

รายงานการวิจัยฉบับสมบูรณ์

โครงการเรื่อง

การนำกลับสารเคมีมูลค่าสูงจากน้ำมันชีวภาพ
ด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็กออกไซด์: จลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยา

โดย

รศ.ดร.ดวงกมล ณ ระนอง

สังกัดสาขาวิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์

สนับสนุนทุนวิจัยโดย

คณะวิศวกรรมศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

ประจำปีงบประมาณ 2552

RCIT

TP

684

P3

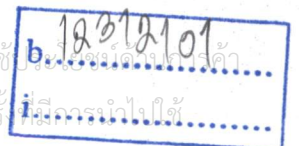
๑1530

๒. 1

เลขหมู่

เลขทะเบียน 115531

ร.น.เดือน.ย. 21 อ.ก. 2554



เอกสารนี้เป็นเอกสารสำหรับทำใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้โดยไม่ได้รับอนุญาต
ไม่ออกค่าใช้จ่ายอื่น ให้ตัดใบลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้ง

กิตติกรรมประกาศ

คณะผู้วิจัยขอขอบคุณ คณะวิศวกรรมศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง เป็นอย่างสูงที่ได้อุดหนุนทุนการวิจัย

คณะผู้วิจัยขอขอบคุณ คุณพิสนดี ผลโพธิ์ เจ้าหน้าที่วิจัยประจำสาขาวิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง ที่ได้ให้ความช่วยเหลือในการปรับปรุงเครื่องมือและอุปกรณ์ต่างๆ ที่ใช้ในการทำงานวิจัย

คณะผู้วิจัยขอขอบคุณ คุณพิมพ์ใจ ภูชนะกิจ เจ้าหน้าที่บริหารงานทั่วไปประจำสาขาวิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง ที่ได้ให้ความช่วยเหลือในการติดต่อประสานงานกับหน่วยงานต่างๆ ระหว่างการดำเนินงานวิจัย

คณะผู้วิจัย

สิงหาคม 2553

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

หน้าสรุปโครงการ

1. ชื่อโครงการ

การนำกลับสารเคมีมูลค่าสูงจากน้ำมันชีวภาพด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็กออกไซด์:
จลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยา

2. ผู้รับผิดชอบโครงการ

2.1 หัวหน้าโครงการ รศ.ดร.ดวงกมล ณ ระนอง

2.2 ผู้ช่วยวิจัย น.ส.รัตนากร ยวงสวัสดิ์ (นักศึกษาระดับปริญญาเอก)

3. งบประมาณทั้งโครงการ

100,000 บาท

4. ระยะเวลาดำเนินงานวิจัย

12 เดือน

5. ชื่องานที่ส่งมอบเมื่อสิ้นสุดโครงการ

5.1 บทความวิจัยที่นำเสนอในงานประชุมวิชาการนานาชาติ The 15th Regional Symposium on Chemical Engineering (RSCE) in conjunction with the 22th Symposium of Malaysian Chemical Engineers (SOMChE)

5.2 ชุดทดสอบปฏิกิริยาเชิงเร่งสถานะแก๊สที่มีของแข็งเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา

สารบัญ

	หน้า
สารบัญตาราง	ii
สารบัญรูป	iii
บทที่ 1 บทนำ	1
1.1 ความสำคัญและที่มาของปัญหา	1
1.2 วัตถุประสงค์โครงการวิจัย	2
1.3 ขอบเขตของงานวิจัย	2
1.4 ประโยชน์ที่ได้รับ	2
บทที่ 2 ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง	3
2.1 น้ำมันไฟโรไลซิส	3
2.2 การปรับปรุงสภาพน้ำมันไฟโรไลซิสด้วยปฏิกิริยาเชิงเร่ง	4
บทที่ 3 การทดลอง	6
3.1 สารเคมี และอุปกรณ์ที่ใช้	6
3.2 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา	9
3.3 การทดสอบปฏิกิริยา	9
3.4 การวิเคราะห์องค์ประกอบของผลิตภัณฑ์	10
3.5 การวิเคราะห์จลนพลศาสตร์	10
บทที่ 4 ผลการวิจัย การวิเคราะห์และวิจารณ์ผล	12
4.1 การทดสอบและวิเคราะห์จลนพลศาสตร์ปฏิกิริยาของ model compound	12
4.2 การทดสอบและวิเคราะห์จลนพลศาสตร์ปฏิกิริยาของน้ำมันไฟโรไลซิสจากกะลาปาล์ม	24
บทที่ 5 สรุปผลการวิจัย	28
เอกสารอ้างอิง	29
ภาคผนวก	30

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญตาราง

	หน้า
ตารางที่ 4.1	
ค่าคงที่จลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยาเมื่อเมทานอลทำปฏิกิริยากับน้ำ	14
ตารางที่ 4.2	
ค่าคงที่จลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยาเมื่อกรดอะซิติกทำปฏิกิริยากับน้ำ	18
ตารางที่ 4.3	
ค่าคงที่จลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยาเมื่ออะซีโตนทำปฏิกิริยากับน้ำ	22
ตารางที่ 4.4	
ค่าคงที่จลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยาเมื่อใช้น้ำมันไพโรไลซิสจากกะลาปาล์ม เป็นสารตั้งต้น	26



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญรูป

	หน้า
รูปที่ 3.1 ชุดทดสอบปฏิกิริยาการผลิตสารเคมีมูลค่าสูง	7
รูปที่ 3.2 ชุดไฟโรไลซิสกะลาปาล์ม	8
รูปที่ 4.1 อิทธิพลของ W/F ต่อการเกิดปฏิกิริยาของเมทานอลที่อุณหภูมิต่างๆ	13
รูปที่ 4.2 เส้นทางการเกิดปฏิกิริยาของเมทานอล	14
รูปที่ 4.3 เปรียบเทียบการกระจายผลิตภัณฑ์ที่อุณหภูมิต่างๆ ที่คำนวณได้ตาม model กับผลการทดลอง	15
รูปที่ 4.4 อิทธิพลของ W/F ต่อการเกิดปฏิกิริยาของกรดอะซิติกที่อุณหภูมิต่างๆ	17
รูปที่ 4.5 เส้นทางการเกิดปฏิกิริยาของกรดอะซิติก	18
รูปที่ 4.6 เปรียบเทียบการกระจายผลิตภัณฑ์ที่อุณหภูมิต่างๆ ที่คำนวณได้ตาม model กับผลการทดลอง	19
รูปที่ 4.7 อิทธิพลของ W/F ต่อการเกิดปฏิกิริยาของอะซีโตนที่อุณหภูมิต่างๆ	21
รูปที่ 4.8 เส้นทางการเกิดปฏิกิริยาของอะซีโตน	22
รูปที่ 4.9 เปรียบเทียบการกระจายผลิตภัณฑ์ที่อุณหภูมิต่างๆ ที่คำนวณได้ตาม model กับผลการทดลอง	23
รูปที่ 4.10 อิทธิพลของ W/F ต่อการเกิดปฏิกิริยาของน้ำมันไฟโรไลซิสกะลาปาล์มที่อุณหภูมิต่างๆ	25
รูปที่ 4.11 เส้นทางการเกิดปฏิกิริยาเมื่อน้ำมันไฟโรไลซิสจากกะลาปาล์มเป็นสารตั้งต้น	26
รูปที่ 4.12 เปรียบเทียบการกระจายผลิตภัณฑ์ที่อุณหภูมิต่างๆ ที่คำนวณได้ตาม model กับผลการทดลอง	27

1.2 วัตถุประสงค์โครงการวิจัย

- 1.2.1 ศึกษาการเกิดปฏิกิริยาของ model compound ภายใต้สภาวะการนำกลับสารเคมีจากน้ำมันชีวภาพ
- 1.2.2 ศึกษาจลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยานำกลับสารเคมีมูลค่าสูงจากน้ำมันที่ได้จากการไพโรไลซิสกะลาปาล์ม

1.3 ขอบเขตของงานวิจัย

- 1.3.1 ศึกษาการทำปฏิกิริยาของสารตัวอย่างแต่ละชนิด (เมทานอล, กรดอะซิติก, อะซีโตน, ฟีนอล) และน้ำมันชีวภาพ โดยใช้เครื่องปฏิกรณ์แบบเบตนิ่งทำงานภายใต้สภาวะ อุณหภูมิ 300 - 400 องศาเซลเซียส, เวลาสัมผัส (W/F) 0.5 - 6 ชั่วโมง
- 1.3.2 หากกฎอัตราอย่างง่ายในรูปของ power law และหาพลังงานกระตุ้นที่อธิบายการปฏิกิริยาของสารตัวอย่างแต่ละชนิด
- 1.3.3 วิเคราะห์จลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยานำกลับสารเคมีมูลค่าสูงจากน้ำมันชีวภาพที่ได้จากการไพโรไลซิสกะลาปาล์มน้ำมัน

1.4 ประโยชน์ที่ได้รับ

- 1.4.1 เกิดการพัฒนาเทคโนโลยีเพื่อการนำวัสดุชีวมวลมาใช้เป็นวัตถุดิบหมุนเวียนสำหรับการผลิตฟีนอล, เมทานอล และอะซีโตน อย่างมีประสิทธิภาพ
- 1.4.2 เป็นแนวทางการแก้ปัญหาการบำบัดของเสียชีวมวลชนิดอื่นที่มีเซลลูโลส, เฮมิเซลลูโลส และลิกนินเป็นองค์ประกอบ
- 1.4.3 ลดการพึ่งพาเทคโนโลยีและการนำเข้าวัตถุดิบจากต่างประเทศ

ศึกษาการเกิดปฏิกิริยาของเมทานอลบนตัวเร่งปฏิกิริยาหลายชนิด พบว่าเมทานอลมีแนวโน้มเปลี่ยนเป็นแก๊สไฮโดรเจนได้ง่าย

ที่ผ่านมามาคนะผู้วิจัยเคยทำการทดสอบการปรับปรุงสภาพน้ำมันไพโรไลซิสจากกะลาปาล์มโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาตระกูลเหล็กออกไซด์ [2] พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมด้วยวิธีตกตะกอนร่วม (coprecipitation) มีประสิทธิภาพสูงกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมด้วยวิธี impregnation โดยสามารถทำให้จำนวนชนิดองค์ประกอบในน้ำมันไพโรไลซิสลดลง ในขณะที่เกิดสารเคมีมูลค่าสูง เช่น กรดอะซีติก, อะซีโตน, ฟีนอล ฯลฯ ขึ้น และพบว่าตัวแปรในการทำปฏิกิริยา (อุณหภูมิ, ความเข้มข้น, contact time ฯลฯ) มีผลทำให้ได้ผลิตภัณฑ์ที่มีองค์ประกอบแตกต่างกันชัดเจน ดังนั้นการจะนำตัวเร่งปฏิกิริยานี้ไปใช้งานจริงหรือเพื่อให้มีการวิจัยพัฒนาเพิ่มเติมให้กระบวนการนี้นำไปใช้ประโยชน์ได้จริง จำเป็นต้องทราบข้อมูลจลนพลศาสตร์เบื้องต้นของปฏิกิริยา



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

บทที่ 3

การทดลอง

3.1 สารเคมี และอุปกรณ์ที่ใช้

3.1.1 การทดสอบปฏิกิริยาของ *model compound*

- แก๊สไนโตรเจน (99.995%, Prax Air)
- เมทานอล
- กรดอะซิติก
- อะซีโตน
- ฟีนอล
- น้ำกลั่น
- น้ำมันไพโรไลซิส
- ชุดทดสอบปฏิกิริยา (รูปที่ 3.1)

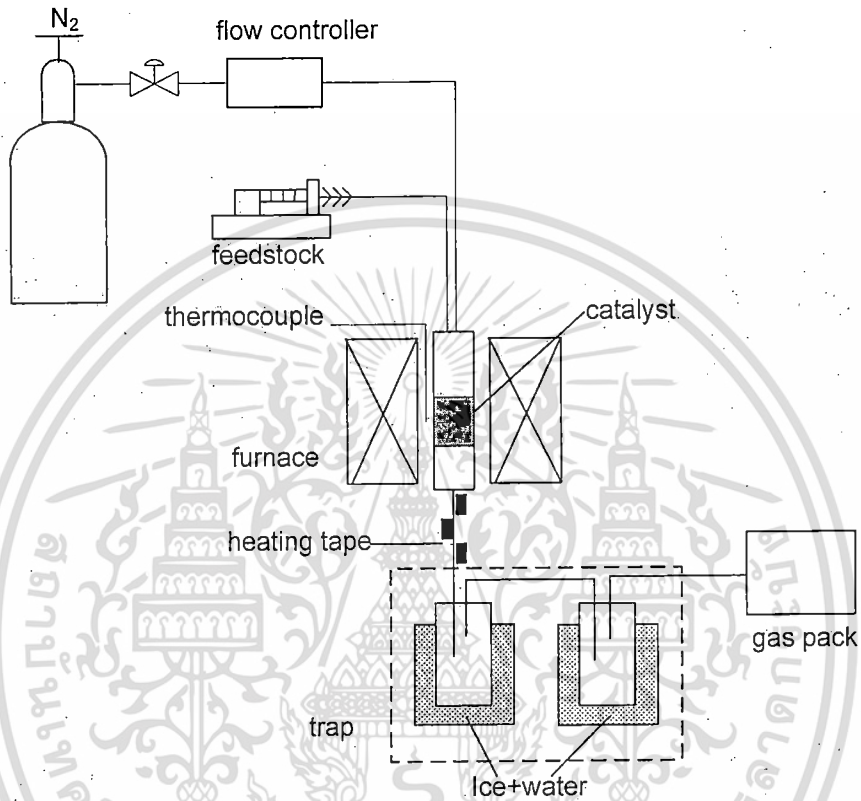
3.1.2 การทดสอบปฏิกิริยาของน้ำมันไพโรไลซิสกะลาปาล์ม

- แก๊สไนโตรเจน (99.995%, Prax Air)
- น้ำกลั่น
- ชุดไพโรไลซิสกะลาปาล์ม (รูปที่ 3.2)
- น้ำมันที่ได้จากการไพโรไลซิสกะลาปาล์มที่ 500°C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง
- ชุดทดสอบปฏิกิริยา (รูปที่ 3.1)

3.1.3 การวิเคราะห์องค์ประกอบด้วยเครื่องวิเคราะห์แก๊สโครมาโตกราฟ

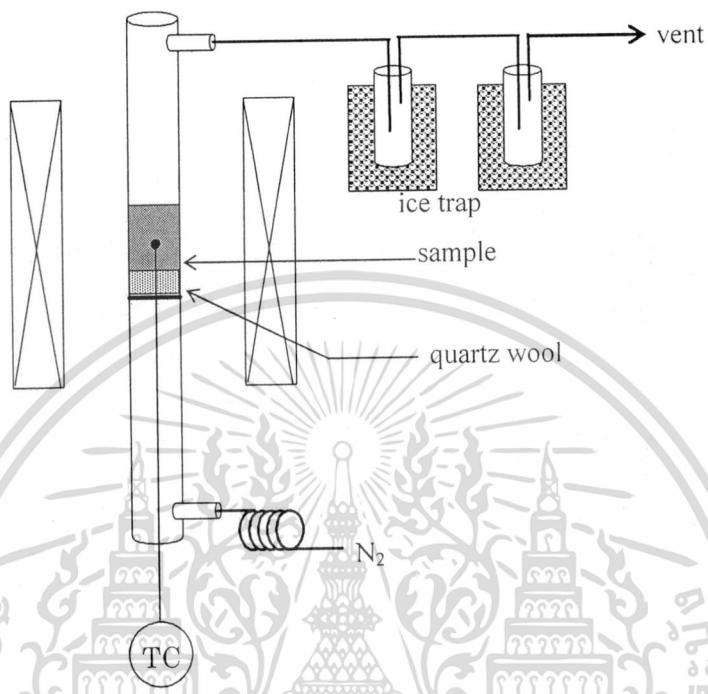
- แก๊สฮีเลียม (carrier gas)
- แก๊สไฮโดรเจน
- อากาศอัด
- เอทานอล (internal standard)
- เครื่องวิเคราะห์แก๊สโครมาโตกราฟที่มีตัวตรวจวัดแบบ FID (Shimadzu GC-17A) พร้อม CP-PoraPLOT Q capillary column และอินทิเกรเตอร์สำหรับวิเคราะห์สัญญาณจาก GC-17A สำหรับการวิเคราะห์ผลิตภัณฑ์ของเหลว
- เครื่องวิเคราะห์แก๊สโครมาโตกราฟที่มีตัวตรวจวัดแบบ FID (Shimadzu GC-17A) พร้อม Porapak Q column และอินทิเกรเตอร์สำหรับวิเคราะห์สัญญาณจาก GC-17A สำหรับการวิเคราะห์ผลิตภัณฑ์แก๊สไฮโดรคาร์บอน
- เครื่องวิเคราะห์แก๊สโครมาโตกราฟที่มีตัวตรวจวัดแบบ TCD (Shimadzu GC-8A) และ active carbon column อินทิเกรเตอร์สำหรับวิเคราะห์สัญญาณจาก GC-17A สำหรับการวิเคราะห์ผลิตภัณฑ์แก๊สที่ไม่ใช่ไฮโดรคาร์บอน

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 3.1 ชุดทดสอบปฏิกิริยาการผลิตสารเคมีมูลค่าสูง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 3.2 ชุดไพโรไลซิสกลาปาล์ม

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

3.2 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา

ตัวเร่งปฏิกิริยา $ZrO_2 \cdot FeO_x$ เตรียมด้วยวิธี coprecipitation โดยนำสารละลาย $ZrO(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$ และ $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ มาตกตะกอนโดยใช้สารละลายแอมโมเนีย (ammonium solution 25%, Merck, Germany) โดยคำนวณให้ตัวเร่งปฏิกิริยามี ZrO_2 ร้อยละ 7.7 โดยน้ำหนัก นำของแข็งที่ได้ไปอบแห้งที่ 383 เคลวิน นาน 24 ชั่วโมง และนำไปทำ calcination ภายใต้บรรยากาศอากาศในเตาอบที่อุณหภูมิ 773 เคลวิน นาน 4 ชั่วโมง จากนั้นนำตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้ไปขึ้นรูป, บด และคัดขนาดให้อยู่ในช่วง 300-850 ไมโครเมตร.

3.3 การทดสอบปฏิกิริยา

3.3.1 การทดสอบปฏิกิริยาของ model compound

บรรจุตัวเร่งปฏิกิริยาในเครื่องปฏิกรณ์ (รูปที่ 3.1) ให้ความร้อนแก่เครื่องปฏิกรณ์จาก heater จนมีอุณหภูมิเท่ากับอุณหภูมิที่ทำปฏิกิริยา โดยป้อนไนโตรเจนด้วยอัตราการไหล $15 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ เข้าสู่เครื่องปฏิกรณ์ตลอดเวลา เมื่อถึงอุณหภูมิที่กำหนดจึงป้อนสารละลายของสารตัวอย่าง model compound แต่ละชนิด (methanol, acetic acid, acetone, phenol) ความเข้มข้น 10% โดยน้ำหนัก เข้าสู่เครื่องปฏิกรณ์ โดยกำหนดให้อัตราการไหลของสารตั้งต้นคงที่เท่ากับ 0.5 กรัมต่อชั่วโมง ปล่องให้ผลิตภัณฑ์ที่ได้ออกจากเครื่องปฏิกรณ์ควบแน่นเป็นของเหลวในแท่ง (อุณหภูมิ 273 เคลวิน) และผลิตภัณฑ์ที่ไม่ควบแน่นไหลออกไปรวมอยู่ในถุงเก็บแก๊ส (รูปที่ 3.1) กำหนดสภาวะที่ทดสอบปฏิกิริยา คือ อุณหภูมิ 573-673 เคลวิน และ W/F 0.5-6 ชั่วโมง หลังจากทำปฏิกิริยานาน 60 นาที จึงนำสารตัวอย่างที่เก็บได้ในสถานะของเหลวและแก๊สไปวิเคราะห์ด้วยเครื่องวิเคราะห์แก๊สโครมาโตกราฟแบบ FID และ TCD

3.3.2 การทดสอบปฏิกิริยาของน้ำมันไพโรไลซิส

เตรียมน้ำมันชีวภาพจากกะลาปาล์มน้ำมันโดยการทำให้ไพโรไลซิสด้วยชุดไพโรไลซิสที่แสดงในรูปที่ 3.2 เริ่มจากนำกะลาปาล์มบดแห้งขนาด 500-850 ไมโครเมตรหนัก 20 กรัม ใส่ลงในเครื่องปฏิกรณ์ที่มีแก๊สไนโตรเจนไหลผ่านด้วยอัตราการไหล $50 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ อุณหภูมิ 773 เคลวิน เมื่อเกิดการไพโรไลซิสผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นจะถูกแก๊สไนโตรเจนพาออกจากปากด้านบนของเครื่องปฏิกรณ์และทำให้ควบแน่นในแท่งที่อุณหภูมิ 273 เคลวิน เมื่อเสร็จสิ้นการไพโรไลซิสจึงเก็บรวบรวมของเหลวที่ได้ในแท่งทั้งหมดมาใช้ในการทดสอบปฏิกิริยาต่อไป

การทดสอบปฏิกิริยาของน้ำมันไพโรไลซิสจะใช้วิธีทดลองเช่นเดียวกับที่ใช้ในการทดสอบปฏิกิริยาของ model compound โดยป้อนน้ำมันชีวภาพที่ได้จากการไพโรไลซิสกะลาปาล์มเข้าสู่เครื่องปฏิกรณ์ที่บรรจุตัวเร่งปฏิกิริยา $ZrO_2 \cdot FeO_x$ ภายใน โดยกำหนดให้อัตราการไหลของน้ำมันไพโรไลซิสคงที่เท่ากับ 0.5 กรัมต่อชั่วโมง พร้อมทั้งป้อนน้ำเข้าสู่เครื่องปฏิกรณ์ในสัดส่วนน้ำต่อน้ำมันไพโรไลซิสเท่ากับ 2:1 กำหนดสภาวะทดสอบปฏิกิริยา คือ อุณหภูมิ 623-723 เคลวิน และ W/F 0.5-10 ชั่วโมง หลังจากทำปฏิกิริยานาน 60 นาที จึงนำสารตัวอย่างที่เก็บได้ทั้งในสถานะแก๊สและของเหลวไปวิเคราะห์ด้วยเครื่องวิเคราะห์แก๊สโครมาโตกราฟแบบ TCD และ FID

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับกรใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

3.4 การวิเคราะห์องค์ประกอบของผลิตภัณฑ์

ผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการทำปฏิกิริยาแบ่งเป็นของเหลว, แก๊ส และของแข็ง องค์ประกอบและปริมาณของสารต่างๆ ในผลิตภัณฑ์ของเหลวและแก๊ส วิเคราะห์โดยใช้เครื่องวิเคราะห์แก๊สโครมาโตกราฟแบบ FID และ TCD ในการวิเคราะห์ผลิตภัณฑ์ของเหลวด้วย FID ใช้โอทานอลเป็น internal standard สำหรับปริมาณของของแข็งที่เป็น carbon residue คำนวณได้จากการตุลมวลสารและตุลโมลคาร์บอน

3.5 การวิเคราะห์จลนพลศาสตร์

3.5.1 วิเคราะห์จลนพลศาสตร์การเกิดปฏิกิริยาของ model compound

การวิเคราะห์จลนพลศาสตร์ของ model compound แต่ละชนิดทำโดยนำการกระจายผลิตภัณฑ์ที่อุณหภูมิต่างๆ มาพิจารณาหาเส้นทางการเกิดปฏิกิริยา (reaction path) จากนั้นจึงทดสอบความถูกต้องโดยสร้างสมการตุลโมลสารรอบเครื่องปฏิกรณ์ และคำนวณหาการเปลี่ยนแปลงปริมาณของสารต่างๆ ที่พบขณะเกิดปฏิกิริยา เพื่อพิจารณาความสอดคล้องของผลการคำนวณที่ได้จากเส้นทางการเกิดปฏิกิริยาที่สมมติขึ้น กับผลการทดลอง

สมการตุลโมลสารรอบเครื่องปฏิกรณ์สร้างขึ้นบนสมมติฐานที่ว่า (1) เครื่องปฏิกรณ์ปฏิบัติงานแบบอุณหภูมิคงที่ (2) เครื่องปฏิกรณ์มีพฤติกรรมแบบ pseudo-homogeneous และการไหลของแก๊สภายในเป็นแบบ plug flow (3) ความหนาแน่นของแก๊สในเครื่องปฏิกรณ์มีค่าคงที่ (4) ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นทุกปฏิกิริยาเป็นปฏิกิริยามูลฐาน (elementary reaction) ที่มีอันดับ 1 จากสมมติฐานที่กล่าวมาแล้วทำให้สามารถเขียนสมการตุลโมลสารรอบเครื่องปฏิกรณ์ของสาร "i" แต่ละชนิดได้ดังสมการที่ 4.1 – 4.3

$$R_i = \frac{df_i}{d(W/F)} \quad (4.1)$$

$$R_i = k f_i \quad (4.2)$$

$$k_i = \exp\left(\frac{-E_{a,i}}{RT}\right) \quad (4.3)$$

และสามารถคำนวณค่าคงที่อัตราและพลังงานกระตุ้นของปฏิกิริยาแต่ละขั้นที่เกิดขึ้นได้

3.5.2 วิเคราะห์จลนพลศาสตร์การเกิดปฏิกิริยาของน้ำมันไพโรไลซิส

เนื่องจากน้ำมันไพโรไลซิสประกอบด้วยสารประกอบไฮโดรคาร์บอนหลายชนิดทำให้ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นมีความซับซ้อน การศึกษาจลนพลศาสตร์เบื้องต้นของปฏิกิริยาจึงทำโดยเลือกสารที่มีอยู่เป็นปริมาณมาก คือ เมทานอล, กรดอะซิติก, อะซีโตน และฟีนอล มาเป็น model compound เพื่อพิจารณาเป็นตัวแทนของอัลกอฮอล์, กรดอินทรีย์, คีโตน และฟีนอลและอนุพันธ์ ชนิดต่างๆ ที่มีในน้ำมันไพโรไลซิส ข้อมูลที่ได้จากการทดสอบปฏิกิริยาของ model compound ถูกนำมาใช้เป็นพื้นฐานในการวิเคราะห์ reaction paths ที่เกิดในการทำปฏิกิริยาของน้ำมันไพโรไลซิส

การประมาณค่าคงที่จลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยา (ค่าคงที่อัตรา และพลังงานกระตุ้น) ของปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นกับน้ำมันไพโรไลซิสทำโดยสร้างสมการดุลโมลสารรอบเครื่องปฏิกรณ์บนสมมติฐานเช่นเดียวกับที่ตั้งไว้ในการศึกษาวิเคราะห์จลนพลศาสตร์การเกิดปฏิกิริยาของ model compound



บทที่ 4

ผลการวิจัย การวิเคราะห์และวิจารณ์ผล

4.1 การทดสอบและวิเคราะห์จลนพลศาสตร์ปฏิกิริยาของ model compound

4.1.1 ปฏิกิริยาของเมทานอล

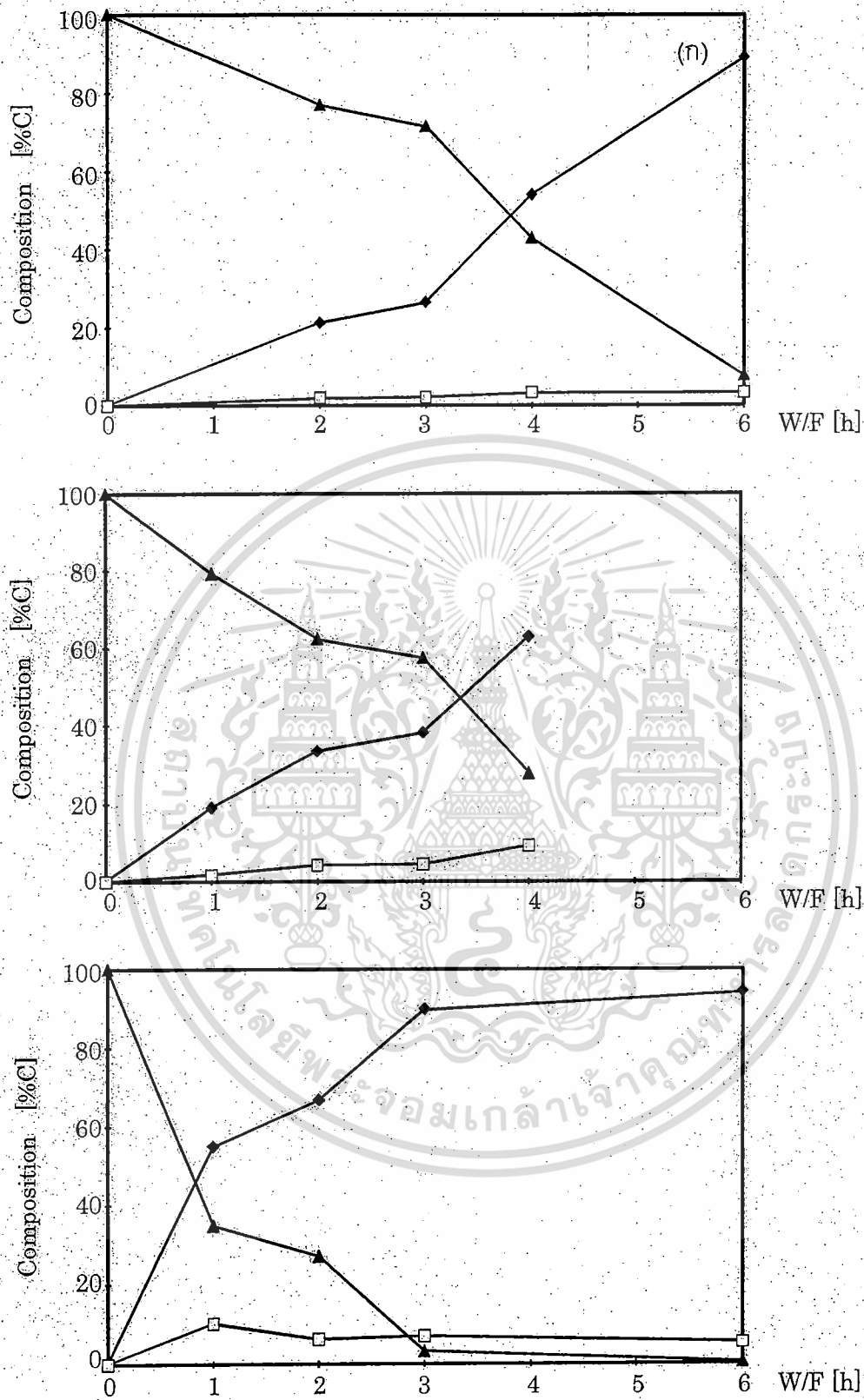
เมื่อทำปฏิกิริยาของเมทานอลภายใต้สภาวะต่างๆ จะพบการเปลี่ยนแปลงการกระจายผลิตภัณฑ์ที่ขึ้นกับ W/F และอุณหภูมิดังแสดงในรูปที่ 4.1 จะเห็นว่าเมื่อเมทานอลทำปฏิกิริยาว่าจะเกิดคาร์บอนไดออกไซด์ก็ยังมีเทนเป็นปริมาณมากโดยไม่พบคาร์บอนสะสมบนตัวเร่งปฏิกิริยา (residue) นอกจากนี้ยังพบไฮโดรเจนเกิดขึ้นเป็นปริมาณเล็กน้อยด้วยแต่ไม่ได้แสดงไว้ในรายงาน เพราะมีปริมาณน้อยและไม่มีการเปลี่ยนแปลงปริมาณที่มีนัยยะ

จากข้อมูลการศึกษาปฏิกิริยารีดิวซ์ของเมทานอลบนตัวเร่งปฏิกิริยา Zn/TiO₂, CuZnAlO [4-5] ซึ่งรายงานเส้นทางการเกิดปฏิกิริยาดังสมการที่ 4-1 - 4.2 จึงตั้งสมมติฐานว่าปฏิกิริยาที่เกิดเมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา ZrO₂.FeO_x เป็นดังสมการที่ 4-1 - 4.2 โดยที่ปฏิกิริยาตามสมการที่ 4.2-b เกิดขึ้นรวดเร็วมากจึงทำให้ไม่พบ (CH₃)₂O ในผลิตภัณฑ์แก๊ส



จากผลการทดลองและข้อมูลดังกล่าวสามารถนำเสนอเส้นทางการเกิดปฏิกิริยาของเมทานอลเมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็กออกไซด์ได้ดังแสดงในรูปที่ 4.2

เมื่อคำนวณการเปลี่ยนแปลงปริมาณของเมทานอล, คาร์บอนไดออกไซด์ และมีเทน โดยใช้สมการดุลโมลสารตั้งที่อธิบายในหัวข้อ 3.4 พบว่าชุดสมการสามารถอธิบายพฤติกรรมของการเปลี่ยนแปลงปริมาณสารต่างๆ ได้ดีเมื่อใช้ค่าพารามิเตอร์ที่เหมาะสม โดยผลการคำนวณและค่าพารามิเตอร์ที่ดีที่สุด (ค่า R² = 0.70) แสดงไว้ในรูปที่ 4.3 และตารางที่ 4.1 ตามลำดับ



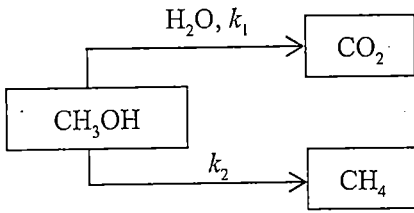
รูปที่ 4.1 อิทธิพลของ W/F ต่อการเกิดปฏิกิริยาของเมทานอลที่อุณหภูมิ (ก) 300°C (ข) 350°C และ (ค)

400°C (▲) methanol, (◆) CO₂, (□) CH₄

หมายเหตุ: H₂ เกิดขึ้นเพียงเล็กน้อยจึงไม่พิจารณา

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า

ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา 43- ต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

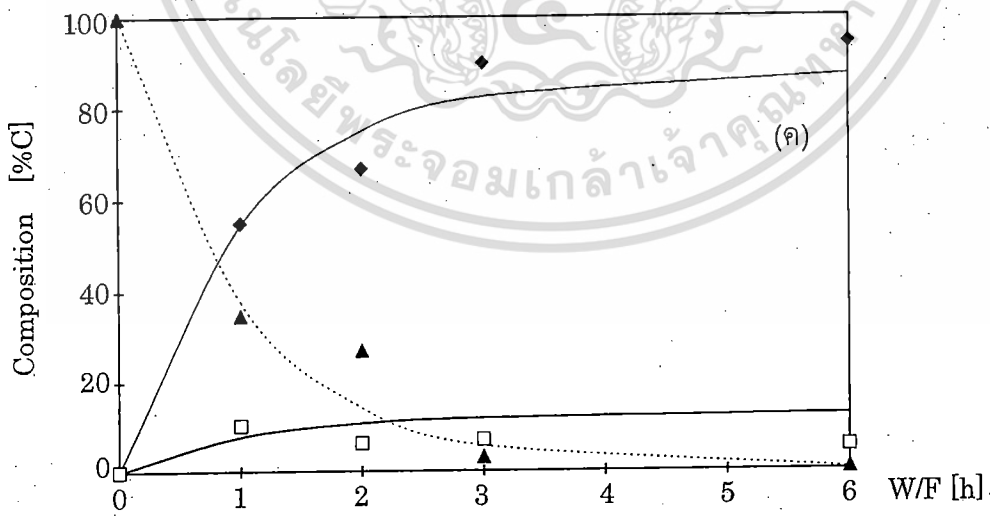
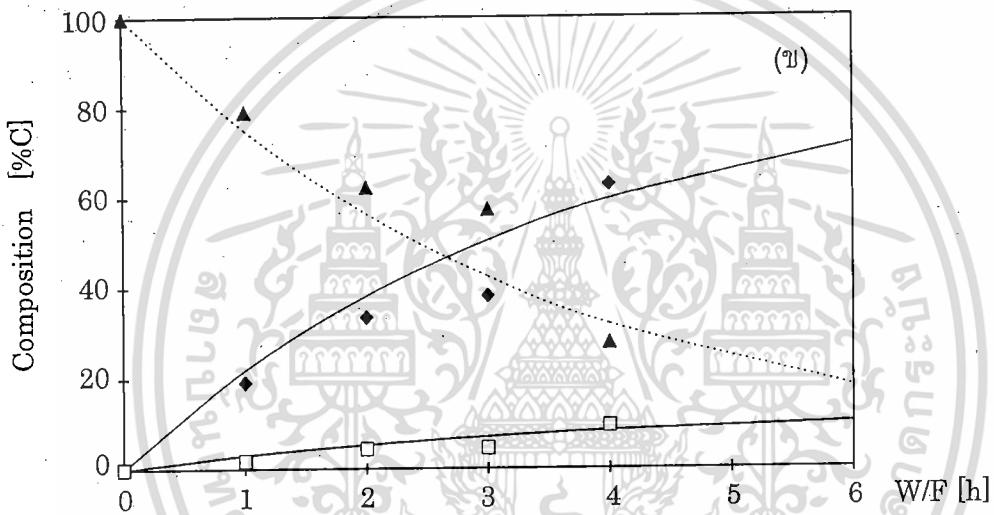
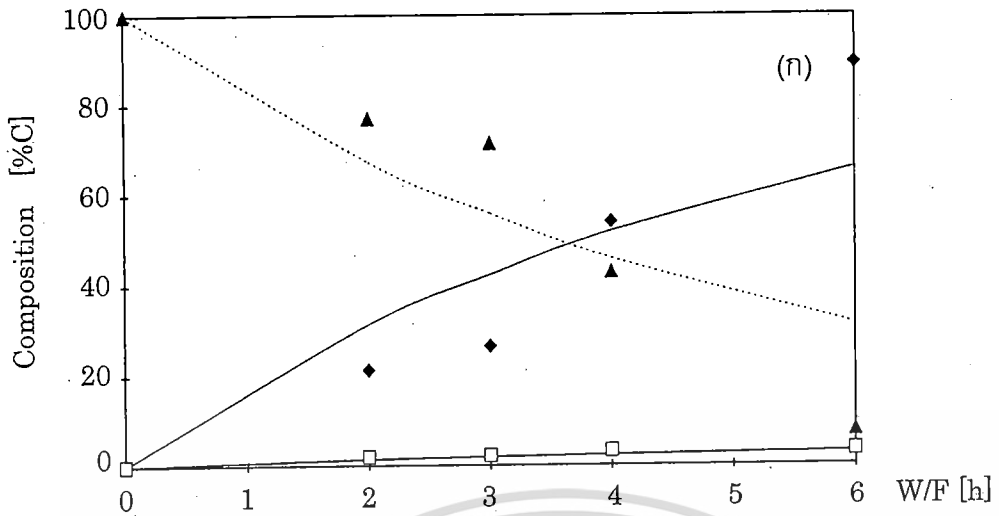


รูปที่ 4.2 เส้นทางการเกิดปฏิกิริยาของเมทานอล

ตารางที่ 4.1 ค่าคงที่จลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยาเมื่อเมทานอลทำปฏิกิริยากับน้ำ

step	k_0 [s ⁻¹]	E_a [kJ/mol]
1	3.34×10^3	47.44
2	6.64×10^5	86.85





รูปที่ 4.3 เปรียบเทียบการกระจายผลิตภัณฑ์ที่อุณหภูมิต่างๆ ที่คำนวณได้ตาม model กับผลการทดลอง

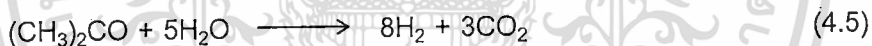
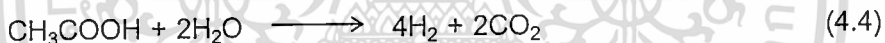
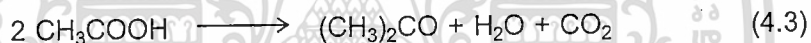
(▲, -----) methanol, (◆, —) CO₂, (□, —) CH₄: สัญลักษณ์แทนผลการทดลองและเส้น

แสดงผลการคำนวณ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

4.1.2 ปฏิกริยาของกรดอะซิติก

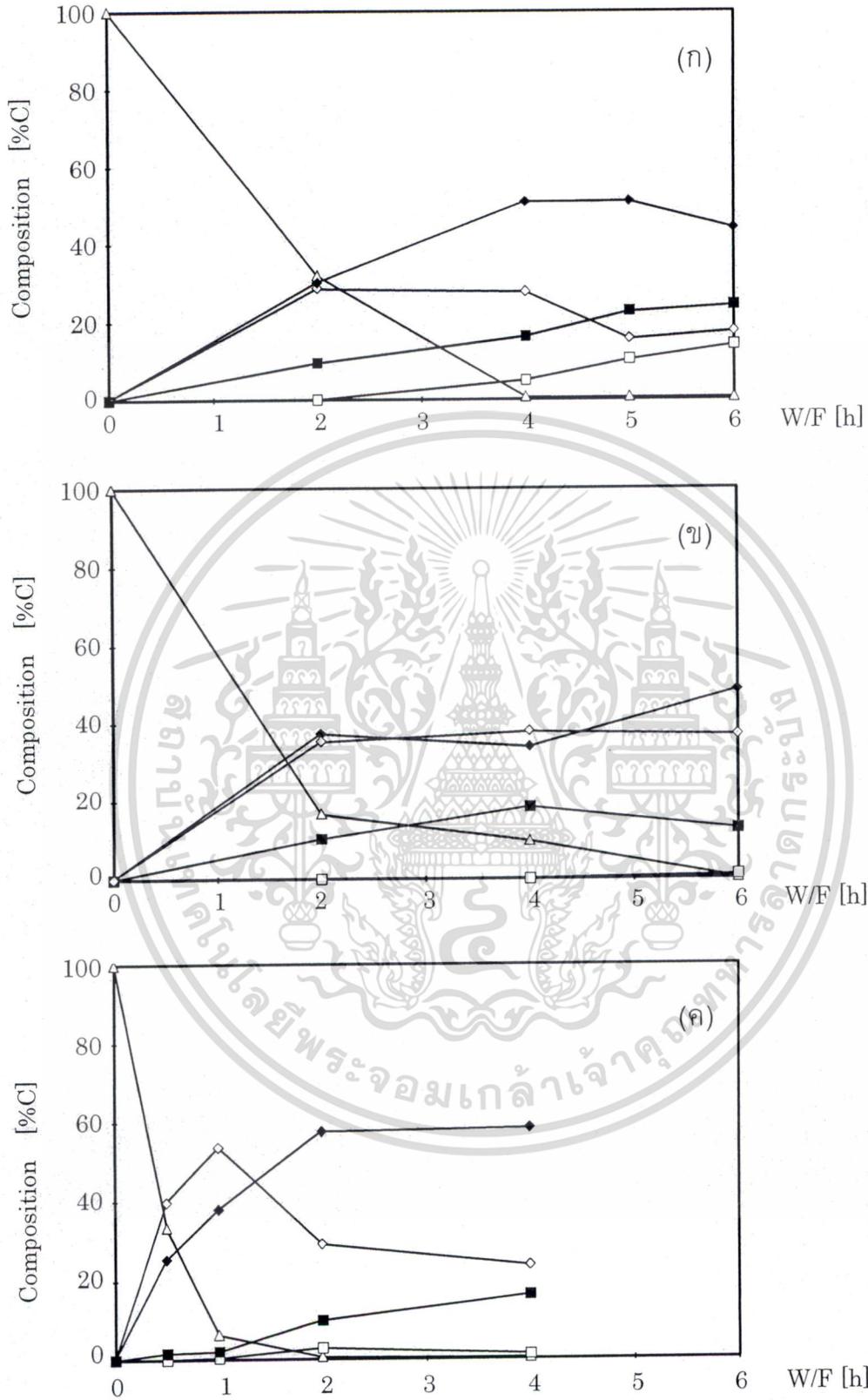
เมื่อทำปฏิกริยาของกรดอะซิติกภายใต้สภาวะต่างๆ จะพบการเปลี่ยนแปลงการกระจายผลิตภัณฑ์ที่ขึ้นกับ W/F และอุณหภูมิดังแสดงในรูปที่ 4.4 จะเห็นว่าทุกอุณหภูมิที่ทำการทดลองเมื่อกรดอะซิติกทำปฏิกริยาจะเกิดอะซีโตนขึ้น โดยในช่วง W/F ต่ำปริมาณอะซีโตนเพิ่มขึ้นตาม W/F ที่เพิ่มขึ้นจนถึงค่าหนึ่ง จากนั้นจึงมีปริมาณลดลงตาม W/F ในช่วงที่ W/F มีค่าสูง สำหรับผลิตภัณฑ์ที่ไม่เลกุลมีขนาดเล็ก ได้แก่ ก๊าซ และคาร์บอนที่สะสมอยู่บนตัวเร่งปฏิกริยา (residue หรือ coke) จะมีปริมาณเพิ่มขึ้นต่อเนื่องตาม W/F ที่เพิ่มขึ้น ผลการศึกษาปฏิกริยาของกรดอะซิติกบนตัวเร่งปฏิกริยาโลหะบนตัวรองรับออกไซด์ชนิดต่างๆ [6-8] เช่น Pt/CeZrO₂, Ni/Al₂O₃, Ni/La₂O₃ พบว่ากรดอะซิติกเปลี่ยนเป็นอะซีโตนโดยเกิดผ่านปฏิกริยา ketonization ตามปฏิกริยา 4.3 โดยกรดอะซิติกและอะซีโตนที่เกิดขึ้นยังสามารถทำปฏิกริยา steam reforming ได้ผลิตภัณฑ์เป็นแก๊สไฮโดรเจน และคาร์บอนไดออกไซด์ ตามปฏิกริยา 4.4 และ 4.5 จากข้อมูลดังกล่าวจึงอธิบายผลการทดลองในรูปที่ 4.4 ได้ว่าเมื่อกรดอะซิติกทำปฏิกริยากับน้ำจะเกิดแก๊สและอะซีโตน โดยที่อะซีโตนสามารถทำปฏิกริยาต่อไปกลายเป็นแก๊สได้ นอกจากนี้ยังพบคาร์บอนสะสมบนตัวเร่งปฏิกริยาปริมาณมาก ซึ่งเกิดจากการสลายตัวทางความร้อนเป็นไฮโดรคาร์บอนสถานะแก๊ส (HCs) และสลายตัวต่อกลายเป็นคาร์บอนของกรดอะซิติกและอะซีโตน ดังปฏิกริยาที่ 4.6 - 4.7



จากผลการทดลองและข้อมูลดังกล่าวสามารถนำเสนอเส้นทางการเกิดปฏิกริยาของกรดอะซิติกเมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกริยาเหล็กออกไซด์ได้ดังแสดงในรูปที่ 4.5

เมื่อคำนวณการเปลี่ยนแปลงปริมาณของกรดอะซิติก, อะซีโตน, คาร์บอนไดออกไซด์, แก๊สไฮโดรคาร์บอนและ residue โดยใช้สมการดุลโมลสารดังที่อธิบายในหัวข้อ 3.4 พบว่าชุดสมการสามารถอธิบายพฤติกรรมของการเปลี่ยนแปลงปริมาณสารต่างๆ ได้ดีเมื่อใช้ค่าพารามิเตอร์ที่เหมาะสม โดยผลการคำนวณและค่าพารามิเตอร์ที่ดีที่สุด (ค่า R² = 0.76) แสดงไว้ในรูปที่ 4.6 และตารางที่ 4.2 ตามลำดับ

สำนักหอสมุดกลาง พระจอมเกล้าลาดกระบัง

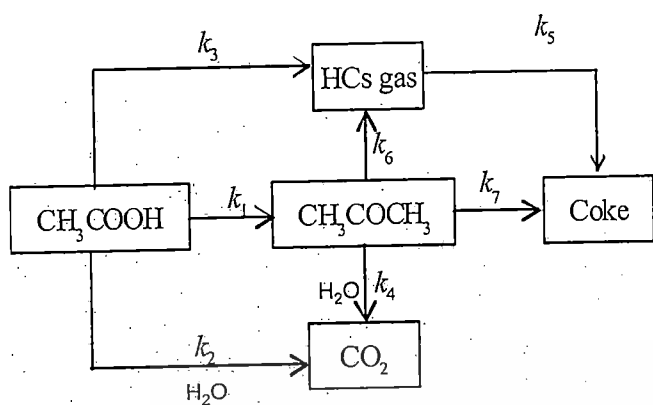


รูปที่ 4.4 อิทธิพลของ W/F ต่อการเกิดปฏิกิริยาของกรดอะซิติกที่อุณหภูมิ (ก) 300°C (ข) 350°C และ (ค) 400°C; (Δ) acetic acid, (◊) acetone, (◆) CO₂, (□) HCs, (■) residue

หมายเหตุ: H₂ เกิดขึ้นเพียงเล็กน้อยจึงไม่พิจารณา

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า

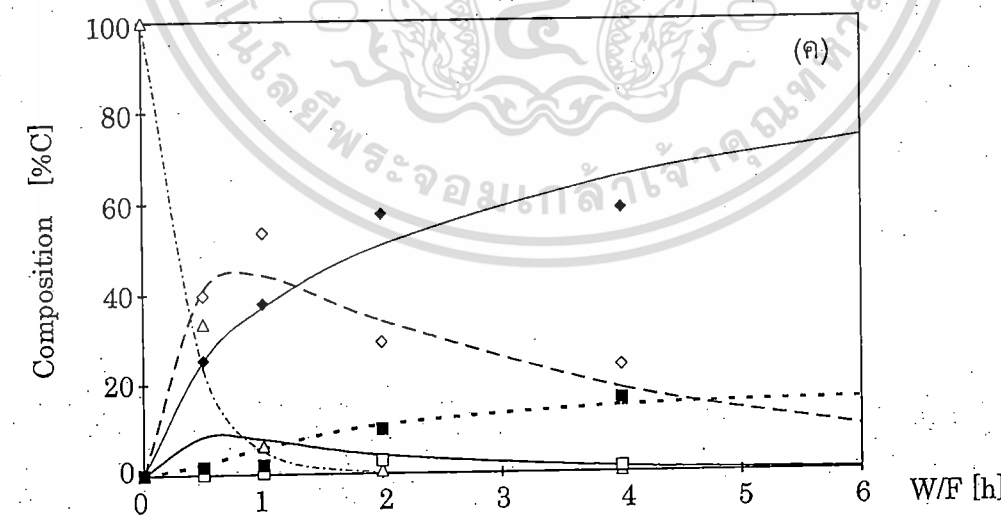
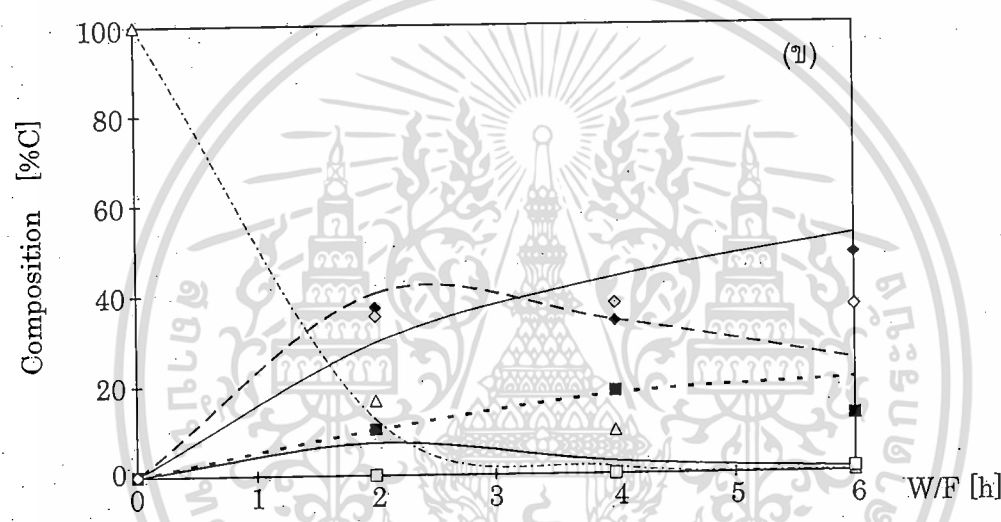
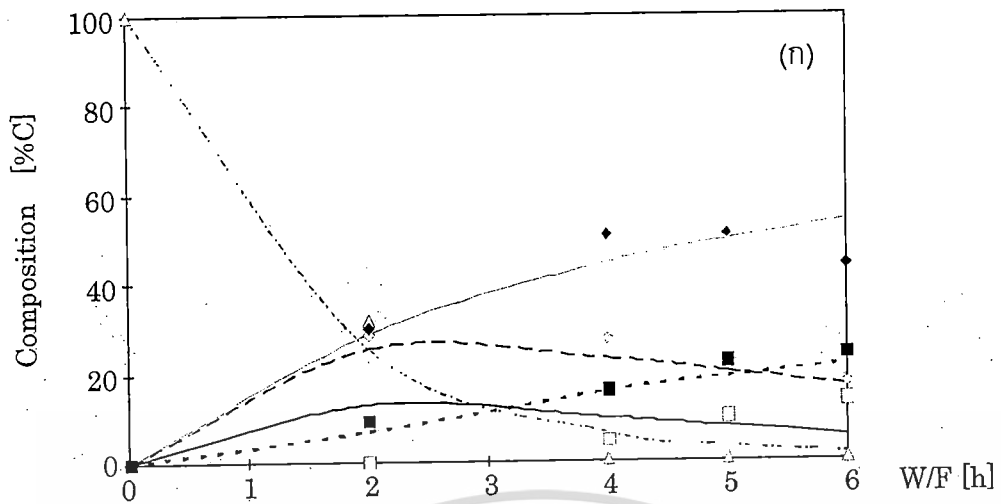
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกช่องทางนี้ขอสงวนเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 4.5 เส้นทางการเกิดปฏิกิริยาของกรดอะซิติก

ตารางที่ 4.2 ค่าคงที่จลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยาเมื่อกรดอะซิติกทำปฏิกิริยากับน้ำ

step	k_0 [s^{-1}]	E_a [kJ/mol]
1	3.00×10^4	55.20
2	1.59×10^3	43.55
3	3.12×10^1	25.04
4	2.18×10^0	12.13
5	7.15×10^1	24.92
6	3.74×10^0	35.60
7	1.00×10^{-2}	01.68

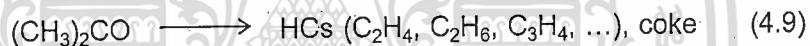
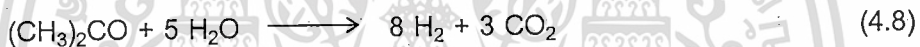


รูปที่ 4.6 เปรียบเทียบการกระจายผลิตภัณฑ์ที่อุณหภูมิต่างๆ ที่คำนวณได้ตาม model กับผลการทดลอง
 (Δ, ---) acetic acid, (◇, - -) acetone, (◆, —) CO₂, (□, —) HCs gas, (■,) residue

สัญลักษณ์แทนผลการทดลองและเส้นแสดงผลการคำนวณ
 เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
 ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

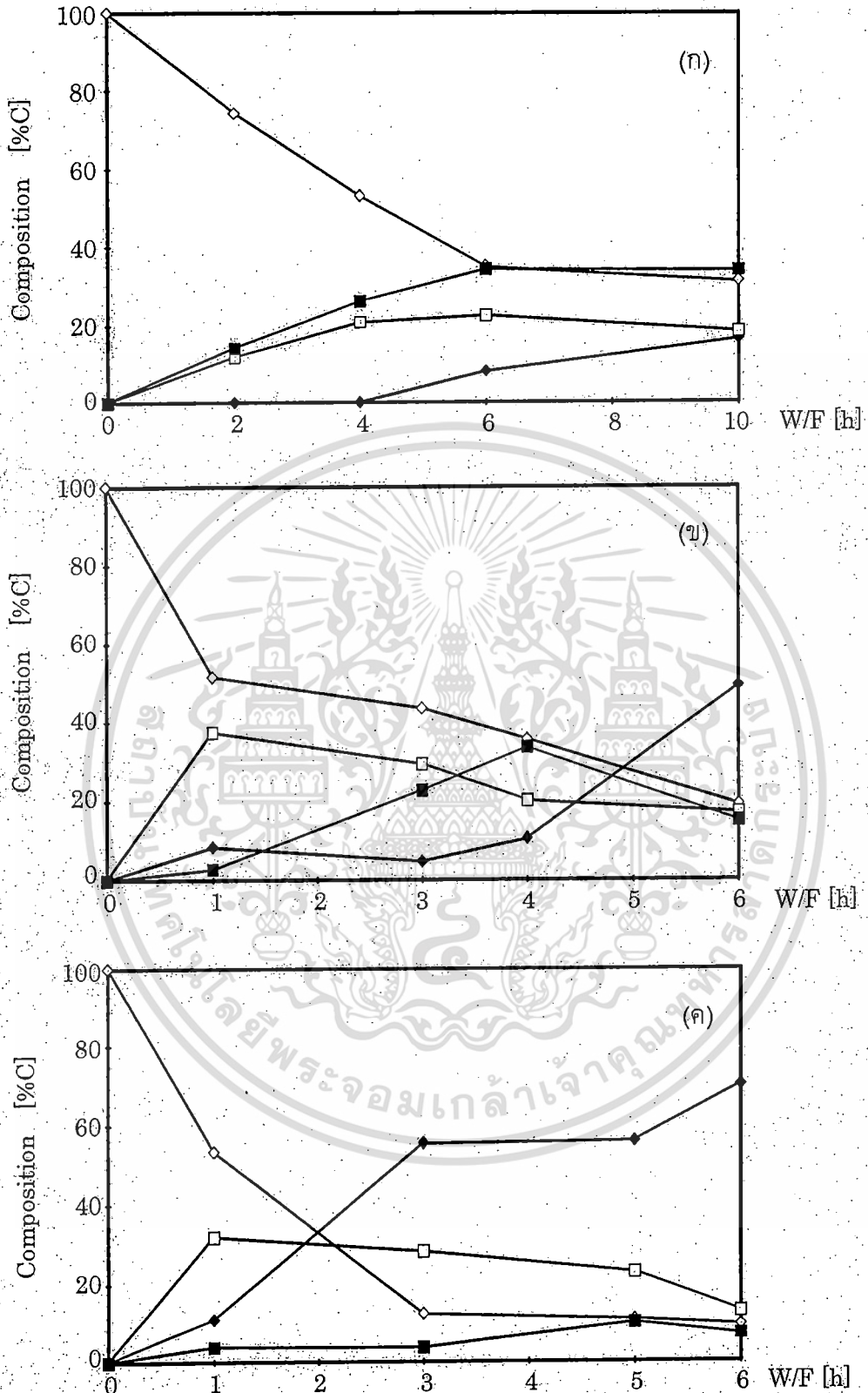
4.1.3 ปฏิกิริยาของอะซีโตน

เมื่อทำปฏิกิริยาของอะซีโตนภายใต้สภาวะต่างๆ จะพบการเปลี่ยนแปลงการกระจายผลิตภัณฑ์ที่ขึ้นกับ W/F และอุณหภูมิดังแสดงในรูปที่ 4.7 จะเห็นว่าผลิตภัณฑ์หลักที่เกิดขึ้นจากการทำปฏิกิริยา คือ สารประกอบไฮโดรคาร์บอนสถานะแก๊ส (HCs), คาร์บอนไดออกไซด์ และคาร์บอนสะสมบนตัวเร่งปฏิกิริยา (residue หรือ coke) โดยที่ HCs มีปริมาณเพิ่มขึ้นอย่างช้าๆ เมื่อ W/F มีค่าเพิ่มขึ้นในช่วงที่ W/F มีค่าน้อย แต่เมื่อ W/F มีค่าสูงถึงระดับหนึ่งปริมาณ HCs จะลดลงตาม W/F ที่เพิ่มขึ้น โดยค่า W/F ที่ทำให้เป็นจุดเปลี่ยนโค้งจะมีค่าลดลงเมื่ออุณหภูมิทำปฏิกิริยาสูงขึ้น (W/F = 6 h เมื่อ T = 300°C, W/F = 3 h เมื่อ T = 350°C และ W/F = 1 h เมื่อ T = 400°C) สำหรับคาร์บอนไดออกไซด์จะมีปริมาณเพิ่มขึ้นตาม W/F ที่เพิ่มขึ้นอย่างต่อเนื่อง และปริมาณ residue มีแนวโน้มลดลงเมื่ออุณหภูมิทำปฏิกิริยาสูงขึ้น ผลการทดลองดังกล่าวสอดคล้องกับเส้นทางการเกิดปฏิกิริยาตามปฏิกิริยาที่ 4.8 – 4.10 ซึ่งมีผู้เคยรายงานไว้สำหรับการเกิดปฏิกิริยาของอะซีโตนบนตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะบนตัวรองรับประเภทต่างๆ (Ni/Al₂O₃, Pt/Al₂O₃, Pd/Al₂O₃, Rh/Al₂O₃, Pt/CeZrO₂, Pd/CeZrO₂, Rh/CeZrO₂) [8, 9] จึงสามารถอธิบายได้ว่าปฏิกิริยาของอะซีโตนเกิดขึ้นได้สองเส้นทางคือเกิดเป็นคาร์บอนไดออกไซด์โดยตรงหรือเกิดเป็น HCs ก่อนจากนั้นจึงออกซิไดซ์ต่อกลายเป็นคาร์บอนไดออกไซด์หรือคาร์บอนสะสม



จากผลการทดลองและข้อมูลดังกล่าวสามารถนำเสนอเส้นทางการเกิดปฏิกิริยาของอะซีโตนเมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็กออกไซด์ได้ดังแสดงในรูปที่ 4.8

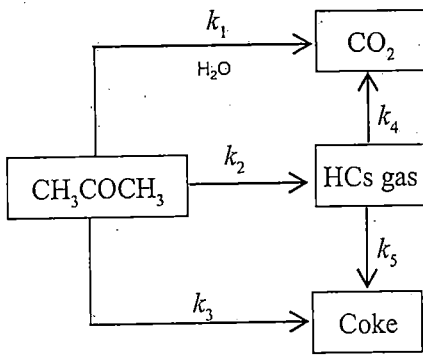
เมื่อคำนวณการเปลี่ยนแปลงปริมาณของอะซีโตน, คาร์บอนไดออกไซด์, แก๊สไฮโดรคาร์บอนและ residue โดยใช้สมการดุลโมลสารดังที่อธิบายในหัวข้อ 3.4 พบว่าชุดสมการสามารถอธิบายพฤติกรรมของการเปลี่ยนแปลงปริมาณสารต่างๆ ได้ดีเมื่อใช้ค่าพารามิเตอร์ที่เหมาะสม โดยผลการคำนวณและค่าพารามิเตอร์ที่ดีที่สุด (ค่า R² = 0.82) แสดงไว้ในรูปที่ 4.9 และตารางที่ 4.3 ตามลำดับ



รูปที่ 4.7 อิทธิพลของ W/F ต่อการเกิดปฏิกิริยาของอะซีโตนที่อุณหภูมิ (ก) 300°C (ข) 350°C และ (ค) 400°C; (◇) acetone, (◆) CO₂, (□) HCs, (■) residue

หมายเหตุ: H₂ เกิดขึ้นเพียงเล็กน้อยจึงไม่พิจารณา

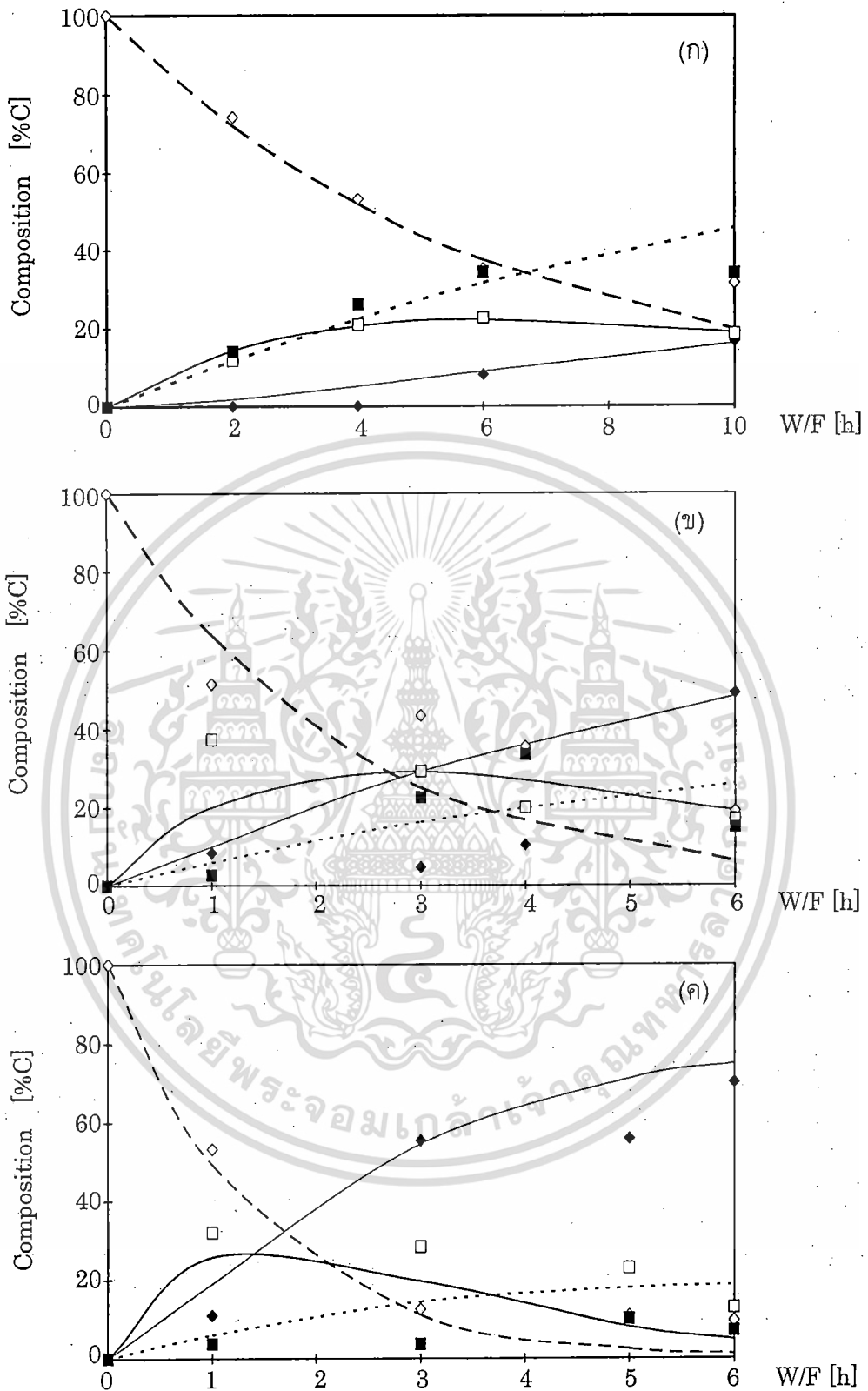
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 4.8 เส้นทางการเกิดปฏิกิริยาของอะซีโตน

ตารางที่ 4.3 ค่าคงที่จลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยาเมื่ออะซีโตนทำปฏิกิริยากับน้ำ

step	k_0 [s ⁻¹]	E_a [kJ/mol]
1	8.16×10^8	122.75
2	4.56×10^3	53.22
3	1.00×10^{-1}	2.58
4	3.19×10^4	61.60
5	1.80×10^{-1}	3.37



รูปที่ 4.9 เปรียบเทียบการกระจายผลิตภัณฑ์ที่อุณหภูมิต่างๆ ที่คำนวณได้ตาม model กับผลการทดลอง (◇, - -) acetone, (◆, —) CO₂, (□, —) HCs gas, (■,), residue สัญลักษณ์แทนผลการทดลองและเส้นแสดงผลการคำนวณ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

4.1.4 ปฏิกริยาของฟีนอล

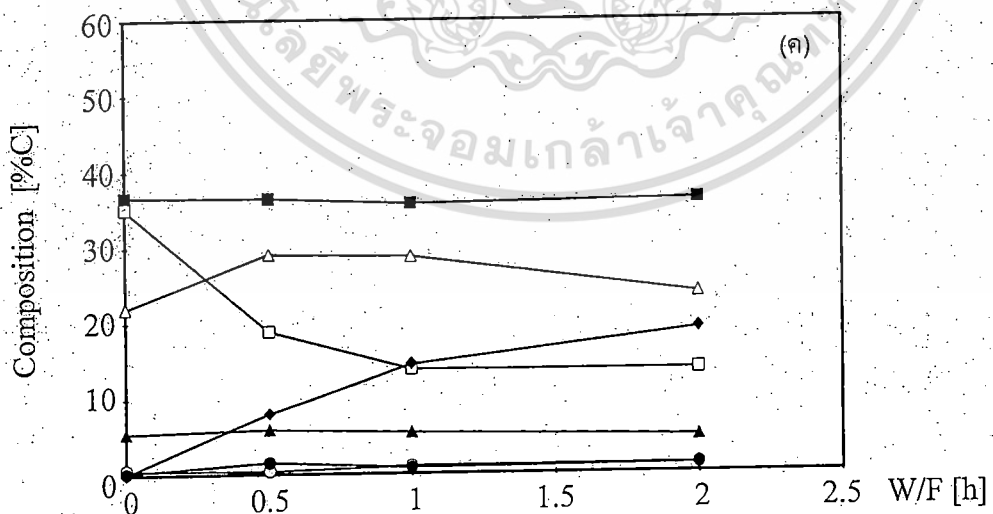
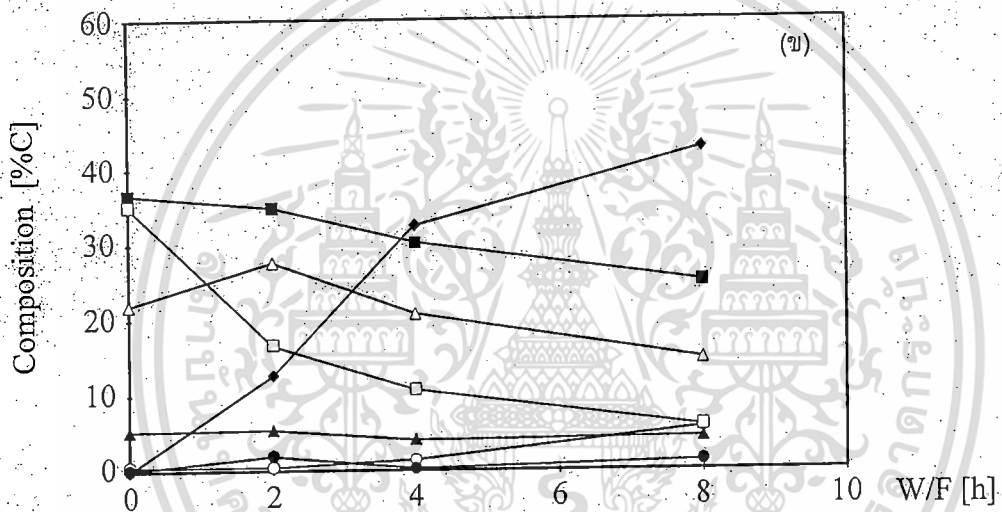
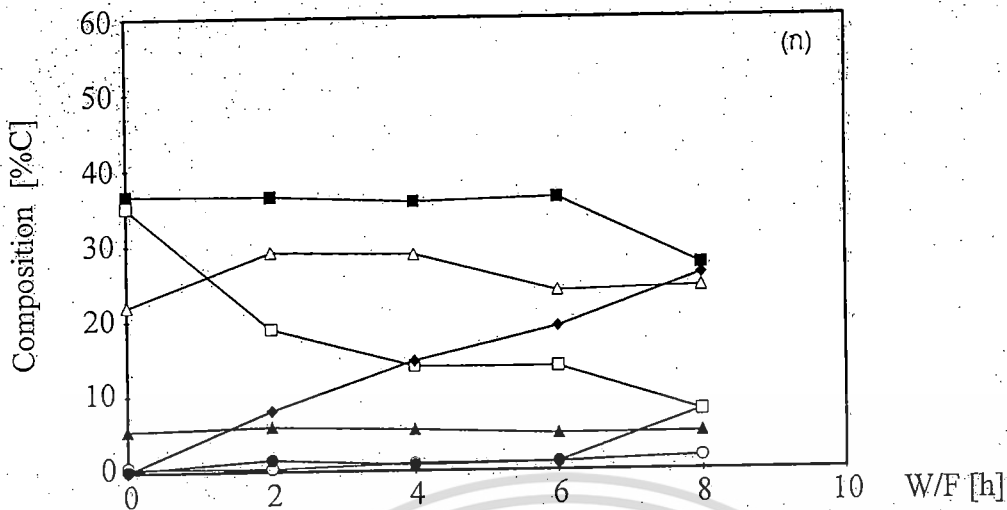
เมื่อทำปฏิกริยาของฟีนอลปรากฏว่ามีแก๊สเกิดขึ้นเพียงเล็กน้อย (conversion < 3%) ตลอดช่วงอุณหภูมิที่ทดสอบปฏิกริยา และไม่พบคาร์บอนสะสมบนตัวเร่งปฏิกริยา จึงสรุปได้ว่าฟีนอลมีความเสถียรต่อตัวเร่งปฏิกริยานี้ค่อนข้างสูง และเมื่อเกิดปฏิกริยาจะกลายเป็นแก๊ส

4.2 การทดสอบและวิเคราะห์จลนพลศาสตร์ปฏิกริยาของน้ำมันไพโรไลซิสจากกะลาปาล์ม

เมื่อนำน้ำมันไพโรไลซิสจากกะลาปาล์มมาทดสอบปฏิกริยาที่สภาวะต่างๆ พบว่าการเปลี่ยนแปลงการกระจายผลิตภัณฑ์ที่ขึ้นกับ W/F และอุณหภูมิมีลักษณะดังแสดงในรูปที่ 4.10 ประกอบกับข้อมูลที่ได้ในหัวข้อ 4.1 จึงตั้งสมมติฐานเส้นทางการเกิดปฏิกริยาของน้ำมันไพโรไลซิสดังแสดงในรูปที่ 4.11

จากนั้นจึงสร้างสมการดุลโมลดังที่อธิบายในหัวข้อ 3.4 เพื่อคำนวณการเปลี่ยนแปลงปริมาณของสารแต่ละชนิดเมื่อทำปฏิกริยาโดยอ้างอิงเส้นทางการเกิดปฏิกริยาที่สมมติขึ้นในรูปที่ 4.10 พบว่าชุดสมการสามารถอธิบายพฤติกรรมของการเปลี่ยนแปลงปริมาณสารต่างๆ ได้ดีเมื่อใช้ค่าพารามิเตอร์ที่เหมาะสม โดยผลการคำนวณและค่าพารามิเตอร์ที่ดีที่สุดแสดงไว้ในรูปที่ 4.12 และตารางที่ 4.4 ตามลำดับ



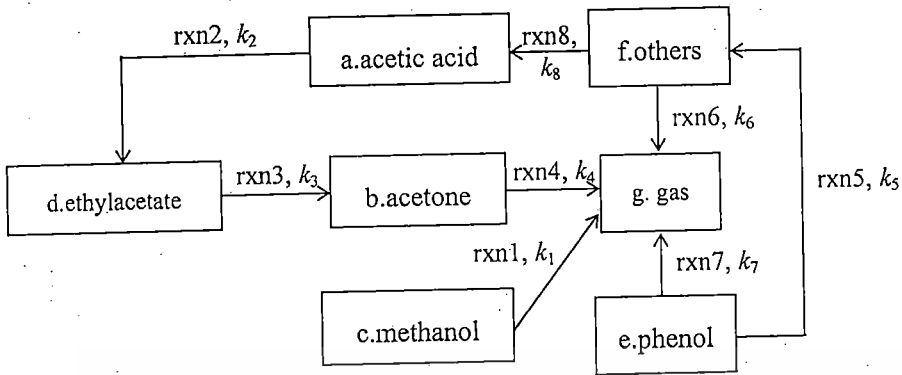


รูปที่ 4.10 อิทธิพลของ W/F ต่อการเกิดปฏิกิริยาของกะลาปาล์มที่อุณหภูมิ (น) 350°C (ข) 400°C และ (ค) 450°C

(—▲—) methanol, (—○—) acetone, (—△—) acetic acid, (—●—) ethylacetate, (—■—) phenol

(—□—) others, (—◆—) gas

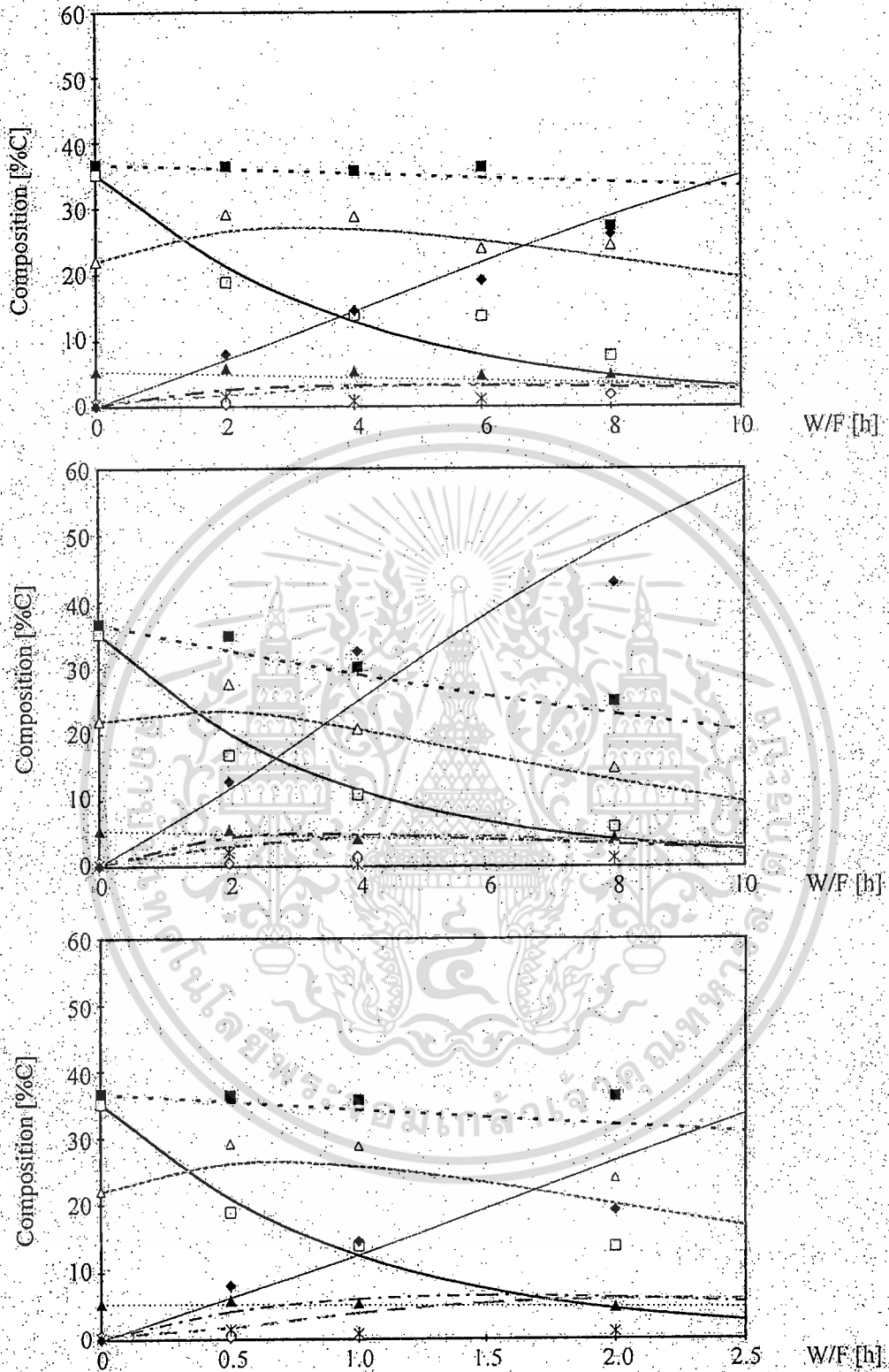
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนลิขสิทธิ์สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา แต่ต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 4.11 เส้นทางการเกิดปฏิกิริยาเมื่อนำน้ำมันไพโรไลซิสจากกะลาปาล์มเป็นสารตั้งต้น

ตารางที่ 4.4 ค่าคงที่จลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยาเมื่อนำน้ำมันไพโรไลซิสจากกะลาปาล์มเป็นสารตั้งต้น

step	k_0 [s^{-1}]	E_a [kJ/mol]
1. methanol \rightarrow gas	9.42×10^{-2}	3.03
2. acetic acid \rightarrow ethylacetate	4.50×10^3	51.3
3. ethylacetate \rightarrow acetone	1.51×10^2	25.45
4. acetone \rightarrow gas	2.24×10^2	25.57
5. phenol \rightarrow others	3.33×10^3	70.19
6. others \rightarrow gas	3.92×10^2	41.36
7. phenol \rightarrow gas	7.05×10^3	63.88
8. others \rightarrow acetic acid	2.42×10^3	46.49



รูปที่ 4.12 เปรียบเทียบการกระจายผลิตภัณฑ์ที่อุณหภูมิต่างๆ ที่คำนวณตาม model กับผลการทดลอง
 (▲,) methanol, (×, - - -) ethylacetate, (Δ, —) acetic acid, (◇, - -) acetone,
 (■,) phenol, (□, —) others, (◆, —) gas

สัญลักษณ์แทนผลการทดลองและเส้นแสดงผลการคำนวณ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
 ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

บทที่ 5

สรุปผลการวิจัย

งานวิจัยนี้ศึกษาจลนพลศาสตร์ของการเกิดปฏิกิริยาปรับปรุงสภาพน้ำมันไพโรไลซิสที่ได้จากกะลาปาล์มน้ำมันโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา $ZrO_2 \cdot FeO_x$ ที่เตรียมโดยวิธี coprecipitation โดยเริ่มจากการพิจารณาจลนพลศาสตร์ของสารชนิดที่มีอยู่เป็นปริมาณมากและมีการเปลี่ยนแปลงปริมาณเกิดขึ้นอย่างชัดเจนขณะทำปฏิกิริยาปรับปรุงสภาพ ได้แก่ เมทานอล, กรดอะซิติก, อะซีโตน และฟีนอล จากการทดสอบปฏิกิริยาของสารแต่ละชนิดทำให้ทราบว่า

- (1) เมื่อเมทานอลทำปฏิกิริยาจะเปลี่ยนเป็นคาร์บอนไดออกไซด์กับมีเทน
- (2) เมื่อกรดอะซิติกทำปฏิกิริยาจะเปลี่ยนเป็นอะซีโตน, สารประกอบไฮโดรคาร์บอนแก๊ส (HCs) และคาร์บอนไดออกไซด์ โดยอะซีโตนสามารถทำปฏิกิริยาต่อกลายเป็น HCs, คาร์บอนไดออกไซด์ และคาร์บอนสะสมบนตัวเร่งปฏิกิริยา สำหรับ HCs ก็สามารถทำปฏิกิริยาต่อกลายเป็นคาร์บอนสะสมบนตัวเร่งปฏิกิริยาได้เช่นเดียวกัน
- (3) เมื่ออะซีโตนทำปฏิกิริยาจะเปลี่ยนเป็น HCs, คาร์บอนไดออกไซด์ และคาร์บอนสะสมบนตัวเร่งปฏิกิริยา และ HCs สามารถทำปฏิกิริยาต่อกลายเป็นคาร์บอนสะสมบนตัวเร่งปฏิกิริยาได้
- (4) ฟีนอลมีความเสถียรสูงเมื่อทำปฏิกิริยาจะเปลี่ยนเป็นแก๊สได้เพียงเล็กน้อย (conversion < 3%)

จากนั้นนำข้อมูลที่ได้ไปใช้สร้างแบบจำลองการเกิดปฏิกิริยาของน้ำมันไพโรไลซิสจากกะลาปาล์มน้ำมันในเครื่องปฏิกรณ์แบบเบดบรรจุและคำนวณการเปลี่ยนแปลงผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นขณะน้ำมันไพโรไลซิสถูกปรับปรุงสภาพ พบว่าแบบจำลองที่สร้างขึ้นสามารถทำนายแนวโน้มการเปลี่ยนแปลงดังกล่าวได้ดี และมีความแม่นยำในระดับที่น่าพอใจ ($R^2 = 0.80$)

เอกสารอ้างอิง

- [1] รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์. “การไพโรไลซิสวัสดุเหลือทิ้งทางการเกษตรด้วยกระบวนการต่อเนื่อง” ประจำปีงบประมาณ 2551 คณะวิศวกรรมศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง
- [2] Duangkamol Na-Ranong, Ratanporn Yuangsawad, Teruoki Tago, and Takao Masuda “Recovery of useful chemicals from oil palm shell-derived oil using zirconia supporting iron oxide catalysts” Korean Journal of Chemical Engineering, 25 (2008) 426-430.
- [3] Ratanaporn Yuangsawad, Walirat Suksamai and Duangkamol Na-Ranong, “Improving of Zr-FeOx catalyst for recovering useful chemicals from palm shell derived bio-oil” Thammasat International Journal of Science and Technology, 13 (2009) 18-23.
- [4] F. Pinzari, P. Pirono, U. Costantino, Catalysis Communications, 7 (2006) 696-700.
- [5] Y. Li, W. Lin, L. Yu, Z. Hao, R. Mai, Journal of Natural Gas Chemistry, 17 (2008) 171-174.
- [6] K. Takanebe, K.-I. Aika, K. Seshan, L. Lefferts, Journal of Catalysis, 228 (2004) 101-108.
- [7] K. Takanebe, K.-I. Aika, K. Seshan, L. Lefferts, Chemical Engineering Journal, 120 (2006) 133-137.
- [8] A. C. Basagiannis, X. E. Verykios, Applied Catalysis A: General, 308 (2006) 182-193.
- [9] C. Rioche, S. Kulkarni, F. C. Meunier, J. P. Breen, R. Burch, Applied Catalysis B: Environmental, 61 (2005) 130-139.
- [10] S. Yaman, Energy Conversion Management, 45 (2004) 651-657.
- [11] P. T. Williams, P. A. Horne, Fuel, 74 (1995) 1839-1851.
- [12] S. Vitolo, M. Seggiani, P. Frediani, G. Ambrosini, L. Politi, Fuel, 78 (1999) 1147-1159.
- [13] J. D. Adjaye, N. N. Bakhshi, Biomass and Bioenergy, 8 (1995) 131-149.
- [14] C. Rioche, S. Kulkarni, F. C. Meunier, J. P. Breen, R. Burch, Applied Catalysis B: Environmental, 61 (2005) 130-139.

ภาคผนวก

ต้นฉบับบทความที่ได้รับเผยแพร่ในงานประชุมวิชาการระดับนานาชาติ

PROCEEDINGS

15th REGIONAL SYMPOSIUM ON
CHEMICAL ENGINEERING (RSCE)

in conjunction with the

22nd SYMPOSIUM OF MALAYSIAN
CHEMICAL ENGINEERS (SOMChE)

INNOVATIONS FOR SUSTAINABLE FUTURE

VOLUME I & II

Impiana KLCC Hotel & Spa,
Kuala Lumpur, Malaysia
2-3 December 2008

Organized by:

Department of Chemical & Process Engineering
Faculty of Engineering & Built Environment
Universiti Kebangsaan Malaysia



In cooperation with IChemE (Malaysia)

Sponsored by:



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ทางการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดลอกเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีสารบัญชี่ใช้

18. **Steady-state multiplicity in a reverse-flow monolith reactor for the partial oxidation of methane** 773
Phan Cam Tuan Huy, Luis Razon, Takashi Aida and Susan M. Gallardo, De la Salle University
19. **Catalytic decomposition of model compounds over zirconia supporting iron oxide catalyst** 779
Ratanaporn Yuangsawad, Walairat Suksamai and Duangkamol Na-Ranong, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang
20. **Hydrogen-rich gas production from agricultural waste by applying Air gasification in fluidized bed reactor** 787
Reza Alipour Moghadam, Wan Azlina, Mohd Amran, Ahmad Tavassoli, Putra University of Malaysia
21. **The effects of reactor wall on ozone generation in a micro-DBD plasma reactor** 793
S. Suzuki, H. Sekiguchi, Tokyo Institute of Technology
22. **Influence of preparation conditions on the activities of Au/ZnO and Au/Fe₂O₃ for the preferential CO oxidation** 799
Siriwan Dulnee and Apanee Luengnaruemitchai, Chulalongkorn University
23. **Pyrolysis and combustion characteristics of malaysian oil palm biomass, low rank coal and their blends during pyrolysis via thermogravimetric analysis (TGA)** 805
Siti Shiwalliah Idris, MARA University of Technology
24. **Preferential oxidation of co over a au/tio₂ catalyst prepared by deposition-precipitation in a Two-stage packed bed reactor** 815
Rujinarong, S., Luengnaruemitchai, A., and Wongkasemjit, S. Chulalongkorn University, Thailand

CATALYTIC DECOMPOSITION OF MODEL COMPOUNDS OVER ZIRCONIA SUPPORTING IRON OXIDE CATALYST

Ratanaporn Yuangsawad, Walairat Suksamai and Duangkamol Na-Ranong*
Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering,
King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang, Bangkok 10520, Thailand
*corresponding author: knduangk@kmitl.ac.th

Keywords: ZrO_2 -FeOx; acetic acid; acetone; methanol

ABSTRACT

The catalytic decomposition of acetic acid, acetone and methanol was separately investigated over a zirconia supporting iron oxide catalyst in order to obtain useful information for predicting the performance of catalytic upgrading of bio-oil. The reaction was performed using a fixed bed reactor. The temperature was in the range of 573–673 K and the time factor (W/F) was in the range of 0.5–10 h. Acetic acid produced acetone, CO_2 and solid carbon deposited on the catalyst. Acetone mainly produced CO_2 , small hydrocarbon gases and solid carbon. Only methanol was mainly converted to CH_4 and CO_2 without carbon deposition. Effect of the time factor on product distribution were employed to investigation of the preliminary kinetics of each model compound.

INTRODUCTION

The bio-oil obtained from fast pyrolysis of biomass contains several oxygenated hydrocarbons (i.e. carboxylic acids, alcohols, ketones, aldehydes and phenolic compounds). The bio-oil is considered as a renewable resource of these valuable chemicals. However, this oil is acidic and highly viscous fluid with low thermal stability. Therefore, upgrading process is required before its utilization [Yaman S., 2004]. Numerous works have been reported on catalytic reaction of bio-oil in the literature (Williams P. T., 1995, Vitolo S., 1999). Use of HZSM-5 catalyst gives high yield of aromatic hydrocarbons whereas use of HY and $SiO_2-Al_2O_3$ prefers production of aliphatic hydrocarbons. Adjaye investigated the kinetics of catalytic upgrading of bio-oil and found that several reactions occur during the process (i.e. oligomerization, polymerization, deoxygenation, gasification and cracking) (Adjaye J. D. et al, 1995). This causes the difficulty in prediction of product composition and reactor design. Investigation of the reaction of each model compound, main component in bio-oil, should provide useful information

to describe the product distribution. Takanabe and co-workers investigated the reaction of acetic acid over Pt/ZrO₂. They found that Pt is the active species for the steam reforming and ZrO₂ is necessary to activate H₂O molecule (Takanabe et al, 2004). It is well known that acetic acid can be converted to acetone over metal oxide such as alumina, titania, ceria etc. which have proper redox and acid-base properties (Rioche et al, 2000). The reaction of other chemicals which exist in bio oil were also studied especially reaction of alcohols. Among of alcohols, methanol has been widely studied because it is a high potential source for H₂ production. (Li Y., 2008).

In our previous work reported that ZrO₂-FeOx showed a good performance for recovery useful hydrocarbon such as acetic acid, methanol, acetone and phenol from biomass derived-oil [D.Na-Ranong et al, 2008]. Therefore, the reaction of these useful chemical was investigated in order to obtain the information about its reaction pathway including the suitable parameters (k_i and E_a). The obtained data will be used to predict the product distribution in the bio oil upgrading process.

EXPERIMENTAL

Materials and Catalyst

Acetic acid, acetone and methanol (99%) were obtained from Merck Germany. Each model compound was diluted in deionized water to obtain an aqueous solution with concentration of 10 wt% (carbon basis). An aqueous solution of ZrO(NO₂)₃ and Fe(NO₃)₃ was co-precipitated with NH₃ solution in order to obtain a catalyst containing 7.7 wt% of ZrO₂. Surface area and crystal structure of the catalyst were characterized using BET (Autosorb 1C, Quantachrom) and XRD (D8 Advance, Bruker AXS) techniques.

Reaction tests

ZrO₂-FeOx (300 – 850 μm) was packed in a reactor made from stainless steel. Reactant was introduced into the reactor by using a syringe pump with a constant flow rate of 0.5 g·h⁻¹. The outlet product was condensed in a series of ice-trap and non-condensable gas was collected in a gas pack. Composition of the products was analyzed using GC with TCD and FID detectors. The reaction experiment was conducted in the temperature range of 573–673 K and the time factor (W/F) range of 0.5–10 h.

RESULTS AND DISCUSSIONS

Catalyst characterization

The BET surface area of the obtained ZrO₂-FeO_x was 57 m²·g⁻¹. The XRD pattern in Figure 1 shows that the crystalline structure of iron oxide in ZrO₂-FeOx is

hematite phase. This phase is an active phase for the catalytic decomposition of tar and sewage sludge derived oil [Uddin et al, 2008, Fumoto et al, 2006].

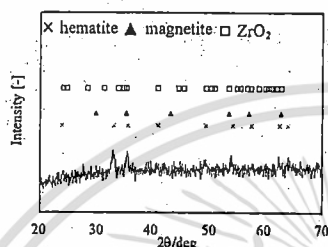


FIGURE 1 XRD pattern of ZrO_2-FeO_x

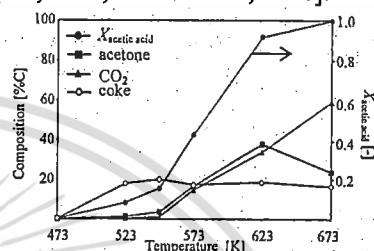
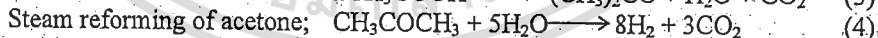
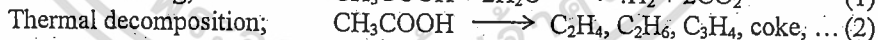


FIGURE 2 Effect of temperature On the reaction of acetic (W/F = 4 h)

Reaction Of Acetic Acid

Figure 2 shows that the decomposition of acetic acid starts at the temperature above 523 K and it completely occurs at 673 K. The main products were acetone and CO_2 . Insignificant amount of hydrocarbon gases was produced and was not shown in Figure 2. Large amount of carbon was deposited on the catalyst as coke. Figure 3 shows that the effects of W/F on product distribution at 573, 623 and 673 K are similar. The yield of acetone increased with increasing of W/F to the maximum value and gradually decreased with increasing of W/F after reaching the maximum value. The yield of CO_2 increased with increasing of W/F. These results imply that acetone is an intermediate and CO_2 is the final product. According to the experimental results, the reaction of acetic acid may occur as follows (Basagiannis, A. et al, 2006, Martinez, R., 2004)



Reaction Of Acetone

Figure 4 shows the effect of W/F on product distribution during reaction of acetone. CO_2 and hydrocarbon gas were mainly produced as well as coke formation. The yield of CO_2 increased with the increasing of W/F. The yield of hydrocarbon gas slightly increased with W/F when value of W/F was low and decreased at the higher W/F. It is possible that the decomposition of acetone into lower molecules and further oxidized to CO_2 was occurred. The decreasing of coke formation was observed as the reaction temperature increased, whereas CO_2 significantly increased with the increasing of temperature.

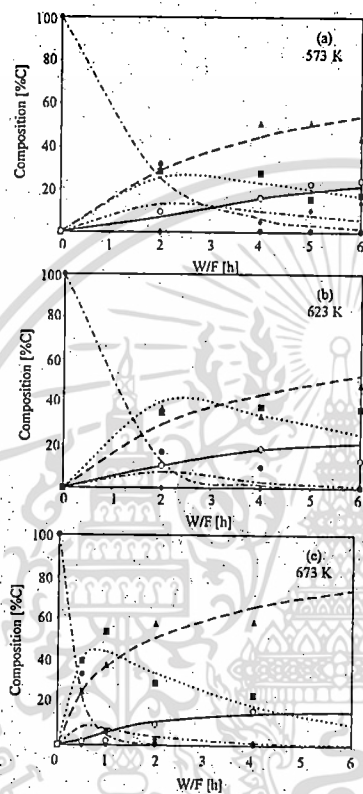


FIGURE 3 Effect of W/F on the product distribution of acetic acid (▲, ◊):CO₂, (◊, ◊):HCs gas, (○):coke (●):acetic acid, (■):acetone

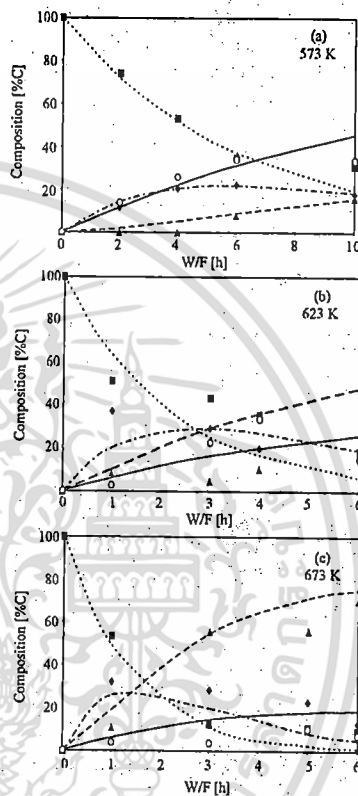
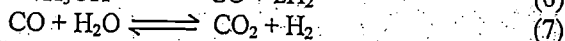
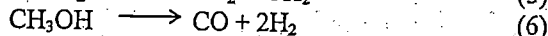
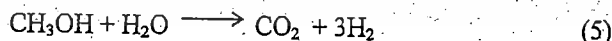


FIGURE 4 Effect of W/F on the product distribution of acetone

Reaction Of Methanol

Figure 5 shows effect of W/F on product distribution. Gas products i.e. CH₄, CO₂ and CO were produced as following reaction [Pinzari, F. et al, 2006];



Furthermore, the small amount of H₂ was detected (H₂ yield wasn't showed) implying that H₂ was used to reduce CH₃OH into CH₄.

Based on the experimental results of each compound, the reaction pathways were proposed as showed in Fig.6. The first order reaction was assumed to use

for estimation the kinetics parameters. The estimated kinetics parameters showed in Table 1. The result shows the low activation energy for coke formation during the reaction of acetic acid and acetone indicated that the process for coke production doesn't depend on the reaction temperature. In contrast, steam reforming reaction strongly depended on the temperature according to the continuously increased of CO₂ production. The optimum temperature was required to increase the yield of useful chemicals (acetone and methanol) and also to reduce the coke formation.

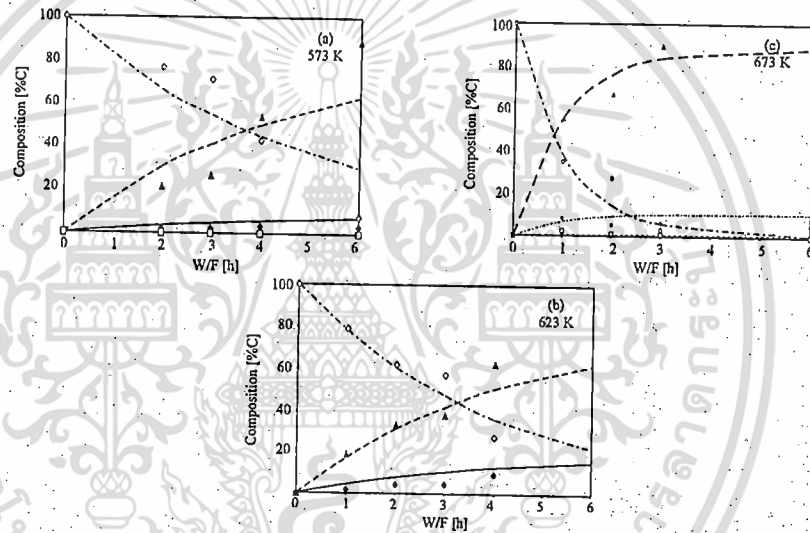


FIGURE 5 Effect of W/F on the product distribution of methanol (○---) methanol (□---): CO₂, (△---): CO

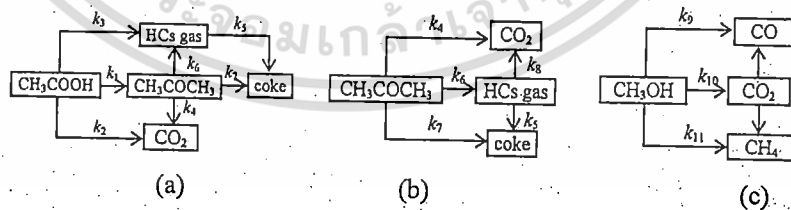


FIGURE 6 Reaction pathway of a) acetic acid b) acetone c) methanol

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
 ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำใบใช้

TABLE 1 Kinetics parameters for each step

Step	acetic acid		acetone		methanol	
	$k_0(s^{-1})$	E_a (kJ/mol)	$k_0(s^{-1})$	E_a (kJ/mol)	$k_0(s^{-1})$	E_a (kJ/mol)
1	3.00×10^4	55.20	8.16×10^8	122.75	-	-
2	1.59×10^3	43.55	-	-	-	-
3	31.19	25.04	-	-	-	-
4	2.18	12.13	-	-	-	-
5	71.52	24.92	0.18	3.37	-	-
6	3.74	35.60	7.56×10^3	53.22	-	-
7	0.01	1.68	0.10	2.58	-	-
8	-	-	3.19×10^4	61.60	-	-
9	-	-	-	-	7.47×10^8	131.90
10	-	-	-	-	3.80×10^3	48.52
11	-	-	-	-	1.04×10^3	51.68

CONCLUSIONS

The reaction pathway with kinetics parameters for decomposition of the model compounds over $ZrO_2/FeOx$ was obtained. It was found that the reaction of model compounds is a combination of several reaction i.e. steam reforming, thermal decomposition and ketonization. The reaction temperature and W/F has a strong influence on the product distribution. The operating conditions may be adjusted for the recovery of useful chemicals from bio oil process.

REFERENCES

- Adjaye, J.D., Bakhshi, N.N. 1995. Catalytic conversion of a biomass-derived oil to fuels and chemicals I: model compound studies and reaction pathways. *Biomass and Bioenergy* 8(3):131 – 149.
- Basagiannis, A., Verykios, X. 2006. Reforming reaction of acetic acid on nickel catalysts over a wide temperature range. *Appl. Catal. A* 308:182 – 193.
- Fumoto, E., Mizutani, Y., Tago, T., Masuda, T. 2006. Production of ketones from sewage sludge over zirconia-supporting iron oxide catalysts in a steam atmosphere. *Appl. Catal. B* 68:154 – 159.
- Li, Y., Lin, W., Yu, L., Hao, Z., Mai, R. 2008. Kinetics of methanol steam reforming over COPZr-2 catalyst. *J. Nat Gas Chem*. 17: 171–174.
- Martinez, R., Huff, M.C., Barteau, M.A. 2004. Ketonization of acetic acid on titania – functionalized silica monoliths. *J. Catal.* 222: 404 – 409.
- Na-Ranong, D., Yuangsawad, R., Tago, T., Masuda, T. 2008. Recovery of useful chemicals from oil palm shell-derived oil using zirconia supporting iron oxide catalysts. *Korean J. Chem. Eng.* 25:426 – 430.

- Pinzari, F., Patrono, P., Costantino, U. 2006. Methanol reforming reaction over Zn/TiO₂ catalysts. *Catal. Communications*. 7:696 – 700.
- Rioche, C., Kulkarni, S., Meunier, F.C., Breen, J.P., Burch, R. 2005. Steam reforming of model compounds and fast pyrolysis bio-oil on supported noble metal catalysts. *Appl. Catal. B*. 61:130 – 139.
- Takanabe, K., Aika, K., Seshan, K., Lefferts, L. 2004. Sustainable hydrogen from bio-oil – Steam reforming of acetic acid as a model oxygenate. *J. Catal. A*. 227:101 – 108.
- Uddin, M., Tsuda, H., Wu, S., Sasaoka, E. 2008. Catalytic decomposition of biomass tars with iron oxide catalysts. *Fuel* 87:451 – 459.
- Vitolo, S., Seggiani, M., Frediani, P., Ambrosini, G., Politi, L. 1999. Catalytic upgrading of pyrolytic oils to fuel over different zeolites. *Fuel*. 78:1147 – 1159.
- Williams, P. T., Horne, P.A. 1995. The influence of catalyst regeneration on the composition of zeolite upgraded biomass pyrolysis oils. *Fuel* 74:1839 – 1851.
- Yaman, S. 2004. Pyrolysis of biomass to produce fuels and chemical feedstocks. *Energy Conv. Manage.* 45:651 – 671.