วนตัวเร่งปฏิกิริยาต่อชีวมวลที่ลดลงยังส่งผลให้ปริมาณผลได้ของไบโอออยล์เฟสเบาลดลง เป็นอีกสาเหตุหนึ่งส่งผลให้สัดส่วนของสารประกอบ MAHs เพิ่มขึ้น ดังนั้น ความเข้มข้นของสารประกอบ MAHs ในไบโอออยล์เฟสเบาส่วนใหญ่จึงสูงขึ้นเล็กน้อย

การทดลองที่สภาวะอัตราส่วนตัวเร่งปฏิกิริยาต่อชีวมวลลดลงจาก 2.5 เป็น 1 ส่งผลให้สารประกอบ PAHs ในไบโอออยล์เฟสหนักมีความเข้มข้นลดลงและส่งผลให้ความเข้มข้นของสารประกอบ phenols สูงขึ้นดังภาพประกอบ 4.43 สารประกอบฟีนอลิกบางส่วนเกิดขึ้นเมื่ออัตราส่วนตัวเร่งปฏิกิริยาต่อชีวมวลลดลง [195] เนื่องจากประสิทธิภาพการเร่งปฏิกิริยาในการกำจัดออกซิเจนออกจากโมเลกุลที่มาจากกลีนิลลดลง [140] แสดงให้เห็นว่าการใช้สภาวะอัตราส่วนตัวเร่งปฏิกิริยาต่อชีวมวลที่ต่ำเกินไป อาจเพิ่มโอกาสให้เกิดของสารประกอบออกซิเจนอย่างเช่น phenols indenols naphthols methoxyphenols levoglucosan acids หรือ carbonyls เพิ่มขึ้น โดยสารประกอบดังกล่าวสามารถก่อตัวระหว่างกระบวนการ CFP ด้วยปฏิกิริยา deoxygenation ที่ไม่สมบูรณ์ ซึ่งสารประกอบเหล่านี้ส่วนใหญ่ทำให้เกิดการกัดกร่อนเมื่อนำไบโอออยล์ไปใช้งานในกระบวนการอื่น ๆ เช่น ไฮโดรทรีตติ้ง [76] สารประกอบแอโรแมติกไฮโดรคาร์บอนในไบโอออยล์เฟสหนักที่มีความเข้มข้นลดลงนั้น มีสาเหตุจากตัวเร่งปฏิกิริยาเสื่อมสภาพจากการสะสมของโค้กเมื่อใช้งานเป็นเวลานาน ซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัยของ Mukarakate et al ที่ทำการศึกษาผลของอัตราส่วนตัวเร่งปฏิกิริยาต่อชีวมวลด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา HZSM-5 ในระดับไมโครสเกล พบว่าการทดลองใช้อัตราส่วนตัวเร่งปฏิกิริยาต่อชีวมวลที่สูง ส่งผลให้ไบโอออยล์ที่ผลิตได้ประกอบด้วยแอโรแมติกไฮโดรคาร์บอนและ olefins โดยปราศจากออกซิเจน [76, 197] แต่เมื่อทำการทดลองป้อนชีวมวลต่อเนื่องจนกระทั่งอัตราส่วนตัวเร่งปฏิกิริยาต่อชีวมวลลดลง ส่งผลให้สารประกอบออกซิเจนเริ่มก่อตัวสูงขึ้น การใช้งานตัวเร่งปฏิกิริยาโดยใช้อัตราส่วนตัวเร่งปฏิกิริยาต่อชีวมวลที่ลดลงจนถึงระดับหนึ่ง ส่งผลให้ผลิตภัณฑ์ที่ได้มีองค์ประกอบทางเคมีเช่นเดียวกับผลิตภัณฑ์ที่มาจากการไพโรไลซิสโดยไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา แสดงให้เห็นว่าตัวเร่งปฏิกิริยาหยุดทำงานเนื่องจากการก่อตัวของโค้กที่สูงขึ้น [197]

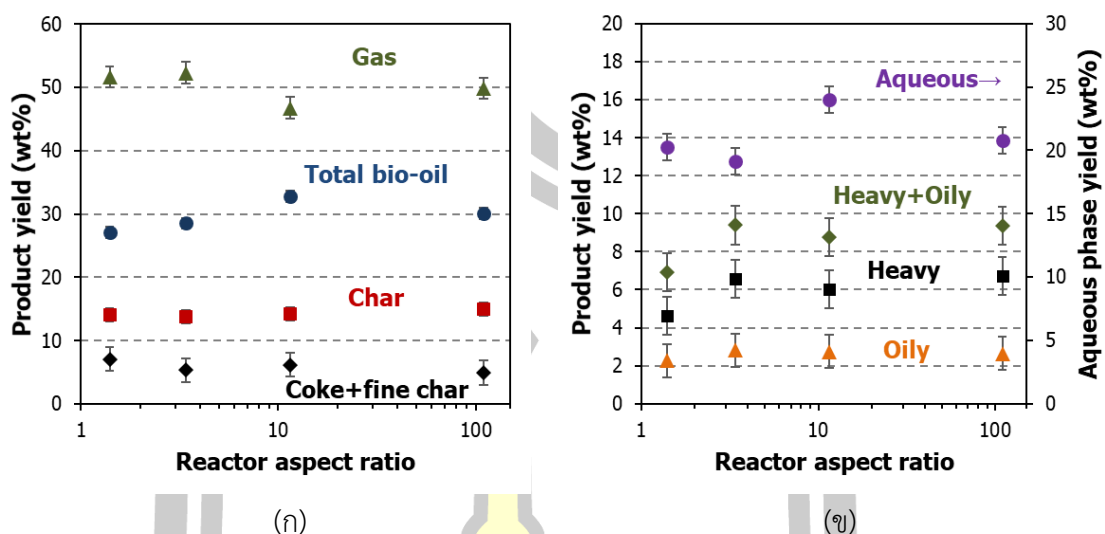
4.7 ผลของสัดส่วนเครื่องปฏิกรณ์เร่งปฏิกิริยา

การทดลองสัดส่วนเครื่องปฏิกรณ์เร่งปฏิกิริยาในส่วนนี้ คือการทดลองใช้เครื่องปฏิกรณ์เร่งปฏิกิริยาทรงกระบอกที่มีสัดส่วนเส้นผ่านศูนย์กลางและความสูงแตกต่างกัน โดยมีจุดประสงค์เพื่อหาสัดส่วนเครื่องปฏิกรณ์เร่งปฏิกิริยาที่เหมาะสมต่อการผลิตไบโอเอทานอล การทดลองในส่วนนี้ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาในปริมาณที่เท่ากัน 600 กรัม ดังนั้น ปริมาตรของเครื่องปฏิกรณ์เร่งปฏิกิริยาจึงมีค่าที่เท่ากัน แต่ขนาดความสูงและเส้นผ่านศูนย์กลางไม่เท่ากัน การทดลองในส่วนนี้มีการใช้งานเครื่องปฏิกรณ์ที่มีสัดส่วนแตกต่างกัน 4 แบบ ที่แตกต่างกัน ได้แก่ 1.4 3.4 11.5 และ 109.8 การทดลองแต่ละครั้งมีการควบคุมสภาวะของกระบวนการอื่น ๆ ให้คงที่ได้แก่อุณหภูมิไพโรไลซิส 500°C อุณหภูมิเร่งปฏิกิริยา 500°C ความเร็วปฏิกิริยา 0.3 h⁻¹ และอัตราส่วนตัวเร่งปฏิกิริยาต่อชีวมวล 2.5 โดยตัวเร่งปฏิกิริยา ZSM-5 ที่ใช้ทำการศึกษาคือตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านการใช้งานมาแล้ว 4-5 ครั้ง

4.7.1 ปริมาณผลได้ของผลิตภัณฑ์

ผลของสัดส่วนเครื่องปฏิกรณ์เร่งปฏิกิริยาต่อปริมาณผลได้ของผลิตภัณฑ์หลักแสดงดังภาพประกอบ 4.44 (ก) การทดลองผลิตไบโอเอทานอลโดยใช้สัดส่วนเครื่องปฏิกรณ์เร่งปฏิกิริยาที่เพิ่มขึ้นจาก 1.4 เป็น 109.8 ไม่ส่งผลให้ปริมาณผลได้ของเอทานอลและโค้ก+เอทานอลขนาดเล็กเปลี่ยนแปลง การเพิ่มขึ้นของสัดส่วนเครื่องปฏิกรณ์เร่งปฏิกิริยาจาก 3.4 เป็น 11.5 ส่งผลให้ปริมาณผลได้ของไบโอเอทานอลรวมเพิ่มขึ้นจาก 28.5 wt% เป็น 32.8 wt% แต่ทำให้ปริมาณผลได้ของแก๊สลดลงจาก 52.3 wt% เป็น 46.8 wt% เนื่องจากไอไพโรไลซิสเกิดการแตกตัวจากตัวเร่งปฏิกิริยา

พหุ ประสิทธิภาพ



ภาพประกอบ 4.44 ผลของสัดส่วนเครื่องปฏิกรณ์เร่งปฏิกิริยาต่อปริมาณผลได้ของ (ก) ผลิตภัณฑ์หลัก และ (ข) ไบโอดีเอสเฟสต่าง ๆ

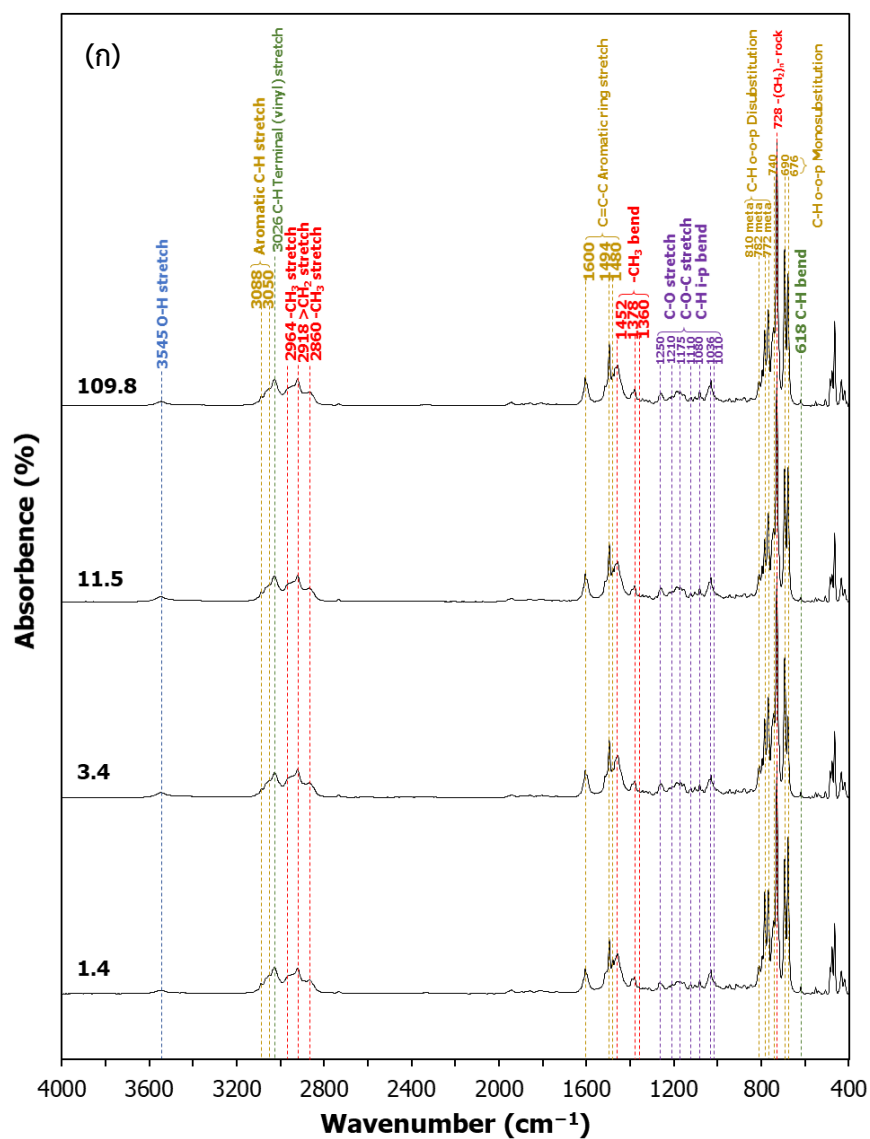
ผลของสัดส่วนเครื่องปฏิกรณ์เร่งปฏิกิริยาต่อปริมาณผลได้ของไบโอดีเอสเฟสต่าง ๆ แสดงดังภาพประกอบ 4.44 (ข) การทดลองผลิตไบโอดีเอสโดยใช้สัดส่วนเครื่องปฏิกรณ์เร่งปฏิกิริยาที่เพิ่มขึ้นจาก 1.4 เป็น 3.4 ส่งผลให้ปริมาณผลได้ของไบโอดีเอสเฟสหนักเพิ่มขึ้นเล็กน้อยจาก 4.6 wt% เป็น 6.6 wt% แต่ไม่ส่งผลให้ปริมาณผลได้ของไบโอดีเอสเฟสเบาเปลี่ยนแปลง การทดลองโดยใช้สัดส่วนเครื่องปฏิกรณ์เร่งปฏิกิริยาเพิ่มขึ้นจาก 3.4 จนถึง 109.8 ไม่ส่งผลให้ปริมาณผลได้ของไบโอดีเอสเฟสหนักและเฟสเบาเปลี่ยนแปลง ปริมาณผลได้ของไบโอดีเอสเฟสหนักที่เปลี่ยนแปลงเล็กน้อยเมื่อสัดส่วนเครื่องปฏิกรณ์เร่งปฏิกิริยาสูงขึ้นดังกล่าว ส่งผลให้ปริมาณผลได้ของไบโอดีเอสเฟสหนัก+เฟสเบาเพิ่มขึ้นจาก 6.9 wt% เป็น 9.4 wt% เนื่องจาก สัดส่วนเครื่องปฏิกรณ์เร่งปฏิกิริยา 1.4 จากการใช้งานเครื่องปฏิกรณ์เร่งปฏิกิริยาด้วยเส้นผ่านศูนย์กลาง 4 นิ้ว ส่งผลให้อิไฟโรไลซิสที่เคลื่อนตัวผ่านตัวเร่งปฏิกิริยานั้น อาจไม่เกิดการกระจายตัวเต็มพื้นที่หน้าตัดของตัวเร่งปฏิกิริยา อิไฟโรไลซิสบางส่วนจึงไม่ถูกเร่งปฏิกิริยาให้กลายเป็นไบโอดีเอสที่ต้องการ ดังนั้น สัดส่วนของเครื่องปฏิกรณ์เร่งปฏิกิริยาที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาประมาณ 600 g จึงควรมีสัดส่วนเครื่องปฏิกรณ์เร่งปฏิกิริยามากกว่า 3.4

4.7.2 สมบัติของผลิตภัณฑ์

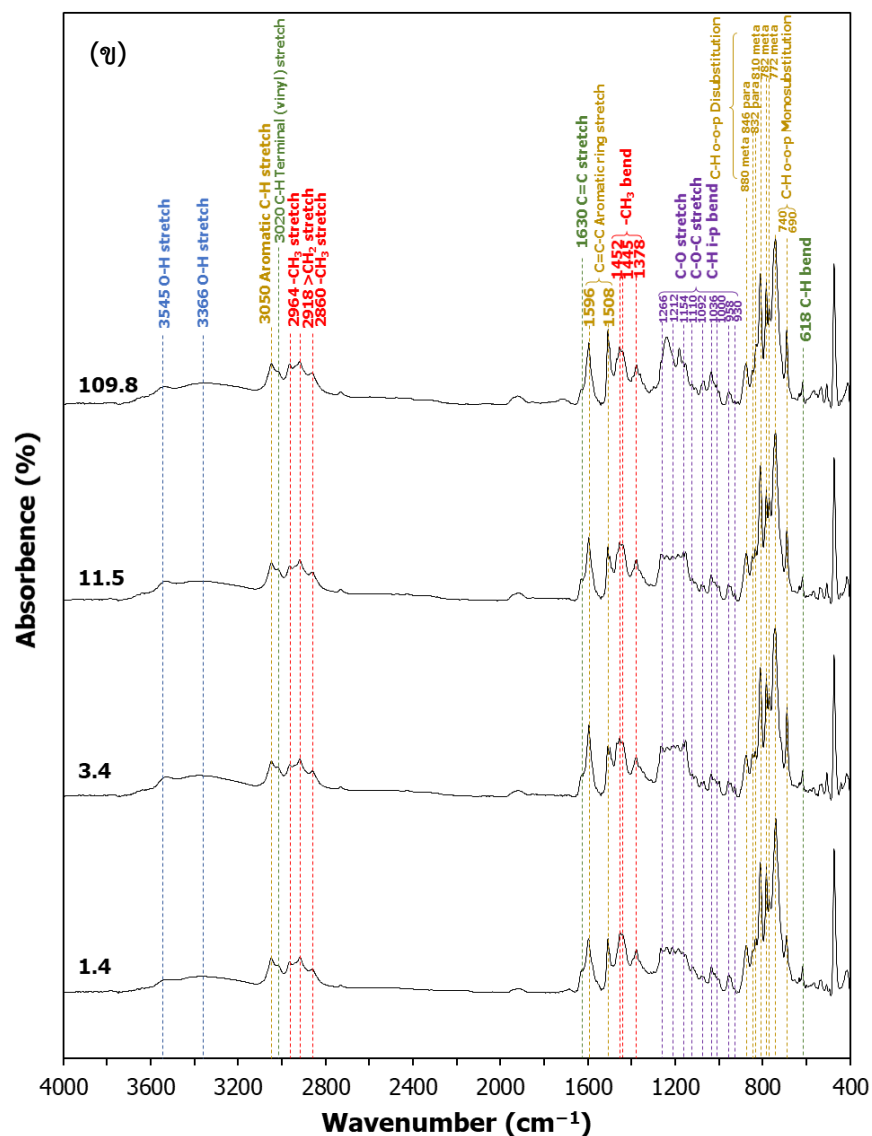
4.7.2.1 ผลการวิเคราะห์ไบโอดีเอสด้วยเครื่อง FTIR

ผลการวิเคราะห์อินฟราเรดสเปกตรัมของไบโอดีเอสเฟสหนักและเฟสเบาแสดงดังภาพประกอบ 4.45 การทดลองสัดส่วนเครื่องปฏิกรณ์เร่งปฏิกิริยาที่แตกต่างกันไม่ส่งผลต่ออินฟราเรด

สเปกตรัมของหมู่ฟังก์ชันที่เป็นโครงสร้างหลักของไบโอออยล์ทั้งเฟสหนักและเฟสเบาที่ผลิตได้ แสดงให้เห็นว่าไบโอออยล์เฟสหนักและเฟสเบาที่ผลิตได้อาจมีองค์ประกอบทางเคมีที่ไม่เปลี่ยนแปลง



พหุ ประสิทธิภาพ



ภาพประกอบ 4.45 อินฟราเรดสเปกตรัมของไบโอออยล์ (ก) เฟสเบา และ (ข) เฟสหนัก จากผลของ
สัดส่วนเครื่องปฏิกรณ์เร่งปฏิกิริยา

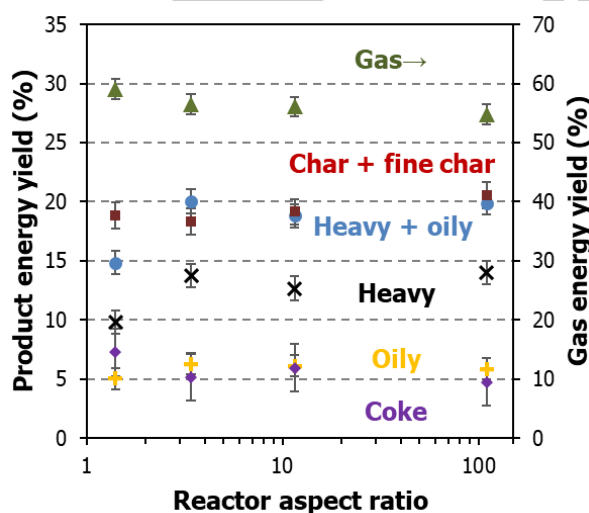
การวิเคราะห์อินฟราเรดสเปกตรัมของไบโอออยล์เฟสหนักและเฟสเบาการทดลอง
สัดส่วนเครื่องปฏิกรณ์เร่งปฏิกิริยาที่แตกต่างกัน สามารถนำค่าดูดกลืนแสงของหมู่ฟังก์ชันไฮดรอกซิล
และคาร์บอนิลมาคำนวณเพื่อทำนายออกซิเจนในไบโอออยล์ได้ โดยผลของสัดส่วนเครื่องปฏิกรณ์เร่ง
ปฏิกิริยาที่แตกต่างกันต่อปริมาณออกซิเจนในไบโอออยล์แสดงดังตาราง 4.14 การทดลองใช้สัดส่วน
เครื่องปฏิกรณ์เร่งปฏิกิริยาที่แตกต่างกัน ส่งผลให้ปริมาณออกซิเจนในไบโอออยล์เฟสเบาไม่
เปลี่ยนแปลง โดยมีปริมาณออกซิเจน 1.3-1.4 wt% เช่นเดียวกันกับปริมาณออกซิเจนในไบโอออยล์
เฟสหนักที่ไม่เปลี่ยนแปลงระหว่าง 4.2-5.3 wt%

ตาราง 4.14 ผลของสัดส่วนเครื่องปฏิกรณ์เร่งปฏิกิริยาต่อปริมาณออกซิเจนในไบโอออยล์

Bio-oil phase	Oily				Heavy			
สัดส่วนเครื่องปฏิกรณ์เร่งปฏิกิริยา	1.4	3.4	11.5	109.8	1.4	3.4	11.5	109.8
Oxygen content (wt%)	1.3	1.4	1.4	1.4	4.2	4.8	4.6	5.3

4.7.2.2 ปริมาณผลได้เชิงพลังงาน

ปริมาณผลได้เชิงพลังงานของผลิตภัณฑ์จากผลของสัดส่วนเครื่องปฏิกรณ์เร่งปฏิกิริยาแสดงดังภาพประกอบ 4.46 การทดลองสัดส่วนเครื่องปฏิกรณ์เร่งปฏิกิริยา 1.4 ส่งผลให้ปริมาณผลได้เชิงพลังงานของไบโอออยล์เฟสหนัก+เฟสเบา มีค่า 14.8 % แต่สัดส่วนเครื่องปฏิกรณ์เร่งปฏิกิริยาที่สูงขึ้นเป็น 3.4-109.8 ส่งผลให้ปริมาณผลได้เชิงพลังงานสูงขึ้นเป็น 18.8-20.0 % เนื่องจากไบโอออยล์เฟสหนักมีปริมาณผลได้เชิงมวลที่สูงขึ้น การทดลองสัดส่วนเครื่องปฏิกรณ์เร่งปฏิกิริยานี้ส่งผลให้ปริมาณผลได้เชิงพลังงานของผลิตภัณฑ์ต่าง ๆ มีแนวโน้มสอดคล้องกันกับปริมาณผลได้เชิงมวล เนื่องจากปริมาณออกซิเจนในไบโอออยล์มีความแตกต่างกันเพียงเล็กน้อย ซึ่งทำให้ค่าความร้อนสูงของไบโอออยล์มีค่าใกล้เคียงกัน



ภาพประกอบ 4.46 ผลของสัดส่วนเครื่องปฏิกรณ์เร่งปฏิกิริยาต่อปริมาณผลได้เชิงพลังงานของผลิตภัณฑ์

4.7.2.3 ผลการวิเคราะห์องค์ประกอบทางเคมีของไบโอออยล์

การทดลองสัดส่วนเครื่องปฏิกรณ์เร่งปฏิกิริยาที่แตกต่างกัน ส่งผลให้ความเข้มข้นของสารประกอบต่าง ๆ ในไบโอออยล์แตกต่างกัน ผลการวิเคราะห์องค์ประกอบของทางเคมีในไบโอออยล์จากการทดลองสัดส่วนเครื่องปฏิกรณ์เร่งปฏิกิริยาแสดงดังตาราง 4.15

ตาราง 4.15 ผลของสัดส่วนเครื่องปฏิกรณ์เร่งปฏิกิริยาต่อองค์ประกอบของสารเคมีในไบโอออยล์

RT (min)	Compound name	Formula	Peak area (%)							
			Heavy (C ₁₀ -C ₂₀)				Oily (C ₆ -C ₁₀)			
			1.4	3.4	11.5	109.8	1.4	3.4	11.5	109.8
	Monocyclic aromatic hydrocarbons									
2.09	Benzene	C ₆ H ₆	0.1	0.1	0.1	0.1	8.1	7.3	9.2	7.6
2.97	Toluene	C ₇ H ₈	0.4	0.4	0.5	0.6	20.5	20.6	26.6	28.5
4.37	Ethylbenzene	C ₈ H ₁₀	0.0	0.1	0.0	0.0	2.1	2.8	1.9	1.4
4.54	p-Xylene	C ₈ H ₁₀	0.3	0.5	0.4	0.4	22.6	24.5	26.4	27.2
4.97	o-Xylene	C ₈ H ₁₀	0.1	0.2	0.1	0.2	8.5	9.6	8.3	9.0
5.67	Benzene, (1-methylethyl)- (Isopropylbenzene)	C ₉ H ₁₂	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
6.35	Benzene, propyl- (n-Propylbenzene)	C ₉ H ₁₂	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.1	0.0	0.0
6.53	Benzene, 1-ethyl-3-methyl-	C ₉ H ₁₂	0.0	0.1	0.0	0.0	1.0	1.4	0.9	1.0
6.95	Benzene, 1-ethyl-2-methyl-	C ₉ H ₁₂	0.0	0.0	0.0	0.0	0.6	0.7	0.4	0.1
7.32	Benzene, 1,2,3-trimethyl-	C ₉ H ₁₂	0.2	0.5	0.3	0.3	5.1	6.0	4.5	3.8
8.00	Benzene, 1,2,4-trimethyl-	C ₉ H ₁₂	0.0	0.0	0.0	0.0	0.7	0.5	0.4	0.6
8.79	Benzene, 1,2-diethyl-	C ₁₀ H ₁₄	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
8.86	Benzene, 1-methyl-3-propyl-	C ₁₀ H ₁₄	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
9.54	Benzene, 1-ethenyl-3-ethyl-	C ₁₀ H ₁₂	0.0	0.0	0.0	0.0	0.5	0.6	0.4	0.3
9.73	Benzene, 2-ethyl-1,4-dimethyl-	C ₁₀ H ₁₄	0.1	0.0	0.0	0.1	0.4	0.5	0.2	0.1
10.59	Benzene, 1,2,4,5-tetramethyl-	C ₁₀ H ₁₄	0.0	0.0	0.0	0.0	0.1	0.1	0.1	0.0
10.69	Benzene, 1,2,3,4-tetramethyl-	C ₁₀ H ₁₄	0.0	0.0	0.0	0.0	0.1	0.1	0.0	0.0
11.31	Benzene, (1-methyl-2-cyclopropen-1-yl)-	C ₁₀ H ₁₀	0.6	1.4	0.9	0.8	1.9	1.8	1.6	1.5
11.38	Benzene, 1-ethenyl-4-ethyl-	C ₁₀ H ₁₂	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
15.00	Benzene, pentamethyl-	C ₁₁ H ₁₆	0.1	0.1	0.1	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
19.32	Benzene, hexamethyl-	C ₁₂ H ₁₈	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
	Sum		2.1	3.3	2.5	2.6	72.2	76.6	81.1	81.1
	Polycyclic aromatic hydrocarbons									
11.63	Naphthalene, 1,2,3,4-tetrahydro-	C ₁₀ H ₁₂	0.1	0.2	0.1	0.1	0.1	0.2	0.1	0.1
12.11	Naphthalene	C ₁₀ H ₈	4.7	5.3	3.6	4.8	7.6	4.4	3.9	4.7
14.48	Naphthalene, 1,2-dihydro-3-methyl-	C ₁₁ H ₁₂	0.1	0.2	0.1	0.1	0.0	0.0	0.0	0.0
15.13	Naphthalene, 2-methyl-	C ₁₁ H ₁₀	14.7	16.4	15.2	17.1	3.9	2.5	2.5	2.4

ตาราง 4.15 ผลของสัดส่วนเครื่องปฏิกรณ์เร่งปฏิกิริยาต่อองค์ประกอบของสารเคมีในไบโอออยล์

RT (min)	Compound name	Formula	Peak area (%)							
			Heavy (C ₁₀ -C ₂₀)				Oily (C ₆ -C ₁₀)			
			1.4	3.4	11.5	109.8	1.4	3.4	11.5	109.8
17.71	Naphthalene, 1-ethyl-	C ₁₂ H ₁₂	2.1	2.2	2.3	2.2	0.1	0.0	0.0	0.0
17.98	Naphthalene, 1,6-dimethyl-	C ₁₂ H ₁₂	2.9	2.9	3.2	2.5	0.0	0.0	0.0	0.0
18.03	Naphthalene, 1,5-dimethyl-	C ₁₂ H ₁₂	5.9	5.2	6.2	5.6	0.3	0.0	0.0	0.0
18.35	Naphthalene, 1,8-dimethyl-	C ₁₂ H ₁₂	3.6	2.9	3.6	4.1	0.1	0.0	0.0	0.0
18.50	Naphthalene, 2-ethenyl-	C ₁₂ H ₁₀	0.3	0.1	0.1	0.1	0.0	0.0	0.0	0.0
19.12	Naphthalene, 1,4-dimethyl-	C ₁₂ H ₁₂	0.5	0.4	0.4	0.5	0.0	0.0	0.0	0.0
19.74	Acenaphthylene, 1,2-dihydro-	C ₁₂ H ₁₀	0.4	0.3	0.3	0.5	0.0	0.0	0.0	0.0
20.04	Naphthalene, 1-propyl-	C ₁₃ H ₁₄	0.2	0.2	0.2	0.2	0.0	0.0	0.0	0.0
20.23	Naphthalene, 2-(1-methylethyl)-	C ₁₃ H ₁₄	2.2	3.8	4.1	2.0	0.0	0.0	0.0	0.0
21.00	Naphthalene, 2,3,6-trimethyl-	C ₁₃ H ₁₄	2.7	2.0	2.8	2.8	0.0	0.0	0.0	0.0
21.49	Naphthalene, 1,6,7-trimethyl-	C ₁₃ H ₁₄	1.2	0.7	1.1	0.8	0.0	0.0	0.0	0.0
21.64	Phenylene	C ₁₃ H ₁₀	0.3	0.6	0.5	0.4	0.0	0.0	0.0	0.0
21.92	Fluorene	C ₁₃ H ₁₀	3.6	1.0	1.4	1.3	0.0	0.0	0.0	0.0
22.41	Naphthalene, (1-methylethyl)	C ₁₃ H ₁₂	0.2	0.2	0.2	0.2	0.0	0.0	0.0	0.0
22.49	Naphthalene, 1-(2-propenyl)-	C ₁₃ H ₁₂	0.6	0.5	0.6	0.7	0.0	0.0	0.0	0.0
24.26	Naphthalene, 1,4,5,8-tetramethyl-	C ₁₄ H ₁₆	0.2	0.1	0.2	0.2	0.0	0.0	0.0	0.0
24.57	Naphthalene, 1,2,3,4-tetramethyl-	C ₁₄ H ₁₆	0.3	0.2	0.3	0.2	0.0	0.0	0.0	0.0
24.66	Fluorene, 2-methyl-	C ₁₄ H ₁₂	1.3	0.8	1.0	1.0	0.0	0.0	0.0	0.0
24.78	Fluorene, 9-methyl-	C ₁₄ H ₁₂	0.7	0.6	0.7	0.7	0.0	0.0	0.0	0.0
25.49	Fluorene, 1-methyl-	C ₁₄ H ₁₂	0.6	0.5	0.7	0.5	0.0	0.0	0.0	0.0
26.11	Phenanthrene	C ₁₄ H ₁₀	5.4	2.2	3.1	3.8	0.0	0.0	0.0	0.0
26.87	Anthracene, 9,10-dihydro-2-methyl-	C ₁₅ H ₁₄	0.9	0.6	0.7	0.6	0.0	0.0	0.0	0.0
27.15	Fluorene, 9,9-dimethyl-	C ₁₅ H ₁₄	0.2	0.1	0.1	0.2	0.0	0.0	0.0	0.0
27.20	Azulene, 7-isopropyl-1,4-dimethyl	C ₁₅ H ₁₈	0.1	0.0	0.1	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
27.99	Phenanthrene, 2-methyl-	C ₁₅ H ₁₂	1.4	0.9	1.1	1.4	0.0	0.0	0.0	0.0
28.19	Phenanthrene, 3-methyl-	C ₁₅ H ₁₂	2.4	1.5	2.2	2.3	0.0	0.0	0.0	0.0
28.35	Anthracene, 9-methyl-	C ₁₅ H ₁₂	1.4	1.1	1.3	1.4	0.0	0.0	0.0	0.0
28.60	Acenaphthylene, 1,2,5,6-tetramethyl-	C ₁₆ H ₁₆	0.1	0.0	0.1	0.2	0.0	0.0	0.0	0.0
29.01	Naphthalene, 2-phenyl-	C ₁₆ H ₁₂	0.4	0.2	0.2	0.2	0.0	0.0	0.0	0.0
29.32	Phenanthrene, 4,5-dimethyl-	C ₁₆ H ₁₄	0.1	0.0	0.1	0.1	0.0	0.0	0.0	0.0
29.50	Phenanthrene, 2-ethyl-	C ₁₆ H ₁₄	0.0	0.1	0.1	0.1	0.0	0.0	0.0	0.0
29.62	Phenanthrene, 2,5-dimethyl-	C ₁₆ H ₁₄	0.6	0.4	0.5	0.5	0.0	0.0	0.0	0.0
29.91	Phenanthrene, 1,7-dimethyl-	C ₁₆ H ₁₄	1.1	0.7	1.2	1.1	0.0	0.0	0.0	0.0
30.00	Pyrene, 4,5,9,10-tetrahydro-	C ₁₆ H ₁₄	0.9	0.5	0.7	1.0	0.0	0.0	0.0	0.0
30.23	Anthracene, 9-ethenyl-	C ₁₆ H ₁₂	0.4	0.4	0.5	0.6	0.0	0.0	0.0	0.0
30.55	Phenanthrene, 2,3-dimethyl-	C ₁₆ H ₁₄	0.1	0.1	0.2	0.1	0.0	0.0	0.0	0.0

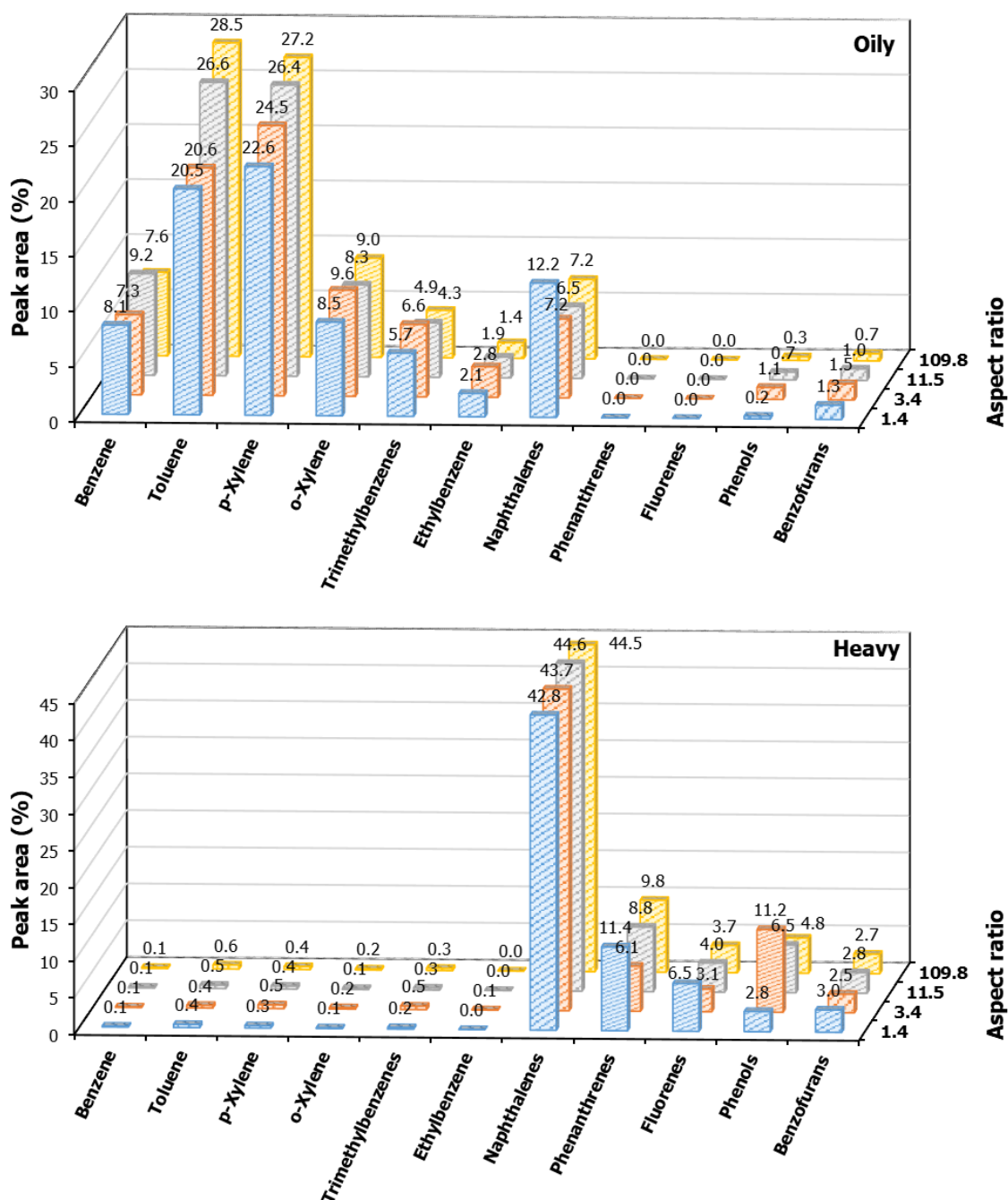
ตาราง 4.15 ผลของสัดส่วนเครื่องปฏิกรณ์เร่งปฏิกิริยาต่อองค์ประกอบของสารเคมีในไบโอออยล์

RT (min)	Compound name	Formula	Peak area (%)							
			Heavy (C ₁₀ -C ₂₀)				Oily (C ₆ -C ₁₀)			
			1.4	3.4	11.5	109.8	1.4	3.4	11.5	109.8
30.75	Anthracene, 2-ethyl-	C ₁₆ H ₁₄	0.0	0.0	0.1	0.1	0.0	0.0	0.0	0.0
30.88	Fluoranthene	C ₁₆ H ₁₀	0.9	0.4	0.5	0.7	0.0	0.0	0.0	0.0
31.48	Phenanthrene, 2,3,5-trimethyl-	C ₁₇ H ₁₆	0.3	0.2	0.3	0.4	0.0	0.0	0.0	0.0
32.03	Pyrene, 1-methyl-	C ₁₇ H ₁₂	1.0	0.8	0.9	1.3	0.0	0.0	0.0	0.0
32.44	Triphenylene, 1,2,3,4-tetrahydro-	C ₁₈ H ₁₆	0.1	0.0	0.0	0.1	0.0	0.0	0.0	0.0
32.79	Benzanthrene	C ₁₇ H ₁₂	0.0	0.6	0.7	0.8	0.0	0.0	0.0	0.0
33.43	Naphthalene, 1-methyl-4-(4-methylphenyl)-	C ₁₈ H ₁₆	0.1	0.1	0.1	0.1	0.0	0.0	0.0	0.0
33.47	Naphthalene, 5,12-dihydro-	C ₁₈ H ₁₄	0.1	0.3	0.3	0.3	0.0	0.0	0.0	0.0
33.69	Pyrene, 1,3-dimethyl-	C ₁₈ H ₁₄	0.7	0.6	0.6	0.7	0.0	0.0	0.0	0.0
33.89	o-Terphenyl	C ₁₈ H ₁₄	0.7	0.6	0.7	0.8	0.0	0.0	0.0	0.0
34.70	7,12-Dihydro-2-methylbenz[a]anthracene	C ₁₉ H ₁₆	0.3	0.4	0.4	0.6	0.0	0.0	0.0	0.0
34.81	Chrysene	C ₁₈ H ₁₂	0.6	0.3	0.4	1.0	0.0	0.0	0.0	0.0
34.89	Triphenylene	C ₁₈ H ₁₂	0.4	0.2	0.3	0.5	0.0	0.0	0.0	0.0
35.14	Benz[a]anthracene	C ₁₈ H ₁₂	0.5	0.3	0.4	0.5	0.0	0.0	0.0	0.0
36.10	Benz[a]anthracene, 7-methyl-	C ₁₉ H ₁₄	0.3	0.3	0.4	0.5	0.0	0.0	0.0	0.0
36.19	Chrysene, 1-methyl-	C ₁₉ H ₁₄	0.1	0.1	0.1	0.2	0.0	0.0	0.0	0.0
36.29	9H-Cyclopenta[a]pyrene	C ₁₉ H ₁₂	0.6	0.5	0.6	0.7	0.0	0.0	0.0	0.0
37.18	Benz(a)anthracene, 4,7-dimethyl-	C ₂₀ H ₁₆	0.1	0.1	0.1	0.1	0.0	0.0	0.0	0.0
37.50	Benz(a)anthracene, 8,12-dimethyl-	C ₂₀ H ₁₆	0.1	0.1	0.1	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
37.85	Benzo(a)pyrene, 7,8-dihydro-	C ₂₀ H ₁₄	0.5	0.3	0.5	1.7	0.0	0.0	0.0	0.0
38.26	1,12-Benzoperylene	C ₂₂ H ₁₂	0.1	0.1	0.1	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
38.36	Benzo[k]fluoranthene	C ₂₀ H ₁₂	0.2	0.1	0.1	0.2	0.0	0.0	0.0	0.0
38.75	Perylene	C ₂₀ H ₁₂	0.1	0.1	0.1	0.1	0.0	0.0	0.0	0.0
39.58	Benz[e]acephenanthrylene	C ₂₀ H ₁₂	0.5	0.4	0.4	0.6	0.0	0.0	0.0	0.0
	Sum		73.0	63.2	69.6	74.0	12.2	7.2	6.5	7.2
Other hydrocarbon compounds										
4.89	Cyclooctatetraene	C ₈ H ₈	0.0	0.0	0.0	0.0	1.2	0.9	0.8	0.8
8.27	Indan	C ₉ H ₁₀	0.1	0.4	0.2	0.2	3.3	4.3	3.2	3.5
9.50	1H-Indene, 2-methyl-	C ₁₀ H ₁₀	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.1
9.67	Indan, 1-methyl-	C ₁₀ H ₁₂	0.1	0.0	0.0	0.2	0.3	0.6	0.3	0.3
11.01	1H-Indene, 2,3-dihydro-5-methyl-	C ₁₀ H ₁₂	0.2	0.7	0.4	0.3	1.1	1.4	1.1	0.9
12.36	Indan, 4,7-dimethyl-	C ₁₁ H ₁₄	0.2	0.4	0.2	0.2	0.2	0.2	0.1	0.1
12.48	1H-Indene, 2,3-dihydro-1,6-dimethyl-	C ₁₁ H ₁₄	0.1	0.2	0.1	0.1	0.1	0.2	0.1	0.1
13.67	1H-Indene, 2-ethyl-2,3-dihydro-	C ₁₁ H ₁₄	0.1	0.1	0.1	0.1	0.0	0.0	0.0	0.0

ตาราง 4.15 ผลของสัดส่วนเครื่องปฏิกรณ์เร่งปฏิกิริยาต่อองค์ประกอบของสารเคมีในไบโอออยล์

RT (min)	Compound name	Formula	Peak area (%)							
			Heavy (C ₁₀ -C ₂₀)				Oily (C ₆ -C ₁₀)			
			1.4	3.4	11.5	109.8	1.4	3.4	11.5	109.8
14.75	Phenol, 2,3,5-trimethyl-	C ₉ H ₁₂ O	0.1	0.1	0.1	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
16.39	Naphthalene, 1,2-dihydro-7-methoxy-	C ₁₁ H ₁₂ O	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
20.49	1-Naphthalenol	C ₁₀ H ₈ O	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
20.55	Dibenzofuran	C ₁₂ H ₈ O	1.1	0.8	0.9	0.8	0.0	0.0	0.0	0.0
20.70	2-Naphthalenol	C ₁₀ H ₈ O	1.0	0.0	0.0	0.3	0.0	0.0	0.0	0.0
21.55	1-Naphthalenol, 2-methyl-	C ₁₁ H ₁₀ O	0.7	1.1	0.9	0.1	0.0	0.0	0.0	0.0
23.32	Dibenzofuran, 4-methyl-	C ₁₃ H ₁₀ O	0.7	0.5	0.7	0.6	0.0	0.0	0.0	0.0
23.53	Xanthene	C ₁₃ H ₁₀ O	0.8	0.6	0.7	0.6	0.0	0.0	0.0	0.0
23.93	Biphenyl-4-carboxaldehyde	C ₁₃ H ₁₀ O	0.1	0.0	0.1	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
24.03	1-Naphthol, 6,7-dimethyl-	C ₁₂ H ₁₂ O	0.3	0.2	0.1	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
25.85	Phenol, 3-(2-phenylethenyl)-	C ₁₄ H ₁₂ O	0.2	0.2	0.2	0.2	0.0	0.0	0.0	0.0
26.59	4-Phenanthrenol, 1,2,3,4-tetrahydro-4-methyl-	C ₁₅ H ₁₆ O	0.3	0.2	0.2	0.2	0.0	0.0	0.0	0.0
31.42	Benzonaphthofuran	C ₁₆ H ₁₀ O	0.7	0.5	0.6	1.0	0.0	0.0	0.0	0.0
32.31	2,3-Benzofluorene	C ₁₇ H ₁₂	1.4	0.7	0.8	1.1	0.0	0.0	0.0	0.0
33.07	2H-phenanthro[9,10-b]pyran	C ₁₇ H ₁₂ O	0.3	0.4	0.4	0.3	0.0	0.0	0.0	0.0
35.44	Naphtho(2,1,8,7-klmn)xanthene	C ₁₈ H ₁₀ O	0.2	0.1	0.2	0.2	0.0	0.0	0.0	0.0
	Sum		11.1	17.8	13.1	10.3	1.6	2.6	1.8	1.1
	Identified peak area (%)		91.3	90.9	91.5	91.4	92.6	94.4	95.4	95.2
	Unidentified peak area (%)		8.7	9.1	8.5	8.6	7.4	5.6	4.6	4.8

ผลของสัดส่วนเครื่องปฏิกรณ์เร่งปฏิกิริยาต่อองค์ประกอบทางเคมีของไบโอออยล์เฟสเบาแสดงดังภาพประกอบ 4.47 การใช้เครื่องปฏิกรณ์เร่งปฏิกิริยาที่มีสัดส่วนเครื่องปฏิกรณ์เร่งปฏิกิริยาที่สูงขึ้นจาก 3.4 เป็น 109.8 หรือเป็นการลดขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางภายในของเครื่องปฏิกรณ์ทรงกระบอก ส่งผลให้ความเข้มข้นของสารประกอบ MAHs อย่าง toluene และ p-xylene มีแนวโน้มสูงขึ้น แต่ส่งผลให้ความเข้มข้นของสารประกอบ naphthalenes trimethylbenzenes และ ethylbenzene รวมถึงสารประกอบออกซิเจนอย่างลดลง แสดงให้เห็นว่าความเร็วในการเคลื่อนที่ของไอโฟโรไลซิสผ่านตัวเร่งปฏิกิริยาที่สูงขึ้นจากการใช้สัดส่วนเครื่องปฏิกรณ์เร่งปฏิกิริยาที่สูงขึ้น ส่งผลให้ความรุนแรงในการเร่งปฏิกิริยาเพื่อกำจัดออกซิเจนและผลิตสารประกอบ MAHs สูงขึ้น



ภาพประกอบ 4.47 องค์ประกอบหลักทางเคมีในไบโอออยล์จากผลของสัดส่วนเครื่องปฏิกรณ์
เร่งปฏิกิริยา

ผลของสัดส่วนเครื่องปฏิกรณ์เร่งปฏิกิริยาต่อองค์ประกอบทางเคมีของไบโอออยล์เฟส
หนักแสดงดังภาพประกอบ 4.47 การใช้เครื่องปฏิกรณ์เร่งปฏิกิริยาที่มีสัดส่วนเครื่องปฏิกรณ์เร่ง
ปฏิกิริยาที่สูงขึ้นจาก 3.4 เป็น 109.8 ส่งผลให้ความเข้มข้นของสารประกอบ phenols ในไบโอออยล์
เฟสหนักมีแนวโน้มลดลง โดยมีสาเหตุหนึ่งมาจากความรุนแรงของการเร่งปฏิกิริยาในการกำจัด

ออกซิเจนมีเพิ่มขึ้น แต่หากพิจารณาแนวโน้มความเข้มข้นของสารประกอบออกซิเจนร่วมกับสารประกอบ PAHs อย่าง phenanthrenes และ fluorenes ที่สูงขึ้น แสดงให้เห็นว่า การใช้งานเครื่องปฏิกรณ์เร่งปฏิกิริยาที่มีสัดส่วนเครื่องปฏิกรณ์เร่งปฏิกิริยาสูงขึ้น ทำให้ไอพโรไลซิสมีความเร็วของการเคลื่อนที่สูง แต่สัดส่วนเครื่องปฏิกรณ์เร่งปฏิกิริยาที่สูงขึ้นยังส่งผลให้เครื่องปฏิกรณ์มีความสูงที่เพิ่มขึ้น ดังนั้น การเพิ่มขึ้นของสัดส่วนเครื่องปฏิกรณ์เร่งปฏิกิริยาจึงมีโอกาสดำเนินการทำให้ไอพโรไลซิสที่ผ่านการเร่งปฏิกิริยาแล้ว เกิดปฏิกิริยาครั้งที่สองร่วมกับสารประกอบออกซิเจนอื่น ๆ แล้วก่อตัวเป็นสารประกอบ PAHs เพิ่มขึ้น [173] และเป็นอีกสาเหตุหนึ่งที่ส่งผลให้ความเข้มข้นของสารประกอบ phenols มีแนวโน้มลดลง

ผลการทดลองผลิตไบโอออยล์ในส่วนนี้เป็นการใช้งานอัตราส่วนตัวเร่งปฏิกิริยาต่อชีวมวล 2.5 หากทำการทดลองโดยใช้สภาวะอัตราส่วนตัวเร่งปฏิกิริยาที่ลดลง และใช้สัดส่วนเครื่องปฏิกรณ์เร่งปฏิกิริยาที่สูงขึ้น ซึ่งเป็นการลดขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของเครื่องปฏิกรณ์โดยที่ความยาวไม่เปลี่ยนแปลง อาจส่งผลให้ไบโอออยล์เฟสเบาที่ผลิตได้มีองค์ประกอบทางเคมีที่ไม่เปลี่ยนแปลง และความเข้มข้นของ PAHs ในไบโอออยล์เฟสหนักลดลง ดังนั้น หากมีการใช้อัตราส่วนตัวเร่งปฏิกิริยาที่ลดลงหรือเป็นการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาในปริมาณที่ลดลงนี้ จะเป็นการลดค่าใช้จ่ายในการดำเนินการผลิตไบโอออยล์ได้

การใช้เครื่องปฏิกรณ์ที่มีสัดส่วนเครื่องปฏิกรณ์เร่งปฏิกิริยาที่ลดลงเป็น 1.4 ส่งผลให้สารประกอบ naphthalenes ในไบโอออยล์เฟสเบาและสารประกอบ phenanthrenes และ fluorenes ในไบโอออยล์เฟสหนักมีความเข้มข้นสูงขึ้น อาจเกิดจากลักษณะการเคลื่อนที่ของไอพโรไลซิสที่เข้าสู่เครื่องปฏิกรณ์เร่งปฏิกิริยา โดยการใช้สัดส่วนเครื่องปฏิกรณ์เร่งปฏิกิริยา 1.4 ทำให้เครื่องปฏิกรณ์เร่งปฏิกิริยาที่ใช้มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 4 นิ้ว และตัวเร่งปฏิกิริยาที่บรรจุภายในมีพื้นที่หน้าตัดกว้าง ไอพโรไลซิสที่เคลื่อนตัวด้วยความเร็วสูงภายใต้สภาวะของกระบวนการอาจไม่เกิดการกระจายตัว ซึ่งส่งผลให้ไอพโรไลซิสมีการเคลื่อนที่ผ่านตัวเร่งปฏิกิริยาไม่เต็มพื้นที่หน้าตัด หรือความเร็วของไอพโรไลซิสในการทำปฏิกิริยาไม่เท่ากันตลอดพื้นที่หน้าตัด ดังนั้น การใช้งานเครื่องปฏิกรณ์เร่งปฏิกิริยาที่มีสัดส่วนเครื่องปฏิกรณ์เร่งปฏิกิริยาน้อยกว่า 3.4 จึงไม่เหมาะแก่การผลิตไบโอออยล์เนื่องจากมีปริมาณผลได้และความเข้มข้นของสารประกอบ PAHs ที่ต่ำ และความเข้มข้นของสารประกอบ PAHs ที่สูง

4.8 การนำไบโอออยล์ผลิตภัณฑ์ไปใช้ในโรงกลั่น

การนำไบโอออยล์ไปใช้ในโรงกลั่นในส่วนนี้เป็นการประเมินความเป็นไปได้ของการนำไบโอออยล์ที่ผลิตได้จากการทดลองไปใช้ร่วมกับอุตสาหกรรมการผลิตน้ำมันในโรงกลั่นปิโตรเลียม การ

ประเมินในส่วนนี้ได้ทำการศึกษากระบวนการของหน่วยกลั่นปิโตรเลียมต่าง ๆ ถึงส่วนที่สามารถนำไบโอออยล์ไปใช้เป็นวัตถุดิบหรือส่วนผสมในการกลั่นร่วมเพื่อพิจารณาความเหมาะสมต่อการนำไปใช้งาน

ไบโอออยล์ที่ผลิตได้จากกระบวนการไพโรไลซิสแบบเร็วโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา ZSM-5 นี้ ได้มีการวิเคราะห์ชนิดของสารเคมีด้วยเทคนิค GC/MS พบว่าไบโอออยล์ทั้งเฟสเบาและหนักมีสารประกอบส่วนใหญ่เป็นไฮโดรคาร์บอนที่มีจำนวนอะตอมคาร์บอนแตกต่างกัน โดยไบโอออยล์เฟสเบามีจำนวนอะตอมคาร์บอนอยู่ในช่วง C_6 - C_{10} และไบโอออยล์เฟสหนักมีจำนวนอะตอมคาร์บอนอยู่ในช่วง C_{10} - C_{20} การพิจารณาจำนวนอะตอมคาร์บอนที่มีอยู่ในไบโอออยล์ทั้งสองส่วนดังกล่าว โดยเปรียบเทียบสมบัติของผลิตภัณฑ์ที่ได้จากน้ำมันดิบด้วยการกลั่นแยกส่วนในสภาวะบรรยากาศ แสดงให้เห็นว่าไบโอออยล์เฟสเบาเป็นไฮโดรคาร์บอนที่มีจำนวนอะตอมคาร์บอนเทียบเท่าแนฟทา (naphthas, C_5 - C_{10}) และไบโอออยล์เฟสหนักเป็นไฮโดรคาร์บอนที่มีจำนวนอะตอมคาร์บอนเทียบเท่า น้ำมันชนิดกลาง (middle distillate) ที่ประกอบด้วยน้ำมันก๊าด (kerosene, C_{10} - C_{14}) และน้ำมันดีเซล (diesel, C_{14} - C_{20}) อย่างไรก็ตาม ไบโอออยล์ทั้งเฟสเบาและหนักที่ผลิตได้มีโครงสร้างที่แตกต่างกับผลิตภัณฑ์ที่ได้จากน้ำมันดิบดังกล่าว อีกทั้ง อัตราส่วนไฮโดรเจนต่อคาร์บอน (H/C) ในไบโอออยล์ยังคงมีน้อยกว่า ไบโอออยล์ที่ผลิตได้จึงจำเป็นต้องนำไปผ่านกระบวนการปรับเปลี่ยนโครงสร้างหรือกระบวนการปรับปรุงสภาพเช่นกระบวนการไฮโดรทรีตติ้ง ที่สามารถเพิ่มอัตราส่วนไฮโดรเจนต่อคาร์บอนได้ รวมถึงสามารถกำจัดสารประกอบออกซิเจนที่มีในไบโอออยล์บางส่วนได้

โรงกลั่นเชื้อเพลิงปิโตรเลียมโดยทั่วไปมีหน่วยกลั่นสำหรับการเร่งปฏิกิริยาที่ถูกออกแบบมาเพื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาในการแปลงสภาพไฮโดรคาร์บอนให้กลายเป็นผลิตภัณฑ์เชื้อเพลิงเช่นเบนซิน และยังสามารถปรับปรุงสมบัติอย่างค่าออกเทนให้ตรงตามสเปกสำหรับการผลิตของโรงกลั่นปิโตรเลียม กระบวนการ catalytic reforming เป็นกระบวนการเร่งปฏิกิริยาอย่างหนึ่งที่แปลงสภาพแนฟทาซึ่งประกอบด้วยพาราฟินและแนฟทีนความเข้มข้นสูงให้กลายเป็นผลิตภัณฑ์ที่มีค่าออกเทนสูง การเปลี่ยนรูป (reforming) พาราฟินให้กลายเป็นแนฟทีนและแอโรแมติก หรือเปลี่ยนรูปแนฟทีนให้กลายเป็นแอโรแมติก ของกระบวนการ catalytic reforming นั้น สามารถผลิตผลิตภัณฑ์ที่มีคุณค่า (reformate) ได้แก่ benzene toluene และ xylenes ที่เป็นสารประกอบแอโรแมติกมีราคาสูง ซึ่งโรงกลั่นสามารถแยกจำหน่ายเป็นผลิตภัณฑ์ในการผสมให้กลายเป็นเชื้อเพลิงเบนซินได้ [1] ดังนั้น ไบโอออยล์เฟสเบาที่ผลิตได้ประกอบด้วยแอโรแมติกไฮโดรคาร์บอนที่ส่วนใหญ่คือ benzene toluene และ xylenes จึงสามารถใช้เป็น reformate เพื่อแยกจำหน่ายหรือปรับปรุงค่าออกเทนของเชื้อเพลิงเบนซินได้ หรือใช้เป็นวัตถุดิบในการผสมกับเชื้อเพลิงเบนซินในสัดส่วนที่เหมาะสมสำหรับผลิตเชื้อเพลิงชีวภาพสำเร็จรูปเพื่อการขนส่ง [11] โดยไม่จำเป็นต้องผ่านกระบวนการ catalytic reforming ซึ่งเป็นการลดขั้นตอนการดำเนินงานของโรงกลั่นจากการนำไบโอออยล์เฟสเบาไปใช้งาน

งานวิจัยที่ผ่านมาได้มีการศึกษาผลจากการกลั่นร่วมไบโอออยล์ที่ได้จากกระบวนการไพโรไลซิสแบบเร็วโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา พบว่าไบโอออยล์ที่มีปริมาณออกซิเจนประมาณ 20 wt% สามารถใช้เป็นวัตถุดิบในการผสมร่วมกับ VGO ของกระบวนการ FCC ได้ โดยใช้อัตราส่วนผสมไบโอออยล์ 10-20 wt% เท่านั้น [5] การเพิ่มอัตราส่วนผสมให้สูงขึ้นโดยไม่ส่งผลกระทบต่อปริมาณผลได้และสมบัติของผลิตภัณฑ์ สามารถทำได้โดยการลดปริมาณออกซิเจนในไบโอออยล์ด้วยการนำไปผ่านกระบวนการกำจัดต่าง ๆ ซึ่งมีข้อเสียคือเป็นการเพิ่มค่าใช้จ่ายในของการดำเนินการให้สูงขึ้น ดังนั้นการปรับปรุงกระบวนการ CFP ให้สามารถผลิตไบโอออยล์ที่มีออกซิเจนต่ำจึงเป็นทางเลือกที่เหมาะสมต่อการนำไบโอออยล์ไปใช้ในโรงกลั่น ไบโอออยล์ที่ผลิตได้จากการทดลองกระบวนการไพโรไลซิสแบบเร็วโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยานี้เป็นไบโอออยล์ที่มีปริมาณออกซิเจนต่ำ โดยแบ่งออกเป็นไบโอออยล์เฟสเบา 1.4 wt% และเฟสหนัก 2.5 wt% แสดงให้เห็นว่า ไบโอออยล์ที่มีออกซิเจนต่ำนี้อาจนำไปใช้กลั่นร่วมร่วมกับ GO/VGO ในกระบวนการ FCC ด้วยอัตราส่วนผสมที่มากกว่า 20 wt% ได้ โดยไม่จำเป็นต้องผ่านกระบวนการกำจัดออกซิเจน อย่างไรก็ตาม ไบโอออยล์เฟสเบาที่ผลิตได้มีองค์ประกอบทางเคมีที่สามารถใช้เป็น reformate ดังนั้น ไบโอออยล์เฟสหนักที่มีขนาดโมเลกุลที่ใหญ่กว่าไบโอออยล์เฟสเบา จึงมีความเหมาะสมมากกว่าในการนำไปใช้กลั่นร่วมของกระบวนการ FCC

องค์ประกอบทางเคมีของไบโอออยล์เฟสหนักที่ผลิตได้อุดมไปด้วยสารประกอบ PAHs ที่มีโมเลกุลหนัก การนำไปใช้ร่วมกับโรงกลั่นจึงจำเป็นต้องนำไบโอออยล์เฟสหนักมาผ่านกระบวนการการแตกตัวด้วยความร้อนหรือตัวเร่งปฏิกิริยา เพื่อลดขนาดโมเลกุลก่อนการนำไปใช้ในหน่วยกลั่นต่าง ๆ แต่หากมีการนำไบโอออยล์เฟสหนักมาผ่านกระบวนการอื่น ๆ ก่อนนำไปใช้ในโรงกลั่น จึงเป็นอีกทางเลือกหนึ่งในการนำไปใช้งานได้หลากหลายมากขึ้น เช่น Genuino และคณะ [198] พบว่ากระบวนการไพโรไลซิสชีวมวลแบบเร็วโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีการนำสารประกอบ PAHs ป้อนร่วมกับชีวมวล สามารถผลิตไบโอออยล์ที่มีสารประกอบ MAHs โดยเฉพาะ benzene toluene และ xylenes เพิ่มขึ้นได้ หรืออาจนำ PAHs มาผ่านกระบวนการ hydrogenation ด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา Ru/C เพื่อเปลี่ยนโครงสร้างเป็น PCA (polycyclic aliphatics)

พูน ปณ ศิโต ชีเว

บทที่ 5

สรุปผลและข้อเสนอแนะ

5.1 สรุปผลการทดลอง

การทดลองกระบวนการไพโรไลซิสชีวมวลแบบเร็วโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา ZSM-5 ร่วมกับการใช้ตัวแปรควบคุมที่เหมาะสมภายใต้ขอบเขตของการศึกษานี้ สามารถผลิตไบโอออยล์ที่มีปริมาณผลได้สูงที่สุด 11.0 wt% และมีปริมาณออกซิเจน 2.2 % ไบโอออยล์ที่ผลิตได้แบ่งออกเป็น 2 ส่วน ได้แก่ ไบโอออยล์เฟสเบาที่มีปริมาณผลได้ 3.5 wt% และไบโอออยล์เฟสหนักที่มีปริมาณผลได้ 7.5 wt% ไบโอออยล์เฟสเบาและเฟสหนักที่ผลิตได้มีปริมาณออกซิเจนต่ำเพียง 1.4 % และ 2.5 % ตามลำดับ สภาวะของกระบวนการที่เหมาะสมสำหรับผลิตไบโอออยล์ที่มีปริมาณผลได้สูงสุดและมีปริมาณออกซิเจนต่ำที่สุดคือสภาวะอุณหภูมิไพโรไลซิส 500°C อุณหภูมิเร่งปฏิกิริยา 500°C ความเร็วปฏิกิริยา 0.3 h⁻¹ อัตราส่วนตัวเร่งปฏิกิริยาต่อชีวมวล 2.5 และสัดส่วนเครื่องปฏิกรณ์เร่งปฏิกิริยา 11.5 ไบโอออยล์เฟสเบาที่ผลิตได้มีองค์ประกอบทางเคมีที่อุดมไปด้วยแอรเมติกไฮโดรคาร์บอนชนิด MAHs ที่ส่วนใหญ่คือสารประกอบ benzene toluene และ xylenes จึงสามารถใช้เป็นส่วนผสมเพื่อแยกจำหน่ายหรือปรับปรุงค่าออกเทนของเชื้อเพลิงเบนซินได้ หรือใช้เป็นวัตถุดิบในการผสมกับเชื้อเพลิงเบนซินในสัดส่วนที่เหมาะสมสำหรับผลิตเชื้อเพลิงชีวภาพสำเร็จรูปเพื่อการขนส่ง องค์ประกอบทางเคมีส่วนใหญ่ของไบโอออยล์เฟสหนักคือสารประกอบ PAHs ที่มีโมเลกุลหนัก การนำไปใช้ร่วมกับโรงกลั่นจึงจำเป็นต้องนำมาผ่านกระบวนการแตกตัวด้วยความร้อนหรือตัวเร่งปฏิกิริยาเพื่อลดขนาดโมเลกุลก่อนการนำไปใช้ในหน่วยกลั่นต่าง ๆ

5.2 ข้อเสนอแนะ

การทดลองกระบวนการไพโรไลซิสชีวมวลแบบเร็วโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา ZSM-5 ที่ผ่านมานั้นยังคงมีอุปสรรคที่ควรได้รับการแก้ไข ปัจจัยอื่น ๆ ที่ส่งผลกระทบต่อกระบวนการ รวมถึงแนวทางสำหรับต่อยอดงานวิจัยในอนาคต โดยข้อเสนอแนะมีรายละเอียดดังต่อไปนี้

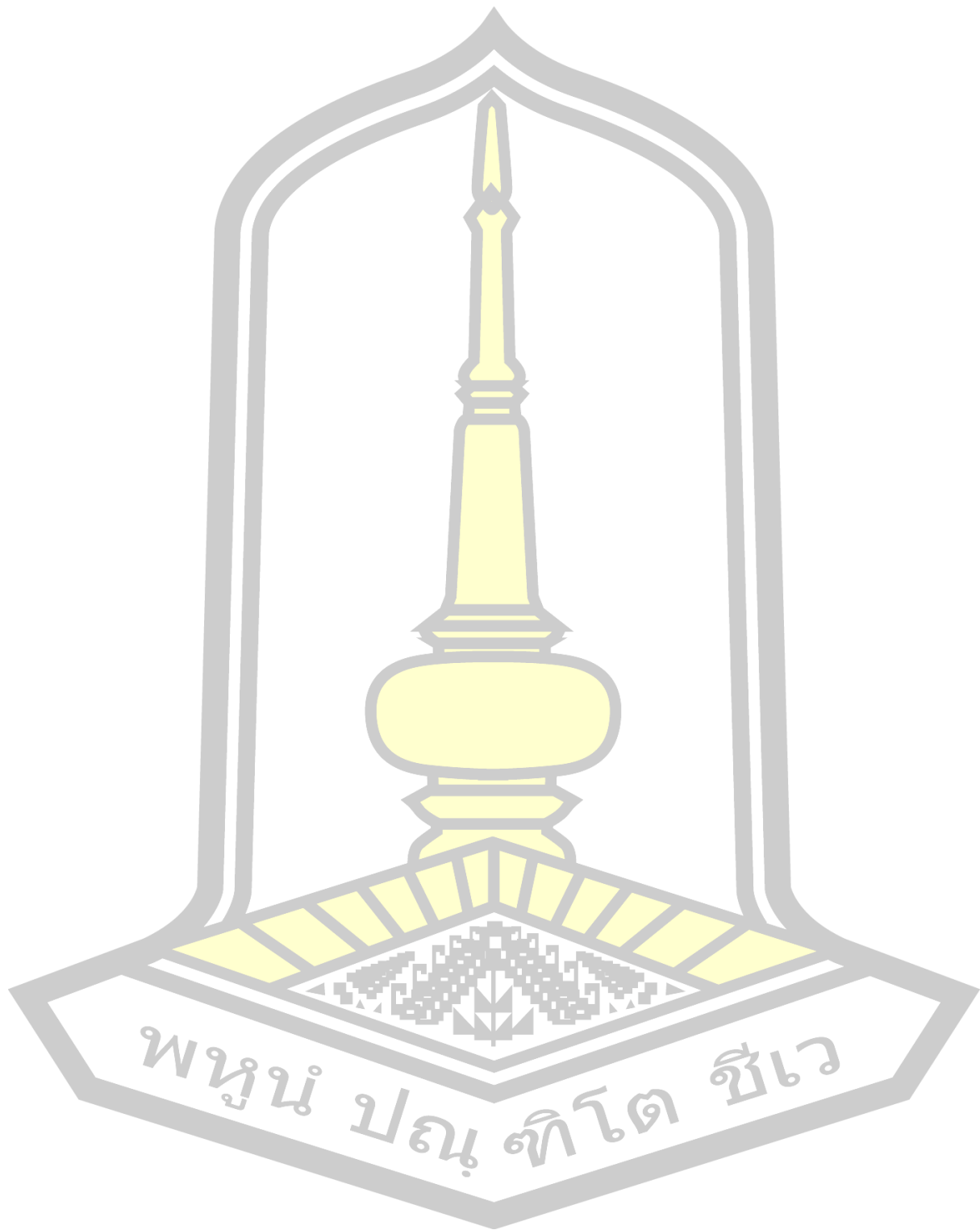
- 1) การเสื่อมสภาพอย่างรวดเร็วของตัวเร่งปฏิกิริยา ZSM-5 ระหว่างการทดลอง เป็นอุปสรรคหนึ่งซึ่งส่งผลให้การผลิตไบโอออยล์ไม่สามารถทำได้อย่างต่อเนื่องเป็นเวลานาน เนื่องจากเกิดการปิดกั้นบริเวณกรดของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยโค้ก ซึ่งสามารถแก้ปัญหานี้ได้โดยการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบเบดเคลื่อนที่ซึ่งส่งผลให้เกิดปฏิกิริยา ไอไพโรไลซิสมีการสัมผัสกับตัวเร่งปฏิกิริยาใหม่อยู่ตลอดเวลา หรือการใช้งานตัวเร่งปฏิกิริยาแบบ 2 ขั้นตอน โดยมีการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาอีกชนิดมาช่วยในการแตกตัวไอไพโรไลซิสในขั้นแรก ก่อนการเร่งปฏิกิริยาด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา ZSM-5 ในเครื่องปฏิกรณ์ที่ติดตั้งถัดมา

2) ควรมีการนำระบบหมุนวนของแก๊สมาใช้ในกระบวนการ เนื่องจากแก๊สที่ไม่สามารถควบแน่นได้อาจมีไอน้ำมันที่หลงเหลือจากการควบแน่น ซึ่งสามารถนำกลับมาใช้ในระบบเพื่อเพิ่มความเข้มข้นของไอไฟโรไลซิส โดยเป็นการเพิ่มโอกาสในการควบแน่นมากขึ้น และเป็นการลดความเสี่ยงของการใช้แก๊สของกระบวนการอีกด้วย ข้อดีอีกอย่างหนึ่งคือแก๊สที่ไม่สามารถควบแน่นได้ส่วนหนึ่งประกอบด้วยแก๊สไฮโดรเจนที่มีส่วนช่วยให้สัดส่วนไฮโดรเจนของวัตถุดิบสูงขึ้นได้

3) การใช้เครื่องปฏิกรณ์ชนิดฟลูอิดไธด์เบดในกระบวนการ CFP อาจยังไม่เหมาะสมต่อกระบวนการ CFP เนื่องจากมีข้อเสียหลายประการ เช่น การใช้ทรายเป็นตัวกลางถ่ายโอนความร้อนส่งผลให้ถ่านชาร์ที่ผลิตได้มีการปนเปื้อนของทราย เนื่องจากมีความเป็นไปได้ยากที่ทรายจากเครื่องปฏิกรณ์ฟลูอิดไธด์เบดจะไม่ผสมกับถ่านชาร์ในชุดดักจับถ่านชาร์อย่างไคโคลน การใช้เครื่องปฏิกรณ์ชนิดฟลูอิดไธด์เบดยังก่อให้เกิดการสูญเสียถ่านชาร์ เนื่องจากถ่านชาร์บางส่วนได้มีการผสมรวมกับทรายและสะสมภายในเครื่องปฏิกรณ์ฟลูอิดไธด์เบด และยังส่งผลข้างเคียงให้อัตราการถ่ายโอนความร้อนแก๊สรวมลดลง การใช้เครื่องปฏิกรณ์ชนิดฟลูอิดไธด์เบดแบบหมุนวนสามารถแก้ปัญหานี้ได้ โดยมีการกำจัดถ่านชาร์ที่ปะปนกับทรายด้วยการเผา แต่ก็ยังมีข้อเสียคือไม่สามารถนำถ่านชาร์มาเป็นผลิตภัณฑ์ข้างเคียงได้ โดยปกติแล้วถ่านชาร์ที่ได้จากกระบวนการมีมูลค่าสูง เนื่องจากสามารถนำไปใช้เป็นเชื้อเพลิงอัดแท่ง หรือใช้เป็นวัตถุดิบสำหรับผลิตถ่านกัมมันต์ (activated carbon) ได้ ข้อเสียอีกอย่างหนึ่งของการใช้เครื่องปฏิกรณ์ชนิดฟลูอิดไธด์เบดคือต้องใช้แก๊สฟลูอิดไธด์ในปริมาณสูงเพื่อทำให้เกิดการลอยตัวของทราย โดยหากทำการขยายกำลังการผลิตจะส่งผลให้เกิดความเสี่ยงพลังงานเพิ่มขึ้น เนื่องจากต้องสูญเสียพลังงานในการอุ่นแก๊สฟลูอิดไธด์ก่อนเข้าเครื่องปฏิกรณ์ และยังส่งผลให้การควบแน่นไอไฟโรไลซิสทำได้ยากขึ้น เนื่องจากต้องมีการดึงความร้อนออกจากแก๊สที่มีปริมาณสูง

ดังนั้น เพื่อขจัดปัญหาต่าง ๆ เหล่านี้ จึงควรใช้เครื่องปฏิกรณ์ชนิดอื่นที่ไม่ใช้ตัวกลางถ่ายโอนความร้อน ใช้แก๊สพาในระบบที่ดำหรือไม่ใช่เลย และสามารถขยายกำลังการผลิตได้ง่าย เช่น เครื่องปฏิกรณ์แบบสั่น แบบตกอิสระ แบบเสียดลละลาย เป็นต้น จึงจะเป็นประโยชน์ในการขยายกำลังการผลิตเพื่องานวิจัยในอนาคต ที่เป็นสิ่งจำเป็นสำหรับการศึกษาความเป็นไปได้ของการผลิตไบโอออยล์ระดับอุตสาหกรรม นอกจากเป็นการศึกษาทางเทคนิคที่เกี่ยวข้องกับการดำเนินการต่าง ๆ แล้ว ยังมีข้อดีที่สำคัญคือสามารถศึกษาสมบัติอื่น ๆ ของไบโอออยล์ที่ต้องใช้ตัวอย่างสำหรับการใช้งานหรือวิเคราะห์ในปริมาณสูงได้

บรรณานุกรม



บรรณานุกรม

1. Talmadge MS, Baldwin RM, Bidy MJ, McCormick RL, Beckham GT, Ferguson GA, et al. "A perspective on oxygenated species in the refinery integration of pyrolysis oil". *Green Chem.* 2014;16(2):407-53.
2. Agblevor FA, Mante O, McClung R, Oyama ST. "Co-processing of standard gas oil and biocrude oil to hydrocarbon fuels". *Biomass and Bioenergy.* 2012;45:130-7.
3. Elliott DC, Hart TR, Neuenschwander GG, Rotness LJ, Olarte MV, Zacher AH, et al. "Catalytic Hydroprocessing of Fast Pyrolysis Bio-oil from Pine Sawdust". *Energy & Fuels.* 2012;26(6):3891-6.
4. Haggerty AP. "Biomass crops : production, energy, and the environment": Nova Science Publishers; 2011. 1-243 p.
5. Thegarid N, Fogassy G, Schuurman Y, Mirodatos C, Stefanidis S, Iliopoulou EF, et al. "Second-generation biofuels by co-processing catalytic pyrolysis oil in FCC units". *Applied Catalysis B: Environmental.* 2014;145:161-6.
6. Wang C, Li M, Fang Y. "Coproprocessing of Catalytic-Pyrolysis-Derived Bio-Oil with VGO in a Pilot-Scale FCC Riser". *Industrial & Engineering Chemistry Research.* 2016;55(12):3525-34.
7. de Miguel Mercader F, Groeneveld MJ, Kersten SRA, Way NWJ, Schaverien CJ, Hogendoorn JA. "Production of advanced biofuels: Co-processing of upgraded pyrolysis oil in standard refinery units". *Applied Catalysis B: Environmental.* 2010;96(1):57-66.
8. Fogassy G, Thegarid N, Schuurman Y, Mirodatos C. "The fate of bio-carbon in FCC co-processing products". *Green Chem.* 2012;14:1367-71.
9. Chireshe F, Collard F-X, Görgens JF. "Production of low oxygen bio-oil via catalytic pyrolysis of forest residues in a kilogram-scale rotary kiln reactor". *Journal of Cleaner Production.* 2020;260:120987.
10. Pinho AdR, de Almeida MBB, Mendes FL, Ximenes VL, Casavechia LC. "Co-processing raw bio-oil and gasoil in an FCC Unit". *Fuel Processing Technology.* 2015;131:159-66.

- 11.Wang K, Dayton DC, Peters JE, Mante OD. "Reactive catalytic fast pyrolysis of biomass to produce high-quality bio-crude". *Green Chemistry*. 2017;19(14):3243-51.
- 12.Hernando H, Hernandez-Gimenez AM, Gutierrez-Rubio S, Fakin T, Horvat A, Danisi RM, et al. "Scaling-Up of Bio-Oil Upgrading during Biomass Pyrolysis over ZrO₂ /ZSM-5-Attapulgit". *ChemSusChem*. 2019;12(11):2428-38.
- 13.Iliopoulou EF, Stefanidis S, Kalogiannis K, Psarras AC, Delimitis A, Triantafyllidis KS, et al. "Pilot-scale validation of Co-ZSM-5 catalyst performance in the catalytic upgrading of biomass pyrolysis vapours". *Green Chem*. 2014;16(2):662-74.
- 14.Xie Q, Addy M, Liu S, Zhang B, Cheng Y, Wan Y, et al. "Fast microwave-assisted catalytic co-pyrolysis of microalgae and scum for bio-oil production". *Fuel*. 2015;160:577-82.
- 15.lisa K, French RJ, Orton KA, Dutta A, Schaidle JA. "Production of low-oxygen bio-oil via ex situ catalytic fast pyrolysis and hydrotreating". *Fuel*. 2017;207:413-22.
- 16.Han Y, Gholizadeh M, Tran C-C, Kaliaguine S, Li C-Z, Olarte M, et al. "Hydrotreatment of pyrolysis bio-oil: A review". *Fuel Processing Technology*. 2019;195:106140.
- 17.Elkasabi Y, Wyatt V, Jones K, Strahan GD, Mullen CA, Boateng AA. "Hydrocarbons Extracted from Advanced Pyrolysis Bio-Oils: Characterization and Refining". *Energy & Fuels*. 2019;34(1):483-90.
- 18.Williams PT, Horne PA. "The influence of catalyst regeneration on the composition of zeolite-upgraded biomass pyrolysis oils". *Fuel*. 1995;74(12):1839-51.
- 19.Williams PT, Horne PA. "The influence of catalyst type on the composition of upgraded biomass pyrolysis oils". *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 1995;31(0):39-61.
- 20.Boateng AA, Schaffer MA, Mullen CA, Goldberg NM. "Mobile demonstration unit for fast- and catalytic pyrolysis: The combustion reduction integrated pyrolysis system (CRIPS)". *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 2019;137:185-94.
- 21.Chen X, Che Q, Li S, Liu Z, Yang H, Chen Y, et al. "Recent developments in lignocellulosic biomass catalytic fast pyrolysis: Strategies for the optimization of bio-oil quality and yield". *Fuel Processing Technology*. 2019;196:106180.

- 22.Kim SW, Koo BS, Lee DH. "Catalytic pyrolysis of palm kernel shell waste in a fluidized bed". *Bioresource Technology*. 2014;167:425-32.
- 23.Mante OD, Agblevor FA. "Catalytic conversion of biomass to bio-syn crude oil". *Biomass Conv Bioref*. 2011;1(4):203-15.
- 24.Eschenbacher A, Jensen PA, Henriksen UB, Ahrenfeldt J, Li C, Duus JØ, et al. "Impact of ZSM-5 deactivation on bio-oil quality during upgrading of straw derived pyrolysis vapors". *Energy & Fuels*. 2018;33(1):397-412.
- 25.Harman-Ware AE, Ferrell JR. "Characterization of catalytic fast pyrolysis oils: The importance of solvent selection for analytical method development". *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 2018;132:190-9.
- 26.Fahmi R, Bridgwater AV, Donnison I, Yates N, Jones JM. "The effect of lignin and inorganic species in biomass on pyrolysis oil yields, quality and stability". *Fuel*. 2008;87(7):1230-40.
- 27.Oasmaa A, Kuoppala E. "Fast Pyrolysis of Forestry Residue. 3. Storage Stability of Liquid Fuel". *Energy & Fuels*. 2003;17(4):1075-84.
- 28.Kebelmann K, Hornung A, Karsten U, Griffiths G. "Thermo-chemical behaviour and chemical product formation from Polar seaweeds during intermediate pyrolysis". *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 2013(0).
- 29.Warnecke R. "Gasification of biomass: comparison of fixed bed and fluidized bed gasifier". *Biomass and Bioenergy*. 2000;18(6):489-97.
- 30.Wen-Ching Y. "Particle Characterization and Dynamics": Marcel Dekker; 2003. 1-850 p.
- 31.Guoxin H, Xiwu G, Hao H, Haojie F, Zheng W. "Experimental studies on flow and pyrolysis of coal with solid heat carrier in a modified rotating cone reactor". *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*. 2008;47(9–10):1777-85.
- 32.Bridgwater AV, Peacocke GVC. "Fast pyrolysis processes for biomass". *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2000;4(1):1-73.
- 33.de Jongh WA, Carrier M, Knoetze JH. "Vacuum pyrolysis of intruder plant biomasses". *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 2011;92(1):184-93.

34. Isahak WNRW, Hisham MWM, Yarmo MA, Yun Hin T-y. "A review on bio-oil production from biomass by using pyrolysis method". *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2012;16(8):5910-23.
35. Oasmaa A, Peacocke C. "Properties and fuel use of biomass-derived fast pyrolysis liquids": VTT Publications; 2010. 1-134 p.
36. Weitkamp J. "Zeolites and catalysis". *Solid State Ionics*. 2000;131(1-2):175-88.
37. Sadeghbeigi R. "Fluid Catalytic Cracking Handbook: Design, Operation, and Troubleshooting of FCC Facilities". *Fluid Catalytic Cracking Handbook* (Second edition). Houston: Gulf Professional Publishing; 2000. p. xii-xiii.
38. Tan S, Zhang Z, Sun J, Wang Q. "Recent progress of catalytic pyrolysis of biomass by HZSM-5". *Chinese Journal of Catalysis*. 2013;34(4):641-50.
39. Lu Q, Zhang Y, Tang Z, Li W-z, Zhu X-f. "Catalytic upgrading of biomass fast pyrolysis vapors with titania and zirconia/titania based catalysts". *Fuel*. 2010;89(8):2096-103.
40. French R, Czernik S. "Catalytic pyrolysis of biomass for biofuels production". *Fuel Processing Technology*. 2010;91(1):25-32.
41. Kim E, Gil H, Park S, Park J. "Bio-oil production from pyrolysis of waste sawdust with catalyst ZSM-5". *Journal of Material Cycles and Waste Management*. 2015.
42. Zhou L, Yang H, Wu H, Wang M, Cheng D. "Catalytic pyrolysis of rice husk by mixing with zinc oxide: Characterization of bio-oil and its rheological behavior". *Fuel Processing Technology*. 2013;106:385-91.
43. Abu Bakar MS, Titiloye JO. "Catalytic pyrolysis of rice husk for bio-oil production". *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 2013;103(0):362-8.
44. Stephanidis S, Nitsos C, Kalogiannis K, Iliopoulou EF, Lappas AA, Triantafyllidis KS. "Catalytic upgrading of lignocellulosic biomass pyrolysis vapours: Effect of hydrothermal pre-treatment of biomass". *Catalysis Today*. 2011;167(1):37-45.
45. Pütün E. "Catalytic pyrolysis of biomass: Effects of pyrolysis temperature, sweeping gas flow rate and MgO catalyst". *Energy*. 2010;35(7):2761-6.
46. Pütün E, Ateş F, Pütün AE. "Catalytic pyrolysis of biomass in inert and steam atmospheres". *Fuel*. 2008;87(6):815-24.

47. Onay O. "Fast and catalytic pyrolysis of pistacia khinjuk seed in a well-swept fixed bed reactor". *Fuel*. 2007;86(10-11):1452-60.
48. Pütün E, Uzun BB, Pütün AE. "Production of bio-fuels from cottonseed cake by catalytic pyrolysis under steam atmosphere". *Biomass and Bioenergy*. 2006;30(6):592-8.
49. Ates F, Putun A, Putun E. "Pyrolysis of two different biomass samples in a fixed-bed reactor combined with two different catalysts". *Fuel*. 2006;85(12-13):1851-9.
50. Zhang B, Zhong Z, Xie Q, Liu S, Ruan R. "Two-step fast microwave-assisted pyrolysis of biomass for bio-oil production using microwave absorbent and HZSM-5 catalyst". *Journal of Environmental Sciences*. 2016.
51. Patel MA, Baldanza MAS, Teixeira da Silva V, Bridgwater AV. "In situ catalytic upgrading of bio-oil using supported molybdenum carbide". *Applied Catalysis A: General*. 2013;458:48-54.
52. Yildiz G, Ronsse F, Venderbosch R, Duren Rv, Kersten SRA, Prins W. "Effect of biomass ash in catalytic fast pyrolysis of pine wood". *Applied Catalysis B: Environmental*. 2015;168-169:203-11.
53. Du S, Sun Y, Gamliel DP, Valla JA, Bollas GM. "Catalytic pyrolysis of miscanthus x giganteus in a spouted bed reactor". *Bioresource Technology*. 2014;169:188-97.
54. Mante OD, Agblevor FA, Oyama ST, McClung R. "Catalytic pyrolysis with ZSM-5 based additive as co-catalyst to Y-zeolite in two reactor configurations". *Fuel*. 2014;117:649-59.
55. Meesuk S, Cao J-P, Sato K, Ogawa Y, Takarada T. "The effects of temperature on product yields and composition of bio-oils in hydrolysis of rice husk using nickel-loaded brown coal char catalyst". *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 2012;94:238-45.
56. Meesuk S, Cao J-P, Sato K, Ogawa Y, Takarada T. "Study of Catalytic Hydrolysis of Rice Husk under Nickel-Loaded Brown Coal Char". *Energy & Fuels*. 2011;25(11):5438-43.
57. Mullen CA, Boateng AA, Mihalcik DJ, Goldberg NM. "Catalytic Fast Pyrolysis of White Oak Wood in a Bubbling Fluidized Bed". *Energy & Fuels*. 2011;25(11):5444-51.

58. Zhang H, Xiao R, Huang H, Xiao G. "Comparison of non-catalytic and catalytic fast pyrolysis of corncob in a fluidized bed reactor". *Bioresource Technology*. 2009;100(3):1428-34.
59. Zhang H, Xiao R, Wang D, Zhong Z, Song M, Pan Q, et al. "Catalytic Fast Pyrolysis of Biomass in a Fluidized Bed with Fresh and Spent Fluidized Catalytic Cracking (FCC) Catalysts". *Energy & Fuels*. 2009;23(12):6199-206.
60. Agblevor FA, Beis S, Mante O, Abdoulmoumine N. "Fractional Catalytic Pyrolysis of Hybrid Poplar Wood". *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 2010;49(8):3533-8.
61. Lisa K, French RJ, Orton KA, Budhi S, Mukarakate C, Stanton AR, et al. "Catalytic Pyrolysis of Pine Over HZSM-5 with Different Binders". *Topics in Catalysis*. 2016;59(1):94-108.
62. Choi YS, Lee K-H, Zhang J, Brown RC, Shanks BH. "Manipulation of chemical species in bio-oil using in situ catalytic fast pyrolysis in both a bench-scale fluidized bed pyrolyzer and micro-pyrolyzer". *Biomass and Bioenergy*. 2015;81:256-64.
63. Nokkosmäki MI, Kuoppala ET, Leppämäki EA, Krause AOI. "Catalytic conversion of biomass pyrolysis vapours with zinc oxide". *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 2000;55(1):119-31.
64. Lisa K, French RJ, Orton KA, Yung MM, Johnson DK, ten Dam J, et al. "In Situ and ex Situ Catalytic Pyrolysis of Pine in a Bench-Scale Fluidized Bed Reactor System". *Energy & Fuels*. 2016;30(3):2144-57.
65. Yildiz G, Lathouwers T, Toraman HE, van Geem KM, Marin GB, Ronsse F, et al. "Catalytic Fast Pyrolysis of Pine Wood: Effect of Successive Catalyst Regeneration". *Energy & Fuels*. 2014;28(7):4560-72.
66. Li P, Li D, Yang H, Wang X, Chen H. "Effects of Fe-, Zr-, and Co-Modified Zeolites and Pretreatments on Catalytic Upgrading of Biomass Fast Pyrolysis Vapors". *Energy & Fuels*. 2016;30(4):3004-13.
67. Feroso J, Hernando H, Jana P, Moreno I, Přech J, Ochoa-Hernández C, et al. "Lamellar and pillared ZSM-5 zeolites modified with MgO and ZnO for catalytic fast-pyrolysis of eucalyptus woodchips". *Catalysis Today*. 2016.

- 68.Asadieraghi M, Wan Daud WMA. "In-situ catalytic upgrading of biomass pyrolysis vapor: Using a cascade system of various catalysts in a multi-zone fixed bed reactor". *Energy Conversion and Management*. 2015;101:151-63.
- 69.Campanella A, Harold MP. "Fast pyrolysis of microalgae in a falling solids reactor: Effects of process variables and zeolite catalysts". *Biomass and Bioenergy*. 2012;46:218-32.
- 70.Aho A, Tokarev A, Backman P, Kumar N, Eränen K, Hupa M, et al. "Catalytic Pyrolysis of Pine Biomass Over H-Beta Zeolite in a Dual-Fluidized Bed Reactor: Effect of Space Velocity on the Yield and Composition of Pyrolysis Products". *Topics in Catalysis*. 2011;54(13-15):941-8.
- 71.Li H-y, Yan Y-j, Ren Z-w. "Online upgrading of organic vapors from the fast pyrolysis of biomass". *Journal of Fuel Chemistry and Technology*. 2008;36(6):666-71.
- 72.Jae J, Coolman R, Mountziaris TJ, Huber GW. "Catalytic fast pyrolysis of lignocellulosic biomass in a process development unit with continual catalyst addition and removal". *Chemical Engineering Science*. 2014;108:33-46.
- 73.Yildiz G, Pronk M, Djokic M, Geem KMv, Ronsse F, Duren Rv, et al. "Validation of a new set-up for continuous catalytic fast pyrolysis of biomass coupled with vapour phase upgrading". *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 2013;103(0):343-51.
- 74.Atutxa A, Aguado R, Gayubo AG, Olazar M, Bilbao J. "Kinetic Description of the Catalytic Pyrolysis of Biomass in a Conical Spouted Bed Reactor". *Energy & Fuels*. 2005;19(3):765-74.
- 75.Aho A, Kumar N, Eränen K, Salmi T, Hupa M, Murzin DY. "Catalytic pyrolysis of woody biomass in a fluidized bed reactor: Influence of the zeolite structure". *Fuel*. 2008;87(12):2493-501.
- 76.Baldwin RM. "Upgrading Bio-oil: Catalysis and Refinery". 2019:111-51.
- 77.Bezergianni S, Dimitriadis A, Kikhtyanin O, Kubička D. "Refinery co-processing of renewable feeds". *Progress in Energy and Combustion Science*. 2018;68:29-64.
- 78.Butler E, Devlin G, Meier D, McDonnell K. "A review of recent laboratory research and commercial developments in fast pyrolysis and upgrading". *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2011;15(8):4171-86.

- 79.Domine ME, van Veen AC, Schuurman Y, Mirodatos C. "Coprocessing of oxygenated biomass compounds and hydrocarbons for the production of sustainable fuel". *ChemSusChem*. 2008;1(3):179-81.
- 80.Graça I, Ribeiro FR, Cerqueira HS, Lam YL, de Almeida MBB. "Catalytic cracking of mixtures of model bio-oil compounds and gasoil". *Applied Catalysis B: Environmental*. 2009;90(3-4):556-63.
- 81.Fogassy G, Thegarid N, Schuurman Y, Mirodatos C. "From biomass to bio-gasoline by FCC co-processing: effect of feed composition and catalyst structure on product quality". *Energy & Environmental Science*. 2011;4(12):5068.
- 82.Chen NY, Walsh DE, Koenig LR. "Fluidized-Bed Upgrading of Wood Pyrolysis Liquids and Related Compounds". 1988;376:277-89.
- 83.Melero JA, Iglesias J, Garcia A. "Biomass as renewable feedstock in standard refinery units. Feasibility, opportunities and challenges". *Energy & Environmental Science*. 2012;5(6):7393.
- 84.Bui VN, Toussaint G, Laurenti D, Mirodatos C, Geantet C. "Co-processing of pyrolysis bio oils and gas oil for new generation of bio-fuels: Hydrodeoxygenation of guaiacol and SRGO mixed feed". *Catalysis Today*. 2009;143(1-2):172-8.
- 85.Pinheiro A, Hudebine D, Dupassieux N, Geantet C. "Impact of Oxygenated Compounds from Lignocellulosic Biomass Pyrolysis Oils on Gas Oil Hydrotreatment". *Energy*. 2009;23:1007.
- 86.Pinheiro A, Dupassieux N, Hudebine D, Geantet C. "Impact of the Presence of Carbon Monoxide and Carbon Dioxide on Gas Oil Hydrotreatment: Investigation on Liquids from Biomass Cotreatment with Petroleum Cuts". *Energy & Fuels*. 2011;25.
- 87.Mercader F, Groeneveld M, Kersten S, Geantet C, Toussaint G, Way N, et al. "Hydrodeoxygenation of pyrolysis oil fractions: Process understanding and quality assessment through co-processing in refinery units". *Energy & Environmental Science*. 2011;4:985-97.
- 88.Christensen ED, Chupka GM, Luecke J, Smurthwaite T, Alleman TL, lisa K, et al. "Analysis of Oxygenated Compounds in Hydrotreated Biomass Fast Pyrolysis Oil Distillate Fractions". *Energy & Fuels*. 2011;25(11):5462-71.

- 89.Samolada MC, Baldauf W, Vasalos IA. "Production of a bio-gasoline by upgrading biomass flash pyrolysis liquids via hydrogen processing and catalytic cracking". *Fuel*. 1998;77(14):1667-75.
- 90.Fogassy G, Thegarid N, Toussaint G, van Veen AC, Schuurman Y, Mirodatos C. "Biomass derived feedstock co-processing with vacuum gas oil for second-generation fuel production in FCC units". *Applied Catalysis B: Environmental*. 2010;96(3-4):476-85.
- 91.Pinho AdR, de Almeida MBB, Mendes FL, Casavechia LC, Talmadge MS, Kinchin CM, et al. "Fast pyrolysis oil from pinewood chips co-processing with vacuum gas oil in an FCC unit for second generation fuel production". *Fuel*. 2017;188:462-73.
- 92.van Dyk S, Su J, McMillan JD, Saddler J. "Potential synergies of drop-in biofuel production with further co-processing at oil refineries". *Biofuels, Bioproducts and Biorefining*. 2019;13(3):760-75.
- 93.Sluite A, Hames B, Hyman D, Payne C, Ruiz R, Scarlata C, et al. Determination of Total Solids in Biomass and Total Dissolved Solids in Liquid Process Samples. National Renewable Energy Laboratory; 2008.
- 94.ASTM-E1756-01. Standard Test Method for Determination of Total Solids in Biomass. American Society for Testing and Materials.
- 95.ASTM-E872-82. Standard Test Method for Volatile Matter in the Analysis of Particulate Wood Fuels. American Society for Testing and Materials; 1998.
- 96.Sluite A, Hames B, Ruiz R, Scarlata C, Sluite J, Templeton D. Determination of Ash in Biomass. National Renewable Energy Laboratory; 2008.
- 97.ASTM-E1755-01. Standard Test Method for Ash in Biomass. American Society for Testing and Materials.
- 98.Sheng C, Azevedo JLT. "Estimating the higher heating value of biomass fuels from basic analysis data". *Biomass and Bioenergy*. 2005;28(5):499-507.
- 99.ECN P. Database for biomass and waste. <https://www.ecn.nl/phyllis/defs.asp>: Energy research Centre of the Netherlands; 2020.
100. Channiwala SA, Parikh PP. "A unified correlation for estimating HHV of solid, liquid and gaseous fuels". *Fuel*. 2002;81(8):1051-63.

101. Paenpong C, Inthidech S, Pattiya A. "Effect of filter media size, mass flow rate and filtration stage number in a moving-bed granular filter on the yield and properties of bio-oil from fast pyrolysis of biomass". *Bioresource Technology*. 2013;139:34-42.
102. Elyounssi K, Collard F-X, Mateke J-aN, Blin J. "Improvement of charcoal yield by two-step pyrolysis on eucalyptus wood: A thermogravimetric study". *Fuel*. 2012;96(0):161-7.
103. Kumar G, Panda AK, Singh RK. "Optimization of process for the production of bio-oil from eucalyptus wood". *Journal of Fuel Chemistry and Technology*. 2010;38(2):162-7.
104. Guerrero M, Ruiz MP, Alzueta MU, Bilbao R, Millera A. "Pyrolysis of eucalyptus at different heating rates: studies of char characterization and oxidative reactivity". *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 2005;74(1-2):307-14.
105. Antal MJ, Allen SG, Dai X, Shimizu B, Tam MS, Grønli M. "Attainment of the Theoretical Yield of Carbon from Biomass". *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 2000;39(11):4024-31.
106. Yang H, Yan R, Chen H, Lee DH, Zheng C. "Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis". *Fuel*. 2007;86(12-13):1781-8.
107. Sirijanusorn S, Sriprateep K, Pattiya A. "Pyrolysis of cassava rhizome in a counter-rotating twin screw reactor unit". *Bioresource Technology*. 2013;139(0):343-8.
108. Garcia-Perez M, Wang XS, Shen J, Rhodes MJ, Tian F, Lee W-J, et al. "Fast Pyrolysis of Oil Mallee Woody Biomass: Effect of Temperature on the Yield and Quality of Pyrolysis Products". *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 2008;47(6):1846-54.
109. Westerhof RJM, Brilman DWF, van Swaaij WPM, Kersten SRA. "Effect of Temperature in Fluidized Bed Fast Pyrolysis of Biomass: Oil Quality Assessment in Test Units". *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 2009;49(3):1160-8.
110. Garcia-Perez M, Wang S, Shen J, Rhodes M, Lee WJ, Li C-Z. "Effects of Temperature on the Formation of Lignin-Derived Oligomers during the Fast Pyrolysis of Mallee Woody Biomass". *Energy & Fuels*. 2008;22(3):2022-32.

111. Pattiya A. "Bio-oil production via fast pyrolysis of biomass residues from cassava plants in a fluidised-bed reactor". *Bioresource Technology*. 2011;102(2):1959-67.
112. Jung S-H, Kim S-J, Kim J-S. "Characteristics of products from fast pyrolysis of fractions of waste square timber and ordinary plywood using a fluidized bed reactor". *Bioresource Technology*. 2012;114(0):670-6.
113. Choi HS, Choi YS, Park HC. "Fast pyrolysis characteristics of lignocellulosic biomass with varying reaction conditions". *Renewable Energy*. 2012;42(0):131-5.
114. Kim S-J, Jung S-H, Kim J-S. "Fast pyrolysis of palm kernel shells: Influence of operation parameters on the bio-oil yield and the yield of phenol and phenolic compounds". *Bioresource Technology*. 2010;101(23):9294-300.
115. Trinh TN, Jensen PA, Sárossy Z, Dam-Johansen K, Knudsen NO, Sørensen HR, et al. "Fast Pyrolysis of Lignin Using a Pyrolysis Centrifuge Reactor". *Energy & Fuels*. 2013;27(7):3802-10.
116. Nurul Islam M, Nurul Islam M, Rafiqul Alam Beg M, Rofiqul Islam M. "Pyrolytic oil from fixed bed pyrolysis of municipal solid waste and its characterization". *Renewable Energy*. 2005;30(3):413-20.
117. Lievens C, Mourant D, He M, Gunawan R, Li X, Li C-Z. "An FT-IR spectroscopic study of carbonyl functionalities in bio-oils". *Fuel*. 2011;90(11):3417-23.
118. Lievens C, Mourant D, Gunawan R, Li X, Li C-Z. "FT-IR carbonyl bands of bio-oils: Importance of water". *Fuel*. 2013;112:596-8.
119. He M, Mourant D, Gunawan R, Lievens C, Wang XS, Ling K, et al. "Yield and properties of bio-oil from the pyrolysis of mallee leaves in a fluidised-bed reactor". *Fuel*. 2012;102(0):506-13.
120. Gayubo AG, Valle B, Aguayo AT, Olazar M, Bilbao J. "Pyrolytic lignin removal for the valorization of biomass pyrolysis crude bio-oil by catalytic transformation". *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*. 2010;85(1):132-44.
121. Gayubo AG, Valle B, Aguayo AsT, Martin Olazar, Bilbao J. "Olefin Production by Catalytic Transformation of Crude Bio-Oil in a Two-Step Process". *Ind Eng Chem Res*. 2010;49:123-31.

122. Gayubo AG, Valle B, Aguayo AsT, Olazar Mn, Bilbao J. "Attenuation of Catalyst Deactivation by Cofeeding Methanol for Enhancing the Valorisation of Crude Bio-oil". *Energy & Fuels*. 2009;23(8):4129-36.
123. Gayubo AG, Aguayo AT, Atutxa A, Prieto R, Bilbao J. "Deactivation of a HZSM-5 Zeolite Catalyst in the Transformation of the Aqueous Fraction of Biomass Pyrolysis Oil into Hydrocarbons". *Energy & Fuels*. 2004;18(6):1640-7.
124. Wang K, Johnston PA, Brown RC. "Comparison of in-situ and ex-situ catalytic pyrolysis in a micro-reactor system". *Bioresource Technology*. 2014;173:124-31.
125. Rezaei PS, Shafaghat H, Daud WMAW. "Production of green aromatics and olefins by catalytic cracking of oxygenate compounds derived from biomass pyrolysis: A review". *Applied Catalysis A: General*. 2014;469:490-511.
126. Mortensen PM, Grunwaldt JD, Jensen PA, Knudsen KG, Jensen AD. "A review of catalytic upgrading of bio-oil to engine fuels". *Applied Catalysis A: General*. 2011;407(1-2):1-19.
127. Liu S, Zhang Y, Fan L, Zhou N, Tian G, Zhu X, et al. "Bio-oil production from sequential two-step catalytic fast microwave-assisted biomass pyrolysis". *Fuel*. 2017;196:261-8.
128. Hu C, Xiao R, Zhang H. "Ex-situ catalytic fast pyrolysis of biomass over HZSM-5 in a two-stage fluidized-bed/fixed-bed combination reactor". *Bioresour Technol*. 2017;243:1133-40.
129. Akhtar J, Saidina Amin N. "A review on operating parameters for optimum liquid oil yield in biomass pyrolysis". *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2012;16(7):5101-9.
130. Park HJ, Heo HS, Jeon J-K, Kim J, Ryoo R, Jeong K-E, et al. "Highly valuable chemicals production from catalytic upgrading of radiata pine sawdust-derived pyrolytic vapors over mesoporous MFI zeolites". *Applied Catalysis B: Environmental*. 2010;95(3-4):365-73.
131. Zhang H, Cheng Y-T, Vispute TP, Xiao R, Huber GW. "Catalytic conversion of biomass-derived feedstocks into olefins and aromatics with ZSM-5: the hydrogen to carbon effective ratio". *Energy & Environmental Science*. 2011;4(6):2297.

132. Theodore D, Juan S. "Catalytic Fast Pyrolysis: A Review". *Energies*. 2013;6(1):514-38.
133. Zheng J-L, Wei Q. "Improving the quality of fast pyrolysis bio-oil by reduced pressure distillation". *Biomass and Bioenergy*. 2011;35(5):1804-10.
134. Yildiz G, Ronsse F, Duren Rv, Prins W. "Challenges in the design and operation of processes for catalytic fast pyrolysis of woody biomass". *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2016;57:1596-610.
135. Hernando H, Jiménez-Sánchez S, Feroso J, Pizarro P, Coronado JM, Serrano DP. "Assessing biomass catalytic pyrolysis in terms of deoxygenation pathways and energy yields for the efficient production of advanced biofuels". *The Royal Society of Chemistry*. 2016;0:1-3.
136. Mentzel UV, Holm MS. "Utilization of biomass: Conversion of model compounds to hydrocarbons over zeolite H-ZSM-5". *Applied Catalysis A: General*. 2011;396(1-2):59-67.
137. Zhang J, Choi YS, Shanks BH. "Catalytic deoxygenation during cellulose fast pyrolysis using acid-base bifunctional catalysis". *Catalysis Science & Technology*. 2016;6(20):7468-76.
138. Chen NY, Walsh DE, Koenig LR. "Fluidized-Bed Upgrading of Wood Pyrolysis Liquids and Related Compounds". *Pyrolysis Oils from Biomass*. ACS Symposium Series. 376: American Chemical Society; 1988. p. 277-89.
139. Zhang J, Choi YS, Shanks BH. "Catalytic deoxygenation during cellulose fast pyrolysis using acid-base bifunctional catalysis". *Catal Sci Technol*. 2016;6(20):7468-76.
140. Li X, Su L, Wang Y, Yu Y, Wang C, Li X, et al. "Catalytic fast pyrolysis of Kraft lignin with HZSM-5 zeolite for producing aromatic hydrocarbons". *Frontiers of Environmental Science & Engineering*. 2012;6(3):295-303.
141. Taarning E, Osmundsen CM, Yang X, Voss B, Andersen SI, Christensen CH. "Zeolite-catalyzed biomass conversion to fuels and chemicals". *Energy Environ Sci*. 2011;4(3):793-804.
142. Zhang H, Carlson TR, Xiao R, Huber GW. "Catalytic fast pyrolysis of wood and alcohol mixtures in a fluidized bed reactor". *Green Chem*. 2012;14(1):98-110.

143. Che Q, Yang M, Wang X, Chen X, Chen W, Yang Q, et al. "Aromatics production with metal oxides and ZSM-5 as catalysts in catalytic pyrolysis of wood sawdust". *Fuel Processing Technology*. 2019;188:146-52.
144. Jae J, Tompsett GA, Foster AJ, Hammond KD, Auerbach SM, Lobo RF, et al. "Investigation into the shape selectivity of zeolite catalysts for biomass conversion". *Journal of Catalysis*. 2011;279(2):257-68.
145. Horne PA, Nugranad N, Williams PT. "Catalytic coprocessing of biomass-derived pyrolysis vapours and methanol". *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 1995;34(1):87-108.
146. Valle B, Gayubo AG, Aguayo AsT, Olazar M, Bilbao J. "Selective Production of Aromatics by Crude Bio-oil Valorization with a Nickel-Modified HZSM-5 Zeolite Catalyst". *Energy & Fuels*. 2010;24(3):2060-70.
147. Neumann GT, Pimentel BR, Rensel DJ, Hicks JC. "Correlating lignin structure to aromatic products in the catalytic fast pyrolysis of lignin model compounds containing β -O-4 linkages". *Catal Sci Technol*. 2014;4(11):3953-63.
148. Adjaye JD, Bakhshi NN. "Production of hydrocarbons by catalytic upgrading of a fast pyrolysis bio-oil. Part I: Conversion over various catalysts". *Fuel Processing Technology*. 1995;45(3):161-83.
149. Mihalcik DJ, Mullen CA, Boateng AA. "Screening acidic zeolites for catalytic fast pyrolysis of biomass and its components". *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 2011;92(1):224-32.
150. Pattiya A, Titiloye JO, Bridgwater AV. "Fast pyrolysis of cassava rhizome in the presence of catalysts". *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 2008;81(1):72-9.
151. K R, SHARMA, BAKHSH NN. "Catalytic Upgrading of Fast Pyrolysis Oil Over HZSM-5". *THE CANADIAN JOURNAL OF CHEMICAL ENGINEERING*. 1993;71:383-91.
152. Mebold J, Scahill J. "Production of Primary Pyrolysis Oils in a Vortex Reactor". *Div Fuel Chem*. 1987;32:297-307.
153. Li J, Yu Y, Li X, Wang W, Yu G, Deng S, et al. "Maximizing carbon efficiency of petrochemical production from catalytic co-pyrolysis of biomass and plastics using gallium-containing MFI zeolites". *Applied Catalysis B: Environmental*. 2015;172-173:154-64.

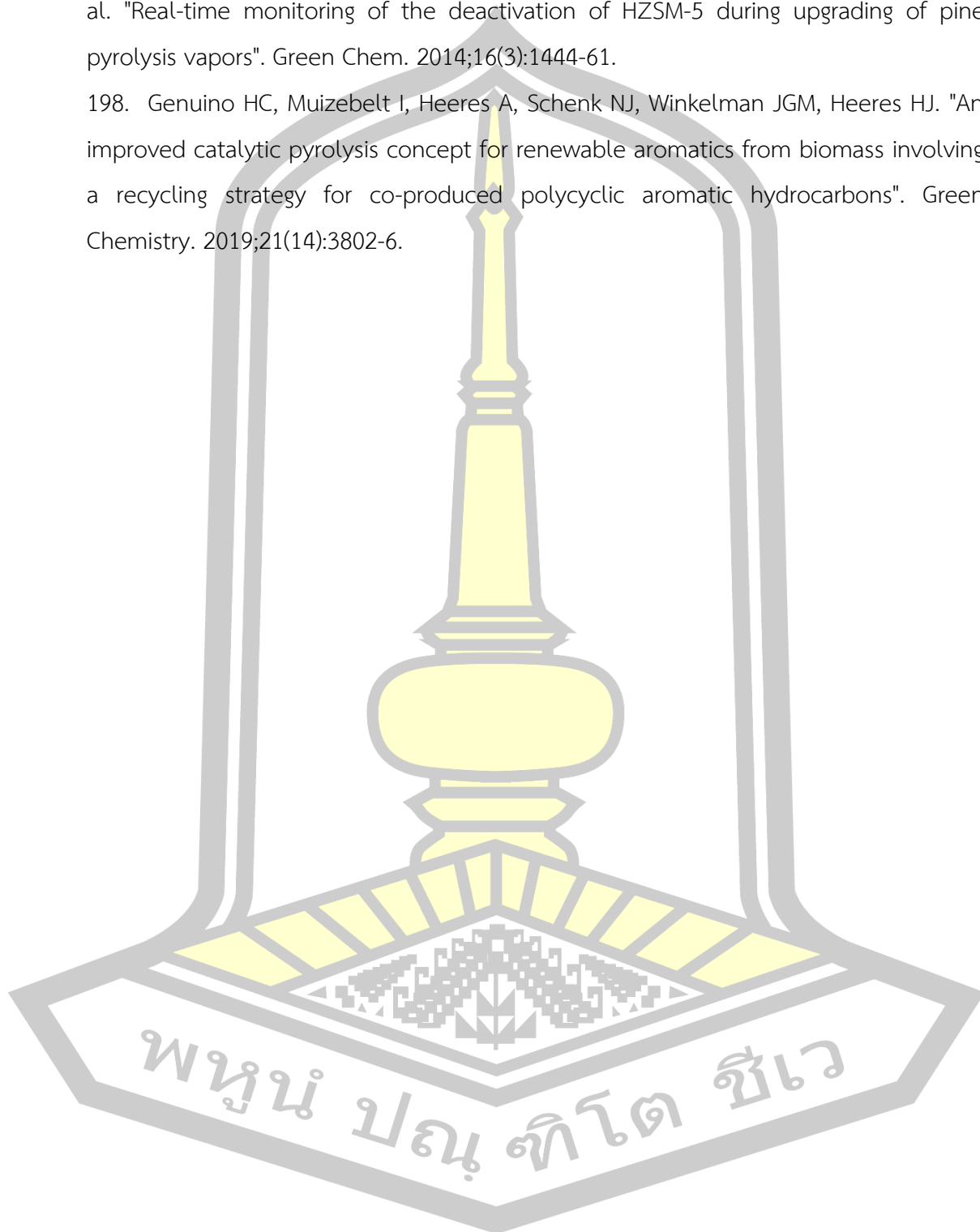
154. Li X, Li J, Zhou G, Feng Y, Wang Y, Yu G, et al. "Enhancing the production of renewable petrochemicals by co-feeding of biomass with plastics in catalytic fast pyrolysis with ZSM-5 zeolites". *Applied Catalysis A: General*. 2014;481:173-82.
155. Bhattacharya P, Steele PH, Hassan EBM, Mitchell B, Ingram L, Pittman Jr CU. "Wood/plastic copyrolysis in an auger reactor: Chemical and physical analysis of the products". *Fuel*. 2009;88(7):1251-60.
156. Mendes FL, Ximenes VL, Almeida MBBd, Azevedo DA, Tessarolo NS, Pinho AdR. "Catalytic pyrolysis of sugarcane bagasse and pinewood in a pilot scale unit". *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 2016.
157. Paasikallio V, Lindfors C, Kuoppala E, Solantausta Y, Oasmaa A, Lehto J, et al. "Product quality and catalyst deactivation in a four day catalytic fast pyrolysis production run". *Green Chemistry*. 2014;16(7):3549.
158. Naqvi SR, Uemura Y, Yusup SB. "Catalytic pyrolysis of paddy husk in a drop type pyrolyzer for bio-oil production: The role of temperature and catalyst". *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 2014;106:57-62.
159. Uzun BB, Sarioğlu N. "Rapid and catalytic pyrolysis of corn stalks". *Fuel Processing Technology*. 2009;90(5):705-16.
160. Iliopoulou EF, Stefanidis SD, Kalogiannis KG, Delimitis A, Lappas AA, Triantafyllidis KS. "Catalytic upgrading of biomass pyrolysis vapors using transition metal-modified ZSM-5 zeolite". *Applied Catalysis B: Environmental*. 2012;127:281-90.
161. Zhou G, Jensen PA, Le DM, Knudsenb NO, Jensen AD. "Direct upgrading of fast pyrolysis lignin vapor over HZSM-5 catalyst". *Green Chemistry*. 2016.
162. Ozbay N, Pütün A, Pütün E. "Bio-oil Production from Rapid Pyrolysis of Cottonseed Cake: Product Yields and Compositions". *International Journal of Energy Research*. 2006;30:501-10.
163. Bordoloi N, Narzari R, Chutia RS, Bhaskar T, Kataki R. "Pyrolysis of *Mesua ferrea* and *Pongamia glabra* seed cover: characterization of bio-oil and its sub-fractions". *Bioresource Technology*. 2015;178:83-9.
164. Pütün AE, Özcan A, Pütün E. "Pyrolysis of hazelnut shells in a fixed-bed tubular reactor: yields and structural analysis of bio-oil". *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 1999;52(1):33-49.

165. Coates J. "Interpretation of Infrared Spectra, A Practical Approach". Encyclopedia of Analytical Chemistry. 2000:10815–37.
166. Scholze B, Meier D. "Characterization of the water-insoluble fraction from pyrolysis oil (pyrolytic lignin). Part I. PY-GC/MS, FTIR, and functional groups". Journal of Analytical and Applied Pyrolysis. 2001;60(1):41-54.
167. Wang L, Lei H, Lee J, Chen S, Tang J, Ahring B. "Aromatic hydrocarbons production from packed-bed catalysis coupled with microwave pyrolysis of Douglas fir sawdust pellets". RSC Advances. 2013;3(34):14609-15.
168. Cheng Y-T, Huber GW. "Chemistry of Furan Conversion into Aromatics and Olefins over HZSM-5: A Model Biomass Conversion Reaction". ACS Catalysis. 2011;1(6):611-28.
169. Carlson TR, Jae J, Lin Y-C, Tompsett GA, Huber GW. "Catalytic fast pyrolysis of glucose with HZSM-5: The combined homogeneous and heterogeneous reactions". Journal of Catalysis. 2010;270(1):110-24.
170. Fanchiang W-L, Lin Y-C. "Catalytic fast pyrolysis of furfural over H-ZSM-5 and Zn/H-ZSM-5 catalysts". Applied Catalysis A: General. 2012;419-420:102-10.
171. Jiang G, Zhang L, Zhao Z, Zhou X, Duan A, Xu C, et al. "Highly effective P-modified HZSM-5 catalyst for the cracking of C4 alkanes to produce light olefins". Applied Catalysis A: General. 2008;340(2):176-82.
172. Gong F, Yang Z, Hong C, Huang W, Ning S, Zhang Z, et al. "Selective conversion of bio-oil to light olefins: controlling catalytic cracking for maximum olefins". Bioresour Technol. 2011;102(19):9247-54.
173. Carlson TR, Jae J, Huber GW. "Mechanistic Insights from Isotopic Studies of Glucose Conversion to Aromatics Over ZSM-5". ChemCatChem. 2009;1(1):107-10.
174. McCann DM, Lesthaeghe D, Kletnieks PW, Guenther DR, Hayman MJ, Van Speybroeck V, et al. "A Complete Catalytic Cycle for Supramolecular Methanol-to-Olefins Conversion by Linking Theory with Experiment". Angewandte Chemie International Edition. 2008;47(28):5179-82.
175. Czernik S, Bridgwater AV. "Overview of Applications of Biomass Fast Pyrolysis Oil". Energy & Fuels. 2004;18(2):590-8.

176. Huang W, Gong F, Fan M, Zhai Q, Hong C, Li Q. "Production of light olefins by catalytic conversion of lignocellulosic biomass with HZSM-5 zeolite impregnated with 6wt.% lanthanum". *Bioresour Technol.* 2012;121:248-55.
177. Yung MM, Starace AK, Griffin MB, Wells JD, Patalano RE, Smith KR, et al. "Restoring ZSM-5 performance for catalytic fast pyrolysis of biomass: Effect of regeneration temperature". *Catalysis Today.* 2018.
178. Campbell SM, Bibby DM, Coddington JM, Howe RF, Meinhold RH. "Dealumination of HZSM-5 Zeolites: I. Calcination and Hydrothermal Treatment". *Journal of Catalysis.* 1996;161(1):338-49.
179. Zhang H, Xiao R, Jin B, Xiao G, Chen R. "Biomass catalytic pyrolysis to produce olefins and aromatics with a physically mixed catalyst". *Bioresource Technology.* 2013;140:256-62.
180. Zhang H, Zheng J, Xiao R, Jia Y, Shen D, Jin B, et al. "Study on Pyrolysis of Pine Sawdust with Solid Base and Acid Mixed Catalysts by Thermogravimetry–Fourier Transform Infrared Spectroscopy and Pyrolysis–Gas Chromatography/Mass Spectrometry". *Energy & Fuels.* 2014;28(7):4294-9.
181. Li J, Li X, Zhou G, Wang W, Wang C, Komarneni S, et al. "Catalytic fast pyrolysis of biomass with mesoporous ZSM-5 zeolites prepared by desilication with NaOH solutions". *Applied Catalysis A: General.* 2014;470:115-22.
182. Paasikallio V, Lindfors C, Lehto J, Oasmaa A, Reinikainen M. "Short Vapour Residence Time Catalytic Pyrolysis of Spruce Sawdust in a Bubbling Fluidized-Bed Reactor with HZSM-5 Catalysts". *Topics in Catalysis.* 2013;56:800-12.
183. Kim YT, Jung K-D, Park ED. "Gas-phase dehydration of glycerol over ZSM-5 catalysts". *Microporous and Mesoporous Materials.* 2010;131(1-3):28-36.
184. Ding C, Wang X, Guo X, Zhang S. "Characterization and catalytic alkylation of hydrothermally dealuminated nanoscale ZSM-5 zeolite catalyst". *Catalysis Communications.* 2008;9(4):487-93.
185. Carlson TR, Cheng Y-T, Jae J, Huber GW. "Production of green aromatics and olefins by catalytic fast pyrolysis of wood sawdust". *Energy Environ Sci.* 2011;4(1):145-61.

186. Heracleous E, Pachatouridou E, Hernández-Giménez AM, Hernando H, Fakin T, Paioni AL, et al. "Characterization of deactivated and regenerated zeolite ZSM-5-based catalyst extrudates used in catalytic pyrolysis of biomass". *Journal of Catalysis*. 2019;380:108-22.
187. Wu EL, Lawton SL, Olson DH, Rohrman AC, Kokotailo GT. "ZSM-5-type materials. Factors affecting crystal symmetry". *The Journal of Physical Chemistry*. 1979;83(21):2777-81.
188. Alvarez AG, Viturro H, Bonetto RD. "Structural changes on deactivation of ZSM-5. A study by X-ray powder diffraction". *Materials Chemistry and Physics*. 1992;32(2):135-40.
189. Williams PT, Nugranad N. "Comparison of products from the pyrolysis and catalytic pyrolysis of rice husks". *Energy*. 2000;25:493–513.
190. Park HJ DJ, Jeon JK, Yoo KS, Yim JH, Sohn JM, Park YK. "Conversion of the Pyrolytic Vapor of Radiata Pine over Zeolites". *J Ind Eng Chem*. 2007 13:182-9.
191. Hu C, Yang Y, Luo J, Pan P, Tong D, Li G. "Recent advances in the catalytic pyrolysis of biomass". *Frontiers of Chemical Science and Engineering*. 2010;5(2):188-93.
192. Zhang X, Lei H, Zhu L, Qian M, Chan JC, Zhu X, et al. "Development of a catalytically green route from diverse lignocellulosic biomasses to high-density cycloalkanes for jet fuels". *Catalysis Science & Technology*. 2016.
193. Wang S, Ru B, Lin H, Sun W, Luo Z. "Pyrolysis behaviors of four lignin polymers isolated from the same pine wood". *Bioresour Technol*. 2015;182:120-7.
194. Carlson TR, Tompsett GA, Conner WC, Huber GW. "Aromatic Production from Catalytic Fast Pyrolysis of Biomass-Derived Feedstocks". *Topics in Catalysis*. 2009;52(3):241-52.
195. Iisa K, Stanton A, Czernik S. "Production of hydrocarbon fuels from biomass by catalytic fast pyrolysis". 2020.
196. Dorado C, Mullen CA, Boateng AA. "Origin of carbon in aromatic and olefin products derived from HZSM-5 catalyzed co-pyrolysis of cellulose and plastics via isotopic labeling". *Applied Catalysis B: Environmental*. 2015;162:338-45.

197. Mukarakate C, Zhang X, Stanton AR, Robichaud DJ, Ciesielski PN, Malhotra K, et al. "Real-time monitoring of the deactivation of HZSM-5 during upgrading of pine pyrolysis vapors". *Green Chem.* 2014;16(3):1444-61.
198. Genuino HC, Muizebelt I, Heeres A, Schenk NJ, Winkelman JGM, Heeres HJ. "An improved catalytic pyrolysis concept for renewable aromatics from biomass involving a recycling strategy for co-produced polycyclic aromatic hydrocarbons". *Green Chemistry.* 2019;21(14):3802-6.



ประวัติผู้เขียน

ชื่อ นายณัฐพันธ์ พรหมสำเภา
วันเกิด วันที่ 7 เดือนพฤศจิกายน พ.ศ. 2531
สถานที่เกิด โรงพยาบาลนครพนม
สถานที่อยู่ปัจจุบัน บ้านเลขที่ 69/4 ถนนอภิบาลบัญชา ซอย ส.พัฒนาอุทิศ ตำบลในเมือง
อำเภอเมือง จังหวัดนครพนม รหัสไปรษณีย์ 48000
ประวัติการศึกษา พ.ศ. 2549 มัธยมศึกษาปีที่ 6 โรงเรียนปิยะมหาราชาลัย ตำบลในเมือง
อำเภอเมือง จังหวัดนครพนม
พ.ศ. 2553 วิศวกรรมศาสตรบัณฑิต (วศ.บ.) สาขาวิศวกรรมเครื่องกลและ
การผลิต มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์ วิทยาเขตเฉลิมพระเกียรติ จังหวัด
สกลนคร
พ.ศ. 2556 วิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต (วศ.ม.) สาขาวิศวกรรมเครื่องกล
มหาวิทยาลัยมหาสารคาม
พ.ศ. 2563 ปรัชญาดุษฎีบัณฑิต (ปร.ด.) สาขาวิศวกรรมเครื่องกล
มหาวิทยาลัยมหาสารคาม

พูน ปณ ภัโต ชีเว