

เอกสารรายงานการวิจัยฉบับสมบูรณ์
โครงการวิจัยโดยใช้เงินรายได้คณะวิศวกรรมศาสตร์
ประจำปี 2550

เรื่อง

การปรับปรุงคุณภาพน้ำมันชีวภาพที่ได้จากการไพโรไลซิสกากของเสีย
โรงงานหีบน้ำมันปาล์มเพื่อนำกลับสารเคมีมูลค่าสูง

โดย

ผศ.ดร. ดวงกมล ณ ระนอง
(ภาควิชาวิศวกรรมเคมี)

RCH

TP

684

ร.ป.3

๑๖53ก

84502

เสนอ

คณะวิศวกรรมศาสตร์

สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

11 ต.ค. 2011

1. ชื่อโครงการวิจัย

การปรับปรุงคุณภาพน้ำมันชีวภาพที่ได้จากการไพโรไลซิสกากของเสียโรงงานหีบน้ำมันปาล์มเพื่อนำกลับสารเคมีมูลค่าสูง

2. ผู้รับผิดชอบโครงการ

1. ผศ.ดร.ดวงกมล ณ ระนอง

หัวหน้าโครงการ

2. น.ส.รัตนภร ยวงสวัสดิ์ (นักศึกษาระดับปริญญาเอก)

ผู้ร่วมวิจัย

3. ระยะเวลาดำเนินงานวิจัย (เริ่มต้น-สิ้นสุดโครงการ)

มี.ค. 2550 - มี.ค. 2550

4. ชิ้นงานที่ส่งมอบคณะเมื่อสิ้นสุดโครงการ

บทความวิจัยในงานประชุมวิชาการระดับนานาชาติ 1 เรื่อง ดังเอกสารแนบ (1)

5. จำนวนเงินวิจัยที่ได้รับอนุมัติ

164,000 บาท

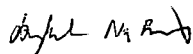
6. สถานที่ทำการวิจัย

ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์
สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

7. เนื้อหาทางวิชาการของงานวิจัย

ดังเอกสารแนบ (2)

ลงชื่อ



(หัวหน้าโครงการ)

(ผศ.ดร.ดวงกมล ณ ระนอง)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



เอกสารแนบ (1)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

Improving of Zr-FeO_x catalyst for recovering useful chemicals from palm shell derived bio-oil

Ratanaporn Yuangsawad^a, Duangkamol Na-Ranong^{*a}, Walairat Suksamai^a,
Prakob Kitchaiya^a, Teruoki Tago^b and Takao Masuda^b

^aDepartment of Chemical Engineering, Faculty of Engineering,
King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang, Bangkok 10520, Thailand

^bDivision of Chemical Process Engineering, Graduate School of Engineering,
Hokkaido University, N13 W8, Kita-ku, Sapporo 060-8628, Japan

*corresponding author: knduangk@kmitl.ac.th

Abstract

Catalytic cracking of palm shell derived bio-oil over iron oxide catalysts for recovering methanol, acetic acid, acetone and phenol was investigated. Trace amount of "others" hydrocarbons existing in the bio-oil were selectively oxidized to CO₂ and the liquid consisting of large amount of the target compounds was obtained. The activity of the co-precipitated Zr-FeO_x catalyst was improved by 1) adding Al as a third component and 2) the use of appropriate metal precursors. Zr-Al-FeO_x[III] showed the higher activity than Zr-FeO_x[II]. The activity and BET surface area of the Zr-FeO_x were remarkably improved when the metal sources were changed from chloride salts to nitrate salts. Acetone was produced over this highly active Zr-FeO_x[III] easier than the Zr-Al-FeO_x[III]. The reaction test of several model compounds was performed in order to clarify the reaction path.

Keywords: catalytic cracking, iron oxide catalyst, bio-oil, renewable, chemical, biomass utilization

1. Introduction

Oil obtained from the pyrolysis of biomass so-called "bio-oil" has been considered as a new renewable chemical source since it consists of various compounds such as aldehyde, ketone, carboxylic acid, alcohol and so on. Thermal cracking, hydrocracking and catalytic cracking have been extensively developed as a method for bio-oil utilizations [1-3]. Catalytic cracking of bio-oil over a cheap iron oxide catalyst is one of the promising technologies [4-5]. However, the activity of this catalyst easily deactivates because of the loss of lattice oxygen during the reaction.

Fumoto *et al.* [6] revealed that the addition of ZrO₂ enhances the activity of this catalyst. ZrO₂ plays an important role in generating active species of oxygen from H₂O. The oxygen from a H₂O molecule would replace the lattice oxygen consumed during the reaction. The improved Zr-FeO_x has high activity towards

catalytic cracking of petroleum residual oil with water. Activity and durability of Zr-FeO_x were further improved by the addition of Al into the crystal structure of Zr-FeO_x. Fumoto *et al.* [7] also showed that the Zr-Al-FeO_x has high activity with good stability for the production of ketone from sewage sludge.

Uddin *et al.* [5] investigated the effects of iron precursor and precipitating agent on the physical- and chemical properties of iron oxide catalyst. They found that the precipitation of nitrate salt with urea aqueous solution gave an iron oxide catalyst with a high surface area.

In this research, two different methods for improving catalyst, the addition of Al into Zr-FeO_x and the use of appropriate precursor in the catalyst preparation, have been investigated for the process of recovering useful chemicals from palm shell. The reaction of model compounds was tested for each catalyst in order to gain information about the reaction path.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2. Experimental

Palm shell, obtained from a typical palm oil mill located in Chumpon, Thailand, was ground and sieved to provide the particle sizes in the range of 500-850 μm . An apparatus used for pyrolysis is schematically illustrated in Fig. 1. The dried palm oil shell was pyrolysed in N_2 atmosphere at 773 K for 1 h. Condensable products leaving from the reactor were trapped at 273 K using an ice bath. This liquid product was used as a feedstock for the catalytic cracking. Its composition was quantitatively and qualitatively analyzed using GC-FID and GC-MS, respectively.

In this study, the performance of three different zirconia supporting iron oxide catalysts was investigated. $\text{Zr-FeOx}_{[I]}$ was prepared from ZrCl_2O and FeCl_3 , $\text{Zr-Al-FeOx}_{[II]}$ was prepared from ZrCl_2O , FeCl_3 and $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, $\text{Zr-FeOx}_{[III]}$ was prepared from $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2$ and $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$. All the precursors were co-precipitated by dropping ammonium solution until the pH of the solution reached 7. The amount of ZrO_2 loaded in all the catalysts was fixed at 7.7 wt%. The precipitated solid was dried and ground. The $\text{Zr-FeOx}_{[I]}$ and $\text{Zr-Al-FeOx}_{[II]}$ were treated at 600°C in steam for 1 h. The $\text{Zr-FeOx}_{[III]}$ was treated at 500°C in air for 1 h. All the catalysts were pelletized and sieved to the particle sizes between 300-850 μm . Their properties were characterized using XRD [D8 Advance, Bruker AXS] and BET [autosorb 1C, Quantachrom].

Figure 2 shows a schematic diagram of the apparatus used for the catalytic cracking test. The bio-oil was fed into the reactor packed with a catalyst using a syringe pump. N_2 was used as a carrier gas. All experiments were conducted under isothermal conditions. The composition of feed and products (liquid and gas) were analyzed using GC-TCD and GC-FID as described in Fumoto's work [6]. The amount of carbon in each compound existing in the liquid sample was calculated from GC-FID chromatogram based on the area under the peak corresponding to ethanol as an internal standard. Methanol, acetic acid, acetone, ethyl acetate and phenol diluted with water at 20 %vol. were used as model compounds. The reactions using these model compounds as a reactant were conducted at 673 K with W/F=3 h.

3. Results and discussion

3.1 Composition of bio-oil

Generally, pyrolysis oil obtained from bio-mass is a mixture of several organic compounds. Islam *et al.* [8] analyzed the palm shell derived-oil using FT-IR and GC-MS and

reported that the oil mainly consisted of phenolic compounds, acetic acid with small amount of other compounds listed in Table 1. As shown in the chromatogram (Fig. 3), the bio-oil prepared in this study contained several phenol derivatives such as 2-methyl phenol, 2-methoxy p-cresol, 4-ethyl-2-methoxy-phenol, 2-6 dimethoxy-phenol. From the analysis by GC-FID, our bio-oil mainly contained phenol (37 %), acetic acid (22 %), 2-furaldehyde (6 %) and methanol (5 %), based on carbon. The compounds existing in the oil with trace amount were considered as "others".

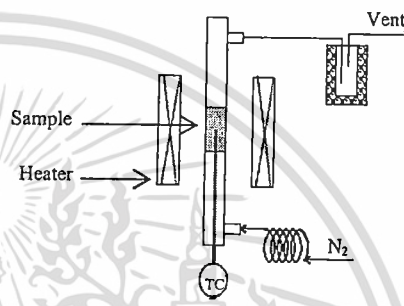


Figure 1 : Apparatus for pyrolysis

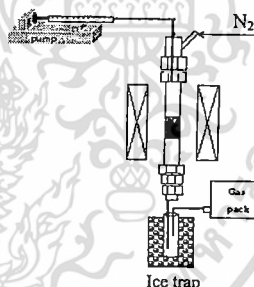


Figure 2 : Experimental set up for catalytic cracking

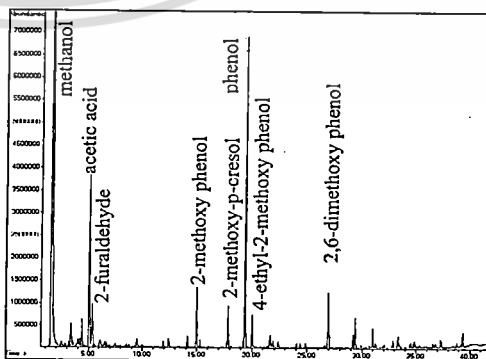


Figure 3 : GC-MS chromatogram of bio-oil (MeOH as solvent)

3.2 Properties of the modified Zr-FeOx

It is general agreement that the hematite phase of iron oxide catalyst is an active phase for partial oxidation [4-7, 10-11]. Therefore, the improved catalyst was expected to have the hematite structure. The XRD pattern of Zr-FeOx_[II] shown in ref.12 was similar to the patterns shown in Fig. 4. The pattern of all the catalysts showed peaks corresponding to the hematite structure. However, the peaks corresponding to ZrO₂ were not observed. The absence of ZrO₂ peaks implied that all ZrO₂ crystallites may be small and highly dispersed in the hematite structure of iron oxide.

Table 2 summarizes BET surface area of the modified catalysts. The surface area of the Zr-FeOx_[III] was higher than that of the Zr-Al-FeOx_[III]. Based on the information from the work of Fumoto *et al.* [9], the surface area of Zr-FeOx_[II] is less than Zr-Al-FeOx_[III]. Together with the results presented in Table 2, the surface area of the three catalysts should be in the order of Zr-FeOx_[II] < Zr-Al-FeOx_[III] < Zr-FeOx_[III]. It can be concluded that the use of nitrate salt as a precursor for the catalyst preparation should be more effective than the addition of Al in the Zr-FeOx_[II] in terms of the increase in the surface area of catalyst.

3.3 Reaction over the modified Zr-FeOx

The reaction route for catalytic cracking of long chain hydrocarbons with H₂O over Zr-FeOx proposed by Fumoto *et al.* [9] is illustrated in Fig. 5. Lattice oxygen reacts with the HC molecules to produce small molecules of useful chemicals and CO₂. This results in the change of FeOx structure from hematite to magnetite. ZrO₂ acts an important role for the compensation of this lattice oxygen. H₂O is decomposed over the ZrO₂ and produces active species of oxygen. Then this active species diffuses into the oxygen vacancy in the structure of FeOx. As a result, the deactivation of the catalyst due to the phase transformation can be retarded.

Figure 6 shows the product distribution obtained from the reaction over three catalysts under the same condition. All the catalysts were active for reducing the amount of "others" in the oil and mainly produced CO₂. Since the ability for decreasing "others" and producing CO₂ is related to the catalytic activity, we can rank the activity of the catalysts as follows:

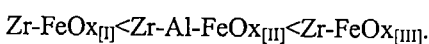


Table 1 : Identification of compounds in bio-oil

	Ref. [8]	this work
Methanol	-	/
Acetone	-	/
Acetic acid	/	/
2-Furaldehyde	/	/
4-Ethyl 2-methoxy phenol	/	/
4-Methyl 2-methoxy phenol	/	/
2-Methoxy phenol	/	/
2,6-Dimethoxy phenol	/	/
Phenol	/	/
3-Hydroxy 2-propanone	/	-
Burandial	/	-
Allyl acetate-2 ene	/	-
Methyl crotonate	/	-
Cyclopentanone	/	-
3-Methyl- cyclopentanedione	/	-
Ortho-hydroxy phenol	/	-
4-Propene 2-methoxy phenol	/	-

Table 2 : BET surface area of catalysts

catalysts	surface area [m ² ·g ⁻¹]	
	fresh	used
Zr-Al-FeOx _[III]	54.3	39.5
Zr-FeOx _[III]	87.7	57.0

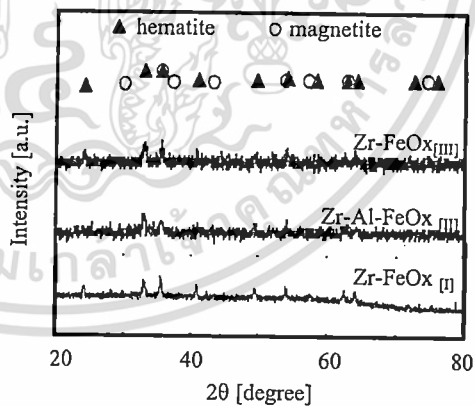


Figure 4 : XRD pattern of the catalysts before the reaction

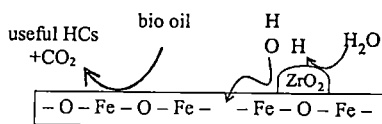


Figure 5 : Reaction route over Zr-FeOx

This order is related to the order of surface area of the catalysts. In other words, the catalyst having the highest surface area had the highest activity. It showed good agreement with the reaction route in Fig. 5. The amount of the lattice oxygen easily reacting with hydrocarbons (the one exposed to the outer surface of crystallite structure) in Zr-FeOx_[III] was much more than that in Zr-Al-FeOx_[III] and Zr-FeOx_[II]. However, the surface area reduction of Zr-FeOx_[III] (35%) was greater than that of Zr-Al-FeOx_[III] (27%). This means that although the surface area of Zr-FeOx_[III] is larger, the stability is lower in comparison with Zr-Al-FeOx_[III]. The surface area reduction may be because of pore blocking due to carbon formation or sintering of FeOx structure. To clarify the cause of surface area reduction, the used Zr-FeOx_[III] was oxidized in air at 873 K for 1 h. We found that CO₂ was produced during the oxidation. Therefore, the pore blocking due to carbon formation should be one of the reasons of the surface area reduction.

In addition, Fig. 6 also shows that the amount of acetic acid increased when using the Zr-FeOx_[II] or Zr-Al-FeOx_[III] as a catalyst. In contrast, the amount of acetic acid remarkably decreased when the Zr-FeOx_[III] was used. Furthermore, it is observed that only Zr-FeOx_[III] can produced large amount of acetone under this condition. Our previous results [12] showed the possibility of acetone production over Zr-Al-FeOx, as well. However, the highest yield was only 3% under the condition of T = 623 K, W/F = 6 h. This different performance will be discussed in the next section.

3.4 Reaction of model compound

Figures 7 and 8 show the product yields obtained from the reaction of the model compounds over the Zr-Al-FeOx_[III] and Zr-FeOx_[III] catalysts. The two catalysts showed similar activities for the reactions of methanol, acetone and phenol. Methanol and acetone were slightly converted to gases mainly consisting of CO₂ while phenol was not reacted under this condition. In contrast, the two catalysts showed different activities for the reaction of acetic acid. By using the Zr-Al-FeOx_[III], acetic acid is converted to acetone, CO₂ and small amount of ethyl acetate. On the other hand, no ethyl acetate was detected when the Zr-FeOx_[III] was used as a catalyst. The result obtained from the reaction test of ethyl acetate over the Zr-Al-FeOx_[III] indicates that acetone was produced from ethyl acetate over this catalyst. When acetic acid reacted over the Zr-Al-FeOx_[III], almost 70% (carbon basis) of CO₂ was produced but small amount of ethyl acetate were formed.

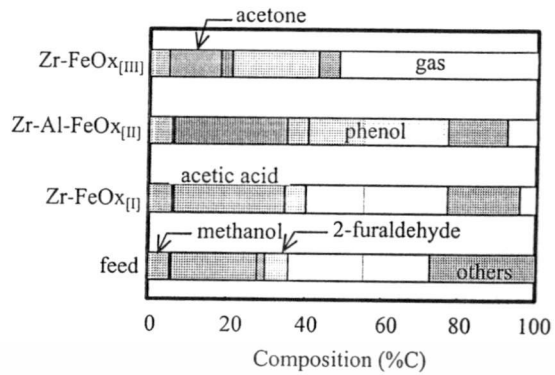


Figure 6 : Catalytic cracking over different catalysts (W/F=2 h, T=673 K)

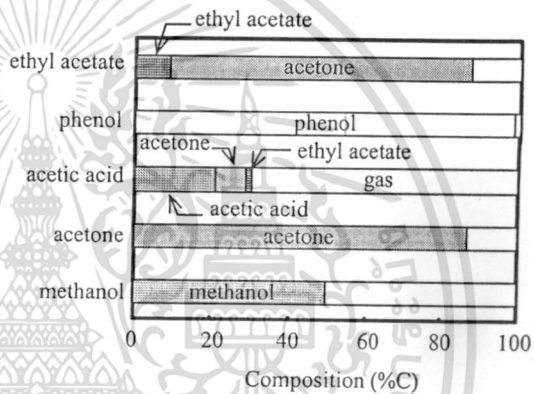


Figure 7 : Reaction of model compounds over Zr-Al-FeOx_[III]

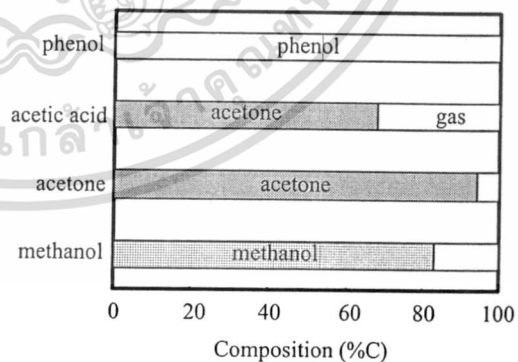
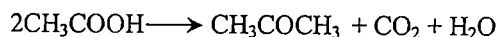


Figure 8 : Reaction of model compounds over Zr-FeOx_[III]

This result indicates that most of acetic acid was directly oxidized into CO₂ while only small amount of acetic acid was reacted to form ethyl acetate and consecutively reacted to be acetone.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

The latter route may occur due to the weak acidity of Al₂O₃ existing in this catalyst. By consideration of the product distributions from the tests for acetone, ethyl acetate and acetic acid, the former route seems to dominantly occur. By using the Zr-FeOx_[III], acetic acid was converted to acetone and CO₂ without the ethyl acetate formation. This result indicates that the Zr-FeOx_[III] promoted the ketonization as follows;



4. Conclusion

The performance of Zr-FeOx catalysts for the recovery of methanol, acetic acid, acetone and phenol from palm oil shell derived bio-oil was investigated. The addition of Al as a third component in the Zr-FeOx and the change of catalyst precursors from chloride salts to nitrate salts can provide the catalyst with larger surface area. The increase of surface area remarkably improved the performance of the catalyst. Product distribution obtained from the reaction of model compounds indicates that acetone was produced on Zr-Al-FeOx_[III] and Zr-FeOx_[III] via different routes. By using the Zr-Al-FeOx_[III], acetone was produced from acetic acid with the formation of ethyl acetate as an intermediate. On the contrary, in the case of the Zr-FeOx_[III], acetic acid was directly converted into acetone via the ketonization.

Acknowledgement

This research was financially supported by Faculty of Engineering, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang and Japanese Society Promotion of Science.

References

- [1] Richoe, C., Kulkarni, S., Meunier, F.C., Breen, J.P. and Burch, R., Steam reforming of model compounds and fast pyrolysis bio-oil on supported noble metal catalysts, *Appl. Catal., B*, Vol. 61, pp.130-139, 2005.
- [2] Sumathi, S, Chai, S.P. and Mokamed, A.R., Utilization of oil palm as a source of renewable energy in Malaysia, *Renew Sustain Energy Rev*, In press.
- [3] Yaman, S., Pyrolysis of biomass to produce fuels and chemical feedstocks, *Energy Conv Manage*, Vol. 45, pp.651-671, 2004.
- [4] Bleeker, M. F., Kersten, S. R. A., Veringa, H. J., Pure Hydrogen from pyrolysis oil using the steam-iron process, *Catal. Today*, Vol. 127, pp.278-290, 2007.
- [5] Uddin, M. A., Tsuda, H., Wu, S. and Sasaoka, E., Catalytic decomposition of biomass tars with iron oxide catalysts, *Fuel*, Vol.87, pp.451-459, 2008.
- [6] Fumoto, E., Tago, T., Tsuji, T. and Masuda, T., Recovery of Useful Hydrocarbons from Petroleum Residue Oil by Catalytic Cracking with Steam over Zirconia-Supporting Iron Oxide Catalyst, *Energy& Fuels*, Vol.18, pp.1770-1774, 2004.
- [7] Fumoto, E., Mizutani, Y., Tago, T. and Masuda, T., Production of ketone from sewage sludge over zirconia-supporting iron oxide catalysts in a steam atmosphere, *Appl. Catal., B*, Vol. 68, pp.154-159, 2006.
- [8] Islam, M. N., Zailani, R. and Ani, F. N., Pyrolytic oil from fluidized bed pyrolysis of oil palm shell and its characterization, *Renew Energy*, Vol. 17, pp. 73-84, 1999.
- [9] Fumoto, E., Tago, T. and Masuda, T., Production of Lighter Fuels by Cracking Petroleum Residue Oils with Steam over Zirconia-Supporting Iron Oxide Catalyst, *Energy&Fuels*, Vol. 20, pp. 1-6, 2006.
- [10] Pestman, R., Duijne, A. V., Pieterse, J. A. Z. and Ponc, V., The formation of ketones and aldehydes from carboxylic acids, structure-activity relationship for two competitive reactions, *J. Mol. Catal.*, Vol. 103, pp. 175-180, 1995.
- [11] Otsuka, K., Kaburagi, T., Yamada, C. and Takenaka, S., Chemical storage of hydrogen by modified iron oxides, *J. Power Sources*, Vol. 122, pp. 111-121, 2003.
- [12] Na-Ranong, D., Yuangsawad, R., Tago, T. and Masuda, T., Recovery of useful chemicals from oil palm shell-derived oil using zirconia supporting iron oxide catalysts, accepted to be published in *Korean J. Chem. Eng.*, Vol. 25, No. 3, 2008.

รายละเอียดทางวิชาการ

โครงการวิจัยเรื่อง

การปรับปรุงคุณภาพน้ำมันชีวภาพที่ได้จากการไพโรไลซิส
กากของเสียโรงงานหีบน้ำมันปาล์มเพื่อนำกลับสารเคมีมูลค่าสูง

โดย

ผศ.ดร.ดวงกมล ณ ระนอง

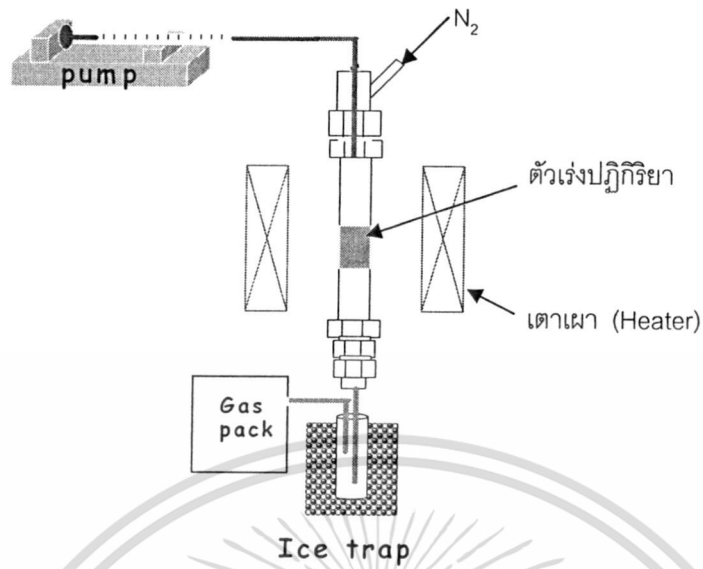
1. ความสำคัญและที่มาของปัญหา

ปัจจุบันภาคอุตสาหกรรมของประเทศได้ถูกพัฒนาอย่างรวดเร็ว ทำให้มีความต้องการใช้พลังงานและสารเคมีต่าง ๆ เพิ่มขึ้นอย่างมาก แต่ประเทศไทยยังอาศัยการนำเข้าวัตถุดิบสำหรับการผลิตพลังงานและสารเคมีมูลค่าสูงจากต่างประเทศเป็นหลัก ทำให้ภาคอุตสาหกรรมของประเทศไม่สามารถพึ่งพาตนเองได้ ซึ่งการเติบโตในลักษณะดังกล่าวจะเป็นไปอย่างไม่ยั่งยืน ในส่วนภาคเกษตรกรรมของประเทศก็มีการเติบโตอย่างต่อเนื่อง และยังมีการส่งเสริมให้ปลูกปาล์มน้ำมันเพื่อผลิตน้ำมันดีเซลชีวภาพอีกด้วย ทำให้มีวัสดุเหลือทิ้งจากกระบวนการหีบน้ำมันปาล์มเพิ่มมากขึ้นตามไปด้วยในอนาคต แม้ว่าปัจจุบันจะมีการส่งเสริมการนำวัสดุเหลือทิ้งเหล่านี้มาใช้ประโยชน์ด้านพลังงานบ้างก็ตาม แต่เทคโนโลยีที่ใช้ทั่วไปตามโรงงานอุตสาหกรรมมักเป็นการนำวัสดุเหลือทิ้งเหล่านี้มาเผาเพื่อกำเนิดพลังงานความร้อนเท่านั้นซึ่งวิธีการนี้จะมีการสูญเสียและเกิดการใช้ประโยชน์ด้านพลังงานไม่เต็มที่ อีกทั้งยังมีการปลดปล่อยก๊าซพิษและเถ้าลอยซึ่งยากแก่การกำจัดเป็นปริมาณมากเป็นสาเหตุสำคัญของปัญหามลพิษ

วัสดุเหลือทิ้งทางการเกษตรเหล่านี้มีเซลลูโลสและลิกนินเป็นองค์ประกอบหลัก อาจนำมาเปลี่ยนรูปให้กลายเป็นสารประกอบไฮโดรคาร์บอนที่มีคุณค่าได้ โดยนำไปผ่านกระบวนการไพโรไลซิส (Pyrolysis) จึงจัดเป็นชีวมวลที่ควรนำมาใช้ให้เกิดประโยชน์สูงสุด การพัฒนาเทคโนโลยีเพื่อให้เกิดการนำวัสดุเหล่านี้ไปใช้ประโยชน์อย่างเต็มที่ถือเป็นการป้องกันปัญหาการจัดการขยะภาคเกษตรกรรมที่อาจเกิดขึ้นในอนาคตอันใกล้ พร้อมทั้งยังเป็นการส่งเสริมให้เกิดการใช้ทรัพยากรธรรมชาติอย่างคุ้มค่าที่สุด

ในปึงบประมาณที่ผ่านมาทางคณะผู้วิจัยได้ศึกษาการไพโรไลซิสกะลาปาล์มน้ำมัน [1] และประสบความสำเร็จในการออกแบบกระบวนการและหาสภาวะที่เหมาะสมสำหรับการไพโรไลซิสเพื่อให้ได้ผลิตภัณฑ์ของเหลวซึ่งประกอบไปด้วยฟีนอล (50%C) อะซีติกแอซิด (26%C) และเมทานอล (5%C) ซึ่งสารเหล่านี้เป็นสารตั้งต้น (feed stock) ที่สำคัญของกระบวนการต่างๆ ในอุตสาหกรรมเคมีและปิโตรเคมีของประเทศ อย่างไรก็ตามผลิตภัณฑ์ของเหลวที่ได้มีสีดำและมีสารอินทรีย์อื่น ๆ หลายชนิด (19%C) และน้ำเจือปนอยู่เป็นปริมาณมาก ยากแก่การกลั่นแยก เนื่องจากสารเคมีมูลค่าสูงในน้ำมันดังกล่าวจะสามารถนำไปใช้ประโยชน์ได้ก็ต่อเมื่อมีการปรับปรุงคุณสมบัติให้มีความเสถียรทางความร้อนสูงขึ้นและมีปริมาณสิ่งเจือปนน้อยลง ทางผู้วิจัยจึงได้ศึกษากระบวนการปรับปรุงคุณสมบัติของน้ำมันชีวภาพที่ได้จากการไพโรไลซิสดังกล่าวโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดต่าง ๆ ในระดับห้องปฏิบัติการ [2] พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็กออกไซด์ที่มีตัวส่งเสริมเซอร์โคเนียมีความคงทนภายใต้สภาวะที่ใช้งานและสามารถปรับปรุงคุณสมบัติของน้ำมันดังกล่าวให้มีองค์ประกอบเป็นฟีนอล (44.3%C) อะซีโตน (32.8%C) และเมทานอล (8.2%C) และสามารถนำไปกลั่นแยกเพื่อนำฟีนอล อะซีโตน และเมทานอลไปใช้งานได้ง่ายขึ้น ซึ่งฟีนอลสามารถนำไปใช้เป็นวัตถุดิบที่สำคัญในอุตสาหกรรมพลาสติก อะซีโตนสามารถนำไปเปลี่ยนรูปให้กลายเป็นสารประกอบสำคัญของน้ำมันแก๊สโซลีน และเมทานอลสามารถนำไปใช้เป็นวัตถุดิบในกระบวนการทางเคมีได้หลายประเภท

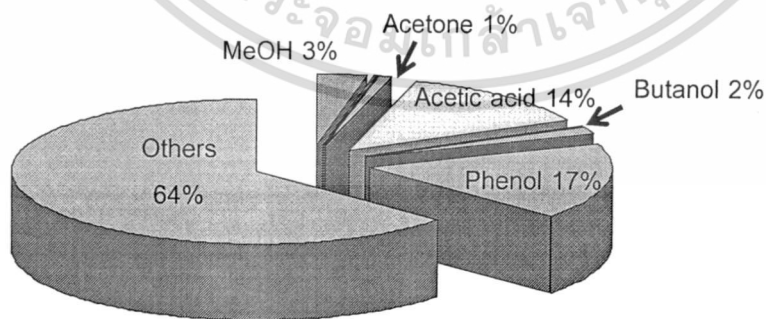
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 1 แผนภาพเครื่องมือสำหรับการปรับปรุงคุณภาพน้ำมันชีวภาพ

4.2 การเตรียมสารตั้งต้น

สารตั้งต้นสำหรับการทำปฏิกิริยาได้จากการไพโรไลซิสกะลาปาล์มน้ำมันที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส ในเครื่องปฏิกรณ์แบบกึ่งกะซึ่งการไพโรไลซิสดังกล่าวให้ผลิตภัณฑ์ที่เป็นของเหลวคิดเป็นปริมาณ 50% โดยน้ำหนัก น้ำมันชีวภาพที่ได้ถูกนำไปวิเคราะห์ปริมาณคาร์บอนโดยเครื่อง CHN/S Analyzer. รูปที่ 2 แสดงองค์ประกอบต่างๆ ในน้ำมันชีวภาพที่ได้จากการวิเคราะห์โดยเครื่องมือวิเคราะห์แก๊สโครมาโทกราฟี



รูปที่ 2 องค์ประกอบของผลิตภัณฑ์เหลวที่ได้จากการไพโรไลซิสกะลาปาล์ม

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

อย่างไรก็ตามกระบวนการปรับปรุงคุณภาพน้ำมันชีวภาพด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ขึ้นมีปัจจัยหลายอย่างที่ทำให้การลงทุนคุ้มค่าน้อยต่างกันไป ดังนั้นจึงจำเป็นต้องทำการศึกษาเพื่อออกแบบกระบวนการให้สามารถทำงานได้อย่างมีประสิทธิภาพสูงสุด

2. วัตถุประสงค์ของงานวิจัย

1. ออกแบบเครื่องปฏิกรณ์ที่มีประสิทธิภาพสูงสำหรับการดำเนินงาน
2. หาสภาวะการปฏิบัติงานของที่เหมาะสมของเครื่องปฏิกรณ์
3. ศึกษาการเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา

3. ขอบเขตของงานวิจัย

สร้างชุดทดสอบปฏิกิริยาซึ่งประกอบด้วย เครื่องปฏิกรณ์แบบเบดนิ่งภายในบรรจุตัวเร่งปฏิกิริยา มีเครื่องควบคุมอัตราการไหลของสารตั้งต้น เตาเผาให้ความร้อนและควบคุมอุณหภูมิเครื่องปฏิกรณ์ ชุดทดสอบนี้จะถูกใช้ศึกษาผลกระทบของปัจจัยต่าง ๆ ที่มีผลต่อการเกิดปฏิกิริยาเพื่อปรับปรุงคุณสมบัติน้ำมันชีวภาพที่ได้จากการไพโรไลซิส อันได้แก่ อุณหภูมิ (300-450) และอัตราการไหลสารตั้งต้นและแก๊ส

4. การทดลอง

4.1 ออกแบบและประกอบเครื่องมือสำหรับการปรับปรุงน้ำมันชีวภาพ

รูปที่ 1 แสดงชุดเครื่องมือสำหรับทดสอบปฏิกิริยาการปรับปรุงคุณภาพน้ำมันชีวภาพ เครื่องปฏิกรณ์ที่ใช้ทำจากสแตนเลส ติดตั้งภายในเตาเผาให้ความร้อนที่ต่อกับเครื่องควบคุมอุณหภูมิแบบ PID ในการทดสอบปฏิกิริยาจะบรรจุตัวเร่งปฏิกิริยา ณ ตำแหน่งกึ่งกลางเครื่องปฏิกรณ์ และป้อนไนโตรเจนซึ่งเป็นแก๊สพาเข้าทางด้านบนของเครื่องปฏิกรณ์ และป้อนน้ำมันชีวภาพเข้าสู่เครื่องปฏิกรณ์ด้วยไซริงก์บี้ม ผลิตภัณฑ์ที่ควบแน่นได้จะถูกควบแน่นในชุดอุปกรณ์ควบแน่นที่อุณหภูมิ 0 องศาเซลเซียส ผลิตภัณฑ์ที่ไม่ควบแน่นที่อุณหภูมิดังกล่าวจะถูกเก็บในถุงเก็บก๊าซ การวิเคราะห์ผลิตภัณฑ์เหลวและก๊าซผลิตภัณฑ์ทำโดยเครื่องมือวิเคราะห์แก๊สโครมาโทกราฟี (Gas Chromatograph)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

4.3 การทดสอบปฏิกิริยา

- เตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา

ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้คือ Zr(7.7)-FeOx ที่เตรียมขึ้นด้วยวิธีตกตะกอนร่วม (Co-precipitation)

โดยใช้ $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ และ $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ เป็นสารเริ่มต้น

- สภาวะการทดสอบปฏิกิริยา

อุณหภูมิ	350 – 450	องศาเซลเซียส
อัตราการไหลของแก๊สพา	30	ลูกบาศก์เซนติเมตรต่อนาที
อัตราการไหลของน้ำมันซีวภาพ	0.5	กรัมต่อชั่วโมง
น้ำหนักตัวเร่งปฏิกิริยาต่ออัตราการไหลของน้ำมันซีวภาพ (W/F)	2 – 6	ชั่วโมง

5. ผลการทดลองและวิจารณ์

ดังเอกสารแนบ (1)



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้